

碱热水解改善杨树落叶厌氧消化性能的研究

王 昊,王洪涛* (清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要: 选用杨树落叶进行碱热水解后测定生物化学甲烷势(BMP),研究底物溶解、水解和产物厌氧消化性能的变化.结果表明,碱热处理显著加速杨树落叶溶解和水解,固相中半纤维素和蛋白质含量显著下降.170℃下,碱热水解后溶解性 COD (SCOD)浓度为 31.7g/L,乙酸浓度为 1533mg/L.通过纤维素碱降解机理分析,提出乙酸生成途径.甲烷势试验表明,170℃下比生物气产量增量最大.高固体消化可以有效处理水解产物,运行表现更加稳定,有机负荷 2.65g/(L·d)时甲烷转化率为 25.3%.

关键词: 绿化废物; 碱热水解; 乙酸; 生化甲烷势; 高固体消化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2009)02-0181-05

Digestibility improvement of aspen leaf with alkaline hydrothermal pretreatment. WANG Hao, WANG Hong-tao* (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2009,29(2): 181~185

Abstract: Effect of alkaline hydrothermal pretreatment on liquefaction, hydrolysis and digestibility of fallen aspen leaves was investigated by biochemical methane potential (BMP) assays. The solubilization and hydrolysis were significantly enhanced, especially for hemi-cellulose and protein. The SCOD and acetic acid concentration were 31.7g/L and 1533mg/L after pretreatment at 170℃, and formation pathways of acetic acid were proposed with mechanism analysis. The specific biogas production increase was highest in BMP assays. The semi-dry digestion system functioned steadily with the feed of hydrolysate, and methane conversion ratio on carbon basis was enhanced to 25.3% at loading rate of 2.65g/(L·d).

Key words: green waste; alkaline hydrolysis; acetic acid; biochemical methane potential; semi-dry digestion

随着城市绿化规模逐年扩大,绿化废物成为城市主要有机垃圾之一,在美国这一比率达到 50%^[1].厌氧消化是处理有机废物的常用方法,相对好氧堆肥,厌氧消化是一个产能过程,而且可以减少二氧化碳的排放^[2].相对于传统消化,高固体消化工艺含固率高,适用于处理有机废物.由于厌氧消化适用于处理无定形底物,而绿化废物的主要成分是纤维素和木质纤维素类结晶高聚物,因此水解成为其厌氧生化降解过程中的控制性步骤.

碱热技术是加速水解过程的常见方法,稀碱溶液处理可引起木质素和碳水化合物之间化学键的断裂,木质素结构受到破坏^[3].纤维素在热的稀碱溶液中,相对分子质量显著降低^[4].在不同反应条件下,纤维素的碱降解已有报道^[5-7].但是,这些研究均未涉及水热作用对生物质厌氧消化性能的影响,对生物质废物碱热水解产物与反应途径的详细分析也少见报道.杨树是我国北方城市主要绿化树种,本试验以期通过考察杨树

落叶的碱性水热反应途径、生成产物与消化性能变化,研究高固体消化处理绿化废物的可行性.

1 材料与方法

1.1 材料与装置

杨树落叶取自清华大学校内,将落叶风干后破碎过筛(0.35mm),置入不透明塑料袋密封保存,其含水率为 10.5%.水热反应在高温高压反应釜中进行.反应釜由电子炉加热并控制温度误差<1℃.生化甲烷势实验在恒温水浴锅中进行.高固体消化反应器内径 14cm,材质为有机玻璃(图1),径高比 1:2,有效容积约 4L.外壁包裹石棉布、加热带和保温膜.温控仪控制反应器内部温度(35±1)℃.内设锚式搅拌桨,每 2h 搅拌 20min.生物气产量经湿式流量计测定.接种污泥取自北

收稿日期: 2008-07-21

基金项目: 国家“863”项目(2006AA10Z422, 2007AA06-Z350)

* 责任作者, 教授, htwang@thu.edu.cn

京某污水处理厂,使用前调节 pH 值至 7 ± 0.1 .

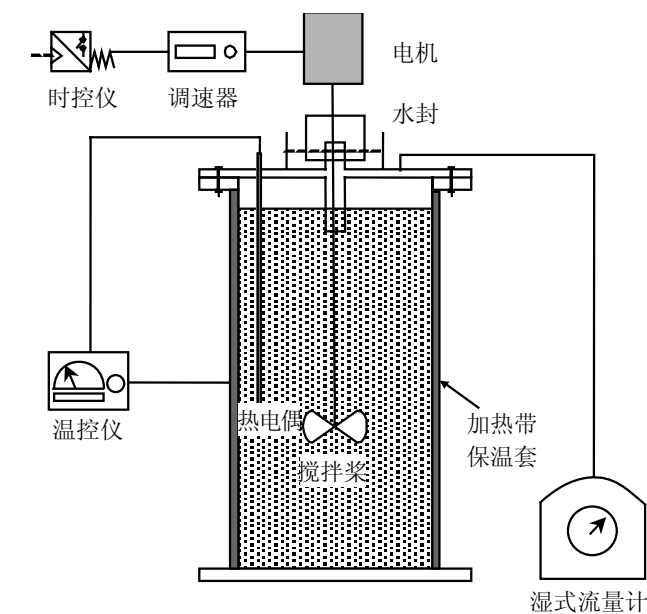


图 1 高固体消化反应器示意

Fig.1 Schematic of semi-dry digestion reactor

1.2 试验方法

取杨树落叶与去离子水放入 500mL 不锈钢容弹,用氮气吹洗容弹去除其中剩余空气.落叶与水质质量比为 1:15,每 100g 干固体加碱 0~8g,水解温度 130~230℃,加热时间 30~90min,压力为相应温度下饱和蒸汽压.将容弹置入 5L 反应釜中,升温时间约 1h,冷却时间约 15min.每次实验设置 2 个平行样.水解预处理结束后,将产物移入 500mL 盐水瓶中,再加入 200mL 接种污泥,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.同时取 200mL 种泥作空白,校正甲烷产量.每隔 12h 记录 1 次产气量.

1.3 分析方法

总固体(TS)、挥发性固体(VS)采用称重法测定;元素含量采用 CE-440 元素分析仪测定;纤维素、半纤维素测定采用水解测糖;木质素测定采用经典 Klason 方法;COD 测定采用标准重铬酸钾法;将样品于 5000r/min 下离心 5min 后测定 SCOD;pH 值测定采用 HANNA pH211 型 pH 仪;TOC 测定采用岛津 TOC-5000A 分析仪;有机酸测定采用 SQ206 型气相色谱仪(FID 检测器);水解产物定量分析采用 HPLC(RI 检测器);甲烷测定采用华云公司红外

气体分析仪(误差<0.1%).

2 结果与讨论

2.1 碱热水解产物定量分析

碱热水解反应结束后,悬浊液呈褐色.提高反应温度或催化剂浓度,溶液颜色变深.4 组不同处理的反应条件如表 1 所示.170℃碱热水解后的溶液 pH 值为 8.3.210℃时 pH 值下降 4.9,在实验范围内变化最大.pH 值下降与水热过程中羧酸的生成密切相关,反应温度升高时,有机酸浓度增加.

表 1 碱热水解反应实验条件

Table 1 Reaction parameters in pretreatment				
项 目	A 组	B 组	C 组	D 组
温度(℃)	130	170	210	170
时间(min)	60	60	60	60
*碱浓度(%)	4	4	4	0
反应前 pH 值	12.8	12.8	12.7	6.9
反应后 pH 值	9.2	8.3	7.8	4.4

注:* 碱浓度指NaOH与废物质量比

表 2 给出了反应前后固液相产物的元素分析和组分变化.(木质)纤维类物质不溶于水,水热过程始终是异质反应.木质素作为一类由苯丙烷单元通过醚键和脂键连接的复杂无定形高聚物,和半纤维素一起作为细胞间质填充在细胞壁的微细纤维之间和细胞间层^[8].由于 A 组实验结果不理想,本文不再详述.B 组实验的木素回收率(处理后木素质量与处理前木素质量的比值)为 85.3%,部分溶解降解.大部分(>80%)半纤维素被水解.打破木素与半纤维素的包埋后,纤维素随反应温度升高发生碱性降解.通常 OH⁻无法进入结晶区,可及度高的无定形区有较好的反应性能.实验 B 中纤维素回收率为 59.6%,相同温度实验 D 中纤维素回收率为 70.7%.蛋白质与木素、纤维素和半纤维素之间有化学键连接或紧密结合.水热反应结束后,固相氮含量变化最大.实验 B 和实验 C 中,残渣氮含量下降 50%,回收率分别为 24.6%和 23.7%.预处理水解蛋白质促使其变性.热处理变性后的蛋白,能暴露更多的酶作用点,加速蛋白厌氧降解.

表 2 固液相组分特征

Table 2 Characteristic of solid and liquid hydrolysate

处理组	固相质量分数(%)						VS/TS	质量衡算(%)	
	C	H	N	纤维素	半纤维素	木素		残渣	碳损失
未处理	41.3	5.2	1.2	30.4	15.5	14.7	79.4	100.0	
A	41.0	5.1	0.9	32.3	11.2	20.1	77.9	67.9	2.3
B	39.5	5.5	0.6	38.1	5.4	25.5	75.6	49.2	3.4
C	39.2	5.4	0.6	37.2	3.0	26.0	75.7	47.4	4.5
D	40.2	5.5	0.8	34.2	7.4	22.2	77.2	62.8	3.1

处理组	液相(mg/L)							
	TOC	SCOD	纤维二糖	葡萄糖	木糖	赤藓糖	乙酸	丙酸
A	8354	22715	813	886	509	412	1102	152
B	13637	31676	576	1424	776	814	1533	218
C	13900	30976	-	1287	631	712	1876	245
D	9852	24314	645	1224	701	786	1279	112

注：-为未检出

纤维素和半纤维素是主要多糖,两者之和约占底物 VS 的 60%.在热碱溶液中,除了反应生成糖酸之外,也水解生成相应的寡糖和单糖.水解产生的纤维寡糖,室温中六糖以下是可溶的,其中重要的有纤维二糖.最重要的单糖包括葡萄糖和木糖,实验 B 中两者浓度分别为 1424,776mg/L,此外产物还有赤藓糖等.单糖的进一步分解或氧化,生成多种小分子物质,如赤藓糖、甘油醛、乙醇醛和羧酸.GC 测出的小分子脂肪酸以乙酸浓度最高,实验 B 中浓度为 1533mg/L.反应结束后有少量丙酸生成,在实验 C 中最高(245mg/L).总有机碳(TOC)与 SCOD 是表征水溶性有机物的指标,与消化性能的关系最紧密.碱热水解处理显著增加溶解态有机物,催化剂有非常重要的作用.实验 B 的 TOC 浓度(13.6g/L)较实验 D(9.9g/L)增加约 30%,SCOD 浓度也有相应的变化.碱热水解反应中,乙酸是已测得浓度最高的小分子有机酸,是影响水解液 pH 值和消化性能的重要产物.厌氧过程中甲烷产量的 70%由乙酸歧化菌产生,对乙酸生成机理需要进一步研究.

2.2 乙酸生成的可能途径

由图 2 可见,在葡萄糖降解生成乙酸的反应过程中,单糖首先通过异构反应(1)生成烯醇,在碱作用下去质子化产生烯醇阴离子(2).第 3 步反应是阴离子异构(3),生成中间阴离子体的混合溶液.β 位羟基消除反应(4)产生羰基氧,通过酮式烯

醇式异构(5)生成双羰基化合物.脱氧糖醇的二酮基分裂(6),生成羧酸和醛.小分子醛(烯醇)可能被氧化生成乙酸;也可能通过羟醛缩合生成新的酮糖,重新经历反应(1)~(6)生成乙酸和醛.

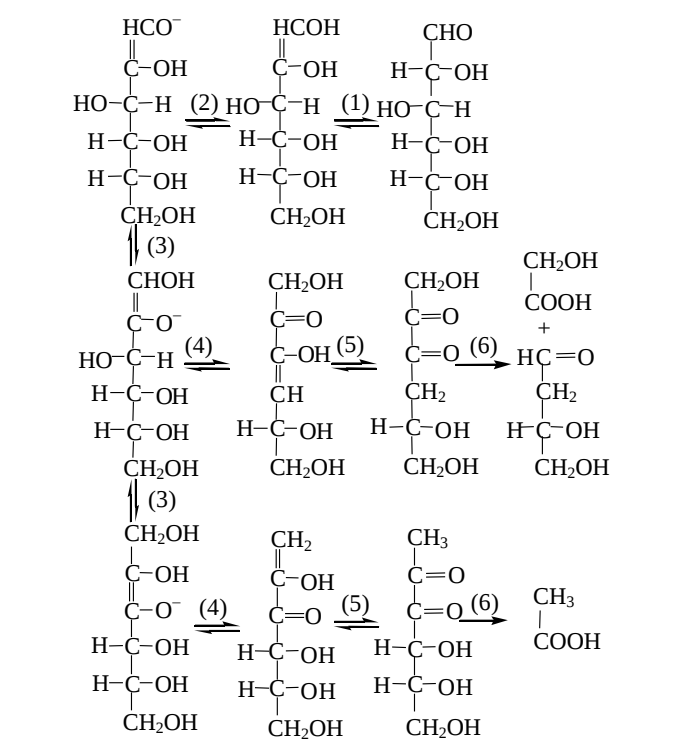


图 2 可能的乙酸生成途径

Fig.2 Possible formation pathways of acetic acid

系统中的氧来自去离子水和未驱除完全的空气,故氧化生成乙酸的比例较低.因此,二酮基分裂应该是乙酸生成的主要途径.反应产生的小

分子醛,继续发生羟醛缩合反应,生成新的糖及其衍生物.双羰基化合物可以通过二苯基羟基乙酸重排生成相应的糖酸.因此,反应产物除了多种脂肪酸(C<6)外,还包括大分子酸(C>6)、非酸性及环状不饱和羰基化合物.提高糖的浓度有利于生成糖酸,减少碳原子小于 6 的小分子酸生成^[6].

2.3 消化性能变化

碱热水解处理改变底物的物理化学性质,同时消化潜能改善.图 3 给出不同处理条件后的比累积生物气产量.没有经过预处理的原物料,累积产气量曲线比较平缓;经过处理后产气速率增加,在厌氧培养开始 10d 内可以观测到较高的产气量.质量衡算表明,碱热水解处理造成少量碳(质量)损失,实验 C 中损失最大(4.5%).尽管这样,预处理产物的厌氧甲烷势仍有较大提高.实验 B 的 10d 和 20d 累积比生物气产量(每 gVS 的生物气产量)分别为 308,344mL/g,相对原物料分别增加了 150%和 90%.从能源回收的角度出发,提高生物气产量有积极意义.而产气速率和消化效率的提高,可以缩小消化反应器体积,在工程领域有重要价值.通过 SCOD、纤维素回收率等指标的对比发现,实验 B 与实验 C 区别不明显.由于提高反应温度需要外界提供更多的能量,因此选择实验 B 的反应条件继续下一步研究.

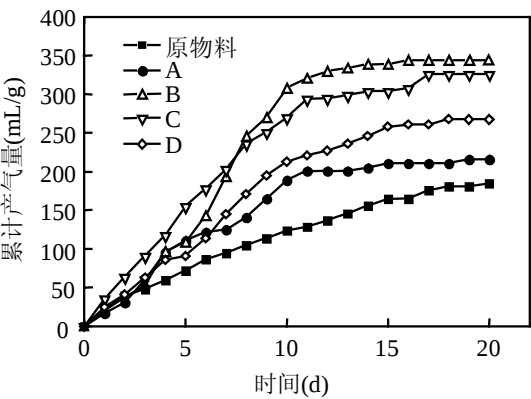


图 3 水解产物的 BMP 试验
Fig.3 BMP assay of hydrolysate

2.4 高固体消化的小试研究

传统消化反应器含固率通常在 8%以下,半干式消化或高固体消化工艺中含固率大于这一数值,一般用于处理城市废物^[9].在图 1 所述的反

应器(共 3 组)中,接种污泥并添加干牛粪调节 TS 含率到 10%.培养初期以厨余泔脚和庭院废物为底物,驯化 1~2 个月左右.不同容积负荷下生物气产量及反应器运行情况见表 3.

表 3 消化反应器的处理效率
Table 3 Efficiency of semi-dry digestors

参数	反应器 1	反应器 2	反应器 3
容积负荷[g/(L·d)]	3.53	2.65	1.77
HRT(d)	15	20	30
甲烷含量(%)	58±3	60±2	60±2
比甲烷产量(mL/g)	211±19	246±11	251±14
SCOD 去除率(%)	77±3	83±2	84±2
pH 值	7.8±0.2	7.5±0.2	7.7±0.2
乙酸(mg/L)	184±71	131±30	101±17
丙酸(mg/L)	109±30	55±23	58±13
正丁酸(mg/L)	45±22	26±10	18±7
异丁酸(mg/L)	14±7	17±12	10±6

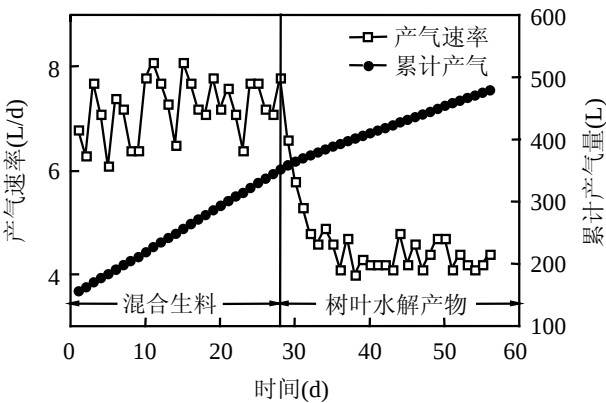


图 4 反应器 2 的运行表现
Fig.4 Running performance of reactor 2

生物气中甲烷含量约 60%,3 组实验之间没有明显差异.反应器容积负荷为 2.65g/(L·d)时,甲烷气产率为 246mL/g,生物气产量略高于 BMP 实验的结果.反应器 2 稳定运行时消化液 pH 值为 7.3~7.7,SCOD 去除率为 83%.尽管热水解产物中有机酸浓度较高,在实验中没有影响反应器稳定运行,出水总有机酸浓度为(229±75)mg/L.反应器容积负荷下降到 1.77g/(L·d)时,处理效率变化不大;当增加到 3.53g/(L·d)时,比甲烷产量明显下降(约 15%).反应器 2 产气情况如图 4 所示.由图 4 可见,运行初期产气速率高,厨余泔脚有较好的可生化降解能力,但是产气速率波动较大.第 28d 以

后,底物改为树叶水解产物.由于降低了容积负荷,且杨树落叶不具备泔脚废物的甲烷势,所以产气速率下降到 (4.3 ± 0.2) L/d,较培养初期更加稳定.反应器 2 运行的甲烷转化率(碳基)为 25.3%,基本可以反映底物的降解比率.图 4 中最后 10d 的累积生物气产量为 43.3L.

碱热水解处理后部分底物溶解,物料粒径减小,作为底物时消化过程更稳定.Lissens 等^[10]使用湿式氧化处理一次厌氧降解的生物质废物,改善其消化性能.将结果用于 DRANCO 工艺消化处理厂(5 万 t/a),发现比甲烷产率增加 35%~40%,表明一次厌氧降解后的生物质废物仍然有较高的甲烷势.

3 结论

3.1 碱热水解预处理加速杨树落叶溶解和水解,碱催化有显著影响.其中,半纤维素和蛋白的溶解率较高,木质素的溶解率最低.

3.2 废物水解产物复杂,小分子有机酸中乙酸浓度最高,在试验 B 中达到 1533mg/L.

3.3 碱热水解反应温度 170℃,加碱量 0.04g/g TS,产物的 20d 比生物气产量为 344mL/g,相对原物料增加了 90%.高固体消化的小试研究反映了 BMP 实验结果.容积负荷为 2.65g/(L·d)时,甲烷气产率为 246mL/g,甲烷转化率为 25.3%.

参考文献:

- [1] Yu H W, Samani Z, Hanson A. Energy recovery from grass using two-phase anaerobic digestion [J]. Waste Management, 2002,22:

1-5.

- [2] Jeganathan J, Nakhla G, Bassi A. Long-term performance of high-rate anaerobic reactors for the treatment of oily wastewater [J]. Environmental Science and Technology, 2006,20(40):6466-6472.
- [3] Helmy S A, Elmotagali H A A. Studies on the alkaline degradation of cellulose, I: Changes in the characteristics of cellulose with time and temperature [J]. Polymer Degradation and Stability, 1992,38(3):235-238.
- [4] Crawshaw J, Bras W, Mant G R. Simultaneous SAXS and WAXS investigations of changes in native cellulose fiber microstructure on swelling in aqueous sodium hydroxide [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2002,83(6):1209-1218.
- [5] Okubayashi S, Bechtold T. Alkali uptake and swelling behaviour of lyocell fiber and their effects on crosslinking reaction [J]. Cellulose, 2005,12(5):459-467.
- [6] Yang B Y, Montgomery R. Alkaline degradation of glucose: Effect of initial concentration of reactants [J]. Carbohydrate Research, 1996,280(1):27-45.
- [7] Fox M H, Noike T, Ohki T. Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of newsprint waste [J]. Water Science and Technology, 2003, 48(4): 77-84.
- [8] 章 焯.有机化学 [M]. 北京:科学出版社, 2006.
- [9] de Baere L. Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art [J]. Water Science and Technology, 2000,41:283-290.
- [10] Lissens G, Thomsen A B, Baere L, et al. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste [J]. Environmental Science and Technology, 2004,38: 3418-3424.

作者简介: 王 昊(1979-),男,湖南长沙人,清华大学环境科学与工程系博士研究生,主要从事固体废物处置与资源化研究.发表论文 9 篇.

《中国环境科学》荣获第六届中国科协期刊优秀学术论文奖

《中国环境科学》2007 年第 5 期发表的程书波等人的文章“上海市地表灰尘中 PAHs 的来源辨析”荣获 2008 年中国科协颁发的“第六届中国科协期刊优秀学术论文二等奖”;2007 年第 1 期发表的邵立明等人的文章“生物反应器填埋场初期的重金属释放行为”及 2007 年第 2 期发表的罗专溪等人的文章“三峡水库支流回水河段氮磷负荷与干流的逆向影响”荣获“第六届中国科协期刊优秀学术论文三等奖”。

《中国环境科学》编辑部