

文章编号: 1674-9057(2016)03-0562-05

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2016.03.023

初始 pH 值对餐厨垃圾高温高含固率 厌氧发酵产酸的影响

王艳琴¹, 张洁², 刘月娥¹, 赵晨曦²

(1. 新疆大学 a. 化学石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室; b. 化学化工学院, 乌鲁木齐 830046;

2. 新疆环境保护科学研究院, 乌鲁木齐 830011)

摘要: 研究了高温(55 ℃)、高含固率(TS 为 20%)条件下初始 pH(5, 7, 9)值对餐厨垃圾厌氧发酵产挥发性脂肪酸(VFA)的影响。结果表明: 增加初始 pH 值能显著提高 VFA 浓度和产率。初始 pH=9 的体系发酵结束时 VFA 浓度和产率最高, 分别为 23.48 g/L、0.095 g/gVS_{fed}。初始 pH=7 时以丁酸型发酵为主导; pH=9 时则以乙酸型发酵为主导, 更适合作为废水脱氮除磷过程的碳源。因此, 从产酸率和产酸类型而言, 适当提高餐厨垃圾初始 pH 值更有利于其向目标产物 VFA 转化。

关键词: 餐厨垃圾; 高温厌氧发酵; 高含固率; 初始 pH 值; 挥发性脂肪酸

中图分类号: X799.3

文献标志码: A

0 引言

餐厨垃圾有机质含量高, 易腐败发臭, 处理不当会造成环境污染和资源浪费。近年来随着人们生活水平的提高, 餐厨垃圾的产生量也不断增加。因此, 如何实现餐厨垃圾的有效利用成为亟待解决的问题。而采用厌氧发酵方法处理餐厨垃圾是实现餐厨垃圾减量化、资源化的有效手段之一。除厌氧发酵产生的沼气外, 发酵酸化过程产生的挥发性脂肪酸(VFA)还是用作污水处理反硝化过程的具有较高价值的碳源^[1-2]。

厌氧发酵水解酸化阶段受各种因素的影响, 其中 pH 值的影响较大。pH 值不仅影响厌氧发酵水解酸化的产物分布, 还会影响厌氧体系中微生物的代谢途径^[3-6]。很多学者通过动态调节 pH 值, 研究了 pH 对餐厨垃圾水解酸化阶段的影响: 张波等^[3]在 35 ℃条件下, 通过间歇调节 pH 值, 试验了 pH 值为 5、7、9、11 条件下餐厨垃圾两相厌氧消化

中水解和产酸情况, 结果表明, 控制 pH 值为 7 时, 餐厨垃圾具有更高的水解和酸化率; 张玉静等^[7]在中温条件下(35 ℃)试验了 pH 值为 5、6、7 及不控制 pH 值条件下餐厨垃圾厌氧消化产酸的效果, 结果表明, 控制发酵罐 pH 值为 6 时餐厨垃圾厌氧消化水解产酸效果最好; Min 等^[8]研究得出当发酵温度为(18±2)℃、调节 pH 值为 5.2~6.7、HRT 为 5 d 时, 餐厨垃圾质量分数为 10% 的厌氧消化体系最大 VFA 产率为 0.318 g/(gVS_{fed}·d)。这些研究基本是基于中温(35~37 ℃)、低含固率(10%~16%)条件下进行的。而有关初始 pH 值对餐厨垃圾高温高固体厌氧发酵产酸的影响研究少见报道。与中低温厌氧发酵相比, 高温具有底物适应性强、发酵速度快、产率高、对病原菌灭活效果好等优点^[9], 并且, 高固体浓度发酵能够降低后续成本, 降低能耗^[10-11]。因此本文在 55 ℃的高温条件下, 研究了高含固率(TS 为 20%)下不同初始 pH 值对餐厨垃圾厌氧发酵产酸的影响, 并对发酵过程中累

收稿日期: 2015-01-19

基金项目: 新疆维吾尔自治区科技支撑计划项目(201291175)

作者简介: 王艳琴(1988—), 女, 硕士, 研究方向: 固体废物处理处置及资源化, wangyanqin0529@126.com。

通讯作者: 刘月娥, 副教授, 397460229@qq.com, liuyuee2002@aliyun.com。

引文格式: 王艳琴, 张洁, 刘月娥, 等. 初始 pH 值对餐厨垃圾高温高含固率厌氧发酵产酸的影响[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(3): 562-566.

计产气量、pH、VFA 组分、氨氮、溶解性化学需氧量 (SCOD) 的变化进行了研究, 以期餐厨垃圾厌氧发酵水解酸化过程选取最佳 pH 值提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 餐厨垃圾与污泥性质

试验所用餐厨垃圾取自新疆大学北校区学生食堂。收集的餐厨垃圾经分拣后破碎成浆状, 置于冰箱中(4 ℃)保存备用。污泥取自乌鲁木齐某污水处理厂厌氧段, 表现为黑色絮状物, 将厌氧段污泥在(55 ± 1) ℃下以餐厨垃圾作为底物驯化一个月后的混合物作为接种物使用。餐厨垃圾、厌氧段污泥及接种物的特性见表 1。

| 表 1 餐厨垃圾、污泥和接种物的特性 | | | |
|---|--------|-------|-------|
| Table 1 Character of food waste, sludge and inoculums | | | |
| 项目 | 餐厨垃圾 | 污 泥 | 接种物 |
| TS/% | 27.4 | 3.78 | 8.85 |
| VS/% | 25.7 | 1.89 | 4.7 |
| (VS/TS)/% | 93.8 | 50.02 | 53.11 |
| 灰分/% | 6.2 | 49.98 | 46.89 |
| TOC/% | 44.09 | 23.51 | 23.96 |
| C/N | 18.82 | 10.02 | - |
| pH | 4.23 | 7.20 | - |
| 盐分/% | 0.62 | 0.03 | - |
| 脂肪/(g/100 g) | 6.24 | 0.21 | - |
| SCOD/(g · L ⁻¹) | 112.89 | | |
| VFA/(g · L ⁻¹) | 1.28 | | |
| 氨氮/(mg · L ⁻¹) | 551.8 | | |
| K/(mg/100 g) | 192.93 | | |
| Na/(mg/100 g) | 586.83 | | |
| Fe/(mg/100 g) | 1.06 | | |

注：除 TOC、灰分外均以湿基计。

1.2 试验装置及方法

试验装置主要由体积为 500 mL 的发酵瓶、1 L 的集气瓶和 1 L 的量筒 3 部分组成, 发酵瓶瓶盖上设有液体采样点, 发酵瓶与集气瓶之间设有气体采样点, 气体采用排水法收集。发酵瓶置于温度为(55 ± 1) ℃的恒温水浴锅中。

厌氧发酵前, 将 240 g 餐厨垃圾和 60 g 接种物加相应去离子水, 调节 TS 为 20%, 并用 3 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节其初始 pH = 5、7、9, 同时设置一组不调节 pH 值的体系 (初始 pH = 4.8) 作为对照, 充分混合均匀后, 装入发酵瓶,

进行厌氧发酵试验。试验过程中每隔 1 d 用 10 mL 针筒在液体采样口取一定量的发酵液, 测定其 pH 值以及 VFA、可溶性氨氮和 SCOD 浓度, 直到水解酸化过程达到稳定状态。每次取样后向发酵瓶中通氮气 1 min 以维持发酵瓶中的厌氧环境。

1.3 分析方法

TS、VS 采用重量法测定; pH 值采用玻璃电极法; 钾(K)、钠(Na)、铁(Fe)等常规营养元素采用 GB/T 5009.91—2003 方法; N 采用凯氏测氮法; SCOD、VFA、可溶性氨氮经过预处理后测定。预处理方法为: 将样品以 3 500 r/min 离心 30 min, 取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤。其中 SCOD 测定采用重铬酸钾法; VFA 含量采用安捷伦 7890A 气相色谱检测, 配置了火焰离子检测器(FID)和 HP-FFAP 填充柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 氨氮测定采用纳氏试剂分光光度法。

2 试验结果与讨论

2.1 初始 pH 值对厌氧发酵体系累计产气量的影响及体系 pH 值变化

由图 1 可以看出: 初始 pH = 5 和不调节初始 pH 值条件下产气量很小, pH = 7、9 条件下发酵系统均能正常产气, 但 pH = 7 的体系在发酵进行到 40 h 后产气量明显减少, pH = 9 的体系在前 20 h 几乎不产气, 产气集中在 20 ~ 60 h, 因此初始 pH 值能够显著影响厌氧发酵的水解酸化过程。初始 pH = 7 的体系发酵结束时累计产气量最大, 为 961 mL。这与李定龙等^[4]中温条件下餐厨垃圾厌氧发酵(pH = 7)获得的 359 mL 的累计产气量相比有显著提高。pH = 9 的体系中, 累积产气量为 713 mL。pH = 5 和不调节 pH 值的体系发酵结束时累计产气量分别为 103、91 mL。

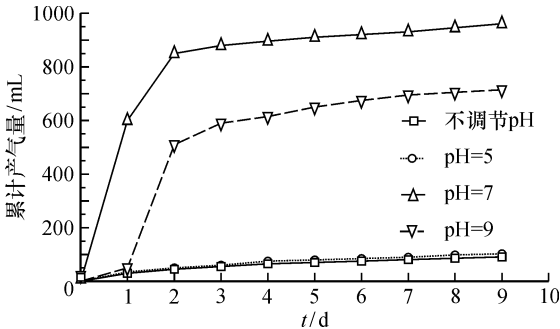


图 1 不同初始 pH 值对累积产气量的影响
Fig. 1 Effect of initial pH on the cumulative gas production

随餐厨垃圾水解酸化过程的进行,大量产物 VFA 积累^[4,9,12-13],体系 pH 值均呈下降趋势(图 2)。发酵初期 pH 值下降迅速,发酵进行到第 3 天 pH 值降至 5 以下,之后基本稳定,在如此低的 pH 值下,微生物活性受到严重抑制^[14-15],从而使后续厌氧发酵不能顺利进行。pH 值的下降幅度随初始 pH 值的升高而增大,初始 pH = 9 的体系 pH 值下降幅度最大,因此,在一定范围内较高的初始 pH 值更有利于餐厨垃圾中有机质的水解酸化^[14]。

2.2 初始 pH 值对厌氧发酵体系 VFA 浓度、产量、产率、组成及 SCOD 浓度的影响

VFA 浓度随着初始 pH 值增大而升高(图 3)。不同初始 pH 值情况下 VFA 浓度均先快速增长,达最大值后缓慢下降,最终趋于稳定。初始 pH = 7 和 9 时 VFA 浓度均在第 5 天达到最大值,分别为 20.6、25.55 g/L。发酵结束时,不调节 pH, pH = 5、7、9 情况下 VFA 浓度分别为 6.19、6.60、18.31、23.48 g/L,说明在一定范围内提高初始 pH 值能显著提高发酵液中 VFA 浓度。由表 2 可知:随初始 pH 值增大 VFA 浓度增量和产率均增大,初始 pH = 9 的体系在发酵结束时 VFA 浓度增量和产率最高。

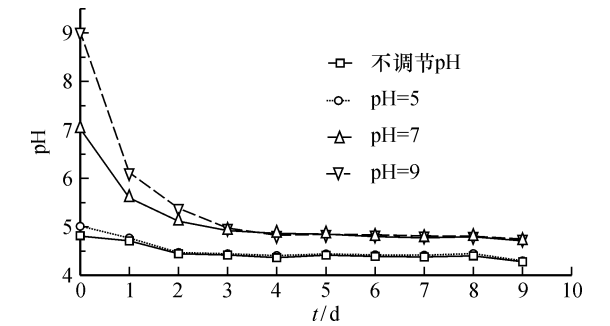


图 2 不同初始 pH 值对体系 pH 值的影响
Fig. 2 Effect of initial pH on the pH change of the system

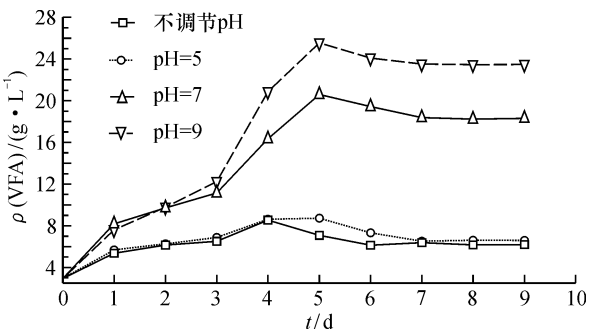


图 3 不同初始 pH 值对 VFA 浓度的影响
Fig. 3 Effect of initial pH on the VFA concentration

表 2 发酵结束不同初始 pH 值下 VFA 浓度增加量和产率
Table 2 The concentration increased amount and yield of VFA in different initial pH at the end of fermentation

| 初始 pH | 不调节 | 5 | 7 | 9 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| VFA 浓度增量/(g · L ⁻¹) | 3.24 | 3.41 | 15.36 | 20.53 |
| VFA 产率/(g · g ⁻¹ VS _{fed}) | 0.015 | 0.016 | 0.071 | 0.095 |

VFA 组成分析结果见图 4: 初始 pH = 7 及 pH = 9 条件下的 VFA 主要产物分别为丁酸和乙酸,说明 pH = 7 时以丁酸型发酵为主导, pH = 9 时则以乙酸型发酵为主导。厌氧发酵后期有少量丙酸生成, pH = 9 的体系厌氧发酵后期丙酸含量较 pH = 7 体系大,与文献报道相一致^[14,16]。这可能是由于初始 pH 值对发酵体系中优势菌种的代谢途径产生了影响^[16-17]。发酵结束时初始 pH = 7 的体系乙酸、丙酸和丁酸在总 VFA 中所占的比例分别为 28.78%、6.97%、64.11%。pH = 9 的体系各酸所占比例为 59.15%、6.56%、34.18%。Elefsiniotis 等^[1]研究了 VFA 作为反硝化碳源的效果,发现乙酸具有最高的反硝化速率,丁酸次之,丙酸则最差。初始 pH = 9 为典型的乙酸型发酵,更有利于用于后续废水反硝化处理的碳源。因此提高初始 pH 值能够在很大程度增加餐厨垃圾水解酸化产物 VFA 中乙酸的含量,对于发酵产物 VFA 用于污水处理厂脱氮除磷的碳源具有重要意义。

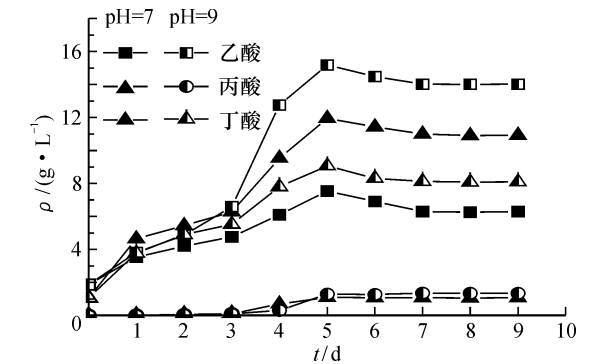


图 4 初始 pH = 7 和 pH = 9 时 VFA 各组分浓度的变化
Fig. 4 Components variation of VFA at initial pH = 7 and 9

由于 VFA 是 SCOD 的重要组成部分,因此在不同初始 pH 值下,SCOD 浓度变化与 VFA 浓度变化趋势基本相同。由图 5 可知:初始 pH = 5、7 及不调节 pH 值情况下,发酵 114 h 后,SCOD 浓度均达到最大,分别为 128.06、128.84、126.58 g/L。pH = 9 时 SCOD 浓度 90 h 出现最大值,为 135.52 g/L,发酵结束时不同初始 pH 值下 SCOD 浓度分

别增长了 20.71%、24.19%、26.39%、20.78%，初始 pH = 7 及 9 的体系 VFA/SCOD(将 VFA 折合成 SCOD)所占的比例分别为 90.58%、94.85%，可以看出初始 pH 值升高 VFA/SCOD 值增加，VFA/SCOD 值越高表明发酵液中 VFA 浓度就越高，后期可用于污水反硝化碳源的物质含量就越大^[18]。因此，在发酵过程中较高的初始 pH 值有利于餐厨垃圾水解酸化产 VFA。

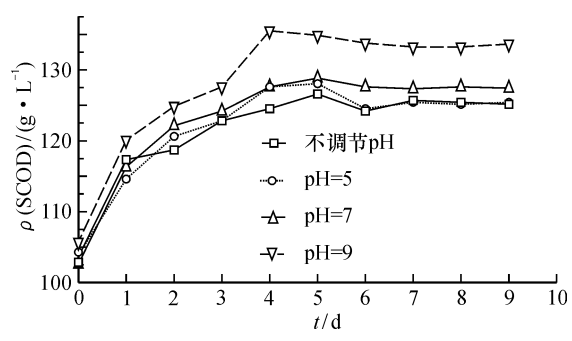


图5 不同初始 pH 值下 SCOD 的浓度变化
Fig.5 SCOD variation under different initial pH

2.3 初始 pH 值对厌氧发酵体系可溶性氨氮的影响

发酵体系中氨氮浓度的升高主要是发酵底物中蛋白质等含氮有机物经氧化还原脱氮反应生成氨造成的^[19-20]。体系中氨氮浓度不仅对餐厨垃圾厌氧发酵有很大的影响，而且影响发酵产物作为碳源在后续污水反硝化应用中的效果^[18]，因此对体系氨氮浓度进行测定具有重要意义。由图 6 可知：不同初始 pH 值下氨氮浓度随发酵进行逐渐增加，当 pH = 5 和不调 pH 值时，氨氮溶出比较缓慢。pH = 7 和 9 的体系氨氮溶出较快，发酵结束时，氨氮浓度分别达到 1 008、1 214 mg/L。总体来看，氨氮累积浓度随初始 pH 值升高而升高，与文献报道一致^[7, 10, 21-22]。虽然适当增加初始 pH 值有利于提高

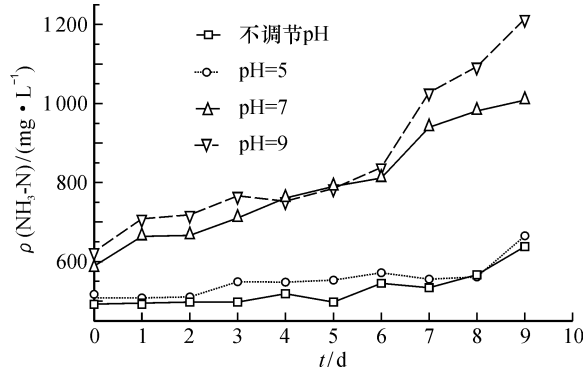


图6 不同初始 pH 值下氨氮浓度变化

Fig.6 Ammonia concentration variation under different initial pH

餐厨垃圾的水解酸化效率，有助于发酵底物中蛋白质、氨基酸及其他含氮有机物的分解，但考虑到酸化液后期作为反硝化碳源使用，应当进一步研究降低和控制消化液中氨氮浓度的方法。

3 结 论

(1) 高温高含固率厌氧条件下，不同初始 pH 值的发酵体系 pH 值下降均很迅速，一定范围内初始 pH 值越高体系 pH 值下降幅度越大。初始 pH = 7 的发酵体系累积产气量最大，为 961 mL。

(2) 增加初始 pH 值能显著提高 VFA 浓度、发酵结束时 VFA 浓度增加量和产率。初始 pH = 9 的体系发酵结束时 VFA 浓度增加量和产率分别为 20.53 g/L、0.095 g/gVS_{fed}。pH = 7 时以丁酸型发酵为主导，pH = 9 时则以乙酸型发酵为主导。发酵后期有少量丙酸生成，pH = 9 的体系厌氧发酵后期丙酸含量较 pH = 7 体系大。

(3) SCOD 浓度及氨氮累积浓度均随初始 pH 值升高而升高，发酵结束时，初始 pH = 7 及 9 的体系 VFA/SCOD 值分别为 90.58%、94.85%，故较高的初始 pH 值有利于餐厨垃圾的水解酸化。

参考文献：

[1] Elefsiniotis P, Wareham D G. Utilization patterns of volatile fatty acids in the denitrification reaction [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 41 (1-2): 92-97.

[2] Constantin H, Fick M. Influence of C-sources on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater [J]. Water Research, 1997, 31(3): 583-589.

[3] 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.

[4] 李定龙, 戴肖云, 赵宋敏, 等. pH 对厨余垃圾厌氧发酵产酸的影响 [J]. 环境科学与技术, 2011, 34 (4): 125-128.

[5] Horiuchi J-I, Shimizu T, Tada K, et al. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control [J]. Bioresource Technology, 2002, 82 (3): 209-213.

[6] Horiuchi J-I, Kikuchi S, Kobayashi M, et al. Modeling of pH response in continuous anaerobic acidogenesis by an artificial neural network [J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, 9 (3): 199-204.

[7] 张玉静, 蒋建国, 王佳明. pH 值对餐厨垃圾厌氧产酸的影响 [J]. 中国给水排水, 2013, 29 (1): 30-33, 38.

[8] Min K S, Khan A R, Kwon M K, et al. Acidogenic ferment-

- tation of blended food-waste in combination with primary sludge for the production of volatile fatty acids [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, 80: 909–915.
- [9] 吴满昌, 孙可伟, 李如燕, 等. 不同反应温度的城市生活垃圾厌氧发酵研究 [J]. *化学与生物工程*, 2005 (9): 28–30.
- [10] 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.
- [11] 赵云飞. 餐厨垃圾与污泥高固体浓度厌氧发酵产沼气研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [12] 曹先艳, 袁玉玉, 赵由才, 等. 温度对餐厨垃圾厌氧发酵产氢的影响 [J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2008, 36 (7): 942–945, 950.
- [13] 徐霞, 韩文彪, 赵玉柱. 金属离子对剩余污泥和生活垃圾联合厌氧消化的影响 [J]. *中国沼气*, 2014, 32 (3): 47–50.
- [14] 聂艳秋, 刘和, 堵国成, 等. 初始 pH 值对产氢产乙酸/耗氢产乙酸两段耦合工艺定向生产乙酸的影响 [J]. *生物工程学报*, 2007, 23 (4): 686–691.
- [15] Babel S, Fukushi K, Sitanrassamee B. Effect of acid speciation on solid waste liquefaction in an anaerobic acid digester [J]. *Water Research*, 2004, 38: 2417–2423.
- [16] 史红钻, 张波, 蔡伟民. pH 对厨余垃圾发酵产酸特性影响的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24 (4): 809–811.
- [17] 周洪波, Ralf C R, 陈坚. 酸度、氧化还原电位和水力停留时间对葡萄糖厌氧混合发酵的影响 [J]. *过程工程学报*, 2001, 1 (2): 180–184.
- [18] 张玉静. 餐厨垃圾厌氧水解产挥发性脂肪酸技术研究 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [19] 张萍, 李丽芳, 解庆林. 生物-化学法综合处理糖蜜酒精废水实验研究 [J]. *桂林工学院学报*, 2005, 25 (2): 237–241.
- [20] 蒋建国, 王岩, 隋继超, 等. 厨余垃圾高固体厌氧消化处理中氨氮浓度变化及其影响 [J]. *中国环境科学*, 2007, 27 (6): 721–726.
- [21] 吕凡, 何晶晶, 邵立明, 等. pH 值对易腐有机垃圾厌氧发酵产物分布的影响 [J]. *环境科学*, 2006, 27 (5): 991–997.
- [22] 高永青, 张晶宇, 彭永臻, 等. pH 值对剩余污泥水解酸化溶出物的影响 [J]. *北京工业大学学报*, 2011, 37 (1): 139–145.

Initial pH effect on volatile fatty acid production in anaerobic fermentation from high-solid food waste under thermophilic condition

WANG Yan-qin¹, ZHANG Jie², LIU Yue-e¹, ZHAO Chen-xi²

(1. a. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region; b. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Xinjiang Academy of Environmental Protection Science, Urumqi 830011, China)

Abstract: The effect of the initial pH(5, 7, 9) on volatile fatty acid production(VFA) in anaerobic digestion of food wastes under thermophilic(55 °C) and high total solid content(20%) condition was investigated. Results show that initial pH changing can significantly affect the VFA concentration and VFA yield. The VFA concentration and VFA yields were highest at the initial pH = 9, and were 23.48 g/L, 0.095 g/gVS_{fed} respectively. Butyric acid fermentation dominates at pH = 7, while acetate is the dominant end product at initial pH = 9, which is suitable used as carbon source during the process of denitrification and dephosphorization. Thus raising the initial pH is more favorable for the conversion of food waste to the target VFA from the perspective of VFA yields and contents.

Key words: food waste; thermophilic anaerobic fermentation; high solid content; initial pH; VFA