

水热处理泔脚脱油与产物消化性能变化

王昊, 王洪涛*, 陆文静

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 水热预处理泔脚废物, 测定生物化学甲烷势(BMP), 研究废物脱油、水解和消化性能的变化。结果表明, 预处理加速废物的溶解和有机物的水解。随着反应温度升高, 产物 pH 降低, SCOD 和 VFA 浓度显著升高。150℃、60 min 预处理后, 可浮油含量增加并达到较好的分离效果, 消化过程在 4~6 d 内完成, 降解速率提高 1 倍。170℃预处理后 4 d 生物气产量最高, 继续提高温度会降低产物甲烷势。能量衡算分析表明, 优化预处理能耗合理。

关键词: 泔脚废物; 水热液化; 厌氧消化; 生化甲烷势; 能量衡算

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1551-05

Hydrothermal Pretreatment of Canteen Waste for Grease Removal and Digestibility Improvement

WANG Hao, WANG Hong-tao, LU Wen-jing

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Canteen waste was hydrothermal pretreated to investigate the characters of degreasing, hydrolysis and digestibility by biochemical methane assays. Liquidization and hydrolysis were enhanced in hydrothermal pretreatment. pH of hydrolysate decreased, and SCOD and VFA increased significantly followed by increasing hydrothermal temperature. Floatable grease increased to appropriate ratio for removal, and digestion process completed in 4 days to 6 days with double degradation rate after pretreatment at 150℃ for 60 minutes. The 4-day incubation biogas yield was maximum after pretreatment at 170℃, and the methane potential, however, was decreased at higher pretreatment temperature. Energy consumption of optimized pretreatment was recoverable with energy balance analysis.

Key words: canteen waste; hydrothermal liquidization; anaerobic digestion; biochemical methane potential; energy balance

厨余垃圾、餐饮泔脚和食品工业下脚料统称为食品废物, 它们是常见的源头分选有机废物, 也是机械分选城市垃圾的重要组成部分。其中, 泔脚废物有机含量和含水率高, 不适合采用焚烧或填埋处理, 目前国内没有统一的处理规范和标准。厌氧消化是处理有机废物的常用方法之一, 厌氧消化可以回收能源, 减少温室气体二氧化碳的排放, 尤其在与堆肥工艺同时使用时^[1]。

固体废物厌氧降解需要的停留时间超过污水厌氧处理所需的水力停留时间。溶解液化是泔脚厌氧生物降解过程中的限速步骤, 水热预处理增加废物溶解速度和水解程度。经过水热处理后, 有机废物液化并部分水解。Sawayama 等^[2]水热预处理自配厨余后将产物分离, 液相具有较高的甲烷势(MP), 固相含水率低可用作燃料(RDF)。Schieder 等^[3]研究餐厨废物水热处理后消化性能的变化, 缺少对底物组成变化的分析。以生产动物饲料为目的, 任连海等^[4]研究了餐厨垃圾湿热处理过程中油脂的变化规律。但是目前仍缺少对泔脚水热预处理后组分与消化性能变化的详细研究。本实验讨论预处理后油脂和底物消化性能的变化规律。

1 材料与方法

1.1 材料和装置

泔脚取自清华大学某食堂。破碎至 5~8 mm 后混匀, 置于冰柜保存。成分特征如表 1 所示。3 次取样分析结果表明餐厨废物构成差异不大, 含固率在 21.5%~23.1% 之间变化, 碳氮比均值为 18:1, 粗脂肪含量平均值 18.9%。实验材料为第 2 次采集样品。

1.2 实验步骤

将废物与去离子水放入 700 mL 不锈钢容弹, 含水率调节至 85%。用氮气吹洗容弹去除其中剩余空气。容弹置入 5 L 反应釜中, 反应釜由电子炉加热, 温度范围 110~190℃, 每 20℃设一个温度梯度, 每一温度下加热时间为 60 min。取出水解产物加入到 500 mL 盐水瓶中, 再加入 200 mL 接种污泥, 底物与

收稿日期: 2008-06-05; 修订日期: 2008-09-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA10Z422, 2007AA06Z350)

作者简介: 王昊(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物污染控制与资源化技术, E-mail: wanghao04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: htwang@mail.thu.edu.cn

表1 废物成分特征/%
Table 1 Characteristics of waste/%

取样次数	含固率	VS/TS	灰分/TS	粗蛋白 ¹⁾	粗脂肪	元素含量			
						C	H	N	Na
1	21.7	90.9	9.1	13.1	16.7	41.5	5.6	2.1	2.1
2	21.5	92.1	7.9	16.9	21.9	46.2	5.7	2.7	1.8
3	23.1	92.7	7.3	15.6	18.1	45.8	5.5	2.5	1.8

1) 粗蛋白= 氮含量× 6.25

微生物比值(F/M)约等于1:2.连接气路管前用氮气吹洗驱赶盐水瓶中剩余空气.将盐水瓶置于35℃恒温水浴锅培养,排水集气法收集产生气体.接种污泥采自高碑店污水处理厂,使用前调节pH至7±0.1.同时取200 mL种泥作空白校正甲烷产量.每隔12 h记录一次产气量.

1.3 分析方法

TS、VS: 称重法; 元素含量: CE-440 元素分析仪; 粗脂肪: 索氏提取法; 钠离子: 等离子发射光谱仪; COD: 标准重铬酸钾法; SCOD: 样品5 000 r/min离心5 min后测定COD值; 有机酸: SQ206型气相色谱仪(FID检测器); pH: HANNA pH211型pH仪; TOC: 岛津TOG-5000A; 甲烷: 红外气体分析仪(华云公司,误差<0.1%).

2 结果与讨论

2.1 底物液化与水解

底物中水分主要以游离水、间隙水、毛细管结合水、表面吸附水和内部水5种形式存在.经过水热预处理后,产物的颜色与黏度发生变化,脱水性能可用比阻衡量.任连海等^[5]实验发现,加热时间较短的产物比阻呈上升趋势,100℃加热40 min达到最高,继续加热比阻开始下降.水热温度过低,液化效果不明显;温度过高则耗能偏大,且可能生成难降解中间产物^[6].液相产物SCOD与总氮随温度的变化规律如图1所示.

随着温度升高和时间延长,SCOD和总氮浓度呈上升趋势.反应温度升高加速底物溶解,固体液化程度升高;同时,大分子有机物水解生成小分子物质,溶解比率提高.150℃、60 min反应后SCOD和总氮浓度分别为96.3 g/L和2.2 g/L.反应温度较低时,加热时间对SCOD影响较大.水热反应使蛋白质受热变性,同时肽键和氨基酸侧链与水分子相互作用实现蛋白质的水合.随着温度升高和加热时间延长,蛋白质进一步水化逐渐变为胶体溶液.原有球状肽链受热造成副键断裂,使原折叠部分肽链松散.在溶解的同时,蛋白质还发生水解反应生成多肽、二肽和氨基

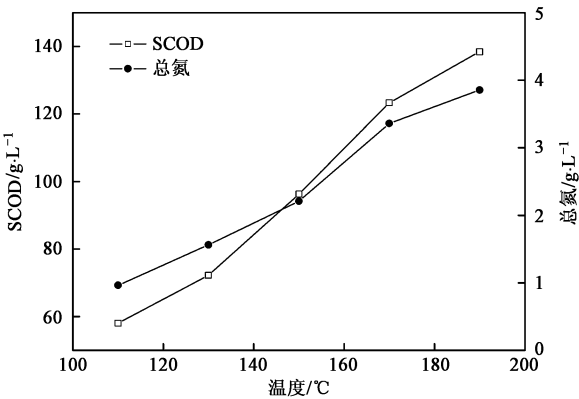


图1 预处理后SCOD和总氮随温度变化
Fig. 1 Changes of SCOD and TN after pretreatment at different temperature

酸,氨基酸进一步水解成小分子有机酸和氨.

随着温度升高和加热时间延长,产物总有机酸的浓度不断升高(图2),表明热水解程度也不断增加.在190℃时总有机酸达到最大值4 540 mg/L,其中乙酸浓度为2 186 mg/L.反应温度超过130℃时,产物中有少量丙酸生成(309 mg/L);随温度升高而升高,190℃时增加至767 mg/L.在厌氧消化过程中,丙酸产氢产乙酸过程只有当氢分压比较低时才能进行.由于转化速度慢,往往导致产甲烷相因丙酸积累而运行失败,不宜作为发酵过程底物.

水热过程中,默认水中溶解氧饱和,容弹中含少量未驱除空气.有机物可以发生湿式氧化,生成一系列中间产物并最终氧化为小分子脂肪酸,但是由于氧含量低,通过这一途径生成的有机酸可忽略不计.有机酸是水解过程的重要产物,影响水解液的pH值和厌氧消化性能.

2.2 油脂变化规律

油脂包裹在废物外层,阻止微生物与底物接触,影响厌氧消化的效率.废物中油脂主要以含油固型物、溶解油、乳化油、分散油和可浮油这5种形式构成.含油固体中油脂以固态与废物固相结合,几乎不能直接去除;溶解油以分子状态分散于水中,形成均相体系;乳化油粒径大小为0.5~15 μm;分散油以滴

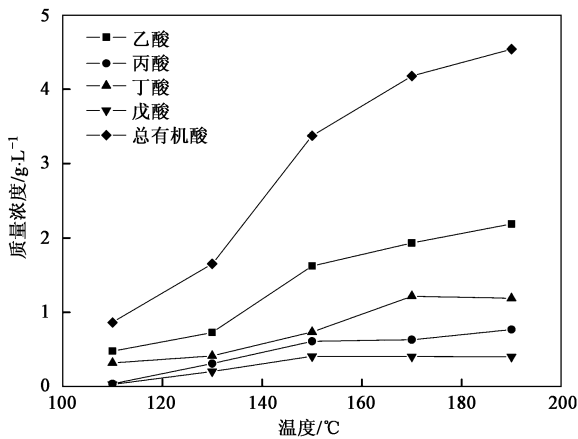


图 2 水热产物有机酸浓度随温度变化

Fig. 2 Changes of VFA after pretreatment at different temperature

径 $>1\text{ }\mu\text{m}$ 的微小油珠悬浮分散在水相中;可浮油滴径较大,静置后能快速上浮,以连续相油膜形式漂浮于水面.因此,可浮油含量是废物脱油性能的决定因素.

产物可浮油含量随温度与加热时间变化如图 3 所示.温度低于 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,可浮油变化明显. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,不同加热时间下可浮油体积分别为 65 、 74 和 69 mL/kg .水热条件下,浸出油脂会发生水解或其它化学反应.油脂水解生成游离脂肪酸和甘油,高等动植物组成油脂脂肪酸大多数是含偶数碳原子的一元直链高级脂肪酸,一般以 $14\sim 22$ 个碳原子的脂肪酸较为常见.游离脂肪酸难溶于水,一部分成为可浮油,一部分继续反应使得可浮油转变为乳化油.

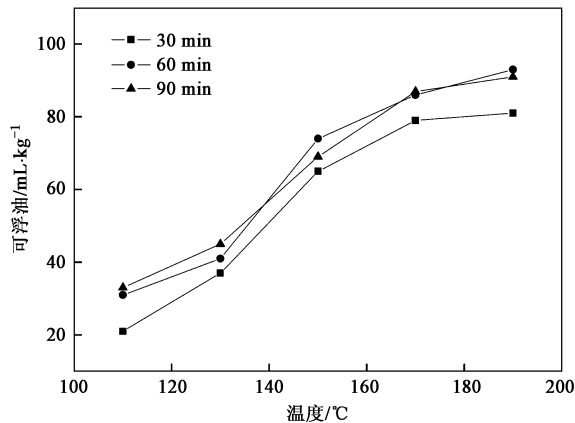


图 3 不同加热时间下可浮油随温度变化

Fig. 3 Floatable grease with different retention time vs temperature

陈良等^[7]研究表明, $180\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下大豆油水解反应是一个典型的自催化反应.温度对水解反应影响很大,水解反应速率随温度升高迅速增大.二

级动力学模型拟合数据后,得出水解反应的活化能为 43.2 kJ/mol .

2.3 消化性能变化

图 4 为热水解产物 10 d 厌氧培养的 BMP.没有经过预处理的底物,累积产气量曲线比较平缓;预处理后产物在厌氧培养开始 4 d 内可以观测到较高的产气量. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理后,产气速率增加,降解过程基本在 4 d 内完成,此时两者的累积比产气量(每 g VS 的生物气产量)分别为 438 mL/g 和 468 mL/g ,相对生料(212 mL/g)都增加了约 100% .继续升高温度到 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$,总产气量低于原物料.

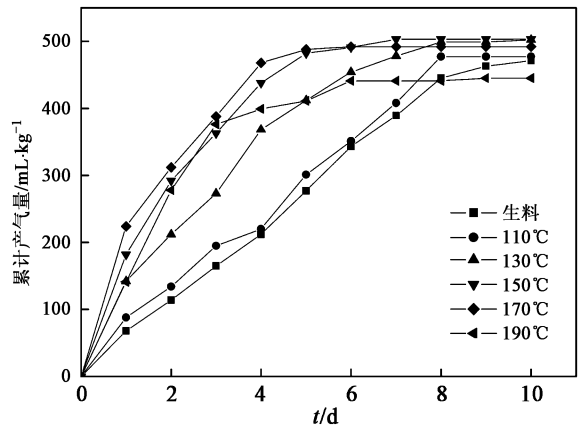


图 4 不同预处理温度下累积比生物气产量变化曲线

Fig. 4 Biogas yield at different pretreatment temperature vs incubation time

水热预处理改善了餐厨废物的消化性能,提高其厌氧消化降解速率.预处理加速底物溶解和水解,将固态大分子有机物转化为易于生化降解的溶解态小分子物质.当预处理温度 $\geq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,消化过程可以在 $4\sim 6\text{ d}$ 内完成.缩短废物在反应器中的停留时间.温度虽然对餐厨废物的甲烷势有重要影响,但不是越高越好.在高温条件下,有机底物可能发生一系列复杂的化学反应生成难以生化降解的副产物,反而降低其甲烷势.

2.4 能量衡算

预处理引入水热方法,增加了系统的能量负荷,需要进一步进行能量衡算.

废物水热液化所需要的能量(Q_L)可以表示为:

$$Q_L = (K_1 - K_2) S_1 r \quad (1)$$

式中, K_1 为水热温度, K_2 室温(298 K), S_1 废物比热 $[4.21\text{ MJ}\cdot(\text{t}\cdot\text{K})^{-1}]$, r 能量回收率(0.5).固相物的高位热值(Q_1)和低位热值(Q_2)可以计算为^[8]:

$$Q_1 = 1218m_C + 5191(m_H - m_O/8) \quad (2)$$

$$Q_2 = Q_1 V - 25(9m_H + M) \tag{3}$$

式中, m_C 、 m_H 、 m_O 为元素质量分数, V 是挥发性固体含量, M 为含水率. 厌氧消化生物气回收能量:

$$Q_M = R_1 R_2 V_1 A \tag{4}$$

式中, R_1 为 VS 含量, R_2 为消化效率, V_1 生物气产率, A 为生物气热值. 能量衡算结果如表 2 所示. 假设直接燃烧可以完全氧化有机物生成二氧化碳, 能量衡算的结果最低. 4 d 厌氧消化实验中转化率最低, 大部分底物没有得到降解; 10 d 培养的生物气产量最高, 相应的热值也最高. 水热预处理需要一定的能耗, 但是 4 d 生物气换算的热值远多于水热过程消耗的能量, 且可以回收油脂利用能量.

表 2 能量衡算分析/MJ·t⁻¹

Table 2 Analysis of energy balance/MJ·t⁻¹

工艺流程	水热 液化	油脂 热值 ¹⁾	生物气 热值	能量 衡算	转化率 ²⁾ (碳基)/%
直接燃烧				89.3	100
厌氧消化(4 d)			669.7	669.7	22.6
150℃-消化(4 d)	-263.1	199.8	1383.6	1320.3	57.6
170℃-消化(4 d)	-305.2	232.2	1478.4	1405.4	63.0
厌氧消化(10 d)			1487.9	1487.9	50.3

1) 油脂热值 20 MJ/kg; 2) 生物气只含甲烷和二氧化碳

在优化的预处理条件下(150℃, 4 d), 产物最终能量衡算结果为1320.3 MJ/t, 与传统消化(10 d)结果1487.9 MJ/t接近, 总碳转化率分别为57.6%和50.3%. 假设水力停留时间从10 d缩短到4 d, 相应的消化反应器容积可以减小一半, 或者容积负荷提高1倍.

2.5 高固体消化与油脂含量

泔脚废物含固率高, 适合采用高固体消化工艺. 同时, 由于有机物含量高, 降解过程会产生高浓度的抑制物(如氨氮), 因此需要进行稀释. 隋继超等^[9]实验发现, DRANCO 高固体消化反应器处理餐厨废物, 氨氮在反应器中累积产生氨氮抑制. 水热方法在加速底物溶解液化的同时, 也稀释了其有机含量. 通过实验发现, 将泔脚细碎至粒径<2 mm, 固体含率减小至5%以下, 150℃、60 min 的预处理可以完全液化泔脚固体. 底物液化后, 消化工艺选用UASB等高效反应器可以在很大程度上提高处理效率. Kimata等^[10]使用颗粒污泥处理热水解后的浓缩污泥, 发现容积负荷在30 kg·(m³·d)⁻¹时, COD去除率超过70%. Lissens等^[11]通过湿式氧化改善有机废物的消化性能. 预处理温度185~220℃, 氧气压力0~1.2 MPa, 时间15 min. 实验发现预处理显著提高庭院废物的厌氧甲烷势, 对食品废物的处理效果不明显. 预

处理温度过高产生难降解副产物, 不利于消化性能的改善.

泔脚废物中油脂难溶于水且碳链较长, 在厌氧条件下降解缓慢, 尤其是动物脂肪. Cime等^[12]研究了油脂浓度对厌氧生化降解性能的影响, 高浓度条件下(COD>31%)观察到明显的抑制作用. Li等^[13]使用高固体共消化厌氧处理富油食品废物. 进料油脂TS在8%~40%之间, 去除率达到85%. Jeganathan等^[14]使用UASB处理含油污水, 容积负荷3 kg·(m³·d)⁻¹时, COD去除率超过80%, 提高容积负荷引起运行恶化、污泥上浮. 反应器能承受的临界累积油脂负荷是(1.04±0.13) g/g.

3 结论

(1) 水热预处理加速废物的溶解和有机物的水解. 反应温度是影响液化效果的主要因素. 预处理后液相产物pH降低, SCOD和VFA浓度显著升高. 测得小分子有机酸中浓度最高的是乙酸.

(2) 水热预处理增加可浮油的含量, 有利于底物脱油, 150℃、60 min条件下可以达到较好的分离效果.

(3) 优化预处理温度在150~170℃范围内, 此时消化过程在4~6 d内完成, 产气量对比未处理底物增加约100%. 温度过高反而降低产物甲烷势.

(4) 能量衡算分析表明, 优化预处理所需能耗约占生物气热值的20%, 厌氧消化停留时间缩短一半, 可以减小反应器体积或提高容积负荷.

参考文献:

[1] Bolzonella D, Innocenti L, Pavan P, et al. Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase [J]. *Bioresource Technology*, 2003, **86**: 123-129.

[2] Sawayama S, Inoue S, Minowa T, et al. Thermochemical Liquidization and Anaerobic Treatment of Kitchen Garbage [J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1997, **83**(5): 451-455.

[3] Schieder D, Schneider R, Bischof F, et al. Thermal hydrolysis (TDH) as a pretreatment method for the digestion of organic waste [J]. *Water Sci Technol*, 2000, **41**(3): 181-187.

[4] 任连海, 聂永丰, 刘建国, 等. 餐厨垃圾湿热处理的影响因素[J]. *清华大学学报*, 2006, **46**(9): 1551-1554.

[5] 任连海. 餐厨垃圾湿热水解处理技术研究与应用[D]. 北京: 清华大学, 2006.

[6] 王治军, 王伟, 张锡辉. 处理污泥的“热水解-ASBR”组合工艺研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2006, **42**(6): 746-750.

[7] 陈良, 吕秀阳. 近临界水中大豆油无催化水解反应动力学研究[J]. *农业工程学报*, 2006, **4**(22): 230-232.

[8] Selvig W A, Gibson F H. Chemistry of coal utilization[M]. New

- York: John Wiley and Sons, 1945. 132-144.
- [9] 隋继超. 中温单级高固体厌氧消化处理厨余垃圾研究[D]. 北京: 清华大学, 2006.
- [10] Kimata T, Kawai T, Tada M, *et al.* Anaerobic treatment of thermal sludge conditioning liquor with granular sludge [J]. *Water Environ Res*, 1993, **65**: 6-14.
- [11] Lissens G, Thomsen A B, Baere L, *et al.* Thermal Wet Oxidation Improves Anaerobic Biodegradability of Raw and Digested Biowaste [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 3418-3424.
- [12] Cirne D G, Paloumeta X, Björnsson L, *et al.* Anaerobic digestion of lipid-rich waste- Effects of lipid concentration [J]. *Renewable Energy*, 2007, **32**: 965-975.
- [13] Li Y Y, Sasaki H, Yamashita K, *et al.* High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solids co-digestion process [J]. *Water Sci Technol*, 2002, **45**(12): 143-150.
- [14] Jeganathan J, Nakhla G, Bassi A, *et al.* Long-term performance of high-rate anaerobic reactors for the treatment of oily wastewater [J]. *Environ Sci & Technol*, 2006, **40**(20): 6466-6472.

欢迎订阅 2009 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年, 由中国科学院主管, 中国科学院生态环境研究中心主办, 是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来, 始终坚持“防治污染, 改善生态, 促进发展, 造福人民”的宗旨, 报道我国环境科学领域内具有创新性高水平, 有重要意义的基础研究和应用研究成果, 以及反映控制污染, 清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行, 并在国内外科技界有较大影响, 被国内外一些重要检索系统收录, 如美国医学索引 MEDLINE; 美国工程索引 EI; 美国化学文摘 CA; 俄罗斯文摘杂志 AJ; 美国生物学文摘预评 BP; 美国医学索引 IM; 日本科学技术情报中心数据库 JICST; 英国动物学记录 ZR; 剑桥科学文摘(CSA): Environmental Sciences; 剑桥科学文摘(CSA): Pollution Abstracts; 剑桥科学文摘(CAS): Life Sciences Abstracts 等; 国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD); 中文科技期刊数据库(维普); 中国期刊全文数据库(CNKI); 数字化期刊全文数据库(万方); 中国科学引文数据库(CSCD); 中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅, 如有漏订的读者可直接与编辑部联系, 办理补订手续。

《环境科学》2009 年为大 16 开本, 70 元/册, 全年 12 期。

国内统一刊号: CN11-1895/X 国际标准刊号: ISSN 0250-3301

国外发行代号: M 0205 国内邮发代号: 2-821

编辑部地址: 北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编: 100085

电话: 010-62941102; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjkx.ac.cn