

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.23.009

厨余垃圾生物水解过程中氯化物的迁移转化

刘继伟¹, 江燕航², 艾克来木·艾合买提¹, 邓乔蔓², 雷鸣², 方冰²,
陈锡鹏², 杨国栋², 蒋建国¹

(1. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 2. 深圳市宝安区市容环境综合管理服务中心, 广东
深圳 518101)

摘要: 针对厨余垃圾机械生物水解产生的沼渣和沼液的再生利用问题, 研究了氯化钠对厨余垃圾机械生物水解过程产挥发性脂肪酸(VFAs)、溶解性 COD(SCOD)和氨氮的影响, 分析了沼液和沼渣中氯离子的变化及迁移转化特性, 考察了水淋洗对沼渣中氯离子含量以及营养元素钾和磷含量的影响。结果表明, 在厨余垃圾机械生物水解过程中, 氯化钠的存在降低了 VFAs、SCOD 和氨氮的产生量, 三者浓度分别可降低 2.56 mg/L、22.62 g/L、137.50 mg/L, 主要原因是氯化钠抑制了微生物对厨余垃圾的分解; 随着生物水解时间的增加, 氯离子浓度逐渐降低, 最后达到平衡; 水淋洗沼渣过程中, 沼渣中的氯离子浓度逐渐降低, 能够达到市场上有机肥所含氯离子浓度的要求; 水淋洗对沼渣中磷和钾等营养元素含量的影响较小。

关键词: 厨余垃圾; 机械生物水解; 氯化钠; 迁移转化; 沼渣; 沼液

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)23-0052-05

Migration and Transformation of Chloride during Biohydrolysis of Kitchen Wastes

LIU Ji-wei¹, JIANG Yan-hang², AIHEMAITI Aikelaimu¹, DENG Qiao-man², LEI Ming²,
FANG Bing², CHEN Xi-peng², YANG Guo-dong², JIANG Jian-guo¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. City Appearance and
Environment General Management Service Center of Baoan District, Shenzhen 518101, China)

Abstract: The present study aims to solve the problem of recycling and utilization of hydrolysis residues and hydrolysate produced by mechanical biohydrolysis of kitchen wastes. The effects of sodium chloride on production of volatile fatty acids (VFAs), soluble COD (SCOD) and ammonia nitrogen in the process of mechanical biohydrolysis of kitchen wastes were explored. The change, migration and transformation characteristics of chloride ions in hydrolysis residues and hydrolysate were analyzed. The effects of water leaching on the contents of chloride ions and nutrient elements such as potassium and phosphorus in hydrolysis residues were investigated. In the process of mechanical biohydrolysis of kitchen wastes, the presence of sodium chloride reduced the production of VFAs, SCOD and ammonia nitrogen by 2.56 mg/L, 22.62 g/L and 137.50 mg/L, respectively. The main reason was that sodium chloride inhibited the decomposition of kitchen wastes by microorganisms. With the increase of biohydrolysis time,

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202005)
通信作者: 蒋建国 E-mail: jiangguoj@mail.tsinghua.edu.cn

the chloride ion concentration gradually decreased and eventually reached equilibrium. In the process of water leaching of the hydrolysis residues, the concentration of chlorine ion gradually decreased, which met the requirements of the concentration of chloride ions in organic fertilizer on the market. However, water leaching had little effect on contents of nutrient elements such as phosphorus and potassium in hydrolysis residues.

Key words: kitchen waste; mechanical biohydrolysis; sodium chloride; migration and transformation; hydrolysis residues; hydrolysate

当前,我国厨余垃圾产量不断增加,占城市生活垃圾总量的30%~50%^[1]。厨余垃圾具有高含水率、高有机质含量、易腐易发臭及易生物降解等特点,若处理不当,不仅占用大量的土地资源,而且还会污染环境,对人类的健康构成威胁^[2]。因此,如何实现对厨余垃圾的高效处理、提高资源回收率、降低处理成本,是目前急需解决的问题。厨余垃圾的传统处理方式为卫生填埋或焚烧等,不仅处理效果低,还会造成资源的极大浪费。近些年来,基于污泥消化工艺,厌氧发酵技术得到了一定的发展^[3]。厌氧发酵可以将厨余垃圾中的大分子有机物降解为短链挥发性脂肪酸(VFAs)和乙醇等^[4],实现厨余垃圾的减量化,而产生的副产物(沼渣和沼液)可再利用。沼液中的小分子有机物可作为再生资源,用于垃圾填埋场渗滤液和污水厂污水脱氮除磷的低成本外加碳源,以及作为绿色淋洗剂修复重金属污染土壤;沼渣脱水后可以作为制备颗粒燃料的原材料。

大量研究表明,厨余垃圾中含有大量的盐分(氯化钠),会对厨余垃圾的生物水解产生一定影响^[5-7]。另外,厨余垃圾生物水解后产生的沼渣和沼液中也含有一定量的氯化钠,对两者的再利用也会产生影响^[8-9]。国内外对厨余垃圾生物水解过程中钠离子的影响研究较多,但是忽略了对氯离子的迁移转化研究。鉴于此,笔者利用自主研发的升流式回流水解反应器,研究氯化钠对厨余垃圾机械生物水解过程产VFAs、SCOD和氨氮的影响,探究沼液和沼渣中氯离子的变化及迁移转化特性,同时研究了水淋洗对沼渣中氯离子含量和营养元素含量的影响。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置为自主研发的升流式回流水解反应器,由硅硼玻璃制成,共有2个罐,大罐为机械发酵罐,小罐为调节罐,如图1所示。机械发酵罐的容量

为4 L,工作容积为2.8 L;采用顶部机械搅拌,可正反搅拌、调速;控温方式为电加热冷却水,温度自动控制,控温范围为5~55℃。调节罐的容量为2 L,工作容积为1.4 L,搅拌方式和控温方式同大罐。配有pH自动加碱控制。厨余垃圾在大罐内进行厌氧产酸,产生的消化液由蠕动泵提供动力,自大罐侧壁顶部流入小罐;小罐内由控制系统进行消化液的加碱调节pH值;经调节后的消化液自小罐底部回流至大罐,在大罐内自下而上冲刷物料,起到机械冲刷的作用。

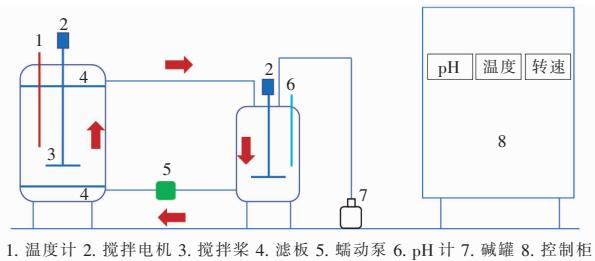


图1 升流式回流水解反应器

Fig. 1 Schematics of upflow reflux hydrolysis reactor

1.2 实验材料

厨余垃圾材料取自某菜市场和某农场,包括米饭、白菜、猪肉和豆腐,含量分别为35%、45%、16%、4%。厨余垃圾的总固体含量(TS)为16.32%、挥发性固体含量(VS)/TS为96.83%。用于厌氧水解的接种污泥取自某污水处理厂消化池,其TS为5.1%、VS为2.4%、N为6.89%、C为34.53%、C/N值为5.01、VFAs为568.4 mg/L、pH值为7.34。实验中反应器内的TS含量为6.56%。

1.3 实验方法

以厨余垃圾为原料,加水调配使其含固率为6%,添加5.6 g食盐,进行批次实验。准确称取1 500 g厨余垃圾,倒入250 mL接种污泥混合均匀(接种比为1:50),加入2 200 mL去离子水。利用多参数计检测体系pH值的变化,用2 mol/L的

NaOH溶液维持体系pH值为6。在反应开始前,向反应瓶内通入氮气2 min,以确保厌氧环境。在厌氧反应周期内利用水浴恒温装置保持反应温度在45℃。实验过程中定期取样(10 mL)进行相应指标的测定,将10 mL样品在10 000 r/min条件下离心15 min,上清液用0.45 μm膜过滤。

1.4 分析项目与方法

TS和VS采用重量法测定;VFAs和乙醇采用气相色谱法测定;溶解性COD(SCOD)采用HACH分光光度法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;氯离子采用HACH分光光度法测定;营养元素钾和磷采用等离子体光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 氯化钠对VFAs、SCOD和氨氮的影响

氯化钠对厨余垃圾生物水解产VFAs、SCOD和氨氮的影响见图2。对比未加和添加氯化钠的两组实验,VFAs、SCOD和氨氮浓度的变化趋势都基本相似,但是添加氯化钠的实验组中三者的浓度都低于未添加氯化钠的实验组,分别可降低2.56 mg/L、22.62 g/L、137.50 mg/L。由此可见,氯化钠的存在会抑制厌氧菌产酸^[10]、将长链大分子有机物转化为短链小分子有机物^[11]以及分解蛋白质^[12],因此,建议先对厨余垃圾进行脱盐预处理,再进行厌氧生物水解产VFAs和SCOD。

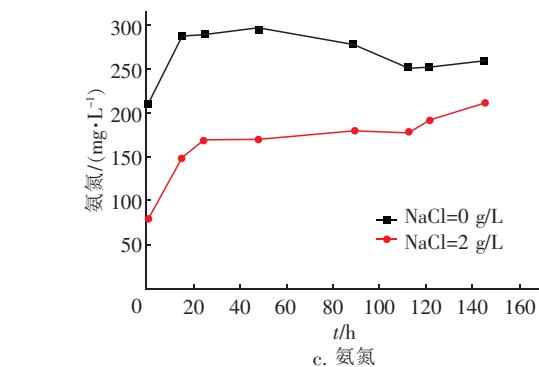
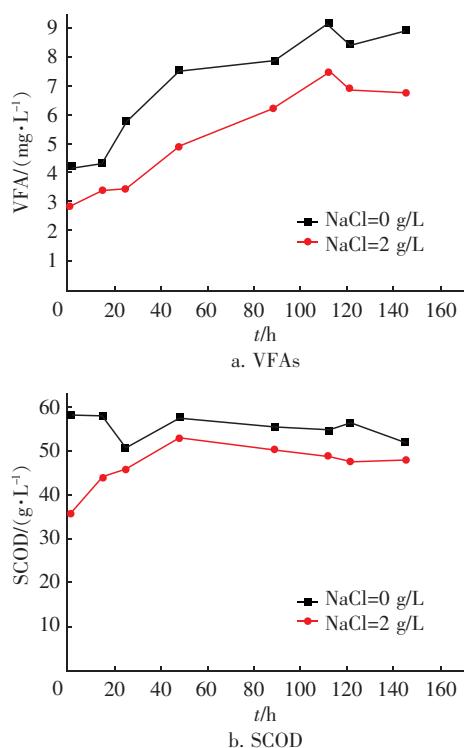


图2 氯化钠对厨余垃圾生物水解产VFAs、SCOD和氨氮的影响

Fig. 2 Effects of sodium chloride on production of VFAs, SCOD and ammonia nitrogen from biohydrolysis of kitchen wastes

2.2 氯离子的迁移转化

实验结果表明,水解液中的氯离子浓度随着时间的延长而逐渐减小,从初始浓度1 213 mg/L下降到550 mg/L左右。这是因为水解液中的氯离子在消化液回流过程中被吸附到厨余垃圾中;另外,在厌氧微生物的作用下,部分氯离子参与了恶臭气体的生成过程,使得极少量的氯离子转化为恶臭气体而排出体系^[13~14]。

另外,为了验证部分氯离子进入到了沼渣,利用去离子水作为淋洗剂,洗脱沼渣中的氯离子。当沼渣与去离子水质量比为1:2、1:4、1:6、1:8、1:10、1:12时,测得的氯离子含量分别为6.5、12.1、14.6、17.0、17.3、17.3 mg/kg,发现当沼渣与去离子水的质量比为1:10时,沼渣中的氯离子基本被洗脱出来。沼液和沼渣中的氯离子含量之和与初始氯离子含量基本一致,说明厨余垃圾生物水解过程中氯离子主要转移到了沼渣和沼液中。

2.3 沼渣中氯离子的洗脱

针对厨余垃圾生物水解后沼渣盐分含量高的特性,开展了沼渣淋洗处理研究,探究不同固液比、淋洗时间等对沼渣中盐分含量的影响,结果如图3所示。可以看出,水淋洗能够有效去除沼渣中的氯离子,氯离子去除率随着处理时间的延长和固液比的提高而逐渐升高。未处理沼渣的盐分含量为520 mg/kg,当固液比为1:10时对氯离子的去除率达到90%以上,最高可以达到96%,处理后沼渣中的氯离子含量降为18 mg/kg,可以达到市场上有机肥的氯离子含量范围^[15]。

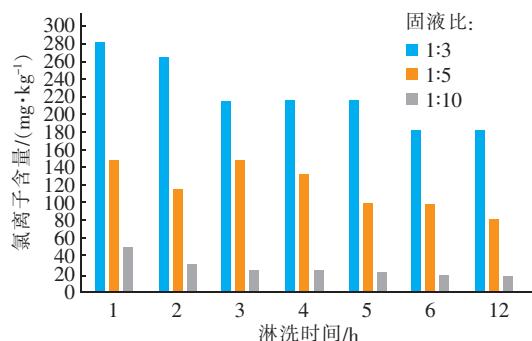


图3 水淋洗对沼渣中氯离子含量的影响

Fig.3 Effect of water leaching on chlorine ions concentration in hydrolysis residues

2.4 洗脱对沼渣中营养元素的影响

本实验研究了水淋洗沼渣去除氯离子的过程对营养元素含量的影响,结果见图4。沼渣淋洗对磷和钾等营养元素含量的影响较小,未处理沼渣的磷和钾含量分别为31 068.5、6 671.9 mg/kg,在固液比为1:10有效去除氯离子的条件下,磷和钾含量分别为24 773.0、5 143.1 mg/kg,仍能达到有机肥的营养元素含量标准^[16-17],表明淋洗可以作为沼渣生产有机肥的预处理技术。

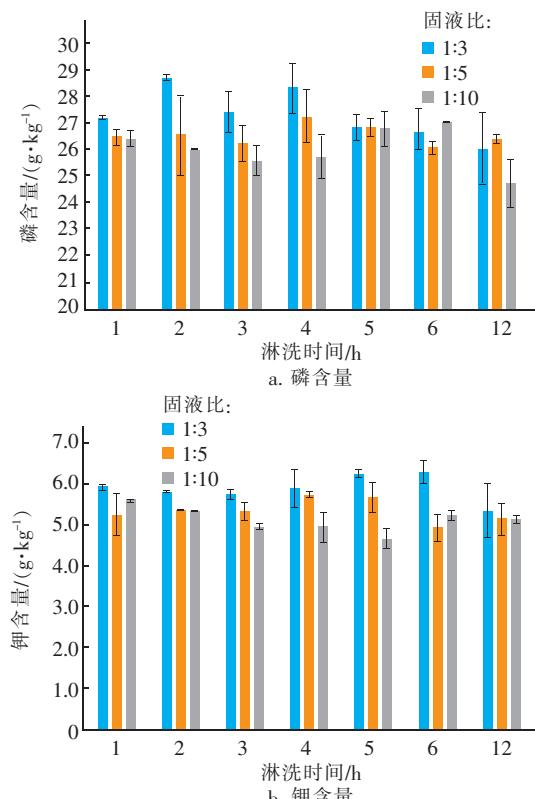


图4 淋洗对沼渣中磷和钾含量的影响

Fig.4 Effect of water leaching on P and K concentration in hydrolysis residues

3 结论

① 氯化钠的存在降低了厨余垃圾机械生物水解过程中VFA、SCOD和氨氮的产生量,主要原因是氯化钠抑制微生物对厨余垃圾的分解。

② 厨余垃圾生物水解过程中,水解液中的氯离子浓度随着生物水解时间的增加逐渐减小,最后达到平衡,这说明厨余垃圾生物水解的过程中氯离子逐渐附着于厨余垃圾的表面。

③ 水淋洗后沼渣中的氯离子含量逐渐减少,可满足市场上有机肥的氯离子含量要求。

④ 水淋洗沼渣对其中的磷和钾等营养元素含量影响较小,淋洗后仍然满足市场上有机肥中磷和钾等营养元素含量的要求。

参考文献：

- [1] 魏潇潇,王小铭,李蕾,等. 1979~2016年中国城市生活垃圾产生和处理时空特征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10):3833~3843.
- WEI Xiaoxiao, WANG Xiaoming, LI Lei, et al. Temporal and spatial characteristics of municipal solid waste generation and treatment in China from 1979 to 2016 [J]. China Environmental Science, 2018, 38 (10) : 3833 – 3843 (in Chinese).
- [2] 何曼妮. 不同温度对餐厨垃圾酸化及其产物甲烷化的影响研究[D]. 北京:北京化工大学,2013.
- HE Manni. Effect of Temperature on Hydrolysis Acidification of Food Waste and Methane Conversion of the Acidified Products[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2013 (in Chinese).
- [3] LI Y, JIN Y, LI J, et al. Effects of thermal pretreatment on the biomethane yield and hydrolysis rate of kitchen waste[J]. Applied Energy, 2016, 172:47~58.
- [4] YU X, YIN J, WANG K, et al. Enhancing food waste hydrolysis and the production rate of volatile fatty acids by prefermentation and hydrothermal pretreatments[J]. Energy Fuels, 2016, 30(5):4002~4008.
- [5] 黄俊翰,王红娟,黄涛,等. 温度、含盐量以及含油量对餐厨垃圾和污泥联合厌氧发酵的影响[J]. 化工管理,2018(12):15~17.
- HUANG Junhan, WANG Hongjuan, HUANG Tao, et al. Effects of temperature, salt and oil content on the combined anaerobic fermentation of kitchen waste and sludge [J]. Chemical Enterprise Management, 2018 (12):15 ~ 17 (in Chinese).

- [6] 王攀. 含盐量对餐厨垃圾干式厌氧发酵的影响 [J]. 环境污染与防治, 2015, 37(5):27–31.
WANG Pan. Effect of salt content on dry anaerobic fermentation for food waste [J]. Environmental Pollution and Control, 2015, 37(5):27–31 (in Chinese).
- [7] 赵建伟. 盐度和油脂对餐厨垃圾和剩余污泥厌氧发酵产短链脂肪酸的影响与机理 [D]. 长沙:湖南大学, 2018.
ZHAO Jianwei. Effects and Mechanisms of Salinity, Fat, Oil and Grease (FOG) on Short Chain Fatty Acids Production from Food Waste and Waste Activated Sludge Anaerobic Fermentation [D]. Changsha: Hunan University, 2018 (in Chinese).
- [8] 张国治, 吴少斌, 王焕玲, 等. 大中型沼气工程沼渣沼液利用意愿现状调研及问题分析 [J]. 中国沼气, 2010, 28(1):21–24.
ZHANG Guozhi, WU Shaobin, WANG Huanling, et al. Survey and analysis on state quo of public intention for utilizing digestate from large and medium size biogas plants [J]. China Biogas, 2010, 28 (1):21 – 24 (in Chinese).
- [9] 衣瑞建, 张万钦, 周捷, 等. 基于 LCA 方法沼渣沼液生产利用过程的环境影响分析 [J]. 可再生能源, 2015, 33(2):301–307.
YI Ruijian, ZHANG Wanqin, ZHOU Jie, et al. Environmental impact analysis on the production and utilization of digestate based on LCA method [J]. Renewable Energy Resources, 2015, 33 (2):301 – 307 (in Chinese).
- [10] 王权, 宫常修, 蒋建国, 等. NaCl 对餐厨垃圾厌氧发酵产 VFA 浓度及组分的影响 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(12):3127–3132.
WANG Quan, GONG Changxiu, JIANG Jianguo, et al. Effect of NaCl content on VFA concentration and composition during anaerobic fermentation of kitchen waste [J]. China Environmental Science, 2014, 34 (12):3127 – 3132 (in Chinese).
- [11] ZHAO J, ZHANG C, WANG D, et al. Revealing the underlying mechanisms of how sodium chloride affects short-chain fatty acid production from the co-fermentation of waste activated sludge and food waste [J]. Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4 (9):4675 – 4684.
- [12] JEISON D, DEL RIO A, VAN LIER J B. Impact of high saline wastewaters on anaerobic granular sludge functionalities [J]. Water Science and Technology, 2008, 57:815 – 819.
- [13] 唐波. 盐分和氨氮在餐厨垃圾干式厌氧消化系统中的积累及其对产气的影响分析 [D]. 重庆:重庆大学, 2015.
TANG Bo. Accumulation and Gas Production Effect of Salinity and Ammonia on Dry Anaerobic Digestion of Food Waste [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015 (in Chinese).
- [14] 刘研萍, 王玮, 陈雪, 等. 盐分对餐厨垃圾厌氧消化的影响 [J]. 中国沼气, 2016, 34(2):53 – 57.
LIU Yanping, WANG Wei, CHEN Xue, et al. Effect of salinity concentration on anaerobic digestion of food waste [J]. China Biogas, 2016, 34 (2):53 – 57 (in Chinese).
- [15] 邹玉环, 张昌爱, 董建军. 沼渣沼液的肥用研究进展 [J]. 山东农业科学, 2011(6):71 – 75.
GAO Yuhuan, ZHANG Chang’ ai, DONG Jianjun. Research process on fertilizer efficiency of hydrolysate and hydrolysis residues [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2011(6):71 – 75 (in Chinese).
- [16] 涂成, 闫湘, 李秀英, 等. 沼渣沼液农用安全风险 [J]. 中国土壤与肥料, 2018(4):8 – 13.
TU Cheng, YAN Xiang, LI Xiuying, et al. The safe analysis of biogas residue and slurry in agricultural application [J]. Soils and Fertilizers Sciences in China, 2018(4):8 – 13 (in Chinese).
- [17] 丁京涛, 沈玉君, 孟海波, 等. 沼渣沼液养分含量及稳定性分析 [J]. 中国农业科技导报, 2016, 18 (4): 139 – 146.
DING Jingtao, SHEN Yujun, MENG Haibo, et al. Nutrition contents and its stability analysis of biogas residue and slurry [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2016, 18(4):139 – 146 (in Chinese).

作者简介:刘继伟(1987–),男,山东济宁人,博士,助理研究员,从事固体废弃物控制与资源化研究。

E-mail:liujiwei_zyw@163.com

收稿日期:2020–02–28

修回日期:2020–05–19

(编辑:刘贵春)