

预水解时间对蔬菜类废物机械破碎能耗的影响

邵立明^{1,2}, 彭伟¹, 邱伟坚¹, 何品晶^{1,2*}

(1. 同济大学固体废物处理与资源化研究所, 上海 200092; 2. 住房和城乡建设部村镇建设司农村生活垃圾处理技术研究与培训中心, 上海 200092)

摘要:为降低蔬菜类废物机械破碎能耗, 采用泔水浸泡工艺对其进行预处理。在初始 pH=8.12 的条件下, 分别设置预水解时间为 1、2、4 h 和 8 h 共 4 个预处理工况, 采用隔栅刀和万能试验机评价经预处理后蔬菜类废物的机械破碎能耗。结果表明, 预水解时间 1、2、4 h 和 8 h 工况下蔬菜类废物单位能耗相比未经预水解的蔬菜类废物(破碎能耗 $0.322 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿基)分别提高 12.12%、下降 19.56%、下降 22.67% 和下降 20.19%。随着预水解时间的增加, 水解液的 pH 从初始 8.12 下降至 7.31(8 h 后); 总有机碳从初始 $984 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 2 h 的 $1009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后再下降至 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (8 h 后)。生物质组成分析表明, 破碎能耗的降低主要是由于浸泡过程中纤维类有机物因吸胀作用吸水导致植物组织强度下降所致。

关键词:蔬菜类废物; 预处理; 水解时间; 机械破碎; 能耗

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)03-0608-05 doi:10.11654/jaes.2014.03.030

Effect of Pre-hydrolysis Time on Energy Consumption during Mechanical Size Reduction of Vegetable Wastes

SHAO Li-ming^{1,2}, PENG Wei¹, QIU Wei-jian¹, HE Pin-jing^{1,2*}

(1. Institute of Waste Treatment and Reclamation, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Centre for the Technology Research and Training on Household Waste in Small Towns & Rural Area, Ministry of Housing and Urban-Rural Development of P.R. China (MOHURD), Shanghai 200092, China)

Abstract: Mechanical size reduction could improve anaerobic digestion efficiency of vegetable wastes, but might increase energy consumption. An experiment was designed to examine energy consumption of mechanical size-reduction of vegetable wastes after pre-hydrolysis by steeping the wastes in swill (initial pH=8) for different times (1 h, 2 h, 4 h, 8 h). A knife grid size reduction device and a universal test machine were used to measure the energy consumption during size reduction of the pretreated vegetable wastes. After pre-hydrolysis for 1 h, 2 h, 4 h and 8 h, the maximum load of size reduction of vegetable wastes decreased by 0.07%, 4.85%, 16.28%, 12.55%, and the mass-based energy consumption reduced by -12.12%, 19.56%, 22.67% and 20.19%, respectively, as compared to the untreated control. There were no significant differences in the mass-based energy consumption and the maximum load of vegetable wastes between 4 h and 8 h of pre-hydrolysis, suggesting that it is unnecessary or uneconomical to extend pre-hydrolysis time over 4 h. The total contents of cellulose, hemicellulose and lignin in the wastes decreased by 10.99%, 11.88%, 23.61% at 1 h, 4 h and 8 h of pre-hydrolysis, respectively, with cellulose decreasing most. The hydrolysate pH decreased from 8.12 at the control to 7.31 at the 8 h pre-hydrolysis; TOC slightly increased from initial $984 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $1009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during the first two hours of pre-hydrolysis, and then decreased to $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ at 8 h pre-hydrolysis. Component analysis showed that reduced energy consumption by pre-hydrolysis mainly resulted from weakened structural strength of plant tissues by imbibed water.

Keywords: vegetable waste, pretreatment, pre-hydrolysis time, mechanical size reduction, energy consumption

收稿日期: 2013-10-18

基金项目: 国家 973 重点基础研究发展计划课题(2012CB719801); 国家自然科学基金项目(21177096; 51178327); 上海市科技创新行动计划项目子课题(12231202003)

作者简介: 邵立明(1962—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为固体废物处理与资源化。

* 通信作者: 何品晶 E-mail: solidwaste@tongji.edu.cn

采用厌氧消化技术处理蔬菜类废物等废弃生物质可以将废物转化为生物质能源^[1-2]。生物质原料经过机械破碎后可以减小粒径,提高流动性、增加比表面积和容积密度,降低传质传热过程的阻力,从而有利于提高厌氧消化的效率^[3]。但是,机械破碎过程的能耗较高^[4]。例如纤维素类生物质粒径减小过程的能耗约占其生物制乙醇过程整体能耗的三分之一^[5];文献报道的用锤式粉碎机处理生物质,根据生物质类别和破碎粒度要求的不同,能耗在 21.6~79.2 J·g⁻¹ 范围^[6]。

物化预处理可以降低机械破碎能耗。Rodrigo 等^[7]使用湿磨和臭氧处理组合方式破碎甘蔗渣和稻草,结果表明组合处理比单独用湿磨处理可节省 54.7% 的能耗;Zhu 等^[8]将黑松木屑分别用热水、稀酸、亚硫酸盐和亚硫酸氢钠进行预处理,随后用盘磨机进行破碎,结果表明这些化学预处理方式能降低 20%~80% 能耗。

目前,用于降低生物质破碎能耗的预处理手段多为酸碱等化学方式,采用生物预水解处理(基于微生物及其酶的作用)以降低生物质破碎能耗的研究鲜见报道。

本实验以我国特征性的蔬菜类废物为实验对象,在泔水环境中浸泡对其进行预水解处理。探讨了不同预水解时间对蔬菜废物破碎能耗的影响,以期优化预处理工艺条件。此外,通过测定蔬菜类废物预水解前后的含水率、纤维素含量和破碎能耗等指标,探讨了预水解降低蔬菜类废物破碎能耗的作用机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用蔬菜类废物取自上海某副食品市场,主要组分(重量比 90% 以上)为叶菜类的青菜、白菜、卷心菜和芹菜,它们的湿重比为 1:1:1:1。其物理化学性质见表 1。

表 1 蔬菜类废物的物化性质	
Table 1 Physiochemical characteristics of vegetable wastes	
指标	蔬菜废物
含固率(TS)/%	6.97
挥发性固体(VS)/%TS	91.8
C/%TS	36.4
N/%TS	3.01
纤维素/%TS	12.7
半纤维素/%TS	15.6
木质素/%TS	7.51

根据何晶晶等^[9]的研究结果,有机酸浸泡可以有效浸提出生物质物料中的半纤维素。此外,泔水中含有相当量的挥发性脂肪酸(VFAs)、发酵微生物和水解酶。因此,采用泔水作为生物预水解的浸泡缓冲液。本实验的泔水取自某大学食堂,经 0.45 μm 混合纤维素酯滤纸过滤后,滤液用于预水解实验,泔水滤液的性质见表 2。

表 2 泔水滤液的性质	
Table 2 Characteristics of food waste filtrates	
指标	泔水滤液
pH	5.33
总有机碳/mg·L ⁻¹	958
总氮/mg·L ⁻¹	395
氨氮/mg·L ⁻¹	172

1.2 实验方法

为了使预水解反应充分进行,本实验采用了液固比 3:1;称取 500 g 蔬菜类废物(湿基),置于 2 L 聚乙烯塑料瓶,加入 1.5 L 已用 3 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液调节 pH 至 8.12 的泔水滤液。由于中性和偏碱性条件下水解酶的酶活力远高于酸性条件^[10],故将泔水滤液 pH 设定在约等于 8。设置翻转摇床的翻转频率为 20 r·min⁻¹,将 2 L 聚乙烯塑料瓶固定在翻转摇床上,使蔬菜类废物分别预水解 1、2、4 h 和 8 h。

预水解过程中,每小时关闭翻转摇床,卸下 2 L 聚乙烯塑料瓶,用移液管取出 10 mL 水解液样品。每小时测定水解液的 pH、总有机碳(TOC)和挥发性脂肪酸(VFAs)的变化,并测定蔬菜废物固相纤维素、半纤维素和木质素的变化。

预水解结束后,将蔬菜类废物置于筛孔为 10 mm 的筛上以沥干其表面自由水,再称量预水解后蔬菜类废物的质量,比较其预水解前后含水率的变化;将沥干后的蔬菜类废物置于隔栅刀中,再将隔栅刀连接至电子万能试验机,进行机械破碎能耗实验;收集机械破碎后的蔬菜类废物,测定其固相纤维素、半纤维素、木质素等生物化学指标的变化。

1.3 测定方法

pH 采用数字 pH 仪(pHS-2F,上海精密科学仪器有限公司)测定;TOC 采用 TN/TC multi N/C 3000 Analyzer(Analytik JenaAG, Germany)测定;VFAs 采用高效液相色谱(LC-20AD, Shimadzu, Japan)测定;氨氮采用蒸馏滴定法测定^[11]。C 和 N 元素采用 CHNS Determinator(varioEL, Germany)仪器法分析;纤维素/半

纤维素/木质素含量依据中性洗涤纤维(NDF)、酸性洗涤纤维(ADF)和灰分的测定方法^[12]。含水率由 70 ℃ 烘箱烘 48 h 后测得。

采用隔栅刀套箱和万能试验机测定机械破碎能耗。隔栅刀套箱为参考了 Igathinathane 等^[13]后自行设计的装置(图 1)。本实验设定刀片间距 20 mm(图 1c), 试验时套箱接于刀架(图 1b)之上, 套箱内放入样品后盖上, 连接活塞板(图 1a)连接柱的凹陷与万能试验机的撞锤。万能试验机为长春试验机研究所的 CSS-200 型, 使用 TESTEXPERT·NET 作为程序控制及数据处理软件, 横梁下降速度设定为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。蔬菜类废物机械破碎的过程由 TESTEXPERT·NET 软件记录得到的载荷-位移曲线。由外力对物体所做的功定义为力与位移的内积, 如式 1 所示。

$$W = F \times s \quad (1)$$

式中: W 为过程中对物体做的功, J; F 为过程中物体所受的力, N; s 为物体在力的方向上移动的距离, m。

利用万能试验机得到的载荷-位移曲线, 该曲线下的面积即为废物剪切破碎过程消耗的能量^[13]。

2 结果与讨论

2.1 预水解时间对水解液性质的影响

图 2 显示了不同预水解时间下, 水解液的 VFAs、TOC 和 pH 变化。由图 2 可知, 在前两个小时水解后, pH 从 8.12 下降到 7.85; 与此同时, 乙酸浓度上升 8.0%。这是由于泔水滤液本身所含的溶解性有机物和部分蔬菜类废物溶出物水解酸化产生了有机酸造成的 pH 下降。尽管发生了易降解有机物的水解酸化, 在此阶段 TOC 变化并不明显, 这是由于该阶段的

TOC 主要发生了形态上的转化, 如葡萄糖分子转化为乙酸分子, 而有机碳总量变化很小。2 h 水解后, TOC 和 VFAs 中的乙酸浓度均呈下降趋势, 这是因为水解液中微生物利用残留的氧气降解有机酸提供能源和利用有机酸做碳源合成自身细胞, 从而导致水解液 TOC 逐渐降低。尽管 TOC 和 VFAs 中乙酸浓度有所下降, 但 pH 变化不大(从 7.85 到 7.31), 这是由于泔水滤液本身具有较好的 pH 缓冲能力。

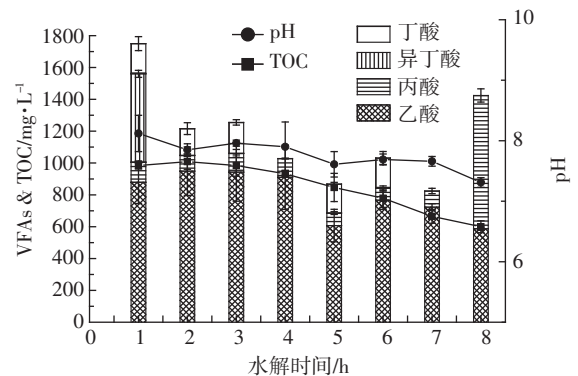


图 2 不同水解时间后水解液的 VFAs、TOC 及 pH

Figure 2 Dynamics of volatile fatty acids (VFAs), total organic C (TOC) and pH of filtrates after different hydrolysis times

2.2 预水解时间对破碎能耗的影响

蔬菜类废物经过不同时间的预水解后, 进行万能试验机破碎实验, 可以测得不同预水解时间条件下蔬菜类废物的破碎能耗。预水解前后蔬菜类废物机械破碎过程的载荷-位移曲线如图 3 所示。可见, 未水解和预水解 1 h 后蔬菜类废物的机械破碎过程相近。但是, 随着水解时间的增加, 最大载荷呈下降的趋势, 水

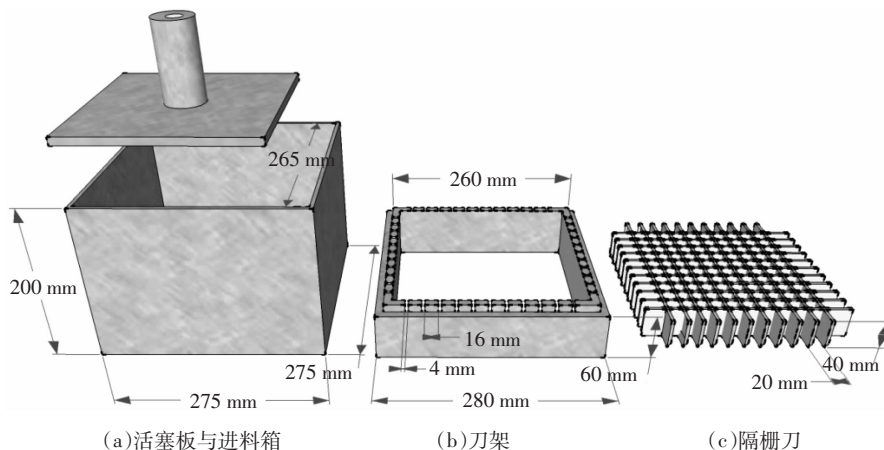


图 1 隔栅刀套箱分解图

Figure 1 Components of linear knife grid model cutting device

解 1、2、4 h 和 8 h 的最大载荷分别为 13.38、12.74、11.21 kN 和 11.71 kN(表 3)。蔬菜类废物经水解处理后的破碎能耗与其最大载荷的变化趋势类似。对于未经预水解处理的样品(最大载荷 13.39 kN,破碎能耗 $0.322 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿基),4 h 和 8 h 水解条件下最大载荷分别下降 16.28%和 12.55%,破碎能耗分别下降 22.67%和 20.19%。4 h 和 8 h 水解条件的最大载荷相近,由此可知在经一定预水解时间后再延长预水解时间并不能降低最大载荷。

文献中还未见利用隔栅刀和万能试验机测试蔬菜类废物破碎能耗的报道。Igathinathan 等^[13]利用隔栅刀破碎含水率分别为 51.5%和 9.0%柳枝稷,最终物料粒径大小为 25.4 mm,其破碎能耗分别为 $29.16 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 干基和 $25.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 干基。Luo 等^[14]利用剪切破碎机破碎厨余废物和树叶,它们的破碎能耗分别为 $7.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 干基和 $4.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 干基。本实验中的蔬菜类物料的剪切破碎能耗在 $3.78 \sim 5.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 干基或 $0.249 \sim 0.355 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿基,与树叶的破碎能耗相近,这主要是由于本实验中使用的蔬菜类废物与树叶的性质相类似,而物料的组成和性质很大程度上决定了其破碎能耗。

2.3 预水解对含水率和纤维素含量的影响

本实验蔬菜类废物经预水解 1、2、4 h 和 8 h 后,其含水率分别为 93.15%、93.29%、93.41%和 93.73%,

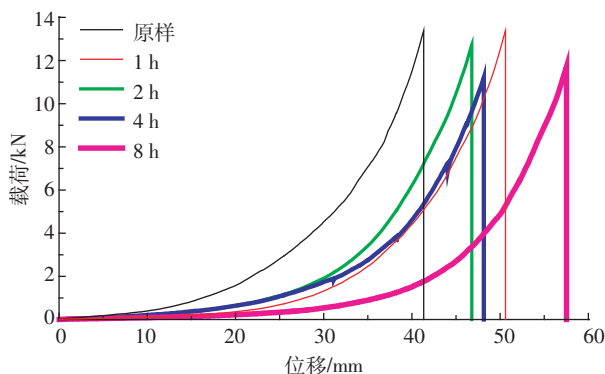


图 3 不同水解时间后蔬菜类废物的载荷-位移曲线

Figure 3 Load-displacement characteristics of vegetable wastes after different pre-hydrolysis times

表 3 不同预水解时间蔬菜类废物破碎的最大载荷和能耗

Table 3 Maximum load and size-reduction energy consumption of vegetable wastes after different pre-hydrolysis times

项目	0	1 h	2 h	4 h	8 h
最大载荷/kN	13.39	13.38	12.74	11.21	11.71
破碎能耗/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿基	0.322	0.355	0.259	0.249	0.257
破碎能耗/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 干基	4.62	5.18	3.86	3.78	4.10

较其初始含水率分别提高了 1.67%、1.82%、1.95%和 2.30%。本实验中,蔬菜类废物处于较高电解质浓度的水解液中,渗透作用较弱,吸水的主要方式应为吸胀作用。蔬菜类废物由于吸胀作用吸收水分,使其含水率提高。

实验中蔬菜类废物的木质素、纤维素和半纤维素含量随水解时间的变化如图 4 所示。这 3 类物质在初始蔬菜类废物中的总含量为 28.21%TS,经过水解 1、2、4 h 和 8 h 后,它们占处理后蔬菜类废物的比例分别为 25.11%TS、28.07%TS、24.86%TS 和 21.55%TS。除了 2 h 水解处理工况的纤维素类物质含量无明显下降以外,其他工况纤维素类物质含量明显下降,而且随着水解时间的增加,下降得越明显。其中,水解 1、4 h 和 8 h 条件下蔬菜类废物的纤维素类物质含量相对初始蔬菜类废物的纤维素类物质含量分别下降 10.99%、11.88%和 23.61%。由图 4 可看出,纤维素类物质总含量的下降主要是由于纤维素含量的下降造成的。

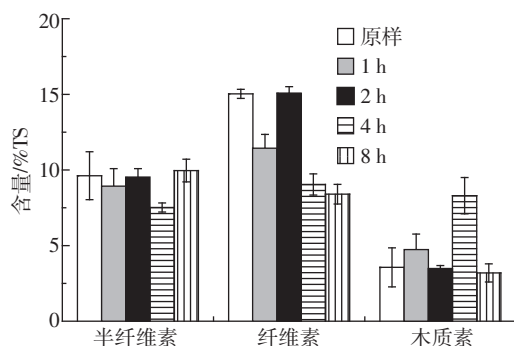


图 4 不同水解时间后蔬菜类废物的半纤维素、纤维素和木质素含量

Figure 4 Hemicellulose, cellulose and lignin of vegetable wastes after different pre-hydrolysis times

2.4 影响破碎能耗因素分析

生物质的破碎能耗与其物理性质(根茎的直径、密度和含水率等)密切相关,物料的初始含水率是其机械破碎性能的一个重要参数。本实验的蔬菜类废物其初始含水率为 91.62%,经过预水解处理后含水率提高 1.67%~2.30%,但蔬菜类废物的单位能耗最大下降了 22.67%。这主要是因为植物含水率的增加能够降低其抗压和抗剪切强度,从而降低机械破碎过程的能耗。研究发现,含水量增加可使木材强度降低,这主要是由于单位体积内纤维素和木质素分子的数目减少,使得细胞壁中的木纤维之间联结力减弱,细胞壁软化^[15]。

本实验中, 预水解处理 2、4 h 和 8 h 后的蔬菜类废物含水率与单位破碎能耗差异不大(表 3)。这可能是由于纤维饱和点的存在, 当含水率高于纤维饱和点时, 自由水含量增加, 其强度值不再减小^[16]。因此, 从含水率的角度延长预水解时间并不能显著降低能耗。

3 结论

为了降低蔬菜类废物机械破碎过程的能耗, 采用泔水浸泡方式对其预处理, 研究了预水解时间对蔬菜类废物破碎能耗的影响。研究结果表明, 经预水解处理后, 蔬菜类废物的含水率增加 1.67%~2.30%, 纤维素含量最大下降 23.61%, 造成其抗压和抗剪切强度的下降。预水解 1、2、4 h 和 8 h 工况下, 蔬菜类废物单位破碎能耗分别提高 12.12%、下降 19.56%、下降 22.67%和下降 20.19%。由于纤维饱和点的存在, 在预水解处理 4 小时后, 蔬菜类废物的机械破碎能耗进一步下降幅度很小。

参考文献:

- [1] Bouallagui H, Lahdheb H, Ben Romdan E, et al. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(5): 1844-1849.
- [2] Shen F, Yuan H, Pang Y, et al. Performances of anaerobic co-digestion of fruit & vegetable waste (FVW) and food waste (FW): Single-phase vs. two-phase[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 144: 80-85.
- [3] Schell D J, Harwood C. Milling of lignocellulosic biomass: Results of pilot-scale testing[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1994, 45-46(1): 159-168.
- [4] Hendriks A T, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 10-18.
- [5] Aden A, Ruth M, Ibsen K, et al. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and enzymatic hydrolysis for corn stover[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory USA, 2002: 1-88.
- [6] Fitzgerald G C, Themelis N J. Technical and economic impacts of pre-shredding the MSW feed to moving grate WTE boilers [C]. Proceedings of the 17th Annual North American Waste-to-Energy Conference, May 18-20, 2009, Virginia, USA: ASME: 1-7.
- [7] Barros R d R O d, Paredes R d S, Endo T, et al. Association of wet disk milling and ozonolysis as pretreatment for enzymatic saccharification of sugarcane bagasse and straw[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 288-294.
- [8] Zhu W, Zhu J Y, Gleisner R, et al. On energy consumption for size-reduction and yields from subsequent enzymatic saccharification of pre-treated lodgepole pine[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 2782-2792.
- [9] 何晶晶, 方文娟, 吕凡, 等. 乙酸常温预处理对木质纤维素厌氧消化的影响[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(12): 1116-1121.
HE Pin-jing, FANG Wen-juan, LU Fan, et al. Impact of acetic acid pretreatment at normal temperature on the anaerobic digestion of lignocelluloses[J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(12): 1116-1121.
- [10] He P J, Lu F, Shao L M, et al. Enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic waste[J]. *Biotechnology and bioengineering*, 2006, 93(6): 1145-1151.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
Ministry of Environmental Protection of China. Water and wastewater monitoring analysis method[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [12] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. *粮食与饲料工业*, 2005, 8: 40-41.
XIONG Su-min, ZUO Xiu-feng, ZHU Yong-yi. Determination of cellulose, hemicellulose and lignin in rice hull[J]. *Cereal & Feed Industry*, 2005, 8: 40-41.
- [13] Igathinathane C, Womac A R, Sokhansanj S, et al. Knife grid size reduction to pre-process packed beds of high- and low-moisture switchgrass[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(7): 2254-2264.
- [14] Luo S, Yang X, Tao X, et al. Research on the optimization of a novel municipal solid waste shredder[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2013, 5(1): 1-8.
- [15] 《木材学》编写组. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1997.
Wood Science Editing Group. Wood science[M]. Beijing: China Forestry Press, 1997.
- [16] Almeida G, Hernández R E. Changes in physical properties of tropical and temperate hardwoods below and above the fiber saturation point[J]. *Wood Science and Technology*, 2006, 40(7): 599-613.