

易腐有机废物与剩余污泥混和厌氧消化处理

乔 玮, 曾光明, 袁兴中, 黄国和, 刘存芳

(湖南大学环境科学与工程系, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 以高 TS(固体含量) 易腐有机废物与剩余污泥为原料, 研究了二者混合后的厌氧消化规律。固体含量分别为 20%、30%、35% 和 40%, 添加污泥为有机质的厌氧消化提供了足够的微生物量。试验结果表明, 在 TS 为 20%、30% 温度 35℃ 和 TS 为 35% 温度 55℃ 时均未出现酸抑制现象。各组试验在 pH 值下降到 3.8 后仍可以回升至中性。在 pH 值下降过程中, 消化液相 VFA(挥发性脂肪酸) 浓度低、波动较小, 在 pH 值上升过程中 VFA 浓度迅速增大, 中温消化时 VFA 增加幅度大于高温消化。当 TS 增加到 40% 时出现了严重酸化, pH 值维持在较低水平。消化液相 COD_C 经过短时间的上升后浓度较高, 在 10 000.0 ~ 20 000.0 mg · L⁻¹ 之间。中温消化 H₂S 浓度显著高于高温消化, 最大浓度为 500 mL · L⁻¹, NH₃ 最大浓度为 200 mL · L⁻¹。原料中纤维素含量对降解率影响较大, 原料纤维素含量较低时降解率很小。

关键词: 易腐有机废物; 剩余污泥; 厌氧消化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1672 – 2043(2004)03 – 0607 – 04

Anaerobic Co – digestion of Putrescible Organic Waste and Sewage Sludge

QIAO Wei, ZENG Guang-ming, YUAN Xing-zhong, HUANG Guo-he, LIU Cun-fang

(Department of Environment Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Putrescible organic wastes were short of biomass and water while the sewage sludge was just on the contrary. The mixtures were treated by anaerobic digestion. The TS (total solid concentration) were confirmed at 20%, 30%, 35% and 40% respectively and the added sewage sludge enhanced the microbe biomass. The results showed that acidification inhibition were avoided at 20%, 30% TS 35℃ and 35% TS 55℃. The pH value could return to neutral after dropped to 3.8 in these three tests. In the courses of pH decreasing, VFA (volatile fatty acid) concentration was low with small variation, while the concentration of VFA increased quickly with pH increasing. VFA under 35℃ was higher than that under 55℃. When the TS increased up to 40%, the digestion process was broke off and pH maintained low values. After increasing for a short time, COD_C maintained at a high level in liquid phase, with the concentration between 10 000.0 mL · L⁻¹ and 20 000.0 mL · L⁻¹. H₂S in mesophilic digestion was higher than that in thermophilic process. The maximum concentration of H₂S and NH₃ were 500 mL · L⁻¹ and 200 mL · L⁻¹ respectively. The cellulous degradation rates were influenced greatly by cellulous content of raw mixture, and it is small when the cellulose content in raw material was low.

Keywords: putrescible organic waste; sewage sludge; anaerobic digestion

易腐有机废物有机质含量高含水率低, 一般具有可生化降解性。城市垃圾和农业废物是易腐有机废物的主要来源。据统计, 每年全国城市垃圾的产生量达到 1.5 亿 t, 占世界总量的 1/4 以上, 并且每年以 9%

的速度递增。我国是农业大国, 每年都产生大量具有很高经济价值的农业废物。污泥是固体废物的另一重要部分, 污泥中含有很多动植物营养元素, 所含的有机物和腐殖质是一种有价值的有机肥料。采用厌氧消化生物处理有机废物因其能量消耗小能源利用率高而成为一种发展趋势。常规厌氧消化固体含量在 15% 以下, 固体含量低用水量大、经济性差, 固体含量高处理量大、产气量高。然而增大固体含量时, 由于物料中的厌氧菌数量不足, 沼气中的甲烷含量降低, 同时容易引起 VFA 的积累使 pH 值过低而破坏消化系统, 致使消化反应变慢甚至停止^[1,2]。所以, 如何提高高固体含量下的微生物量成为有机废物厌氧消化处

收稿日期: 2003 – 07 – 27

基金项目: 国家 863 高技术资助项目 (No 2001AA64402); 国家自然科学基金 (70171055, 50179011); 国家杰出青年科学基金 (50225926); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20020532017); 2000 年教育部高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助项目

作者简介: 乔 玮 (1979—), 男, 内蒙古赤峰人, 湖南大学在读硕士, 主要从事固体废物处理与资源化研究。

E – mail: theroad_qiao@sohu.com

理的关键问题。考虑到污泥中微生物量大、含水率高的特点, 所以将污泥作为厌氧消化的微生物供体^[3]。利用污泥来提高微生物含量, 又达到同时处理易腐有机废物和污泥的目的。

1 研究方法

1.1 试验方法

试验所用原料为易腐有机废物与城市污水厂剩余污泥的混合物。易腐有机废物主要为秸秆、杂草、果蔬以及厨房垃圾。剩余污泥取自长沙市第二污水厂沉淀池污泥, 污泥含水率为 98%。易腐有机废物与剩余污泥混合物的 C:N 比为 25:1。设计 4 组试验分别为: 中温消化(35℃), TS(20%) 与 TS(30%) 两组; 高温消化(55℃), TS(35%) 与 TS(40%) 两组。试验采用间歇式厌氧消化工艺, 以 2 000 mL 抽滤瓶作为厌氧消化罐。将混合原料加入抽滤瓶后将其密封置于恒温水浴中, 温度分别控制在 35℃ 和 55℃, 消化产生的气体进入装有饱和食盐水的密封瓶中。在沼气进入饱和食盐水之前, 用复合气体检测器监测沼气成分, 实验周期为 36 d。

1.2 分析方法

试验需要控制的项目有: 固体含量(TS)、C/N 比和消化温度。需要测量的项目有: 总有机碳、TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 COD_{Cr} 、VFA(挥发性脂肪酸)、纤维素、pH 值、沼气成分。分析方法为:

(1) 总有机碳: 将试样研磨烘干, 研磨过的试样转移到坩埚内, 在马福炉中 500℃ 灼烧 1 h, 计算质量差值为挥发性固体的质量, 总有机碳为挥发性固体质量的 0.47 倍, 计算公式如下:

$$M(\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = 0.47 MVS \cdot M^{-1}[4]$$

(2) TN: 将准确至 0.000 1 g 的试样放入 NPC_a-02 四孔消化器的 100 mL 消化管中, 先后用浓硫酸和双氧水消煮, 消化液再进行蒸馏。

(3) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 蒸馏法。

(4) COD_{Cr} : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 氧化法, 水样经 MS-3 型微波消解仪进行消解, 再用硫酸亚铁氨滴定。

(5) VFA: 取水样定容至 200 mL 后转入 500 mL 蒸馏瓶中, 加入 (1+1) H_2SO_4 以 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度蒸馏, NaOH 溶液滴定^[5]。

(6) 纤维素: 称取 1~2 g 试样于 CXC-06 粗纤维测定仪的砂芯坩埚内, 先用蒸馏水、酸、碱消煮。再将坩埚 130℃ 烘干 2 h, 500℃ 灼烧 1 h, 前后质量之差为纤维素含量。

(7) pH 值: 采用 PHS-2 型精密 pH 计测量。

(8) 气体成分: 采用 PGM-2000&2020 型复合气体检测器进行检测。

2 结果与讨论

2.1 液相 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 随时间的变化

固体有机物经过液化和酸化, 有机质被分解成可溶于水的大分子有机物和小分子挥发性脂肪酸, 通常导致消化液相 COD_{Cr} 浓度增加^[6]。图 1 描述了消化液中 COD_{Cr} 的变化过程。从图中可以看出: 在试验过程中 COD_{Cr} 在最初几天内增加较为迅速, 中温消化时初期 TS(30%) 的 COD_{Cr} 浓度高于 TS(20%), 在消化后期 TS 为 20% 与 TS 为 30% 两组试验液相 COD_{Cr} 浓度趋于一致; 在高温消化时, TS(40%) 液相 COD_{Cr} 浓度在 4 组试验中浓度最低; TS(35%) 的 COD_{Cr} 浓度初期增加缓慢, 在试验后期增加较为显著。

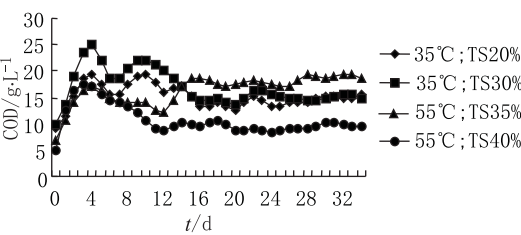


图 1 COD_{Cr} 随时间变化曲线
Figure 1 Temporal changes of COD_{Cr}

图 2 描述了液相中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的变化情况。中温消化时, 由于消化原料存在差异, 所以初始条件下 TS(20%) 与 TS(30%) 下的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度相差比较大, 分别为 $255.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $198.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在消化过程中这两组试验氨氮浓度变化均较小。高温消化时, TS(35%) 与 TS(40%) 的初始氨氮浓度分别为 $198.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $300.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。两组试验氨氮浓度都有较大的下降, 最终氨氮浓度分别为 $162.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $250.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 液相 pH 值和 VFA 随时间的变化

pH 值和 VFA 是消化工艺的重要参数, pH 值过低或 VFA 过高将导致消化系统出现酸抑制现象。温

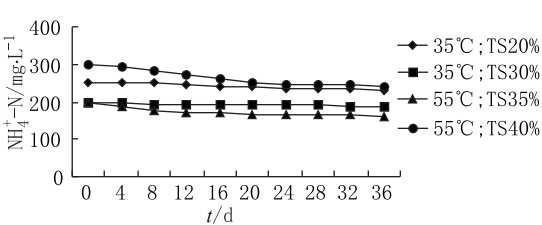


图 2 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 随时间变化曲线
Figure 2 Temporal changes of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

度和 TS 等参数对消化系统的影响也主要体现在 pH 值和 VFA 的变化上^[7,8]。图 3 描绘了液相 pH 值的变化规律。中温消化时,TS 从 20% 增加到 30% 对 pH 值影响较大。从图中可以看出:在初期 TS(30%) 的 pH 值迅速下降,相比之下在相同时间里 TS(20%) 的 pH 值要高于 TS 为 30%; 在后半段时间两组试验 pH 值开始上升,相比之下 TS 为 20% 的 pH 值上升较为明显, pH 值高; 高温消化时,在消化前半段时间 TS (40%) 比 TS(35%) 的 pH 值高,在后半段时间,TS (35%) 的 pH 值上升,至结束时已接近中性,而 TS (40%) 的 pH 值维持在较低水平,系统出现酸化现象。在 4 组试验中,大部分时间内液相处于酸性环境。

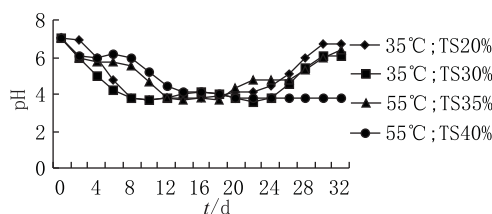


图 3 pH 值随时间变化曲线

Figure 3 Temporal changes of pH

图 4 描述了消化过程中 VFA 的变化过程。从图中可以看出:中温消化和高温消化 VFA 浓度相差较大,中温消化过程中 VFA 浓度显著高于高温消化时 VFA 的浓度^[9,10];中温消化时 TS(20%) 与 TS(30%) 的 VFA 浓度变化幅度相近,不同的是在试验后期 TS (20%) 的 VFA 浓度有显著的下降趋势,而 TS(30%) 的 VFA 浓度仍然呈上升趋势;在高温消化时,消化后期 TS(35%) 的 VFA 浓度显著高于 TS(40%)。高温消化和中温消化有一个共同特点:VFA 浓度在第 15 d 前上升幅度非常小,第 15 d 起 VFA 开始以不同幅度上升。

VFA 是导致液相 pH 值下降的主要原因,图 5、6、7、8 描述了在消化过程中各组试验中 pH-VFA 随时间变化的对比关系。图 5、6、7 分别为中温消化的两组试验与高温消化 TS 为 35% 的一组试验,这 3 组试验

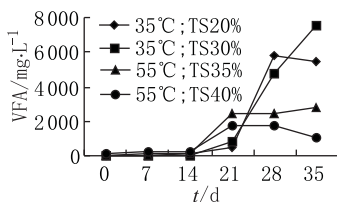


图 4 VFA 随时间变化曲线

Figure 4 Temporal changes of VFA

中 VFA 浓度均较高,但 pH 值仍能回升至接近中性。可以看出在 VFA 的缓慢上升过程中 pH 值迅速下降,随着 VFA 的迅速增加, pH 值开始回升。即在固态的厌氧消化过程中出现的是 pH 值与 VFA 的不同步变化。图 8 中为高温消化 TS 为 40% 时 pH 值与 VFA 的对比关系,尽管 VFA 含量较低,但在消化过程中 pH 值始终较低,处于酸性消化状态。

2.3 气相中的 H_2S 和 NH_3

有机物的厌氧消化是由种类繁多、关系复杂的微生物区系进行的一系列生物化学的耦联反应,沼气主要成分是 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 和 H_2 等,其中 H_2S 、 NH_3 、 H_2 和 N_2 等气体占沼气成分的 5% 左右, H_2S 和 NH_3 是沼气中气体的腐蚀性和臭气的主要来源^[11]。

试验记录消化过程中 H_2S 和 NH_3 的变化过程如图 9 和 10 所示。从图 9 中可以看出:中温消化时,TS

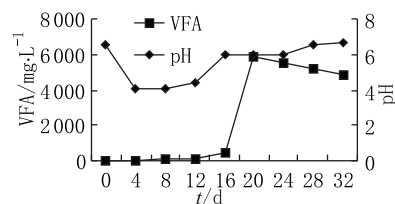


图 5 pH 与 VFA 对比曲线 (35°C; TS 20%)

Figure 5 Comparisons of pH and VFA (35°C; TS 20%)

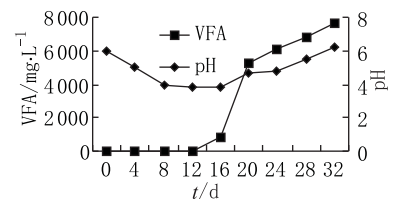


图 6 pH 与 VFA 对比曲线 (35°C; TS 30%)

Figure 6 Comparisons of pH and VFA (35°C; TS 30%)

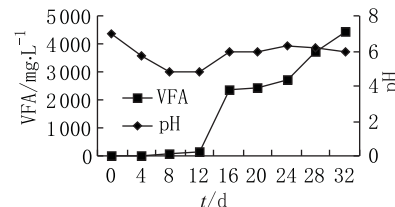


图 7 pH 与 VFA 对比曲线 (55°C; TS 35%)

Figure 7 Comparisons of pH and VFA (55°C; TS 35%)

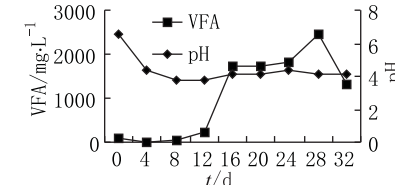


图 8 pH 与 VFA 对比曲线 (55°C; TS 40%)

Figure 8 Comparisons of pH and VFA (55°C; TS 40%)

(20%) 的 H_2S 浓度较高, 最大浓度为 $500 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, TS 为 30% 的 H_2S 浓度在消化过程中的一段时间内较高; 高温消化时, 当 TS 为 35% 时仅产生少量的 H_2S , 而 TS 为 40% 时不产生 H_2S 。在图 10 中 NH_3 的变化较 H_2S 的变化更加不规律且波动幅度大, 最低浓度为 $10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大浓度为 $200 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

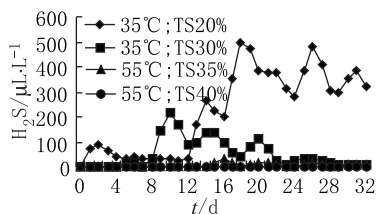


图 9 H_2S 变化曲线

Figure 9 Changes of H_2S in anaerobic digestion

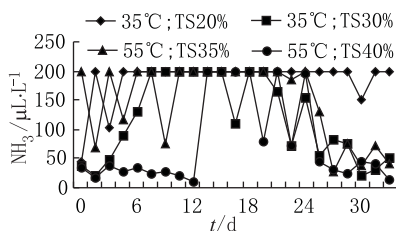


图 10 NH_3 变化曲线

Figure 10 Changes of NH_3 in anaerobic digestion

2.4 纤维素类物质的降解

易腐有机废物中的纤维素含量较高, 纤维素由葡萄糖经 β -1, 4 糖苷键联接成的大分子, 由于分子间结合非常紧密, 在碳水化合物中纤维素的生物降解性较差。在易降解碳源被降解后, 微生物开始利用纤维素作为营养物质的来源, 降解纤维素^[12]。

图 11 为消化过程中纤维素含量随时间变化曲线。从图中可以看出由于原料中纤维素含量存在较大的差异造成纤维素有不同程度的降解率。中温消化时, TS 为 20% 的消化原料中所含纤维素量较小, TS 为 30% 的消化原料中纤维素含量为 9%, 最终纤维素含量降解至 7.6%。高温消化时, 当 TS 为 35% 时降解率较大, 最终纤维素含量为 5%, 当 TS 为 40% 时原料中纤维素含量同样为 9%, 但降解幅度较小, 最终纤维素含量为 8%。

3 结论

(1) 易腐有机废物中加入剩余污泥进行混合消化处理, 高温在 TS 低于 35% 的情况下系统可以正常运行, 在 TS 增加达 40% 时出现严重酸化现象, 大部分时间内液相处于酸性状态。

(2) 液相 pH 值与 VFA 的变化不同步, 液相 COD_{Cr}

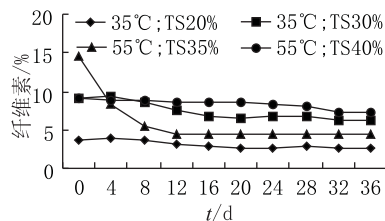


图 11 纤维素变化曲线

Figure 11 Changes of cellulose in anaerobic digestion

浓度高, 氨氮在厌氧环境下的变化不明显。

(3) H_2S 和 NH_3 的浓度都比较低, 高温消化比中温消化产生的 H_2S 要少。纤维素的降解因原料中纤维素含量不同而差异较大, 当原料中纤维素含量较高时降解率大。

参考文献:

- [1] Hamzawi N, Kennedy K J and Mclean D D. Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 38(2): 127 - 132.
- [2] Veeken A, Kalyuzhnyi S, Scharff H, Hamelers B. Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 126(12): 1076 - 1081.
- [3] Hamzawi N, Kennedy K J, Mclean D D. Technical feasibility of anaerobic co-digestion of sewage sludge and municipal solid waste[J]. *Environmental Technology*, 1998, 19(10): 993 - 1003.
- [4] Wang Z, Banks C J. Accelerated hydrolysis and acidification of municipal solid waste (MSW) in a flushing anaerobic bioreactor using treated leachate recirculation[J]. *Waste Management & Research*, 2000, 18(3): 215 - 223.
- [5] 张仁瑞. VFA 作为厌氧生物学指标的可行性研究[J]. 青岛建筑工程学院学报, 1997, 18(2): 51 - 55.
- [6] Wang J Y, Xu H L and Tay J H. A hybrid two-phase system for anaerobic digestion of food waste[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 45(12): 159 - 165.
- [7] 赵庆良, 王宝贞. 厌氧消化中的重要中间产物—有机酸[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1996, 29(5): 32 - 38.
- [8] 张光明, 王 伟. 城市垃圾厌氧消化产酸阶段研究[J]. 中国沼气, 1996, 14(2): 11 - 14.
- [9] J Mata - Alvarez. Anaerobic digestion of organic solid waste: An overview of research achievements and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74: 3 - 16.
- [10] Dinsdale R M, Premier G C, Hawkes F R, et al. Two-stage anaerobic co-digestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 72: 159 - 168.
- [11] Tuanchi Liu. Anaerobic digestion of solid substrates in an innovative two-phase plug-flow reactor (TPPFR) and a conventional single-phase continuously stirred-tank reactor[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 38(8-9): 45, 3 - 461.
- [12] Banks C J, Humphreys P N. The anaerobic treatment of a lignocelluloses substrate offering little natural pH buffering capacity[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 38(4-5): 29 - 35.