

冯磊, Bernhard Raninger, 李润东, 等. 2009 有机垃圾单级高固体厌氧消化的中试实验 [J]. 环境科学学报, 29(3): 584-588

Feng L, Bernhard Raninger Li R D, et al. 2009 A pilot-scale single phase anaerobic reactor for treatment of high solid organic waste [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(3): 584-588

# 有机垃圾单级高固体厌氧消化的中试实验

冯磊, Bernhard Raninger, 李润东\*, 李延吉

沈阳航空工业学院清洁能源与环境工程研究所, 辽宁省清洁能源重点实验室, 沈阳 110136

收稿日期: 2008-04-22 修回日期: 2008-09-22 录用日期: 2009-01-06

**摘要:** 在中温 (37℃) 条件下, 应用连续式单级高固体厌氧消化技术对有机垃圾进行了实验室规模的处理研究. 结果表明: ①根据产气量及 pH 值变化在时间上可划分为酸化阶段、恢复阶段、稳定阶段及过饱和阶段. ②经过酸化的过程后, pH 值最低达到 5.6 左右; 在恢复阶段反应器内 pH 值随 TS 浓度的增加而稳定在 6.8~7.8 之间, 产气量及甲烷气体浓度均增加; ③稳定阶段有机垃圾消化反应总体运行状况良好, 第 125d 出现最大日产气量, 为 91.86 L d<sup>-1</sup>, 此时消化液 TS 浓度为 14.78%, 甲烷气体的浓度 50%~55% 左右, HRT 为 20d 生物降解率为 65.28%. ④超负荷阶段, TS 浓度达到 17.71%, 氨氮浓度为 3770 mg L<sup>-1</sup>, 抑制了产甲烷杆菌的代谢, 发酵液的 pH 值持续下降到 5.8 左右, 生物降解率也下降到 48.25%.

**关键词:** 有机垃圾; 高固体; 厌氧消化; 中试

文章编号: 0253-2468(2009)03-584-05 中图分类号: X705 文献标识码: A

## A pilot-scale single phase anaerobic reactor for treatment of high solid organic waste

FENG Lei, Bernhard Raninger, LIRundong\*, LIYanji

Institute of Clean Energy and Environmental Engineering, Liaoning Province Clean Energy Key Laboratory, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering Shenyang 110136

Received 22 April 2008 received in revised form 22 September 2008 accepted 6 January 2009

**Abstract** Under mesophilic conditions (37°C), a pilot-scale experiment based on anaerobic digestion of high solid waste was conducted in a fed-batch single phase reactor. The results were as follows: ① According to the gas production and pH change, there are four main stages: start-up stage, recovery stage, stabilization stage and super saturation stage. ② After the start-up stage, the pH value dropped to a minimum of about 5.6. During the recovery stage, the pH in the reactor stabilized between 6.8~7.8 with the increase of TS=4%. The gas production and methane concentration also increased. ③ Anaerobic digestion of the bio-waste as a whole worked fine during the stabilization stage. The maximum daily gas production (91.86 L d<sup>-1</sup>) occurred on the 125th day, when the TS concentration in the digester was 14.78%, the methane concentration was about 50%~55%, HRT was 20 days and the biodegradation rate was 65.28%. ④ During the saturation stage, the TS concentration reached 17.71% and the ammonia concentration was 3770 mg L<sup>-1</sup>, inhibiting the metabolism of methanobacteria. In this stage, the pH steadily decreased to about 5.8 and biodegradation rate also fell to 48.25%.

**Keywords** organic waste; high solid; anaerobic digestion; pilot-scale

### 1 引言 (Introduction)

随着经济的发展, 生活水平的提高, 城市生活垃圾产量急剧增加, 垃圾成分也发生了较大的变化. 以沈阳为例, 根据“沈阳市城市生物有机垃圾资

源化与资源化利用”项目为期 2a 的调查分析表明, 沈阳市城市生活垃圾中, 75% 为可生物降解的有机垃圾 (冯磊等, 2007); 并且随着集中供暖与燃气化的普及, 燃煤灰渣的比例将逐渐减少, 有机物的含量会进一步提高. 传统的填埋处理受到土地占用、

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才”支持计划 (No NCET-07-0564); 辽宁省高校优秀人才计划项目 (No 2006R41)

Supported by the New Century Excellent Researcher Award Program from Ministry of Education of China (No NCET-07-0564) and the Liaoning High College New Century Excellent Researcher Project (No 2006R41)

作者简介: 冯磊 (1979-), 男, 讲师 (硕士), E-mail: fl\_icee@163.com; \* 通讯作者 (责任作者)

**Biography:** FENG Lei (1979-), male, lecturer (master), E-mail: fl\_icee@163.com \* Corresponding author

污染物排放(郑雅杰, 1997)的困扰, 垃圾焚烧等技术的处理成本居高不下, 堆肥处理产品存在重金属超标等问题. 因而有机垃圾厌氧消化(anaerobic digestion AD)技术, 尤其是高固体AD技术(Lastella *et al.*, 2002)引起了研究者的广泛关注.

有机物的厌氧消化是指在无氧或者缺氧条件下, 厌氧微生物将复杂有机物, 如碳水化合物、脂肪、蛋白质等转化为甲烷和二氧化碳等物质的生化过程(陈庆今, 2001). 传统的AD技术固体含量通常为4%~8%, 而高固体AD技术固体含量在20%以上, 分别以Vagion工艺和Valorga工艺为代表(Luning *et al.*, 2003; de Laebs *et al.*, 1997). 高固体AD反应器的负荷高, 进料无需或很少加水稀释, 后续处理相对简单. 据Baere(2000)的调查, 1998年以后越来越多的高固体AD处理厂投入了运行, 在2000年高固体已经占到市场份额的54%. 根据甲烷菌的最适温度范围, AD技术还可分为中温(35~37℃)消化和高温(50~53℃)消化. 目前, 垃圾的厌氧消化大多是在中温下进行的, 其稳定性较好(Kim *et al.*, 2002; Nichols *et al.*, 2004).

随着垃圾分类收集政策的推广和实施, 高固体AD技术有着广阔的应用前景, 但由于有机垃圾的成分复杂, 适应我国实际情况的运行控制条件尚待研究. 为此, 本研究中在中温条件下采用连续式单级高固体AD系统进行实验室规模的研究, 对中试实验阶段的影响因素及各项评价指标分别做出说明与分析, 以期有机垃圾高固体厌氧消化处理提供基础数据.

## 2 材料与方 法 (Materials and methods)

### 2.1 实验装置

实验装置构造见图1. 单级高固体反应器为不锈钢双层外壳, 总容积30L, 实验有效容积25L. 顶部中心有搅拌轴插入孔, 上盖配有密封胶带以完全隔绝空气. 侧壁配温度及pH检测口, 可对温度和pH进行在线检测. 上部和底部分别配有进出料系统, 温控仪通过双层外壳进行水浴加热以维持中温条件(37℃), 电动搅拌器由继电器控制每4h搅拌10min(Stroot *et al.*, 2001), 搅拌桨转速120 r min<sup>-1</sup>. 每日收集的渗滤液当天全部回流, 稳定运行后每24h由底部出料口出料1次, 新鲜垃圾随即与当天收集的500mL渗滤液混合, 通过N<sub>2</sub>吹脱后一并由反应器顶部投加(进出料过程通过双阀控

制, 无气体泄漏). 反应器的累计产气量由湿式气体流量计测定, 甲烷气体通过气相色谱分析.

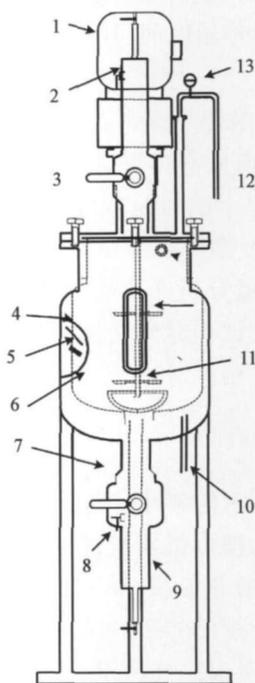


图1 试验装置示意图(1 搅拌电机, 2 进料口, 3 进料球阀, 4 热电偶, 5 pH电极, 6 水浴夹套, 7 出料球阀, 8 氮气吹脱, 9 出料口, 10. 进水口, 11 搅拌叶片, 12 排气口, 13 压力仪表)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up (1 Mixing motor, 2 Inlet, 3. Inlet ball valve, 4. Thermocouple, 5. pH meter, 6. Water bath layer, 7. Outlet ball valve, 8. N<sub>2</sub> rectification, 9. Outlet, 10. Water inlet, 11. Mixing blade, 12. Nozzle, 13. Pressure instrument)

### 2.2 垃圾样品

进料的有机垃圾来自沈阳生物有机垃圾源头分类的示范小区, 有机垃圾在粉碎机中粉碎后混合均匀, 置于冰箱中4℃下保存. 制备的有机垃圾TS为23.9%, VS为70.50% (以干物质计), C/N为18.32, pH=6.12, 密度为0.67 kg L<sup>-1</sup>. 进料前取出有机垃圾恢复至室温, 不加水稀释, 与渗滤液混合后直接由进料口迅速投料, 每次的投料时间固定在搅拌器开动之前5min左右.

### 2.3 实验设计与条件

实验所用接种污泥取自沈阳市北部污水处理厂厌氧消化池, 污泥的TS为9.33%, VS为37.77% (以干物质计). 厌氧消化系统启动时, 将1L接种污泥与1.24kg有机垃圾混合后投入反应器, 加水调至25L. 根据此后每日的反应器内产气情况、pH值等

指标的变化调整有机垃圾投加量,并在必要时调节回流渗滤液的 pH 值.随着中试实验的进行,逐步提高有机垃圾的进料量,以满足未来正常运行所需的有机负荷及水力停留时间(HRT).

#### 2.4 采样分析

以 pH 电极及热电偶对消化液的 pH 值及温度进行在线监测;由底部出料口采样 100 mL,分析 TS 与 VS,TS 采用烘干法(105℃)测定,VS 使用马弗炉(550℃)测定,生物降解率由进物料有机质浓度变化计算而得;氨氮分析亦从底部出料口采样 30 mL,预处理后以纳氏试剂分光光度法分析;甲烷气体浓度由岛津公司气相色谱测得.

### 3 结果 (Results)

通过图 2 所示的累计产气量与反应器日产气量曲线可以直观的把中试实验过程划分为 4 个阶段,即:启动阶段或酸化阶段(0~20 d)、恢复阶段(21~55 d)、稳定阶段(56~130 d)和超负荷阶段(131~150 d).各阶段因产气速度和投料强度的不同而在累计曲线的斜率上表现出明显差异:厌氧反应器的日产气量与投料强度在酸化阶段非常之低,而在恢复阶段开始逐渐升高且波动明显,并在稳定阶段达到较高的水平,在超负荷阶段呈明显下降趋势.

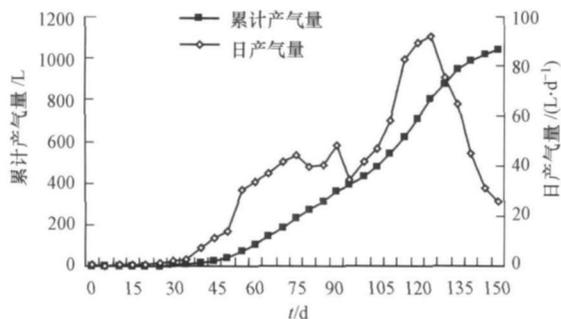


图 2 累计产气量及日产气量曲线

Fig. 2 Cumulative and daily gas production

**酸化阶段:**在反应的第 1d 添加了 1.25kg 的有机垃圾,反应器内的 pH 值由启动时的 6.8 迅速下降至 5d 后的 5.6 以下(图 3),并在 5.6 左右的低值持续了 13d.日产气量则迅速降至极低的水平( $0.6 \sim 0.2 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ ).在反应的第 13~18d 连续以浓碱液(NaOH)调节当日回流渗滤液的 pH 值,以防止有机酸积累导致 pH 值过低抑制产甲烷杆菌生长,第 19d 开始反应器内的 pH 值恢复至 6.5 左右,日产气量也开始略有增加.鉴于 pH 值及日产气量的变化情况,酸化阶段基本上每 10d 添加 1.25kg 有机垃圾,

添加量很少,近似于序批试反应器.整个酸化阶段的 HRT 为 200d,生物降解率为 79.56%.

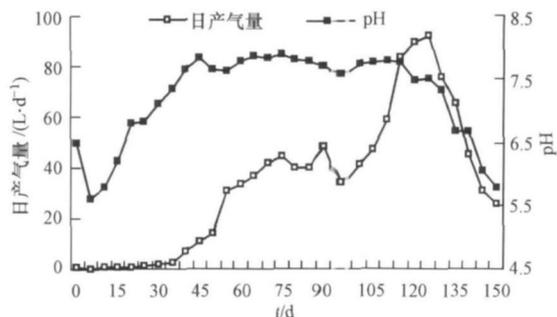


图 3 反应器日产气量与 pH 变化曲线

Fig. 3 Daily gas production and pH

**恢复阶段:**经过为期 20d 的适应性阶段后,在反应的第 21d 起每隔 1d 添加 2.5kg 有机垃圾,提高消化液的 TS 浓度到 4% 左右.如图 3、4 所示,在此阶段虽然提高了发酵液的 TS 浓度,但发酵液的 pH 值和反应器的日产气量开始稳步提高.第 20d pH 值首次升至 6.8 以上,但随后的波动仍较明显.总结起来,此阶段反应器的产气能力明显恢复,日产气量随有机垃圾的投加于次日有明显升高,但同时反应料液的 pH 值在恢复阶段后期也有下降趋势,反应器的运行情况并不稳定,尚不能实现每日出料与进料.整个恢复阶段的 HRT 为 40d,生物降解率为 75.49%.

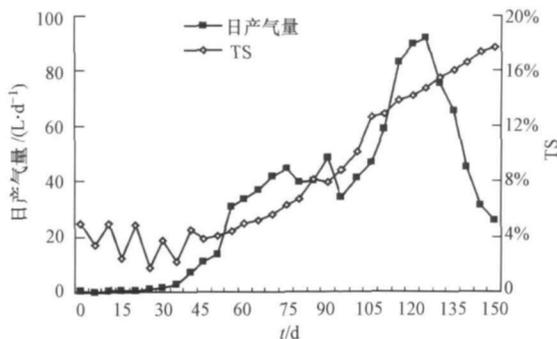


图 4 反应器日产气量与 TS 变化曲线

Fig. 4 Daily gas production and TS content

**稳定阶段:**经过为期 55d 的酸化和恢复阶段后,在厌氧消化的第 56d 开始每天添加 1.25kg 的有机垃圾,此时发酵液 TS 浓度由 56d 的 4.99% 逐渐上升到 130d 的 15.48%;反应器的日产气量随 TS 浓度的升高而明显增加,由第 56d 的  $33.6 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  上升到第 130d 的  $75.46 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ ,第 125d 出现最大日产气量,为  $91.86 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ ,此时消化液 TS 浓度为 14.78%.此阶段所产生的沼气中甲烷气体的浓度也

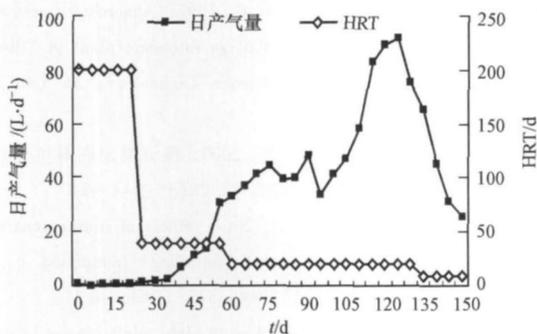


图 5 反应器日产气量与 HRT 变化曲线

Fig 5 Daily gas production and HRT

上升至 50% ~ 55% 左右。整个稳定阶段的 HRT 为 20d 生物降解率为 65.28%。

**超负荷阶段:** 经过为期 130d 的酸化、恢复阶段和稳定阶段后, 在厌氧消化的第 131d 开始每天早晚 2 次分别添加 1.25kg 的有机垃圾, 此时发酵液 TS 浓度由 130d 的 15.48% 逐渐上升到 150d 的 17.71%, 反应器的日产气量随 TS 浓度的升高而明显减少, 由第 131d 的  $65.22 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  上升到第 150d 的  $25.93 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ , 同时此阶段所产生的沼气中甲烷气体的浓度也有所回落至 35% ~ 40% 左右。整个阶段的 pH 值在第 131d 开始跌破 6.8 以后持续降低, 150d 达到 5.8 左右, 此时消化液的氨氮浓度为  $3770 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。整个超负荷阶段的 HRT 为 20d 生物降解率进一步下降到 48.25%。

## 4 讨论 (Discussion)

### 4.1 酸化阶段

酸化阶段出现 pH 值下降和产气量较少的主要原因是消化反应的起始阶段, 有机垃圾中的有机物质被分解成小分子有机酸, 导致发酵液 pH 值下降, pH 值一般低于 6.5 最低达到 5.6 左右, 抑制了产甲烷菌的活性; 同时, 厌氧产甲烷杆菌对有机垃圾的消化需要一段时间的适应过程, 不能将所产生的有机酸进行即时分解, 因此, 此阶段产气量较少, 所产生的沼气中甲烷气体的浓度约为 25% ~ 35%。由于酸化阶段有机垃圾添加量较少, HRT 时间较长为 200d 近似于序批式反应, 因此, 此阶段厌氧生物降解率高达 79.56%。

### 4.2 恢复阶段

恢复阶段 pH 值及产气量均增加的原因是厌氧消化杆菌对有机垃圾的适应性逐渐增加; 尽管逐渐提高消化液中 TS 浓度, 但由于厌氧产甲烷杆菌能

及时分解有机垃圾酸化的有机酸产生甲烷, 故发酵液的 pH 值没有下降, 反而持续上升。同时, 发酵液 TS 浓度由第 21d 的 1.77% 上升到第 55d 的 4.35%, 反应器的日产气量随 TS 浓度的升高而增加, 由第 21d 的  $1.31 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  上升到第 55d 的  $30.70 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。所产生的沼气中甲烷气体的浓度也上升至 40% ~ 45% 左右。但是, 由于厌氧消化杆菌对有机垃圾厌氧消化液仍然未完全适应, 此阶段 pH 值和甲烷浓度呈现不稳定状态。

恢复阶段由于有机垃圾的添加量有所增加, HRT 降低到 40d 但厌氧消化杆菌对有机垃圾的适应性和降解性逐渐增加, 因此, 消化反应的生物降解率没有随 TS 浓度增加而明显减少, 维持在 75.49% 左右。

### 4.3 稳定阶段

经过酸化和恢复阶段, 厌氧消化微生物对有机垃圾的降解有了较好的适应性, 整个阶段的 pH 值持续在 7.0 ~ 7.8 之间, pH 值随进料再无明显下降, 实现在有机垃圾高固体厌氧消化过程连续的出料与进料, 日产气量与进料强度形成了稳定的对应关系, 厌氧消化杆菌对有机垃圾消化反应完全适应, 反应器总体运行状况良好。生物降解率由酸化阶段的 79.56%、恢复阶段的 75.49%, 下降到 65.28%。稳定阶段生物降解率下降的主要原因是随着进料负荷的增大, 反应器底部出料的 TS 与 VS 以及挥发性固体占 TS 的比例都稳步增加, 这符合有机质去除率随反应器容积负荷升高而降低的一般规律 (隋继超等, 2007)。稳定阶段每日持续进料, 反应系统逐渐趋近于单级高固体连续式。

### 4.4 超负荷阶段

此阶段反应器日产气量减少, pH 值下降和生物降解率降低的主要原因是随着消化液 TS 浓度的增加, 消化液中氨氮浓度也在增加; 在中温消化的情况下, pH 为 7.2 ~ 7.3 时, 氨氮对产甲烷菌的抑制浓度为  $3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 消化液中高浓度的氨氮抑制了产甲烷杆菌的代谢, 导致甲烷杆菌对有机酸的分解受到抑制, 发酵液的 pH 值持续下降, 整个反应受到抑制。有研究表明, 可以用新鲜水对反应器内物料进行稀释或调节进料 C/N 的方法消除氨氮的抑制作用 (Kayhanian et al., 1999), 也可采用空气吹脱去除氨氮, 或是在厌氧消化池中加入定量的镁盐或正磷酸盐使氨氮以不溶的鸟粪石形式析出。

## 5 结论 (Conclusions)

1)高固体厌氧消化有机垃圾过程根据产气量及 pH 值变化在时间上可划分为酸化阶段、恢复阶段、稳定阶段及过饱和阶段,各阶段产气与 pH 值的变化情况存在着明显差异。

2)中试实验在反应之初经历了酸化的过程, pH 值最低达到 5.6 左右,但在恢复阶段,反应器内 pH 值随 TS 浓度的增加而稳定在 6.8~7.8 之间,产气量及甲烷气体浓度均增加。

3)稳定阶段有机垃圾消化反应总体运行状况良好,第 125d 出现最大日产气量,为  $91.86 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ ,此时消化液 TS 浓度为 14.78%,甲烷气体的浓度也上升至 50%~55% 左右, HRT 为 20d 生物降解率为 65.28%。

4)超负荷阶段阶段,第 150d 时 TS 浓度达到 17.71%,此时氨氮浓度为  $3770 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,抑制了产甲烷杆菌的代谢,发酵液的 pH 值持续下降 5.8 左右,生物降解率也下降到 48.25%。

责任作者简介:李润东(1973—),男,教授,博士,主要从事环境工程、有机垃圾资源化与能源化利用研究,现已发表论文 70 余篇。

### 参考文献 (References)

Baere L D. 2000 Anaerobic digestion of solid waste: Vabrga full-scale plant in Tilburg the Netherlands [ J ]. *Water Science Technology*, 41( 3 ): 283—290

陈庆今,刘焕彬,胡勇有. 2001 固体有机垃圾厌氧消化处理的研究进展 [ J ]. *中国沼气*, 19 ( 3 ): 3—8

Chen Q J, Liu H B, Hu Y Y. 2001 A Review on the development of anaerobic digestion of organic solid wastes [ J ]. *China Biogas* 19 ( 3 ): 3—8 ( in Chinese )

De Laacks H F, Desbois S, Saint-Joly C. 1997 Anaerobic digestion of municipal solid organic waste: Vabrga full-scale plant in Tilburg the Netherlands [ J ]. *Water Science Technology*, 36 ( 6-7 ): 457—462

冯磊, Bernhard Raninger, 李润东,等. 2007 源分类家庭有机垃圾及其堆肥产品中 PAHs [ J ]. *环境科学*, 28(3): 844—847

Feng L, Bernhard R, Li R D, *et al*. 2007 PAHs of source separation household organic waste and composting production [ J ]. *Environmental Science*, 28(3): 844—847 ( in Chinese )

Kayhanian M. 1999 Ammonia inhibition in high solids bio-gasification: An overview and practical solutions [ J ]. *Environmental Technology*, 20(4): 355—365

Kin M, Ahn Y H, Speece R E. 2002 Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: pedophilic vs hemophilic [ J ]. *Water Research*, 36: 4369—4385

Lastella G, Testa C, Comacchia G, *et al*. 2002 Anaerobic digestion of solid organic waste: biogas production and its purification [ J ]. *Energy Conversion & Management*, 43: 63—75

Luning L, van Zundert E H M, Brinkmann A J F. 2003 Comparison of dry and wet digestion for solid waste [ J ]. *Water Science Technology*, 48(4): 15—20

Nichols C E. 2004 Overview of anaerobic digestion technologies in Europe [ J ]. *BioCycle*, 45(1): 47—53

Stroot P G, McMahon K D, Mackie R J, *et al*. 2001 Anaerobic co-digestion of municipal solid waste and bio-solids under various mixing conditions: Digester performance [ J ]. *Water Research*, 35 ( 7 ): 1804—1816

隋继超,蒋建国,吴时雯,等. 2007 有机垃圾单级高固体厌氧消化启动实验研究 [ J ]. *环境科学*, 28(3): 684—688

Sui J C, Jiang J G, Wu S Y. 2007 Start-up Research of Single Phase High Solid Anaerobic Digestion Technology for Organic Waste [ J ]. *Environmental Science*, 28(3): 684—688 ( in Chinese )

郑雅杰. 1997 我国城市垃圾渗滤液量预测与污染防治对策 [ J ]. *城市环境与城市生态*, 10(1): 31—35

Zheng Y J. 1997 The Prediction of municipal refuse leachate in China and the control strategy for its pollution [ J ]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 10(1): 31—35 ( in Chinese )