

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.19.018

次氯酸钙对厨余垃圾干式发酵产酸的影响

张 奇¹, 尚 莞², 刘青鑫¹, 刘同涛¹, 王冠楠¹, 韩 鹏¹,
孙英杰³, 赵建伟^{1,3}

(1. 青岛洁宝生态科技有限公司, 山东 青岛 266000; 2. 青岛市环境卫生发展中心,
山东 青岛 266000; 3. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520)

摘 要: 针对厨余垃圾干式发酵水解效率低、挥发性脂肪酸(VFA)积累不理想问题,在中温条件下探究了次氯酸钙(CH)强化厨余垃圾干式消化积累VFA效果,并解析了相关机制。结果表明,CH能强化厨余垃圾产VFA,且CH最佳剂量为9%(以总悬浮固体计),相应的VFA最大产量为14.5 g/L,发酵时间为10 d。CH提高了VFA中小分子羧酸盐和丙酸盐积累量。机制分析表明,CH促进了厨余垃圾有机物溶出,且CH含量越高,溶解性有机物释放量越大。然而CH阻碍了甲烷产生,且CH含量越高,甲烷积累量越低,当CH含量为12%时,甲烷积累量仅为125.9 mL/gVSS。关键酶活性分析表明,CH促进了水解和酸化酶活性,从而降低了甲烷化关键酶活性。

关键词: 次氯酸钙; 厨余垃圾; 干式发酵; 溶解性有机物; 挥发性脂肪酸; 关键酶活性

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2024)19-0115-07

Impact of Calcium Hypochlorite on Acid Generation through Dry Fermentation of Kitchen Waste

ZHANG Qi¹, SHANG Wan², LIU Qing-xin¹, LIU Tong-tao¹, WANG Guan-nan¹,
HAN Peng¹, SUN Ying-jie³, ZHAO Jian-wei^{1,3}

(1. Qingdao Jiebao Ecological Technology Co. Ltd., Qingdao 266000, China; 2. Qingdao
Environmental Sanitation Development Center, Qingdao 266000, China; 3. School of
Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520,
China)

Abstract: Aimed at the issues of low hydrolysis efficiency and dissatisfactory accumulation of volatile fatty acids (VFA) in the dry fermentation of kitchen waste, the influences of calcium hypochlorite (CH) on the accumulation of VFA in the dry digestion of kitchen waste were explored under medium temperature conditions, and the related mechanism was analyzed. CH enhanced the production of VFA from kitchen waste. The optimal dosage of CH was 9% (measured by total suspended solids), with the corresponding maximum VFA production being 14.5 g/L, and the fermentation period was 10 days. CH enhanced the accumulation of small molecular carboxylic acids such as acetate and propionate in VFA. Mechanism analysis indicated that CH facilitated the dissolution of organic matters from kitchen waste.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51908305)

通信作者: 赵建伟 E-mail: zhaojianwei@qut.edu.cn

The higher the content of CH was, the greater the release of dissolved organic matter became. Nevertheless, CH impeded methane production, and the higher the CH content was, the lower the methane accumulation became. When the CH content reached 12%, the methane accumulation was merely 125.9 mL/gVSS. The analysis of key enzyme activity revealed that CH enhanced the activity of hydrolase and acidifying enzyme, and reduced the activity of the key methanation enzyme.

Key words: calcium hypochlorite; kitchen waste; dry fermentation; dissolved organic matter; volatile fatty acids (VFA); key enzyme activity

无废城市试点建设推动了生活垃圾源头减量化和资源化。厨余垃圾是生活垃圾的重要组成部分,如何实现厨余垃圾的资源化处理与高值化利用是当前我国面临的迫切问题,这对于改善环境和发展循环经济具有十分重要的意义^[1]。厨余垃圾干式发酵可以有效实现厨余垃圾的减量化和无害化,同时还可以回收甲烷、挥发性脂肪酸(VFA)等能源物质。相较于湿式发酵(总悬浮固体TSS<15%),干式发酵(TSS为15%~20%)具有容积负荷承受能力强、运营费用低、沼气产率高、沼液产量低等优势^[2]。近年来,厨余垃圾干式发酵制备VFA得到了广泛关注,一方面,VFA是重要的化工原料;另一方面,VFA可以作为优质碳源强化生物脱氮除磷。然而,厨余垃圾干式发酵制备VFA过程中常因固体有机物溶出速率慢、甲烷菌消耗等因素的限制,导致VFA产量较低^[3]。

次氯酸钙(CH)已在污水和污泥处理中得到了应用,其可有效裂解污泥胞外聚合物和细胞壁,促进细胞内有机物的释放^[4-5]。此外,CH能有效实现磷酸盐固定,从而为后续磷回收提供可能。Liang等^[4]发现,适量CH能有效破坏污泥胞外聚合物,提高发酵液内溶解性有机物的含量。Zhao等^[6]证实,CH耦联矿化垃圾可有效提高污泥暗发酵产氢,并丰富了污泥内负责产氢微生物的相对丰度。在产甲烷方面,CH可有效促进有机物产甲烷势^[7]。然而,关于CH对厨余垃圾干式发酵积累VFA至今鲜有报道,且CH对厨余垃圾干式发酵内有机物的转化规律及关键酶活性的影响也不清楚。

基于此,笔者探究了CH对厨余垃圾干式发酵积累VFA的效能,并通过分析有机物释放规律、关键酶活性等解析CH强化厨余垃圾干式发酵产甲烷的作用机制,旨在丰富CH的应用领域并为厨余垃圾的高效资源化提供备用策略。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验选用的垃圾为青岛某小区分类后的厨余垃圾,经人工筛分后去掉难消化物质,如骨头、鱼刺、塑料袋等,用粉碎机粉碎至粒径小于2 mm。接种物来源于青岛某污水处理厂二沉池,该污水处理厂采用厌氧/缺氧工艺来强化生物脱氮。污泥经驯化后作为实验接种物,其主要特征见表1。CH购于阿拉丁试剂有限公司,其纯度大于85%。实验在2 L自制的厌氧罐内进行,厌氧罐上方配有集气袋用于收集干式消化所产生的沼气。此外,底部和中部分别设有进料口和采样口。

表1 实验所用材料的主要特征

Tab.1 Main characteristics of materials used in the experiment

项目	厨余垃圾	接种物
总悬浮固体(TSS)/%	26.5±1.3	14.3±1.1
VSS:TSS/%	75.6±3.5	68.2±4.8
pH	6.8±0.1	6.9±0.1
溶解性COD/(g·L ⁻¹)	1.2±0.2	0.24±0.05
VFA/(g·L ⁻¹)	0.38±0.08	0.05±0.01

1.2 实验方法

实验在5组相同的厌氧罐中进行,每组含有3个厌氧罐。首先向各组反应罐中注1.5 L接种物和1.5 L消化底物。各组别初始TSS含量均为15%。然后,向各组反应器投加不同剂量的CH,并控制其含量分别为3%、6%、9%和12%(均以TSS含量计)。另一组不含CH,设定为空白组。待全部物料投加完毕后将上述消化罐转移至(35±1)℃的水浴振荡箱中进行干式消化。初始pH通过人工投加氢氧化钠或盐酸控制为7.0±0.1,反应过程中不调控pH。定期取样测定不同CH剂量影响下厨余垃圾发酵组分特征。

1.3 分析项目及方法

COD、TSS 和 VSS 采用标准方法测定。蛋白质(PN)和多糖(PS)分别采用福林酚法和蒽酮比色法测定,并分别以牛血清白蛋白和葡萄糖作为标准底物^[8]。VFA 和甲烷采用气相色谱法测定,测定 VFA 的色谱柱规格为 30 m×0.32 mm×0.1 mm Stabilwax-DA 聚乙二醇毛细管柱;测定甲烷时配有热导检测器(TCD)和不锈钢填充柱(2 m×3 mm),进样器、柱温箱和检测器温度分别为 120、80 和 150 ℃。VFA 主要包括乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐及戊酸盐,上述 VFA 各组份对 COD 的转化系数分别为 1.007、1.512、1.816 和 2.037。关键酶蛋白酶、淀粉酶、磷酸转移乙酰酶(PTA)、乙酸激酶(AK)及辅酶 F420 的活性分析见文献^[9]。

2 结果与讨论

2.1 CH 对厨余垃圾干式消化产 VFA 的影响

CH 对厨余垃圾干式发酵产 VFA 的影响见图 1。

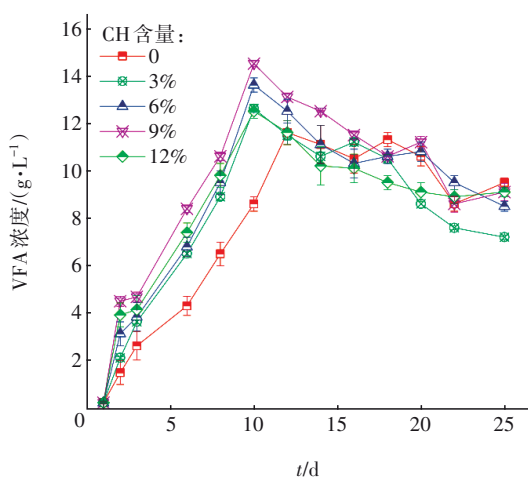


图 1 CH 对厨余垃圾干式发酵产 VFA 的影响

Fig.1 Effect of CH contents on VFA production in kitchen waste dry fermentation process

甲烷产量随着发酵时间先急剧升高再缓慢上升,然后下降。CH 的存在能影响 VFA 的积累,且积累量与 CH 剂量密切相关。CH 能提高厨余垃圾干式发酵过程中 VFA 的积累。空白组中 VFA 的最大产量为 11.6 g/L,对应的消化时间为 12 d,较 Zhao 等人^[10]的研究略有延迟。出现 VFA 积累延迟现象的原因可能是由于 TSS 含量较高,干式发酵过程中物质传递效率下降。当 CH 含量由 3% 提高至 9% 时,累计的 VFA 产量由 12.6 g/L 提高至 14.5 g/L,说明适量存在 CH 有利于 VFA 的积累。然而,当 CH 含量

提高至 12% 时,VFA 产量却略下降至 12.5 g/L,但仍高于空白组。可见,存在 CH 时 VFA 达到最大量的时间可缩短 2 d,且高剂量 CH 对微生物产生了毒害作用。吴书林等^[11]在应用 CH 提高污泥厌氧积累中链脂肪酸时同样发现高剂量 CH 对污泥中的微生物产生了抑制作用。上述结果证实,CH 有利于 VFA 积累,且 CH 的最佳剂量为 9%,对应的 VFA 为 14.5 g/L,较空白组提高 25%。

图 2 为 CH 对厨余垃圾干式发酵过程中 VFA 组分的影响。

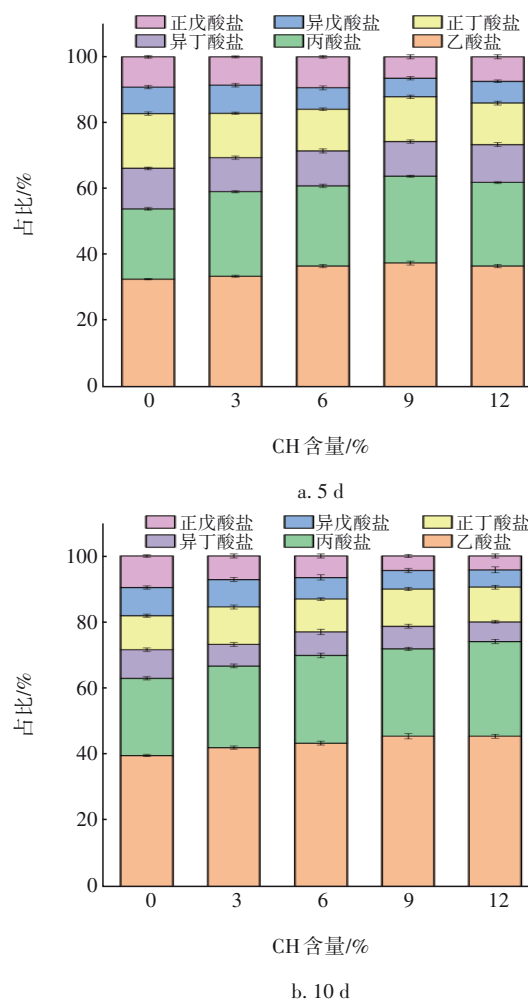


图 2 CH 对厨余垃圾干式发酵过程中 VFA 组分的影响

Fig.2 Effect of CH contents on VFA components in kitchen waste dry fermentation process

由图 2 可知,发酵初期,乙酸盐和丙酸盐占比较大,约为 53.9%~63.8%;随着发酵的进行,乙酸盐和丙酸盐占比逐渐升高,且 CH 能影响乙酸盐和丙酸盐的占比。由图 2(a)可知,当 CH 含量由 3% 提高至 9% 时,乙酸盐和丙酸盐占比由 59.1% 升高至

63.8%,这主要是由于高分子羧酸降解导致的。乙酸盐和丙酸盐占比增加也说明酸化过程较彻底。过量CH的引入导致钙离子的大量增加,超过一定阈值会降低厌氧发酵效能,进而降低小分子羧酸的占比。

2.2 CH强化厨余垃圾干式发酵COD质量平衡

CH强化厨余垃圾干式发酵过程中COD质量平衡如图3所示。

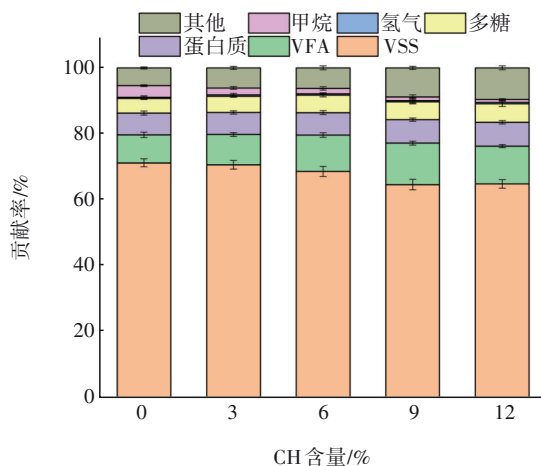


图3 厨余垃圾干式发酵过程中COD质量平衡分析

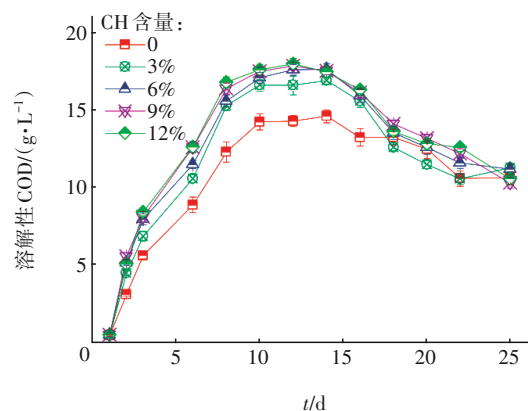
Fig.3 COD mass balance analysis in kitchen waste dry fermentation process

由图3可知,VSS对COD的贡献最大,不同CH含量下,其贡献率约占65%~73.2%。随着CH含量的增加,VSS对COD的贡献率下降,而VFA、氢气及甲烷等高价产物对COD的贡献率增加,可见CH能影响上述高价产物对COD的贡献率。空白组中,VFA对COD的贡献率约为8.5%;而当CH由3%提高至9%时,VFA对COD的贡献率由9.2%提高至12.6%;进一步提高CH含量至12%时,VFA对COD的贡献率则下降至11.5%。这与图1中CH对VFA产量的影响相一致。此外,CH含量的增加降低了甲烷对COD的贡献率,且CH含量越高对厨余垃圾干式发酵产甲烷的影响越显著。当CH含量为12%时,甲烷对COD的贡献率仅为0.9%,远低于空白组的3.5%。CH降低甲烷产量的原因在于CH具有强氧化性,提高了消化体系内氧化还原电位,不利于产甲烷古菌代谢^[6]。COD质量平衡进一步验证了CH能提高厨余垃圾干式消化过程中VFA的积累,且最佳含量为9%。

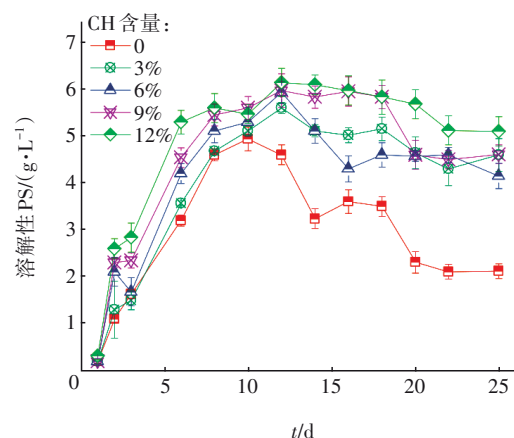
2.3 CH对溶解性有机物释放规律的影响

溶解性有机物的释放对后续产酸微生物的再

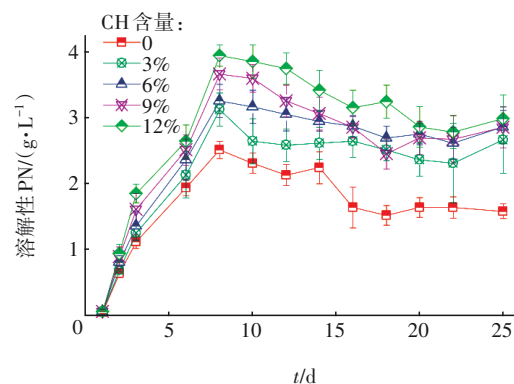
利用具有重要意义。图4为CH对厨余垃圾干式发酵过程中溶解性有机物释放及VSS减量率的影响。从图4(a)可以看出,溶解性COD浓度随时间的增加先升高后下降,且CH含量越高,溶解性COD的增加越显著。当CH含量由0增至12%时,溶解性COD的最大浓度由14.62 g/L提高至17.99 g/L,说明CH促进了溶解性有机物的释放,且CH含量越高,有机物的裂解程度越显著。



a. 溶解性COD



b. 溶解性PS



c. 溶解性PN

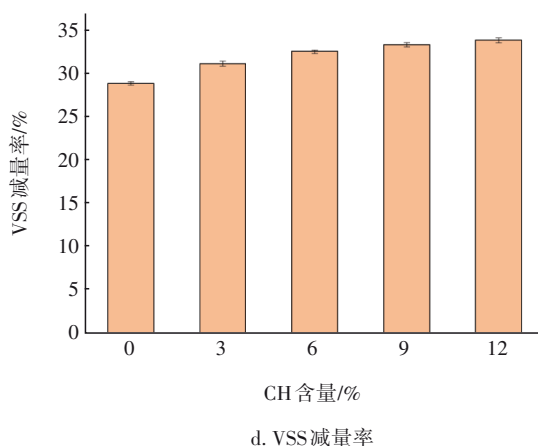


图4 CH对厨余垃圾干式发酵过程中溶解性有机物释放及VSS减量率的影响

Fig.4 Effect of CH contents on the release of dissolved organic matter and VSS reduction rate in kitchen waste dry fermentation process

CH还缩短了溶解性COD达到最大值的时间。空白组中,溶解性COD达到最大值的时间为14 d,而CH含量为12%时,相应时间缩短至12 d。吴书林等^[11]发现,CH能促进污泥絮体裂解并提高溶解性有机物的浓度,这与本实验结果一致。刘东方等^[12]研究次氯酸钠对污泥厌氧消化的影响时发现,次氯酸钠能提高溶解性COD含量,改善了污泥厌氧消化效能。

从图4(b)、(c)可以看出,CH同样提高了发酵液中溶解性PN和PS的浓度,例如当CH为9%时,溶解性PN和PS的浓度分别提高至5.98和3.66 g/L,显著高于空白组。Zhang等^[5]证实,在污泥厌氧消化体系中,当CH含量由0增至0.2 g/g时,溶解性PS和PN含量显著增加,并同步提高了VFA产量。上述实验结果表明,CH能有效提高厨余垃圾干式发酵过程中有机物含量,促进水解。溶解性有机物的增加对产酸微生物的代谢具有一定促进作用,进而提高VFA积累量。CH提高了厨余垃圾发酵过程中有机物浓度,为产酸微生物提供了充足的保障,丰富了产酸微生物的代谢,进而提高了VFA的积累。Yu等^[13]发现,采用含量为5%~20%的CH进行预处理时,可提高污泥厌氧消化效率和甲烷产率,然而高含量CH(超过20%)则降低了微生物活性,抑制了溶解性有机物的释放。Hu等^[14]发现,CH增强了难降解腐殖质和木质纤维素物质的生物降解性,从而提高了污泥厌氧消化性能。

有机物减量同样是干式发酵关注的重要参数。从图4(d)可知,CH含量的增加提高了VSS减量率,尤其当CH含量为12%时,VSS减量率高达33.9%,约为空白组的1.2倍。说明CH的存在有利于溶解性物质的释放,进而被产酸微生物所消耗,强化VSS减量。

2.4 CH对甲烷积累量的影响

图5为CH对厨余垃圾干式发酵过程中甲烷积累量的影响。

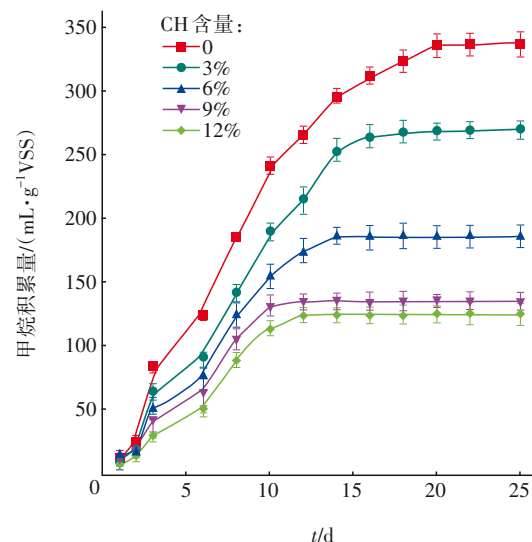


图5 CH对厨余垃圾干式发酵过程中甲烷积累量的影响

Fig.5 Effect of CH contents on methane accumulation in kitchen waste dry fermentation process

从图5可以看出,CH降低了甲烷积累量。空白组的甲烷积累量为336.9 mL/gVSS,这与之前的文献大致相似^[15]。当CH含量由3%提高至12%时,甲烷积累量由268.6 mL/gVSS降至125.9 mL/gVSS,说明CH降低了厨余垃圾中有机物向甲烷的生物转化,这与图3结果一致。此外,在发酵时间方面,空白组约在20 d后甲烷积累量增加不明显;而CH存在的组别中,甲烷积累量达到最大值的时间呈现不同程度的缩短,且缩短程度与CH含量密切相关。当CH含量为9%时,12 d后甲烷积累量增加不明显,说明高含量的CH抑制了厨余垃圾中有机物向甲烷的转化过程,与图3结果相一致。CH抑制了甲烷的合成,从而减少了VFA的消耗,这在一定程度上促进了VFA的积累。分析CH抑制甲烷产生的原因:①CH的强氧化性降低了产甲烷古菌的代谢活性;②大量VFA的积累导致系统酸化严重,致使pH下降,难以进行产甲烷过程;③CH可能提高了消化

底物的氧化还原电位,导致消化条件不利于产甲烷微生物增殖代谢。

2.5 CH对关键酶活性的影响

厌氧消化过程由各种关键酶参与调控,如图6(a)所示。

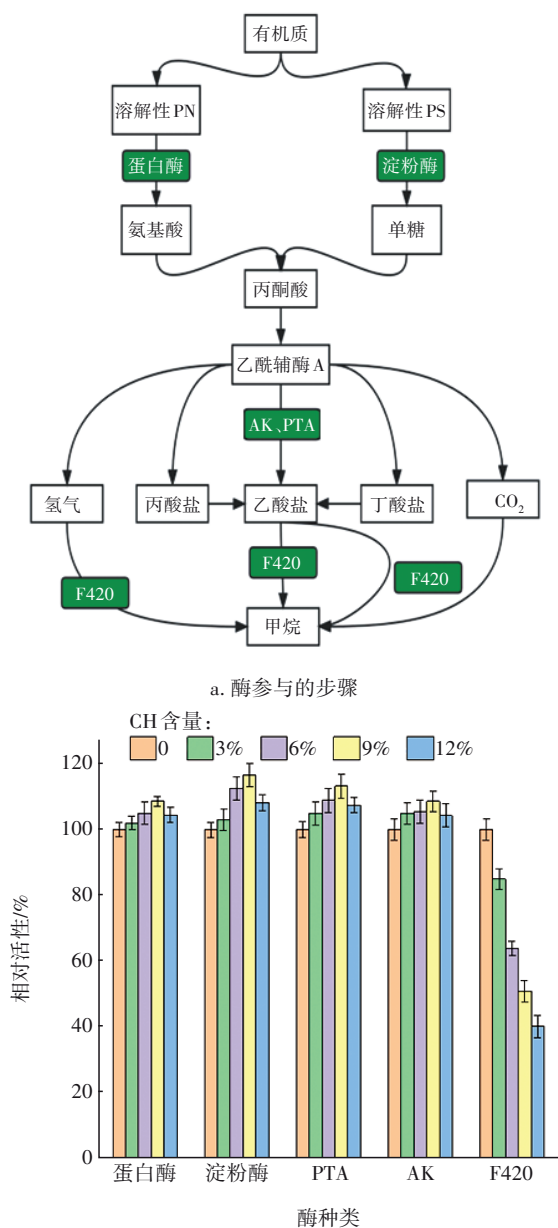


图6 厨余垃圾干式发酵过程中酶参与的步骤及CH对关键酶相对活性的影响

Fig.6 Participation of key enzymes and effect of CH contents on relative activity of key enzymes in kitchen waste dry fermentation process

从图6(b)可知,适量CH的存在提高了蛋白酶和淀粉酶的活性,从而提高了溶解性有机物浓度。

当CH含量为9%时,蛋白酶和淀粉酶的相对活性分别提高至108.6%和116.5%。至于酸化过程,AK和PTA能催化溶解态有机物转化为VFA。同样地,适量CH的存在对AK和PTA的相对活性也有促进作用。当CH为9%时,AK和PTA的相对活性分别提高至108.6%和113.2%,均高于对照组。需要注意的是,当CH含量为12%时,水解酸化过程中参与的酶的活性较CH含量为9%时有所下降,但仍高于对照组。高含量CH所具有的强氧化性对酶结构内蛋白质的构成及活性表达可产生一定的抑制,进而降低水解和酸化酶的活性。图4中CH含量越高导致溶解性物质浓度越高,与本部分实验稍有差异,可能是由于高含量的CH同样氧化了厨余垃圾中待消化的底物,进而导致溶解性COD浓度升高。然而,在产甲烷阶段,F420是特殊参与的辅酶,CH降低了F420的相对活性,且CH浓度越高,F420相对活性受到的抑制作用越显著。当CH剂量为12%时,F420的相对活性下降至40.2%,说明高含量CH严重抑制了甲烷的产生。产甲烷过程对外界环境的要求较高,强氧化性物质可降低产甲烷过程。适宜含量CH促进水解酸化过程中的酶活性并降低产甲烷时的酶活性也是导致VFA积累的原因之一。

3 结论

CH可促进厨余垃圾干式发酵过程中有机物的释放,并提高VFA积累量。CH的最佳含量为9%,VFA的最大产量为14.5 g/L。CH可提高VFA中乙酸盐和丙酸盐的占比。CH的强氧化性可增加发酵液中溶解性PN和PS的浓度,且CH含量越大,溶解性有机物释放越显著。此外,CH有利于厨余垃圾减量化,VSS减量率高达33.9%。另外,CH能影响干式发酵过程中关键酶活性,其可提高负责水解酸化过程的关键酶活性,但显著降低了F420活性,从而降低了VFA向甲烷的生物转化,减少了VFA消耗,进而提高了VFA积累量。

参考文献:

- [1] 王凯军,王婧瑶,左剑恶,等. 我国餐厨垃圾厌氧处理技术现状分析及建议[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7):1735-1742.
WANG Kaijun, WANG Jingyao, ZUO Jian'e, et al. Analysis and suggestion of current food waste anaerobic digestion technology in China [J]. Chinese Journal of

- Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1735-1742 (in Chinese).
- [2] 秦丞志,张奇,赵建伟,等.餐厨垃圾干式厌氧发酵技术研究进展及展望[J].现代化工,2022,42(2): 1-5,9.
- QIN Chengzhi, ZHANG Qi, ZHAO Jianwei, *et al.* Research progress and prospect in dry anaerobic fermentation technology for kitchen waste [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(2): 1-5,9(in Chinese).
- [3] 李阳,邓悦,周涛,等.预处理对菌接种餐厨垃圾发酵产乙酸的影响[J].中国环境科学,2017,37(5):1838-1843.
- LI Yang, DENG Yue, ZHOU Tao, *et al.* Effects of pretreatments on the production of acetic acid from food wastes by yeast and acetic acid bacteria during micro-aerobic fermentation [J]. Chinese Environmental Science, 2017, 37(5): 1838-1843(in Chinese).
- [4] LIANG J L, HUANG J J, ZHANG S W, *et al.* A highly efficient conditioning process to improve sludge dewaterability by combining calcium hypochlorite oxidation, ferric coagulant re-flocculation, and walnut shell skeleton construction [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1462-1478.
- [5] ZHANG Q, WU Y, LUO J Y, *et al.* Enhanced volatile fatty acids production from waste activated sludge with synchronous phosphorus fixation and pathogens inactivation by calcium hypochlorite stimulation [J]. Science of the Total Environment, 2020, 712: 136500.
- [6] ZHAO J W, WANG Y X, GUAN D Z, *et al.* Calcium hypochlorite-coupled aged refuse promotes hydrogen production from sludge anaerobic fermentation [J]. Bioresource Technology, 2023,370: 128534.
- [7] TANG Y J, CHU S S, SU P X, *et al.* Freezing method assists calcium hypochlorite for synergistically promoting methane production from sludge anaerobic digestion[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 324: 116243.
- [8] CHEN D, KUANG Y, WANG H Y, *et al.* Insights into the mechanism of naproxen inhibiting biohydrogen production from sludge dark fermentation [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 167: 390-397.
- [9] ZHAO J W, ZHANG J, ZHANG D L, *et al.* Effect of emerging pollutant fluoxetine on the excess sludge anaerobic digestion [J]. Science of the Total Environment, 2021, 752:141932.
- [10] ZHAO J W, YANG Q, LI X M, *et al.* Enhanced production of short-chain fatty acid from food waste stimulated by alkyl polyglycosides and its mechanism [J]. Waste Management, 2015, 46:133-139.
- [11] 吴书林,肖立群,沈东升,等.次氯酸钙预处理对污泥厌氧发酵合成中链脂肪酸的影响研究[J].环境科学学报,2022,42(12):224-230.
- WU Shulin, XIAO Liqun, SHEN Dongsheng, *et al.* Effects of calcium hypochlorite pretreatment on medium-chain fatty acids production from waste activated sludge fermentation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(12):224-230(in Chinese).
- [12] 刘东方,王爱娟,王伟,等.超声与次氯酸钠耦合预处理剩余污泥的中温厌氧消化效果[J].环境工程学报,2012,6(5):1704-1708.
- LIU Dongfang, WANG Aijuan, WANG Wei, *et al.* Mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge after ultrasonic and NaClO pretreatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(5): 1704-1708(in Chinese).
- [13] YU N, SUN H J, MOU A Q, *et al.* Calcium hypochlorite enhances the digestibility of and the phosphorus recovery from waste activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2021, 340: 125658.
- [14] HU J W, LI Z, TAO W Q. How dose calcium hypochlorite promote the methane production from sludge anaerobic digestion: a mechanism study from enhanced biodegradability of recalcitrant substances[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103268.
- [15] KAINTHOLA J, KALAMDHAD A S, GOUD V V. Optimization of process parameters for accelerated methane yield from anaerobic co-digestion of rice straw and food waste [J]. Renewable Energy, 2020, 149: 1352-1359.

作者简介:张奇(1983-),男,山东新泰人,硕士,高级工程师,主要研究方向为有机固废资源化、水污染控制。

E-mail:18553299697@126.com

收稿日期:2023-03-22

修回日期:2023-04-18

(编辑:任莹莹)