

温度、pH 和负荷对果蔬垃圾厌氧酸化途径的影响

郑明月¹, 郑明霞², 王凯军², 李超³

(1.北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2.清华大学 环境学院, 北京 100084; 3.湖南农业大学 生物科技学院, 湖南 长沙 410128)

摘要: 研究考察了果蔬垃圾在 F/M=2:1, 不同温度(35 °C, 50 °C)条件下, 控制 pH(4.0, 5.0, 6.0)时, 发酵产物组成的变化规律; 考察了 35 °C, 果蔬垃圾在控制 pH 的完全混合反应器(CSTR)中不同有机负荷下的酸化类型。结果表明: 50 °C下酸化产物浓度较 35 °C低, 且在相同的 pH 下, 高温和中温酸化呈现不同的酸化类型, pH=6.0 时, 高温酸化类型为乙醇型, 中温酸化类型为丁酸型。中温条件下, 提高 pH 有助于缩短酸化时间, 但对酸化产物总量影响不大, 且发酵类型随 pH 变化明显, pH=4.0 为乙醇型发酵, pH=5.0 为丙酸型发酵, pH=6.0 为丁酸型发酵。最优静态酸化条件为 F/M=2:1, 35 °C 和 pH=4.0, 酸化率能达到 65.1%, 其中乙醇浓度为 10 508 mg/L(相当于每克挥发性固体中含有 438 mg 乙醇)。反应器连续运行结果显示, 温度为 35 °C, pH=4.0 时, 随着负荷的提高, 酸化产物中乙醇含量增加, 有机负荷 OLR>7 g/(L·d), 停留时间 HRT<5 d, 逐渐呈现乙醇型发酵。

关键词: 厌氧酸化; 乙醇; VFA; 果蔬垃圾; 温度; pH; 有机负荷

中图分类号: TK6; X702 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2012)04-0075-05

Effect of temperature, pH and organic loading rate on anaerobic acidification pathway of fruit and vegetable waste

ZHENG Ming-yue¹, ZHENG Ming-xia², WANG Kai-jun², LI Chao³

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. College of Bioscience and Biotechnology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The effect of different temperatures (35 °C, 50 °C), pH(4.0, 5.0, 6.0) and (F/M=2:1) on the composition of fermentation products was investigated; and acidate type under different parameters. It was shown that high temperature was not conducive to the production of volatile fatty acids (VFAs) and ethanol. The fermentation process was ethanol-type at 50 °C, while butyrate-type at 35 °C under the same pH=6.0. Increasing pH could reduce acidification time, but not improve the total VFAs at 35 °C. There was relationship between the pH changes and the type of fermentation at 35 °C. It was ethanol-type fermentation at pH=4.0, the propionic acid-type fermentation at pH=5.0, and the butyric acid-type fermentation at pH=6.0. The optimal conditions for acidification were: F/M=2:1, 35 °C, pH 4.0. The acidification rate could reach 65.1%, of which ethanol concentration was 10 508 mg/L. The percentage of ethanol increased with the OLR increased. When OLR>7 gVS/L·d and HRT <5 d, the ethanol-type acidification was obviously observed.

Key words: anaerobic acidification; ethanol-type acidification; fruit and vegetable waste; temperature; pH; OLR

收稿日期: 2011-12-30。

基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”计划(2008AA062401); 国家自然科学基金资助项目(50978146)。

作者简介: 郑明月(1984-), 女, 博士研究生, 主要从事厌氧生物技术研究。E-mail: mingyue.zheng84@gmail.com

通讯作者: 王凯军(1960-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质废物资源化利用与利用等方面的研究。E-mail: wkj@tsinghua.edu.cn

0 引言

果蔬废弃物在我国城市垃圾中占有较大的比重。采用厌氧消化工艺处理和利用果蔬废弃物是当前研究热点之一^[1-4]。酸化过程是果蔬垃圾厌氧发酵产甲烷的重要步骤,其主要产物有乙酸、丙酸、丁酸和乙醇等。由于酸化产物的浓度和组成影响后续产甲烷过程的处理效果,选择合适的环境参数和负荷,控制酸化相的产物浓度和组成对果蔬废弃物的高效厌氧消化尤为重要。

在产酸发酵过程中,主要有温度、pH 值、氧化还原电位(ORP)、无机营养物质等环境参数。研究表明,通过对这些因子的调控,可以在一定程度上影响发酵过程。赵杰红曾就温度对厨余垃圾水解酸化过程的影响进行了探讨,认为高温促进水解作用,对酸化过程不利,温度对酸化产物组成影响不大^[5]。关于 pH 对水解酸化的影响,一般认为,pH 直接通过影响酸化细菌细胞膜电荷的变化,进而影响细菌对营养物质的吸收代谢过程中的相关酶的活性,改变生长环境中营养物质的吸收。Horiuchi 通过调控葡萄糖酸化过程的 pH,有效实现了控制酸化反应器中主要酸化产物为丁酸或者丙酸^[6]。赵丹曾提出了 pH 制约废水产氢过程中的产酸发酵类型^[7],但还尚未有人对高浓度固体废弃物产酸发酵类型进行总结分析。目前对高浓度固体废弃物的酸化过程研究中,Zhang 通过调控 pH 考察剩余污泥的水解酸化,发现碱性条件下污泥的酸化率大于酸化条件下,但酸化产物都以乙酸和丙酸为主^[8]。曹先艳通过对餐厨垃圾酸化过程的研究,分析了 pH 变化导致的未离解乙酸和丁酸浓度升高对产氢产酸细菌的毒害作用^[9]。何品晶和史红钻认为碱性条件会抑制易腐垃圾的酸化速率,不同 pH 条件下酸化产物大多以丁酸为主^{[10][11]}。

Cohen 提出了丙酸型发酵和丁酸型发酵两种酸化类型,但未给出具体区分比例^[12]。任南琪在研究糖蜜废水产氢中提出乙醇型发酵的概念,并且进一步提出不同类型发酵判断比例,认为丁酸型(或乙醇型)发酵为包括丁酸(乙醇)和乙酸两种产物之和(以 mmol/L 计)占总发酵产物的 70%,而对乙醇型发酵,指出乙醇质量含量要占总发酵产物的 35%以上;对于丙酸型发酵也未明确提出确切比例^[13]。本文将借鉴上述的研究成果和本研

究的结果,统一以各种酸化产物转化为 COD 当量进行定义如下:①当发酵产物中乙醇浓度(以 COD 计)的比例超过 30%,且与乙酸浓度之和超过 50%,则认为属于乙醇发酵;②当发酵产物中丁酸浓度(以 COD 计)的比例超过 30%,且与乙酸浓度之和超过 50%,则认为属于丁酸发酵;③当发酵产物以乙酸为主,其他酸化产物比例相当,则认为是混合酸型发酵;④由于丙酸的积累是厌氧反应发生了酸化的标志,所以,丙酸浓度不宜过高,丙酸型发酵以丙酸浓度 15%~20%为标志。

本研究以腐烂废弃水果为原料,考察调控 pH、温度和有机负荷对发酵产物组成及酸化类型的影响,明确影响规律,为进一步研究不同产物途径提出控制策略。

1 材料与方法

1.1 试验材料

接种所用污泥为北京市小红门污水处理厂污泥消化池厌氧污泥,经过自然沉降 1 周之后除去上清液使用。厌氧消化污泥 VSS 浓度为 15.4 g/L。发酵的原料为农贸市场收集的腐烂水果(以苹果为主),经破碎机破碎成浆后冷冻保存备用,其 pH=4.8,TS 为 16%,VS 为 12%。

1.2 试验设计和方法

温度和 pH 影响的静态批式试验中,果蔬垃圾和厌氧污泥按照 F/M(VS/VSS)=2:1 的比例混合加入 300 mL 反应瓶中,控制 VSS 总量 3.0 g,VS 总量 6 g,工作体积为 250 mL。反应瓶置于恒温摇床中,转速 100 r/min。每隔 12 h 取样测定 VFA 组成。温度影响试验中,保持 pH 为 6.0,反应温度分别控制为 35 ℃和 50 ℃。pH 影响试验中,保持温度在 35 ℃,pH 值分别设为 4.0,5.0,6.0。由于果蔬垃圾随着水解、酸化过程的进行,pH 值下降,因此每隔 24 h 添加一定量 NaOH 维持 pH 为 4.0,5.0,6.0。在批式试验中,酸化液中 VFA 的变化幅度低于 5%,即认为水解和酸化过程达到稳定状态,结束取样。

间歇反应器为有效体积 5 L 的 CSTR,连续搅拌转速为 30 r/min,使用循环水浴加热保温,反应器每天进出料 1 次,同时使用 NaOH、HCl 调整反应器 pH 到 4.0。反应器所用的污泥同静态批式试验的厌氧污泥,接种后使反应器污泥浓度 VSS 达到 7.8 g/L,反应器启动和运行条件如表 1。

表 1 反应器运行条件

Table 1 The operation conditions of CSTR

各阶段运行条件	I	II	III	IV	V
停留时间(HRT)/d	20	10	8	5	4
有机负荷(OLR)/g·(L·d) ⁻¹	1	3	5	7	10

1.3 测定项目和分析方法

有机物含量(Volatile Solid, VS)、污泥挥发性悬浮固体(Volatile Suspended Solids, VSS)含量均采用重量法测量^[14], pH 值使用 pH 测定仪测定(美国 HACH, sension1)。使用气相色谱方法测定挥发性脂肪酸(Volatile Fatty Acid, VFAs)和乙醇。样品预处理方法:以 15 000 r/min 低温离心 15 min, 上清液 pH 加磷酸调节到小于 2, 再先后过 0.45 μm 和 0.22 μm 滤膜。气相色谱仪(美国 Agilent, 7890A):FID 检测器, 毛细管柱, 柱温由 70 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 180 $^{\circ}\text{C}$, 恒定柱流量 2.77 ml/min。

2 结果分析与讨论

2.1 温度对果蔬垃圾水解酸化的影响

为考察温度对酸化过程的影响, 试验选择了两个典型温度条件, 中温 35 $^{\circ}\text{C}$ 和高温 50 $^{\circ}\text{C}$ 。每隔 24 h 调节 pH 一次, 使其保持在 6.0, 结果如图 1 所示。

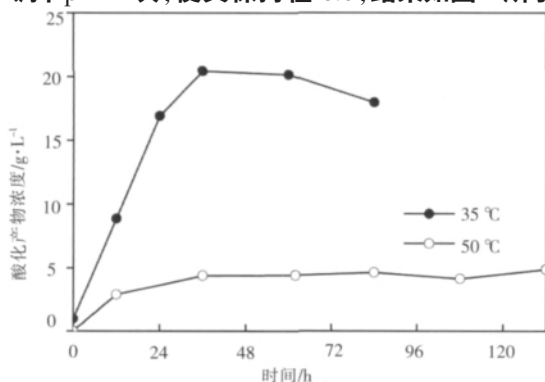


图 1 温度对酸化产物浓度(以 COD 计)的影响

Fig.1 Effect of temperature on concentration of acidification products (based on COD)

其中 35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 仅需 36 h 即达到最大酸化产物浓度, 50 $^{\circ}\text{C}$ 时酸化产物浓度较低。35 $^{\circ}\text{C}$ 下的酸化产物浓度(以 COD 计)最高达到 20.4 g/L, 而 50 $^{\circ}\text{C}$ 下仅为 4.4 g/L。本试验 35 $^{\circ}\text{C}$ 的酸化效果显著高于高温 50 $^{\circ}\text{C}$, 这与文献[5]所研究的厨余垃圾水解酸化过程结果类似, 该研究中采用了 25, 37, 40 和 50 $^{\circ}\text{C}$ 进行水解酸化研究, 发现 37 $^{\circ}\text{C}$ 的酸化率最高, 50 $^{\circ}\text{C}$ 的酸化率显著受到抑制。研究结果也可能与试验所用接种泥有关, 接种泥取自长期连续稳定运行的生产性规模的污泥中温厌氧消化反应罐, 其中的菌群以中温菌为主, 故在本试验

的中温条件下酸化效果显著。

表 2 列出了反应在 36 h 后不同温度下酸化产物的组成, 以各种有机酸以及乙醇在总酸化产物中的 COD 计算。可以看出中温和高温下产生的主要酸化产物不同, 中温下主要酸化产物为正丁酸和乙酸, 占总产物的 89.9%, 为典型的丁酸型发酵。而高温下则是以乙醇和乙酸为主的乙醇型发酵, 同时都有少量丙酸产生。赵丹的研究表明, 35 $^{\circ}\text{C}$, pH 在 5.8 以上可能为丁酸型发酵, 与本研究一致^[7]。文献中对高温条件下的发酵类型研究较少, 试验发现高温条件下, 控制 pH=6.0 会产生乙醇, 闵航在论述产乙醇微生物时提到一些嗜热细菌能够在高温时进行乙醇发酵, 说明接种的厌氧污泥中存在该种菌群, 由于未进行驯化, 菌群数量较少, 乙醇产量并不高, 仅有 66.1 mg/g^[15]。

表 2 不同温度下各种酸化产物的比例 (pH=6)

Table 2 Compose of acidification products under different temperatures (pH=6)

温度 t/ $^{\circ}\text{C}$	乙醇 %	乙酸 %	丙酸 %	丁酸 %	戊酸 %
35	8.9	18.1	1.2	71.8	0.0
50	67.5	25.3	2.0	4.8	0.4

2.2 pH 对果蔬垃圾水解酸化的影响

由于 35 $^{\circ}\text{C}$ 能够达到较高的酸化效果, 因此, 选择 35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 研究不同 pH 值对酸化的影响。介于物料本身的 pH 只有 4.8, 且在酸化过程中, pH 不断下降, 虽然有研究表明碱性条件更利于水解酸化, 但维持碱性条件需要投加较多 NaOH 等碱性物质, 不适合实际应用, 选择了 pH 为 4.0, 5.0 和 6.0 来讨论 pH 对酸化的影响。

从图 2 可见, 35 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应时间在 0~48 h, 累积酸化产物浓度都逐渐增加, pH 越高, 产物浓度

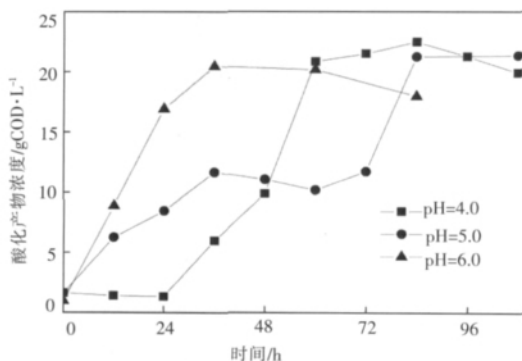


图 2 不同 pH 下酸化产物浓度(以 COD 计)的变化

Fig.2 Variation of VFAs produced under different pH (based on COD)

越大。在 48 h 时, pH=4.0, 5.0 和 6.0 酸化反应产物浓度(以 COD 计)分别为 9.9, 11.0, 20.2 g/L, 这与剩余污泥^[8]、厨余垃圾^[10]等有机质水解酸化的 pH 影响一致, 高 pH 有利于加速水解酸化。在 pH=6.0 时, 经过 36 h 酸化, 产物浓度已经达到最大值 20.4 g/L, 之后逐渐降低, 其原因可能是该 pH 接近中性, 产甲烷菌群仍保持了较好的活性, 所产生的挥发酸被其利用。在 48 h 之后, pH=5.0 时出现了一段停滞期, 直到 72 h 后, 酸化产物继续增加, 可能在这段过程中, 累积了某种抑制酸化菌活性的物质, 酸化菌群对其适应之后继续增长, 最终在 84 h 达到和其他两组相近水平的产物浓度, 为 21.3 g/L。pH=4.0 的试验表明, 初始的 24 h 为适应期, 随后开始了迅速的反应过程, 当反应时间达到 84 h 时, 酸化产物浓度达到最高 22.5 g/L。说明酸化菌群在低 pH 值的环境条件需要一段时间的驯化, 适应后的菌群经过 60 h 能将果蔬垃圾全部酸化。pH 虽然对酸化反应的速度有影响, 但是对完全反应后酸化产物总浓度并无显著影响。

不同 pH 下达到最大产物浓度时的组成如图 3 所示, 调节 pH 能够使主要酸化产物比例发生变化。研究发现, pH=4.0 时, 乙醇浓度达到了 10.5 g/L, 占总产物浓度的 97.5%, 是典型的乙醇型发酵。pH=5.0 时, 产物中乙酸浓度 4.7 g/L, 丙酸浓度 2.7 g/L, 丁酸浓度 5.0 g/L, 戊酸浓度 1.1 g/L, 其中丙酸比例为 19.1%, 为丙酸型发酵。pH=6.0 时, 丁酸浓度达到了 8.1 g/L, 且主要为正丁酸, 乙酸浓度为 3.5 g/L, 二者之和占总产物的 89.9%, 是典型的丁酸型发酵。研究表明, 控制反应体系的 pH 值是影响果蔬垃圾酸化产物类型的一个关键因素。在厌氧消化系统中, 丙酸最不利于厌氧产甲烷菌的生长, 通常把丙酸浓度升高作为反应器失衡的标志。研究发现, 调控 pH=5.0 时的丙酸含量较高, 为了避免丙酸产生, 应尽量防止系统处于丙酸发酵的条件中。而对于果蔬垃圾本身物料 pH 较低, 虽然 pH=6.0 时反应时间较短, 但为了维持 pH, 需要不断投加碱性物质, 实际应用中大量的化学药剂投加会造成运行成本增加, 不宜采用。吴云通过调节系统 pH 对餐厨垃圾厌氧消化酸化产物进行试验研究发现, 当 pH 为 4~5 时, 乙酸占总酸累积浓度的 59.83%, 丙酸所占比例最低, 认为该种酸化产物组成最合理^[16]。因此, 虽然低 pH 反应时间相对

较长, 综合考虑果蔬垃圾控制乙醇型发酵途径更加有利。

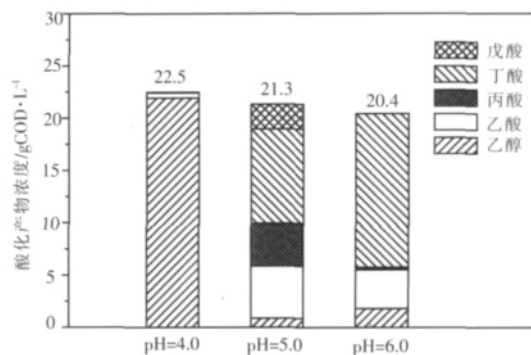


图 3 pH 对酸化产物组成的影响

Fig.3 Distribution of acidification products under different pH

在进行易腐性有机垃圾的发酵时, 不同的代谢途径均具有可能性, 随着环境条件和运行条件的变化, 存在微生物的生长和种群的演替, 从而产生由不同代谢途径起主导作用现象(图 4)。由图 4 可以看出, 随着 pH 降低, 发酵类型发生变化。pH=4.0~4.5 为主要乙醇型发酵区域, pH=4.5~5.0 和 pH=5.5~6.5 为丁酸型发酵区域, pH=5.0~5.5 为丙酸型发酵区域。乙醇比例逐渐降低, 丁酸比例逐渐升高, 乙醇和丁酸是酸化类型的主要区别产物。丙酸型发酵处于丁酸型发酵和乙醇型发酵过渡区, 是不利于系统稳定的发酵类型。同时, 进行乙醇型发酵时以产乙醇菌为优势菌群, 丁酸型发酵时以产丁酸菌为优势菌群。试验证实, 产乙醇菌群比产丁酸和产丙酸菌群更耐低 pH 和高温环境。产丁酸菌群以中温接近中性条件为最适合生境条件。产丙酸菌群以中温条件为主, 代谢速率比丁酸慢, 需较长时间, 能够适应比产丁酸菌群较低的 pH 条件。

2.3 有机负荷对酸化类型的影响

在确定温度和 pH 对酸化及酸化类型的影响之后, 选择 pH=4.0, 温度 35 °C, 在 CSTR 反应器中接种厌氧污泥, 连续进出料, 通过调节不同阶段有机负荷, 考察酸化反应器内发酵产物变化。各阶段稳定后产物组成如表 4 所示。

酸化反应器在较低负荷启动过程中, 负荷过低会导致反应器向混合酸型发酵方向发展。从表中数据可见有机负荷<5 g/(L·d), 将温度控制在 35 °C, 调节 pH=4.0, 产物中各种 VFA 含量均衡, 乙醇含量较低。乙醇含量随着有机负荷的提高逐渐提高, 当逐步提高有机负荷到 7~10 g/(L·d) 时, 产物

表 4 不同负荷下反应器内酸化产物组成 (pH=4.0, 35 °C)

负荷 OLR $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$	乙醇 %	乙酸 %	丙酸 %	丁酸 %	戊酸 %
1	4.5	15.3	22.8	30.2	27.2
3	8.3	12.7	14.3	31.8	32.8
5	18.6	39.5	8.3	17.2	16.3
7	24.7	48.8	4.1	10.8	11.5
10	55.4	27.3	1.9	2.2	13.3

中乙醇比例从 24.7% 上升到 55.4%，乙醇成为主要产物，表现了与批式实验接近的结果，主要产物为乙醇和乙酸 (>80%)，出现了产乙醇高峰，达到 16.5 g/L。低负荷和长的停留时间会导致乙醇浓度较低，充分说明发酵类型与有机负荷密切相关。马文成在研究乙醇型发至 pH=4.1~4.3，使其形式稳定的乙醇型发酵^[19]。F/M 比和有机负荷是负荷的不同表示参数，当有机负荷为 10 g/(L·d) 时，反应器运行结果与批式试验中 F/M=2:1 的结果相近。

3 结论

(1) 研究中发现，高温 (50 °C) 条件下酸化产物浓度较中温 (35 °C) 低，pH=6.0 时，高温时发酵类型为乙醇型，中温时发酵类型为丁酸型。

(2) 在中温条件，提高 pH 有助于缩短酸化反应的时间，但对酸化产物总量影响不大。发酵类型随 pH 变化明显，pH=4.0 为乙醇型发酵，pH=5.0 为丙型发酵，pH=6.0 为丁酸型发酵。

(3) 研究获得的最优静态酸化条件为：F/M=2:1，温度 35 °C，调节 pH 到 4.0，酸化率达到 65.1%，其中乙醇浓度为 10 508 mg/L (438 mg/g)，为乙醇型发酵。(4) 反应器连续运行中，控制温度 35 °C，调节 pH 到 4.0，有机负荷 OLR>7 g/(L·d)，停留时间 HRT<5 d，能够形成稳定的乙醇型发酵。

参考文献：

- [1] 付胜涛,于水利.厌氧消化工艺处理水果蔬菜废弃物的研究进展[J].中国沼气,2005,23(4):18-21.
- [2] 宋丽,朱保宁,庞云芝,等.厌氧污泥接种量对蔬菜残渣酸化影响试验研究[J].可再生能源,2011,29(1):76-80.
- [3] 董永亮.果蔬废弃物两相厌氧消化特征研究[J].能源环境保护,2011,25(4):19-23.
- [4] 刘广民,董永亮,薛建良,等.果蔬废弃物厌氧消化特

征及固体减量研究 [J]. 环境科学与技术,2009,32(3): 27-30.

- [5] 赵杰红,张波,蔡伟民.温度对厨余垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响 [J]. 环境科学,2006,27(8): 1682-1686.
- [6] 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.
- [7] 赵丹,任南琪,王爱杰.pH、ORP 制约的产酸相发酵类型及顶级群落[J].重庆环境科学,2003,25(2):33-38.
- [8] ZHANG P, CHEN Y G, ZHOU Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH[J].**Water Research**, 2009, 43(15): 3735-3742.
- [9] 曹先艳,赵由才.酸化餐厨垃圾厌氧消化产氢研究[J].环境污染与防治,2011,33(7):43-46.
- [10] 何品晶,潘修疆,吕凡,等.pH 值对有机垃圾厌氧水解和酸化速率的影响[J].中国环境科学,2006,26(1):57-61.
- [11] 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.
- [12] COHEN A, VAN GEMERT J, ZOETEMEYER R, *et al.* Main characteristics and stoichiometric aspects of acidogenesis of soluble carbohydrate containing wastewaters[J]. **Process Biochemistry**, 1984, 19(6): 228-232.
- [13] 任南琪.产酸发酵微生物生理生态学[M].北京:科学出版社,2005. 51-62, 83-87.
- [14] 贺延龄.废水的厌氧生物处理[M].北京:中国轻工业出版社,1998. 536-537.
- [15] 闵航,陈美慈,赵宇华,等.厌氧微生物学[M].杭州:浙江大学出版社,1993. 61-62.
- [16] 吴云.热碱预处理和 pH 协同控制厌氧酸化产物及控制机理分析[J].环境工程学报,2011,5(6):1381-1385.
- [17] 刘艳玲.两相厌氧系统底物转化规律与群落演替的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2001.
- [18] FANG H H P, LIU H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture [J]. **Bioresource Technology**, 2002, 82(1): 87-93.
- [19] 马文成,钟丹,袁一星.产酸相反应器乙醇型发酵的快速启动[J].哈尔滨工业大学学报,2011,43(4):37-41.

