

文章编号:1000-582X(2007)05-0023-04

痕量金属对农贸市场废弃物厌氧消化的影响

谢金连,徐龙君,吴江,农丽薇,鲜学福

(重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室,重庆 400030)

摘要:在完全混合工艺条件下对农贸市场的固体废弃物进行厌氧消化,分析消化过程中 pH 值、VFA(挥发性脂肪酸)、COD(化学需氧量)和产气量等随时间的变化情况,研究不同投加量的痕量金属 Fe、Co、Ni 对农贸市场固体废弃物厌氧消化的促进作用。结果表明,在投加痕量金属离子以后,农贸市场固体废弃物厌氧消化的气体产量提高了 11.2%~25.4%,甲烷含量从 52% 提高到 57.5%,COD 的去除率从 33.8% 提高到 44.1%。其中,Fe、Co、Ni 的最佳投加量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。这对运用到城市有机垃圾处理的过程中有着重要的意义。

关键词:农贸市场固体废弃物;痕量金属;完全混合厌氧消化

中图分类号:X705

文献标志码:A

近年来,厌氧消化作为一种比较理想的垃圾处理方法,得到了广泛的应用。但是,固体有机物的厌氧消化是一个非常复杂的生物化学过程,受到多种因素的制约。在以往的厌氧生物处理问题上,人们多关注温度、pH 值、C/N 比值等问题,而忽略了其它无机营养的需要。事实上,一些微量元素如:Fe、Co、Ni、Zn、Cu、Mn、Mo、Se 等,对提高厌氧生物处理效率有相当重要的作用。

甲烷菌无机营养需要研究的前驱和奠基者 Speece 等指出,微量金属元素特别是 Fe、Co、Ni 的加入能使废水处理厌氧反应器内甲烷菌的优势菌种发生变化,从而提高乙酸利用率,并对毒性物质产生拮抗作用^[1]。近年来的研究表明,向厌氧生物反应器中投加 Fe、Co、Ni 等微量金属元素,可以大幅度地提高甲烷产率和反应器的处理效率^[2]。但是在这方面各国学者得到的结论也不尽一致,而且大多研究是以废水或合成废水作为研究对象,本文以城市农贸市场固体废弃物为研究对象,在完全混合工艺条件下进行厌氧消化,全面分析消化过程的 pH 值、VFA、COD 和产气量等随时间的变化情况,研究不同配比的 Fe、Co、Ni 痕量金属对其厌氧消化过程的影响。这对了解加入不同量的痕量金属后对有机垃圾厌氧消化的促进机理以及将其运用到城市有机垃圾处理的实践上有着重要的意义。

1 研究方法

1.1 实验材料、方法及装置

实验材料:本实验发酵材料为从重庆大学附近农贸市场收集来的固体废弃物,并切碎加工成为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的小块,接种物为培养驯化后的活性污泥。

实验方法:实验分为 4 组进行,取消化材料各 2 500 g; B、C、D 3 组分别按表 1 所示投加痕量金属; A 组作为空白对照。各组按公式:进料 TS = 消化干物质质量 / (总质量 + 加水量) 将进料 TS 调至 10%。将各组 C/N 调节至 25:1,然后在 35 °C 恒温条件下进行完全混合厌氧消化,消化时间为 30 d。

消化装置:以 10 L 玻璃容器为消化罐,加料密封后,置于恒温水浴中;另用 20 L 玻璃容器作为集气装置,装满饱和食盐水。水浴箱为玻璃制成,采用节点加热棒进行加热,使发酵罐内温度保持在 $(35 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 。

表 1 痕量金属添加量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)

实验组序	A	B	C	D	化合物形态
Fe ²⁺	0	0.5	1.0	2.0	FeCl ₂ · 4H ₂ O
Co ²⁺	0	0.1	0.1	0.2	CoCl ₂ · 6H ₂ O
Ni ²⁺	0	0.1	0.2	0.4	NiCl ₂ · 6H ₂ O

收稿日期:2007-02-10。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50478066)。

作者简介:谢金连(1982-),女,重庆大学硕士研究生,主要研究方向为固体废弃物的处理处置。徐龙君(联系人),男,教授,博士生导师,主要研究方向为环境安全(E-mail)xu_longjun@sohu.com。

1.2 分析方法

实验的主要分析项目如下:

TS(总固体):使用烘箱以 105 ~ 110 °C 的温度,烘干 2 h 至恒重后测定。VS(挥发性固体):将烘干后的物料用马富炉以 600 °C 灼烧 1 h,前后质量差值即为 VS。TN(总氮):采用凯氏定氮法进行测定。TC(总有机碳):总有机碳为挥发性固体质量的 0.47 倍^[3]。pH 值:采用 pH 计进行测定。VFA:采用蒸馏法进行测定^[4]。COD:采用重铬酸钾法进行测定。气体成分:气相色谱法。

2 结果

2.1 pH 值随时间的变化

图 1(a)描述了各组实验中 pH 值随时间的变化。从图 1(a)可以看出,各组实验 pH 值的变化表现出不同的特征。A、B、C、D 4 组实验开始后 pH 值不断降低,A 组在进行到第 16 天时,达到最低值 5.2,随后开始缓慢回升;B 组,C 组和 D 组实验均在第 12 天达到其最低 pH 值 5.4,5.3 和 5.3,随后开始回升,且 B、C、D 组回升很快。从图中可以看出,在进行实验前 11 d,A、B、C、D 4 组的 pH 变化的差距不明显,但是在 14 d 后,A 组实验的 pH 值变化较为平缓,消化系统有非常明显的酸积累现象。而其他 3 组的变化却很明显,回升亦很快,最终稳定在 7 左右。

2.2 VFA 随时间的变化

图 1(b)描述了各组实验的 VFA 随时间的变化。从图中可以看出,各组实验的 VFA 均在达到一个峰值后逐渐降低,但由于痕量金属投加量的不同,VFA 达到峰值的时间和峰值大小各有不同。A 组实验在第 18 天达到峰值 6 985 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;B 组在第 14 天到达峰值 6 942 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,C 组在第 14 天达到峰值 6 957 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而 D 组亦在第 14 天才达到峰值 7 012 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可以看出 B、C、D 3 组达到峰值的时间比 A 组要早,并且峰值均比 D 组低。达到峰值后,B、C、D 3 组 VFA 含量开始迅速降低,在实验进行到 24 d 以后降幅减缓;A 组的 VFA 含量则缓慢降低,最终稳定在 5 728 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 COD 随时间的变化

图 1(c)描述了各组 COD 随时间的变化。从图中可以看出,A、B、C、D 4 组实验的进料 COD 相差均不大。实验开始后,各组 COD 均有不同程度的升高,在达到峰值以后,各组 COD 开始下降,B、C、D 3 组的降幅较大,尤其以 C、D 2 组最为明显;A 组 COD 的变化相对比较平缓。

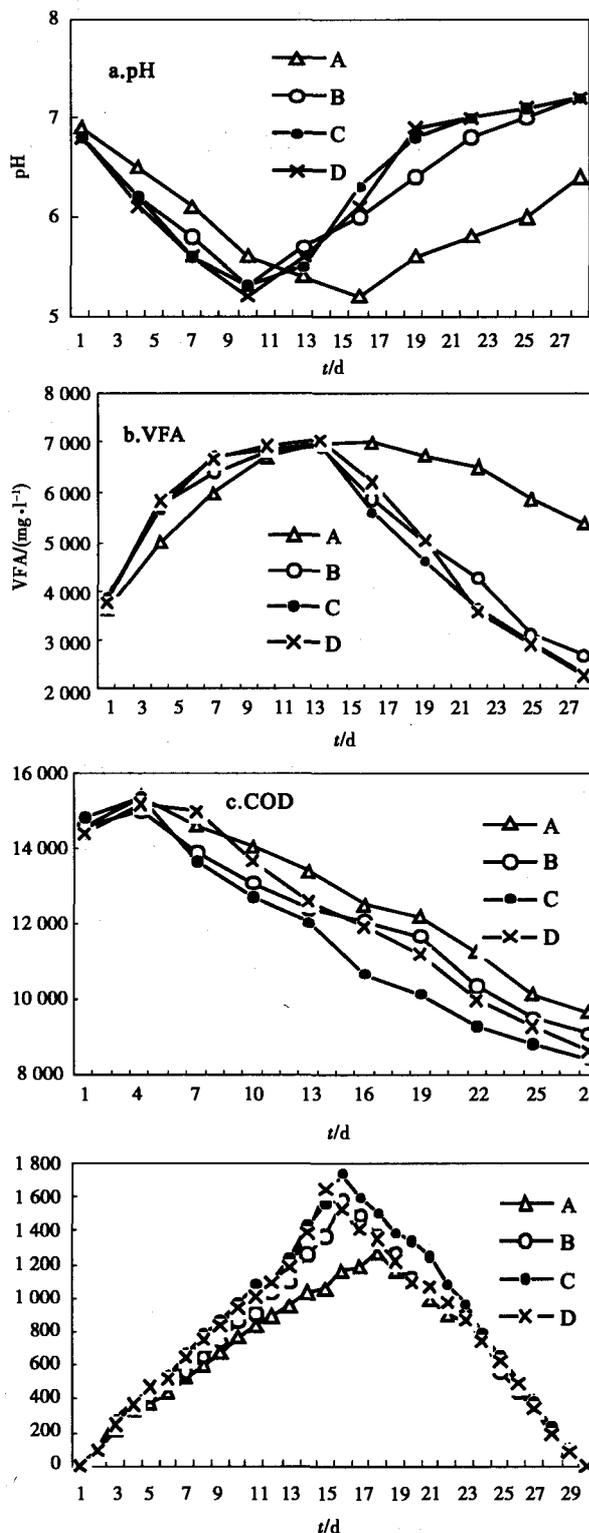


图 1 pH、VFA、COD、日产气量随时间的变化曲线

2.4 产气量随时间的变化

图 1(d)描述了各组日产气量随时间的变化。从图中可以看出,各组实验的日产气过程均出现了峰值,随后逐渐波动减小。A 组的日产气量在第 18 天达到峰值 1 270 mL;B、C、D 3 组的峰值出现较早,分别为第

16和15天。从图中可以看出,在第12天之前四组的变化很缓慢,且差异不大;但在随后的10d里,由于B、C、D三组加了痕量金属,其产速率和总产气量都要明显高于未加入痕量金属的A组,其中C、D组最为明显。

2.5 厌氧消化结果

表2列出了各组实验厌氧消化的结果。从表2中可以看出,投加Fe、Co、Ni等痕量激活剂使固体有机物厌氧消化的气体产量提高了11.2%~25.4%,甲烷含量从52%提高到57.5%,COD的去除率从33.8%提高到43.1%。达到了较为理想的产气效果,提高了有机物的转化率,抑制了消化过程的有机酸积累。同时还缩短了停留时间,有利于减小消化反应器的体积。研究结果说明,在农贸市场有机垃圾厌氧消化过程中,Fe、Co、Ni等痕量激活剂对产甲烷菌群具有较强的激活作用,提高了厌氧消化的效率和稳定性,提高了厌氧消化过程的能量利用水平。但是从表中也可以看出,C组和D组加入不同配比的Fe、Co、Ni痕量金属后,差异并不是很大。

表2 厌氧消化结果

实验组序	COD去除率	VS去除率	甲烷含量	日均产气量/(mL·d ⁻¹)	总产气量/mL
A	33.8%	50.2%	52.1%	714.3	20 000
B	37.9%	53.8%	54.5%	790.7	22 140
C	43.1%	56.5%	57.5%	894.6	25 050
D	41.3%	55.8%	57.3%	863.6	24 180

3 讨论

3.1 pH值

从图1(a)的实验结果可以看出,A、B、C、D4组实验刚开始的10d里pH值均在下降,而后A组的回升很慢,但是其他三组却很快得到回升,存在较为明显的上升阶段。这是由于Fe、Co、Ni等痕量激活剂为产甲烷菌提供了本身必需的无机营养,使产甲烷菌处于最佳状态,且对产甲烷菌群具有较强的激活作用,提高了厌氧消化的效率和稳定性,抑制了消化过程中的有机酸积累,进而导致消化系统pH值迅速下降^[1]。其中,C、D2组由于痕量金属的用量较大,酸化现象不是很明显,而pH达到最低值后的回升过程也较其他组要快。

3.2 VFA

跟pH值的现象相似,开始的14d里各组的VFA均在缓慢回升,差异不大,在后期,A组的VFA并没有明显的下降趋势,但是其他三组的VFA却有非常明显

的下降趋势,这是因为在开始的液化与产酸阶段痕量激活剂对水解酸化菌群基本上没有激活作用,但它对产甲烷阶段的激活作用很明显,大大提高了VFA转化为甲烷的速率,使VFA稳定在一个较为合理的水平。同时,这也是导致系统pH值升高的原因。

3.3 COD

从实验结果可知,A、B、C、D4组的进料COD都差不多。反应初期,各组的COD值都有不同程度的提高。这是因为初期可溶性有机物的生成速度大于它被甲烷菌利用而生成气体的速度造成的。从表2可知,C、D两组的COD去除率最高且十分接近;A组COD去除率最低。这是因为Fe、Co、Ni等痕量激活剂使甲烷菌的优势菌种发生了转移,从索氏甲烷丝状菌(Methanotrix)占优势变为巴氏甲烷八叠球菌占优势,其特点是乙酸利用率高并且世代时间短,如营养足够,控制得当的话,大约2~3周优势菌种发生转变。可使乙酸的利用率提高了3~5倍,从而使更多的COD转化为有机酸^[5],使得B、C、D3组的COD降低比A组快,特别是C、D两组最为明显。

3.4 产气量和甲烷含量

从实验结果可知,加入Fe、Co、Ni等痕量激活剂的消化罐,厌氧消化的产气量和甲烷含量都明显高于未加入激活剂的A组。这是因为Fe、Co、Ni的加入,一方面,补充了产甲烷菌的营养需要。厌氧消化过程中各种甲烷菌均各自有独特的营养需求,Ni是细菌尿素酶的重要成分,Whitman和Wolfe发现^[6],F₄₃₀是第一种包含Ni的低分子量的生物物质,缺乏任何一种营养均会严重影响其活性,从而影响整个厌氧处理过程。Diekert等人发现Ni是F₄₃₀的必要成分^[7]。Scherer和Sahtm报道M. barkeri最佳生产需要Ni的存在^[8]。Takashima和Speece报道^[5],微量元素元素Fe、Co、Ni的氯化物直接加入反应器内,乙酸的利用率每天可高达30 kg·m⁻³,另外,对于厌氧微生物,Fe是微生物体内细胞色素、细胞色素氧化酶的主要成份;Fe还是胞内氧化还原反应电子传递体系中一种必不可少的电子载体。Fe的缺乏将导致厌氧微生物生长速度变缓,废水中有机物的分解变慢^[9]。且痕量金属元素使甲烷菌的优势菌种发生了转移,提高了乙酸的利用率,从而增加了甲烷产量;另一方面,微量元素元素对毒性物质有拮抗作用,而厌氧处理中甲烷菌对毒性物质往往较发酵菌更为敏感,且利用乙酸盐的甲烷菌较利用H₂/CO₂的甲烷菌更易受毒性物质抑制^[10]。从表2可以看出,C组和D组的产气量相当,只是D组的进水COD最低故其产量要稍微比C组的略低,但应该注意到,当痕量金属的量加到

一定程度时,产气量不再随着 Fe、Co、Ni 的增加而升高,这主要是因为所加的量已能满足产甲烷菌的营养需要,再加也就不能使产气量升高。

4 结 论

1)结果表明,在投加痕量金属离子以后,农贸市场固体废弃物厌氧消化的气体产量提高了 11.2% ~ 25.4%,甲烷含量从 52% 提高到 57.5%,COD 的去除率从 33.8% 提高到 44.1%。

2)由于 Fe、Co、Ni 的激活作用,加速了 VFA 向甲烷的转化,有效的抑制了系统的酸化,使得有机酸的生成速度小于其被利用而生成甲烷的速度,造成厌氧消化反应的后期存在一个明显的上升阶段。

3)农贸市场固体废弃物厌氧消化过程中 Fe、Co、Ni 等痕量激活剂的投加量将影响激活作用的大小,这一点在有机废水厌氧处理中的得到了证明^[11]。随着 Fe、Co、Ni 溶液浓度的增大,气体产量和甲烷含量随之提高。但也并不是浓度越大越好。采用浓度 Fe、Co、Ni 分别为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 的物料,其厌氧消化的气体产量跟浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 的差不多。考虑到经济因素,综合考虑,Fe、Co、Ni 的最佳投加量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] SPEECE R E. Anaerobic Digestion of Biomass [M]. USA: Elsevier Applied Science Pub, 1987.

- [2] 李亚新. 厌氧消化过程中甲烷菌的无机营养需求[J]. 中国沼气, 1996, 14(1): 1-5.
- [3] 乔玮, 曾光明, 袁兴中, 等. 易腐有机废物与剩余污泥混和厌氧消化处理[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 607-610.
- [4] 美国公共卫生协会. 水和废水标准检验法(第十五版)[M]. 宋仁元译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- [5] TAKASHIMA M, SPEECE R E. Mineral nutrient requirement for high-rate methane fermentation of acetate at low SRT1 [J]. WPCF, 1989 (61): 1646-1650.
- [6] WHITMAN W B, WOLFE R S. Presence of nickel in factor F_{430} from Methanobacterium bryant [J]. Biochem Biophys Res Commun, 1982 (92): 1196-1201.
- [7] DIEKER G, JAENCHEN R, THAUER R K. Biosynthetic evidence for nickel therapy role structure of factor F_{430} from Methanobacterium thermo autotrophicum [J]. ArchMicrobio, 1980 (124): 103-106.
- [8] SCHERER PAND SAHM H. Effect of trace elements and vitamins on the growth of Methanosarcina barkeri [J]. Acta Biotechnologica, 1981(1): 57-65.
- [9] 陈才键, 韩正昌. PTA 废水厌氧消化的微量元素需求 [J]. 化工给排水设计, 1998(4): 19-22.
- [10] SPEECE R E, TOXICITY RESPONSE [C]. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters [M]. Nashville, USA: Archae Press, 1996.
- [11] LI YAXIN, SPEECE R E. Stimulation effect of trace metals on anaerobic digestion of high sodium content substrate [J]. Water Treatment, 1995, 10(2): 145-154.

Effect of Trace Metals on Anaerobic Digestion of Solid Waste from Farming Trade Market

XIE Jin-lian, XU Long-jun, WU Jiang, NONG Li-wei, XIAN Xue-Fu

(Key Laboratory For the Exploitation of South-West Resources and Environmental Disaster Control Engineering Under the State Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The changes of the pH value, the VFA (volatile fatty acid), the COD (Chemical Oxygen Demand) and the biogas yield are analyzed under the complete mix anaerobic digestion conditions. The different supplement dosage of trace metals Fe, Co, Ni on the improvement of the anaerobic digestion of Solid Waste from farming trade market is studied. A supplement dosage of trace metals to the anaerobic system can increase the biogas yield by 11.2% ~ 25.4%, increase the methane content from 52% to 57.5% and improve the COD removal rate from 33.8% to 44.6%. The optimum supplement dosage of Fe, Co, Ni in the reactor is $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively. It is significative for the practise of the disposal on city organic waste.

Key words: solid waste of farming trade market; trace metals; complete mix anaerobic digestion

(编辑 张小强)