

物。生活垃圾厌氧降解规律可以用三阶段理论

城兴贸玉米开发有限公司生产。脂肪粉: 脂肪(干基) $\geq 92\%$, 石家庄犇牛饲料有限公司生产。纤维素粉: 微晶纤维素, 北京市试剂公司生产。

1.2 试验方法

试验采用 250 mL 盐水瓶模拟厌氧反应器, 将 50 g 原料放入瓶中, 按照干基比 100:5 加入接种物厌氧污泥, 用去离子水调整含水率为 60%。为保证反应器内为厌氧环境, 之后冲入氮气 2 min, 置换瓶内空气, 用橡皮塞密封, 最后分别放入 30°C 恒温水浴锅中培养(HH.S1-Ni, 北京长安科学仪器厂)。

用倒置量桶排饱和和氯化钠溶液法收集气体, 每天监测产气量; 每 3 d 采集一次气体样品, 用红外气体分析仪(GXH-3010D)测定 CH_4 和 CO_2 含量。

为排除接种物本身降解产气的影响, 该试验设置对照试验(只含接种物), 用来测定接种物的产气量, 物料试验产气量减去对照试验产气量为最终试验结果。另外, 每种单物质试验设置两组重复试验, 试验结果采用平均值。

2 试验结果与分析

2.1 不同组分垃圾的厌氧累积产气量

有机可降解物质中主要成分有纤维素、淀粉、蛋白质和脂肪。Barlaz^[1]发现, 在厌氧填埋过程中, 纤维素是最主要的可降解物质, 占垃圾干重的 50%, 其中 71% 的纤维素在填埋场中最终降解。图 1 描述了 4 种单组分垃圾的厌氧降解产气量 Q_s , 可以看出, 产气量最大的是纤维素物料, 试验结束时, 纤维素物料累积产气量达到 $150.8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其他 3 种物料的累积产气量都停留在较低的水平上, 淀粉 $22.1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 蛋白质 $11.8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 脂肪 $8.1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

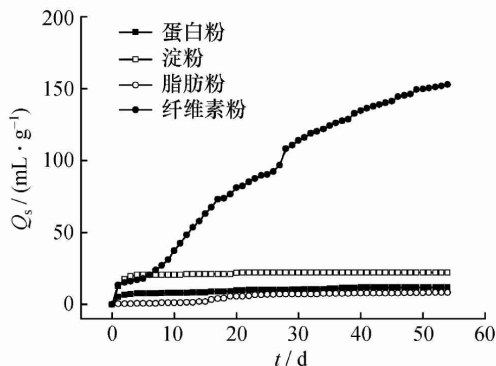


图 1 单组分垃圾厌氧降解产气量

2.2 不同组分垃圾的厌氧累积产 CH_4 量

针对某些单组分物料产 CH_4 量的研究曾经有所报道。纤维素被认为是 CH_4 产量的主要贡献者,

Barlaz^[1]认为有 91% 的 CH_4 是由纤维素降解而来的。蛋白质在微生物作用下转化为肽和氨基酸, 其中一部分氨基酸转化为硫醇、胺、氨有机酸, 另一方面多肽、氨基酸和氨通过微生物的合成作用, 重新转变为新细胞的蛋白质。Barlaz^[1]认为蛋白质的降解对 CH_4 产量的贡献不超过 8%。并且粗蛋白质含量变化不大, 填埋 18 a 以后垃圾粗蛋白质含量仅下降 2.33%^[8]。脂肪是甘油和高级脂肪酸形成的脂, 其对产 CH_4 的贡献比较小。

图 2 反映了不同组分垃圾的厌氧累积产 CH_4 量。由图 2 可知, 只有纤维素物料的产 CH_4 量有明显上升, 最终累积产量达到 $40.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 其他 3 种物料的产 CH_4 量非常低。

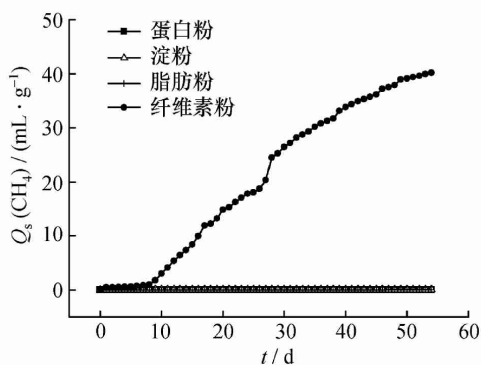


图 2 单组分垃圾厌氧降解产 CH_4 量

2.3 不同组分垃圾的厌氧累积产 CO_2 量

不同组分垃圾的厌氧累积产 CO_2 量如图 3 所示。累积产 CO_2 曲线与累积产气曲线趋势一致, 最终累积值分别为: 纤维素 $78.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 淀粉 $8.8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 蛋白质 $5.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 脂肪 $0.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

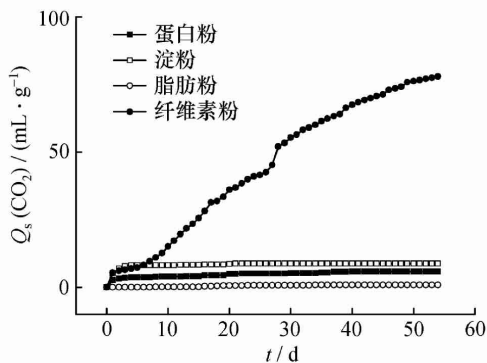


图 3 单组分垃圾厌氧降解产 CO_2 量

3 动力学模型建立

有机垃圾厌氧降解产气的主要成分是 CH_4 和 CO_2 , 碳的转化过程是贯穿始终的; 因此, 在研究产气动力学模型时, 可以抓住碳元素的转化过程, CH_4

和CO₂作为厌氧降解过程的最终物质, 根据碳链的转化, 可以得出理论上CH₄和CO₂的转化速率。

3.1 动力学模型的假设

1) 在厌氧反应器内, 均匀分布着固体垃圾、水分、气体和微生物, 有机物以固体形式和溶解状态存在着。

2) 碳的形式包括以下8种形式: 固态碳、液态碳、产酸菌碳、产CH₄菌I碳、产CH₄菌II碳、乙酸碳、CO₂碳、CH₄碳。其浓度分别用下列符号表示: ρ_s、ρ_L、ρ_{XA}、ρ_{XM₁}、ρ_{XM₂}、ρ_{Ac}、ρ_{CO₂}和ρ_{CH₄}。

3) 由固态碳转化为液态碳的水解反应遵从一级反应规律, 即

$$-\frac{d\rho_s}{dt} = K_h \rho_s.$$

式中: t 为时间, K_h 为水解常数。

4) 微生物的衰减过程遵循一级反应过程, 即

$$-\frac{d\rho_x}{dt} = K_d \rho_x.$$

式中: t 为时间, K_d 为衰减速率常数。

3.2 纤维素厌氧降解过程中碳元素的转化

根据上述假设, 降解过程中碳的存在形式有8种, 根据厌氧降解原理, 可以得到8种碳元素的存在形式的转化过程: 固态有机碳水解后, 液态碳在产酸菌的作用下, 代谢为CO₂和乙酸。乙酸在I型产CH₄菌的作用下转化为CH₄和CO₂。CO₂在II型产CH₄菌的作用下转化为CH₄。

3.3 纤维素厌氧降解产气动力学公式的推导

1) Monod 方程。

微生物增长速度方程,

$$\frac{d\rho_x}{dt} = \mu_{\max} \frac{\rho_s}{K_s + \rho_s} \rho_x. \tag{1}$$

式中: ρ_s 为限制微生物增长的底物浓度(g/L); μ为微生物的比增长速度(d⁻¹); μ_{max}为有机基质最大比降解速率(d⁻¹); ρ_x 为微生物浓度(g/L); K_s 为饱和常数, 又称半速率常数(g/L)。

2) 方程推导。

根据Monod方程(1)和物料衡算关系式, 对8种形态碳的动力学方程进行推导如下:

$$-\frac{d\rho_{si}}{dt} = K_{hi} \rho_{si}, \tag{2}$$

$$\frac{d\rho_{Li}}{dt} = K_{hi} \cdot \rho_{si} - \frac{\mu_{Ai}}{Y_{Ai}} \frac{\rho_{Li}}{K_{SAi} + \rho_{Li}} \rho_{XAi}, \tag{3}$$

$$\frac{d\rho_{XAi}}{dt} = \left(\mu_{Ai} \frac{\rho_{Li}}{K_{SAi} + \rho_{Li}} - K_{dAi} \right) \rho_{XAi} \tag{4}$$

$$\frac{d\rho_{XM1i}}{dt} = \left\{ \mu_{Mi} \frac{\rho_{ACi}}{K_{SM1i} + \rho_{ACi}} - K_{dM1i} \right\} \rho_{XM1i}, \tag{5}$$

$$\frac{d\rho_{XM2i}}{dt} = \left\{ \mu_{Mi} \frac{\rho_{CO2i}}{K_{SM2i} + \rho_{CO2i}} - K_{dM2i} \right\} \rho_{XM2i}, \tag{6}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{AG}}{dt} = & Y_{ACi} \left[\frac{\mu_{Ai}}{Y_{Ai}} \frac{\rho_{Li}}{K_{SAi} + \rho_{Li}} - \left(\mu_{Ai} \frac{\rho_{Li}}{K_{SAi} + \rho_{Li}} - K_{dAi} \right) \right] \rho_{XAi} - \\ & \frac{\mu_{M1i}}{Y_{M1i}} \frac{\rho_{AG}}{K_{SM1i} + \rho_{AG}} \rho_{XM1i} = \\ & Y_{ACi} \left[\frac{1 - Y_{Ai}}{Y_{Ai}} \mu_{Ai} \frac{\rho_{Li}}{K_{SAi} + \rho_{Li}} + K_{dAi} \right] \rho_{XAi} - \\ & \frac{\mu_{M1i}}{Y_{M1i}} \frac{\rho_{ACi}}{K_{SM1i} + \rho_{ACi}} \rho_{XM1i}, \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{CO2i}}{dt} = & Y_{CO2i} \left\{ \frac{1 - Y_{M1i}}{Y_{M1i}} \mu_{M1i} \frac{\rho_{ACi}}{K_{SM1i} + \rho_{ACi}} + K_{dM1i} \right\} \rho_{XM1i} + \\ & (1 - Y_{ACi}) \left\{ \frac{1 - Y_{Ai}}{Y_{Ai}} \mu_{Ai} \frac{\rho_{Li}}{K_{SAi} + \rho_{Li}} + K_{dAi} \right\} \rho_{XAi} - \\ & \frac{\mu_{M2i}}{Y_{M2i}} \frac{\rho_{CO2i}}{K_{SM2i} + \rho_{CO2i}} \rho_{XM2i}, \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{CH4i}}{dt} = & (1 - Y_{CO2i}) \cdot \\ & \left\{ \frac{1 - Y_{M1i}}{Y_{M1i}} \mu_{M1i} \frac{\rho_{ACi}}{K_{SM1i} + \rho_{ACi}} + K_{dM1i} \right\} \rho_{XM1i} + \\ & Y_{CH4i} \left\{ \frac{1 - Y_{M2i}}{Y_{M2i}} \mu_{M2i} \frac{\rho_{CO2i}}{K_{SM2i} + \rho_{CO2i}} + K_{dM2i} \right\} \rho_{XM2i}. \end{aligned} \tag{9}$$

式中: i 为单组分垃圾种类; K_h 为纤维素的水解速率; Y_A 为单位质量的液态碳形成产酸菌碳的质量; μ_A 为产CH₄菌的最大比增长速率; K_{SA} 为产酸菌的半速率常数; K_{dA} 为产酸菌的衰减速率常数; Y_{M1} 为单位质量乙酸形成I型产CH₄菌的质量; μ_{M1} 为产CH₄菌I的最大比增长速率; K_{SM1} 为产CH₄菌I的半速率常数; K_{dM1} 为产CH₄菌I的衰减速率常数; Y_{M2} 为单位质量乙酸形成产CH₄菌II的质量; μ_{M2} 为产CH₄菌II的最大比增长速率; K_{SM2} 为产CH₄菌II的半速率常数; K_{dM2} 为产CH₄菌II的衰减速率常数; Y_{AC} 为乙酸碳的产率系数; Y_{CO_2} 为CO₂的产率系数; Y_{CH_4} 为以CO₂为基质的产CH₄反应中CH₄的产率系数。

式(2) — (9) 给出了单组分垃圾厌氧降解这一复杂系统的较为简单的描述。

3) 模型计算和参数估计。

用 Matlab 编写程序, 将未知参数用随机数带
入, 通过 4 阶 Runge-Kutta 方法, 计算出 CH₄ 和 CO₂

的碳浓度。利用 4 种单组分垃圾厌氧降解试验产生 CH₄ 和 CO₂ 的碳浓度(产生气体质量除以混合物体积) 数据与模拟值进行方差计算, 当方差均小于 0.0005 时, 得到 4 种单物质厌氧降解动力学模型优化参数见表 1。

表1 参数优化值

物质	Y_A	Y_{M1}	Y_{M2}	Y_{AC}	Y_{CO_2}	Y_{CH_4}	$\frac{K_h}{d^{-1}}$	$\frac{K_{SA}}{g \cdot mL^{-1}}$
蛋白质	0.1963	0.1171	0.0734	0.1903	1.0021	0.3808	0.0010	0.0581
淀粉	0.0932	0.6515	0.0106	0.0339	0.1558	0.8627	0.0001	0.0104
脂肪	0.2511	0.7960	0.0957	0.1358	1.0002	1.0301	0.0001	0.0958
纤维素	0.0936	0.6841	0.0119	0.1510	0.1607	0.7439	0.0017	0.0215
物质	$\frac{K_{dA}}{d^{-1}}$	$\frac{K_{SM1}}{g \cdot mL^{-1}}$	$\frac{K_{dM1}}{d^{-1}}$	$\frac{K_{SM2}}{g \cdot mL^{-1}}$	$\frac{K_{dM2}}{d^{-1}}$	$\frac{\mu_A}{d^{-1}}$	$\frac{\mu_{M1}}{d^{-1}}$	$\frac{\mu_{M2}}{d^{-1}}$
蛋白质	0.0777	0.9702	0.0718	0.2074	0.0051	0.2545	0.3112	0.4244
淀粉	0.0989	0.8306	0.0793	0.9130	0.0021	0.2428	0.7464	0.2264
脂肪	0.0314	0.2538	0.0310	0.5768	0.0036	0.4969	0.1888	0.4999
纤维素	0.0353	0.2789	0.0949	0.8906	0.0084	1.1586	0.9607	0.6432

4) 模型验证。

为了验证垃圾降解动力学模型的可靠性, 本研究对等比例的混合物料的降解产气特性进行了试验研究, 物料组成为: 蛋白质、淀粉、脂肪和纤维素各 12.5 g, 试验方法如 1.2 所述, 结果见图 4。可以看出, CH₄ 和 CO₂ 产生量的试验监测值和模型计算值基本吻合, 证明了该模型的可靠性。

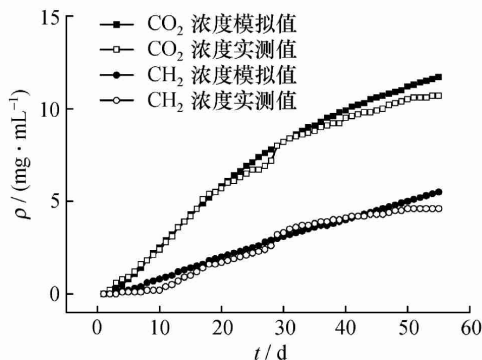


图4 混合物料厌氧产气监测值与模拟值关系图

4 结 论

1) 通过单组分垃圾厌氧产气试验研究, 揭示了单组分垃圾的厌氧降解规律, 为建立垃圾降解动力学模型奠定了理论基础。

2) 根据 Monod 方程和物料平衡方程, 建立了垃圾降解动力学模型, 利用单组分垃圾降解试验数据确定模型参数, 最终通过混和垃圾降解试验数据验证了模型的可靠性。

参考文献 (References)

[1] Barlaz M A. Mass-balance analysis of anaerobically decomposed refuse [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1989, **6**: 1088-1101.

[2] Ham R K, Bookter T J. Chemical characterization of refuse kills landfill refuse and extracts [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1993, **119**(6): 1176-1195.

[3] Ranade D R. Mixed biological aspects of anaerobic digestion [J]. *J Water Environ Res*, 1988, **67**: 52-58.

[4] Bookter T J, Ham R K. Stabilization of solid waste in landfills [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1982, **108**: 1089-1100.

[5] Brummeler E T, Horbach C J, Koster I W. Dry anaerobic batch digestion of the organic fraction of municipal solid waste [J]. *J Chem Tech and Biotechnology*, 1991, **50**: 191-209.

[6] Borzacconi L, Lopez V, Anido C. Hydrolysis constant and VFA inhibition in acidogenic phase of MSW anaerobic degradation [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **36**(6-7): 79-84.

[7] Barlaz M A, Ham R K, Schaefer D M. Mass balance analysis of anaerobically decomposed refuse [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1989, **115**(6): 1088-1102.

[8] Vieitez E R, Mosquera J, Ghosh S. Kinetics of accelerated solid state fermentation of organic rich municipal solid waste [J]. *Water Science and Technology*, 2000, **41**(3): 231-238.

[9] Christensen T H. Landfill of Waste: Biogas [M]. London: E & FN Spon, 1996.

[10] Schumacher M M. Landfill Methane Recovery [M]. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1983.

[11] El-fadel M, Findikakis A N. A numerical model for methane production in managed sanitary landfills [J]. *Waste Management & Research*, 1989, **7**: 31-42.