

张波,史红钻,张丽丽,等. 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
ZHANG Bo, SHI Hongzuan, ZHANG Lili, et al. The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(5): 665-669

pH 对厨余废物两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响

张波,史红钻,张丽丽,蔡伟民*

上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

收稿日期:2004-08-30 修回日期:2004-12-23 录用日期:2004-12-30

摘要:通过间歇实验探讨了 pH 对厨余废物两相厌氧消化中水解和产酸过程的影响,详细考查了厨余废物在 4 个 pH(pH=5,7,9,11) 条件下的水解率、挥发酸(VFA) 产量和速率、有机酸的组分和水解酸化产物的分配。实验结果表明,控制 pH 为 7 时,厨余废物具有更高的水解和酸化率,以水解酸化液体中 TOC、COD 与固液混合液中总 COD、TOC 比值表示的厨余废物水解率在实验第 9 d 分别达到 86% 和 82%,VFA 浓度在实验第 4d 达到 36 g L^{-1} ,VFA 产量是未调节 pH 时的 2 倍。在 pH 为 7 时,水解酸化产物中乳酸浓度相对较低,VFA 中主要以丁酸和乙酸为主,丙酸很少。控制 pH 为 7 不但可以提高水解酸化效率,而且为后续产甲烷过程提供了更有利的基质,从而优化了厨余废物处理的两相厌氧消化工艺。

关键词:厌氧; 水解; 酸化; pH; 厨余废物

文章编号:0253-2468(2005)05-0665-05 中图分类号:X705 文献标识码:A

The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion

ZHANG Bo, SHI Hongzuan, ZHANG Lili, CAI Weimin *

School of Environmental Science & Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240

Received 30 August 2004; received in revised form 23 December 2004; accepted 30 December 2004

Abstract: Batch experiments were carried out to determine the effect of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in the two-phase anaerobic digestion. The solubilization rate and VFA production rate of kitchen wastes with controlled pH at 5, 7, 9 and 11 were firstly evaluated. The constituents of individual organic acids and the distribution of the feeding COD over the different digestion products at various pH levels were subsequently investigated. The results showed that higher hydrolysis and acidogenesis rates were obtained, when the pH value was kept at 7. And about 86% of TOC and 82% of COD were solubilized after 9 days and the maximum VFA concentration of 36 g L^{-1} was achieved on the forth day. When the pH value was kept at 7, lactic acid concentration was relatively low, and acetic and butyric acid were predominant VFA, while propionic acid took a relatively little part. Controlling pH at 7 increased the hydrolysis and acidogenesis rates of kitchen wastes and provided the substrates favorable to the subsequent methanogenesis, resulting in the optimization of the whole two-phase anaerobic digestion.

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

厨余废物中有机物含量高,采用单相厌氧消化技术处理厨余废物时常因在运行初期快速产生大量挥发性脂肪酸(VFA)而导致系统运行失败。因此,现阶段多采用两相厌氧消化技术处理厨余废物^[1]。在应用两相厌氧消化技术初期,大多数研究都集中在提高产甲烷相的效果上,采用了象 UASB、厌氧生物滤池等高效厌氧反应器,而水解酸化相却很少得到重视^[2~4]。随着对两相厌氧消化工艺的深入研究,研究者们逐渐认识到,对厨余废物这类含有高浓度有

机悬浮颗粒物的厌氧消化过程而言,水解酸化是整个厌氧消化过程的限速步骤^[5~6]。Sun-Kee 等^[7~8]通过接种瘤胃微生物和调节 HRT 改善了厨余废物的水解酸化效果,从而提高了整个两相厌氧消化工艺处理厨余废物的效率; Xu 等^[9]发现渗滤液循环有助于提高厨余废物水解酸化效率。但迄今为止,很少有关于 pH 对厨余废物水解酸化效率影响的报道。然而,对富含碳水化合物废水、富含蛋白质废水和污泥水解酸化的实验研究^[10]表明,改变 pH 可以引起水

作者简介:张波(1977—),女,博士研究生,E-mail: crosswave@sjtu.edu.cn; * 通讯作者(责任作者)

Biography: ZHANG Bo (1977—), Female, Ph. D. Candidate, E-mail: crosswave@sjtu.edu.cn; * Corresponding author

解酸化反应器中微生物种群和代谢途径的剧烈变化, pH 在水解酸化过程中起着重要作用。因此,为了提高两相厌氧消化技术处理厨余废物的效率,本文拟探讨 pH 在厨余废物两相厌氧消化中对水解和酸化过程的影响。

1 材料与方法

1.1 厨余垃圾的来源和特性

试验所用厨余垃圾取自上海交通大学北区食堂。垃圾中主要包括米饭、蔬菜、肉、蛋、豆腐、土豆和盐等。新取来的厨余垃圾经过小型搅碎机粉碎后放入4℃冰箱保存待用,其主要成分见表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96.9%以上;悬浮固体(SS)与TS的比值表明,厨余废物总固体中74.4%是悬浮颗粒物。厨余垃圾中C、N、P的质量比为100.2.0.11,表明厨余垃圾中含碳量高。表1还表明,12.3%的蛋白质,24.1%的碳水化合物和16%的油脂已被水解[水解率以液体中蛋白质(碳水化合物、油脂)与固液混合液中总蛋白质(碳水化合物、油脂)的比值表示]。

表1 厨余废物的特性

Table 1 Sampling characteristics of kitchen wastes

测试指标	测定值	测试指标	测定值
颗粒尺寸/mm	<2	NH ₄ ⁺ -N/(mg L ⁻¹)	<10
TS	12.9%	TP/(mg L ⁻¹)	182.51
VS	12.5%	可溶性的P/(mg L ⁻¹)	172.47
SS	9.6%	正磷酸盐/(mg L ⁻¹)	104.8
VSS	9.4%	C、N、P质量比	100.2.0.11
pH	3.9	蛋白质	16.1%
VFA/(g L ⁻¹)	3.6	可溶性的蛋白质/(g L ⁻¹)	2.55
TOC	46.8%	碳水化合物	69.3%
可溶性的TOC/(g L ⁻¹)	11.83	可溶性的碳水化合物/(g L ⁻¹)	21.56
COD/(g L ⁻¹)	166.5	油脂	10.6%
可溶性的COD/(g L ⁻¹)	53.18	溶解性的油脂/(g L ⁻¹)	2.19
总凯氮/(g L ⁻¹)	3.33		

注:表中指标TOC、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百分比表示

1.2 试验条件和操作

试验在恒温(35℃)水浴摇床中进行。量取约300 mL厨余垃圾放置在500 mL锥形瓶中,锥形瓶用带有出气孔的橡胶塞密闭。产生的气体量用排水法计量。每12 h用5 mol L⁻¹NaOH调节pH到设定值。调节pH之前采样。整个试验过程中跟踪测试VFA、TOC和COD,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和TP根据标准方法测定^[11]。在测定总TOC之前,样品首先进行预处理,将包含高浓度悬浮物质的固液混合物充分混匀,取一定体积加入硝酸,在105℃下烘干后采用multi N/C 3000分析仪(德国)测定总TOC。凯氏氮(KN)的消化和蒸馏通过氮分析仪(BÜCHI, Digestion Unit K-424; Büchi, distillation Unit B-324)完成。挥发酸组分通过装有C18柱的高效液相色谱(2010A)进行测定。H₂、CO₂和CH₄通过装有填充柱TDX102的GC-14B测定。对于溶解性的COD、TOC、TP和KN,采样后首先在10 000 r·min⁻¹下离心,然后取上清液根据标准方法进行测试。

2 实验结果

图1表明,在间歇实验中,仅在实验前7 d需要间歇调节pH,7 d后pH基本保持稳定在设定值。在对比反应器中未调节pH,pH下降到3以下。

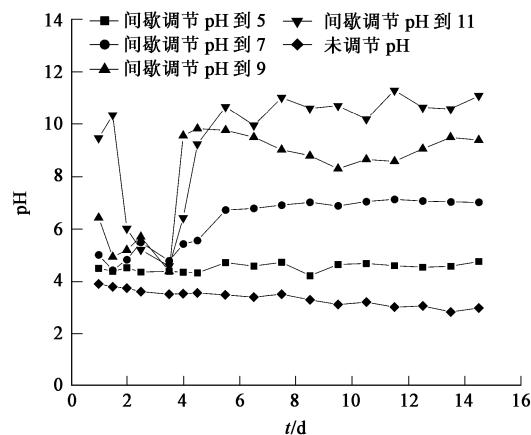


图1 间歇调节pH之前反应器中的pH

Fig. 1 pH in the reactors before pH was intermittently adjusted

稳定的水解率在实验第9 d后达到。图2显示了稳定条件下pH对厨余废物水解效果的影响。与未调pH相比,调节pH明显提高了厨余废物的水解效率。特别是在pH为7时,以TOC和COD表示的厨余废物的水解效率(水解率以液体中COD与固液混合液中总COD的比值来表示)分别达到86%和82%。图3显示了在不同pH条件下厨余废物中蛋白质、碳水化合物和油脂的水解效果。图3表明,在较宽的pH范围,蛋白质和碳水化合物都有较高的水解效率,而油脂在各pH条件下很少水解。

图4显示了在不同pH条件下VFA浓度的变

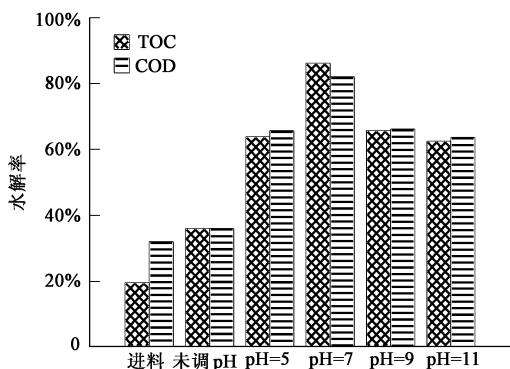


图2 pH对厨余废物水解效果的影响

Fig. 2 The effect of pH on the hydrolysis rate of kitchen wastes

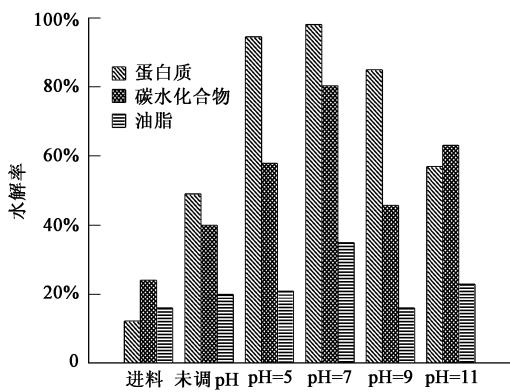


图3 pH对厨余废物各组分水解效果的影响

Fig. 3 The effect of pH on the hydrolysis rate of different constituents contained in the kitchen wastes

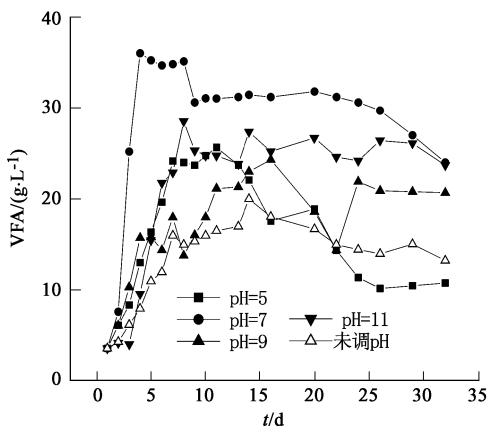


图4 pH对厨余废物酸化效果的影响

Fig. 4 The effect of pH on the acidogenesis rate of kitchen wastes

化。VFA 在实验开始后立即产生,而且在初始的 7 d,不同 pH 条件下的 VFA 浓度几乎随时间呈线性增加,之后变化不大。调节 pH 改善了 VFA 的产生,控制 pH 为 5,7,9 和 11 时,最大 VFA 浓度都高于未调 pH 反应器中的 VFA 浓度。尤其在控制 pH 为 7 时,

最大 VFA 浓度在实验第 4 d 即可达到,而在 pH 为 5,9,11 和未调的条件下,最大 VFA 浓度在 7 d 以后才可以达到。

表 2 显示了在达到最大 VFA 浓度后有机酸的组成情况。各个单独 VFA 组分以在总 VFA 中的质量比表示。由表 2 可以看出,在各 pH 条件下,乳酸的产生量都很高。但控制 pH 为 7 时,乳酸的浓度都低于其它 pH 条件下的乳酸浓度。pH 明显地决定着 VFA 的组成。pH 为 5 和 7 时,丁酸是主要的 VFA 组分,但在 pH 为 7 时的乙酸含量高于 pH 为 5 时的乙酸含量;pH 为 9 和 11 时,乙酸是主要的挥发酸组分;不同的 pH 条件下都产生了甲酸,并且在强碱性的 pH 条件下,甲酸在 VFA 中所占的比例高。

表2 不同pH条件下的有机酸组分

Table 2 The individual VFA constituents and lactic acid concentration at different pH levels

pH	甲酸	乙酸	丙酸	丁酸	总 VFA/(g L⁻¹)	乳酸/(g L⁻¹)
5	6.5 %	3.9 %	17.6 %	71.9 %	25.7	14.9
7	2.4 %	21.9 %	2.3 %	73.4 %	36.0	8.7
9	24.7 %	45.6 %	4.5 %	25.2 %	24.3	15.3
11	30.8 %	46.5 %	5.8 %	16.9 %	28.5	20.5

尽管调节 pH 能够改善厨余废物的水解和产酸效率,但从以 COD 形式表示的水解酸化产物分配(图 5)可以看出,水解产物占很高比例,而 VFA 和气体占很低比例。即使在 pH 为 7 时,厨余废物中 58 % 的悬浮颗粒物(以 COD 计)被水解,但与进料相比,水解酸化液中 VFA 含量仅增加了 10 %。

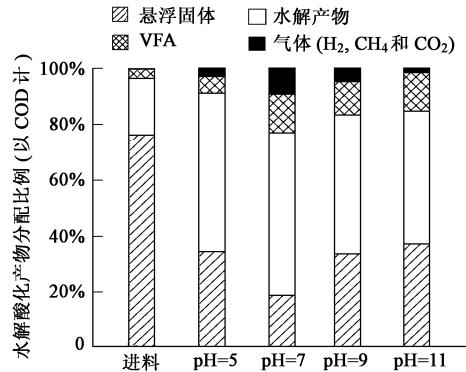


图5 pH对于水解酸化产物分配的影响

Fig. 5 The effect of pH on the distribution of the hydrolysis acidogenesis products

3 讨论

3.1 厨余废物水解酸化过程中控制 pH 的重要性

调节 pH 明显提高了厨余废物的水解酸化效率,尤其是控制 pH 在 7 时,厨余废物水解和酸化效

率都达到了最高(此时,以 TOC 和 COD 表示的厨余废物的水解效率分别达到 86 % 和 82 %). 高水解率主要是由于厨余废物中碳水化合物和蛋白质的水解. 在 pH 为 7 时,VFA 的产生量和产生速率都明显高于其它 pH 条件. 国内外对于厨余废物的研究中,最大 VFA 浓度通常都低于 20 g L^{-1} ^[1,2,7,12~15],而在本实验中控制 pH 为 7 的条件下,最大 VFA 的浓度达到了 36 g L^{-1} ,最大 VFA 产量达到进料 TS 的 27 %,几乎是未调节 pH 反应器中 VFA 产量(15 %)的 2 倍. 在酸性条件下,非离子状态的酸抑制了微生物的活性^[16],而在碱性条件下,化学作用占主导地位^[17]. 因此,中性条件保证了水解酸化微生物正常的生存环境,因而获得了高水解酸化效率.

两相厌氧消化过程中,产甲烷微生物利用酸化产物丙酸的速率低于利用乙酸和丁酸的速率. 乳酸是产丙酸细菌最喜欢的基质,因此,在有乳酸的环境中这些细菌可以产生大量的丙酸^[18]. Wang 等^[19,20]曾经报道,乳酸是厨余废物主要的发酵产物. 本实验也得到了同样的结论. Fu 等^[21]报道,乳酸产生的最佳 pH 在 5 ~ 6 之间. 调节 pH 到 7 减少了乳酸的产生,从而有利于两相厌氧消化过程后续产甲烷相的正常运行.

厨余废物水解酸化产物中 VFA 的组分分配基本上与 Horiuchi 等^[22]报道的结果一致. 在酸性和中性条件下,VFA 组分以丁酸为主,碱性条件下以乙酸为主. 由此可见,控制 pH 为 7 时,厨余废物酸化过程产生的有机酸组分中不但乳酸含量低,而且 VFA 中主要以丁酸和乙酸为主,丙酸很少,与其它 pH 条件相比,更有利于后续产甲烷过程的正常进行.

在实际工程中,可以通过添加含有蛋白质的废物调节进料的 C/N 比并辅助一些碱性溶液[如 NaOH 和 Ca(OH)₂ 等]调节 pH,这主要是应用含有蛋白质的有机废物在厌氧降解过程产生的氨氮对 pH 具有缓冲能力^[23].

3.2 水解酸化过程的限速步骤

尽管调节 pH,尤其是控制 pH 在 7 大大提高了 VFA 的产生量和产生速率,但在厨余废物水解酸化产物中,VFA 仍占很低比例. 因此,在厨余废物厌氧水解酸化过程中,酸化是限速步骤. 在两相厌氧消化过程中,VFA 是后续产甲烷过程最容易利用的基质,因此,如何控制条件提高 VFA 在水解酸化产物中的分配比例是继续提高两相厌氧消化过程处理厨余废物效率的关键所在.

4 结论

1) 在厨余废物水解酸化过程中,最优的 pH 条件为 7. 控制 pH 为 7 时,厨余废物获得了更高的水解和酸化效率,以 TOC 和 COD 表示的水解效率分别达到 86 % 和 82 %,实验第 4 d 即达到最大 VFA 浓度(36 g L^{-1}). 而且,酸化产物中乳酸浓度低,VFA 组分中主要以乙酸和丁酸为主,与其它 pH 条件相比,更有利于后续产甲烷过程的正常进行.

2) 在厨余废物厌氧水解酸化过程中,酸化是限速步骤.

通讯作者简介:蔡伟民(1946—),男,教授,博士生导师. 1970 年毕业于天津大学化学系(本科),1983 年毕业于哈尔滨工业大学环境化工专业(硕士研究生),2000 年受聘俄罗斯科学院院士. 现任上海交通大学环境科学与工程学院院长. 主要研究方向:湿空气氧化技术与装备,高效厌氧生物处理技术与装置、沙漠化土壤的快速生态修复,高效耗能降噪功能材料,环境生态草坪技术,生长农药及新剂型天资源的开发利用等。

参考文献(References):

- [1] Cho J K, Park S C. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korea food wastes [J]. Bioresour Technol, 1995, 52: 245—253
- [2] Wang J Y, Xu H L, Tay J H. Semi-continuous anaerobic digestion of waste using a hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor[J]. Water Sci Technol, 2003, 48: 169—174
- [3] Han S K, Shin H S, Song Y C, et al. Novel anaerobic process for the recovery of methane and compost from food waste[J]. Water Sci Technol, 2002, 45: 313—319
- [4] 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
- [5] Henze M, Mladenovski C. Hydrolysis of particular substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions[J]. Water Res, 1991, 25: 61—64
- [6] 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
- [7] Han S K, Shin H S. Enhanced acidogenic fermentation of food waste in a continuous-flow reactor [J]. Waste Manage Res, 2002, 20: 110—118
- [8] 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
- [9] Xu H L, Wang J Y, Zhang H, et al. A comparative study of anaerobic digestion of food waste in a single pass, a leachate recycle

- and coupled solid/liquid reactors[J]. Water Sci Technol , 2002 , 47 : 319 —324
- [10] Yu H Q , Fang H H P. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor : influence of pH and temperature[J]. Water Res , 2003 , 25 : 55 —66
- [11] APHA. Standard Method for the Examination of Water and Waterwatter(19th edn.) [M] , Washington , DC: American Public Health Association ,1995
- [12] Raynal J , Delgenes J P , Moletta R. Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process [J]. Bioresource Technol , 1998 , 65 : 97 —103
- [13] Han S K , Shin H S , Song Y C , et al. Novel anaerobic process for the recovery of methane and compost from food waste[J]. Water Sci Technol , 2002 , 45 : 313 —319
- [14] 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
- [15] 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
- [16] Babel S , Fukushi K , Sitnassamee B. Effect of acid speciation on solid waste liquefaction in anaerobic acid digester[J]. Water Res , 2004 , 38 : 2417 —2423
- [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] Min H. Anaerobic microorganism [M]. Hangzhou: Zhe Jiang University Press , 1993 :75 (in Chinese)
- [19] 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]. Bioresour Technol , 2002 , 84 : 213 —220
- [20] 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
- [21] Fu W , Mathews A P. Lactic acid production from lactose by Lactobacillus plantarum: kinetic model and effects of pH , substrate , and oxygen[J]. Biochem Eng J , 1999 , 13 : 163 —170
- [22] Horiuchi J I , Shimizu T , Tada K. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control [J]. Bioresour Technol , 2002 , 82 : 209 —213
- [23] Rittmann B E , McCarty P L. Environmental Biotechnology: Principles and Applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press , 2001 : 586 —589

中文参考文献:

- [18] 闵航. 厌氧微生物学[M]. 杭州:浙江大学出版社 ,1993 :75