

铁刨花投量对餐厨垃圾和污泥协同厌氧消化的影响

朱 铨, 程洁红

(江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

摘 要: 餐厨垃圾和城市污泥是两种不同来源的有机固废,为提高这两种有机固废的协同厌氧消化效率,添加了来自机械加工厂的废弃物铁刨花,考察其对有机固废厌氧消化产甲烷和产气量的影响。结果表明:随着铁刨花投加量的增大,进入稳定产甲烷阶段所需时间缩短。当铁刨花投加量为 25 g/L 时,最高甲烷浓度、最高日产气量、累积产气量比对照组分别提高了 33%、74%、120%,氨氮浓度在第 15 天比对照组降低了 21%。在原有消化条件下,投加适量铁刨花有助于提高产气效果,增强系统运行的稳定性。

关键词: 铁刨花; 餐厨垃圾; 城市污泥; 协同厌氧消化; 产甲烷

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)23-0008-06

Effect of Iron Shavings Dosage on Methane Production during Synergistic Anaerobic Digestion of Kitchen Waste and Municipal Sludge

ZHU Cheng, CHENG Jie-hong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: Two types of organic solid waste, kitchen waste and municipal sludge, require anaerobic stabilization. Therefore, iron shavings produced from mechanical plant were added to the mixed solid waste anaerobic digestion system to improve the synergistic anaerobic digestion efficiency. Effects of iron shavings on methane production and biogas yield in the system were studied. The results showed that, with the increase of iron shavings dosage, the time to enter the stable methanogenesis stage was shortened. When the iron shavings dosage was 25 g/L, the maximum methane content, maximum daily gas production, and cumulative gas production were increased by 33%, 74%, and 120%, respectively. On the 15th day, the $\text{NH}_3 - \text{N}$ content was reduced by 21% than the control group. Adding proper iron shavings will help to improve the gas production effect and strengthen the operation stability of the system under the original digestion conditions.

Key words: iron shavings; kitchen waste; municipal sludge; synergistic anaerobic digestion; methane production

目前我国餐厨垃圾的年产量已达 $9\,600 \times 10^4$ t, 其处理与处置是每个城市面临的问题。然而,餐厨

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (SJCX17_0784); 江苏省高校自然科学研究重大项目 (15KJA610001)

通信作者: 程洁红 E-mail: jiehong514@sina.com

垃圾含有大量可利用的有机物,可经厌氧消化生成甲烷回收能源^[1]。城市污泥是城镇污水厂处理污水过程中的副产物,由于产生量大、含水率高、含有大量污染物,其安全处理与处置是每个城镇污水厂所面临的难题。厌氧消化是污泥稳定化处理的成熟工艺,添加餐厨垃圾可增加有机物含量,有利于城市污泥的厌氧消化^[2]。铁是微生物酶系统中不可缺少的元素,能提高厌氧消化过程中的微生物活性^[3]。厌氧条件下, Fe^0 在水溶液中作为电子供体,会发生析 H_2 腐蚀现象,缓释析出的 H_2 可作为同型产乙酸过程的底物,促进乙酸增产。零价铁作为还原剂,能消耗系统中的氧化剂,从而维持系统中较低的 ORP。降低 ORP 能影响酸化类型及途径,增加乙酸和丁酸的产量,并减少丙酸积累。氧化铁作为碱性氧化物能增强体系缓冲性能,同时产生的二价或三价铁还能起到絮凝作用,促进硝化细菌的生长,减少氨氮的累积^[4]。综上,铁的加入对厌氧消化具有多种作用。笔者重点考察加入铁刨花对厌氧消化产甲烷的影响。

将城市污泥与餐厨垃圾这两类有机固废进行协同厌氧消化处理,在不同铁刨花投加量下,考察了有机固废的 pH 值、氨氮浓度、产气中甲烷浓度、产气组分、日产气量、日产氢量和累积产气量情况,并与未添加铁刨花组进行对比,探讨投加铁刨花后厌氧消化的产气量和运行效果,为稳定化协同处理餐厨垃圾和城市污泥提供一定的理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 有机固体废物

有机固废是餐厨垃圾和城市污泥的混合物,将餐厨垃圾:城市污泥:接种污泥分别按照体积比为 3:7:5 及挥发性有机固体成分比为 8:4:1 混合。其中餐厨垃圾取自学校食堂,主要成分为米饭和蔬菜,利用破碎机对其进行破碎后备用。城市污泥取自某城镇污水处理厂,过筛去除砂粒、毛发等大颗粒物后,用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液在 pH 值 = 13 的碱性条件下混合反应 60 min 以碱解细胞^[5],然后将 pH 值调至 7、含固率调至 7% 备用。为缩短厌氧消化启动时间,同时往混合有机固废中投加接种污泥,接种污泥取自城镇污水处理厂厌氧池,经实验室厌氧发酵反应器停留 30 d 以上并能稳定产生甲烷后,用作接种污泥。预处理好的餐厨垃圾、城市污泥、接种污泥和混合有机固废的理化指标见表 1。

表 1 各物料的理化指标

Tab. 1 Indexes properties of substrate employed for experiments

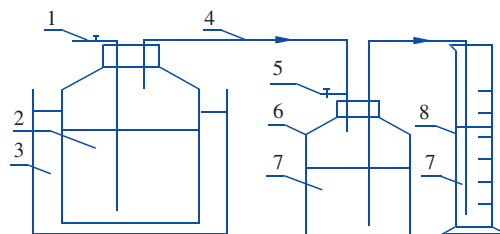
项 目	pH 值	含固率/ %	VS/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	TS/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	VS : TS/ %
餐厨垃圾	6.03	22.70	226.0	227.0	99.6
城市污泥	7.02	7.08	40.9	62.2	65.8
接种污泥	7.96	2.48	15.5	26.7	58.1
混合固废	7.04	5.96	41.7	54.4	76.6

1.2 铁刨花的制备

铁刨花取自某机械加工工厂,尺寸约为 10 mm × 2 mm × 0.5 mm。先用氢氧化钠溶液浸泡 12 h 以去除表面油渍,之后用稀盐酸和去离子水冲洗、混匀后置于 50 °C 鼓风干燥箱内使其氧化,至水分完全烘干再向其中加入去离子水并继续置于鼓风干燥箱内,如此重复 3 次,使铁刨花表面布满铁锈,最后再在 100 °C 鼓风干燥箱内将其完全烘干。

1.3 试验装置

反应器为 2 L 的玻璃瓶,有效容积为 1.5 L。将反应器放入恒温振荡水浴锅中,瓶口用橡胶塞密封,橡胶塞上有 1 个污泥取样口和 1 个消化气出口,消化气采用排水法收集。厌氧消化反应装置见图 1。



1.污泥取样口 2.反应器 3.恒温水浴锅 4.消化气
5.气体取样口 6.集气瓶 7.蒸馏水 8.量筒

图 1 厌氧消化反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of anaerobic digestion device

为考察铁刨花投加量对混合有机固废厌氧消化的影响,根据前期预试验,设计 4 个反应器 A、B、C、D,其铁刨花投加量分别为 0、15、20 和 25 g/L,4 组均在 (37 ± 1) °C 下厌氧消化运行 36 d。第 5 天外加缓冲剂(1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液)调节 pH 值至 7。

1.4 分析指标与方法

每天取样测试消化气成分和有机固废样品的 pH 值,每隔 2 d 取样测试上清液中的氨氮浓度。其中,pH 值采用 pHS-3C 型精密酸度计测定。有机固废上清液是样品在 7 500 r/min 下离心 15 min 所

得液体,其氨氮浓度采用蒸馏滴定法测定。每日产气量采用排水法收集和测定, CH_4 和 CO_2 含量用气相色谱测定,色谱柱进样口温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,载气采用氩气,柱温为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,平衡时间为 0.1 min ,恒温分析 10 min ,TCD 检测器温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 产气效果

2.1.1 甲烷浓度

图2是4个反应器产甲烷浓度随时间的变化。从图2可知,对照组A在第23天甲烷浓度达到53%;试验组B在第19天甲烷浓度达到54%;试验组C在第18天时甲烷浓度达到53%,随后浓度缓慢上升,最终稳定在76%左右;试验组D在第10天时甲烷浓度达到51%,随后在60%~77%之间小幅增长,并始终高于其他组。甲烷浓度达到50%即表示系统进入稳定产甲烷代谢阶段^[6],所以相比于对照组,添加铁刨花可以使有机固废厌氧消化系统快速到达稳定产甲烷阶段。这与 De Vrieze 等^[7]得到的富含铁的污泥与餐厨垃圾混合可以使系统快速进入稳定产甲烷阶段的结论相一致。

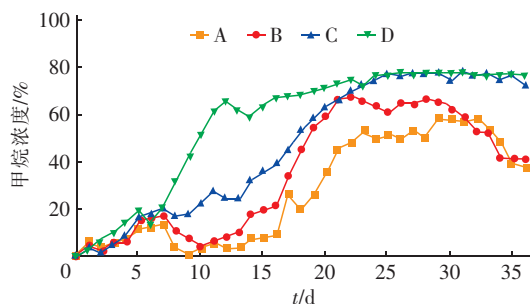


图2 铁刨花投加量对甲烷浓度的影响

Fig. 2 Effect of iron shavings dosage on methane content

从图2还可以看出,随着铁刨花投量的增加,产甲烷浓度也不断上升。其中,试验组D的最高甲烷浓度为77%,比对照组A提高了33%。可能是因为铁作为微量元素减少了细胞生长繁殖中的阻碍,增强了细菌的新陈代谢能力,从而提高了产甲烷菌活性^[8]。同时,铁作为电子供体,优化了产甲烷菌的生长环境,从而提高了产甲烷效率。在杨光等^[9]的研究中,当氯化铁投加量为 200 mg/L 时,污泥中温厌氧消化的比产甲烷率比未添加组提高了37.4%,表明了铁对产甲烷菌的产甲烷有促进作用。

2.1.2 产气组分

铁刨花投加量对体系产气组分的影响见图3。

产气的主要成分为氢气、二氧化碳和甲烷,含有少量的硫化氢、氨气以及微量的氮气、一氧化氮和氧气。

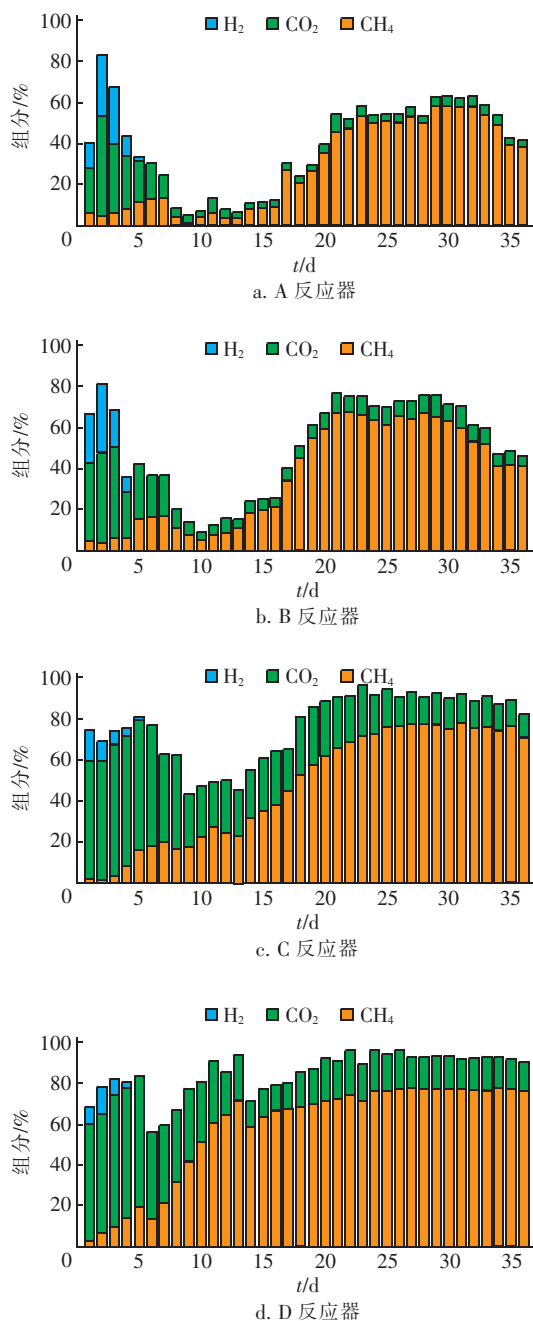


图3 铁刨花投加量对产气组分的影响

Fig. 3 Effect of iron shavings dosage on gas composition

从图3可以看出,随着铁刨花投加量的增加,在各个时期甲烷含量均不断提高,与图2结果相同。同时,A、B、C、D四个反应器中二氧化碳和甲烷在总产气中的最高占比分别为62.9%、75.2%、94.6%、96.4%,占比不断升高,有害杂质气体成分减少,产气成分相对纯净。这可能是因为铁对硫酸盐还原菌

(SRB)的抑制作用。SRB 还原过程中不仅与产甲烷菌竞争有机酸和氢气,还会形成 H_2S 气体抑制产甲烷菌的活性,降低甲烷产量^[10]。将铁刨花引入厌氧消化体系中,一方面,铁可以为 SRB 代谢过程提供电子,减少其对底物的竞争;另一方面,铁还能与硫离子生成 FeS,减少硫化氢的产生,减轻了硫化氢对产甲烷菌的抑制作用。Liu 等人^[11]建立的厌氧消化模型也佐证了上述结果。

2.1.3 日产气量

图 4 显示了不同铁刨花投加量下的日产气量情况。4 组日产气量曲线均有两个高峰,依次对应产酸阶段和产甲烷阶段。D 反应器的产气高峰分别出现在第 1 天和第 19 天,产气量分别为 2 995 和 1 130 mL/d;C 反应器的峰值分别出现在第 2 天和第 22 天,其日产气量分别为 2 060 和 1 168 mL/d;B 反应器的峰值分别出现在第 2 天和第 21 天,其日产气量分别为 1 735 和 620 mL/d,对照组 A 的峰值分别出现在第 2 天和第 28 天,其日产气量分别为 1 720 和 505 mL/d。可见,在相同的停留时间下,随着铁刨花投加量的增大,日产气量呈上升趋势。研究表明,铁作为电子供体可以参与微生物细胞代谢过程,促进产甲烷菌的代谢活动,从而提高产气量和产甲烷量^[12]。铁刨花的加入增加了体系中单质铁和氧化铁的数量,从而提高了产气效率。

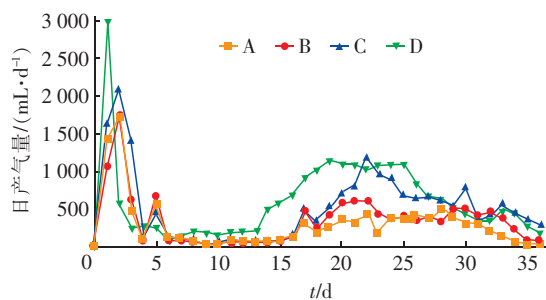


图 4 铁刨花投加量对日产气量的影响

Fig. 4 Effect of iron shavings dosage on daily gas production

2.1.4 日产氢量

图 5 显示了反应器在不同铁刨花投加量下的日产氢量情况。可见,产氢集中在消化前 2 d,其中对对照组 A 的日产氢量最高,第 2 天达 575 mL/d,远远高于 D 组的 77 mL/d。第 3 天日产氢量明显降低,第 5 天之后无氢气生成。随着铁刨花投量的增加,反应器的日产氢量降低。产氢相内发生的反应可分

为产氢和耗氢两种。其中,产氢反应主要是乙酸途径和丁酸途径,即葡萄糖水解生成相应酸、氢气和二氧化碳。餐厨垃圾富含碳水化合物,是产氢菌容易利用的基质。产氢菌世代时间短,适应环境能力强,能快速分解碳水化合物生成氢气。耗氢反应则主要是嗜氢产甲烷代谢途径,即嗜氢产甲烷菌将氢气和二氧化碳合成甲烷。铁是细胞生长必备的微量元素,嗜氢产甲烷途径中的酶如甲酰基甲基呋喃脱氢酶(Fmd)、 F_{420} 还原氢化酶、辅酶 M(HS-CoM)和辅酶 B(HS-CoB)等均是含铁酶^[13],溶液中的铁能增强酶活性,提高嗜氢产甲烷菌耗氢能力,使甲烷增产。

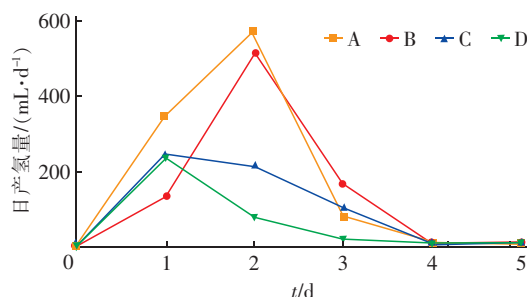


图 5 铁刨花投加量对日产氢量的影响

Fig. 5 Effect of iron shavings dosage on daily hydrogen production

2.1.5 累积产气量

不同铁刨花投加量时的累积产气量见图 6。可以看出,投加铁刨花组的累积产气量均高于对照组。最终,试验组 B、C、D 的累积产气量分别为 12 366、18 412、22 916 mL,相比对照组 A (10 410 mL) 分别提高了 18.9%、76.9%、120%。表明增加铁刨花投加量能提高体系产甲烷效率。

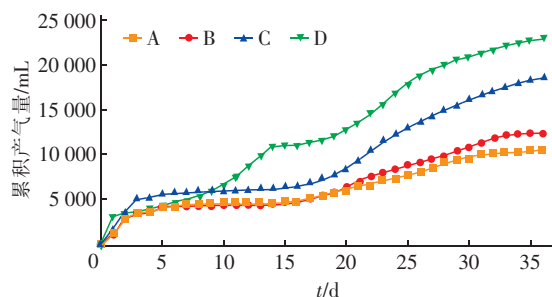


图 6 铁刨花投加量对累积产气量的影响

Fig. 6 Effect of iron shavings dosage on cumulative gas production

2.2 消化分析

2.2.1 pH 值的变化

各组的 pH 值均先快速下降,至第 4 天时,对照

组的pH值降至最低为5.04,第5天添加缓冲剂调节pH值至7.03,之后开始缓慢上升(见图7)。这是由于前期水解产酸积累所致,第5天外加缓冲剂解除酸抑制后,随着体系中有机的消耗,pH值缓慢上升。在酸化阶段,投加铁刨花的各组pH值均高于对照组,B、C、D组的最低pH值分别为5.08、5.13、5.38。随着投加量的增加,pH值下降趋势放缓。铁刨花中的氧化铁作为碱性物质具有缓冲性,能够中和有机酸,缓解酸化^[14],保证接种污泥中产甲烷菌的生长,缩短启动时间(见图2)。在产甲烷阶段,随着有机物的进一步分解,有机酸被消耗利用,致使污泥pH值上升。

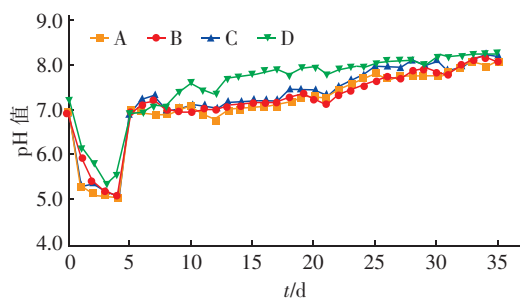


图7 铁刨花投加量对pH值的影响

Fig. 7 Effect of iron shavings dosage on pH value

2.2.2 氨氮浓度

反应过程中,氨氮浓度随时间的增加整体呈上升趋势。其中,前5d氨氮浓度增加较快,之后缓慢增长,最终稳定在1400 mg/L左右(见图8)。这是因为系统含氮有机物(如蛋白质)的矿化所致。

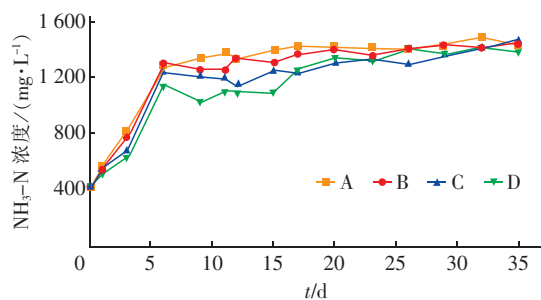


图8 铁刨花投加量对氨氮浓度的影响

Fig. 8 Effect of iron shavings dosage on $\text{NH}_3\text{-N}$ content

随着铁刨花投加量增加,氨氮浓度有所降低。在第15天,A、B、C、D四组氨氮浓度分别为1392、1311、1243、1098 mg/L。三价铁发生水解反应形成氢氧化铁絮体,絮体一方面对硝化细菌有一定的激活作用,另一方面为硝化细菌提供了良好的生存

环境,提高了氨氮氧化速率^[15]。投加铁刨花强化了硝化作用,使得硝化细菌在反应器中富集,加快了氨氮的降解。

3 结论

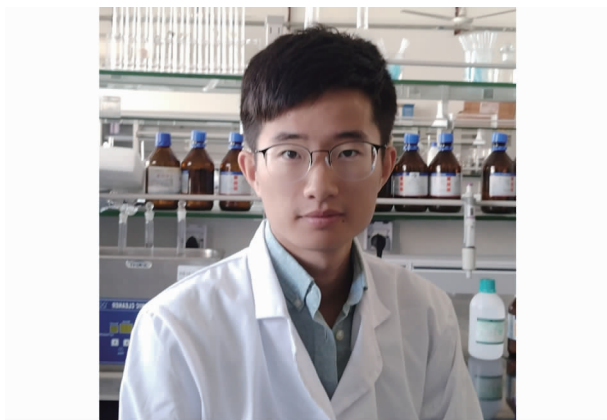
① 在相同的停留时间下,随着铁刨花投加量的增大,进入稳定产甲烷阶段所需时间缩短,反应器的甲烷浓度和累积产气量呈上升趋势,即在厌氧消化体系中投加铁刨花有助于提高产甲烷量。

② 在消化初期铁刨花能中和有机酸,缓解体系酸化,在消化中期能强化硝化作用,降低氨氮浓度。在相同停留时间下,随着铁刨花投加量的增大,pH值有所升高,氨氮浓度降低,系统运行的稳定性增强。

参考文献:

- [1] 郝晓地,周鹏,曹达启. 餐厨垃圾处置方式及其碳排放分析[J]. 环境工程学报,2017,11(2):673-682.
Hao Xiaodi, Zhou Peng, Cao Daqi. Analyses of disposal methods and carbon emissions of food wastes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2):673-682 (in Chinese).
- [2] Park K Y, Jang H M, Park M R, et al. Combination of different substrates to improve anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2016, 109(4):73-77.
- [3] Feng Y, Zhang Y, Xie Q, et al. Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron[J]. Water Res, 2014, 52(4):242-250.
- [4] 郝晓地,魏静,曹达启. 废铁屑强化污泥厌氧消化产甲烷可行性分析[J]. 环境科学学报,2016,36(8):2730-2740.
Hao Xiaodi, Wei Jing, Cao Daqi. Feasibility analysis of enhancing anaerobic digestion for methane production by waste iron scrap[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(8):2730-2740 (in Chinese).
- [5] 福拉多雷. 污水处理厂污泥减量化技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社,2013.
Paola F G A. Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatment Plants[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2013 (in Chinese).
- [6] 高雪濛,周丽丽,秦杰,等. 氧化铁投加方式对餐厨垃圾厌氧消化产气的影响[J]. 环境工程,2017,35(4):101-105.

- Gao Xuemeng, Zhou Lili, Qin Jie, *et al.* Effect of iron dioxide addition modes on methane generation in food waste anaerobic digestion[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(4): 101 – 105 (in Chinese).
- [7] De Vrieze J, Gildemyn S, Vilchez-vargas R, *et al.* High-rate iron-rich activated sludge as stabilizing agent for the anaerobic digestion of kitchen waste[J]. *Water Res*, 2013, 47(11): 3732 – 3741.
- [8] Zandvoort M H, Hullebusch E D V, Gieteling J, *et al.* Granular sludge in full-scale anaerobic bioreactors: Trace element content and deficiencies[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2006, 39(2): 337 – 346.
- [9] 杨光, 张光明, 张盼月, 等. 添加三氯化铁对中温污泥厌氧消化优化调理[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4725 – 4731.
- Yang Guang, Zhang Guangming, Zhang Panyue, *et al.* Enhancement and conditioning effects of sludge anaerobic digestion by adding FeCl_3 [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(8): 4725 – 4731 (in Chinese).
- [10] Hansen K H, Angelidaki I, Ahring B K. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure[J]. *Water Res*, 1999, 33(8): 1805 – 1810.
- [11] Liu Y, Zhang Y, Ni B J. Zero valent iron simultaneously enhances methane production and sulfate reduction in anaerobic granular sludge reactors [J]. *Water Res*, 2015, 75: 292 – 300.
- [12] Zhang Y, Feng Y, Quan X. Zero-valent iron enhanced methanogenic activity in anaerobic digestion of waste activated sludge after heat and alkali pretreatment[J]. *Waste Manage*, 2015, 38: 297 – 302.
- [13] Rother M, Oelgeschläger E, Metcalf W M. Genetic and proteomic analyses of CO utilization by *Methanosarcina acetivorans* [J]. *Arch Microbiol*, 2007, 188(5): 463 – 472.
- [14] Wang J, Fang H, Jia H, *et al.* Effect of zero-valent iron and trivalent iron on UASB rapid start-up[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25: 749 – 757.
- [15] 汪海波, 马丁, 岳正波, 等. 处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程[J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 1 – 10.
- Wang Haiibo, Ma Ding, Yue Zhengbo, *et al.* Transformation of ammonia in wetland sediments for the treatment of mining wastewater[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9): 1 – 10 (in Chinese).



作者简介:朱铨(1994 –), 男, 江苏常州人, 硕士研究生, 研究方向为固体废物处理与处置技术。

E – mail: zc464801987@ 163. com

收稿日期: 2018 – 04 – 20

科学防御水旱灾害,有效促进人水和谐