

餐厨垃圾高温水解酸化过程研究

樊 星, 张 锐, 李 兵*

(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 采用静态试验方式对餐厨垃圾在高温条件下的水解酸化过程进行了研究, 探讨了总固体含量(TS)分别为 10%、20%与 27%时, 物料水解酸化过程中 pH、C/N、氨氮、醇类的变化及挥发性有机酸(VFA)的累积情况. 结果表明, 试验期间, 3 种 TS 条件下物料的 pH 值均基本稳定在 4~5 之间, 并于 3~5 d 内达到最低值; C/N 值与 VFA 的累积有关, 呈先升高后降低趋势; 总醇浓度总体上呈降低趋势; 3 种 TS 条件下的氨氮平均质量浓度分别在 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右、 $600 \sim 900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间和 $600 \sim 1\,300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间; VFA 浓度不断上升, 分别由 1 008, 2 382, $2\,887 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 2 282, 5 665, $7\,159 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, VFA 累积浓度与含固量成正相关.

关键词: 餐厨垃圾; 水解酸化; 高温厌氧

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2015) 01-0129-04

餐厨垃圾是居民在生活消费过程中形成的生活废物^[1], 其淀粉、蛋白质和脂肪含量均较高^[2]. 目前, 北京、上海、广州等大城市的餐厨垃圾每天产生量超过 $2\,000 \text{ t}$ ^[3], 传统焚烧和填埋处理方式处理成本高, 产生难以处理的渗滤液和有害气体, 易造成二次污染. 厌氧消化处理工艺是处理餐厨垃圾的良好选择, 其不仅能实现餐厨垃圾无害化、资源化、减量化, 同时还能回收清洁能源.

根据反应器内消化物料总固体浓度(TS)的不同, 厌氧消化可以分为干式发酵($\text{TS} > 15\%$)^[4]、湿式($\text{TS} < 15\%$)发酵; 且根据反应温度的不同, 可分为常温(室温)发酵、中温(35°C)发酵和高温(55°C)发酵. 湿式发酵具有启动快、技术成熟、进出料方便等优点, 是当前处理餐厨垃圾的主流技术; 干式发酵有机处理负荷率高, 产气效率高, 沼液产生量小, 已成为当前的研究热点. 郑晓伟等^[5]以餐厨垃圾为原料, 接种厌氧污泥进行干式厌氧发酵, 经过 72 d 的发酵, 沼气产率为 $291.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}(\text{VS})$, 甲烷产率为 $133.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}(\text{VS})$, 系统运行效果较好. 研究表明, 温度是影响厌氧发酵效率的重要因素之一, 其通过影响酶的活性对厌氧消化过程中水解速率以及

微生物的种类和活性造成重要影响. 马磊等^[6]发现, 驯化良好的高温厌氧细菌代谢速率比 35°C 中温厌氧细菌的代谢速率提高 50%~100%. Kim 等^[7]通过序批式试验考察了温度和消化时间对餐厨垃圾厌氧消化的影响, 结果表明, 55°C 与 35°C 相比可获得更高的 SCOD 去除率, 同时沼气和甲烷的产生速率也更高.

在餐厨垃圾厌氧发酵过程中, 水解酸化是第一个阶段, 在次阶段中微生物催化固体状态垃圾水解液化, 部分水解液在酸化细菌的作用下降解为小分子的脂肪酸和醇. 这些小分子脂肪酸和醇的种类和浓度对产甲烷过程具有重要影响. 因此研究餐厨垃圾的水解酸化过程, 建立适宜的水解酸化反应条件对于提高垃圾降解率, 加速厌氧消解过程具有重要意义. 文中研究了高温(55°C)条件下不同含固率餐厨垃圾的水解酸化过程, 以期餐厨垃圾厌氧发酵工艺的改进提供参考.

1 材料与方法

1.1 餐厨垃圾的来源和特性

餐厨垃圾取自宁波大学第一餐厅食堂, 主要

收稿日期: 2014-08-26.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题(2012BAC25B05).

第一作者: 樊星(1989-), 男, 河南济源人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 城市固体废弃物处理. E-mail: fanxing@nbu.edu.cn

*通信作者: 李兵(1977-), 男, 江苏泰州人, 副教授, 主要研究方向: 城市固体废弃物处理. E-mail: libing@nbu.edu.cn

成分为米饭、面食、蔬菜、肉类、蛋壳和骨头等。首先去除餐厨垃圾中的杂物,包括一次性筷子、纸杯、纸巾、塑料袋等;然后利用小型粉碎机将余下物粉碎;粉碎后的餐厨垃圾经充分混匀,置于 4℃ 冰箱保存待用。

餐厨垃圾主要特性见表 1。

表 1 餐厨垃圾的主要性质

测试指标	测定值	测试指标	测定值
含水率/%	73.00	含固率 TS/%	27.00
颗粒尺寸/mm	<2	蛋白质/%	8.75
挥发性有机质/%	91.72	粗脂肪/%	30.86
pH	5.75	碳水化合物/%	60.39
$\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	<10	总碳(TC)/%	43.11
总氮(TN)/%	1.40	碳氮比	30.79

注:表中指标蛋白质、碳水化合物和脂肪的含量以在垃圾干固体中的质量百分比表示。

1.2 实验条件和操作

实验在 55℃ 恒温水浴锅中进行,根据餐厨垃圾原始含固率(TS=27%)配制含固率为 10%、20% 和 27%(记为 R1、R2 与 R3)的 3 种餐厨垃圾各 1 kg;用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液将餐厨垃圾的初始 pH 调至 6。将配置好的垃圾装入 1 L 广口瓶中,密封放置于恒温(55℃)水浴锅中,启动厌氧消解实验,每隔 24 h 取样 1 次。根据厌氧发酵水解酸化过程特性,测定 pH、总氮、总固体(TS)、挥发性固体(VS)、氨氮(NH_4^+-N)、醇类以及总挥发性有机酸 VFAs 及乙酸、丙酸、丁酸。

1.3 分析指标及方法

试验期间每日从广口瓶中采集样品并测定各参数,取样前需充分搅拌样品。

总固体(TS)和挥发性固体(VS)采用烘干称重法测定;pHS-3C 精密 pH 计测定 pH;总氮(TN)采用凯氏定氮法测定;氨氮采用纳氏试剂比色法测定;发酵液中的挥发性脂肪酸(VFAs)由岛津 GC-2010 气相色谱仪测定,将发酵液在 6800 r·min⁻¹ 条件下离心 10 min,过 0.22 μm 微孔滤膜后,进入气相色谱仪中测定,采用 AT-FFAP 毛细管柱(3 m×0.32 mm×0.5 μm),进样口温度 250℃、柱温 180℃、检测器 250℃,载气为氮气;配制一系列浓度的甲醇、乙醇、乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸混和标准溶液作为标准品,采用外标法定量分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 的变化

厌氧微生物对 pH 值有一定的适应范围,水解酸化阶段细菌 pH 值以 5.5~6.5 为佳,产甲烷菌 pH 值以 6.8~7.6 为宜。为满足产酸细菌的活性需求,将 R1、R2 和 R3 初始 pH 调至 6 进行试验研究。

餐厨垃圾厌氧消化存在一个明显的产酸期,pH 值可降至 5 以下^[8-9]。如图 1 所示,3 种含固率条件下 pH 的总体变化趋势基本一致;反应前 3 d,随着水解酸化过程的进行,餐厨垃圾发酵液的 pH 值迅速下降,R1 和 R2 在第 3 天即达到 pH 最低值 4 以下,且 R1 的下降幅度更大,最低值低于 R2 和 R3,这可能是由于低负荷的餐厨垃圾含固量较低,而水分含量较高,较其他 2 组传质效率更高,酸化细菌活性更强。R3 在反应开始后,pH 不断降低,第 5 天 pH 降到最低值 3.6,高于其他 2 组的最低值,这是因为 R3 较其他 2 组合固率明显偏高,有机负荷较高,酸化持续时间较长。R1、R2、R3 的 pH 值经明显的下降过程之后,均缓慢波动上升,并基本稳定在 4~5 之间。

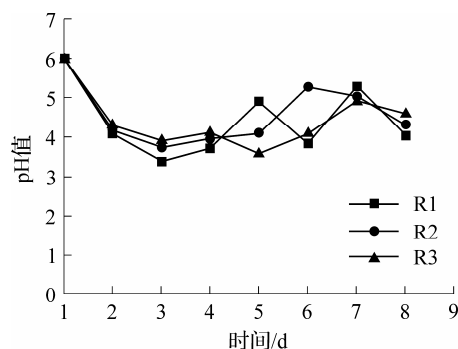


图 1 不同含固率条件下 pH 随时间的变化曲线

2.2 C/N 和氨氮的变化

不同含固率条件下 C/N 随时间的变化曲线如图 2 所示。R2 和 R3 的 C/N 值随水解酸化时间出现了 2 个波峰,且出现时间大致一致,平均 C/N 值在 25~35 之间,在第 7~11 天出现较高的 C/N 值,达到 35 以上。这可能是由于水解酸化过程中 TS 基中氮素被转化成餐厨垃圾液中的 NH_4^+-N 以及氮素被厌氧微生物利用,随着微生物大量产生,用于合成细胞的 C/N 约为 5:1,在合成这些细胞物质时还需要消耗 20 份碳素作为能源,C/N 值也开始下降。R1 的平均 C/N 值为 33 左右,第 17 天时 C/N 值达到 38,

然后下降至30以下.3种含固率的餐厨垃圾在第17天时C/N值达到另一个峰值,可能与挥发性有机酸的积累有关.

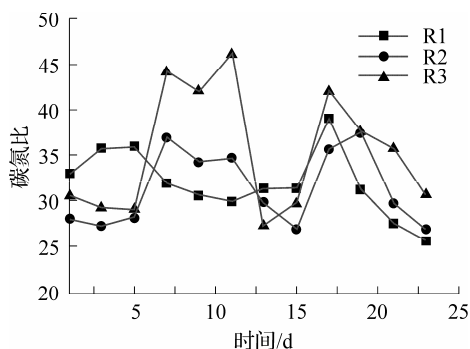


图2 不同含固率条件下C/N随时间的变化曲线

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 随时间的变化曲线如图3所示.3种含固率条件下氨氮浓度的总体变化均呈先升高后降低趋势;由于含固率不同,氨氮平均水平也不一样,R1、R2和R3氨氮平均质量浓度分别为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右、 $600\sim 900\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $600\sim 1300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.随着氨基酸、蛋白质的发酵及其他含氮有机物的降解,前期氨氮浓度有一定的积累,主要以 NH_4^+ 形式存在于消化系统中,氨氮浓度呈上升趋势,在第8~10天达到最大值,分别为342, 925, $1293\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.第11天后,随着水解酸化反应的不断进行,N的消耗量大于产生量,导致消化系统中氨氮浓度逐渐下降,直至最后趋于动态平衡.

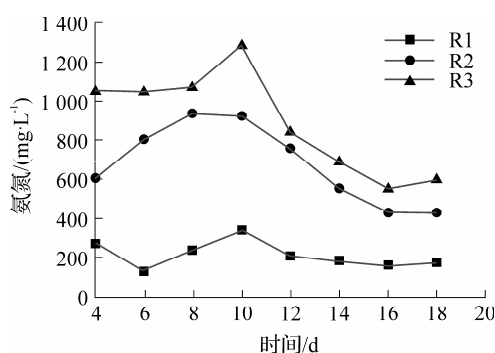


图3 不同含固率条件下氨氮随时间的变化曲线

2.3 醇类物质的变化

如图4所示,3种含固率条件下的总醇质量浓度(主要为乙醇,还有少量甲醇)随时间变化波动较大,整体呈现降低趋势.水解酸化过程前期R1、R2和R3总醇质量浓度较高,最高分别为1796, 1655, $1440\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这是由于在水解酸化前期餐厨垃圾

进行乙醇型发酵,部分碳水化合物转化为乙醇.随水解酸化过程的进行,产氢产乙酸菌将醇类转化为乙酸和氢气($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CH}_3\text{COOH}+2\text{H}_2$),使醇类浓度逐渐降低,其中,R2条件下的醇类转化较为明显.

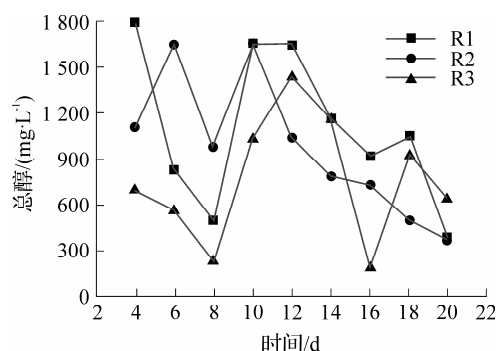


图4 不同含固率条件下总醇随时间的变化曲线

乙醇和VFA中的乙酸在甲烷化阶段被直接利用转化成甲烷,但乙醇浓度超过乙酸过多则表明小分子酸化进行得不彻底.因此VFA中的乙醇含量的高低直接关系到酸化产物的品质,是酸化过程的目标酸化产物.

2.4 VFA的变化

水解酸化发酵期间主要产物为乙酸,其次为丁酸(包括异丁酸和正丁酸),还有少量丙酸;随着发酵过程的进行,总VFA含量一直处于不断上升趋势.其中,R1的VFA累积质量浓度由 $1008\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $2282\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,主要产物乙酸、丙酸和丁酸的累积质量浓度也分别由 $294\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $284\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $430\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $1437\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $495\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;R2的VFA累积质量浓度由 $2382\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $5665\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,主要产物乙酸和丙酸的累积质量浓度也分别由 $613\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $386\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $3284\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1368\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;R3的VFA累积质量浓度由 $2887\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $7159\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,主要产物乙酸、丙酸和丁酸的累积质量浓度也由 $1240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $290\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $5059\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $732\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.R2由前期的丁酸型发酵逐步转化为乙酸型发酵,这可能是由于乙醇转化为乙酸以及丁酸型发酵产生了较高的 H_2 产量,造成消化系统中氢分压的提高,间接造成丙酸的累积,同时阻碍了产生氢气的丁酸型产酸发酵过程^[10].含固率的不同造成VFA浓度的明显差异以及VFA不同程度的累积,VFA

累积浓度依次为 $R_3 > R_2 > R_1$, 即 VFA 累积浓度随物料含固率的增加而提高。

3 结论

(1) 高温条件下, 餐厨垃圾水解酸化过程中的 pH 值迅速下降, 最终稳定在 4~5 之间, 碳氮比和氨氮浓度总体呈先上升后下降趋势, 总醇浓度波动较明显, VFA 累积浓度随着反应的进行不断增加。

(2) TS 分别为 10%, 20% 与 27% 时, 物料有机酸组成无明显变化, VFA 组成以甲酸和乙酸为主, 少量丙酸和丁酸。VFA 累积浓度依次为 $R_3 > R_2 > R_1$, 水解酸化反应进行到 20 d, R_1 、 R_2 、 R_3 的 VFA 累计浓度分别达到最大值 2 282, 5 665, 7 159 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 随着水解酸化的进行, 物料 pH 值基本稳定在 4~5 之间, 对于后续产甲烷阶段影响较大的氨氮、总醇及挥发性有机酸, 产量的第一个高峰均出现在第 10 天。综合考虑处理效率及发酵效率, 建议在两相厌氧消化中, 水解酸化阶段停留时间为 10 d 左右。

参考文献:

- [1] 谢炜平, 梁彦杰, 何德文等. 餐厨垃圾资源化技术现状及研究进展[J]. 环境卫生工程, 2008(4):43-48.
- [2] 吴云. 餐厨垃圾厌氧消化影响因素及动力学研究[D].

重庆: 重庆大学, 2009.

- [3] 王星, 王德汉, 李俊飞, 等. 餐厨垃圾的厌氧消化技术现状分析[J]. 中国沼气, 2006, 24(2):35-39.
- [4] Bollon J, Benbelkacem H, Gourdon R, et al. Measurements of diffusion coefficients in dry anaerobic digestion media[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 89:115-119.
- [5] 郑晓伟, 李兵. 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.
- [6] 马磊, 王德汉, 杨文杰, 等. 餐厨垃圾高温厌氧消化接种物的驯化研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6):203-207.
- [7] Kim J K, Oh B R, Chun Y N, et al. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006, 102(4):328-332.
- [8] 张波, 徐建波, 蔡伟民. 有机废物厌氧消化过程中氨氮的抑制性影响[J]. 中国沼气, 2003, 21(3):26-28.
- [9] 冷成保, 肖波, 杨家宽, 等. 城市生活垃圾厌氧消化处理研究[J]. 江苏环境科技, 2001, 14(1):4-6.
- [10] Inanc B, Matsui S, Ide S. Propionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: effect of H_2 and Ph[J]. Water Science and Technology, 1996, 34:317-325.

Hydrolysis and Acidification Process of High-solid Kitchen Wastes under Thermophilic Condition: Research

FAN Xing, ZHANG Rui, LI Bing *

(Faculty of Architectural Engineering, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Hydrolysis and acidogenesis process for different solid contents found in kitchen waste (TS10%, 20% and 27%) are observed under thermophilic condition, and the variations of pH, C/N, ammonia, alcohols and VFA are investigated with statics experiment. The results indicate that in the 3 different solid contents of kitchen waste, pH value drop rapidly to 4-5 and meet the minimum value in 3-5 days; C/N ratio, because of the accumulation of VFA, increase first and then decrease. The concentration of alcohol shows an overall decreasing trend. The average concentrations of ammonia are found to be 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 600-900 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and 600-1 300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. VFA has a rising trend from 1 008, 2 382 and 2887 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to 2 282, 5 665 and 7 159 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. There is a positive correlation between solid content and VFA, that is, the higher the solid content in waste is, the higher the VFA value reaches.

Key words: kitchen waste; hydrolysis and acidification; thermophilic

(责任编辑 章践立)