

生物炭对餐厨垃圾厌氧消化的影响

王粟¹, 裴占江¹, 史风梅¹, 高亚冰¹, 刘晓焯², 刘杰^{1*}

(1. 黑龙江省农业科学院农村能源研究所, 黑龙江哈尔滨 150086; 2. 黑龙江省八一农垦大学农学院, 黑龙江大庆 163319)

摘要 [目的]探究生物炭对餐厨垃圾厌氧消化过程的影响。[方法]通过向序批式厌氧消化系统中添加不同比例生物炭, 研究其对餐厨垃圾厌氧消化效率及系统稳定性的影响。[结果]生物炭的添加可有效调节系统 C/N, 减少氨氮抑制, 增强微生物活性, 提高系统稳定性及厌氧消化产气效率。未添加生物炭处理(CK)的累计产气量为 1 618 mL, 甲烷含量为 39%; 而添加生物炭处理平均累计产气量达 (2 939 ± 473) mL, 且平均甲烷含量均在 50% 以上; 反应体系中添加生物炭处理的氨氮浓度均保持在 2 000 mg/L 左右, 而对照处理的氨氮浓度均在 2 500 mg/L 以上, 系统稳定性较差。生物炭添加量 7% 处理的累计产气量最高, 达 3 307 mL, 平均甲烷含量 55%, 产甲烷菌群活性最高时, 辅酶 F420 吸光值可达 0.68, TS、VS 和油脂去除率分别为 60%、72% 和 61%。[结论]该研究可为餐厨垃圾的无害化处理和资源化利用提供科学依据。

关键词 生物炭; 餐厨垃圾; 厌氧消化

中图分类号 S216.4; X799.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)04-0055-03

Effect of Biochar on Anaerobic Digestion of Kitchen Waste

WANG Su, PEI Zhan-jiang, SHI Feng-mei, LIU Jie^{*} et al (Rural Energy Institute of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract [Objective] To explore effects of biochar on anaerobic digestion of kitchen waste. [Method] Effects of biochar on efficiency, performance and stability of kitchen waste anaerobic digestion system were investigated. [Result] The results showed that addition of biochar was an important approach to adjust the C/N, reduce inhibition of ammonia nitrogen, improve the stability of system, enhance the microbial activity and improve the efficiency of biogas production. Mean biogas yields of treatments by adding different concentration of biochar and CK were (2 939 ± 473) mL and 1 618 mL, respectively. Mean content of methane in treatments and CK were above 50% and 39% respectively. The ammonia nitrogen content in treatments and CK kept about 2 000 mg/L and 2 500 mg/L, respectively. The system with 7% of biochar dosage had the maximal cumulative gas production of 3 307 mL, maximal methane content of 55% and the highest absorbance value of coenzyme F420 of 0.68, and the removal rate of TS, VS and grease were 60%, 72% and 61%, respectively. [Conclusion] The study can provide scientific basis for harmless treatment and resource utilization of kitchen waste.

Key words Biochar; Kitchen waste; Anaerobic digestion

目前,我国每年产生城市餐厨垃圾约 1 亿 t, 大量餐厨垃圾不仅带来了一系列的环境污染问题, 还造成了大量生物质能源的浪费^[1-2]。餐厨垃圾是良好的厌氧消化底物, 产甲烷潜力可达 0.48 m³/kg^[3], 但由于其高油脂、高有机质、碳氮比不协调等特点, 厌氧消化过程经常受到抑制, 系统稳定性差, 易酸化, 氨氮浓度高, 菌群活性差, 物料难降解, 导致运行失败^[4-6]。国内外研究多采用向反应器中投放外源性添加剂加以处理, 但工艺复杂, 处理成本高。

生物炭是生物质在缺氧或绝氧条件下不完全燃烧所生成的固态炭质, 具有可溶性低、高度羧酸酯化和芳香化结构, 大孔隙度和比表面积, 富含多种微量元素和小分子有机物等特点^[7-9]。近些年, 国内外学者利用生物炭在多个领域进行了探索和研究。黄剑^[10]、Kimetu 等^[11]研究表明, 在土壤中施加生物炭可有效提高土壤微生物量及碳、氮水平, 增加土壤酶的催化容量; Lehmann 等^[12]通过研究生物炭微观结构, 发现其表面官能团可影响土壤的环境功能特性, 使得生物炭在土壤固碳、土壤改良、温室气体减排及环境修复等方面均具

有潜在功效; 潘君廷等^[13]研究了生物炭添加对鸡粪厌氧消化的影响, 其产气率提高了 45%, 氨氮浓度得到了很好的抑制, 并认为生物炭的粒径对甲烷体积分数具有一定的影响; Kolb 等^[14]、杜立柱等^[15]、周丹丹^[16]研究发现, 生物炭可以选择性地吸附多种离子, 生物炭颗粒可去除污水中化学需氧量 (COD) 和含氮污染物, 其 COD 去除率分别达到 87.9%、NH₄⁺、NO₃⁻ 去除率达到 60.0% 和 95.0%。笔者采用序批式厌氧消化工艺, 通过梯度试验设计, 将不同比例的生物炭直接投入反应体系中, 研究添加生物炭对餐厨垃圾厌氧消化过程的影响, 以期拓展生物炭应用领域及餐厨垃圾的无害化处理和资源化利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料 餐厨垃圾取自黑龙江省农业科学院职工食堂, 去除杂质, 剩余主要成分为米饭、肉类、蔬菜等, 经粉碎后, 收集于透明聚乙烯袋中, 于 -4℃ 环境保存备用; 生物炭是以黑龙江省农业科学院国家级农业示范园区废弃玉米秸秆为原料制备的, 粉碎后经 40 目筛筛取, 留存备用; 接种污泥取自于黑龙江省农业科学院农村能源研究所沼气发酵罐, 试验前将接种污泥置于 35℃, 2 Hz 摇床上振荡 24 h, 减少内生甲烷气体对结果的影响^[17]。各材料的理化性状见表 1。

1.2 试验装置及方法 采用批式厌氧消化方法, 以 1 L 广口瓶为反应容器, 采用 600 mL 反应体系, 干物质含量 (TS) 为 6.0%, 于 (30 ± 1)℃ 恒温培养, 采用排饱和食盐水法收集沼气, 试验进行至反应启动后第 30 天。

基金项目 哈尔滨市科技创新人才项目 (2016RAQYJ070); 黑龙江省留学归国基金项目 (LC2013C07); 黑龙江省青年科学基金项目 (QC2014C031); 黑龙江省农业科技创新工程重点项目 (2014ZD007)。

作者简介 王粟 (1984—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 助理研究员, 硕士, 从事可再生能源及土壤肥料研究。* 通讯作者, 研究员, 博士, 从事可再生能源研究。

收稿日期 2016-12-02

表1 试验原料基本性质

Table 1 The basic properties of raw materials

材料 Materials	干物质含量(TS) Dry matter content // %	挥发性固体含量(VS) Volatile solids content // %	蛋白质 Protein %	脂肪 Fat %	盐分 Salinity %	C/N	pH
餐厨垃圾 Kitchen garbage	28	26	21	20	2	20	5.8
接种污泥 Inoculated sludge	8	7	—	—	—	4	6.7
生物炭 Biochar	96	82	—	—	—	—	7.0

根据生物炭投放量的不同,共设4个添加生物炭梯度处理,分别记为 T_1 (3%)、 T_2 (5%)、 T_3 (7%)、 T_4 (9%),为了更好地检测厌氧发酵系统的启动效率及稳定性,另设未添加生物炭对照处理(CK),每处理3次重复。将原料充分混匀后,装入反应器,按1:1接种沼液,接种时厌氧瓶内充入500 mL/min氮气流,保持6 min以上,使反应系统处于严格的厌氧环境。记录每天产气体积,测定甲烷含量,消化液每次取样4 mL,并补充反应液,检测氨氮浓度、挥发性脂肪酸(VFAs)含量及辅酶 F_{420} 活性;根据厌氧消化反应前后消化液及干物质的变化,检测油脂、TS、挥发性固体含量(VS)等指标。

1.3 测定项目与方法 沼气产量采用自制排水装置测定;甲烷含量采用安捷伦7890A测定,色谱条件:HP-PLOT molesieve色谱柱,柱箱温度40℃恒温,以氮气为载气,TCD检测器,检测器温度250℃;氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定^[18];VFAs采用高速微量离心机测定,方法为消化液经离心后取350 μ L上清液,注入装有FID检测器的气相色谱(安捷伦6890)中,高纯氮气作为载气,气体流量为50 mL/min,柱箱温度120℃,前进样口温度为200℃,前检测器的温度为200℃;辅酶 F_{420} 活性采用紫外分光光度法测定^[19];油脂采用索氏抽提法,SZF-06型粗脂肪测定仪测定;TS、VS含量参照标准方法测定^[20]。

2 结果与分析

2.1 生物炭对餐厨垃圾厌氧消化产气效率的影响 从图1~3可以看出,各处理的产气启动速度较快,在第3天产气量开始升高。其中,CK的最高日产气量出现在第4天,达210 mL,产气高峰期到第11天,随后产气量迅速下降,第15天基本停止产气,平均甲烷含量为39%,累计产气量为1 618 mL;处理 $T_1 \sim T_4$,启动第3天产气量升高,随后逐渐下降,在第12天产气量再次迅速升高,其中 T_3 日产气量最高为256 mL,第19 d后产气量逐渐趋于稳定, $T_1 \sim T_4$ 累计产气量分别达到2 647、2 879、3 307、3 924 mL,平均甲烷含量均达到50%以上,其中 T_3 甲烷含量最高,达55%。由此可见,添加生物炭对餐厨垃圾厌氧消化产气量的影响较大,尤其是在产气中后期,可以保证较高的系统稳定性及产气效率。

2.2 生物炭对餐厨垃圾厌氧消化氨氮浓度的影响 蛋白质的分解率可用反应溶液中上清液所含氨氮的浓度来估算。从图4可以看出,各处理在启动后第3天,氨氮浓度迅速升高,这是由于蛋白质和氨基酸的分解及其他含氮有机物的降解产生大量氨氮,随着厌氧消化反应的进行,产甲烷菌群繁殖需要消耗大量氮源作为营养元素,因此氨氮浓度又会逐渐

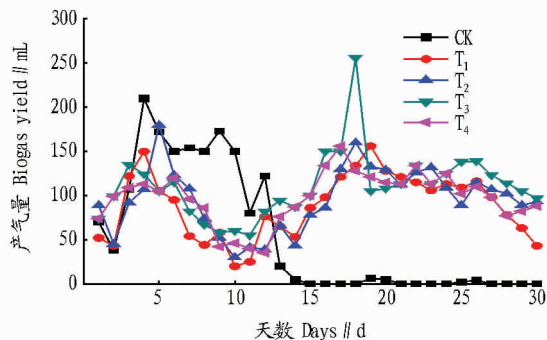


图1 各处理的沼气日产量变化

Fig. 1 The variation of daily biogas yield in each treatment

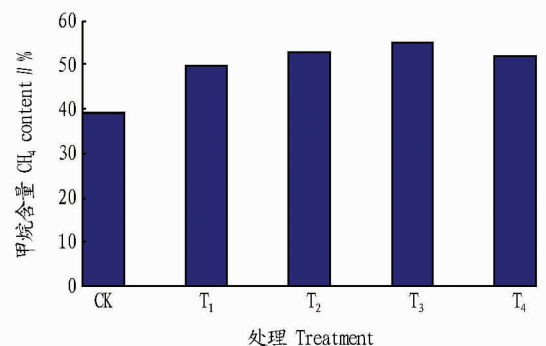


图2 各处理的平均甲烷含量

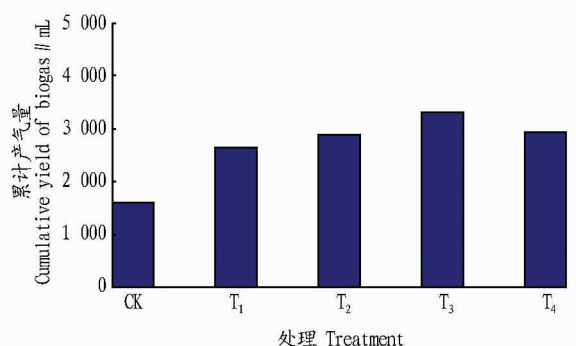
Fig. 2 The average content of CH_4 in biogas in each treatment

图3 各处理的累计产气量

Fig. 3 The cumulative yield of biogas in each treatment

下降。CK的氨氮浓度波动性较大,且含量多在2 500 mg/L以上,最高浓度达3 000 mg/L以上,可见厌氧消化反应产生了明显的抑制作用; $T_1 \sim T_4$ 处理的氨氮浓度随着产甲烷菌群活性的逐渐增强而缓慢下降,最后趋于平衡,氨氮浓度均保持在2 000 mg/L左右,保证了反应的稳定运行。

2.3 生物炭对餐厨垃圾厌氧消化VFAs含量的影响 VFAs

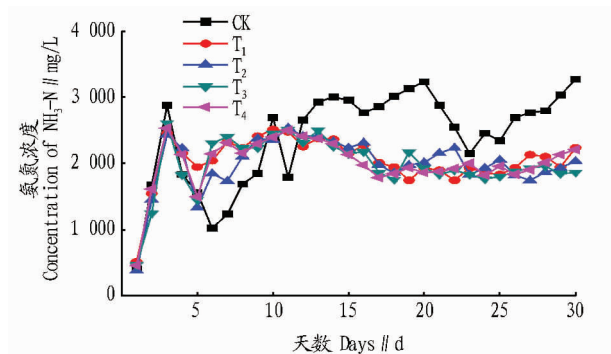


图 4 各处理的氨氮浓度变化

Fig. 4 The variation of $\text{CNH}_3\text{-N}$ in each treatment

是餐厨垃圾厌氧消化过程中酸化阶段的主要产物,主要由乙酸、丙酸、丁酸组成,是产甲烷菌群主要利用底物,VFAs 的浓度常作为评价水解酸化和产甲烷是否平衡的重要指标。从图 5 可以看出,各处理 VFAs 含量在前 5 d 迅速积累,随后缓慢下降,并维持在较稳定水平。但 CK 在第 20 天后的 VFAs 含量多维持在 1 700 mg/L 左右,明显高于 $T_1 \sim T_4$ 处理(1 400 ~ 1 600 mg/L)。这可能是由于 $T_1 \sim T_4$ 处理的产甲烷菌群活性更强,VFAs 中乙酸和丁酸得到了更好的分解。

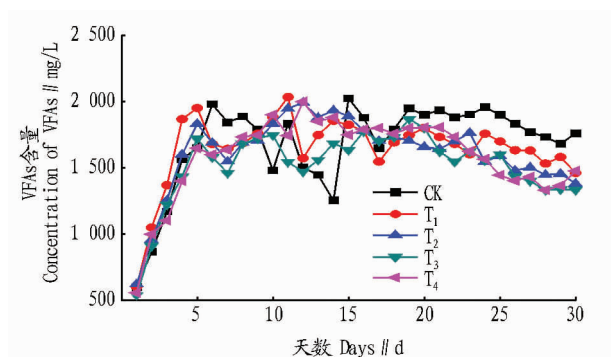
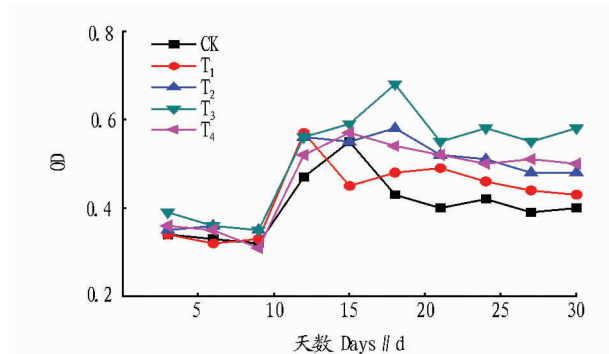


图 5 各处理的 VFAs 含量变化

Fig. 5 The variation of VFAs in each treatment

2.4 生物炭对餐厨垃圾厌氧消化辅酶 F_{420} 活性的影响 辅酶 F_{420} 是产甲烷菌所特有的一种酶,是产甲烷菌代谢途径中重要的辅酶之一,其作为电子载体,在产甲烷的电子传递链中起着重要作用,因此辅酶 F_{420} 可以用来反映厌氧消化过程中产甲烷菌群的数量或者产甲烷菌群活性。从图 6 可以看出,各处理反应初期(第 0 天至第 9 天)辅酶 F_{420} 吸光值(OD)均在 0.3 ~ 0.4,并保持相对平稳,这是由于在产气初始阶段,发酵产生的酸使产甲烷菌群生长受到抑制,而随着酸的利用,产甲烷菌群快速增长而活性增大,随后各处理辅酶 F_{420} 吸光值呈上升趋势,并逐渐趋于平稳,其中 T_3 处理的产甲烷菌群活性最高时(第 18 天),其 OD 值达 0.68;发酵剩余反应液中,各处理辅酶 F_{420} 的 OD 值依次为 T_3 、 T_4 、 T_2 、 T_1 、CK。可见,生物炭的投放对提高反应体系中产甲烷菌群活性有较明显的效果。

2.5 生物炭对餐厨垃圾厌氧消化料液特性的影响 从图 7 可以看出, $T_1 \sim T_4$ 处理的去除率均明显高于 CK,说明添加生物炭可以促进餐厨垃圾厌氧消化,提升产气效率及 TS、VS 及油

图 6 各处理的辅酶 F_{420} 活性变化Fig. 6 The variation of activity with coenzyme F_{420} in each treatment

脂的去除效率,其中 T_3 处理效果最好,TS 去除率达到 60%,VS 去除率达到 72%,油脂去除率达到 61%。

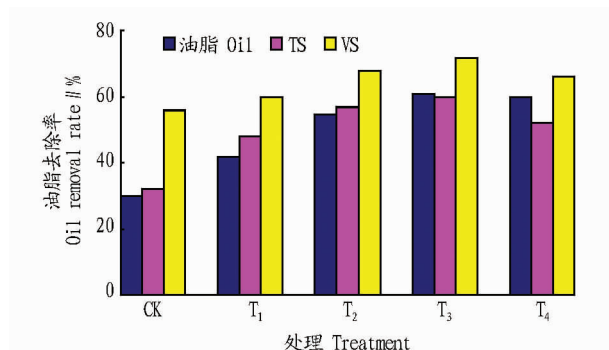


图 7 各处理的厌氧消化料液特性

Fig. 7 The characteristics of materials after anaerobic digestion in each treatment

3 结论

(1)餐厨垃圾单独厌氧消化时,系统易出现酸抑制和氨抑制现象,导致系统运行失败。而添加生物炭后,系统缓冲能力增强。生物炭含有的大量小分子有机物可被厌氧微生物利用,对系统 C/N 起到一定的调节作用;同时,生物炭的空隙度和粗糙的比表面积为微生物提供了良好的生长环境,可以增加发酵系统中产甲烷群落数量,减缓生物活性衰退,去除反应过程中有害物质,从而增强体系缓冲能力,提高餐厨垃圾厌氧消化效率。

(2)未添加生物炭对照处理(CK)的累计产气量为 1 618 mL,甲烷含量为 39%,而添加生物炭处理($T_1 \sim T_4$)平均累计产气量达(2 939 ± 473) mL,且平均甲烷含量均在 50% 以上;反应体系中 $T_1 \sim T_4$ 处理氨氮浓度均保持在 2 000 mg/L 左右,而 CK 的氨氮浓度均在 2 500 mg/L 以上,系统稳定性较差。

(3)通过向厌氧反应器内添加不同比例的生物炭,得出最佳生物炭添加量为 7%,该条件下累计产气量可达 3 307 mL,平均甲烷含量为 55%,产甲烷菌群活性最高时,辅酶 F_{420} 吸光值可达 0.68,TS、VS 和油脂去除率分别为 60%、72% 和 61%。

参考文献

- [1] 裴占江,刘杰,王粟,等.餐厨垃圾厌氧消化工艺研究[J].可再生能源,2015,33(2):289-295.
- [2] 段妮娜,董滨,李江华,等.污泥和餐厨垃圾联合干法中温厌氧消化性能研究[J].环境科学,2013,34(1):321-327.

著增长,单产增产 7.8%,增产显著;而以桂准 6 号为试验材料时,搭架栽培较免搭架栽培增产 4.4%,但增产不显著。同理,以桂准 2 号零余子为试验材料,定向搭架与挖沟免搭架,定向免搭架比定向搭架减产 4.2%,减产不显著。挖沟免搭架比挖沟搭架减产 6.1%,减产显著。以直播为对照,桂准 5 号、桂准 6 号淮山药新品种为试验材料,开展的小拱棚育苗移栽栽培技术研究中,桂准 5 号小拱棚育苗栽培单产比直播增产 24.4%,而桂准 6 号比对照增产 63.0%。以南城茼蒿为试验材料,打沟盖膜单产比打沟栽培直播不盖膜增产 1.6%,增产不显著;而以桂准 6 号为试验材料时,挖沟盖膜栽培比对照增产 11.3%。可见,不同高效栽培技术与不同新品种组合间增产效果存在一定差异,在生产实践上,要因品种而异,选择相应的高效栽培技术,实现良种良法相配套。

3.3 淮山药不同高效栽培技术模式省工节本增效及总体经济效益间存在差异 该试验研究的不同技术的用工和生产资料成本、人工成本均有明显减少,但不同栽培技术节本增效幅度均有较大差异。淮山药免搭架栽培、定向栽培、机械起垄栽培生产用工减少幅度为 120~210 个/hm²,降低生产资料及用工成本 4 650~41 000 元/hm²,但综合栽培技术比单项栽培技术节约成本量更加显著,如免搭架+定向栽培、免搭架+机械起垄栽培、免搭架+机械起垄+地膜覆盖栽培等集成技术比传统栽培技术节约成本分别达 29 250、35 250、41 100 元/hm²。结合不同新品种与不同栽培模式的增产效果不同,其增产增效结果也存在较大差异,桂准 6 号的小拱棚育苗栽培的单产水平达 59 646.0 kg/hm²,比直播对照增产达 40.3%。为此,在实际生产中要根据现实需要,因地制宜选择相应的新品种与不同高效栽培模式组合才能达到节本

增产增效目的。

参考文献

- [1] 李月仙,黄东益,黄小龙,等. 山药的研究进展[J]. 中国农学通报,2009,25(9):91-96.
- [2] 宋君柳. 山药品种资源及化学成分研究进展[J]. 长江蔬菜,2009(6):1-5.
- [3] 赵国华,王贇,李志孝,等. 山药多糖的免疫调节作用[J]. 营养学报,2002,24(2):187-188.
- [4] 黄洪河. 福建省山药发展前景分析与探讨[J]. 江西农业学报,2007,19(6):63-65.
- [5] 赵国华,李志孝,陈宗道. 化学改性对山药多糖抗肿瘤活性的影响[J]. 中国食品学报,2004,4(1):39-42.
- [6] 马越,赵晓燕. 药食同源话山药[J]. 蔬菜,2004(12):36.
- [7] 蒋艳玲. 怀山药多糖对衰老小鼠免疫器官组织的影响[J]. 河南中医学药刊,2002,17(6):18-19.
- [8] 高国栋,赵水. 中国山药产业现状浅谈[J]. 作物研究,2007(3):179-181.
- [9] 管先军,李爱英,朱忠选. 山药高产高效栽培技术[J]. 种业导刊,2008(10):40-41.
- [10] 覃维治,韦本辉,甘秀芹,等. 不同淮山药种质(品种)的粘度比较与聚类分析[J]. 南方农业学报,2012,43(2):176-179.
- [11] 王鹏程,宋晓东,常红青,等. 宜昌地区长山药高产栽培技术[J]. 湖北农业科学,2012,51(7):1381-1384.
- [12] 王蕊. 山药的营养保健功能与贮藏加工技术[J]. 江苏食品与发酵,2006(3):34-36,38.
- [13] 杜韧强,马淑霞,周婷婷. 山药栽培技术[J]. 经济作物,2004,167(1):24.
- [14] 汤洁,戴兴临,涂玉琴,等. 淮山药新品种及栽培新技术研究[J]. 江西农业学报,2011,23(9):57-59.
- [15] 涂伟凤,汤洁,涂玉琴,等. 江西山药生产现状及发展优势[J]. 江西农业学报,2012,24(11):21-23.
- [16] 史新敏,周志林,唐忠厚,等. 江苏省不同类型淮山药种植生产成本和经济效益分析[J]. 江苏农业科学,2011,39(3):606-608.
- [17] 史新敏,李洪民,张爱君,徐衣紫. 药大垄双行全程机械化栽培技术[J]. 作物杂志,2012(4):128-130.
- [18] 王友军. 丰县山药生产上的突出问题及其对策[J]. 现代农业科技,2010(8):153-154.
- [12] LEHMANN J, LIANG B Q, SOLOMON D, et al. Near-edge X-ray absorption fine structure(NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles[J]. Global biogeochemical cycles, 2005, 19(1):1-12.
- [13] 潘君廷,邱凌, HASSANEIN A A M, 等. 生物炭添加对鸡粪厌氧消化产气特性的影响[J]. 农业机械学报, 2014, 45(12):229-233.
- [14] KOLB S E, FERMANICH K J, DORNBUSH M. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils[J]. Soil science society of American journal, 2009, 73(4):1173-1181.
- [15] 杜连柱,杨继东,张克强,等. 厌氧消化过程氨抑制研究进展[J]. 可再生能源, 2012, 30(4):70-74.
- [16] 周丹丹. 生物炭质对有机污染物的吸附作用及机理调控[D]. 杭州:浙江大学, 2008.
- [17] 裴占江,刘杰,王粟,等. 餐厨垃圾与牛粪联合厌氧消化效率研究[J]. 中国沼气, 2013, 32(4):3-7.
- [18] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [19] 赵阳,李秀芬,堵国成,等. 钴及其配合物对产甲烷关键酶的影响[J]. 水资源保护, 2008, 24(2):82-85.
- [20] RICE E W, BAIRD R B, EATON A D, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. Washington D. C.: American Public Health Association, 1995.

(上接第 57 页)

- [3] ZHANG R H, EL-MASHAD H M, HARTMAN K, et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion[J]. Bioresource technology, 2004, 98(4):929-935.
- [4] 许智,叶小梅,常志州,等. 稻秸、餐厨垃圾及人粪尿混合厌氧发酵[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7):2447-2453.
- [5] 裴占江,刘杰,王粟,等. pH 值调控对餐厨垃圾厌氧消化效率的影响[J]. 中国沼气, 2015, 33(1):17-21.
- [6] 任连海,金宜英,刘建国,等. 餐厨垃圾固相油脂液化及分离回收的影响因素[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009, 49(3):386-389.
- [7] AZARGOCHAR R, DALAI A K. Biochar as a precursor of activated carbon[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2006, 131(1/2/3):762-773.
- [8] LEHMANN J, GAUNT J, RONDON M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: A review[J]. Mitig adapt strategy global change, 2006, 11:395-419.
- [9] SINGH B P, HATTON B J, BALWANT S, et al. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils[J]. Journal of environmental quality, 2010, 39(4):1224-1235.
- [10] 黄剑. 生物炭对土壤微生物量及土壤酶的影响研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2012.
- [11] KIMETU J M, LEHMANN J, KRULL E, et al. Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents[J]. Australian journal of soil research, 2010, 48(7):577-585.