



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

邓岳鹏,张锺一,康晓荣,等.镍及其螯合物对餐厨垃圾厌氧发酵影响的试验研究[J].能源环境保护,2020,34(3):19-23.

DENG Yuepeng,ZHANG Zhongyi,KANG Xiaorong,et al.Study on the effects of Ni and its chelate on anaerobic fermentation of kitchen wastes[J].Energy Environmental Protection,2020,34(3):19-23.

# 镍及其螯合物对餐厨垃圾厌氧发酵影响的试验研究

邓岳鹏<sup>1</sup>,张锺一<sup>1</sup>,康晓荣<sup>2</sup>,王甜甜<sup>1</sup>,刘亚利<sup>1,\*</sup>

(1.南京林业大学 土木工程学院,江苏 南京 210037;

2.南京工程学院 环境工程学院,江苏 南京 210009)

**摘要:**采用氨三乙酸(NTA)强化 $\text{Ni}^{2+}$ 对餐厨垃圾的厌氧发酵效果,分析了有机底物水解、酸化、产甲烷等过程。在当NTA/Ni(摩尔比)为1的条件下,取得如下试验结果:累积生物气产量和甲烷含量分别达到765 mL和66.3%,为只投加 $\text{Ni}^{2+}$ 条件下的1.64和1.21倍;厌氧体系产生的挥发性脂肪酸浓度达到最大值3 800 mg/L,反应进行至20 d后的挥发酸(VFAs)浓度于降低至579.2 mg/L,VFAs累积量低于其他反应容器;蛋白水解效果得到优化,溶解性蛋白浓度于第5 d达到最大值1 829.82 mg/L;NTA与 $\text{Ni}^{2+}$ 的协同作用更有利于含氮有机物的水解,氨氮浓度可提高至400~650 mg/L。

**关键词:**氨三乙酸;餐厨垃圾;镍离子;甲烷

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)03-0019-05

## Study on the effects of Ni and its chelate on anaerobic fermentation of kitchen wastes

DENG Yuepeng<sup>1</sup>,ZHANG Zhongyi<sup>1</sup>,KANG Xiaorong<sup>2</sup>,WANG Tiantian<sup>1</sup>,LIU Yali<sup>1,\*</sup>

(1.School of Civil Engineering,Nanjing Forestry University,Nanjing 210037,China;

2.School of Environmental Engineering,Nanjing Institute of Technology,Nanjing 210009,China)

**Abstract:** Ammonia triacetic acid (NTA) was used to enhance the anaerobic fermentation effect of  $\text{Ni}^{2+}$  on kitchen waste. The processes of hydrolysis, acidification and methanogenesis of organic substrate were analyzed. When the NTA/Ni ratio is 1, the results show that the cumulative biogas production and methane content reach 765 mL and 66.3%, respectively, which are 1.64 and 1.21 times of those when only  $\text{Ni}^{2+}$  was added. The concentration of volatile fatty acids (VFAs) produced by the anaerobic system reaches a maximum value of 3 800 mg/L, and decreases to 579.2 mg/L after 20 days. The cumulative amount of VFAs is lower than other reaction vessels. The proteolytic effect is optimized. The soluble protein concentration reaches a maximum value of 1 829.82 mg/L at the 5th day. The synergistic effect of NTA and  $\text{Ni}^{2+}$  is conducive to the hydrolysis of nitrogen-containing organic compounds, and the ammonia nitrogen concentration is increased to 400~650 mg/L.

**Key Words:** Nitrilotriacetic acid; Kitchen wastes;  $\text{Ni}^{2+}$ ; Methane

收稿日期:2020-02-07

基金项目:国家自然科学基金(No.51808282);江苏省高校自然科学基金面上项目(No.16KJB560018);江苏省自然科学基金(No.BK20160937)

第一作者简介:邓岳鹏(1998-),男,广东紫金人,本科,主要从事固体废物处理及资源化方面的研究。E-mail:896312724@qq.com

通讯作者简介:刘亚利(1982-),女,河北承德人,博士研究生,讲师,主要从事固体废物处理及资源化方面的研究。E-mail:liuyali0418@

163.com

## 0 引言

随着人民生活水平不断提高,餐厨垃圾的产量日益增多。据报道,2018年我国餐厨垃圾产量约10 800万t<sup>[1]</sup>。与填埋、堆肥等传统处理工艺相比,厌氧发酵具有能量消耗低、可回收能源等优势,得到广泛关注<sup>[2-3]</sup>。然而,餐厨垃圾厌氧发酵过程常因微量元素缺乏导致挥发酸(volatile fatty acids, VFAs)积累、反应器运行不稳定<sup>[4-5]</sup>。

微量元素Ni不仅是厌氧微生物生长所必需的元素,也是一氧化碳脱氢酶、辅酶F430和氢化酶的重要组成成分<sup>[6-8]</sup>。将Ni<sup>2+</sup>添加到食品废物中,能够有效促进VFAs降解、提高生物气产率<sup>[9-10]</sup>。然而,添加的Ni<sup>2+</sup>在被微生物吸收利用之前,会与有机物、离子等发生络合、沉淀等复杂化学反应,降低Ni的生物利用度<sup>[11]</sup>。研究发现:天然或人工合成的螯合剂能够提高微量金属元素的生物利用度,进而提高甲烷产量<sup>[7,12,13]</sup>。Zhang等人<sup>[12]</sup>也证实氨三乙酸(NTA)对食品和污泥联合厌氧产甲烷具有积极影响。然而,NTA和Ni对餐厨垃圾水解和酸化过程有待深入研究。

因此,本实验采用NTA作为Ni<sup>2+</sup>的螯合剂,考察不同摩尔比的NTA/Ni对餐厨垃圾厌氧产甲烷效能的影响,确定NTA/Ni的最佳值。同时,在NTA调理下,分析Ni<sup>2+</sup>对餐厨垃圾中蛋白质水解

和产酸过程的影响,探讨NTA强化Ni<sup>2+</sup>对餐厨垃圾产甲烷性能的影响机理。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料

餐厨垃圾取自南京林业大学学生餐厅,主要由米饭、蔬菜、鸡肉、骨头、菜汤等构成。经人工分拣去除杂物后粉碎,用2 mm筛网过滤后放置于-18℃冰箱保存,使用前放置到4℃冰箱内解冻12 h。污泥取自南京市桥北污水处理厂二沉池,经1 mm×1 mm筛网过滤、沉降24 h后,用葡萄糖厌氧培养15 d后作为接种污泥。餐厨垃圾和接种污泥的性质如表1所示。

### 1.2 实验方法

本实验在6个250 mL的血清瓶(R1-R6)中完成,每个血清瓶的有效容积为200 mL。首先,分别向R1-R6中添加餐厨垃圾和接种污泥,其质量比为1:2(以TS计)。其中R1为对照组,不添加Ni<sup>2+</sup>和NTA;R2只添加3 mg/gTS的Ni<sup>2+</sup>;R3-R6中均添加Ni<sup>2+</sup>(3 mg/gTS)和NTA,且NTA/Ni的摩尔比分别为1、1.25、1.5和2。然后用1 mol/L的NaOH和1 mol/L的HCl,将R1至R6的pH调至7.0,再持续通入3 min氮气后密封。最后将所有反应器置于恒温振荡器中,温度设置为35±1℃,振荡频率为100 rpm。

表1 餐厨垃圾和接种污泥的性质

	总固体 TS /(g·L <sup>-1</sup> )	挥发性固体 VS /(g·L <sup>-1</sup> )	VS/TS /%	化学需氧量 COD/(g·L <sup>-1</sup> )	含水率 /%	pH
餐厨垃圾	199.05	168.98	84.89	196.656	81.30	6.7
接种污泥	11.50	5.20	45.19	1.306	98.85	4.4

表2 试验方案设计

	餐厨垃圾 /mL	污泥 /mL	Ni <sup>2+</sup> /(mg·g <sup>-1</sup> TS)	NTA/Ni 摩尔比
R1	170	20	-	-
R2	170	20	3	-
R3	170	20	3	1.00
R4	170	20	3	1.25
R5	170	20	3	1.50
R6	170	20	3	2.00

### 1.3 分析方法

生物气的体积采用排水集气法收集。隔天取样,10 000 rpm离心10 min后,测定上清液中的溶解性蛋白、VFAs和氨氮的浓度。

TS、VS、COD、含水率和氨氮采用标准方法进行分析<sup>[14]</sup>。pH采用pH计(PD-320, alalis, 中国)

测定。溶解性蛋白采用福林酚法进行测定<sup>[15]</sup>。VFAs采用气相色谱进行分析, VFAs的浓度是乙酸、丙酸、丁酸和戊酸的总和<sup>[16]</sup>。生物气中的甲烷含量采用气相色谱仪(GC-2014, Shimadzu, Kyoto, Japan)进行测定,具体操作条件与先前研究一致<sup>[13]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NTA/Ni 对生物气的影响

NTA/Ni 对餐厨垃圾厌氧产气的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出:在厌氧发酵 20 d 时,只投加  $\text{Ni}^{2+}$  的 R2 反应器中的累积生物气产量为 467 mL,比对照组 R1 增加了 90 mL。可见投加  $\text{Ni}^{2+}$  能够有效促进生物气的产生。同时,投加 NTA/Ni 的 R3-R6 反应器中的累积生物气产量均高于 R2,这表明 NTA 进一步强化  $\text{Ni}^{2+}$  对餐厨垃圾厌氧发酵的促进作用。该变化趋势与胡庆昊等人的研究一致<sup>[10]</sup>。进一步分析发现,NTA/Ni 为 1 的 R3 反应器中,累积生物气产量最高,达到 765 mL,是 R2 的 1.64 倍。然而,随着 NTA/Ni 的继续增加,累积生物气产量呈现下降趋势,但仍高于只投加  $\text{Ni}^{2+}$  的 R2。这可能是因为高浓度的 NTA 导致可生物利用的  $\text{Ni}^{2+}$  超过了微生物的需求量,对产甲烷菌产生抑制<sup>[12]</sup>。总体来说,NTA 与 Ni 的协同作用能够有效促进生物气产生,且 NTA/Ni 最佳投加比为 1。

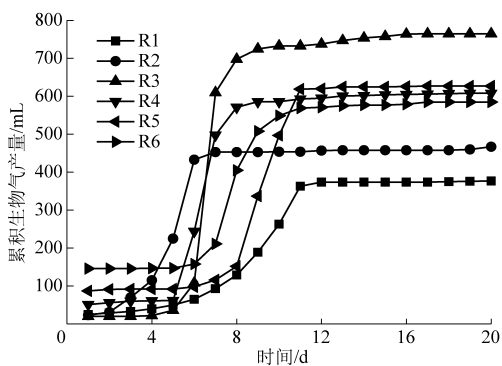


图 1 NTA/Ni 对累积生物气产量的影响

NTA/Ni 对甲烷含量的影响如图 2 所示。投加  $\text{Ni}^{2+}$  的 R2 中的甲烷含量为 54.6%,高于 R1 (41.1%)。当 NTA/Ni 为 1 时,甲烷含量继续升

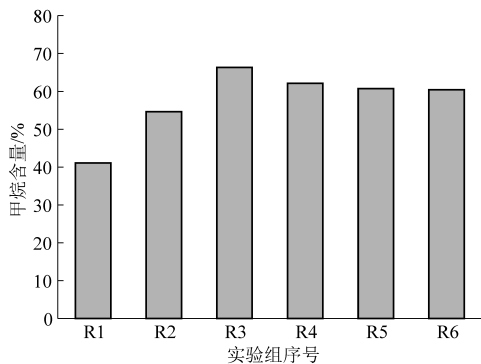


图 2 NTA/Ni 对甲烷含量的影响

高到 66.3%,但当 NTA/Ni 继续增加时,甲烷含量略有降低。可见 NTA 和 Ni 的协同作用促进了甲烷的生成,其变化趋势与累积生物气产量相似。

### 2.2 NTA/Ni 对 VFAs 的影响

VFAs 是餐厨垃圾厌氧发酵的中间产物,有机底物在产酸过程中生成 VFAs,同时 VFAs 在产甲烷菌的作用下进一步转化为甲烷。VFAs 浓度随厌氧发酵时间和 NTA/Ni 的变化如图 3 所示。在发酵反应初期,VFAs 浓度迅速增加,随后减少。例如当 NTA/Ni 为 1 时,3 d 内 VFAs 浓度增加到 3 814.7 mg/L,在随后的反应中,VFAs 浓度降低至 579.2 mg/L。此外,从 NTA/Ni 对 VFAs 浓度的影响来看,反应 20 d 时,VFAs 浓度从高到低的顺序为 R6>R1>R5>R2>R4>R3。NTA/Ni 为 1 的 R3 反应器中,VFAs 累积量低于其他反应器。研究结果表明,适量的 NTA 与 Ni 络合能够促进 VFAs 的转化。

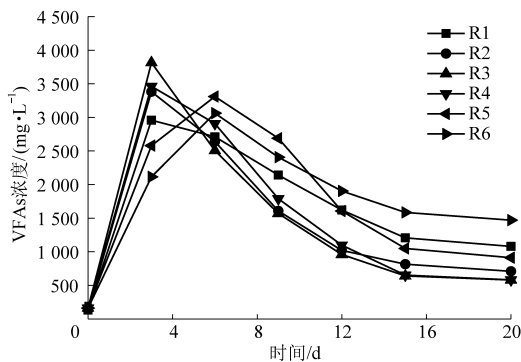


图 3 NTA/Ni 对 VFAs 的影响

乙酸是产甲烷过程的主要底物,NTA/Ni 对乙酸的影响如图 4 所示。乙酸的总体变化趋势与 VFAs 类似,在第 3 d 时浓度最高,而后逐渐降低。在此过程中,R3 (NTA/Ni 为 1) 反应器中,乙酸的降解效果均优于 R1 和 R2,而随着 NTA/Ni 增加 (NTA/Ni  $\geq 1.25$ ),乙酸的降解速率降低,甚至低于只投加  $\text{Ni}^{2+}$  的 R2,说明过多的投加 NTA 也会影响乙酸的利用。

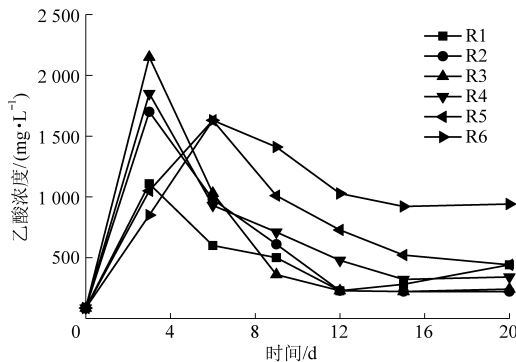


图 4 NTA/Ni 对乙酸的影响

### 2.3 NTA/Ni 对蛋白的影响

餐厨垃圾初步分解释放蛋白,在水解反应中蛋白被消耗、生成氨基酸,进而酸化降解为 VFAs 等产物<sup>[3]</sup>。溶解性蛋白浓度的变化反映了水解和酸化反应过程。NTA/Ni 对溶解性蛋白浓度的影响如图 5 所示。在前 5 d, R1-R6 反应器中的溶解性蛋白浓度均呈现不同程度的上升,这主要是因为大量易溶解性的蛋白快速水解。反应第 5 d 时,投加 Ni<sup>2+</sup> 和 NTA 的 R3-R6 反应器中,溶解性蛋白浓度较 R1 和 R2 更高,且 NTA/Ni 为 1 时,溶解性蛋白浓度最高。这说明 Ni<sup>2+</sup> 的投加能够在一定程度上促进蛋白水解,且 NTA 能够强化 Ni<sup>2+</sup> 的作用。随着反应的进行,R1 和 R2 中的溶解性蛋白维持在 500 mg/L 左右,而 R3-R6 中的溶解性蛋白质浓度则快速降低。由此可见只向反应器中投加 Ni<sup>2+</sup> 对溶解性蛋白的降解作用并不明显,而 NTA 和 Ni 的协同作用能有效促进溶解性蛋白的降解。这可能是因为 NTA 螯合剂的投加使得 Ni<sup>2+</sup> 以有机小分子的形式存在,从而促进其溶解利用。

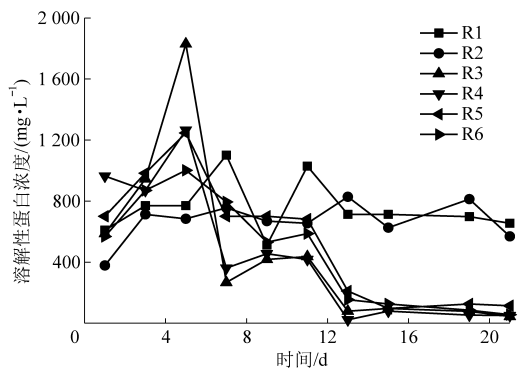


图 5 NTA/Ni 对溶解性蛋白质的影响

### 2.4 NTA/Ni 对氨氮的影响

氨氮是蛋白质和核酸等大分子含氮有机物的降解产物<sup>[1]</sup>,研究发现氨氮的变化会影响厌氧产气的性能<sup>[17]</sup>。由图 6 可见,对照组 R1 中氨氮浓度相对较低,维持在 130.6~206.4 mg/L。只添加 Ni<sup>2+</sup> 的 R2 中,氨氮浓度较 R1 有所升高,而添加 NTA 和 Ni<sup>2+</sup> 的 R3-R6 中的氨氮浓度维持在 438.9~613.4 mg/L,远高于 R1 和 R2 反应器。综合蛋白和氨氮分析说明 NTA 与 Ni<sup>2+</sup> 的协同作用更有利于餐厨垃圾中含氮有机物的水解和降解转化。这可能是因为金属螯合剂 NTA 与 Ni<sup>2+</sup> 形成的水溶性络合物可更为高效地为反应器中的细菌所利用,以促进含氮有机物的降解。

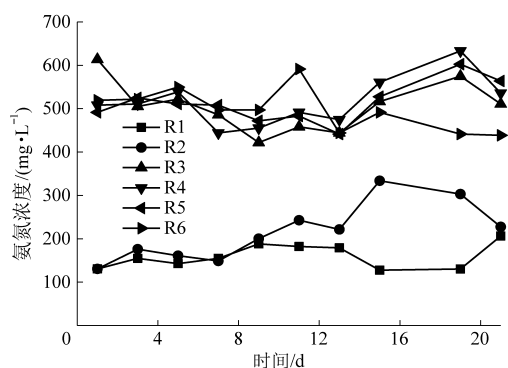


图 6 NTA/Ni 对氨氮的影响

## 3 结论

(1) NTA 和 Ni 的协同作用促进了生物气的产生与甲烷的生成。当 NTA/Ni 摩尔比为 1 时,产气性能最好。相较于只投加 Ni<sup>2+</sup> 的组,累计产气量提高了 64%,甲烷浓度提高了 21%,产气周期增加了 9 d。

(2) 从有机物的降解过程来看,NTA 和 Ni<sup>2+</sup> 的投加能够强化餐厨垃圾厌氧水解和酸化反应,大量的蛋白降解释放出氨氮,同时由底物降解产生的 VFAs 并未发生累积,在 NTA/Ni 下迅速降解,促进了底物利用。其中当 NTA/Ni 摩尔比为 1 时厌氧体系中产生的挥发性脂肪酸浓度最大,可达 3 800 mg/L。乙酸浓度呈现先上升后降低的趋势,体现了 NTA 的加入强化了产甲烷菌对乙酸的利用。

(3) NTA/Ni 能够强化餐厨垃圾中有机物的降解,当 NTA/Ni 摩尔比为 1 时对蛋白质的降解效果最佳,此时蛋白质含量为 43.95 mg/L,相较只投加 Ni 时的 324 mg/L 下降了 280.05 mg/L。

(4) NTA 与 Ni<sup>2+</sup> 的协同作用更有利于餐厨垃圾中含氮有机物的水解和降解进而转化为氨氮。实验表明,当 NTA/Ni 摩尔比为 1 时,产气性能最好,此时氨氮浓度维持在 400~650 mg/L,而只投加 Ni 时氨氮浓度维持在 131~333 mg/L。说明 NTA 与 Ni<sup>2+</sup> 协同可将厌氧体系中的氨氮浓度控制在合适的范围内,进而提升产气量。

## 参考文献

- [1] 王耀军. 国内餐厨垃圾处理现状与发展趋势分析 [J]. 节能与环保, 2019 (8): 47-48.
- [2] 边潇, 宫徽, 阎中, 等. 餐厨垃圾不同“收集-处理”模式的碳排放估算对比 [J]. 环境工程学报, 2019, 13 (2): 449-456.
- [3] Braguglia CM, Gallipoli A, Gianico A, et al. Anaerobic bio-

- conversion of food waste into energy: A critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 248: 37-56.
- [4] Ye M, Liu JY, Ma CN, et al. Improving the stability and efficiency of anaerobic digestion of food waste using additives: A critical review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 192: 316-326.
- [5] Tampio E, Ervasti S, Paavola T, et al. Anaerobic digestion of autoclaved and untreated food waste [J]. *Waste Management*, 2014, 34: 370-377.
- [6] Ferry J. The chemical biology of methanogenesis [J]. *Planetary and Space Science*, 2010, 58 (14-15): 1775-1783.
- [7] 刘亚利, 杨灿, 康晓荣, 等. 微量元素 Ni 添加在厌氧消化中的研究进展 [J]. *应用化工*, 2019, 48 (2): 458-461.
- [8] Shima S, Warkentin E, Thauer R, et al. Structure and function of enzymes involved in the methanogenic pathway utilizing carbon dioxide and molecular hydrogen [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2002, 93 (6): 519-530.
- [9] 周友新, 王晓玘, 康晓荣, 等. 镍对餐厨垃圾厌氧消化中挥发酸降解的影响 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34 (5): 101-104.
- [10] 胡庆昊, 李秀芬, 陈坚, 等. 厌氧消化过程中镍及其螯合物的生物可利用性研究 [J]. *环境科学*, 2011, 32 (2): 515-519.
- [11] Thanh PM, Ketheesan B, Yan Z, et al. Trace metal speciation and bioavailability in anaerobic digestion: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34: 122-136.
- [12] Zhang QF, Chen JX, Wang TF. Effects of nitrilotriacetic acid on anaerobic Co-digestion of food waste and sludge [J]. *Waste Biomass Valorization*, 2018, 9: 1731-1734.
- [13] Cai Y, Zhao X, Zhao Y, et al. Optimization of Fe<sup>2+</sup> supplement in anaerobic digestion accounting for the Fe - bioavailability [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 163-170.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [15] Lowry OH, Rosebrough NJ, Farr AL, et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 1951, 193: 265-275.
- [16] Chen Y, Jiang S, Yuan H, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. *Water Research*, 2007, 41 (3): 683-689.
- [17] 贾通通, 王在钊, 耿凤华, 等. 纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对污泥厌氧产沼气性能的影响 [J]. *环境工程技术学报*, 2017, 7 (2): 201-208.