

温度对厨余垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响

赵杰红, 张波, 蔡伟民*

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 实验考查了厨余垃圾在 4 个温度(25℃、37℃、40℃、50℃)条件下的水解率、挥发酸(VFA)产量和速率、乳酸产量和有机酸的组成。结果表明: 温度对水解和酸化过程均有较大影响, 在小于 37℃ 范围内水解率和酸化率均随温度升高而增加, 最大的 VFA 浓度在 37℃ 下获得, 达 34.4 g/L。超过 37℃, 酸化率下降而水解率继续增加, 最大水解率在 50℃ 下获得达 82%。VFA 中以甲酸和乙酸为主, 并有少量丙酸和丁酸产生, 同时乳酸浓度一直较高。通过实验确定了厨余垃圾水解酸化过程的最优温度条件为 37℃。

关键词: 厌氧; 水解; 酸化; 温度; 厨余废物

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1682-05

Influence of Temperature on Hydrolysis and Acidogenesis of Kitchen Wastes in Two-Phase Anaerobic Digestion

ZHAO Jie-hong, ZHANG Bo, CAI Wei-min

(School of Environmental Science & Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The experiment evaluated the solubilization rate and VFA production rate of kitchen wastes with controlled temperature at 25℃, 37℃, 40℃ and 50℃, and subsequently investigated the lactic acid production and constituents of individual organic acids at various temperature levels. Results show that the increase of temperature when below 37℃ may improve both hydrolysis and acidogenesis rates and acidogenesis rate decreases while hydrolysis rate increases above 37℃. The maximum VFA concentration of 34.4 g·L⁻¹ was achieved at 37℃ and a higher hydrolysis rate of 82% was obtained at 50℃. Formic and acetic acid were predominant VFA, while propionic and butyric acid took a relatively little part. And lactic acid concentration remained relatively high. According to the experiment an optimum temperature to optimize both hydrolysis and acidification is 37℃.

Key words: anaerobic; hydrolysis; acidogenesis; temperature; kitchen wastes

采用厌氧消化技术处理厨余垃圾可以同时实现垃圾减量和能源的回收, 因此在土地紧缺和能源紧张形势日益严峻的今天得到越来越广泛的认可、研究与应用。随着对厌氧消化工艺研究的深入, 研究者们逐渐意识到, 由于厨余垃圾中含有高浓度有机颗粒物, 水解酸化成为整个过程的限速步骤^[1,2]。不少研究者建议采用两相厌氧消化系统以提高水解酸化率^[3]。也有很多研究者通过优化操作参数^[4,5]、采用预处理以增大溶解性^[6~8]促进复杂底物的水解酸化过程。但是迄今为止, 关于温度对厨余垃圾水解酸化过程的影响研究得很少。而 Mostafa 等^[9]对小麦磨粉厂垃圾的水解酸化过程的研究结果表明, 当温度控制在 35℃、37℃、40℃条件下时 VFA 的产量及产生速率均有较大差异, 说明温度是影响水解酸化过程的一个重要因素, 较小范围的温度变化也对水解酸化过程产生较大的影响。因此本文拟就温度对厨余垃圾两相厌氧消化中水解酸化过程的影响进行比较详细、全面的探讨, 为开发厨余垃圾的高效厌氧

消化处理方法提供依据和借鉴。

1 材料与方法

1.1 厨余垃圾的来源

本试验所用的厨余垃圾取自上海交通大学西区食堂。垃圾中主要包括米饭、蔬菜、肉、蛋、豆腐、鱼虾和盐等。新取来的垃圾充分混合后进入小型搅碎机粉碎, 粉碎过程中适量加水以减少机械阻力, 提高粉碎效果和均质化程度, 预处理后的垃圾放入 4℃ 冰箱保存待用。

1.2 试验条件和操作

试验在 4 个不同的恒温水浴摇床中进行, 温度分别设为 25℃、37℃、40℃、50℃。量取大约 300mL 厨余垃圾放置在 500mL 锥形瓶中, 锥形瓶用带有出

收稿日期: 2005-09-12; 修订日期: 2005-11-03

作者简介: 赵杰红(1980~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高浓度污水及城市生活垃圾的生物处理。

* 通讯联系人, E-mail: wmcai@mail.sjtu.edu.cn

气孔的橡胶塞密闭,产生的气体量用排水法计量,靠近瓶口一侧设取样口(接 1/8"球阀控制开闭).实验分 2 批进行,第 1 批在实验之初将 pH 调至 7,之后不再调 pH,使垃圾在不同温度下自然发酵;第 2 批将 pH 控制在 5,每 12h 用 5mol·L⁻¹ NaOH 调节 pH 到设定值,同样控制在不同温度下进行发酵.整个试验过程中定时取发酵上清液(每次取样 10mL,取样后再向反应器内补以适量体积厨余垃圾,保证反应器内固液混合物为 300mL),跟踪测试 VFA 和 COD 浓度,水解酸化过程达到稳定后测定 TS、VS、SS,挥发性悬浮固体(VSS)、碳水化合物、蛋白质和油脂含量.当水解酸化液中 COD 和 VFA 的变化范围低于 5%,即认为水解和酸化过程达到了稳定状态.

1.3 分析方法

pH、TS、VS、SS、VSS、COD、NH₄⁺-N、凯氏氮和 TP 根据标准方法测定^[10],其中凯氏氮的消化和蒸馏通过氮分析仪(BUCHI, Digestion Unit K-424; BUCHI, distillation Unit B-324)完成.蛋白质含量根据凯氏氮含量计算(由凯氏氮含量乘 6.25 计算得到),油脂含量经过索式抽提后采用重量法测定^[11].碳水化合物根据苯酚-硫酸法测定^[12].挥发酸组分通过装有 C18 柱的高效液相色谱(2010A)进行测定.对于溶解性的 COD、TOC、TP 和 KN,采样后首先在 10 000r/min 下离心,然后取上清液根据标准方法进行测试.

2 结果与讨论

2.1 厨余垃圾的特性

垃圾的主要成分见表 1,其中 TS、VS、SS、VSS、蛋白质、碳水化合物和油脂含量均为 4 个随机平行样品分析结果的平均值.垃圾含固率(TS)为 12.1%,挥发性固体(VS)与总固体(TS)的比值表明,厨余垃圾中有机组分占 95% 以上;悬浮固体(SS)与 TS 的比值表明,厨余垃圾总固体中 76% 是悬浮颗粒物.

表 1 厨余废物的特性¹⁾

Table 1 Sampling components of kitchen wastes

测试指标	数值	测试指标	数值
颗粒尺寸/mm	< 2	VFA/g·L ⁻¹	0.8
TS/%	12.1	TP/mg·L ⁻¹	355.1
VS/%	11.6	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	< 10
SS/%	9.2	蛋白质/%	15.1
VSS/%	8.9	碳水化合物/%	70
pH	4.68	油脂/%	11.5

1) 蛋白质、碳水化合物和油脂的含量以在垃圾干固体中的质量分数表示

2.2 温度对厨余垃圾自然发酵特性的影响

自然发酵条件下的水解酸化特性如图 1、2 所示.稳定的水解率在实验第 8d 后达到,图 1 显示了发酵达到稳定状态后不同温度下的水解率(水解率以液体中 COD 与固液混合液中总 COD 的比值表示).水解率随着温度的升高而上升,25℃、37℃时分别为 31%、42%,50℃时达到 52.5%,可见温度的升高有利于水解过程的进行.

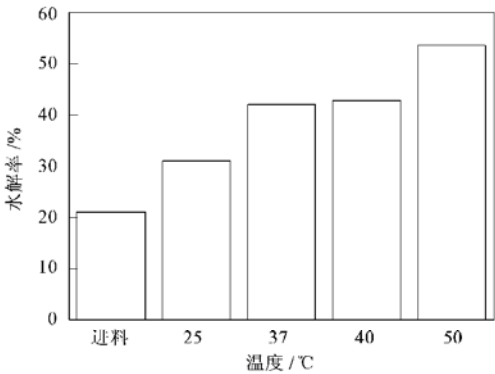


图 1 自然发酵下温度对厨余垃圾水解效果的影响
Fig. 1 Effect of temperature on hydrolysis rate of kitchen waste at natural fermentation

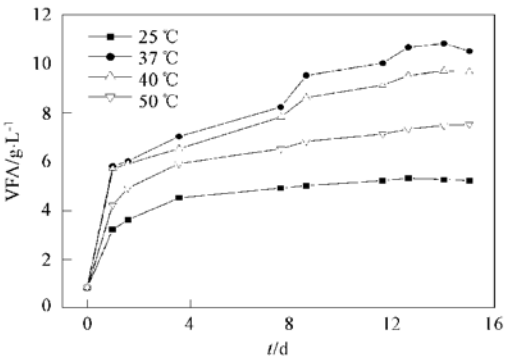


图 2 自然发酵条件下温度对厨余垃圾酸化效果的影响
Fig. 2 Effect of temperature on VFA production of kitchen waste at natural fermentation

图 2 显示了不同温度下 VFA 浓度随时间的变化.在 4 种温度条件下经过 1d 发酵后 37℃和 40℃时 VFA 产量均达到 6g/L 左右,而 25℃和 50℃条件下的 VFA 产量则较低,分别为 4.2g/L 和 3.2g/L,随后 VFA 浓度增长幅度明显变缓,最后趋于稳定.经过 15d 发酵后 VFA 浓度分别达到 7.4、11.04、9.7、5.3g/L.虽然温度从 25℃升至 37℃时 VFA 生成速率增加,但是当温度提高到 50℃时 VFA 生成速率反而明显下降.

尽管温度不同但 4 个反应器内 pH 均在 24h 内迅速下降(如图 3 所示), 50℃条件下下降至 4.6, 其余 3 个反应器内 pH 均降至 4 以下, 随后仍继续下降. 在如此低的 pH 条件下非离子态的酸会抑制微生物的活性^[13], 从而影响水解和酸化过程. 在本批实验中 37℃下水解率只达到 42%, VFA 浓度只有 11g/L, 低于文献中报道的同类垃圾中温条件下的水解酸化效果^[14]. 为避免 pH 过低对水解酸化过程抑制作用造成的干扰, 进一步讨论温度条件对水解酸化过程的影响, 应首先将 pH 控制在适宜条件下进行研究, 综合考虑水解酸化菌对 pH 的适应范围及碱剂用量拟将 pH 控制在 5.

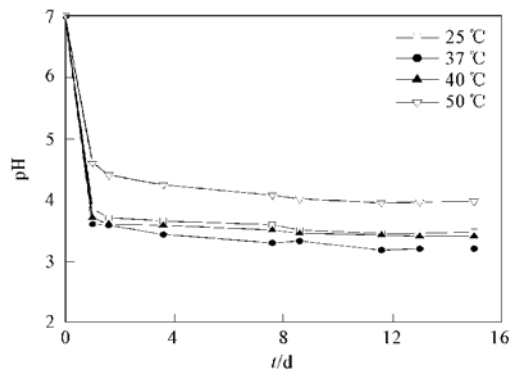


图 3 不同温度下 pH 随时间变化

Fig. 3 Changes in pH value at various temperatures

2.3 控制 pH 5 时不同温度下厨余垃圾发酵特性

2.3.1 温度对产酸过程的影响

控制 pH 为 5 条件下 VFA 的产量大大提高, 如图 4 所示, 初始 5d 内 37℃和 40℃下 VFA 浓度几乎呈线性增加, 分别达到 29.55 和 30g/L, 之后变化不大. 最大 VFA 产量在 13d 时 37℃下获得, 达 34.35g/L, 是自然发酵时最大 VFA 浓度 (11.04g/L) 的 3 倍. 25℃和 50℃下 VFA 增长速率、累积 VFA 浓度都远低于 37℃和 40℃时所达到的水平, 这也和自然发酵条件下产酸特性相似. 在本实验中 37℃和 40℃时 VFA 的浓度增长速度相差不大, 这和 Mostafa 等^[9]对小麦磨粉厂垃圾的水解酸化过程的研究结果有所不同, 这可能是由于底物的不同造成的. 综上所述, 无论是否控制 pH, 在一定范围内 (不超过 37℃) 随着温度的增长都促进了酸化过程的进行, 但是当温度超过一定值后酸化效率反而随着温度的升高而降低. 目前文献中报道的酸化反应器温度也多在中温范围内, 只有极少数在高温下进行的例子. Aoki 等^[15]报道了生污泥厌氧处理中水

解酸化相在 75℃高温下进行的实例, 比传统高温 (55℃) 下对 VS 的去除率提高了 8%. 在本研究中 50℃时酸化率已经受到抑制, 这很可能是因为在实验中的发酵菌群多为中温菌群, 而要选择出与温度条件相适应的高温菌可能需要更长的培养驯化时间.

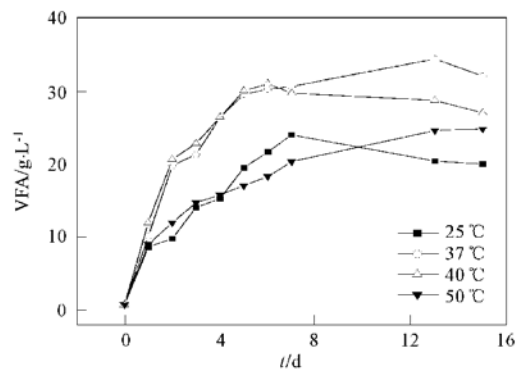


图 4 温度对厨余垃圾酸化效果的影响 (pH=5)

Fig. 4 Effect of temperature on VFA production (pH=5)

图 5 显示了在不同温度下乳酸浓度随时间的变化. 在 37℃、40℃、50℃ 3 种温度条件下乳酸浓度变化趋势基本相同, 均很快达到一个高峰, 而后降至一平稳值. 37℃和 40℃下乳酸产生速度及峰值浓度相差不多, 25℃时乳酸生成速度和峰值浓度都相对较低, 达到乳酸峰值浓度所需要的时间比其他温度条件下长. 这说明乳酸菌的生长速度随温度的升高而升高, 但超过耐受的最大温度后, 温度对乳酸菌产生了细菌抑制作用, 导致生长速度降低.

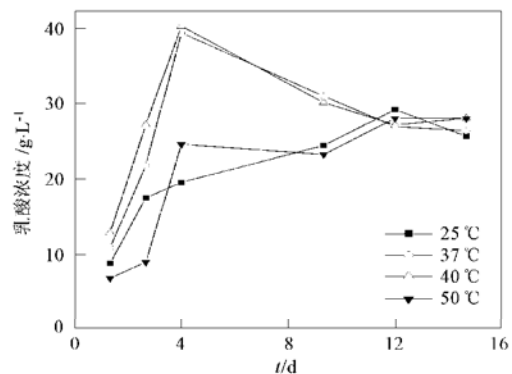


图 5 不同温度下的乳酸浓度变化 (pH=5)

Fig. 5 Variation s of lactic acid concentration at different temperatures (pH=5)

2.3.2 温度对水解过程的影响

经过 15d 发酵后不同温度下的水解率如图 6、7 所示. 与自然发酵相比, 控制 pH 为 5 水解率也明显

提高, 37℃时由 42% 增至 68%. 水解率仍然随着温度的升高而升高, 50℃时水解率达到 82%, 而从 25℃到 37℃水解率增加幅度最大(由 40% 提高至 68%). 从 25℃到 37℃时水解率的提高主要是由碳水化合物和蛋白质的水解引起(分别由 25℃时的 39%、40% 上升到 37℃时的 66%、62%), 而且温度的提高也促进了油脂的水解(由 25℃时的 39% 上升到 50℃时的 66%).

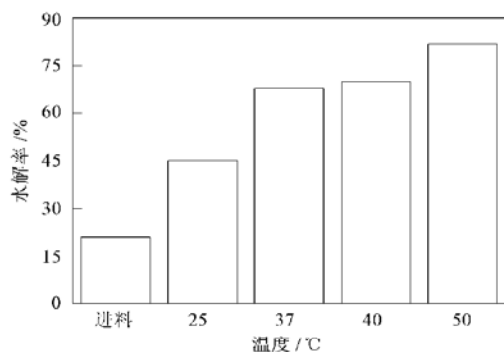


图 6 温度对厨余垃圾水解效果的影响(pH= 5)

Fig. 6 Effect of temperature on hydrolysis rate of kitchen (pH= 5)

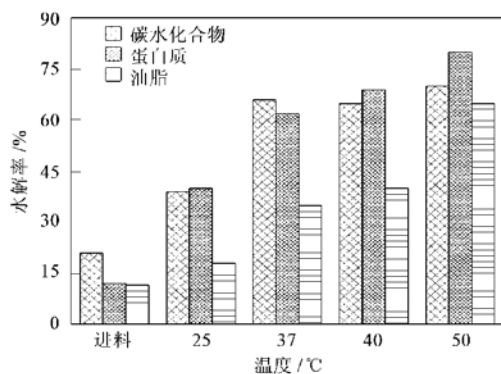


图 7 温度对厨余垃圾各组分水解效果的影响(pH= 5)

Fig. 7 Effect of temperature on hydrolysis rate of different constituents contained in kitchen wastes (pH= 5)

本实验采用的厨余垃圾中的不溶性聚合物主要由碳水化合物、蛋白质、油脂组成, 其中碳水化合物占绝大部分(70%), 而碳水化合物水解后生成溶解性的低糖(如麦芽糖、蔗糖、葡萄糖、果糖、半乳糖等). 为进一步研究不同温度下水解产物的转化情况, 对达到稳定状态后不同温度下液相中的总糖浓度也进行了分析, 如图 8 所示. 可以看出 50℃条件下总糖浓度较高(12.1g/L), 说明在 50℃时碳水化合物的水解产物未能被发酵微生物有效利用而发生了积累.

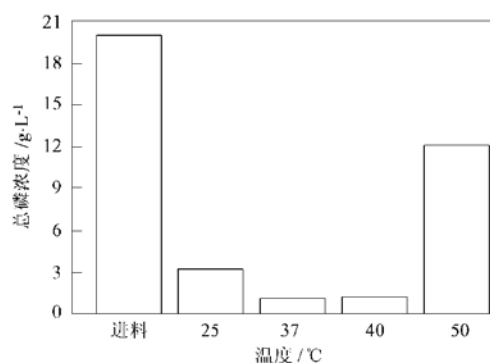


图 8 15d 发酵后温度对溶解性总糖浓度的影响

Fig. 8 Effect of temperature on concentration of soluble total sugar after 15-day fermentation

温度对水解和酸化率的影响主要由 2 方面的因素引起的. 首先是生物因素, South 等^[16]提出了酶吸附动力学模型 (enzyme-adsorption based kinetic model; ABK model) 来描述非溶解木质纤维素转化为乙醇的糖化和发酵过程, 这一概念也适用于描述厨余垃圾的水解酸化过程. 根据这一模型水解和酸化速率受到酶动力学的控制, 不溶性底物的水解酸化速率随着酶浓度增长、酶活性增强、可利用的生物降解吸附面积的增加而增大. 其次, 非生物因素也可以引起水解率的升高, 比如由于温度的升高使底物本身发生了物理化学变化而造成颗粒物自溶^[17]. 当温度从 25℃升至 37℃时, 随着温度的升高水解菌和发酵菌的生物活性增强, 因此水解率和酸化率都得到提高, 从而使得液相中 VFA 浓度提高(图 4)同时总糖浓度降低(图 8); 当温度控制在 50℃时虽然水解率继续提高但酸化率降低同时伴随着液相总糖浓度的积累(图 4、图 6、图 8), 这说明水解产物未能有效被酸化菌利用, 从而也说明发酵菌在 50℃时活性受到抑制, 较高的水解率可能主要是由于在较高温度影响下底物本身发生了物理化学变化造成颗粒物自溶引起的.

由以上实验结果和分析可以看出, 温度对水解和酸化过程有着不同的影响, 要同时达到最高的水解率和酸化率是不现实的. 综合考虑温度对水解和酸化过程的影响, 厨余垃圾水解酸化过程较适宜的温度为 37℃.

2.3.3 温度对水解酸化产物分配的影响

表 2 显示了经过 15d 发酵后不同温度下液相有机酸的组成, 各种 VFA 组分以在总 VFA 中的质量比表示. 由表 2 可以看出不同温度下有机酸的组成变化不大, VFA 中以甲酸和乙酸为主, 同时有少量

丙酸和丁酸产生,随着温度的升高甲酸所占的比例增加,乙酸所占的比例有所下降.这说明温度对VFA的组成影响不大.另外,在不同温度下乳酸浓度都较高,这也和Wang等^[18,19]曾经报道的乳酸是厨余废物主要发酵产物的结论一致.

表 2 不同温度下有机酸的组分

Table 2 Individual VFA constituents and lactic acid concentration at different temperatures

温度 / °C	甲酸 / %	乙酸 / %	丙酸 / %	丁酸 / %	总 VFA / g·L ⁻¹	乳酸 / g·L ⁻¹
25	39	45.4	5.5	10.1	20.4	25.6
35	31	56.4	4	8.63	34.4	26.3
40	38.7	48.4	2.9	10.04	28.7	28.1
50	44.3	45	2.2	8.4	24.6	27.9

3 结论

(1) 温度对水解和酸化过程有较大影响,在不超过 37 °C 范围内,VFA 浓度随着温度升高而升高,峰值浓度达 34.35 g/L,超过 37 °C,酸化率反而下降.而水解率则随着温度的升高持续上升,50 °C 时达 82%.综合考虑水解率和酸化率随温度的变化,厨余垃圾水解酸化过程的最优温度条件为 37 °C.

(2) 不同温度下有机酸组成没有明显变化,VFA 组成均以甲酸和乙酸为主,所占比例分别为 31%~44% 和 36%~56%,并有少量丙酸和丁酸产生.乳酸一直是酸化过程中浓度最高的有机酸(25~28.1 g/L).

参考文献:

- [1] Henze M, Mladenovski C. Hydrolysis of particular substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions [J]. *Water Res.*, 1991, **25**: 61~ 64.
- [2] Veeken A, Hamelers B. Effect of substrate seed mixing and leachate recirculation on solid state digestion of biowaste [J]. *Water Sci. Technol.*, 2000, **41**: 255~ 262.
- [3] Wang J Y, Xu H L, Tay J H. A hybrid two phase system for anaerobic digestion of food waste [J]. *Water Sci. Technol.*, 2002, **45**: 159~ 165.
- [4] Han S K, Shin H S. Enhanced acidogenic fermentation of food waste in a continuous 2 flow reactor [J]. *Waste Manage Res.*, 2002, **20**: 110~ 118.
- [5] Rajeshwari K V, Lata K, Pant D C, *et al.* A novel process using enhanced acidification and a UASB reactor for biomethanation of vegetable market waste [J]. *Waste Manage Res.*, 2001, **19**: 292~ 300.
- [6] Elefsiniotis P, Oldham W K. Substrate degradation patterns in acid phase of anaerobic digestion of municipal primary sludge [J]. *Environmental Technology*, 1994, **15**: 741~ 751.
- [7] Li Y Y, Noike T. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment [J]. *Water Science Technology*, 1992, **26**(3~ 4): 857~ 866.
- [8] 王治军,王伟. 热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能[J]. *环境科学*, 2005, **26**(1): 68~ 71.
- [9] Mostafa N A. Production and recovery of volatile fatty acids from fermentation broth [J]. *Energy Conversion & Management*, 1999, **40**: 1543~ 1553.
- [10] APHA. Standard method for the examination of water and wastewater [M]. New York: American Public Health Association, 1995.
- [11] Nielsen S S. Food analysis [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002. 219~ 223.
- [12] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术 [M]. (第二版). 杭州: 浙江大学出版社, 1999.
- [13] Babel S, Fukushi K, Sitanrassamee B. Effect of acid speciation on solid waste liquefaction in anaerobic acid digester [J]. *Wat. Res.*, 2004, **38**: 2417~ 2423.
- [14] 张波,史红钻. pH 对厨余废物两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(5): 665~ 669.
- [15] Aoki N, Kawase M. Development of high performance thermophilic two phase digestion process [J]. *Water Science Technology*, 1991, **23**: 1147~ 1150.
- [16] South C R, Hogsett D A L, Lynd D L R. Modelling simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol in batch and continous reactors [J]. *Enzyme Microbial Technology*, 1995, **17**: 797~ 803.
- [17] Penaud V, Delgenes J P, Torrijos M, *et al.* Definition of optimal conditions for the hydrolysis and acidogenesis of a pharmaceutical microbial biomass [J]. *Process Biochem*, 1997, **32**: 515~ 521.
- [18] Wang Q H, Narita J Y, Xie W M, *et al.* Effects of anaerobic/aerobic incubation and storage temperature on preservation and deodorization of kitchen garbage [J]. *Bioresource Technol.*, 2002, **84**: 213~ 220.
- [19] Wang Q H, Yamabe K. Suppression of growth of putrefactive and food poisoning bacteria by lactic acid fermentation of kitchen waste [J]. *Process Biochem*, 2001, **37**: 351~ 357.