

DOI: 10.19479/j.2095-719x.2403193

pH 值对剩余污泥与餐厨垃圾混合产油脂的影响

苑宏英, 徐志远, 杨召峰, 杜永亮

(天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384)

摘要: 在剩余污泥和餐厨垃圾产生量逐年上升的背景下, 对其进行联合资源化处置是一种较有前景的废弃物资源化技术. 本研究将剩余污泥与餐厨垃圾混合, 分析 pH 值和预处理方式对混合产油脂的影响. 结果表明, 在未进行预处理条件下, pH 值为 4.0 时, 油脂积累量最大, 在第 5 d 达到最大值为 1.09 g/100 g, 同时脂肪酶的活性也升高. 超声和高温高压预处理餐厨垃圾的混合组在酸性条件下也都表现出良好的油脂积累效果, 当 pH 值为 4.0 时, 第 7 d 混合物的油脂积累量最高. 此外, 油脂成分分析结果表明, 生物柴油(FAMEs)的最高生成率为 78.9%, 其中油酸甲酯占比最大, 为 40.2%.

关键词: 剩余污泥; 餐厨垃圾; 油脂; 生物柴油; 脂肪酶

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 2095-719X(2024)03-0193-05

Effect of pH on Grease Production by Mixing Surplus Sludge and Kitchen Waste

YUAN Hongying, XU Zhiyuan, YANG Zhaofeng, DU Yongliang

(School of Environmental and Municipal Engineering, TCU, Tianjin 300384, China)

Abstract: Under the background of the amount of surplus sludge and kitchen waste increasing year by year, joint resource disposal is a more promising waste recycling technology. For the mixture of surplus sludge and kitchen waste, the effect of pH and pretreatment method on grease production was analyzed in this study. The results showed that without pretreatment, the amount of oil accumulation was the largest at pH 4.0, and the maximum value was 1.09 g/100 g on the 5th day. The activity of lipase was also increased. For the mixed group of surplus sludge and kitchen waste with ultrasonic or high-temperature and high-pressure pretreatment, it also showed a better grease accumulation effect in acid conditions, and it had the highest grease accumulation on the 7th day of pH 4.0. In addition, the results of grease composition analysis showed that the biodiesel(FAMEs) had a maximum yield of 78.9%, of which methyl oleate accounted for the largest proportion of 40.2%.

Key words: surplus sludge; kitchen waste; grease; biodiesel; lipase

剩余污泥是污水处理厂产生的副产物, 餐厨垃圾是生活垃圾的主要组成部分, 二者排放量逐年升高. 据生态环境部资料显示, 截止到 2018 年底, 全国城镇建成运行污水处理厂 4 332 座, 污水处理能力 $1.95 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{日}$ ^[1], 剩余污泥年产量超过 $4 \times 10^7 \text{ t}$ (含水率 80% 计). 截止到 2019 年, 我国餐厨垃圾年产量达到 $4.3 \times 10^7 \text{ t}$ ^[2]. 剩余污泥和餐厨垃圾同属成分复杂、处理处置较为困难的固体废弃物^[3], 且都性质不稳定、pH 呈中性或酸性、高含水率、有机质含量丰富、产出量较大、处理处置费用高、资源化或能源化利用率较低.

对剩余污泥和餐厨垃圾进行资源化或能源化利用从而达到变废为宝, 已经成为学者们研究的重要内

容. 然而, 在剩余污泥和餐厨垃圾单一原料资源或能源化利用过程中, 单一原料可利用的条件有限是导致利用率低的主要原因之一^[4-5]. 对此, 有学者提出将不同原料混合进行资源或能源化利用, 可在平衡营养的情况下提高固废的利用率^[6]. 剩余污泥中含有丰富的微生物, 餐厨垃圾中含有大量的有机质, 近年来有许多研究者利用两者混合发酵产甲烷、制氢、产酸、制备油脂等, 取得一定的效果^[7-8]. 其中, 剩余污泥和餐厨垃圾中含有的油脂类物质是制备生物柴油 (FAMEs) 的原料, 将油脂通过传统酯化、酯交换法, 催化剂优化法, 微波辅助法等^[9-12], 可制备生物柴油. 吴朝阳^[13]利用餐厨垃圾离心后的上清液培养城市污泥, 通过机械等

收稿日期: 2023-02-27; 修订日期: 2023-03-30

基金项目: 国家重点研发计划“政府间国际创新合作”专项项目(2019YFE0122400); 天津市水质科学与技术重点实验室项目(KJZH-Z-CA-1754)

作者简介: 苑宏英(1974—), 女, 山西大同人, 天津城建大学教授, 博士.

外力的预处理方式,促使油脂含量升高,从而达到提高生物柴油产量的效果.除去机械外力等影响因素,一些环境因素的改变,如温度、pH 值对剩余污泥和餐厨垃圾的联合发酵也有很大的影响^[14-15].其中,pH 值调节是一种简便、快捷的预处理方式^[16-17].

本研究通过调节 pH 值研究剩余污泥与餐厨垃圾混合发酵油脂的积累情况,从而达到提高生物柴油产量的目的.

1 材料与方法

1.1 剩余污泥与餐厨垃圾

试验所用的剩余污泥取自天津市某污水处理厂的二沉池.取泥后,将剩余污泥在 4℃的冰箱中静置 24 h,去掉上清液,留污泥层为试验原材料.所取剩余污泥的性质如表 1 所示.

餐厨垃圾取自天津某高校师生餐厅的剩菜剩饭回收处.取出的餐厨垃圾首先初步筛分,将骨头、塑料等不易分解的大固体物质去除.然后将餐厨垃圾在榨汁机中机械打碎.最后将餐厨垃圾放入 4℃的冰箱中 24 h,进行试验.餐厨垃圾的初始性质如表 2 所示.

1.2 油脂生成生物柴油的成分分析方法

(1)剩余污泥与餐厨垃圾在 4℃冰箱中静置 24 h 后,进行初始特性的测定.取四个 500 mL 锥形瓶,并将剩余污泥与餐厨垃圾按 TS 比 1:1 混合在四个锥形瓶中.

(2)四个锥形瓶编号分别为:#1,#2,#3,#4.将四个发酵液中的 pH 值分别设置为:不调节,4.0, 8.0, 10.0.

(3)将所有装有发酵液的锥形瓶放入恒温震荡箱中,恒温震荡箱的运行条件为:25℃,110 r/min.发酵周期安排为 7 d.每隔 12 h,调节一次 pH 值.取样时间分别为:0,1,3,5,7 d.

(4)对餐厨垃圾预处理后进行同样步骤的试验.超声预处理:在餐厨垃圾经过简单的筛分、机械打碎后,在超声输出功率为 150 W、超声频率 40 kHz 中超声预处理 30 min.高温高压预处理:在餐厨垃圾经过简单的筛分、机械打碎后,在额定工作压力 0.142 MPa、额定工作温度 126℃、输出功率 2 kW 的压力锅中高温高压预处理 30 min.

(5)取样后,提取其中油脂,然后进行生物柴油的转化,生物柴油的成分分析利用气相色谱进行.

(6)生物柴油的最主要成分为脂肪酸甲酯,本试验测定的脂肪酸甲酯利用国标法(GB/T17376—2008/ISO 5509:2000)中的三氟化硼甲醇法进行制备^[18].测定脂肪酸甲酯的成分需要在气相色谱中进行.该部分的测定用到的气相色谱为日本岛津 GC-2014 气象色谱仪,色谱柱为毛细色谱柱 Rtx-5MS(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度和检测器温度分别为 250℃和 280℃,以氮气为载气,分流比为 1:5.柱温的升温程序为:初始温度 100℃,保留时间 1 min;以 15℃/min,升到 170℃,保留时间 2 min;以 1℃/min,升到 210℃,保留时间 10 min;以 5℃/min,升到 230℃,保留时间 10 min.单个样品总分析时间为 71.67 min.

在定性分析中,以 6 种脂肪酸甲酯为测定对象:肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯.在定量分析中,使用外标法,定性分析出每个脂肪酸甲酯的保留时间,再配制不同浓度梯度的混标,进行测定,绘制标准曲线.

1.3 油脂的测定

本试验测定油脂的方法是国标法(GB5009.6—2016)中的酸水解法^[19].该方法简单易行,适用范围是结合态和游离态的油脂,适合本试验中的剩余污泥和餐厨垃圾.其中油脂含量按下式计算,即

表 1 剩余污泥初始特性

指标	W/%	TS/%	VS/%	SCOD/(mg·(g·TS) ⁻¹)	SPS/(mg·(g·TS) ⁻¹)
数值	97~98.5	1.9~2.7	1.1~1.3	2.5~5	0.08~0.65
指标	SPN/(mg·(g·TS) ⁻¹)	TCOD/(mg·(g·TS) ⁻¹)	TPS/(mg·(g·TS) ⁻¹)	TPN/(mg·(g·TS) ⁻¹)	油脂/(g·(100 g) ⁻¹)
数值	2.15~3.5	841~912	81~91	344~451	0.011~0.016

表 2 餐厨垃圾初始特性

指标	W/%	TS/%	VS/%	SCOD/(mg·(g·TS) ⁻¹)	SPS/(mg·(g·TS) ⁻¹)
数值	93~96	4~7	—	589~640	270~327
指标	SPN/(mg·(g·TS) ⁻¹)	TCOD/(mg·(g·TS) ⁻¹)	TPS/(mg·(g·TS) ⁻¹)	TPN/(mg·(g·TS) ⁻¹)	油脂/(g·(100 g) ⁻¹)
数值	48~65.6	934~1 560	308~392	137~152	2.41~3.33

注:W—污泥含水率;TS—总固体浓度;VS—挥发性总固体浓度;SCOD—溶解性化学需氧量;SPS—溶解性碳水化合物;SPN—溶解性蛋白质;TCOD—总化学需氧量;TPS—总碳水化合物;TPN—总蛋白质;油脂的单位为每 100 g 原料中含油脂的 g 数.

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

式中: X 为试样中油脂的含量, $\text{g}/100\text{g}$; m_1 为恒重后接收瓶和油脂的含量, g ; m_0 为接收瓶的质量, g ; m_2 为试样的质量, g ; 100为换算系数。

1.4 其他指标的测定

其余检测指标根据《城市污水水质检验方法标准》^[20]《城市污水处理厂污泥检验方法》^[21]进行测定,如表3所示。

表3 测试指标与方法

测试指标	测试方法
pH	玻璃电极测试方法
TS	烘干称重法
VS	马弗炉灼烧法
TN	碱性过硫酸钾法
COD	密闭回流滴定法
脂肪酶活性	双抗体夹心法
蛋白质(TPN、SPN)	Folin-酚法
碳水化合物	蒽酮法

2 结果与分析

2.1 不同 pH 值下的油脂积累

将剩余污泥与餐厨垃圾按 TS 比 1:1 混合发酵 7 d, 混合后的 C/N 约 260, pH 值分别设置为 4.0, 8.0, 10.0 和不调节。不调节 pH 组中的 pH 值变化范围在 5.5~6.2 之间。

油脂积累量随着发酵时间的变化如图 1 所示。从图 1 可以看出,在酸性条件(pH 值为 4.0 和不调节)下,油脂含量呈先下降后升高且最后下降的趋势。其中, pH 值为 4.0 时油脂积累较高,积累量最高出现在发酵第 5 d, 值为 $1.09\text{ g}/100\text{ g}$, 约为初始值($0.729\text{ g}/100\text{ g}$)的 1.5 倍。不调节 pH 值实验组中,油脂积累变化趋势与 pH 值为 4.0 时相似,但第 7 d 油脂积累量低于初始值。pH 值为 8.0 和 pH 值为 10.0 时的碱性环境中,油脂含量随着反应时间的延长不断下降,在第 7 d 的油脂含量分别为 $0.28\text{ g}/100\text{ g}$ 和 $0.3\text{ g}/100\text{ g}$, 下降率分别为 61.6%和 58.9%。

可见,强酸性条件(pH 值为 4.0)有利于油脂的积累。杨高翔等^[16]也指出在酸性条件下,更有利于油脂的产生。分析原因如下:试验中没有添加溶解氧,基本上处于厌氧环境,油脂类等有机物质的积累基本上经过了水解、产氢产酸和产甲烷三个阶段^[22]。

(1)发酵的前 3 d,由于初期发酵细菌的作用,部

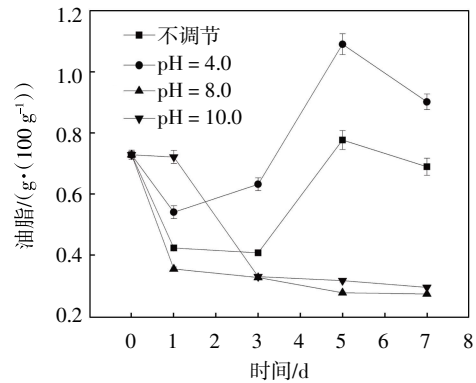
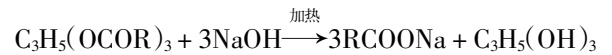


图1 不同 pH 调节下油脂积累的情况

分油脂水解生成脂肪酸等其他有机物质^[23],导致油脂积累量下降。pH 为 4.0 条件下有利于初期发酵,因此该过程时间较短,表现在仅发酵 1 d 内油脂积累量下降。

(2)发酵的 3~5 d,随着发酵时间的延长,促进了长链油脂(一般短链为 6 碳以下,中链为 6~12 碳,长链指 12 碳以上)的生成,但是强碱性条件油脂会发生皂化反应^[24],油脂积累降低,其化学反应式如下



(3)发酵后期(5 d 之后),溶出量开始减少,这可能是由于此时剩余污泥中微生物可以利用的其他有机质的量在减少,油脂被代谢的量增多。

因此在 pH 值为 4.0 的条件下,油脂积累量变化为先下降后升高最后下降,分析脂肪酶的活性,得到了相似的变化趋势。脂肪酶活性随着发酵时间的变化情况如图 2 所示。由图 2 可知在 pH 值为 4.0 环境下,在第 3 d 脂肪酶活性开始升高,在第 5 d 达到峰值,这与油脂的积累量的变化趋势相同,说明脂肪酶活性的升高促进了油脂的增加。由此可见,油脂的积累量与脂肪酶活性有密切的关系。脂肪酶活性升高,油脂积累量也随着提高^[25-26]。

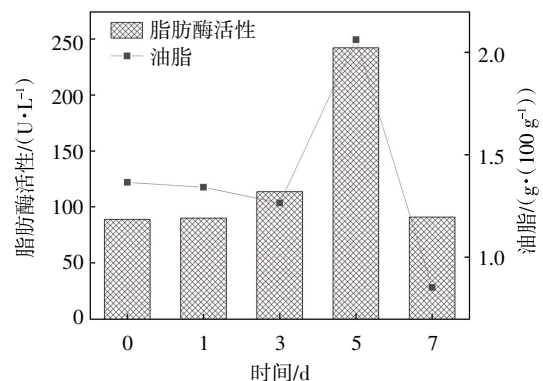


图2 pH 值为 4.0 混合组中油脂与脂肪酶活性的变化

2.2 餐厨垃圾预处理后油脂的变化

不同预处理(超声、高温高压)后的餐厨垃圾与剩余污泥按 TS 比 1:1 混合后调节 pH 值(4.0,8.0,10.0、不调节),对油脂的变化情况进行分析.

经超声预处理后调节 pH 对混合产油脂的影响如图 3 所示.

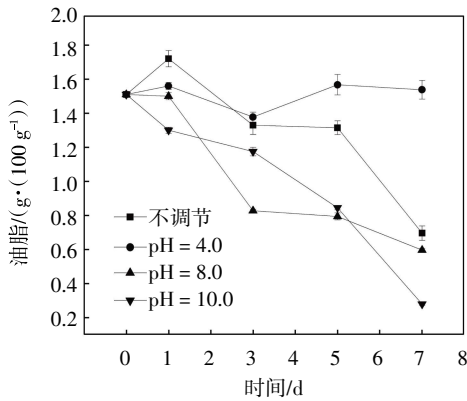


图 3 经超声预处理的不同 pH 混合组中油脂变化情况

由图 3 可知酸性环境比碱性环境有利于油脂的积累,跟未经处理的餐厨垃圾与剩余污泥中 pH 对油脂积累的影响结果一致.油脂积累量的最大值出现在反应前期的不调节 pH 中.总体的油脂积累量呈现下降的趋势,其中不调节 pH 和 pH 为 4.0 的酸性条件下在发酵的第 1 d 油脂含量少幅提高. pH 在 4.0 的条件下油脂积累量表现为先升高后下降,之后再升高又下降的波动之中,但总体波动并不明显,且在发酵的第 7 d 油脂的积累量明显高于其他 pH 组.预处理的餐厨垃圾与剩余污泥混合之后,经 pH 调节,油脂的积累与未经预处理的混合组相比效果较差,这可能是由于超声预处理影响了餐厨垃圾中产油脂微生物的活性,致使后续混合发酵过程油脂积累困难.在这样的条件下,酸性环境尤其是 pH 在 4.0 以下,相较于碱性表现出良好的抗性,因此可以说酸性条件有利于油脂的积累.

经高温高压预处理后调节 pH 对混合产油脂的影响,如图 4 所示.

由图 4 可以看出,油脂积累的最大值仍然出现在不调节 pH 组,为第 3 d 的 2.49 g/100 g. 3 d 之后不调节 pH 的混合组中油脂含量迅速下降,原因可能是随着反应的进行,混合组中溶解性有机质(SCOD、SPN、SPS)已经降到较低的水平,剩余污泥中微生物开始分解油脂进行代谢,从而使油脂量减少.高温高压预处理的餐厨垃圾混合液在 pH 为 4.0 时油脂在第 5 d 达到峰值,在第 7 d 时油脂积累量为 4 组中最高,与超声预处理结果相似.由此可知 pH 值为 4.0 的条件下也有利于高温高压预处理的餐厨垃圾混合液油脂的积累.

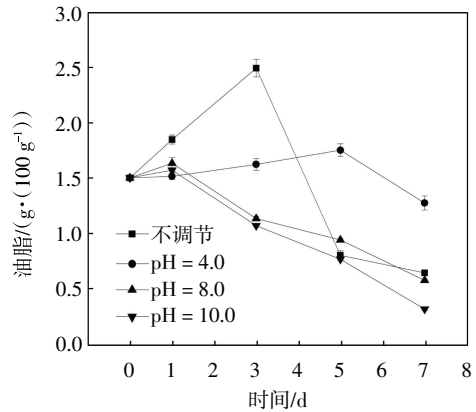


图 4 经高温高压预处理的不同 pH 混合组中油脂变化情况

2.3 生物柴油的成分分析

积累的油脂为生成生物柴油(脂肪酸甲酯,FAMEs)的基本原材料,促进油脂积累是提高生物柴油产量的前提条件.油脂积累结果表明,未预处理餐厨垃圾的混合组在 pH 值为 4.0 时的油脂积累量最高,是初始值的 1.5 倍,该条件下的油脂转化更具有代表性.该部分研究了 pH 值为 4.0 时提取的油脂转化为生物柴油的生成率以及生物柴油的转化潜能.

对 pH 值为 4.0 时的发酵液中提取的油脂进行生物柴油的转化,生物柴油生成率如表 4 所示.

表 4 生物柴油的生成率

培养时间/d	0	1	3	5	7
生物柴油产率/%	72	73	75.9	78.9	56.6

由表 4 可知,生物柴油的生成率随发酵时间的变化呈先升高后降低的趋势.在前 5 d,生物柴油的生成率逐步升高,在第 5 d 达到最大,为 78.9%;在第 7 d 产率最低,仅有 56.6%.可能的原因是在发酵周期末,发酵液中产生了不易转化的油类物质,餐厨垃圾的成分非常复杂且不稳定,在生物酶和微生物的作用下,性质发生的转变不易受控,今后的研究需要着重分析.该结果最高的生物柴油生成率同其他学者^[27]利用传统回流酯化技术制备的生物柴油生成率相近(78%).

在第 5 d,生物柴油产率最高的情况下各脂肪酸甲酯的组分占比情况如表 5 所示.

表 5 生物柴油中脂肪酸甲酯的不同类型占比情况

脂肪酸甲酯	肉豆蔻酸甲酯	棕榈酸甲酯	棕榈油酸甲酯	硬脂酸甲酯	油酸甲酯	亚油酸甲酯
占比/%	0.9	26.1	2.3	8.1	40.2	22.4

从生物柴油生成结果来看,脂肪酸甲酯中占比最大的为油酸甲酯,为 40.2%;最小占比为肉豆蔻酸甲酯

(0.9%)。各脂肪酸甲酯的占比顺序为:油酸甲酯>棕榈酸甲酯>亚油酸甲酯>硬脂酸甲酯>棕榈油酸甲酯>肉豆蔻酸甲酯。石赛南等^[28]制备的生物柴油中脂肪酸甲酯组分占比情况与本试验的结果相似,具体为棕榈酸甲酯 23.63%,亚油酸甲酯 22.01%,油酸甲酯 35.27%,硬脂酸甲酯 10.01%。其中肉豆蔻酸甲酯含量少的原因可能是产该甲酯的油脂仅来自剩余污泥,但是剩余污泥产油脂的量相比餐厨垃圾较低,导致肉豆蔻酸甲酯的产量较低。

3 结 论

剩余污泥与餐厨垃圾混合发酵促进油脂积累,pH值为4.0条件下的油脂积累效果最佳,其最大积累量为1.09 g/100 g,是初始值的1.5倍。经超声波或高温高压预处理的餐厨垃圾和剩余污泥混合液在酸性条件下也表现出良好的油脂积累效果,在pH值为4.0条件下,第7天的油脂积累量均最高。

脂肪酶活性影响着油脂的转化与积累,油脂积累随脂肪酶活性的升高而升高。从pH值为4.0的混合液中提取油脂并将其生成生物柴油,在第5 d达到最高生成率(78.9%),其中油酸甲酯占比最大,值为40.2%。

参考文献:

- [1] 生态环境部. 2018年度《水污染防治行动计划》重点任务实施情况[EB/OL]. (2019-07-23)[2020-09-03]. http://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk15/201907/t20190723_712133.html.
- [2] 国家统计局. 2020中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2021.
- [3] 邓俊. 餐厨垃圾无害化处理与资源化利用现状及发展趋势[J]. 环境工程技术学报,2019,9(6): 637-642.
- [4] ZENG Q, TANG N, CHEN H, et al. Application research of municipal sludge treatment and disposal technology[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 567(1): 12-23.
- [5] 韩平. 餐厨垃圾的危害及综合治理对策[J]. 科技展望, 2016, 26(22): 22-23.
- [6] LI Y, PARK S Y, ZHU J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(1): 821-826.
- [7] 李彤,王勇,李迎新,等. 餐厨垃圾与市政污泥协同厌氧制氢影响因素研究[J]. 太阳能学报, 2019, 40(8): 2135-2142.
- [8] 赵宋敏,李定龙,戴肖云,等. 温度对厨余垃圾厌氧发酵产酸的影响[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(3): 44-47.
- [9] REVELLAME E, HERNANDEZ R, FRENCH W, et al. Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(5): 614-620.
- [10] KECH C, GALLOY A, FRIPPIAT C, et al. Optimization of direct liquid-liquid extraction of lipids from wet urban sewage sludge for biodiesel production[J]. Fuel, 2018, 212: 132-139.
- [11] 张洁,王怡,张颖. 脱水初沉污泥异位异相催化制取生物柴油的试验研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(21): 35-39.
- [12] PRIYADARSHI D, PAUL K K. Single phase blend: an advanced microwave process for improved quality lowcost biodiesel production from kitchen food waste[J]. Biochemical Engineering Journal, 2018, 137: 273-283.
- [13] 吴朝阳. 剩余污泥生物增脂与污泥减量试验研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
- [14] ANTÔNIO D N F J, JORGE W, CLAUDIA E, et al. Effect of organic loading rate on hydrogen production from sugarcane vinasse in thermophilic acidogenic packed bed reactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(30): 16852-16862.
- [15] ALI R, SARAVIA F, HILLE R A, et al. Propionic acid production from food waste in batch reactors: effect of pH, types of inoculum, and thermal pre-treatment[J]. Bioresource Technology, 2021, 319: 124-166.
- [16] 杨高翔,陈锐,沈子恒,等. 剩余污泥微生物发酵合成微生物油脂制备生物柴油技术研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(8): 2918-2924.
- [17] 孙士权,刘青芝,王云波,等. 餐厨垃圾发酵产微生物油脂的原液预处理[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2016, 13(1): 99-104.
- [18] 动植物油脂 脂肪酸甲酯制备:GB/T 17376—2008[S].
- [19] 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定:GB 5009.6—2016[S].
- [20] 城市污水水质检验方法标准:CJ/T 51—2004[S].
- [21] 城市污水处理厂污泥检验方法:CJ/T 221—2005[S].
- [22] 金秋燕. 有机固体废物对污水污泥厌氧消化的影响研究[D]. 青岛:青岛理工大学, 2016.
- [23] 刘晓玲. 城市污泥厌氧发酵产酸条件优化及其机理研究[D]. 无锡:江南大学, 2008.
- [24] 范凯,闫星畅,田娜,等. 基于厨余油脂的皂化反应的实验研究[J]. 辽宁化工, 2019, 48(1): 30-32.
- [25] 孙晓璐,孙玉梅,陈莉,等. 不同酵母菌发酵产油脂及脂肪酶的研究[J]. 粮油加工, 2007(8): 80-82.
- [26] 黄甫. 酶促油脂水解-酯化两步法合成生物柴油的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2012.
- [27] 刘朋,蒋剑春,陈水根,等. 高酸值废弃油脂制备生物柴油的预酯化[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 3015-3018.
- [28] 石赛南,金邻豫,裴瑞敏,等. 生物柴油中脂肪酸甲酯的成分分析[J]. 化学研究, 2016, 27(1): 85-87.