

餐厨垃圾单相厌氧消化系统酸化预警指标

彭绪亚, 贾传兴, 潘 坚, 刘国涛, 袁荣焕

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要:针对餐厨垃圾单相厌氧消化系统极易酸化、缺乏有效预警监控指标的技术瓶颈,在中温条件下利用自行设计的单相厌氧消化反应器,进行了实验室规模的启动、连续式单相厌氧消化系统运行试验,通过深入分析表征系统酸碱抵抗能力指标的变化规律,选取挥发性脂肪酸(VFA)、碳酸氢盐碱度与总碱度的比值(BA/TA)和挥发性脂肪酸总浓度与碳酸氢盐碱度的比值(VFA/BA)作为餐厨垃圾厌氧消化系统酸化抑制的指示性指标。当 $VFA/BA > 0.8$ 、 $BA/TA < 0.4$ 或 $VFA > 3\ 000$ mg/L 时,表明系统缓冲能力极小,应及时采取调控措施预防系统酸化;而当 $BA/TA \geq 0.8$ 、 $VFA/BA < 0.4$ 时系统碱度较高,可以在较高负荷下运行以提高系统的产气效率。

关键词:餐厨垃圾;厌氧消化;酸化;预警指标;碳酸氢盐碱度

中图分类号:X799.3 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2011)04-0146-05

Early-warning Indicators of Acidification in the Single-phase Anaerobic Digestion Process for Food Wastes

PENG Xu-ya, JIA Chuan-xing, PAN Jian, LIU Guo-tao, YUAN Rong-huan

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The commonly used indicators are often too slow to reflect the operating status in time. Confronted with lacking reliable early-warning indices in the single-phase anaerobic digestion for kitchen waste which is easy to decay, lab-scale experiments of start-up and continuous operation process of anaerobic digestion for kitchen waste were carried out in the single-phase anaerobic reactor which is self-designed under mesophilic conditions. Those values which reflect the capacity of acidity-basicity resistance, including the ratio of bicarbonate alkalinity to total alkalinity (BA/TA), absolute testing value of volatile fatty acid (VFA) and the ratio of total concentration for volatile fatty acid to bicarbonate alkalinity (VFA/BA), are determined to be the early-warning indices for acidification and imbalance of single-phase anaerobic digestion for kitchen waste. It is considered that, when $VFA/BA > 0.8$, $BA/TA < 0.4$ and $VFA > 3000$ mg/L, buffering capacity of the system is very poor, and the system might be out of control. Therefore, an immediately steps must be taken. While, when $BA/TA \geq 0.7 \sim 0.8$ and $VFA/BA < 0.4$, the alkalinity of system is relatively better and the process can be operated with higher organic volumetric loading, which can raise the biogas-producing efficiency and get economic benefit.

Key words: kitchen wastes; anaerobic digestion; acidification; early-warning indicators; bicarbonate

收稿日期:2010-12-11

基金项目:国家“十一·五”科技支撑计划项目(2010BAC67B01-03);重庆市科技重大专项(CSTC2008AB7135);重庆大学研究生创新团队建设项目(200909B1003)

作者简介:彭绪亚(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事固体废物污染控制与资源化技术研究,(E-mail) xypeng33@126.com。

厌氧消化是减少餐厨垃圾环境污染并回收其清洁能源的重要技术途径之一。厌氧消化过程是在多种微生物的协同作用下,分阶段、多个中间步骤有序地代谢过程;只有厌氧过程各阶段的“底物与产物”代谢平衡、有序地进行时,整个厌氧反应系统才可能稳定运行。高负荷运行的餐厨垃圾厌氧消化系统,由于水解酸化与产甲烷两阶段不能较好地匹配,极易受到抑制,引起酸化产物积累,最终导致厌氧系统失稳。但是通常情况下很难获取工艺运行状况的实时信息,目前还没有一种能够及时反映系统代谢状态、提前检测到系统的不稳定的厌氧消化系统失稳预警指标/体系。目前实际工程中通常以 pH 值、碱度、挥发性脂肪酸(VFAs)、沼气产率以及沼气成分等作为工艺运行控制的指示性参数,但这些指标对系统的酸化不能有效预警,往往系统已经出现消化障碍,上述指标才表现出稍许的波动^[1]。欧洲一些厌氧消化厂为了避免工艺的失败通常在低负荷下运行,但这样会因较低的产气率影响厌氧消化处理厂的经济效益^[2]。

目前厌氧消化系统消化障碍预警指标的研究主要关注于中间代谢产物^[3-6]、关键代谢调控物^[7-8]以及厌氧系统内生物体的变化^[9-10]3方面研究,但还没有一种公认的厌氧消化系统消化障碍的预警指标。若能找到一个或一组能够提前检测到系统的不稳定,并能直接反映系统代谢状态的指示性指标/体系,厌氧消化处理工艺则可以实时优化调整避免系统抑制的产生,在较高负荷下稳定运行。本研究针对餐厨垃圾单相厌氧消化系统极易酸化且缺乏有效预警监控指标的技术瓶颈,在中温条件下进行实验室规模的连续式单相厌氧消化系统试验,通过深入分析各监测指标的变化规律,重点探讨了餐厨

垃圾单相厌氧消化系统酸化指示性指标。

1 材料与方 法

1.1 试验装置

试验采用自制有机玻璃单相厌氧消化反应器(图1),其有效容积为20 L;顶部中心有搅拌轴插入孔,以机械液封装置隔绝空气,采用斜叶式机械搅拌器,搅拌转速50~100 r/min,频率20 min/h;温控仪控制加热循环水以维持中温条件(35~38℃);反应器的产气量由湿式气体流量计测定。

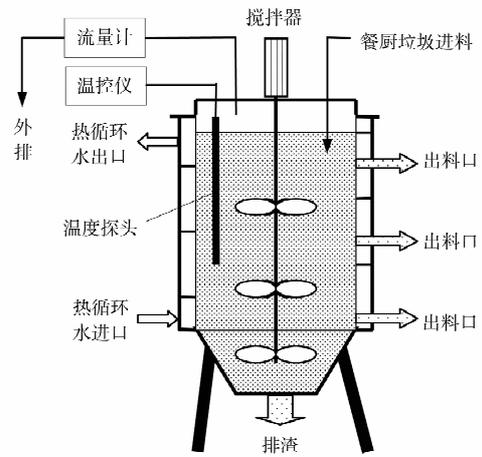


图1 试验装置

1.2 试验物料

样品取自重庆大学学生食堂及周边餐馆等,以食用残余(泔脚)类垃圾为主,并混有少量厨余垃圾。样品剔除竹筷、纸张等干扰物,破碎至粒径小于10 mm后进行均质化预处理。接种污泥取自实验室UASB反应器,接种率为80%,接种后TS≥10%。试验样品主要性质指标测试结果见表1。

表1 试验物料性质

指标	TS/%	VS/TS/%	容重/ (kg·m ⁻³)	含油率(粗脂肪)/ %(湿基)	pH 值	C/N	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)
测试平均值	12.93	92.88	1 096	17.02	3.67	15.53	245.32	64 640

1.3 试验设计

试验启动阶段采用分批式操作,启动完成后开始连续式运行,即每日连续定量加入/取出反应产物。加料过程按反应器有机容积负荷进行控制;初期以低容积负荷率添加(1.0 kgVS/(m³·d));当沼气产率及成分稳定、未出现 pH 值明显波动或挥发性脂肪酸(VFA)累积,即可按 0.5 kgVS/(m³·d)逐步增加负荷。

1.4 分析项目及方法

TS和VS:称重法;COD:HACH 替代试剂比色

法;VFA:比色法,以乙酸计;pH值:PHS-3C型pH计;碱度:滴定法;氨氮:滴定法;凯氏氮:凯式定氮法;产气量:LML-3型湿式气体流量计;气体成分:武汉四方气体分析仪GASBOARD2000^[18]。

2 结果与讨论

2.1 VFA与容积产气率、容积负荷的变化情况

VFA是厌氧消化过程的重要中间产物,不仅是非产甲烷菌产生的代谢中间产物,也是产甲烷菌利用的底物,其代谢平衡是厌氧反应器稳定运行的关

键,并能直接反映产酸和产甲烷 2 类细菌的协作关系。图 2 反映了试验过程 VFA 与容积产气率、容积负荷的变化关系。分批式启动前期和连续式运行负荷 1.0~4.0 kgVS/(m³·d)期间,VFA 基本保持在 3 000 mg/L 以下,未出现 VFA 累积现象,产气率随负荷升高而稳步增加。试验过程 VFA 及产气率共出现 2 次明显波动:第 1 次波动发生在启动试验第 10~12 d,产气率由 3.91 L/(L·d)降至 1.93 L/(L·d),VFA 由 2 394.2 mg/L 增至 3 967.1 mg/L,主要是有机负荷增加太快,餐厨垃圾在水解酸化菌的作用下快速降解为 VFA,而产甲烷菌来不及利用,造成 VFA 积累所致。第 2 次波动发生在连续式运行负荷由 4.0 kgVS/(m³·d)提高至 4.5 kgVS/(m³·d)阶段,产气率由 5.35 L/(L·d)降至 1.94 L/(L·d),VFA 由 2 391.0 mg/L 增至 5 084.25 mg/L;重新进料后,产气性能未得到有效恢复,VFA 继续累积至 9 000 mg/L 以上。可见负荷太高,产酸菌和产甲烷菌之间的有序代谢平衡被打破,极易引起系统酸化。此外,由图 2 知在连续式运行中 VFA 的变化与容积产气率存在一定负相关性,VFA 在一定程度上可以指示系统的稳定性,但也表现出了一定的不规则性如图中第 61~71 d,反应器 VFA 降低产气率也较低的现象。

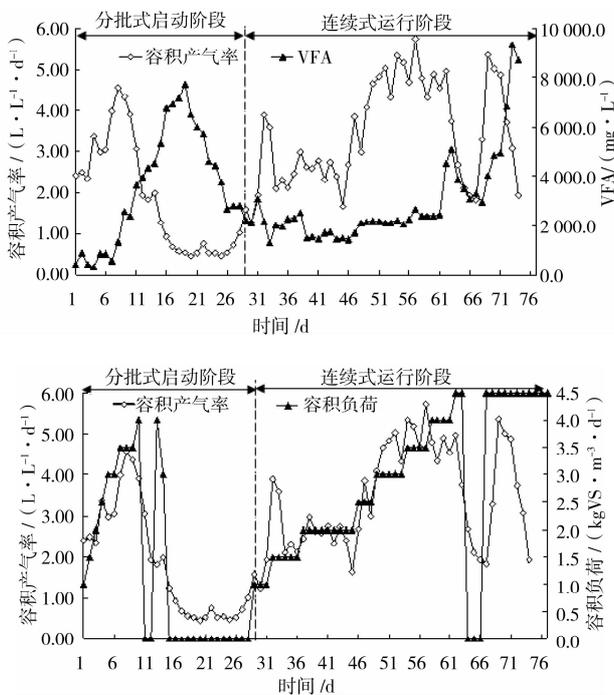


图 2 VFA 与容积产气率、容积负荷的变化关系

2.2 pH 值、碱度与 VFA 的变化情况

pH 值和碱度是评价厌氧工艺稳定性的 2 个重要参数。由于非产甲烷菌对酸碱度的适应能力强于

产甲烷菌,pH 下降产甲烷菌活性降低,而产酸菌受影响较小,产甲烷菌来不及代谢反应器内酸化产物,故而引起 VFA 的积累和 pH 值进一步降低。厌氧消化体系中的 pH 值主要受液相内酸碱平衡的影响,即与碱度及 VFA 有关。准确分析判断 VFA、碱度及 pH 值之间的关系对于厌氧系统的稳定运行具有至关重要的影响。

厌氧消化过程液相 VFA、碱度及 pH 值变化如图 3 所示。反应器启动阶段碱度随进料过程逐渐增加,总碱度(TA)和碳酸氢盐碱度(BA)分别由 2 078.6、1779.4 mgCaCO₃/L 增加至 12 587.9、8 649.8 mgCaCO₃/L;连续式运行负荷由 1.0 kgVS/(m³·d)增加至 4.0 kgVS/(m³·d)阶段,总碱度(TA)和碳酸氢盐碱度(BA)分别在 7 775.6~9 545.7 mgCaCO₃/L 和 6 237.6~8 349.0 mgCaCO₃/L 范围内变化;此时 VFA 浓度也由基本保持在 3 000 mg/L 以下。当反应器容积负荷达到 4.5 kgVS/(m³·d)后,VFA 增加使得碳酸氢盐碱度降低;而 pH 值在负荷增至 4.5 kgVS/(m³·d)前 9 d 中一直保持稳定,从第 10 d 才有降低趋势。可见,虽然厌氧消化系统酸化往往以体系 pH 值下降为基本特征,但由于厌氧消化体系的 pH 值(或酸碱平衡)是体系中 CO₂、H₂S 在气液两相间的溶解平衡、液相内的酸碱平衡及固液相间离子溶解平衡等 VFA 和碱度综合作用的宏观表现,一般环境 pH 值的变化要比 VFA 和碱度的变化滞后^[14],稳定运行的反应器一般有一定碱度的缓冲能力,有机酸开始积累时 pH 值不一定立刻变化;当 pH 值已经明显降低时,实际上反应器内部碳酸氢盐碱度已经被消耗,酸化已经发生了。pH 值对系统酸化的指示性作用较 VFA 和碱度滞后,不能对系统稳定性进行较好地指示。

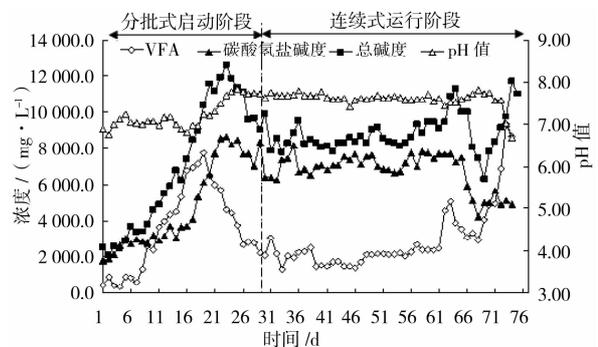


图 3 VFA、碱度及 pH 值变化

2.3 VFA/BA 和 BA/TA 判别指标的提出与验证

目前消化过程控制多局限于 pH 值、碱度、VFAs、沼气产率以及沼气成分等指标的监测,但往

往单一监控指标的有效提前预警性不足^[3]。而碳酸氢盐碱度(BA)是反应器自动控制 pH 值能力的量度,也是反应器对所产挥发性有机酸缓冲能力的一种量度。通常采用引起 pH 值降低的化合物——VFA(以 mg/L 乙酸计)和碳酸氢盐碱度(记为 BA,以 mg/LCaCO₃ 计)的比值(即 VFA/BA)作为衡量系统缓冲能力的指标^[15-17]。

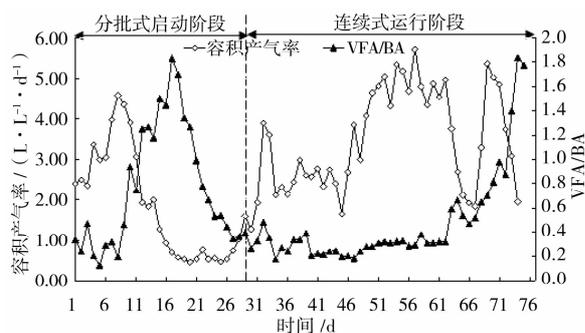


图4 VFA/BA与容积产气率的关系

VFA/BA表明了引起 pH 降低的化合物与保持碱度的化合物之间的比例。任何变化都表明酸增加了或者缓冲能力降低了,使得微生物在酸的形成和消耗之间失去了平衡,引起厌氧消化系统失稳。试验过程中 VFA/BA 与产气率如图 4 所示。由图 4 知,系统运行大部分时间缓冲能力较好,容积产气率保持在 $3.0 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 左右, $\text{VFA/BA} < 0.4$,这与餐厨垃圾中蛋白质含量较高,经各有效微生物代谢后对系统碱度的贡献较大有关。试验启动第 9~21 d 和连续式运行高负荷期间,系统 VFA/BA 分别由 0.5 和 0.3 增加至 1.8 和 1.8,表明系统碳酸氢盐碱度大部分被 VFA 消耗掉,系统抗酸化能力减少;该阶段产气率降低,试验装置出现酸化也验证了这一现象。F. Raposo 在进行向日葵油饼批式厌氧消化基质与接种率的研究时也发现 VFA/BA 低于 0.3~0.4 时,系统稳定性良好,不会出现酸化;但当 VFA/BA 大于 0.7~0.8 时,系统接近酸化^[13]。此外,与 pH 值变化相比,VFA/BA 较 pH 值变化提前 1~2 d,VFA/BA 能够较为准确地对系统酸化进行预警。由试验数据分析得:当 $\text{VFA/BA} < 0.4$ 时,厌氧消化系统具有足够的缓冲能力;当 $\text{VFA/BA} = 0.4 \sim 0.8$ 时,厌氧消化系统具备一定的缓冲能力,但缓冲能力有限;当 $\text{VFA/BA} > 0.8$ 或 VFA 测试绝对值超过 3000 mg/L 时,认为系统缓冲能力极小,挥发酸有出现累积的可能,应密切关注系统的变化并及时采取相应的控制措施避免系统性能进一步恶化。

厌氧系统中 CO₂ 通常超过其它弱酸,必须有足

够的碳酸氢盐碱度中和它,因此碳酸氢盐碱度十分重要。在中性 pH 条件下,虽然挥发酸盐也是碱度,可能是总碱度的主要组成部分,但不能中和多余挥发酸,因此中性 pH 值范围运行时,碳酸氢盐是主要的碱度。BA/TA 可以较好地反映系统内挥发酸的变化,可作为厌氧消化系统酸化的预警指标^[17]。试验过程 BA/TA 与 VFA 变化如图 5 所示。

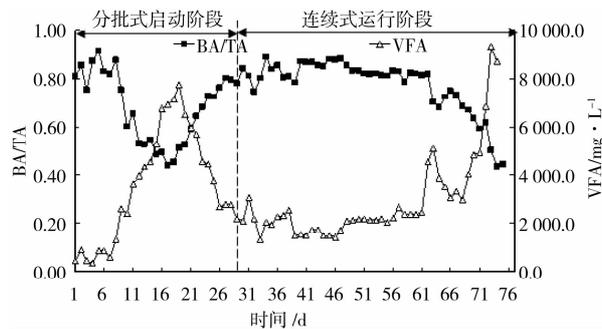


图5 BA/TA与VFA变化关系

由图 5 看出,VFA 与 BA/TA 间存在良好的负相关性。总体而言,BA/TA 基本上在 0.7 以上;表明系统能够中和多余游离 VFA 的碳酸氢盐碱度较高,VFA 浓度增加能够被忍耐的限度较大,在此限度内在 pH 降到安全阈值(一般为 6.2~6.5)之前能保持处理过程不被中断^[17]。试验过程反应器内 VFA 共出现 2 次明显波动:第 1 次波动发生在试验启动试验第 10~12 d,VFA 由 2394.2 mg/L 增至 3967.1 mg/L ,此时 BA/TA 由 0.75 降至 0.53,主要是因为 VFA 浓度的增加使得部分碳酸氢盐碱度中和部分 VFA 使得 BA 在 TA 的比例降低。第 2 次波动发生在连续式运行负荷由 $4.0 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 提高至 $4.5 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 阶段,VFA 由 2391.0 mg/L 增至 5084.25 mg/L ,BA/TA 由 0.82 降至 0.68;重新进料后,VFA 继续累积至 9000 mg/L 以上,此时 BA/TA 降至 0.44,说明由于负荷增加,系统挥发酸已经开始逐渐累积,上节分析也表明了这点。此外,与 pH 值变化相比,试验数据显示 BA/TA 可以较 pH 提前近 8~10 d 对系统酸化进行预警,这是因为只有当所有碳酸氢盐碱度被形成的 VFA 中和后,pH 值才会剧烈降低。试验中发现 VFA 有积累趋势即停止进料,才使得 BA/TA 较 pH 提前预警的时间长达 8~10 d,但在一定程度上也反映了 BA/TA 具备作为餐厨垃圾单相厌氧消化系统酸化预警指标的超前指示性。由试验数据分析得:当 $\text{BA/TA} \geq 0.7 \sim 0.8$ 时,系统碳酸氢盐碱度较高,缓冲能力较大,可以提高负荷以获取更高的容积产气率;当 $0.7 \sim 0.8 > \text{BA/TA} \geq 0.4$ 时,系统内碳酸氢盐碱度已经很

大一部分为中和 VFA 而消耗掉,系统处在“准酸化”状态,应及时采取措施提高系统碱度;当 BA/TA < 0.4 时,系统 VFA 积累严重。

综上所述,本研究提出综合选取 VFA 测试绝对值、BA/TA 和 VFA/BA 作为餐厨垃圾厌氧消化系统酸化的预警指标。

3 结论

1) 在餐厨垃圾单相厌氧消化过程中,VFA 测试绝对值、BA/TA 和 VFA/BA 对系统酸化稳定性变化反应敏感,可以作为餐厨垃圾厌氧消化系统酸化失稳的预警指标。

2) 对于餐厨垃圾单相厌氧消化,当 VFA/BA > 0.8、BA/TA < 0.4 或 VFA 测试绝对值超过 3 000 mg/L 时,认为系统缓冲能力极小,应及时采取控制措施控制系统酸化;而 VFA/BA < 0.4 和 BA/TA ≥ 0.7~0.8 时系统碱度较高,可以提高系统负荷,以保证较高的产气效率和经济效益。

参考文献:

- [1] HECHT C, GRIEHL C. Investigation of the accumulation of aromatic compounds during biogas production from kitchen waste[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 654-658.
- [2] KANOKWAN B. Online monitoring and control of the biogas process[D]. Copenhagen, Denmark: Institute of Environment & Resource Technical University of Denmark, 2006.
- [3] ANGELIDAKI I, AHRING B K. Anaerobic digestion of manure at different ammonia loads; effect of temperature [J]. *Water Research*, 1994, 28: 727-731.
- [4] AHRING B K. Perspectives for anaerobic digestion[J]. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2003, 81: 1-30.
- [5] NIELSEN H B, UELLEND AHL H, AHRING B K. Regulation and optimization of the biogas process; Propionate as a key parameter [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2007, 31: 820-830.
- [6] PULLAMMANAPPALLIL P C, CHYNOWETH D P, LYBERATOS G, et al. Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 78: 165-169.
- [7] NAKAKUBO R, MOLLER H B, NIELSEN A M, et al. Ammonia inhibition of methanogenesis and identification of process indicators during anaerobic digestion [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25 (10): 1487-1496.
- [8] HECHT C, GRIEHL C. Investigation of the accumulation of aromatic compounds during biogas production from kitchen waste[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 654-658.
- [9] 徐向阳. 污水厌氧处理系统过程 H₂ 行为及其在工艺运行控制中的应用[J]. *中国沼气*, 1990, 8(1): 1-5.
XU XIANG-YANG. Hydrogen action in the wastewater treatment process and its application[J]. *China Biogas*, 1990, 8(1): 1-5.
- [10] BJORNSSON L, MURTO M, JANTSCH T G, et al. Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion[J]. *Wat. Res.* 35(12): 2001, 2833-2840.
- [11] RAMIREZ I, STEYER J P. Modeling microbial diversity in anaerobic digestion [J]. *Water Science & Technology*, 2008, 57(2): 265-270.
- [12] CAROLINE S R, GUYLAINE T, EDWARD T, et al. Bacterial community dynamics in an anaerobic plug-flow type bioreactor treating swine manure [J]. *Water Research*, 2008, 43: 21-32.
- [13] RAPOSO F, BORJA R, MARTiN M A, et al. Influence of inoculum-substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode; Process stability and kinetic evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1/2/3): 70-77.
- [14] 刘艳玲, 任南琪, 刘敏, 等. 气相色谱法分析厌氧反应器中的挥发性脂肪酸 VFA [J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 2000, 33(6): 31-34.
LIU YAN-LING, REN NAN-QI, LIU MIN, et al. Analysis of volatile fatty acid (VFA) in anaerobic bio-reactor by gas chromatography [J]. *Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture*, 2000, 33(6): 31-34.
- [15] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 515-518.
- [16] LESLIE C P, GRADY J, GLEN T D, et al. 废水生物处理 [M]. 张锡辉, 刘勇第, 译. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2003, 391-428.
- [17] Speece R E. 工业废水的厌氧生物技术 [M]. 李亚新, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001: 194-225.
- [18] 潘坚. 单相厌氧反应器处理餐厨垃圾试验研究 [D]. 重庆: 重庆大学城市建设与环境工程学院, 2008.