

李东, 孙永明, 袁振宏, 等. 2009 食物垃圾和废纸联合厌氧消化产甲烷 [J]. 环境科学学报, 29 (3): 577– 583  
Li D, Sun Y M, Yuan ZH, *et al*. 2009. Methane production by anaerobic co-digestion of food waste and waste paper [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29 (3): 577– 583

# 食物垃圾和废纸联合厌氧消化产甲烷

李东<sup>1 2 3</sup>, 孙永明<sup>1 2</sup>, 袁振宏<sup>1 2 \*</sup>, 孔晓英<sup>1 2</sup>, 张宇<sup>1 2 3</sup>, 李连华<sup>1 2</sup>

- 1 中国科学院 广州能源研究所, 广州 510640
- 2 中国科学院 可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640
- 3 中国科学院 研究生院, 北京 100039

收稿日期: 2008-04-18      修回日期: 2008-07-17      录用日期: 2008-12-31

**摘要:**以食物垃圾和废纸为原料, 通过批式中温 ( 35℃ )联合厌氧消化产甲烷实验, 考察了原料比例 (以 VS 计为: 100 Q 83: 17 和 62: 38)和酸化阶段 pH (未调节和调节 pH = 7. 2)对消化稳定性及消化性能的影响. 实验结果表明, 与单独利用食物垃圾以及未调节酸化阶段 pH 的厌氧消化相比, 调节酸化阶段 pH = 7. 2 的食物垃圾与废纸联合厌氧消化能够避免挥发性脂肪酸抑制、保证消化稳定性并提高消化性能. 在调节酸化阶段 pH 为 7. 2 且食物垃圾和废纸的原料比例为 83: 17 和 62: 38 的 2 组厌氧消化实验中, 产甲烷稳定时液相 pH 稳定在 7. 4~ 8. 0 液相产物中总 VFA 浓度稳定在 500~ 900 mg L<sup>-1</sup>, 其中丙酸浓度为 100~ 550 mg L<sup>-1</sup>, 未检测出乙醇; 累积产甲烷量 (以 VS 计算)分别为 347 和 247 mL g<sup>-1</sup>, 生物气中的甲烷含量稳定在 70% ~ 80%, 最高可达 81. 6%; 以 1 g VS 相当于 1. 1 g COD 进行计算, COD 去除率分别为 93. 2% 和 80. 5%, 用于产甲烷的 COD 分别占总进料 COD 的 90. 0% 和 64. 0%. 食物垃圾和废纸的最佳中温厌氧消化产甲烷条件为: 原料比例 83: 17, 酸化阶段调节 pH = 7. 2

**关键词:** 食物垃圾; 废纸; 联合厌氧消化

文章编号: 0253-2468 (2009) 03-577-07      中图分类号: X 705      文献标识码: A

## Methane production by anaerobic co-digestion of food waste and waste paper

Li Dong<sup>1, 2, 3</sup>, Sun Yongming<sup>1, 2</sup>, Yuan Zhenhong<sup>1, 2 \*</sup>, Kong Xiaoying<sup>1, 2</sup>, Zhang Yu<sup>1, 2, 3</sup>, Li Lianhua<sup>1, 2</sup>

- 1 Guangzhou Institute of Energy Conversion Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640
- 2 Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640
- 3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

Received 18 April 2008      received in revised form 17 July 2008      accepted 31 December 2008

**Abstract** Using food waste and waste paper as anaerobic co-digestion materials, batch mesophilic ( 35℃ ) experiments were carried out to investigate the effects of material proportion ( 100 Q 83: 17 and 62: 38 ) and pH adjustments at the acidification stage ( unadjusted vs 7. 2 ) on the stability and performance of anaerobic digestion. Compared to the pure food waste without pH adjustment, adjusting the pH to 7. 2 at the acidification stage avoided the inhibition of volatile fatty acids (VFAs), but maintained the stability and good digestion performance. For the two digestions of material proportion ( 83: 17 and 62: 38 ) with pH adjustment to 7. 2 at the acidification stage, the stable pHs for methane production were 7. 4~ 8. 0, total VFA concentrations were 500~ 900 mg L<sup>-1</sup>, propionic acid concentrations were 100~ 550 mg L<sup>-1</sup>, and no ethanol production was detected. The cumulative methane production ( calculated from volatile solids, where 1 g VS equals 1. 1 g COD ) was 347 and 247 mL g<sup>-1</sup> respectively, and methane contents were 70% ~ 80%, highest at 81. 6%. The COD removal rates were 93. 2% and 80. 5% and the COD of methane production were 90. 0% and 64. 0% of total added COD, respectively. The optimal conditions for anaerobic mesophilic co-digestion for methane production were a food waste to waste paper ratio of 83: 17 with pH adjustment to 7. 2 at the acidification stage.

**Keywords** food waste; waste paper; anaerobic co-digestion

### 1 引言 ( Introduction )

随着我国生活水平的提高, 城市生活垃圾 (MSW) 的结构发生了变化, 有机垃圾含量显著增加. 有机垃圾主要为食物垃圾和废纸 (包括纸板),

这类垃圾具有较高的生物可降解性, 蕴藏着巨大的生物质能, 采用厌氧发酵产甲烷技术处理可能提高这类垃圾处理的经济可行性. 王星等 ( 2006 )研究了矿物材料对餐厨垃圾厌氧消化的影响, 结果显示膨润土对垃圾厌氧消化液中的钠离子具有吸附作用,

能够降低钠离子的抑制作用,但其实验原料为人工模拟配制的餐厨垃圾;付胜涛等 (2006)研究了厨余垃圾和剩余活性污泥的联合中温厌氧消化,认为两者混合厌氧消化是可行的,当两者的进料 TS 比为 1:1 时,系统具有最大的缓冲能力,剩余活性污泥的 VS 去除率也有所提高;马磊等 (2007)对餐厨垃圾高温厌氧消化的接种物进行了驯化研究,结果表明以污泥质量 0.5% 的量每天添加餐厨垃圾,驯化 20d 后的接种物产气活性最强;Ghanem 等 (2001)利用食物垃圾进行了干发酵研究,认为干发酵适合采取两相厌氧消化,渗滤床固体垃圾反应器与 UBF 厌氧反应器分别为水解酸化和产甲烷反应器;Clarkson (2000)等利用报纸和办公纸进行了实验室规模的厌氧消化研究,用于产甲烷的 COD 转化率分别为 32% ~ 41% 和 71% ~ 85%,但所需的时间较长,分别为 300d 和 165d;Yen (2007)等研究了海藻污泥和废纸的联合中温厌氧消化,与单独采用海藻污泥相比,添加 50% (以 VS 计算)的废纸以提高原料的 C/N 比,能够将产气速率从  $573\text{mL L}^{-1}\text{d}^{-1}$  提高到  $1170\text{mL L}^{-1}\text{d}^{-1}$ .但是至今为止,食物垃圾和废纸的联合厌氧消化鲜见报道.食物垃圾属于易腐性有机垃圾,水解酸化速度较快,容易积累挥发性脂肪酸

(VFAs),进而抑制产甲烷菌;废纸属于纤维素类原料,降解较慢,在厌氧消化过程中水解是限速步骤.在处理相同质量有机质前提下,如果将废纸加入到食物垃圾中,可能可以减少食物垃圾的相对含量,降低 VFAs 总浓度,避免抑制产甲烷菌.基于上述考虑,本研究中以食物垃圾和废纸作为原料,考察原料比例和酸化阶段 pH 值对厌氧消化产甲烷稳定性及性能的影响,旨在为规模化处理城市生活有机垃圾提供依据.

2 实验材料和方法 (Materials and methods)

2.1 原料来源和特性

食物垃圾取自某单位公共食堂,主要包括米饭、蔬菜、肉、蛋、土豆和豆制品等.新鲜食物垃圾经过小型搅碎机破碎后搅拌均匀备用;超市售卖的餐巾纸放入某单位垃圾箱存放 1d 取出后经过破碎作为模拟废纸,食物垃圾和废纸的主要特性见表 1.厌氧消化污泥来源于广州番禺一座养猪场废水处理厂,污泥取回后采用食物垃圾驯化 1 个月,停止产气后将发酵液用孔径 1mm 的筛网过滤后取滤液作为本实验的接种剂.

表 1 垃圾原料及接种剂的特性

| Table 1 Waste characteristics |            |                               |                               |                              |     |                               |       |      |       |       |      |
|-------------------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----|-------------------------------|-------|------|-------|-------|------|
| 原料                            | 粒径 /<br>mm | TS /<br>(g kg <sup>-1</sup> ) | VS /<br>(g kg <sup>-1</sup> ) | 热值<br>/(kJ g <sup>-1</sup> ) | pH  | 氨氮 /<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | C     | H    | O     | N     | C/N  |
| 食物垃圾                          | < 2        | 234                           | 203                           | 22.0                         | 4.5 | 62                            | 48.3% | 6.4% | 29.4% | 1.95% | 24.8 |
| 废纸                            | < 4        | 576                           | 575                           | 16.2                         | -   | -                             | 41.4% | 6.2% | 51.9% | 0.01% | 3264 |
| 接种剂                           | < 1        | 13.2                          | 9.5                           | -                            | 7.4 | 1531                          | -     | -    | -     | -     | -    |

2.2 实验设计

以上海为例,MSW 中食物垃圾和废纸以湿基计算约占总 MSW 的 60% 和 13% (吕凡等,2003),而废纸的全国平均含量较低,约为 4% (徐文龙等,

2006).根据表 1 的垃圾特性分析,可以计算出相应的 TS 和 VS 比例;另外,设置一组单独利用食物垃圾的厌氧消化作为比较,见表 2.

表 2 实验设计

| Table 2 Experimental design |                    |                     |                     |                 |                |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| 实验编号                        | 食物垃圾:废纸<br>(湿基质量比) | 食物垃圾:废纸<br>(TS 质量比) | 食物垃圾:废纸<br>(VS 质量比) | 总进料量 (VS)<br>/g | 酸化阶段<br>pH 调节值 |
| a                           | 60:0               | 100:0               | 100:0               | 32.48           | 未调节            |
| b                           | 60:0               | 100:0               | 100:0               | 32.48           | 7.2            |
| c                           | 60:4               | 85:15               | 83:17               | 29.36           | 未调节            |
| d                           | 60:4               | 85:15               | 83:17               | 29.36           | 7.2            |
| e                           | 60:13              | 65:35               | 62:38               | 26.24           | 未调节            |
| f                           | 60:13              | 65:35               | 62:38               | 26.24           | 7.2            |

2 3 试验条件和操作

实验装置由反应瓶、集气瓶和集水瓶组成,并由硅胶管进行密封连接. 500mL的盐水瓶作为反应瓶,产生的气体采用排饱和食盐水法计量,反应瓶放入恒温(35℃)水浴锅中. 根据实验原料与接种剂的总 TS质量按 10:1 的比例进行接种,相应的接种剂体积大约为 250mL. 进料后补充蒸馏水调节进料总固体浓度为  $80\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,然后冲入高纯  $\text{N}_2$  排出反应器顶部的空气. 试验期间每天手动搅拌 2次,用  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 或  $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$  调节 pH 到设定值,整个消化过程直到无气体产出为止.

2 4 分析方法

总固体(TS)和挥发性固体(VS)采用烘干法测定;热值采用 WGR-1型热值分析仪测定;C、H、N和S含量采用 Vario EL元素分析仪测定;pH 采用雷磁 pH S-3C型 pH 计测定;氨氮由 FC-100型台式氨氮测定仪测定.

对于液相末端产物,采样后离心( $6000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ ),取上清液过滤( $0.45\mu\text{m}$ 过滤器)后采用 HP-6820型气相色谱测定:色谱柱型号为 DB-FFAP;载气为  $\text{H}_2$ ,进样口温度为  $250^{\circ}\text{C}$ ,分流比 1:50 FID 检测器温度  $300^{\circ}\text{C}$ ;程序升温,初始温度  $40^{\circ}\text{C}$ 保持  $5\text{min}$ 以  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升到  $140^{\circ}\text{C}$ ,保持  $1\text{min}$ 再以  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升到  $250^{\circ}\text{C}$ ,随后保持  $3\text{min}$ 生物气成分由 HP-6890型气相色谱测定,TCD 检测器,载气为  $\text{Ar}$

3 实验结果 (Results)

3 1 液相末端产物及 pH 变化

3种原料比例的厌氧消化初始 pH 值分别为 6.94、7.13和 7.30. 其中 a、c、e 3组在整个实验过程中未调节 pH; b、d、f 3组在间歇测定 pH 后调节 pH = 7.2. 分别于 13 d、10 d和 11 d停止调节,厌氧消化过程中 pH 的变化见图 1. 厌氧消化启动后, pH 迅速下降,食物垃圾所占比例越大, pH 下降越急剧;消化进行到第 4 d 时, a、c、e 3组的 pH 最低降为 4.16、4.48和 5.20. b、d、f 3组的 pH 最低降为 4.8、5.0、5.53. 此后 pH 逐渐回升, a、c、e 3组的 pH 最高为 5.21、6.05和 5.67. b组的 pH 最高为 6.80 且不稳定; d和 f 组的 pH 逐渐回升,并于第 16 d 后稳定在 7.4~8.0.

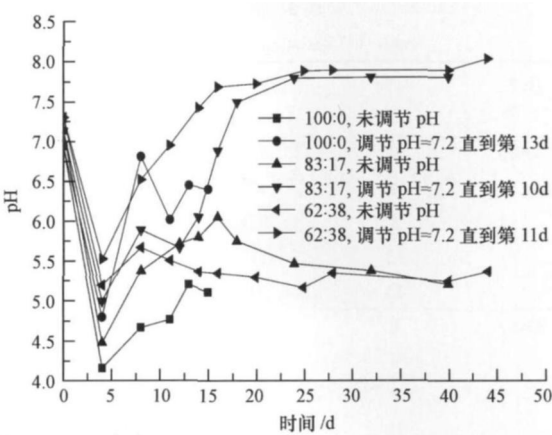


图 1 食物垃圾与废纸的 VS 比例为 100:0、83:17 和 62:38 的厌氧消化过程 pH 变化曲线

Fig 1 Profiles of pH for food waste and waste paper proportions of 100:0, 83:17 and 62:38

测定 pH 的同时也监测了液相的 VFAs, 见图 2 和表 3. 对于食物垃圾占 100% 的 a 和 b 组, 总 VFA 于第 4 d 达到最高, 分别为  $18201$  和  $11242\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 此后虽有下降, 但都高于  $7000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . c 和 e 组的总 VFA 直到停止产气时均在  $6000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上; d 和 f 组的总 VFA 经过峰值 ( $8497$  和  $5716\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 后, 逐渐下降并于第 16 d 后稳定在  $500\sim 900\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 从表 3 可以看出, b 组的丙酸浓度在整个消化过程中均高于  $1500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 最终乙醇浓度为  $2890\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 当产气稳定后, d 和 f 组的丙酸浓度稳定在  $100\sim 550\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 乙醇浓度已经低于仪器检测极限.

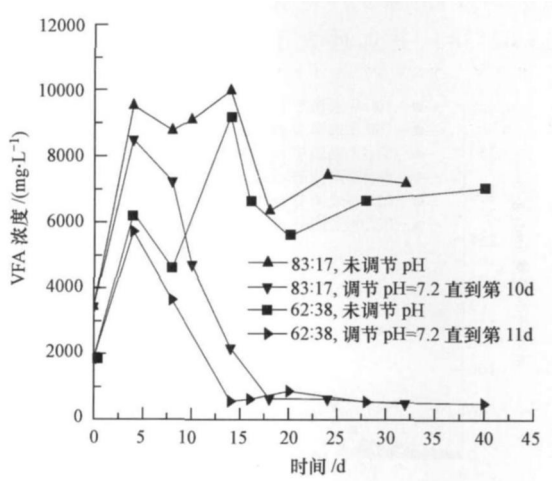


图 2 食物垃圾与废纸的 VS 比例为 83:17 和 62:38 的厌氧消化过程总 VFA 浓度变化

Fig 2 Profiles of total VFA for food waste and waste paper proportion of 83:17 and 62:38

表 3 酸化阶段调节 pH= 7.2 时不同原料比例厌氧消化的 VFA s和乙醇的浓度变化

Table 3 Variation of individual VFAs and ethanol using different material proportion with acidification pH = 7.2

| 原料<br>比例 | 时间<br>/d | VFA /<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | 乙酸 / (mg L <sup>-1</sup> ) | 丙酸 /<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | 丁酸 <sup>a</sup><br>/ (mg L <sup>-1</sup> ) | 戊酸 <sup>b</sup><br>/ (mg L <sup>-1</sup> ) | 乙醇 / (mg L <sup>-1</sup> ) |
|----------|----------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|
| 100:0    | 0        | 8190                           | 2710( 33.1% )              | 1682( 20.5% )                 | 3707( 45.3% )                              | 91( 1.1% )                                 | 1680                       |
|          | 4        | 11242                          | 4498( 40.0% )              | 2691( 23.9% )                 | 3954( 35.2% )                              | 99( 0.9% )                                 | 6002                       |
|          | 8        | 9281                           | 3524( 38.0% )              | 1548( 16.7% )                 | 3392( 36.5% )                              | 425( 4.6% )                                | 4933                       |
|          | 13       | 8889                           | 3298( 37.1% )              | 1924( 21.6% )                 | 3582( 40.3% )                              | 477( 5.4% )                                | 3250                       |
|          | 15       | 7137                           | 2881( 40.4% )              | 1538( 21.5% )                 | 2230( 31.2% )                              | 488( 6.8% )                                | 2890                       |
|          |          |                                |                            |                               |                                            |                                            |                            |
| 83:17    | 0        | 3435                           | 1354( 39.4% )              | 750( 21.8% )                  | 1268( 36.9% )                              | 63( 1.8% )                                 | 612                        |
|          | 4        | 8497                           | 3992( 47.0% )              | 1146( 13.5% )                 | 3041( 35.8% )                              | 318( 3.7% )                                | 2392                       |
|          | 8        | 7235                           | 1571( 21.7% )              | 1163( 16.1% )                 | 3690( 51.0% )                              | 811( 11.2% )                               | 985                        |
|          | 10       | 4711                           | 1783( 37.8% )              | 882( 18.7% )                  | 1370( 29.1% )                              | 676( 14.3% )                               | 0                          |
|          | 14       | 2180                           | 324( 14.9% )               | 554( 25.4% )                  | 916( 42.0% )                               | 386( 17.7% )                               | 0                          |
|          | 18       | 645                            | 193( 29.9% )               | 249( 38.6% )                  | 100( 15.5% )                               | 103( 16.0% )                               | 0                          |
|          | 24       | 636                            | 253( 39.8% )               | 119( 18.7% )                  | 191( 30.0% )                               | 73( 11.5% )                                | 0                          |
|          | 32       | 502                            | 150( 29.9% )               | 138( 27.5% )                  | 141( 28.1% )                               | 73( 15.4% )                                | 0                          |
|          |          |                                |                            |                               |                                            |                                            |                            |
| 62:38    | 0        | 1853                           | 1035( 55.9% )              | 447( 24.1% )                  | 330( 17.8% )                               | 41( 2.2% )                                 | 307                        |
|          | 4        | 5716                           | 2191( 38.3% )              | 758( 13.3% )                  | 2549( 44.6% )                              | 218( 3.8% )                                | 1711                       |
|          | 8        | 3643                           | 963( 26.4% )               | 701( 19.2% )                  | 1607( 44.1% )                              | 372( 10.2% )                               | 0                          |
|          | 14       | 569                            | 366( 64.3% )               | 108( 19.0% )                  | 95( 16.7% )                                | 0( 0)                                      | 0                          |
|          | 16       | 631                            | 345( 54.7% )               | 154( 24.4% )                  | 50( 7.9% )                                 | 82( 13.0% )                                | 0                          |
|          | 20       | 875                            | 422( 48.2% )               | 133( 15.2% )                  | 235( 26.9% )                               | 85( 9.7% )                                 | 0                          |
|          | 28       | 555                            | 205( 36.9% )               | 106( 19.1% )                  | 134( 24.1% )                               | 110( 19.8% )                               | 0                          |
|          | 40       | 503                            | 173( 34.4% )               | 163( 32.4% )                  | 101( 20.1% )                               | 66( 13.1% )                                | 0                          |
|          |          |                                |                            |                               |                                            |                                            |                            |

注：a 包括正丁酸和乙丁酸；b 包括正戊酸和异戊酸；括号中数字为 VFA s占总 VFA 的比例。

3.2 累积产甲烷量及甲烷含量

6组厌氧消化的累积产甲烷曲线见图 3 由图可以看出,相同的原料比例,调节酸化阶段 pH = 7.2 的累积产甲烷量大于 pH 未调节的累积产甲烷量;同样地,调节酸化阶段 pH = 7.2 d组 (食物垃圾:废纸 = 83:17)的累积产甲烷量大于 f组 (食物垃圾:废纸 = 62:38),并远远大于 b组 (食物垃圾:废纸 =

100:0)的累积产甲烷量. a b c d e和 f组厌氧消化的累积产甲烷量(以 VS计算)分别为 1、11、8、347、11和 247 mL·g<sup>-1</sup>. 鉴于 a和 b组的产气量极少,因此,重点监测了原料比例分别为 83:17和 62:38的这4组生物气中的甲烷含量,结果见图 4. 对于调节酸化阶段 pH = 7.2 的 d和 f组厌氧消化,稳定后生物

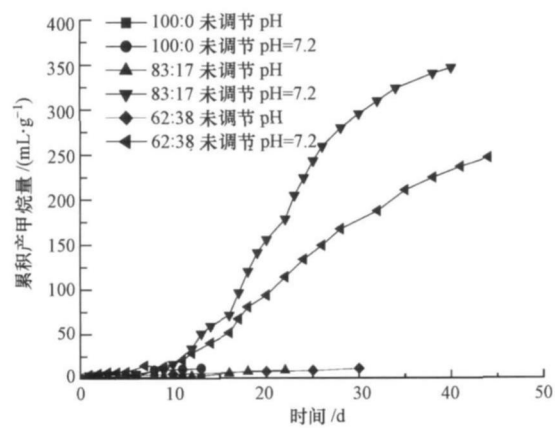


图 3 食物垃圾与废纸的 VS 比例为 100:0、83:17 和 62:38 的累积产甲烷曲线

Fig. 3 Cumulative methane production for food waste and waste paper proportions of 100:0, 83:17 and 62:38

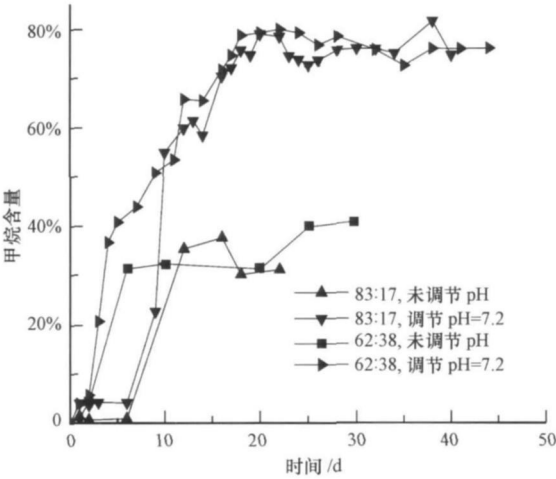


图 4 食物垃圾与废纸的 VS 比例为 83:17 和 62:38 的甲烷含量变化曲线

Fig. 4 Profiles of methane content for food waste and waste paper proportions of 83:17 and 62:38

气中的甲烷约为 70% ~ 80%, 最高可达 81. 6%. 对于未调节酸化阶段 pH 的 c和 e组厌氧消化, 生物气中甲烷含量为 30% ~ 40%, 最高仅为 41%. c和 d组 (食物垃圾: 废纸 = 83: 17) 的甲烷含量上升比 e和 f组 (食物垃圾: 废纸 = 62: 38) 的甲烷含量上升缓慢, 延迟期较长; 这可能是由于食物垃圾所占比重较大, 水解酸化占优势的时间较长, 酸化时产生大量的 CO<sub>2</sub>, 导致生物气中甲烷含量较低.

3 3 物料平衡分析

以 1g VS 相当于 1. 1g COD 计算 (Han *et al* , 2004), 3种原料比例的总进料 COD 分别为 35 73g

32 3g和 28. 86g, 6组厌氧消化的 COD 平衡见表 4 d和 f组的 COD 去除率最高, 分别为 93. 2% 和 80. 5%, 去除的 COD 主要用于生成甲烷, 产甲烷 COD 分别占总进料 COD 的 90. 0% 和 64. 0%. a和 b组的 COD去除率高于 c和 e组的 COD去除率, 但 a和 b组去除的 COD 主要是用于生成 VFA 和醇等液相末端产物, 而 c和 e组厌氧消化最终产生的 VFA 和醇等液相末端产物较少. a和 b组的 COD去除率高于 c和 e组的原因可能是: 食物垃圾易水解酸化, 产生大量的 VFA 和醇; 而废纸水解较为困难, VFA 产率较低.

表 4 厌氧消化的 COD 平衡  
Table 4 COD balance for different anaerobic digestions

| 编号 | pH  | 原料比例  | 进料 COD<br>/g    | 去除 COD<br>/g     | 产 H <sub>2</sub><br>/g | 产 CH <sub>4</sub><br>/g | 产 VFA<br>/g     | 产醇<br>/g        | 残余 COD<br>/g     |
|----|-----|-------|-----------------|------------------|------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| a  | 未调节 | 100:0 | 35.73<br>(100%) | 13.16<br>(36.8%) | 0.62<br>(1.7%)         | 0.07<br>(0.2%)          | 9.48<br>(26.5%) | 4.18<br>(11.7%) | 22.56<br>(63.2%) |
| b  | 7.2 | 100:0 | 35.73<br>(100%) | 11.82<br>(33.1%) | 0.89<br>(2.5%)         | 1.02<br>(2.9%)          | 5.64<br>(15.8%) | 3.26<br>(9.1%)  | 23.91<br>(66.9%) |
| c  | 未调节 | 83:17 | 32.30<br>(100%) | 5.90<br>(18.26%) | 0.75<br>(2.3%)         | 0.72<br>(2.2%)          | 3.80<br>(11.8%) | 0<br>(0%)       | 26.4<br>(81.74%) |
| d  | 7.2 | 83:17 | 32.30<br>(100%) | 30.10<br>(93.2%) | 0.75<br>(2.3%)         | 29.07<br>(90.0%)        | 0.53<br>(1.6%)  | 0<br>(0%)       | 2.19<br>(6.8%)   |
| e  | 未调节 | 62:38 | 28.86<br>(100%) | 7.75<br>(26.9%)  | 0.20<br>(0.7%)         | 3.78<br>(13.1%)         | 3.48<br>(12.1%) | 0.04<br>(0.2%)  | 21.11<br>(73.1%) |
| f  | 7.2 | 62:38 | 28.86<br>(100%) | 23.23<br>(80.5%) | 0.94<br>(3.2%)         | 18.48<br>(64.0%)        | 0.52<br>(1.8%)  | 0<br>(0%)       | 5.63<br>(19.5%)  |

注: 括号中的数字为所列项占总进料 COD 的百分数, 其中进料 COD 等于去除 COD 与残余 COD 之和; 去除 COD 等于产氢 COD、产甲烷 COD、产 VFA COD 和产醇 COD 之和.

4 讨论 (Discussion)

4 1 控制厌氧消化过程中 pH 和 VFAs 的重要性

挥发性脂肪酸是厌氧消化过程中有机质水解酸化的重要产物, 同时也是产甲烷菌的底物, 是评价水解酸化和产甲烷是否平衡的重要指标. 温度 (赵杰红等, 2006)、初始 pH (张波等, 2005)、接种物 (Forster *et al* , 2007)、搅拌 (Kim *et al* , 2002) 以及有机负载率 (Bolzonella *et al* , 2003) 等参数及条件的变化均会改变微生物群落结构、代谢活性及代谢途径, 这些改变直接由 VFA 反映, 并由 pH 变化间接表征, 最终体现为消化反应的稳定性和消化性能. 高浓度的 VFA 会抑制产甲烷菌的活性, 造成“酸中毒”, Vieitez 等 (1999) 指出, 当总 VFA 浓度超过 13000mg L<sup>-1</sup> 时厌氧消化即停止; 而本实验结果表明, 总 VFA 浓度仅仅超过 11000mg L<sup>-1</sup> 时厌氧消化就会停止. 在各种挥发性脂肪酸中, 丙酸是许多细

菌的中间代谢产物, 其毒性最强, 产甲烷菌对其耐受浓度在 1000mg L<sup>-1</sup> 以下 (Hanaki *et al* , 1994).

厌氧微生物的活性对 pH 值极为敏感, 有机垃圾厌氧消化的最适 pH 值为 6.4~7.2 但有研究表明, 当产甲烷稳定时, pH 值应稳定在 7.2~8.2 (Chugh *et al* , 1999), 这与本实验结果相符合. 通常, 调节 pH=7.2 可以保证产甲烷菌活性, 通过产甲烷菌对 VFA 的消耗维持稳定的 pH 值, 使 pH 和 VFA 浓度始终保持在产甲烷菌的耐受范围内, 形成良性循环. 如果不调节 pH, 在酸化阶段产生的 VFA 使 pH 降低, 抑制产甲烷菌活性, 生成的 VFA 不能及时地转化为甲烷, 使 VFA 积累并保持在较高水平, 会形成恶性循环. 但是, 对于 VFA 浓度超过 11000 mg L<sup>-1</sup>, 尤其丙酸浓度大于 1000 mg L<sup>-1</sup> 时, 即使调节 pH=7.2 也不能从根本上解除 VFA 的抑制. 因此, 本实验的结果中: 对于食物垃圾占 100% 的厌氧消化, 由于 VFA 和丙酸浓度居高不下, 尤其丙酸浓

度远远超过产甲烷菌的耐受范围,在这种情况下即使调节  $\text{pH} = 7.2$  也没有观察到稳定的产气过程(见图3);同时,为避免进一步酸化,微生物代谢途径从产酸途径转化为产醇途径,因此伴有大量的乙醇生成(见表3)。

#### 4.2 调节原料结构提高厌氧消化性能

厌氧消化分为水解、酸化、产乙酸和产甲烷4个阶段。水解是复杂非溶解性聚合物转化为简单溶解性单体或二聚体的过程,有机质在细菌胞外酶的作用下转变为小分子物质;如纤维素被纤维素酶水解为纤维二糖和葡萄糖,淀粉被淀粉酶水解为麦芽糖和葡萄糖。酸化指水解阶段产生的小分子化合物在发酵细菌的细胞内转化为更简单的VFA<sub>s</sub>及醇类,并分泌到细胞外。在产乙酸阶段,酸化阶段的末端产物进一步转化为乙酸、 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 。产甲烷阶段指乙酸、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 和甲酸等转化为甲烷、 $\text{CO}_2$ 和新的细胞物质的过程。

从原料的降解过程来看:淀粉和糖类等碳水化合物水解和酸化速率较快,厌氧消化一旦启动,能在较短时间内产生大量的VFA,但产甲烷菌的生长速率较慢,倍增周期较长,相对于酸化阶段来说,产甲烷阶段是限速步骤;纤维素类原料,由于纤维素的酶水解速率较慢(Lynd *et al.*, 2002; Dourado *et al.*, 1999; Van wyk, 1997),可直接被细胞利用的底物(葡萄糖等)的生成速率较慢,低浓度的底物限制了细菌的生长和繁殖,产生的纤维素酶有限,因此,在整个厌氧消化过程,水解阶段是限速步骤。

从工艺控制来看:由于含有大量大米和土豆等淀粉质原料,食物垃圾在酸化阶段产生过量的VFA,即使调节  $\text{pH} = 7.2$  也不能从根本上解除VFA抑制。对于废纸的厌氧消化,由于水解速率较慢,酸化产生的VFA较少,只要控制合适的 $\text{pH}$ 值,可以保证产甲烷活性不受抑制,而且提高厌氧消化速率的关键在于提高纤维素原料的水解速率。

将2种性质的原料进行混合厌氧消化,一方面,可以避免过度丰富的碳水化合物原料产生大量的VFA,造成酸积累而抑制产甲烷菌;另一方面,碳水化合物的水解可以为产纤维素酶细菌的生长和繁殖提供大量的底物,为纤维素水解分泌更多的纤维素酶,提高纤维素类原料的水解速率。调节2种原料的进料比例,控制水解酸化阶段的VFA产量,既可以避免酸抑制,又可以提供产甲烷所需的底物;同时适当调节 $\text{pH}$ 值即可保证产甲烷稳定性并提高厌

氧消化性能。

## 5 结论 (Conclusions)

1)与单独利用食物垃圾以及未调节酸化阶段 $\text{pH}$ 的厌氧消化相比,调节酸化阶段 $\text{pH} = 7.2$ 的食物垃圾与废纸联合厌氧消化能够避免挥发性脂肪酸抑制现象,提高厌氧消化性能。

2)食物垃圾和废纸的最佳中温( $35^\circ\text{C}$ )厌氧消化产甲烷条件为:原料比例为83:17,酸化阶段调节 $\text{pH} = 7.2$ 。

责任作者简介:袁振宏(1953—),男,博士,研究员,博士生导师,长期从事生物质能源技术以及战略研究, E-mail yuanzh@ms.giec.ac.cn

#### 参考文献 (References):

- Bolzonella D, Innocenti L, Pavan P, *et al.* 2003 Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste focusing on the start-up phase[J]. *Bioresource Technology*, 86(2): 123—129
- Chugh S, Chynoweth D P, Clarke W, *et al.* 1999. Degradation of unsorted municipal solid waste by leached-bed process [J]. *Bioresource Technology* 69(2): 103—115
- Clarkson W W, Xiao W. 2000 Bench-scale anaerobic bioconversion of newsprint and office paper[J]. *Water Science and Technology*, 41(3): 93—100
- Dourado F, Motam, Pak H, *et al.* 1999. Effect of cellulase adsorption on the surface and interfacial properties of cellulose[J]. *Cellulose*, 6(4): 265—282
- Forster C T, Perez M, Romero L J *et al.* 2007 Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of the municipal solid waste Focusing on the inoculum sources [J]. *Bioresource Technology*, 98(17): 3195—3203
- 付胜涛, 于水利, 严晓菊, 等. 2006. 剩余活性污泥和食物垃圾的混合中温厌氧消化[J]. *环境科学*, 27(7): 1459—1463
- Fu S T, Yu S L, Yan X J *et al.* 2006 Co-digestion of Waste Activated Sludge and Kitchen Garbage[J]. *Environmental Science* 27(7): 1459—1463 (in Chinese)
- Ghanem H I, Gu G W, Zhu J F. 2001 Leachate production and disposal of kitchen food solid waste by dry fermentation for biogas generation [J]. *Renewable Energy* 23(3-4): 673—684
- Han S K, Shin H S. 2004. Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(6): 569—577
- Hanaki K, Hirumatsuwan S, Matsuo T. 1994. Protection of methanogenic bacteria from low pH and toxic materials by immobilization using polyvinyl alcohol[J]. *Water Research*, 28(4): 877—885
- Kim M, Ahn Y H, Speece R E. 2002. Comparative process stability and

- efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs thermophilic [ J ]. *Water Research*, 36( 17 ): 4369—4385
- 吕凡, 何品晶, 邵立明, 等. 2003 易腐性有机垃圾的产生与处理技术途径比较 [ J ]. *环境污染治理技术与设备*, 4( 8 ): 46—50
- L F, He P J, Shao L M, *et al*. 2003. Generation and treatment technologies of putrescible wastes [ J ]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 4( 8 ): 46—50 ( in Chinese )
- Lynd L R, Weimer P J, Van Zyl W H, *et al*. 2002. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology [ J ]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66( 3 ): 506—577
- 马磊, 王德汉, 杨文杰, 等. 2007 餐厨垃圾高温厌氧消化接种物的驯化研究 [ J ]. *农业工程学报*, 23( 6 ): 203—207
- Ma L, Wang D H, Yang W J *et al*. 2007. Domestication of inoculums in treating food waste by thermophilic anaerobic digestion [ J ]. *Transactions of the CSAE*, 23( 6 ): 203—207( in Chinese )
- Vanwyk J P H. 1997. Cellulose hydrolysis and cellulase adsorption after pretreatment of cellulose materials [ J ]. *Biotechnology Techniques*, 11( 6 ): 443—445
- Vieitez E R, Ghosh S. 1999. Biogasification of solid waste by two-phase anaerobic fermentation [ J ]. *Biomass and Bioenergy*, 16( 5 ): 299—309
- 王星, 王德汉, 徐菲. 2006 矿物材料对餐厨垃圾厌氧消化的影响研究 [ J ]. *环境科学学报*, 26( 2 ): 256—261
- Wang X, Wang D H, Xu F. 2006. Effect of minerals on anaerobic digestion of food waste [ J ]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26( 2 ): 256—261( in Chinese )
- 徐文龙, 卢云方, Rudolf W alker 等. 2006 城市生活垃圾管理与处理技术 [ M ]. 北京: 中国建筑工业出版社, 70—71
- Xu W L, Lu Y F, WALDER R, *et al*. 2006. Municipal solid waste management and treatment technology [ M ]. Beijing: China Architecture and Building Press, 70—71( in Chinese )
- Yen H W, Brune D E. 2007. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane [ J ]. *Bioresour ce Technology*, 98( 1 ): 130—134
- 张波, 史红钻, 张丽丽, 等. 2005 pH 对餐厨废物两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响 [ J ]. *环境科学学报*, 25( 5 ): 665—669
- Zhang B, Shi H Z, Zhang L L, *et al*. 2005. The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion [ J ]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25( 5 ): 665—669( in Chinese )
- 赵杰红, 张波, 蔡伟民. 2006 温度对食物垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响 [ J ]. *环境科学*, 27( 8 ): 1682—1686
- Zhao J H, Zhang B, Cai W M. 2006. Influence of temperature on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion [ J ]. *Environmental Science*, 27( 8 ): 1682—1686 ( in Chinese )