



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201901172

中图分类号 X705

文献标识码 A

汤晴, 徐锦, 徐利锋, 等. 餐厨垃圾厌氧产沼气及沼气异位生物提纯通气比分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2701-2710.

TANG Qing, XU Jin, XU Lifeng, et al. Biogas generation from food waste by anaerobic digestion and the injection gas ratio analysis in ex-situ biogas biological upgrading[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2701-2710.

## 餐厨垃圾厌氧产沼气及沼气异位生物提纯通气比分析

汤晴<sup>1,2</sup>, 徐锦<sup>1,2</sup>, 徐利锋<sup>1</sup>, 赵兴树<sup>1</sup>, 赵明星<sup>1,2,\*</sup>, 阮文权<sup>1,2</sup>

1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122

2. 江南大学, 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122

第一作者: 汤晴 (1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 有机固废资源化。E-mail: tangqingjsnu@163.com

\*通信作者: 赵明星 (1982—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境生物技术。E-mail: mxzhao@jiangnan.edu.cn

**摘要** 为提高沼气中 CH<sub>4</sub> 的含量, 对餐厨垃圾采用高固态厌氧发酵, 并利用嗜氢产甲烷菌的代谢作用, 在外界通入 H<sub>2</sub> 的情况下对沼气进行异位生物提纯, 并分析了耦联反应中的气体组分。结果表明: 厌氧发酵产生的沼气中 CH<sub>4</sub> 浓度为 52.4%, CO<sub>2</sub> 浓度为 22.8%; 经过生物提纯, CH<sub>4</sub> 提高了 36.3%, 而 CO<sub>2</sub> 下降了 42.1%; 在生物提纯相, H<sub>2</sub> 全部消耗, 但仍有 13.2% 的 CO<sub>2</sub> 剩余。进一步研究了提纯阶段的最适通气比例 (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>), 分析了反应过程中的 CH<sub>4</sub> 产率, 气体组分, H<sub>2</sub> 转化率和挥发性脂肪酸 (VFA)。结果表明: H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 比例为 5:1 是沼气提纯的最佳通气比例, 该条件下 CH<sub>4</sub> 产率、CH<sub>4</sub> 体积分数和 H<sub>2</sub> 转化率最高, 分别为 693.7 mL·(L·d)<sup>-1</sup>、69.4% 和 98.7%; 将最佳通气比例应用到耦联实验中, CH<sub>4</sub> 体积分数达到 96.1%, H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分别为 0.3% 和 1.8%。通过分析可知, 当 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 通气比为 5:1 时, 厌氧发酵产生的沼气经生物提纯后, 可达到生物甲烷的品质。

**关键词** 餐厨垃圾; 厌氧发酵; 沼气; 生物提纯; 通气比例

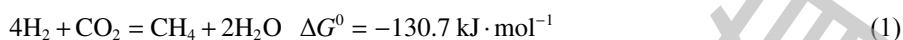
随着各地餐厨垃圾的产生量日益增加, 餐厨垃圾的处理压力亦越来越大。由于餐厨垃圾具有含水率高、易腐败等特性, 如不及时处理会给城市环境带来巨大的压力, 因此, 对餐厨垃圾进行有效处置越来越受到重视<sup>[1]</sup>。厌氧发酵技术是目前餐厨垃圾处理的主要方法之一, 该技术利用厌氧微生物的代谢作用将餐厨垃圾进行高效降解, 在处理垃圾的同时产生能源气体——沼气<sup>[2]</sup>。

通常情况下, 厌氧发酵产生的沼气中含有 40%~60% 的 CH<sub>4</sub>, 25%~50% 的 CO<sub>2</sub> 以及 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 等其他微量气体。目前, 沼气主要用来发电和供热<sup>[3-4]</sup>等, 但大量 CO<sub>2</sub> 的存在降低了沼气的热值 (2.1×10<sup>4</sup>~2.8×10<sup>4</sup> kJ·m<sup>-3</sup>), 如能去除沼气中的 CO<sub>2</sub>, 则 CH<sub>4</sub> 浓度可达到 95% 以上, 成为生物甲烷, 这可大大提高沼气的热值 (3.3×10<sup>4</sup>~3.8×10<sup>4</sup> kJ·m<sup>-3</sup>), 同时能扩大沼气的利用方式<sup>[5-6]</sup>。生物甲烷不仅能作为天然气的替代品, 还能用作汽车燃料等<sup>[7-8]</sup>。在沼气的生物提纯过程中, CO<sub>2</sub> 能被嗜氢产甲烷菌直接代谢为 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O (见式 (1)), 这不仅提高了 CH<sub>4</sub> 含量, 还避免了其他副产物的产生<sup>[9]</sup>。沼气生物提纯可分为原位和异位 2 种方式, 原位通入 H<sub>2</sub> 不需要额外的装置, 经济性较好, 但可能

收稿日期: 2019-01-26; 录用日期: 2019-05-22

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (51508230); 国家自然科学基金资助项目 (51678279)

会破坏原有的反应体系<sup>[10]</sup>。基于相分离的异位甲烷提纯具有较好的可操作性,通过厌氧微生物和嗜氢产甲烷菌的分离富集,可使提纯效率更加高效<sup>[11]</sup>。



近年来,对沼气异位生物提纯的研究越来越受到重视,包括对提纯过程中的温度<sup>[10]</sup>, pH<sup>[12]</sup>, 气液传质<sup>[13]</sup>以及厌氧颗粒污泥特性<sup>[14]</sup>等的研究。在各种反应条件中,通气比例被认为是沼气异位生物提纯的重要参数之一,合适的通气比例可使提纯更加经济高效。如果通气比例过低,则不能为嗜氢产甲烷菌提供足够的底物;而通气比例过高,则会破坏体系稳定。MARTIN等<sup>[15]</sup>研究了通 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 混合气比例为4:1情况下的产甲烷速率,在顶空加压的情况下,增大了 $\text{H}_2$ 气液传质,获得了较高的产甲烷速率;但由于成本问题,加压在规模化利用中并不适用,如能获得最佳的混合气通入比例,则可实现气体的充分利用,在不需加压的情况下同样可实现较高的甲烷产量。在沼气生物提纯研究中,厌氧消化产沼气的底物有葡萄糖<sup>[16]</sup>、秸秆<sup>[17]</sup>以及乳清和牛粪<sup>[18]</sup>等,但目前以餐厨垃圾为底物进行沼气发酵,同时进行异位提纯的研究较少。

本研究对餐厨垃圾厌氧发酵和沼气生物提纯进行了耦联探讨,在此基础上,对提纯相的通气比例进行了优化分析。实验中首先将餐厨垃圾进行厌氧发酵,对产生的沼气进行异位提纯,提纯相中通入的 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 比例为4:1;然后对提纯阶段的通气比例进行研究,设置不同的 $\text{H}_2:\text{CO}_2$ 比,旨在获得最佳通气比;最后,将餐厨垃圾厌氧发酵与最佳通气比的沼气生物提纯进行联合实验。

## 1 材料与方法

### 1.1 接种物与底物

实验所用的餐厨垃圾取自江南大学第2食堂,收集的餐厨垃圾经人工分拣去除其中的骨头、纸、塑料袋等进行破碎,干化处理后备用。接种污泥取自无锡市甜丰食品加工厂的厌氧发酵罐,为厌氧颗粒污泥,实验前,在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下活化1周后作为接种污泥。餐厨垃圾与接种污泥的基本性质见表1。

表1 餐厨垃圾和厌氧污泥的性质  
Table 1 Characteristics of food waste and anaerobic sludge

样品	TS(湿重)/%	VS(湿重)/%	VS/TS	碳水化合物 (干重)/%	蛋白质 (干重)/%	TC/%	TN/%	C/N
餐厨垃圾	24.6	18.2	74.0	44.6	22.2	54.7	3.1	17.6
接种污泥	17.6	11.3	64.2	—	—	—	—	—

### 1.2 实验装置

餐厨垃圾厌氧发酵与沼气提纯的耦联装置见图1。耦联装置由反应瓶A和B组成,反应瓶体积均为1 L,置于 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中。反应瓶A中进行餐厨垃圾的批式厌氧发酵,反应过程中采用悬臂式电动搅拌机(GZ-120型,江阴保利科研器械有限公司)进行间歇式搅拌。反应瓶B中进行沼气的异位生物提纯,顶部连接1个可以调节压力和流量的通气阀,石英材质的气体扩散器置于反应瓶底部。集气袋A和B均通过橡胶管与反应瓶A和B相连,收集反应过程中产生的气体,且由夹子控制气体的流向。

不同通气比例的沼气异位生物提纯装置见图2。反应瓶体积为1 L,置于 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中。反应瓶顶部连接1个可以调节压力和流量的通气阀,石英材质的气体扩散器置于反应瓶底部,集气袋通过橡胶管与反应瓶相连,由夹子控制反应瓶气体的流向。

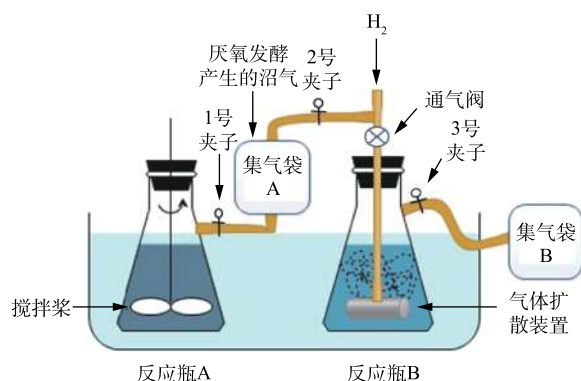


图 1 厌氧发酵与沼气生物提纯的耦联反应装置图

Fig. 1 Schematic diagram of anaerobic digestion coupled with biogas biological upgrading

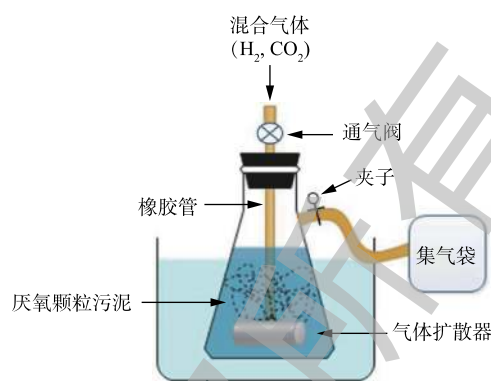


图 2 不同气体比例的生物提纯装置图

Fig. 2 Schematic diagram of biological upgrading with different injection gas ratio

### 1.3 实验方法

1) 餐厨垃圾厌氧发酵与沼气生物提纯分析。反应瓶 A 中餐厨垃圾与厌氧污泥的 TS 比为 1:1, 体系的总固体含量为 15%, 初始 pH 为 7.6<sup>[9]</sup>, 搅拌速度为 60 r·min<sup>-1</sup>。在厌氧反应过程中, 1 号夹子打开, 2 号夹子呈关闭状态, 厌氧发酵产生的沼气进入集气袋 A 中。反应瓶 A 每隔 48 h 进行取样并对集气袋 A 中的气体进行检测。

反应瓶 B 中厌氧污泥与去离子水占反应瓶体积的 80%, 体系初始 pH 为 8, 反应瓶 B 每隔 48 h 进行通气, 通气压力为 100 kPa。通入的 H<sub>2</sub> 总量根据集气袋 A 中的 CO<sub>2</sub> 含量计算, 使 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 通入比为 4:1<sup>[9]</sup>。当需要通气时, 关闭 1 号夹子和通气阀, 打开 2 号夹子, 将计算好的 H<sub>2</sub> 加入到集气袋 A 中, 然后打开通气阀和 3 号夹子, 集气袋 A 中的气体通过气体扩散器扩散到液体中, 通气时间为 5 min(前期实验获得的最佳通气时间)。通气结束后, 关闭 2、3 号夹子和通气阀, 然后打开 1 号夹子, 继续收集反应瓶 A 中产生的沼气。48 h 后, 打开 3 号夹子, 反应瓶 B 内的气体进入集气袋 B 中, 检测气体成分并对反应物进行取样分析。耦联实验进行 3 次平行分析。

2) 不同通气比例的沼气生物提纯相研究。在餐厨垃圾厌氧发酵与沼气生物提纯的耦联实验中发现: 在提纯反应结束时, H<sub>2</sub> 被全部消耗, 但仍有 CO<sub>2</sub> 残留, 这表明 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> 为 4:1 并不是沼气提纯的最佳比例。因此, 本实验研究了不同 H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> 比例对沼气提纯的影响, H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 比例分别设为 4:1、5:1、6:1 和 7:1, 各组通入的混合气 (H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>) 总体积恒定。反应瓶内为厌氧污泥与去离子水, 未添加营养物质, 厌氧颗粒污泥同上述分析, 体系初始 pH 为 8。不同比例的气体每隔 48 h 进行通气, 通气时打开通气阀与夹子, 通气时间为 5 min; 通气结束后关闭通气阀和夹子; 48 h 后打开夹子, 气体进入集气袋中, 对集气袋中气体成分进行取样和检测。每组实验进行 3 次平行实验。

3) 最佳通气比下厌氧发酵与沼气提纯两相中气体组分变化分析。在上面的讨论中发现, H<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 比例为 5:1 时产甲烷性能最好, 采用此比例对餐厨垃圾厌氧发酵与沼气提纯进行耦联实验, 实验装置同图 1, 实验方法同上面的实验。反应共进行 31 d, 每隔 48 h 进行取样分析。每个实验进行 3 次平行实验。

### 1.4 测定方法

碳水化合物和蛋白质分别采用苯酚-硫酸法和 Folin-酚法<sup>[20]</sup>; TS、VS 采用重量法<sup>[21]</sup>; pH 采用 pH 计测定; C、N 采用元素分析仪进行测定。产气量采用排水法测定; 气体 (H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>) 组分和含量使用气相色谱仪 (GC-2014, 日本岛津公司) 测定, 采用热导检测器 (TCD) 及 TDX-1 色谱柱, 柱温, 进样口温度和检测器温度分别为 100、180 和 180 °C, 载气为氩气<sup>[22]</sup>。挥发性脂肪酸 (VFA) 浓度使用气相色谱仪 (GC-2010PLUS, 日本岛津公司) 测定, 采用氢火焰离子化检测器 (FID) 及 peg-

20 m 色谱柱，柱温，进样口温度和检测器温度分别为 70、250 和 250 °C，载气为氮气。

## 2 结果与分析

### 2.1 餐厨垃圾厌氧发酵与沼气生物提纯过程中的气体组分变化分析

沼气组分及其变化能较直观地反映厌氧消化的效果，这也是评价反应效率的一个重要指标<sup>[23]</sup>。厌氧发酵阶段和提纯阶段的气体组分变化如图 3 所示。由图 3(a) 可知，在厌氧发酵阶段，CH<sub>4</sub> 体积分数在反应的前 7 d 迅速提高至 58.3%，此后保持稳定，最终 CH<sub>4</sub> 体积分数为 52.4%。而 CO<sub>2</sub> 的体积分数在反应的第 3 天达到 43.1%，但随着反应的进行呈现下降的趋势，最终 CO<sub>2</sub> 体积分数为 22.8%。

在沼气提纯阶段，第 1 天没有通气，第 3 天开始通气。由图 3(b) 可知，H<sub>2</sub> 体积分数在第 5 天下降到 12.7%，在第 7 天又进一步减少到 3.1%，随后均未检测到。CH<sub>4</sub> 的体积分数随着反应的进行呈现出不断增加的趋势，最高为第 29 天的 73.5%，最终为 71.4%，比未提纯提高了 36.3%。CO<sub>2</sub> 的

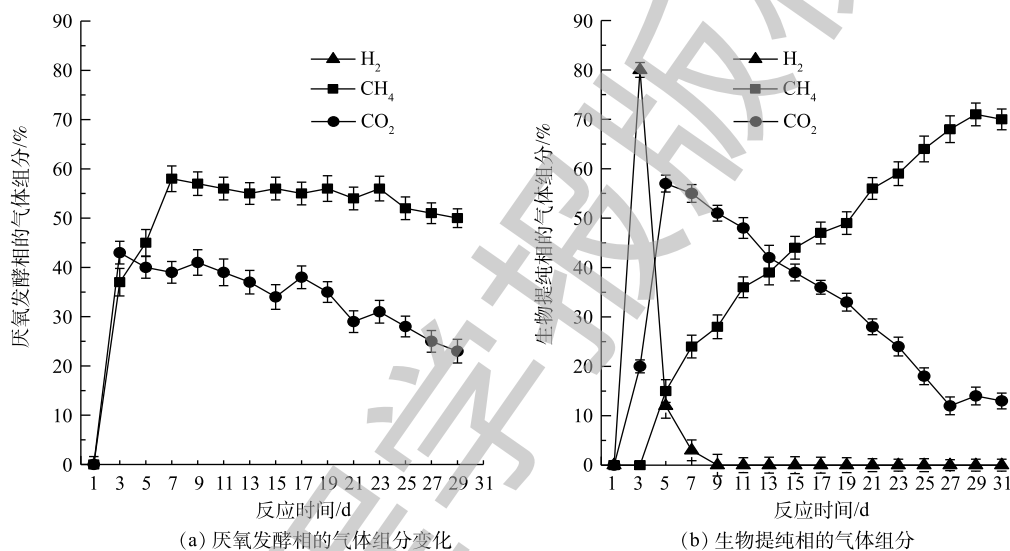


图 3 厌氧发酵过程和生物提纯过程中气体组分的变化

Fig. 3 Change of gas composition during anaerobic digestion and biological upgrading

体积分数在第 5 天上升到 57.6%，但此后不断下降，最终为 13.2%，与厌氧相相比减少了 42.1%。根据化学计量式 (式 (1))，在提纯反应中，理论上，H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 可以被完全利用，然而在实际反应中，H<sub>2</sub> 全部消耗而 CO<sub>2</sub> 还有剩余，这可能是因为在提纯反应过程中有其他微生物参与了反应，如同型产乙酸菌能将 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化为乙酸和水<sup>[23]</sup>。SCHINK<sup>[24]</sup> 在对外源 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 异位生成 CH<sub>4</sub> 的研究过程中，也发现同型产乙酸菌对反应有影响。

### 2.2 不同通气比例的生物提纯相研究

1) 不同通气比例对 CH<sub>4</sub> 产率的影响。不同通气比例对提纯过程中 CH<sub>4</sub> 产率的影响如图 4 所示。实验时，反应瓶中只有厌氧污泥和水，

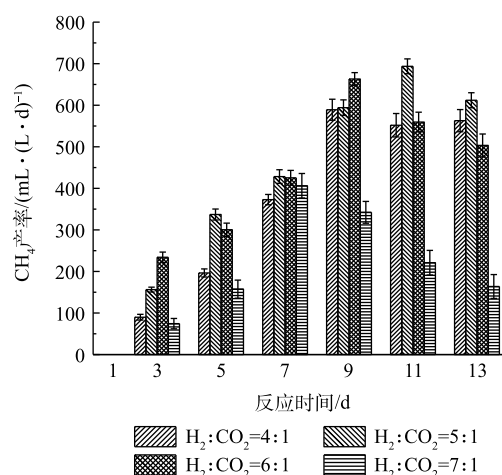


图 4 不同通气比例对提纯过程中 CH<sub>4</sub> 产率的影响  
Fig. 4 Effect of different gas ratio on CH<sub>4</sub> production rate during upgrading process

同时通入的气体只有  $H_2$  和  $CO_2$ ，因此，反应测得的甲烷都为嗜氢产甲烷菌代谢产生的甲烷。不同通气比例的  $CH_4$  产率随着反应的进行，均呈先上升后下降的趋势，当  $H_2$  和  $CO_2$  比例为 5:1 时，获得最高产率。当气体比例为 4:1 时，最高  $CH_4$  产率为第 9 天的  $589.1 \text{ mL}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ ；而当气体比例为 7:1 时， $CH_4$  产率在整个反应过程中都明显低于其他反应组。第 9 天， $H_2$  和  $CO_2$  为 6:1 时， $CH_4$  产率达到最高为  $663.2 \text{ mL}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ ；而 5:1 比例时， $CH_4$  产率在第 11 天达到最高为  $693.7 \text{ mL}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 。

在所有反应组中，反应一开始， $H_2$  和  $CO_2$  被体系中的微生物利用生成  $CH_4$ ，但随着反应的进行，到达一定通气量后，反应呈现饱和状态， $CH_4$  产生量减小， $CH_4$  产率均呈先增加后下降的趋势。由图 4 可知， $CH_4$  产率未与  $H_2$  的通入量成比例关系： $CH_4$  产率在通气比例为 5:1 时获得最大值，但在 6:1 和 7:1 时不断下降，这说明  $H_2$  通入量的增加未能同步提高  $CH_4$  产率。KIM 等<sup>[25]</sup> 对不同通气比例的研究也表明， $CH_4$  产率在  $H_2$  和  $CO_2$  比例在 5:1 时获得最大值，而当通气比例超过 6:1 时， $CH_4$  产率反而急剧降低。

2) 不同通气比例对气体组分的影响。不同的通气比例对提纯反应中气体组分的影响如图 5 所示。当  $H_2$  为  $CO_2$  通入量的 4 倍时，反应结果与 2.1 节实验中的提纯相气体变化相似， $H_2$  被全部消耗，最高  $CH_4$  体积分数为 58.9%，但是  $CO_2$  的残余量高达到 14% 以上。在通气比例为 5:1 时，反应过程中有  $H_2$  剩余但含量较少，都小于 5.5%；在第 11 天时，获得最高  $CH_4$  体积分数为 69.4%，且此时的  $H_2$  和  $CO_2$  分别为 1.1% 和 2.7%；反应过程中  $CO_2$  含量不断下降，最终的  $CO_2$  剩余量为 4.3%。而  $H_2$  量是  $CO_2$  的 6 倍时， $H_2$  的残余量均高于 14%，最高  $CH_4$  体积分数为 66.3%。随着气体比例进一步提高到 7 倍， $H_2$  在反应开始时被利用而降低，但之后含量不断增加，而  $CH_4$  含量逐渐降低。

在进行不同气体比例的通气后， $H_2$  和  $CO_2$  比例为 4:1 时，虽然  $H_2$  被全部消耗，但  $CO_2$  的剩余

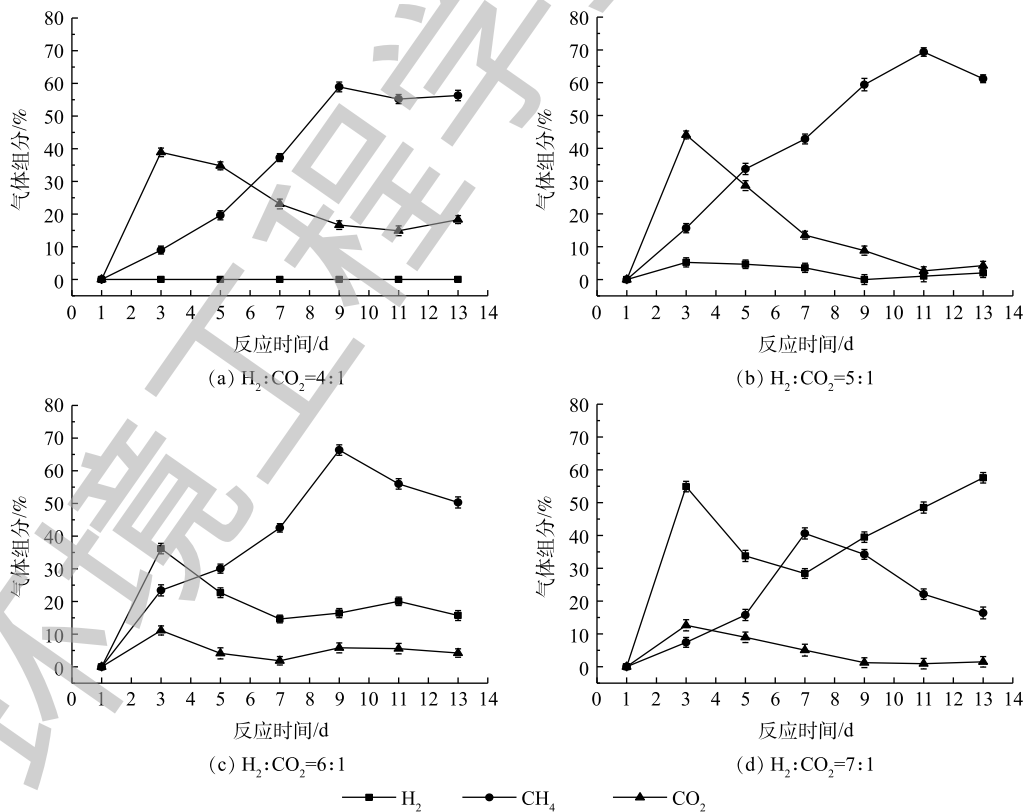


图 5 不同通气比例对提纯反应中气体组分的影响

Fig. 5 Effect of different injection gas ratio on gas composition during upgrading process

量较高,这可能是因为反应中有其他微生物参与了耗氢过程<sup>[26]</sup>,使得CO<sub>2</sub>不能与H<sub>2</sub>完全反应产生CH<sub>4</sub>,由此可见,4:1不是最适宜的通气比例。当H<sub>2</sub>为5倍通入量时,CH<sub>4</sub>含量最高,且此时的H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>均处于较低水平,这可能是因为H<sub>2</sub>含量的增加提高了H<sub>2</sub>的气液传质效率,适宜的H<sub>2</sub>量满足了不同耗氢微生物的生长需要<sup>[27]</sup>;通气比例进一步提高时,虽然产生的CH<sub>4</sub>含量也较高,但是反应中有较多的H<sub>2</sub>剩余,这会造成气体资源的浪费。而通气比例为7:1时,反应可能发生了底物抑制,这是因为过量的H<sub>2</sub>通入不利于耗氢微生物生长,反而为产酸微生物提供了足够的底物<sup>[28]</sup>。本实验表明,H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>比例为5:1是最佳通气比例,实验结果与林春绵等<sup>[29]</sup>研究结论一致。

3) 不同通气比例对H<sub>2</sub>转化率的影响。H<sub>2</sub>转化率能反映反应体系对氢气的利用情况。根据外源H<sub>2</sub>的通入量和剩余量,可以计算出外源氢气消耗量,消耗量与通入量的比值定义为外源氢气的转化率<sup>[27]</sup>,计算方法如式(2)所示。

$$R = \frac{Q_{IN} - Q_{OUT}}{Q_{IN}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:R为H<sub>2</sub>的转化率;Q<sub>IN</sub>为H<sub>2</sub>的通入量,mL·(L·d)<sup>-1</sup>;Q<sub>OUT</sub>为H<sub>2</sub>的残留量,mL·(L·d)<sup>-1</sup>。

图6是不同通气比例下H<sub>2</sub>转化率的变化情况。H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的通气比例为4:1时,通入的H<sub>2</sub>被全部利用,没有检测到残余气体,H<sub>2</sub>转化率为100%,但此时的CO<sub>2</sub>剩余量较高。当H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>比例为5:1时,H<sub>2</sub>的转化率均在90%以上,当CH<sub>4</sub>含量最高时,其转化率达98.7%;当H<sub>2</sub>通入量为CO<sub>2</sub>的6倍时,H<sub>2</sub>转化率在70%~80%,CH<sub>4</sub>含量最高时的H<sub>2</sub>转化率为79.2%,与5:1时相比降低了19.5%。7:1的通气比例下,H<sub>2</sub>转化率最低,均低于65%。通过对H<sub>2</sub>转化率的对比分析发

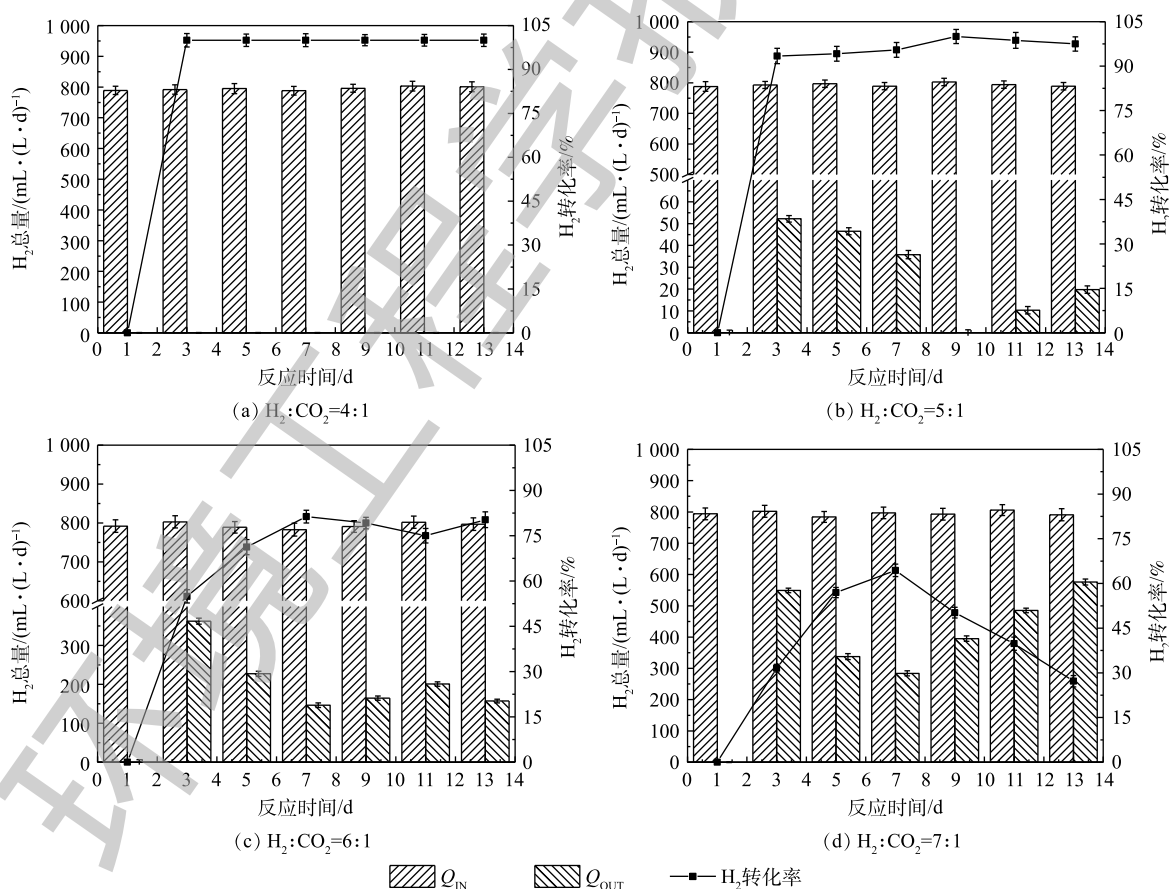


图6 不同通气比例对提纯反应中H<sub>2</sub>转化率的影响

Fig. 6 Effect of different injection gas ratio on H<sub>2</sub> conversion rate during upgrading process

现, H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 比例 5:1 为最佳。

由图 6 可知, 外源 H<sub>2</sub> 通入量与 H<sub>2</sub> 转化率不具有相关性。H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 比例为 5:1 时最佳, 这可能是因为气体的通入不仅为嗜氢产甲烷菌提供了充足的底物, 而且也满足了其他耗氢微生物的生长需要<sup>[27]</sup>。随着外源 H<sub>2</sub> 通入量的增加, 微生物对 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的消耗速度逐渐减小, 甚至在过量的情况下造成产甲烷微生物抑制<sup>[12]</sup>。有研究<sup>[26]</sup>表明, 嗜氢产甲烷菌对 H<sub>2</sub> 的利用是有限度的, 这与本实验结果相同。

4) 不同通气比例对提纯过程中 VFA 的影响。VFA 浓度的高低与微生物活性及反应过程的稳定性有密切的关系<sup>[30]</sup>。不同通气比例对生物提纯过程中 VFA 的影响如图 7 所示。在反应过程中, 乙酸在 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 比例为 4:1 和 6:1 时, 呈现先增加后下降的趋势, 这可能是因为, 在反应一开始, 同型产乙酸菌消耗 H<sub>2</sub> 产生乙酸, 但随着反应的进行, 嗜氢产甲烷菌逐渐富集, H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 被消耗产生 CH<sub>4</sub>, 而体系中的乙酸被嗜酸型产甲烷菌生成 CH<sub>4</sub><sup>[14]</sup>。MULAT 等<sup>[31]</sup>研究也表明, H<sub>2</sub> 能刺激同型产乙酸菌消耗 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 产生乙酸。当 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 比例为 5:1 时, 乙酸没有出现积累, 这可能是因为耗氢微生物的迅速富集, 同时体系中的乙酸也被迅速消耗。而当 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 比例为 7:1 时, 由于 H<sub>2</sub> 过量, 体系中乙酸不断积累, 体系酸化。有研究表明, 过量的 H<sub>2</sub> 通入会导致 VFA 积累<sup>[32]</sup>。其他挥发性脂肪酸的降解程度不高, LUO 等<sup>[32]</sup>的研究也表明在沼气生物提纯过程中, 没有明显的丙酸和丁酸降解。

反应过程中的挥发性脂肪酸总量在 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 比例为 4:1、5:1 和 6:1 时, 均呈现出下降趋势, 这与乙酸的变化趋势一致, 最终总 VFA 浓度均低于 750 mg·L<sup>-1</sup>。而气体比例为 7:1 时, 由于乙酸的

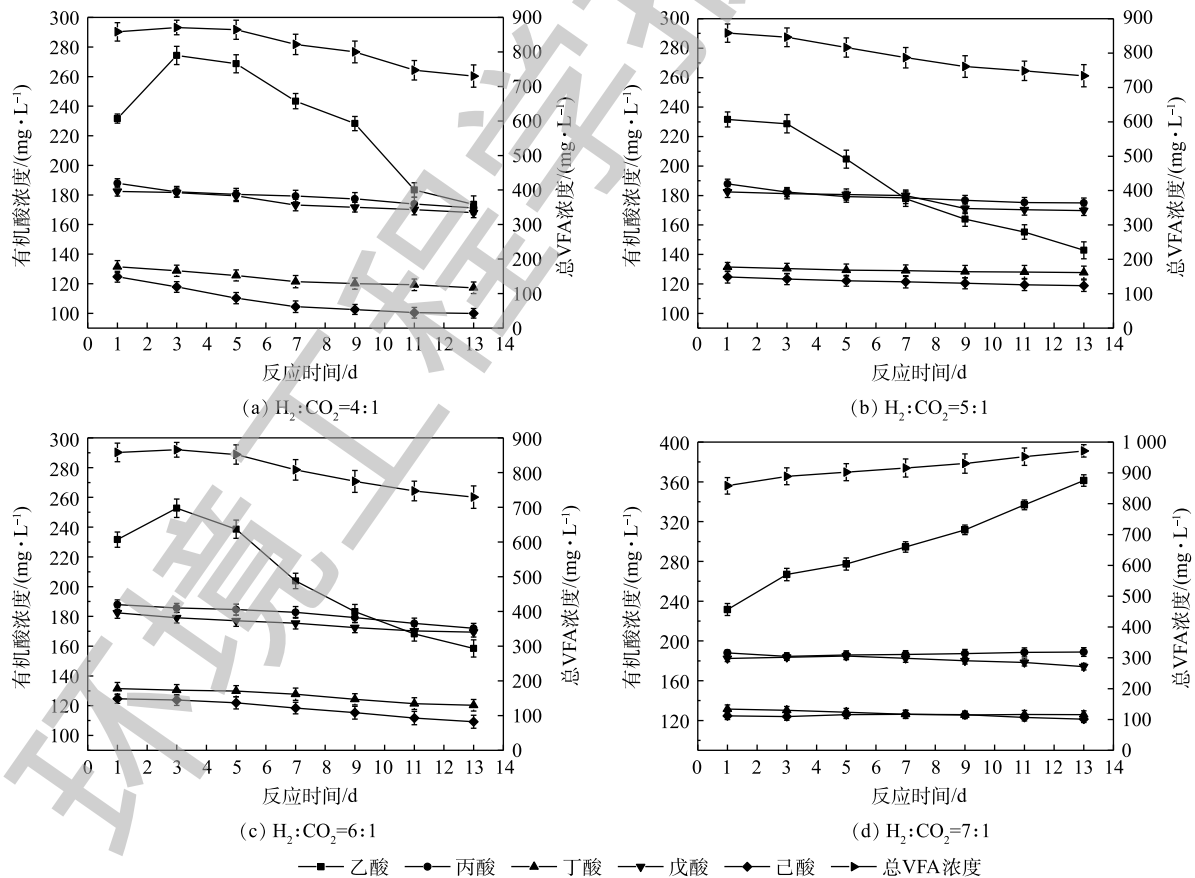


图 7 不同通气比例对提纯过程中 VFA 的影响

Fig. 7 Effect of different injection gas ratio on VFA during upgrading process

不断积累,有机酸总量也呈现增加的趋势,造成体系酸化,CH<sub>4</sub>含量较低,最终总VFA浓度为971.5 mg·L<sup>-1</sup>。

### 2.3 最佳通气比下厌氧发酵与沼气提纯两相中气体组分变化分析

将餐厨垃圾厌氧发酵与最佳通气比例(5:1)的生物提纯相进行耦联,不同阶段的气体组分变化如图8所示。在厌氧发酵相中,CH<sub>4</sub>的体积分数在前9 d迅速增加到58.4%,此后基本维持稳定,最终CH<sub>4</sub>体积分数为54.7%。CO<sub>2</sub>含量呈现先上升后下降的趋势,最终CO<sub>2</sub>体积分数为24.1%。厌氧发酵相的气体情况与2.1实验类似。在反应第3天通入H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>比例为5:1的混合气,H<sub>2</sub>含量不断下降,最终H<sub>2</sub>的体积分数为0.3%。CH<sub>4</sub>含量在反应过程中不断增加,最高CH<sub>4</sub>体积分数为第27天的97.4%,而最终的CH<sub>4</sub>体积分数为96.1%,达到了生物甲烷的品质(CH<sub>4</sub>>95%)<sup>[5]</sup>。CO<sub>2</sub>含量呈现不断降低的趋势,反应结束时的CO<sub>2</sub>体积分数为1.8%。本实验提纯后的甲烷含量高于BASSANI等<sup>[12]</sup>的研究结果(88.9%)。

与厌氧发酵相的沼气对比,经过提纯以后的气体中CH<sub>4</sub>体积分数增加了75.7%,而CO<sub>2</sub>降低了92.5%,H<sub>2</sub>的残余量仅为0.3%。与2.1节实验提纯相的气体进行对比,结果表明,经过优化通气比例的气体中CH<sub>4</sub>体积分数增加了35.4%,CO<sub>2</sub>减少了86.2%。BURKHARDT等<sup>[33]</sup>对连续反应器进行了沼气生物提纯,最终CH<sub>4</sub>体积分数达到97.9%。本实验在批式实验中也获得了较高的CH<sub>4</sub>体积分数,这表明,H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>通气比为5:1能够显著提高CH<sub>4</sub>的体积分数。

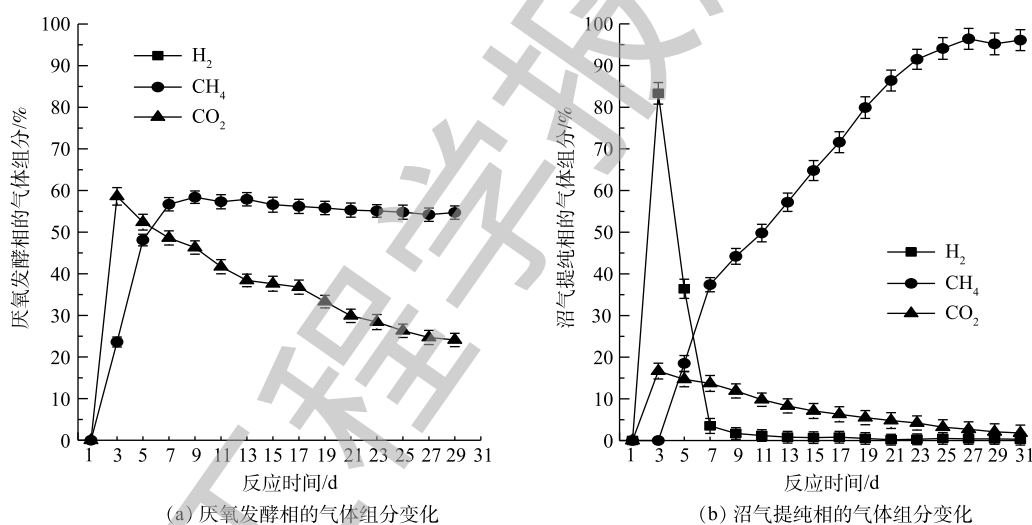


图8 最佳通气比下厌氧发酵和生物提纯过程中的气体组分变化

Fig. 8 Change of gas composition during anaerobic digestion and biological upgrading at the optimum injection gas ratio

## 3 结论

1) 对餐厨垃圾厌氧发酵产生的沼气进行生物提纯能有效提高CH<sub>4</sub>体积分数。经过提纯,CH<sub>4</sub>体积分数从52.4%上升到71.4%,提高了36.3%,而CO<sub>2</sub>下降了42.1%。

2) 通气比例对CH<sub>4</sub>提纯效率具有显著影响。当H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>比例为5:1时,提纯效果最佳,在此比例下,CH<sub>4</sub>产率和H<sub>2</sub>转化率最高,且有机酸降解程度也最大。因此,H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>比例为5:1是沼气生物提纯的最佳比例。

3) 将厌氧发酵与最佳通气比例的沼气生物提纯进行联合实验,反应结束时,CH<sub>4</sub>体积分数达到96.1%,H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>含量较低,实现了生物甲烷的品质。本研究为沼气生物甲烷化利用提供了参考。



## 参 考 文 献

- [1] 李政伟, 尹小波, 王星, 等. 餐厨垃圾高温中试两相厌氧发酵的稳定性[J]. 环境工程学报, 2016, 11(10): 6662-6668.
- [2] 郑晓伟, 李兵, 李益, 等. 接种比对餐厨垃圾干式厌氧发酵启动的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1157-1162.
- [3] 江皓, 吴全贵, 周红军. 沼气净化提纯制生物甲烷技术与应用[J]. 中国沼气, 2012, 30(2): 6-11.
- [4] WEILAND P. Biomass digestion in agriculture: a successful pathway for the energy production and waste treatment in germany[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2006, 6(3): 302-309.
- [5] BORJESSON P, MATTIASSON B. Biogas as a resource-efficient vehicle fuel[J]. *Trends in Biotechnology*, 2008, 26(1): 7-13.
- [6] DENG L Y, HÄGG M B. Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO<sub>2</sub> facilitated transport membrane[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(4): 638-646.
- [7] HOSSEINI S E, WAHID M A. Development of biogas combustion in combined heat and power generation[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 868-875.
- [8] RYCKEBOSCH E, DROUILLON M, VERVAEREN H. Techniques for transformation of biogas to biomethane[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(5): 1633-1645.
- [9] MUNOZ R, MEIER L, DIAZ I, et al. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2015, 14(4): 727-759.
- [10] RACHBAUER L, VOITL G, BOCHMANN G, et al. Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor[J]. *Applied Energy*, 2016, 180: 483-490.
- [11] ZABRANSKA J, POKORNA D. Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens[J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36(3): 707-720.
- [12] BASSANI I, KOUGIAS P G, TREU L, et al. Biogas upgrading via hydrogenotrophic methanogenesis in two-stage continuous stirred tank reactors at mesophilic and thermophilic conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12585-12593.
- [13] LUO G, ANGELIDAKI I. Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109(11): 2729-2736.
- [14] XU H, GONG S F, SUN Y Z, et al. High-rate hydrogenotrophic methanogenesis for biogas upgrading: The role of anaerobic granules[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(4): 529-537.
- [15] MARTIN M R, FORNERO J J, STARK R, et al. A single-culture bioprocess of methanothermobacter thermotrophicus to upgrade digester biogas by CO<sub>2</sub>-to-CH<sub>4</sub> conversion with H<sub>2</sub>[J]. *Archaea*, 2013, 7: 157529.
- [16] 林春绵, 俞游, 章祎玛, 等. 外源氢厌氧发酵原位合成甲烷的实验研究[J]. 浙江工业大学学报, 2015, 43(6): 595-599.
- [17] YUN Y M, SUNG S, KANG S, et al. Enrichment of hydrogenotrophic methanogens by means of gas recycle and its application in biogas upgrading[J]. *Energy*, 2017, 135: 294-302.
- [18] BAUER F, PERSSON T, HULTEBERG C, et al. Biogas upgrading-technology overview, comparison and perspectives for the future[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2013, 7(5): 499-511.
- [19] ZHAI N N, ZHANG T, YIN D X, et al. Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of kitchen waste and cow manure[J]. *Waste Management*, 2015, 38: 126-131.
- [20] 王福荣. 生物工程分析与检验[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.
- [21] 国家环境保护总局. 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.
- [22] 高树梅. 餐厨垃圾厌氧消化过程中氨氮耐受响应机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [23] 欧阳文翔. 餐厨垃圾与脱水污泥联合厌氧消化产甲烷实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.

- [24] SCHINK B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation[J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 1997, 61(2): 262-280.
- [25] KIM S, CHOI K, CHUNG J. Reduction in carbon dioxide and production of methane by biological reaction in the electronics industry[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(8): 3488-3496.
- [26] LIU R B, HAO X D, WEI J. Function of homoacetogenesis on the heterotrophic methane production with exogenous H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> involved[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1196-1203.
- [27] BASMA O, REDA A S, MAIE E G, et al. Simultaneous biogas upgrading and biochemicals production using anaerobic bacterial mixed cultures[J]. *Water Research*, 2018, 142: 86-95.
- [28] AGNEESSENS L M, OTTOSEN L D M, ANDERSEN M, et al. Parameters affecting acetate concentrations during in-situ biological hydrogen methanation[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 258: 33-40.
- [29] 林春绵, 叶媛媛, 邓小宁, 等. 外源氢气连续导入沼气发酵系统原位合成甲烷的实验研究[J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(4): 892-898.
- [30] 颜锟. 同步生物法沼气提纯与合成气利用实验研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- [31] MULAT D G, MOSBAK F, WARD A J, et al. Exogenous addition of H<sub>2</sub> for an in situ biogas upgrading through biological reduction of carbon dioxide into methane[J]. *Waste Management*, 2017, 68: 146-156.
- [32] LUO G, JOHANSSON S, BOE K, et al. Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor[J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2012, 109(4): 1088-1094.
- [33] BURKHARDT M, BUSCH G. Methanation of hydrogen and carbon dioxide[J]. *Applied Energy*, 2013, 111: 74-79.
- (本文编辑: 金曙光, 王萌萌, 郑晓梅)

## Biogas generation from food waste by anaerobic digestion and the injection gas ratio analysis in ex-situ biogas biological upgrading

TANG Qing<sup>1,2</sup>, XU Jin<sup>1,2</sup>, XU Lifeng<sup>1</sup>, ZHAO Xingshu<sup>1</sup>, ZHAO Mingxing<sup>1,2,\*</sup>, RUAN Wenquan<sup>1,2</sup>

1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

\*Corresponding author, E-mail: mxzhao@jiangnan.edu.cn

**Abstract** In order to increase the CH<sub>4</sub> content in the biogas, the food waste was treated by high-solid anaerobic digestion, and the biogas was ex-situ upgraded through the metabolism of hydrogenotrophic methanogens by exogenous H<sub>2</sub> injection. The gas composition in the coupling reaction was analyzed, the results showed that the content of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> was 52.4% and 22.8% in the biogas produced from anaerobic digestion, respectively. The CH<sub>4</sub> increased by 36.3% after biological upgrading, while CO<sub>2</sub> decreased of 42.1%. H<sub>2</sub> was consumed completely at the biogas upgrading stage, but 13.2% of CO<sub>2</sub> was remained. The optimal injection gas ratio (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>) in the upgrading stage was further studied. The CH<sub>4</sub> yield, gas composition, H<sub>2</sub> conversion rate and volatile fatty acids during the reaction process were indicated. The results showed that the H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> injection gas ratio of 5:1 was the optimum rate for biogas upgrading, the CH<sub>4</sub> yield, CH<sub>4</sub> content and H<sub>2</sub> conversion rate were the highest of 693.7 mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 69.4% and 98.7%, respectively. The optimum injection gas ratio was utilized to the coupling experiment, the volume rate of CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> was 96.1%, 0.3% and 1.8%, respectively. The experiment results showed that biogas produced from anaerobic digestion can be upgraded to the biomethane when H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> injection gas ratio was 5:1.

**Keywords** food waste; anaerobic digestion; biogas; biological upgrading; injection gas ratio