

城市生活垃圾厌氧消化的熵分析

蒲贵兵, 甄卫东, 张记市, 孙可伟, 吴满昌

(昆明理工大学固体废弃物资源化国家工程研究中心, 云南 昆明 650033)

摘 要: 在城市生活垃圾厌氧消化的整个过程中, 从熵的角度出发, 对其进行分析, 得出如下结论: (1) 在厌氧消化的前处理系统 (收集、分选及底物强化等) 中, 收集是一个熵增过程, 分选是一个熵减过程, 而预处理强化则是一个熵减过程。(2) 通过以葡萄糖为发酵底物的发酵过程的 G 的分析可知: 在水解产酸阶段, $G < 0$, 反应自发进行, 故该过程的 $S > 0$, 即该过程是一个熵增过程; 在产氢产乙酸阶段, $S < 0$, 故这是一个熵减过程, 但后续反应对氢的利用则可能使该阶段变为一个熵增过程; 在产甲烷阶段, $G < 0$, 反应均自发进行, 故该过程的 $S > 0$, 即该过程是一个熵增过程。(3) 城市生活垃圾厌氧发酵产物的资源化利用是一个熵增过程。(4) 分选、溶胞强化、产氢产乙酸及发酵产物的资源化利用等工序可能成为厌氧消化的限速步骤。

关键词: 城市生活垃圾; 厌氧消化; 熵增过程; 熵减过程

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-6504(2008)01-0072-05

Analysis of Entropy During Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste

PU Gui-bing, ZHEN Wei-dong, ZHANG Ji-shi, SUN Ke-wei, WU Man-chang

(National Engineering Research Center of Solid Waste Resource Recovery, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650033, China)

Abstracts: Anaerobic digestion (AD) technology of municipal solid waste (MSW) is developing quickly. The livelong process of AD of MSW in terms of entropy was analyzed, and results indicated that in the pretreatment such as collecting, separating and material enhancement of AD, the collecting is a process of entropy increasing (PEI), the separating is a process of entropy decreasing (PED) and the enhancement of material is PED. The reuse of MSW output of AD is PEI. The restrictive speed of AD may be collection, dissolving cell, hydrogen-producing acetogens and resource of fermentable relict.

Key words: municipal solid waste (MSW); anaerobic digestion (AD); process of entropy increasing (PEI); process of entropy decreasing (PED)

城市生活垃圾是指在城市居民的日常生活中或为其日常生活提供服务的活动中所产生的固体废物以及相关法律、法规规定应视为城市生活垃圾的固体废物^[1]。近年来, 其产量急剧上升^[2]。随着“无害化、减量化、资源化”处理要求的提高, 生活垃圾厌氧消化技术得到了迅速的发展^[3]。

熵 S 是表示系统混乱程度 (无序度或不可用度) 的量度。在城市生活垃圾的整个厌氧消化工艺 (包括其前处理、厌氧发酵及发酵产物的资源化利用的整个过程) 中, 有的过程是一个熵增过程, 而有的过程则是一个熵减过程。对城市生活垃圾厌氧消化中的熵变进行分析, 对正确了解各种因素对厌氧消化过程 (前处理、水解、产酸和产甲烷及发酵余物的资源化利用等) 的影响具有非常积极的意义。

1 城市生活垃圾厌氧消化概况

1.1 城市生活垃圾厌氧消化工艺流程

在城市生活垃圾的厌氧消化中:

(1) 只有具有较高厌氧生物降解性的物质才易于发酵^[4], 而要获得高厌氧生物降解性的物质就必须通过有效的前处理系统 (收集、分选及预处理强化等), 以获得易于消化的含淀粉、蛋白质、糖类等较多的有机垃圾。

(2) 发酵效果的好坏, 还与发酵产物直接相关, 只有获得易于后续资源化利用的发酵产物, 发酵体系才是有效的, 国内众多堆肥厂倒闭的原因主要是产品品质不好而影响销路。

因此, 一个完整的城市生活垃圾的厌氧消化工

收稿日期: 2007-01-20; 修回 2007-04-12

基金项目: 第八期国债专项资金项目 (2002548)《再生资源回收利用产业化示范基地》; 昆明理工大学人才科研启动经费项目“改进的固体沼气池产沼系统中试研究”(14118031)。

作者简介: 蒲贵兵 (1981-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物污染控制与资源化。(手机) 13888412653 (电子信箱) pgu4188@163.com。

艺,除了包括其核心工序厌氧发酵以外,还应包括城市生活垃圾的前处理和发酵产物的资源化利用两方面,见图 1。

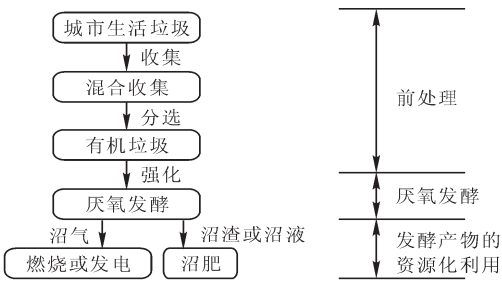
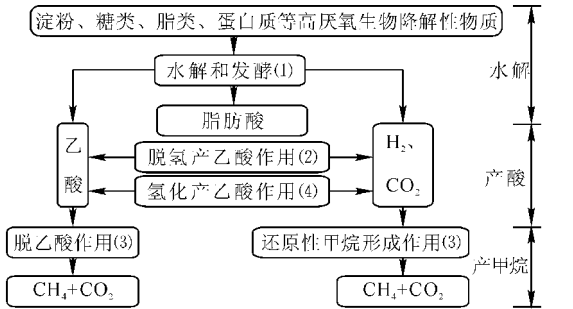


图1 城市生活垃圾厌氧消化工艺流程图
Fig.1 The flow chart of anaerobic digestion of MSW

1.2 城市生活垃圾厌氧消化阶段理论

厌氧消化是一种利用兼性微生物或厌氧微生物菌群(接种物)的作用,在厌氧条件下使有机物如碳水化合物、脂肪、蛋白质等(消化底物)经水解液化、气化而分解成稳定物质(CH_4 、 CO_2 等),杀灭病菌、寄生虫卵等,并将消化余物加以资源化利用而达到垃圾“三化”处理的多菌群、多层次的复杂的生物化学序列反应过程。其内部反应复杂,影响因素较多^[5],但可有效实现垃圾的减量化、无害化和资源化^[6]。根据所含微生物的种属及反应特征的不同,可分为几个主要阶段。目前,在厌氧消化中,Bryant和Zeikus J G的“三阶段四种群”理论是普遍为人们接受的观点^[7],见图 2。各个阶段中微生物除了将有机质降解外,还利用营养物质进行微生物自身的合成活动,产生新的细胞。



(1)水解发酵菌;(2)产氢产乙酸菌;(3)产甲烷菌;(4)同型产乙酸菌
图2 沼气发酵的三个生化阶段和四个主要代谢菌群
Fig.2 The three phases of anaerobic digestion and four main metabolizing bacteria

2 城市生活垃圾厌氧消化的熵变分析

由图 1 可知:一个完整的城市生活垃圾厌氧消化工艺包括生活垃圾的前处理、厌氧发酵及发酵产物的资源化利用三个过程。因此,对城市生活垃圾厌氧消化的熵变分析就应该包括这三个过程的熵变分析。

2.1 城市生活垃圾厌氧消化前处理的熵变分析

城市生活垃圾厌氧消化的前处理主要包括生活垃圾的收集、分选及底物强化预处理三个方面。

2.1.1 收集的熵增分析

城市生活垃圾的收集是指城市生活垃圾从分散到集中的过程。通过对居住区垃圾箱或填埋场的城市生活垃圾成分的分析可知,城市生活垃圾几乎无所不包。任何消费的物品,最终都会出现在城市生活垃圾中。因此,城市生活垃圾的产生,就是各种各样物品经使用后的汇集。这些物品首先在每家每户被集中到垃圾箱或垃圾袋,然后被收集或弃置在居住区的垃圾箱,最终被汇入更大的垃圾流,从而导致城市生活垃圾的成分越来越复杂,可变异性和混乱度也逐渐增加,故这是一个熵增过程(自发过程)。由热力学第二定律可知:熵 S 是表示系统混乱程度的量度,也是不可用能的量度。然而,熵增加意味着系统的能量不变,但品质却越来越坏,转变成功的可能性越来越低,不可用程度越来越高。因此,熵增加意味着能量在质方面的耗散。故熵增降低了城市生活垃圾的品位和增加了其资源化的难度。

2.1.2 分选的熵减分析

城市生活垃圾的分选是指城市生活垃圾通过分门别类从集中到分散的恢复城市生活垃圾“秩序”的过程。分选与收集过程相逆,城市生活垃圾经分门别类,衍生出无数的支流,恢复到城市生活垃圾材料属性的状态,进而进入资源化利用。如办公用纸、报纸、卫生纸均作为纸被归为一大类,和塑料、玻璃、金属等分离。而为了进行后续的资源化利用,针对不同的利用工艺,可能还需对上述城市生活垃圾进行更加细致的分类,如玻璃又可能被要求按颜色分类,塑料被要求按化学成分分类等。所以,城市生活垃圾的分选增加了各种组分的有序性,降低了其混乱度,故分选是一个熵减过程(非自发过程)^[8]。因此,为了维持其有序性,需对系统补充额外的能量。故城市生活垃圾的分选不可能自动实现,需要能量的输入,这种能量输入常体现在为其分选所付出的劳动及分选设施的能量消耗等上。故分选往往比较困难。

Pavlostathis指出:厌氧消化过程顺利进行的关键是水解作用和甲烷化速率的平衡^[9],何者速率小,谁就是消化的限速步骤。通过上面的分析可知:由于分选所提供的发酵底物的品质将直接影响厌氧消化的效果,故分选也应该成为厌氧消化的限速步骤。在分选效率、水解速率和甲烷化速率三者之间,何者为小,它就能抑制厌氧消化的顺利进行。分选效果越好(熵减越大),发酵底物的品质就越好,分选就越不易成为厌氧消化的限速步骤。

2.1.3 底物溶胞的熵减分析

Braber 研究显示:厌氧处理对象为能大量快速分

解的有机物质^[10]。经分选后的城市有机生活垃圾是异常复杂的混合底物,包括糖类、蛋白质、淀粉等易水解物质及纤维素、果胶、芳香族化合物等难水解物质,由于他们的可溶性及水解的难易程度不同,被微生物作为碳源和能源利用的时间也有先后之分,从而导致水解液性质的变化,对后续工艺会产生极大的影响。因此,采取适当的方法提高发酵底物的可生化降解性就显得较为重要。

城市生活垃圾厌氧消化溶胞强化预处理是指通过物理的(切碎、浸泡、冷冻、超声波、蒸汽爆破等)、化学的(酸、碱、热水解、氧化)以及生物的作用,使发酵底物中难降解物质变为易降解物质,从而提高发酵效率的过程^[11]。通过这一过程,增强了发酵底物的可生化降解性,提高了发酵效果,从而提高了城市生活垃圾的可用程度(即降低了不可用度)。故底物的溶胞强化预处理过程是一个熵减过程(非自发过程),常常需要额外的物质或能量投入。

2.2 城市生活垃圾厌氧发酵的熵变分析

城市生活垃圾厌氧发酵主要包括图 2 所示的三个阶段。下面将从热力学第三定律出发,研究厌氧发酵反应过程的吉布斯自由能变化(G),从而判断反应是否自发进行,进而判断反应的熵变化。

表 1 水解产酸发酵细菌以葡萄糖为发酵底物的标准吉布斯自由能变化
Table 1 Reactions and standard Gibbs free energy changes for glucose acidolysis

反应 pH=7, T=298.15K)	G (kJ/mol)	S
$C_6H_{12}O_6+4H_2O+2NAD^+ \rightarrow 2CH_3COO^-+2HCO_3^-+2NADH+2H_2+6H^+$	- 215.67<0	>0
$C_6H_{12}O_6+2NADH \rightarrow 2CH_3CH_2COO^-+2H_2O+2NAD^+$	- 357.87<0	>0
$C_6H_{12}O_6+4H_2O \rightarrow 2CH_3COO^-+2HCO_3^-+4H_2+4H^+$	- 184.20<0	>0
$C_6H_{12}O_6+2H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^-+2HCO_3^-+2H_2+3H^+$	- 261.46<0	>0
$C_6H_{12}O_6+2H_2O+2NADH \rightarrow 2CH_3CH_2OH+2HCO_3^-+2NAD^++2H_2$	- 234.83<0	>0
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOO^-+2H^+$	- 217.70<0	>0

从表 1 可知: $G < 0$, 故在生化标准状态下反应自发进行, 所以, 该自发过程的 $\Delta S > 0$ (表 1), 即该过程是一个熵增过程。

表 2 产氢产乙酸菌对几种有机酸和醇代谢的标准吉布斯自由能变化
Table 2 Standard Gibbs free energy changes of hydrogen-producing acetogens

反应(pH=7, T=298.15K)	G (kJ/mol)	S
$CH_3CH_2OH+H_2O \rightarrow CH_3COO^-+2H_2+2H^+$	+9.6>0	<0
$CH_3CH_2COO^-+3H_2O \rightarrow CH_3COO^-+HCO_3^-+H^++3H_2$	+76.1>0	<0
$CH_3CH_2COO^-+2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^-+H^++3HCOO^-$	+72.4>0	<0
$CH_3CH_2CH_2COO^-+2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^-+H^++2H_2$	+48.1>0	<0
$CH_3CH_2CH_2COO^-+2HCO_3^- \rightarrow 2CH_3COO^-+H^++2HCOO^-$	+45.5>0	<0
$CH_3CH_2CH_2CH_2COO^-+2H_2O \rightarrow CH_3COO^-+CH_3CH_2COO^-+H^++2H_2$	+25.1>0	<0
$CH_3CHOHCOO^-+2H_2O \rightarrow CH_3COO^-+HCO_3^-+H^++2H_2$	- 4.2<0	>0

从表 2 可知: 大部分反应的 $G > 0$, 故在生化标准状态下反应为非自发进行, 所以, 该过程的 $\Delta S < 0$ (表 2), 即该过程是一个熵减过程。但由于后续反应中产甲烷菌对氢的消耗, 使得式 1) 的 G 变小, 反应能够向右(产物方向)进行。故恰当的氢分压能够使该过

设在标态下发生下列反应:



该反应的 G 与反应温度 T 和反应物浓度的关系有^[9]:

$$G = G^\circ + RT \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \tag{1}$$

式 1) 中: G° - 反应的吉布斯自由能变化, kJ/mol; G - 反应的标准吉布斯自由能变化, kJ/mol; $[X]$ - 组分的摩尔浓度, mol/L; 或气体分压, atm; R - 气体常数, 其值为 8.314 J/(mol·K); T - 绝对温度, K。

式 1) 中不包括 H_2O 及 H^+ , 因为他们在生化标准状态下为常数, 分别为 55mol/L 和 10^{-7} mol/L^[12]。

由于城市生活垃圾成分异常复杂, 对其发酵过程进行完全的 G 分析是极为困难的, 故将其消化底物简化为葡萄糖, 研究其在发酵过程中的 G 。葡萄糖在厌氧发酵过程中, 首先被水解发酵为 2C 及 2C 以上的有机酸或醇, 然后有机酸或醇被产氢产乙酸菌转化为乙酸、 H_2 、 CO_2 及产生新的细胞物质, 最后在产甲烷菌的作用下, 将前面产生的乙酸、 H_2 、 CO_2 等转化为 CH_4 。

2.2.1 水解产酸发酵阶段的熵增分析

水解产酸发酵细菌以葡萄糖为发酵底物的标准吉布斯自由能变化如表 1 所示^[13-14]。

2.2.2 产氢产乙酸阶段的熵变分析

产氢产乙酸菌对几种有机酸和醇代谢的标准吉布斯自由能变化如表 2 所示^[13,15]。

2.2.3 产甲烷阶段的熵增分析

产甲烷菌对几种中间物代谢的标准吉布斯自由能变化如表 3 所示^[13,16]。

表 3 产甲烷菌对几种中间物代谢的标准吉布斯自由能变化
Table 3 Standard Gibbs free energy changes for methanogenesis

反应(pH=7, T=298.15K)	G (kJ/mol)	S
4CH ₃ CH ₂ COO ⁻ +3H ₂ O → 4CH ₃ COO ⁻ +HCO ₃ ⁻ +H ⁺ +3CH ₄	- 102.0<0	>0
2CH ₃ CH ₂ CH ₂ COO ⁻ +HCO ₃ ⁻ +H ₂ O → 4CH ₃ COO ⁻ +H ⁺ +CH ₄	- 39.4<0	>0
CH ₃ COOH → CO ₂ +CH ₄	- 31.0<0	>0
4HCOOH → 3CO ₂ +2H ₂ O+CH ₄	- 130.1<0	>0
4H ₂ +HCO ₃ ⁻ +H ⁺ → 3H ₂ O+CH ₄	- 135.6<0	>0
2CH ₃ CH ₂ OH+CO ₂ → 2CH ₃ COOH+CH ₄	- 116.3<0	>0
CH ₃ OH+H ₂ → H ₂ O+CH ₄	- 112.5<0	>0
4CH ₃ OH → CO ₂ +2H ₂ O+3CH ₄	- 104.9<0	>0
4CH ₃ NH ₂ +2H ₂ O → CO ₂ +4NH ₃ +3CH ₄	- 75.0<0	>0
2(CH ₃) ₂ NH+2H ₂ O → CO ₂ +2NH ₃ +3CH ₄	- 73.2<0	>0
4(CH ₃) ₃ N+6H ₂ O → 3CO ₂ +4NH ₃ +9CH ₄	- 74.3<0	>0
2(CH ₃) ₂ S+2H ₂ O → CO ₂ +2H ₂ S+3CH ₄	- 73.8<0	>0

从表 3 可知: G <0, 故在生化标准状态下反应均自发进行, 所以, 该过程的 S>0 (表 3), 即该过程是一个熵增过程。

2.3 城市生活垃圾厌氧发酵产物资源化利用的熵变分析

城市生活垃圾厌氧发酵的产物包括沼气、沼渣及沼液, 沼气可以燃烧提供热能, 而沼渣、沼液由于含有极高的肥效 (速效肥) 而可以作为肥料使用。故发酵产物一旦获得, 其就处于可利用状态, 将之资源化利用后, 其可利用度就降低了, 而不可用度就增加了。因此, 该过程是一个熵增过程。然而, 这仅仅是针对其特定的用途而言 (能量或肥料化利用), 发酵产物的资源化利用过程常常伴随着重金属及农药残留的富集而严重危害人体健康 (往往成为厌氧发酵的“瓶颈”制约)。因此, 为了解除其“瓶颈”制约, 厌氧发酵产物资源化利用的熵增过程往往也需要较多的物质和能量投入, 从而使该过程成为生活垃圾厌氧消化工艺的一个限速步骤。

3 结论

从熵的角度出发, 对城市生活垃圾厌氧消化的整个过程进行分析, 得出如下结论:

(1) 在城市生活垃圾厌氧消化的前处理系统 (收集、分选及底物预处理强化等) 中, 收集是一个熵增过程, 分选是一个熵减过程, 而溶胞强化预处理则是一个熵减过程。

(2) 在城市生活垃圾的厌氧发酵中, 通过以葡萄糖为发酵底物的发酵过程的 G 的分析可知: 在水解产酸阶段, G <0, 反应自发进行, 故该过程的 S>0, 即该过程是一个熵增过程; 在产氢产乙酸阶段, S<0, 故这是一个熵减过程, 但后续反应对氢的利用则可能使该阶段变为一个熵增过程; 在产甲烷阶段, G <0, 反应均自发进行, 故该过程的 S>0, 即该过程是一个熵增过程。

(3) 城市生活垃圾厌氧发酵产物的资源化利用是

一个熵增过程。

(4) 在城市生活垃圾厌氧消化的整个工艺中, 分选、溶胞强化、产氢产乙酸及发酵产物的资源化利用等 4 个工序往往需要投入较多的物质和能量, 而成为厌氧消化的限速步骤。一旦某个工序发生故障, 就会影响整个消化过程。如果限速步骤位于消化工艺的前端, 尽管它会限制后续反应的潜力, 但整个工艺仍能进行; 如限速步骤位于工艺的末端, 则过程受阻, 严重时造成工艺停止。

城市生活垃圾厌氧消化是实现垃圾“三化”的较好的选择, 从熵的角度对其进行分析, 从而判断其各个阶段是否为自发过程, 进而确定哪个阶段需要投入更多的物质或能量, 并进一步确定厌氧消化的限速步骤, 以实现高效厌氧消化处理城市生活垃圾, 具有重要的意义。

[参考文献]

[1] 何品晶, 冯肃伟, 邵立明. 城市固体废物管理[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
He Pin-jing, Feng Su-wei, Shao Li-ming. Solid Waste Management of the City[M]. Beijing: Science Press, 2003. (in Chinese)

[2] 陈海滨, 章程, 潘绮. 生活垃圾减量化的综合效益及优先地位分析[J]. 环境科学与技术, 2006, 29 (9): 84-86.
Chen Hai-bin, Zhang Cheng, Pan Yi. Analysis of integrated benefits and prior status of MSW reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29 (supplement): 84-86 (in Chinese)

[3] Zhang Ji-shi, Sun Ke-wei, Wu Man-chang, et al. Influence of temperature on performance of anaerobic digestion of municipal solid waste[J]. Journal of Environmental Science, 2006, 18 (4): 810-815.

[4] Hartmann H, Moller H B, Ahring B K. Efficiency of the anaerobic treatment of the organic fraction of municipal solid waste: collection and pretreatment[J]. Waste Management and Research, 2004, 22(1): 35-41.

- [5] 乔玮, 曾光明, 袁兴中, 等. 厌氧消化处理城市垃圾多因素研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(2): 3-5.
Qiao Wei, Zeng Guang-ming, Yuan Xing-zhong, et al. Multi-factor study of anaerobic digestion treatment for municipal solid waste[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 27(2): 3-5 (in Chinese)
- [6] 王琦, 李亚红, 蔡伟民, 等. 提高厨余垃圾厌氧消化甲烷产量的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(9): 130-132.
Wang Qi, Li Ya-hong, Cai Wei-min, et al. Review on development of improving the yield of methane in anaerobic digestion of kitchen wastes[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(supplement): 130-132 (in Chinese)
- [7] 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Ren Nan-qi, Wang Ai-jie. Principle and Application of Anaerobic Biotechnology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese)
- [8] 张记市. 城市生活垃圾厌氧消化的关键生态因子强化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
Zhang Ji-shi. Enhance Study of Key Ecological Factors of Anaerobic Digestion for Municipal Solid Waste[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007 (in Chinese)
- [9] Pavlostathis S G, Giraldo-Gomes E. Kinetics of anaerobic treatment[J]. Water Science, 1991, 24(8): 35-39.
- [10] Braber K. Anaerobic digestion of municipal solid waste: a modern waste disposal option on verge of breakthrough[J]. Biomass and Bioenergy, 1995, 9(1-5): 365-376.
- [11] 张记市, 徐静, 孙可伟. 城市有机生活垃圾溶胞处理对其厌氧消化的影响机理[J]. 生态环境, 2006, 15(4): 862-865.
Zhang Ji-shi, Xu Jing, Sun Ke-wei. Pretreatment effect on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste[J]. Ecology and Environment, 2006, 15(4): 862-865. (in Chinese)
- [12] 吴满昌. 城市有机生活垃圾高温厌氧消化工艺及沼渣综合利用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
Wu Man-chang. Thermophilic Anaerobic Digestion and Study on Comprehensive Utilization for Organic Fractions of Municipal Solid Waste[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007 (in Chinese)
- [13] 任南琪, 王爱杰, 马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
Ren Nan-qi, Wang Ai-jie, Ma Fang. Physiological Ecology of Acidogenic Fermentation Microbial[M]. Beijing: Science Press, 2005 (in Chinese)
- [14] Han S K, Shin H S. Performance of an innovative two-stage process converting food waste to hydrogen and methane[J]. Air and Waste Management Association, 2004, 54(4): 242-249.
- [15] Wang Q H, Kuninobu M, Ogawa H I, et al. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion[J]. Biomass and Bioenergy, 1999, 16(6): 407-416.
- [16] Jules B L, Katja C F, Carla T M, et al. Effects of acetate, propionate and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate by methanogenic sludge and defined cultures[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(4): 1003-1011.