

果蔬废弃物两相厌氧消化特征研究

董永亮

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江杭州 311200)

摘要:厌氧消化在处理果蔬废弃物具有较高的处理效率,同时可获得甲烷等能源气体,具有很大的技术优势和广阔的应用前景。本文通过研究两相厌氧系统启动及试运行,深入分析了该系统处理果蔬废弃物的消化特征。酸化初期,苹果和白菜两种底物在酸化过程中均降解迅速,约10 d即可分解70%~80%的还原糖;当系统运行40 d后,pH稳定在7.5左右,反应器已形成较好的缓冲体系;氧化还原电位稳定于-460~-540mV之间,适宜产甲烷阶段的进行。挥发性脂肪酸的分析表明,果蔬废弃物置于循环反应体系中,仍有一段时间的酸化过程,该过程中丁酸由2 000 mg/L增加至2 600 mg/L,戊酸由600 mg/L增加至1 300 mg/L。乙酸含量基本稳定在1 000 mg/L左右,丙酸含量略有提高,由450 mg/L增加至600 mg/L。此阶段发酵类型为丁酸型发酵,各挥发酸所占比例由高到低依次为丁酸、戊酸、乙酸和丙酸,所占比例分别为45%、23%、20%和10%。

关键词:果蔬废弃物;两相厌氧;消化;酸化

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)04-0019-05

CHARACTERISTICS OF TWO-PHASE ANAEROBIC DIGESTION OF FRUITS AND VEGETABLES WASTE

DONG Yong-liang

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute, CCRI,
Hangzhou, Zhejiang 311200, China;)

Abstract: Anaerobic digestion was a method with great preponderances in both technology and application because of the high efficiency and the recovery of energy gas, such as CH₄ and H₂. Characters of two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes were analyzed in the present study. Apples and Chinese cabbages digested fast during the initial stage of acidification, about 70-80 % reducing sugar was decomposed in the first 10 days. After a running period of 40 days, the pH and ORP was stable with values of 7.5 and -460~-540 mV, respectively, which was favor to the methanogenesis stage. The results of VFAs showed that the acidification process lasted when the wastes was put into the reactor. The contents of butyrate increased from 2 000 to 2 600 mg/L, the contents of valeric acid increased from 600 to 1 300 mg/L, and the contents of propionic acid increased from 450 to 600 mg/L while acetic acid maintained at about 1000 mg/L. The type of the ferment during this stage was butyric acid type fermentation. The percentages of VFAs in orders of butyrate, valeric acid acetic acid and propionic acid, with data of 45 %, 23 % 20 % and 10%, respectively.

Keyword: fruits and vegetables waste, two-phase anaerobic, digestion, acidification

1 引言

日常生活和农业生产过程中会产生大量果蔬废弃物, 其在我国城市生活垃圾占 20%~50%^[1], 每年果蔬废弃物产量可达果蔬总产量的 25%~30%, 约有 1 亿多吨的水果和蔬菜废弃物被丢弃^[2]。果蔬废弃物具有含水率大、有机物和营养成分高及无毒性等特点, 这些特征的特殊性决定了对其处理处置的高针对性。如果将果蔬废弃物简单按照一般生活垃圾的方式进行处理处置, 不仅成本高昂, 而且在某种程度上也是一种资源的浪费。

厌氧消化是将复杂有机物在无氧情况下降解成 N、P 无机化合物和 CH₄、CO₂、H₂ 等气体, 该方法不仅具有较高的处理效率, 而且可获得甲烷等能源气体^[3], 具有很大的技术优势和广阔的应用前景。由于技术发展和工艺水平的限制, 果蔬废弃物的厌氧消化仍处于研究阶段, 并未被广泛地商业化运作^[4]。目前, 国外对厌氧消化处理果蔬垃圾的序批式消化处理工艺^[5-9]、连续流单相工艺^[10]和连续流两相工艺^[11-15]方面已有较深入的研究; 而国内这方面研究相对较少^[16]。本文通过分析两相厌氧系统启动及试运行阶段 pH 值、还原糖含量、氧化还原电位及挥发酸含量及组成变化, 深入分析该系统处理果蔬废弃物的消化特征, 以期为该工艺在果蔬垃圾处理中广泛应用提供一定的理论和实践指导。

2 材料与方法

2.1 试验材料

实验采用新鲜的市售苹果和白菜作为底物。为使利于厌氧消化, 经粉碎装置切碎为尺寸约 0.5 cm 左右小块。其物料组成见表 1。

2.2 试验流程及运行方法

表 1 反应物料物化性质

项 目	苹 果	白 菜
所用物料总量/kg	11.3	13.85
含水率/%	86.3	94.3
挥发性固体/g·kg ⁻¹	365.0	72.1
总悬浮性固体/g·kg ⁻¹	305	39
纤维素/g·kg ⁻¹	-	13.5

两相厌氧处理系统流程如图 1 所示。

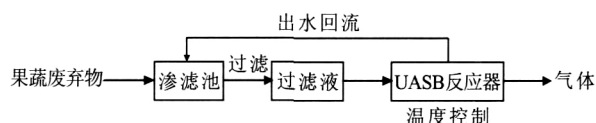


图 1 试验流程示意图

将苹果和白菜切制成细小块状物, 于酸化容器中各自预酸化两周后, 将厌氧菌种加水稀释后加入 UASB 反应器中, 启动热源恒温运行; 同时将果蔬酸化产物混合均匀后放置于固体垃圾渗滤池中, 果蔬废弃物通过滤网渗滤后, 分离出垃圾浸出液经计量泵打入 UASB 反应器底部, 厌氧消化后上流水进入固体垃圾渗滤池中, 形成完全回流循环。该系统采用完全回流方式运行 120 d, 温度控制在 35 °C±1 °C, 水力停留时间(HRT)为 29.6 h, 进水流量 1.23 L/h, 实验前期加入 NaHCO₃ 调节 pH 值。

2.3 分析指标和分析方法

固体(TS)和挥发性固体(VS)含量采用分别采用烘干法和焙烧法测定^[7], pH 值和氧化还原电位(ORP)采用电极法测定, 还原糖含量采用 3,5-二硝基水杨酸定糖法测定^[18], 挥发性脂肪酸(VFAs)含量采用气相色谱法。

测定 VFAs 时水样预处理过程如下: 取水样 1 mL 加入离心管中, 滴加 1 滴 6 mol/L 盐酸, 14 000 r/min 转速下离心 10 min; 气相色谱条件: 采用不锈钢填充柱, 进样口温度 200 °C, 检测器温度 220 °C, 柱温 185 °C; 进样量 2 μL; 载气为高纯 N₂; 流量为 2 kg/cm²; 燃烧剂为 H₂, 流量为 1 kg/cm²; 助燃剂为吸收水蒸气后的压缩空气, 流量为 1 kg/cm²; 检测器为氢火焰离子化检测器(FID)。

3 结果与讨论

3.1 酸化阶段系统运行特征

厌氧消化过程第一阶段为水解酸化阶段, 此阶段相继发生水解、酸化作用, 水解阶段复杂有机物、碳水化合物和蛋白质脂类等物质在胞外酶的作用下, 分解为简单性有机物; 此阶段溶解性有机物转化为以挥发性脂肪酸为主的末端产物^[19]。由于此阶段 pH 值降低明显, 不利于产甲烷阶段的运行, 所以首先将果蔬底物置于单独的酸化容器中进行自然环境条件下的预酸化处理。

在水解酸化阶段, 底物中多糖类物质等经水解生成单糖及其它小分子化合物, 之后在发酵细菌作用下单糖转化为醇和酸类末端产物等代谢产物。酸化阶段还原糖变化如图 2 所示, 苹果类底物在酸化至第 4 天时, 底物中还原糖含量达到最大值 77 mg/mL, 之后开始逐渐降低, 到第 11 天时降至 20 mg/mL, 与此同时, 白菜类底物中还原糖含

量由第 3 d 的 14 mg/mL 降至 2.5 mg/mL, 即酸化初期, 苹果中还原糖含量明显高于白菜, 且两种底物在酸化过程中均降解迅速, 约 10 d 即可分解 70%~80% 的还原糖。

果蔬废弃物中糖类物质经发酵细菌作用逐渐

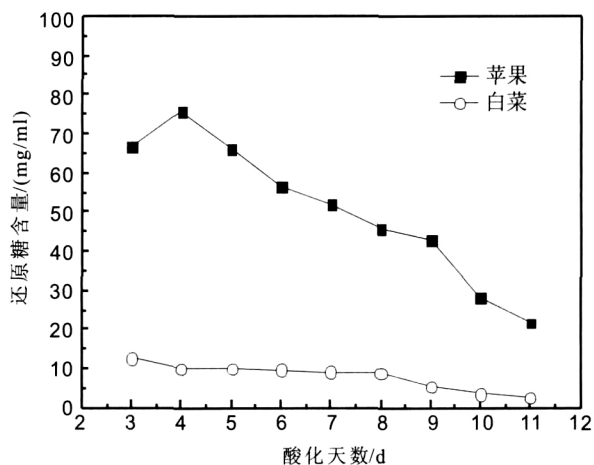


图2 酸化阶段还原糖变化曲线

生成乙酸、丙酸、丁酸和醇类等多种挥发酸等代谢产物使体系 pH 值降低。两种不同底物酸化阶段 pH 变化如图 3 所示。苹果类底物 pH 值变化明显, 经一周时间即降低至 3.3, 之后 pH 值趋于稳定; 而白菜类垃圾 pH 值只有稍微的降低, 基本稳定在 pH 值为 4.0 左右。果蔬废弃物的 pH 值变化反映出底物在产酸菌等作用下的酸化程度。由 pH 值变化可知, 苹果比白菜更易于酸化。两种底物的酸化差别则与其本身特性有关^[20]。由于经酸化处理的果蔬废弃物 pH 值已接近甚至低于 4, 而在中温环境下产酸菌在 pH 值低于 4.2 时活性降低, 过低的酸性环境抑制了酸化的进行^[21], 所以此时 pH 值趋于稳定, 酸化反应基本停止。

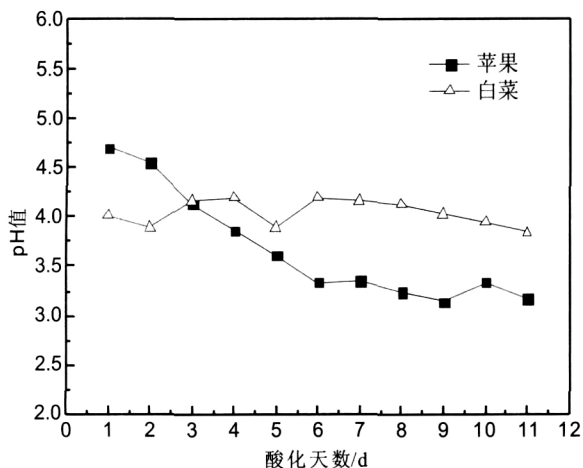


图3 酸化阶段 pH 值变化曲线

3.2 反应阶段系统运行特征

果蔬底物置于反应装置中运行开始时, pH 值仍有一定程度的降低, 亦即酸化反应继续发生。由于持续过低的 pH 值不利于下一阶段的进行, 而甲烷化阶段的适宜 pH 为 6.5~7.8, 所以为维持反应器内正常运行, 人为投加一定量的碳酸氢钠以调整反应器中 pH 值, 确保反应器中微生物的活性。经过 10 天的人为调节, pH 上升至 7.0 左右。此时, 反应器内部的 pH 也开始随着挥发酸的逐渐分解而升高, 此后随着反应的继续, 将不再需要 pH 的人为调整^[22]。如图 4 所示, 到第 40 d, 反应环境相对稳定于 7.5 左右, 说明此时反应器中已经形成缓冲体系, 能够维持反应器内 pH 的相对稳定。

反应器启动 65 d 后, 反应中 pH 值由中性环

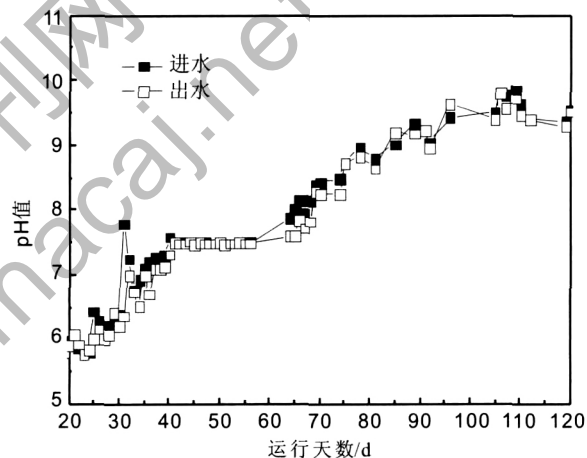


图4 反应阶段 pH 值变化曲线

境逐渐提高到 pH 值为 10.0 左右, 到反应 95 d 后, pH 值趋于稳定并略有降低, 说明此时酸类物质已分解完全, 反应体系最终呈 pH 值为 9.5 的碱性状态。

氧化还原电位(ORP)一般用于表示厌氧消化环境中的氧含量。研究表明在培养产甲烷菌初期, 体系中氧化还原电位(ORP)不能高于-320 mV, 而严格的厌氧环境是产甲烷进行正常活动的基本条件。反应器中氧化还原电位(ORP)变化如图 5 所示。在 30 d 酸化阶段结束后, 反应器体系中氧化还原电位为-380 mV, 处于产酸阶段, 随着反应的进行, ORP 逐渐降低, 从 50 d 开始基本稳定在-460~-540 mV 之间, 为产甲烷阶段适宜的 ORP 值。表明此时反应装置及运行方式满足消化发酵的厌氧条件, 反应体系内厌氧环境良好, 适于厌氧微生物的生长和后续产甲烷阶段的进行^[23,24]。

挥发性脂肪酸(VFAs)是反映厌氧消化特征

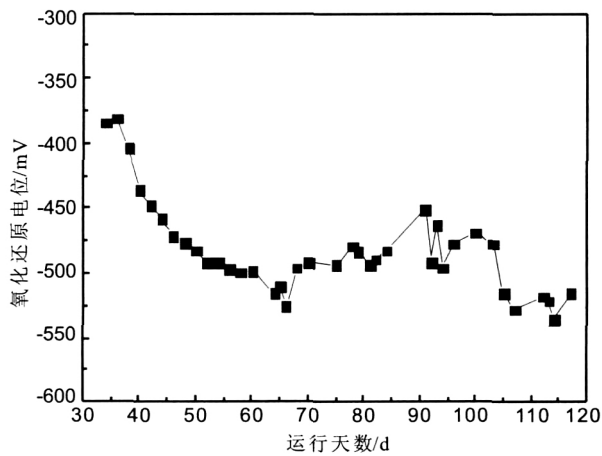


图5 反应阶段氧化还原电位变化曲线

的一个重要指标。根据反应器运行过程中果蔬废弃物浸出液的各种挥发酸(VFAs)组分变化情况将整个反应过程分为三个阶段(分别用A、B、C表示),不同阶段挥发酸含量如图6所示。

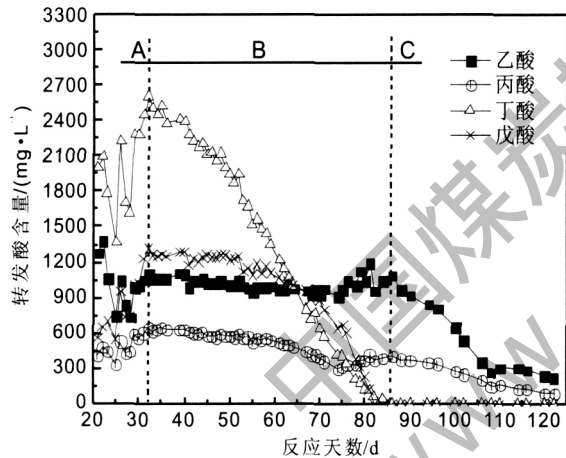


图6 反应阶段进水中各挥发酸含量变化曲线

由上述 pH 值及还原糖含量变化等分析可知,在果蔬废弃物置于循环反应体系中,仍有一段时间的酸化过程。图中A段为酸化阶段,挥发酸含量随反应进行呈升高的变化趋势。从20 d到32 d期间,丁酸、戊酸含量都有明显的增加,丁酸由2 000 mg/L增加至2 600 mg/L,戊酸由600 mg/L增加至1 300 mg/L。乙酸含量基本稳定在1 000 mg/L左右,丙酸含量略有提高,由450 mg/L增加至600 mg/L,此时,糖类物质进一步酸化分解,转化为丙酸、丁酸和戊酸等代谢产物,期间产生的乙醇也分解完全,迅速转化为酸类产物。从图8中各挥发酸所占比例来看,丁酸所占比例最高,约占挥发酸总量45%,其次戊酸比例占23%,乙酸比例占20%左右,丙酸含量略少,占挥发酸总量的

10%左右。根据各挥发酸组分所占比例关系,可确定此阶段发酵类型为丁酸型发酵^[25]。

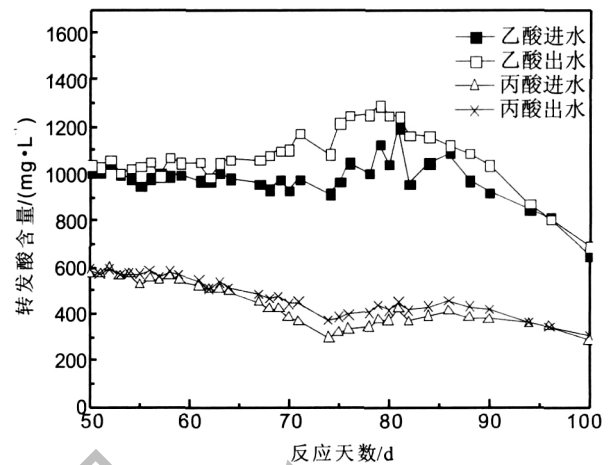


图7 产乙酸阶段进出水挥发酸变化曲线

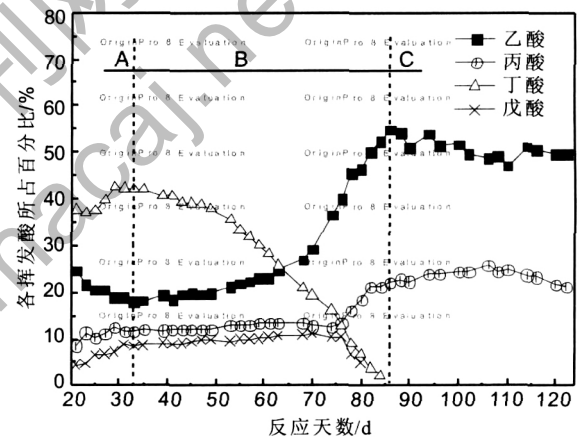


图8 挥发酸中各组分质量百分含量变化曲线

B阶段为丁酸、戊酸消耗阶段,此阶段厌氧反应体系中pH值为7.5,如图7和图8所示,第32 d开始时丁酸含量最大,占总挥发酸质量含量45%以上,随着反应的进行,从32~50 d中,除丁酸逐渐降低外,乙酸、丙酸和戊酸含量都基本不变;随着丁酸降低至开始含量的50%以下后,丙酸和戊酸含量也开始降低。B阶段50~75 d间,丙酸含量略有减少,但乙酸含量一直保持稳定;从75~85 d中,丁酸、戊酸含量降低至零,乙酸和丙酸含量略有增加。图中各挥发酸组分含量变化表明,此反应体系中首先长链酸丁酸经产酸菌降解转化为乙酸;在50 d后,戊酸也开始逐渐分解,而期间一方面戊酸降解为丙酸,另一方面丙酸转化为乙酸,使得丙酸含量降低较少,而乙酸则由于长链酸的转化生成和产甲烷作用的降解消耗同时进行,使得含量相对稳定,此时体系中产乙酸与产甲

烷作用同时进行;75 d 后,酸化阶段末端产物丁酸和戊酸在产乙酸菌作用下转化为乙酸和丙酸的生成量大于降解量,使出水中乙酸和丙酸含量略有增加。从 B 阶段挥发酸含量变化趋势来判断,体系中丁酸最先被利用,戊酸次之。

通过分析图 7 可知,进水中乙酸和丙酸含量均高于出水,且乙酸变化更为明显,表明乙酸和丙酸在反应器内得到了不同程度的增加,且前期代谢产物主要转化为乙酸。如图 8 所示,B 阶段结束时乙酸占总挥发酸含量约 60%,丙酸约占 20%。表明产乙酸阶段结束时此体系中主要末端产物为乙酸和部分丙酸。

反应后期 C 阶段是乙酸消耗阶段,持续约 35 d。从第 85 d 开始,长链挥发酸已分解完全,不再生成乙酸和丙酸,而由于产乙酸菌和产甲烷菌的作用,丙酸逐渐被降解转化,最终产物乙酸也在产甲烷菌作用下逐渐转化为 CH_4 和 CO_2 等,乙酸和丙酸含量开始迅速降低,到 120 d 结束时,乙酸和丙酸含量均减少 75% 以上。

一般来说,颗粒底物的水解是厌氧消化过程的限速步骤,但通过对挥发酸的测定表明:对于本研究中的果蔬废弃物来说,水解过程很快结束,如水解酸化时间为约 30 d,而发酵阶段持续至 90 d,反应体系主要发生在产甲烷阶段。说明在反应过程中,迅速酸化生成的挥发酸由于不能充分缓冲降解抑制了甲烷的生成使得产甲烷阶段进行时间较长^[26,27]。

4 结论

(1) 苹果和白菜在酸化过程中均降解迅速,约 10 天即可分解 70%~80% 的还原糖。苹果类底物 pH 值变化明显,经一周时间即降低至 3.3,之后 pH 值趋于稳定;而白菜类垃圾 pH 值只有稍微的降低,基本稳定在 pH 值为 4.0 左右;

(2) 反应器启动初期需人为调节系统 pH 值,系统启动后 pH 稳定于 7.5 左右,反应器已形成较好的缓冲体系;氧化还原电位稳定于 -460~-540 mV 之间,适宜产甲烷阶段的生长;

(3) 果蔬废弃物置于循环反应体系中,仍有一段时期的酸化过程,此阶段发酵类型为丁酸型发酵,各挥发酸所占比例由高到低依次为丁酸、戊酸、乙酸和丙酸,所占比例分别为 45%、23%、20% 和 10%。

参考文献

- [1]张莉,汤国辉. 鲜切果蔬,商机巨大"钱景"广[N]. 江苏经济报, 2005-05-01.
- [2]李建伟. 蔬菜生产、市场和技术发展情况的思考[A]. 第五届中国农业推广研究论文集[C], 2006.
- [3]吴年龙. 浅谈城市生活及工业固体废物处理技术[J]. 环境技术, 2005, (5):44~46.
- [4]Sharma V. K., Testa C., Cornacchia G., et al. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste available from orthofruit market: preliminary experimental results [J]. Energy Conversion & Management, 40 (1999):287~304.
- [5]Converti A., DelBorghi A., Zilli M., et al. Anaerobic digestion of the vegetable fraction of municipal refuses: mesophilic versus thermophilic conditions [J]. Bioprocess Eng., 1999, 21:371~376.
- [6]Lane A. G. Laboratory scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste [J]. Biomass, 1984, 5:245~259.
- [7]Rajeshwari K. V., Panth D. C., Lata K., et al. Studies on biomethanation of vegetable market waste [J]. Biogas Forum, 1998, 3:4~11.
- [8]Bouallagui H., BenCheikh R., Marouani L., et al. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in tubular digester [J]. Bioresour Technol., 2003, 86:85~89.
- [9]Marouani L., Bouallagui H., Ben Cheikh R., et al. Biomethanation of green wastes of wholesale market of Tunis [A]. Proceedings of the International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management [C], 2002, 318~323.
- [10]Mata-Alvarez J., Cecchi F., Labrés P., et al. Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: experimental study [J]. Bioresour Technol., 1992, 39:39~48.
- [11]Rajeshwari K. V., Panth D. C., Lata K., et al. Novel process using enhanced acidification and a UASB reactor for biomethanation of vegetable market waste [J]. Waste Manage Res., 2001, 1:292~300.
- [12]Raynal J., Delgenes J. P., Moletta R.. Two phase anaerobic digestion of solid waste by a multiple liquefaction reactors process [J]. Bioresour Technol, 1998, 65:97~103.
- [13]Verrier D., Ray F., Albagnac G.. Two-phase methanization of solid vegetable wastes [J]. Biol Wastes, 1987, 22:163~177.
- [14]Sarad R., Joseph R.. A comparative study of single and two Stage processes for methane production from tomato processing waste [J]. Process Biochemistry, 1995, 31:337~340.
- [15]Mtz-Viturtia A., Mata-Alvarez J., Cecchi F.. Two-phase continuous anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes [J]. Resource, Conservation and Recycling, 1995, 13:257~267.
- [16]凤颀,孙秀丽,Kaj Henriksen. 蔬菜废物的两相厌氧消化产气研究[J]. 辽宁城乡环境科技, 2006, 26(1):24~25,45.
- [17]孙艳. 城市生活垃圾厌氧消化工艺研究 [D]. 昆明理工大学, 2005.
- [18]张龙翔. 生化实验方法和技术[M]. 高等教育出版社, 1982.
- [19]刘会友,王俊辉,赵定国. 厌氧消化处理餐厨垃圾的工艺研究[J]. 能源技术, 2005, 26(4):150~154.

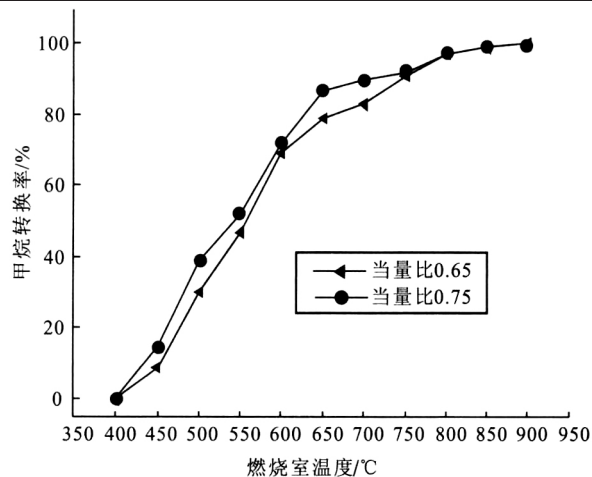


图9 $f=120\text{Hz}$ 时甲烷转化率随燃烧室平均温度的变化

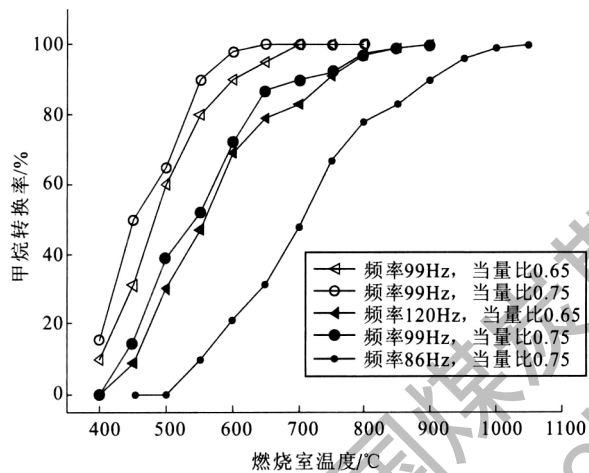


图10 脉动频率对甲烷转化率的影响

频率为 86Hz、99Hz 和 120Hz 时对应的甲烷转化率随燃烧室平均温度的变化情况。

(上接第 23 页)

[20] 邱凌, 卢旭珍, 王兰英, 等. 日光温室生产废弃物厌氧发酵特性初探[J]. 中国沼气, 2005, 23(2): 30~32.

[21] Ten Brummeler E., Koster I. W.. The effect of several pH control chemicals on the dry batch digestion of the organic fraction of municipal solid waste [J]. Resources, Conservation and Recycling, 1989, 3(1): 19~32.

[22] Stroot G. P., McMahon K. D., Mackie R. I., et al. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions—I. digester performance [J]. Water Research, 2001, 35(7): 1804~1816.

[23] 邵立明, 何晶晶, 张晓星, 等. 添加污泥对渗滤液循环垃圾填埋

从图 10 可以看出温度对甲烷的转化率具有决定性的影响, 瓦斯在频率为 99Hz 燃烧器中燃烧时的初始转化温度 $T_{10\%}$ (转换率为 10% 时燃烧室的温度) 为 400 °C, 在 120Hz 中的瓦斯初始转化温度 $T_{10\%}$ 约为 450 °C, 而在 86Hz 时瓦斯的初始转化温度 $T_{10\%}$ 约为 550 °C。当温度升高时, 三种频率中所有当量比下的甲烷转化率均有不同程度的提高, 当温度达到 700 °C, 当量比为 0.65 和 0.75 时, 86Hz 中的甲烷转化率为 50% 左右, 120Hz 中甲烷的转化率能达到 90% 以上, 而 99Hz 中的甲烷已经完全转化, 即频率为 99Hz 的脉动燃烧效率最高。同时还可以看出, 当量比的变化对甲烷转化率也有很大影响, 当量比 0.75 对应的甲烷转化率比当量比为 0.65 时高。但是这并不能说明甲烷转化率具有随着当量比的增加而增大的趋势, 因为本实验只测试了当量比小于 1 时的情况, 对于当量比大于 1 时甲烷转化率的变化趋势还有待今后的实验研究。

参考文献

[1] Strahle, W.C., "Combustion Noise", Press in Energy and Combustion Science, 4,(3),157~176,1978.

[2] 程显辰. 脉动燃烧[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1994.

[3] 李保国, 曹崇文, 刘相东. 脉动燃烧技术及其应用[J]. 中国农业大学学报, 1998, 3(2): 36~40.

[4] 李保国. 脉动燃烧器及其尾管传热分析 [J]. 上海理工大学报, 2001, 23(3): 263~265.

[5] 周伟国, 秦朝葵. 燃气脉冲燃烧技术[M]. 上海: 同济大学出版社.

层甲烷产生的影响[J]. 上海交通大学学报, 2005, 39(5): 840~844.

[24] 公维佳, 李文哲, 刘建禹. 厌氧消化中的产甲烷菌研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2006, 37(06): 838~841.

[25] 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.

[26] Salminen E. A., Jukka A. Rintala. Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste—effect of hydraulic retention time and loading [J]. Water Research, 36(2002): 3175~3182.

[27] Bouallagui H., Touhami Y., Cheikh R. B. et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 989~995.