

餐厨废弃物复合酶解预处理-厌氧发酵中试工程研究

张驭舟^{1,2}, 熊 炜², 陈祥松^{3*}, 李襄静¹, 于安琪²

(1. 襄阳职业技术学院, 襄阳 441050; 2. 湖北绿鑫生态科技有限公司, 襄阳 441413;

3. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

摘要: 为获得复合酶解预处理-厌氧发酵二步法工艺稳定性工程数据, 在中温 (35±2) °C 条件下, 采用自行设计的 1 m³ 太阳能辅热连续搅拌式 (CSTR) 厌氧反应器, 进行了 180 d 的连续式餐厨废弃物中试厌氧发酵效果研究, 结果表明: 餐厨废弃物复合酶解预处理-厌氧发酵二步法工艺具有良好的运行稳定性及较高的发酵效率, 中试工程有机负荷可达约 3.5 kgVS·m⁻³·d⁻¹, 单位总固体 (TS) 及挥发性固体 (VS) 产气率、产气平均甲烷 (CH₄) 含量、容积产气率等指标可分别达到 645.19 L·kg⁻¹、685.06 L·kg⁻¹、75.54% 和 2.37 m³·d⁻¹, 折合餐厨废弃物原料产气量 158 m³·t⁻¹。

关键词: 餐厨废弃物; 复合酶解; 厌氧发酵; 中试工程

中图分类号: X785

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2019)05-0849-04

Effects of multi-enzyme hydrolysis pretreatment-anaerobic digestion of food waste at pilot scale

ZHANG Yuzhou^{1,2}, XIONG Wei², CHEN Xiangsong³, LI Xiangjing¹, YU Anqi²

(1. Xiangyang Vocational and Technical College, Xiangyang 441050; 2. Hubei Green Energy Eco-Tech Co. Ltd., Xiangyang 441413;

3. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract: In order to obtain the stability and engineering specifications of multi-enzyme hydrolysis – anaerobic digestion two steps process, a 180 days continuous fermentation study was conduct in a 1 m³ self-designed pilot scale CSTR anaerobic reactor at (35±2) °C. The results showed that the two steps process could run steadily at high efficiency, the organic loading rate could reach 3.5 kgVS·m⁻³·d⁻¹, the biogas and methane yield rate of per total solid (TS) and volatile solid (VS) was 645.19 L·kg⁻¹ and 685.06 L·kg⁻¹, the average methane concentration was 75.54%, and the volume gas productivity reached up to 2.37 m³·(m³·d)⁻¹, converted to 158 m³·t⁻¹ of raw material biogas production.

Key words: food waste; multi-enzyme hydrolysis; anaerobic digestion; pilot scale

受饮食习惯和文化的影 响, 中国餐厨废弃物产生量巨大, 据文献统计^[1-3], 其产生量超过 5 000 万 t·a⁻¹, 资源浪费相当于 233 万 hm² 玉米的能量产出和 200 万 hm² 大豆的蛋白质产出。如不妥善处置, 更会带来“垃圾猪”、“地沟油”等食品安全问题。餐厨废弃物含大量淀粉、糖类、蛋白质、油脂等营养物质, 是良好的生物质资源, 更是厌氧发酵产甲烷的理想原料^[4-7]。如刘德江等^[8]研究了不同组分餐厨废弃物中温厌氧消化特性, 表明油脂、蛋白质、碳水化合物、蔬菜等 4 种典型组分均可作为厌氧消化的良好原料, 其中油脂单位质量挥发性固体产气

率可达 454 mL·g⁻¹。餐厨废弃物的组分特点还决定了其极易水解, 导致实际厌氧工程酸化、失稳。因此大量研究通过原料预处理、混合发酵、过程工艺参数优化等途径提高工程稳定性及效率^[9-12]。但大都为实验室小试规模及批次式发酵, 鲜见中试水平的连续发酵研究报道。王冰洁等^[13]采用 4 m³ 全混反应器进行了餐厨废弃物中温 (35±2) °C 厌氧消化研究, 获得了 4.77 kg VS·m⁻³·d⁻¹ 最佳有机负荷 (OLR) 以及 2.56 m³·d⁻¹ 的容积产气率。但其采用的是餐厨废弃物固相物料且高浓度厌氧发酵, 与实际工程存在一定差异。

收稿日期: 2019-01-24

基金项目: 湖北省中国科学院科技合作专项项目 (20180107) 资助。

作者简介: 张驭舟, 讲师。E-mail: 575586534@qq.com

* 通信作者: 陈祥松, 高级工程师。E-mail: xschen@ipp.ac.cn

本团队前期研究建立了“复合酶解预处理-厌氧消化”的二步法工艺^[14-15]，可有效解决餐厨废弃物厌氧发酵过程中酸化、长链脂肪酸(LCFAs)干扰等发酵抑制问题，实现产甲烷过程的高效进行。作者在此基础上，利用1 m³规模的太阳能辅热CSTR厌氧中试反应装置^[16]，开展基于复合酶解-厌氧消化二步法工艺的中试研究，通过连续式进料与长期运行，为获得后续大规模工程化应用提供技术参考。

表 1 餐厨废弃物及接种污泥基本理化性质

Table 1 The physical and chemical characteristics of food waste and inoculums

样品 Sample	总固体 (TS) Total solid/%	挥发性固体 (VS) Volatile solid/%	pH	油脂 Oil and fats/%
餐厨废弃物 Food waste	15.64±1.08	87.35±1.33	6.20±0.35	4.16±0.41
接种物 Inoculums	16.79	51.27	7.66	0

1.2 检测方法与仪器

总固体(TS)及挥发性固体(VS)含量测定采用重量法^[17]；pH值采用数显pH计测定；粗脂肪采用索氏标准抽提法^[18]；中试工程厌氧发酵产气采用湿式气体流量计(上海瓷熙, LML-2)记录产气量，红外沼气成分分析仪(武汉四方, Gasboard-3200型)检测气体中甲烷(CH₄)、二氧化碳(CO₂)及硫化氢(H₂S)含量；挥发性脂肪酸(VFA)测定采用气相色谱仪(日本岛津, GC 2014)并参考文献^[19]方法进行。

1.3 太阳能辅热CSTR厌氧中试反应装置

中试工程采用自行专利设计的1 m³太阳能辅热全混式厌氧反应器(CSTR)，结构见图1。

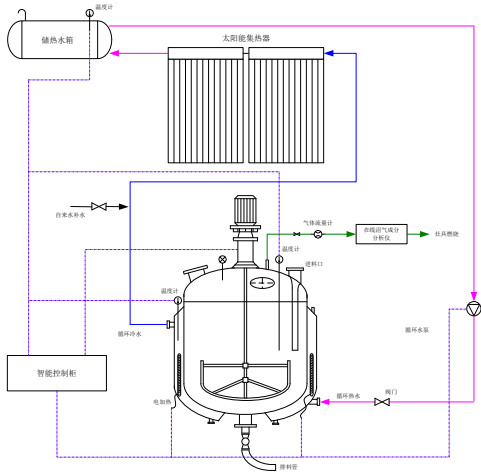


图 1 1 m³太阳能辅热全混式厌氧反应器(CSTR)

Figure 1 Solar energy auxiliary heating continuous stirring tank reactor (CSTR)

该系统中，太阳能集热器为全玻璃真空管型，集热面积4 m²，通过智能控制柜，分别采集储热水箱、循环水以及发酵料液温度。根据程序设计，当太阳能储热水箱温度高于50℃时，开启循环水泵对

1 材料与方法

1.1 餐厨废弃物及接种物

餐厨废弃物取自中科院等离子体物理研究所食堂中午时段，接种物采用湖北绿鑫生态科技有限公司特大型生物燃气工程正常厌氧发酵活性污泥。其基本理化性质参见表1。

CSTR反应器进行加热，低于50℃时开启电加热对反应器进行加热，至料液温度达到35℃时停止热水循环或电加热。智能控制柜同时控制搅拌电机按照固定转速、频率计时间对发酵料液进行搅拌。厌氧发酵过程产气量及气体成分分别通过气体流量计和在线沼气成分分析仪测定，并人工记录相应数据。

1.4 复合酶解预处理工艺

根据前期研究建立的复合酶解预处理工艺，根据餐厨废弃物原料特性，采用的复合酶配方组成为液化酶、糖化酶、纤维素酶和脂肪酶；按照每克干重(TS)餐厨废弃物分别添加液化酶9 U·g⁻¹、糖化150 U·g⁻¹、纤维素酶45 U·g⁻¹和脂肪酶150 U·g⁻¹；酶解工艺为：将分选后去除非生物质组分的餐厨废弃物进行粉碎匀浆，先投加脂肪酶并于40℃酶解24 h，再投加液化酶、糖化酶及纤维素酶于55℃酶解90 min。

1.5 中试系统运行设计

中试工程采用沼气工程实际常用的中温(35±2)℃发酵，启动时接种物添加量约为有效发酵液总量(800 kg)的40%(320 kg)，其余用沼液补充；每天定时投入不同梯度量经复合酶解预处理的餐厨废弃物，先出料、再进料，且进出料量相等；每天进料负荷梯度设计为：5.0 kg、7.5 kg、10.0 kg、12.5 kg、15.0 kg、17.5 kg，每个梯度负荷连续投加30d；搅拌设置为：转速80 r·min⁻¹、每1 h搅拌1次、每次5 min；发酵过程每天记录产气量、产气CH₄含量等参数；每梯度复合周期(30 d)取样测定VFA 5次(每次间隔6 d)，最后进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 中试工程产气结果分析

随着进料负荷不断提高，餐厨废弃物复合酶解预处理-厌氧发酵中试工程日产气量及产CH₄量的

变化见图 2。

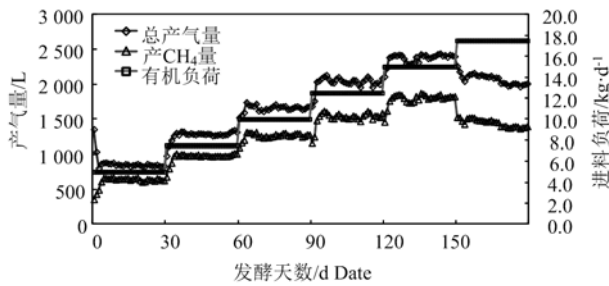


图 2 中试工程进料负荷与产气量变化图

Figure 2 Biogas production along with organic loading change in pilot-scale of food waste anaerobic digestion

可以看出, 中试工程日产气量及产 CH_4 量变化趋势基本一致, 在有机负荷从进料量 $5.0 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 阶梯式增加至 $15.0 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 的阶段, 其也表现出明显的梯

度增加趋势, 至有机负荷 $15.0 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 时, 日产量稳定在约 2400 L 。但有机负荷增加至进料量 $17.5 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 时, 日产气量反而出现下降趋势, 仅为 2000 L 左右。说明在较低的有机负荷下, 厌氧发酵系统中产酸与产甲烷菌群可以建立良好的共生及互营关系, 餐厨废弃物进一步酸化产生的各种小分子有机酸能够及时的被产甲烷菌利用, 进而产生沼气。但达到有机负荷极限后, 有机酸的产生会逐渐超过产甲烷菌分解转化的速度, 有机酸积累, 导致造成系统 pH 值下降, 抑制了产甲烷菌活性, 最终影响产气效果。

2.2 中试工程厌氧发酵液 pH 值和 VFA 的变化

中试工程厌氧反应器发酵液 pH 值及主要挥发性有机酸 (VFA) 随进料负荷的变化见表 2。

表 2 中试工程发酵液 pH 值及 VFA 含量变化

Table 2 The changing of pH value and concentration of VFA in pilot-scale anaerobic digestion

进料负荷 Substrates loading rate/ $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5
pH 值	7.82 ± 0.34	7.73 ± 0.26	7.65 ± 0.38	7.49 ± 0.25	7.35 ± 0.33	6.93 ± 0.30
乙酸 Acetate	251 ± 8	269 ± 11	285 ± 15	376 ± 12	655 ± 23	1284 ± 39
丙酸 Propionate	81 ± 6	89 ± 4	95 ± 5	130 ± 7	198 ± 12	230 ± 11
丁酸 n-Butyrate	0	0	32 ± 2	215 ± 10	417 ± 18	462 ± 19
戊酸 n-Valerate	0	0	27 ± 2	184 ± 8	310 ± 13	388 ± 15

表 3 中试工程不同进料负荷厌氧发酵参数

Table 3 The main indexes of pilot-scale of food waste anaerobic digestion under different substrates loading

A	B	C	D	E	F	G
5.0	712.50	756.53	507.77	539.15	71.27	0.87
7.5	690.64	733.32	525.83	558.32	76.14	1.27
10.0	675.66	717.41	514.13	545.90	76.09	1.66
12.5	660.41	701.22	496.24	526.90	75.14	2.02
15.0	645.19	685.06	487.36	517.48	75.54	2.37
17.5	483.50	513.37	336.98	357.80	69.70	2.07

表中: A-进料负荷 ($\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$), B-平均 TS 产气率 ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$), C-平均 VS 产气率 ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$), D-平均 TS 产 CH_4 率 ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$), E-平均 VS 产 CH_4 率 ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$), F-平均 CH_4 含量 (%), G-平均容积产气率 ($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)。

表 2 的研究结果表明, 随着进料负荷的不断提高, 中试过程 pH 值的变化呈缓慢降低趋势, 当进料负荷从 $5.0 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 提高至 $15.0 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 时, pH 值维持在 $7.3\sim 7.8$ 之间的较高水平, 是产甲烷菌生长代谢的良好范围; 但当进料负荷至 $17.5 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 时, 厌氧发酵液 pH 值已降至 7.0 以下, 尽管仍能保证产甲烷过程正常进行, 但产甲烷菌活性以明显降低, 直观的表现系统产气量及产甲烷量菌呈现下降趋势。

VFA 作为厌氧消化过程甲烷产生阶段的重要前体, 在中试过程中随着进料负荷的不断提高, 呈现不断上升的变化趋势。以 CH_4 产生的直接来源乙酸为例, 当进料负荷从 $5.0 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 提高至 $15.0 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$

时, 基本维持在 $250\sim 650 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的较低范围, 其与丙酸、丁酸、戊酸等的比例也在厌氧消化的正常范围^[20]; 但当进料负荷提高至 $17.5 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 时, 过量的有机酸已难以及时被产甲烷菌群代谢清除, 乙酸含量迅速升高至 $1284 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他 VFA 也快速积累, 从而导致系统 pH 下降, 出现一定程度酸化现象。

2.3 中试工程厌氧发酵过程综合分析

根据中试工程不同进料负荷下系统产气量、产甲烷量数据, 结合进料量、进料 TS 及 VS 含量、中试工程反应器容积等, 参考文献^[10, 13, 17]中相关统计分析方法, 获得平均 TS、VS 产气率、产甲烷率, 各阶段平均甲烷含量、容积产气率等工程数据, 结

果见表3。

表3的统计分析可以看出,随着有机负荷的梯度增加,中试工程平均TS及VS产气率等均有不同程度的下降,同时也略低于小试实验水平,但至日进料负荷 $15.0\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 阶段,其平均容积产气率仍不断增加,最高可达 $2.37\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,产气平均 CH_4 含量也保持在75%~76%(进料负荷 $5.0\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 为启动阶段,前期产气 CH_4 含量较低)。而当日进料负荷增加至 $17.5\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 阶段,TS及VS产气率仅为 $483.50\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $513.37\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$,产气平均 CH_4 含量及容积产气率也分别降至67.70%和 $2.07\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,发酵系统也出现酸化现象。说明 $15.0\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 的进料量为该工艺条件下的最高有机负荷,折合有机负荷工程数据为 $3.5\text{ kgVS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$,餐厨废弃物原料产气量达到 $158\text{ m}^3\cdot\text{t}^{-1}$ 。此结果也与国内相关文献^[21-23]报道水平相当。

4 讨论与结论

中温(35 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 条件下采用CSTR反应器是国内外厌氧工程实际广泛采用的工艺及装备。本研究在前期建立的复合酶解预处理-厌氧发酵工艺基础上,通过长期(180 d)的连续式中试规模研究,获得了具有实际工程参考价值的工艺参数,为进一步规模化应用奠定了良好基础。复合酶解预处理针对餐厨废弃物组分特点,采用少量液化酶、糖化酶、纤维素酶和脂肪酶并在较为温和的条件($40\text{ }^{\circ}\text{C}/55\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行原料的预处理,相对于蒸汽爆破、湿热等高温预处理方法,在预处理成本、设备投资等方法更具工程优势。

通过本研究对不同进料负荷下产气效果、发酵液pH值及VFA的变化分析,以及中试工程主要工艺指标参数的统计和总结,表明餐厨废弃物复合酶解预处理-厌氧发酵工艺具有良好的运行稳定性及较高的发酵效率,系统有机负荷可达约 $3.5\text{ kgVS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 的较高水平,中温(35 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 发酵条件下其单位质量TS及VS产气率、产气平均 CH_4 含量、容积产气率等指标可分别达到 $645.19\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $685.06\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、75.54%和 $2.37\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,折合餐厨废弃物原料产气量 $158\text{ m}^3\cdot\text{t}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] LIU J G, LUNDQVIST J, WEINBERG J, et al. Food losses and waste in China and their implication for water and land[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(18): 10137-10144.
- [2] 张振花, 王兴峰, 吴世洋, 等. 餐厨废弃物资源化利用研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2013, 31(11): 35-39.
- [3] GAO L W, CHENG S K, CAO X C, et al. An overview of the resources and environmental issues from wasted food in urban catering across China[J]. *J Resour Ecol*, 2013, 4(4): 337-343.
- [4] XU F Q, LI Y Y, GE X M, et al. Anaerobic digestion of food waste: Challenges and opportunities[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 247: 1047-1058.
- [5] 许晓杰, 冯向鹏, 李冀闽, 等. 国内外餐厨垃圾处理现状及技术[J]. *环境卫生工程*, 2014, 22(3): 31-33.
- [6] BONG C P C, LIM L Y, LEE C T, et al. The characterisation and treatment of food waste for improvement of biogas production during anaerobic digestion: A review[J]. *J Clean Prod*, 2018, 172: 1545-1558.
- [7] ZHANG C S, SU H J, BAEYENS J, et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 38: 383-392.
- [8] 刘德江, 侯凤兰, 李瑜, 等. 餐厨垃圾中的不同组分厌氧消化特性研究[J]. *中国沼气*, 2018, 36(6): 41-44.
- [9] 张衍, 韩鹏, 刘和, 等. 蒸汽爆破对污泥和餐厨垃圾联合厌氧消化的促进效果[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(8): 1471-1478.
- [10] 徐明, 毕捷, 季祥, 等. 餐厨垃圾与堆肥预处理的玉米秸秆混合厌氧发酵[J]. *中国沼气*, 2017, 35(4): 27-32.
- [11] 梅冰, 彭绪亚, 贾传兴. 响应面法优化餐厨垃圾厌氧消化工艺条件[J]. *中国沼气*, 2016, 34(6): 21-26.
- [12] REN Y Y, YU M, WU C F, et al. A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 247: 1069-1076.
- [13] 王冰洁, 王金辉, 黄怡然, 等. 餐厨垃圾固相物料的中温厌氧消化中试研究[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(1): 94-98.
- [14] 刘伟伟, 姚建铭, 陈祥松, 等. 餐厨废弃物复合酶解预处理条件优化[J]. *安徽农业大学学报*, 2016, 43(1): 123-127.
- [15] 刘伟伟, 姚建铭, 陈祥松, 等. 一种促进餐厨废弃物厌氧发酵产沼气的复合酶制剂的制备方法: CN103014070A[P]. 2013-04-03.
- [16] 刘伟伟, 马欢, 杨智良, 等. 一种太阳能辅热 CSTR 厌氧中试反应装置: CN104531523A[P]. 2015-04-22.
- [17] 刘士清, 张无敌, 尹芳. 沼气发酵检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [18] 国家粮食局. 粮油检验粮食中粗脂肪含量的测定: GB/T 5512-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [19] 王佳明, 蒋建国, 宫常修, 等. 超声波预处理对餐厨垃圾产 VFAs 的影响[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(5): 1207-1211.
- [20] 董保成, 赵立欣, 万小春, 等. 挥发性有机酸对产沼气效果的模拟试验[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(10): 249-254.
- [21] LIU X, WANG W, SHI Y C, et al. Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate[J]. *Waste Manag*. 2012, 32(11): 2056-2060.
- [22] 曹秀芹, 袁海光, 丁浩, 等. 餐厨垃圾湿式厌氧消化最优有机负荷及失稳指标[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(7): 2123-2131.
- [23] 王龙, 邹德勋, 刘研萍, 等. 进料负荷对中试规模餐厨和果蔬混合厌氧消化的影响[J]. *中国沼气*, 2014, 32(1): 37-42.