

餐厨垃圾水解酸化液活化磷矿粉研究

刘承昊, 王德汉, 林云琴, 李俊飞, 项钱彬, 刘 婷

(华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要:采用室内培养方法,通过选取餐厨垃圾在2种不同pH发酵条件下的水解酸化液,研究了其对低品位磷矿粉的活化情况.结果表明,控制pH为6.5与pH不控制发酵条件下的餐厨垃圾水解酸化液相比,前者对磷矿粉的活化能力较强;活化效果随水解液用量的增加而降低, $m_{\text{水解液}}/m_{\text{磷矿粉}}$ 为1:10时,活化效果最好,水溶性磷质量比较培养前提高743%.X衍射试验结果表明,水解液与磷矿粉作用后,磷矿粉X衍射图谱有较大变化,表现为某些峰的缺失和峰强度的变化.

关键词:餐厨垃圾;水解酸化液;活化磷矿粉

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2008)02-0016-05

Research on Hydrolysate of Food Waste to Activate Phosphate Rock

LIU Cheng-hao, WANG De-han, LIN Yun-qin, LI Jun-fei, XIANG Qin-bin, LIU Ting

(College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The release of phosphorus from phosphate rock was studied by using two kinds of hydrolysate in the different pH of anaerobic digestion. The results showed that, the hydrolysate with pH 6.5 was much more efficiency than that with other pH; the efficiency of P release from phosphate became small when increasing the quantity of the hydrolysate. When the proportion of $m_{\text{hydrolysate}}$ and $m_{\text{phosphate}}$ was 1:10, the active efficiency of phosphate rock was the best, and water-solubility phosphorous could increase 743%. X ray diffraction characteristic was different after incubation and their crystal structure changed greatly.

Key words: food waste; anaerobic hydrolysate; active phosphate rock

我国磷矿总资源虽然储量大,但以中低品位磷矿为主,作为磷肥直接施用效果不理想.传统的磷肥生产方法是用磷矿粉与硫酸或磷酸反应生成过磷酸钙的方式进行的,这种生产方式对环境及生产者具有一定的危害性.随着农业对磷肥需求量的逐年提高,研究中低品位磷矿粉的有效利用技术是非常必要的.目前所采用的方法主要包括磷矿粉与土壤改良剂混合使用、局部磷矿粉与硫酸或磷酸的酸化反应以及采用某些微生物处理的方法等.大量试验表明,有机酸可通过溶解、络(螯)合等作用对难溶性磷酸盐具有一定的释磷效果,从而提高磷的有效

性^[1-3];土壤中溶磷菌的溶磷作用与其代谢产生的低分子量有机酸有直接关系^[4].餐厨垃圾厌氧水解酸化产生大量有机酸类物质,主要包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和己酸等,大部分甲烷气体都是由有机酸进一步分解而形成的^[5].餐厨垃圾水解液含有大量的有机酸,有丰富的氮、磷、钾等营养元素,其在农业上的应用潜力巨大.本文选取餐厨垃圾在不同pH发酵条件下的水解酸化液,研究了其对低品位磷矿粉的活化作用,为提高磷矿的有效性提供一条新的技术途径,同时也有效解决了餐厨垃圾水解酸化液的处理问题.

收稿日期:2007-06-25

作者简介:刘承昊(1982—),男,硕士研究生;通讯作者:王德汉(1965—),男,教授,E-mail:dehanwang@scau.edu.cn

基金项目:广东省自然科学基金(06025856)

1 材料与方法

1.1 材料

水解酸化液(LW):为餐厨垃圾厌氧水解酸化段

产物,取 250 g 餐厨垃圾和接种污泥 150 g,混匀装入 500 mL 圆底烧瓶中,置于 35 ℃ 恒温水浴锅中;分别在控制 pH 为 6.5 及不调节 pH 条件下进行水解酸化,水解液具体性质见表 1.

表 1 水解酸化液基本性质
Tab. 1 Characteristics of the hydrolysate

水解液 hydrolysate	pH	$C_{\text{有机酸organic acid}}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$		$w_{\text{水溶性磷water-solubility P}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
		游离态 dissociative	总的 total	
LW1	6.65	...	553.2	56.3
LW2	3.72	234.0	267.1	89.1

磷矿粉:pH8.9, $w_{\text{全磷}}=26.3\%$ (P_2O_5),水溶性磷 $34.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,磨细过 80 目筛.

1.2 方法

水解酸化液用量设 4 个水平:20、40、60、80 g,磷矿粉用量均为 200 g,将水解液 1(LW1)的 4 个处理按以上用量依次记为 S11、S12、S13、S14;水解液 2(LW2)的 4 个处理依次记为 T11、T12、T13、T14,共计 8 个处理.

试验在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中进行. 磷矿粉与水解酸化液混合均匀后,装入 250 mL 磨口玻璃瓶中,盖紧瓶塞,恒温厌氧培养. 分别于第 0、3、7、11、16、30 d 取样,每次取样 5 g,风干,测定水溶性磷及 pH. 水溶性磷测定:称取 1 g 样品(过 100 目筛)于 250 mL 塑料瓶中,加 100 mL 蒸馏水;在恒温振荡机上振荡 15 min(振速 $150 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$),无磷滤纸干过滤,钼锑抗比色法测定滤液中磷含量,3 次重复^[6]. pH 采用 pH S-25 型精密 pH 计测定^[7].

对培养前后样品进行 X 射线衍射分析:选取活化效果较明显的 S11 处理,从结构上定性分析活化机理. 将磷矿粉磨细过 300 目筛,用 X 射线粉末衍射仪测定 XRD 谱及 d . 试验条件为:电压 40 kV,电流 30 mA,封闭式铜靶射线源,石墨单晶干涉器,扫描速

度 $10^\circ/\text{min}$,扫描角度: $2 \sim 70^\circ$.

2 结果与分析

2.1 水解酸化液对磷矿粉的活化效应

2.1.1 LW1 对磷矿粉的活化效应 图 1 显示了 LW1 与磷矿粉培养过程中水溶性磷的变化曲线. 可以看出,水解酸化液用量不同,水溶性磷含量表现出不同的变化趋势. 低用量处理 S11 和 S12 的水溶性磷含量不断提高,培养 30 d 后,水溶性磷质量分数分别由培养前的 29.02 和 $43.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 提高到培养后的 244.59 和 $196.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,分别提高了 743% 和 355%,表明低用量处理对磷矿粉具有较强的活化作用. 用量较高的 S13 和 S14 处理水溶性磷含量则呈现出下降-上升-下降的趋势. 培养初期,水溶性磷含量有所下降,主要是由于水解液用量增大后,其所含的有效磷也增多,而磷矿粉对这部分磷可能具有一定的吸附作用,从而导致了总水溶性磷的下降;随着有机酸对磷矿粉活化作用的增强,水溶性磷开始缓慢增加,其最大值出现在 11 d,两处理分别较培养前提高了 56% 和 48%;之后又缓慢下降并逐渐趋于稳定,培养 30 d 后水溶性磷只有小幅度提高,活化效果不明显.

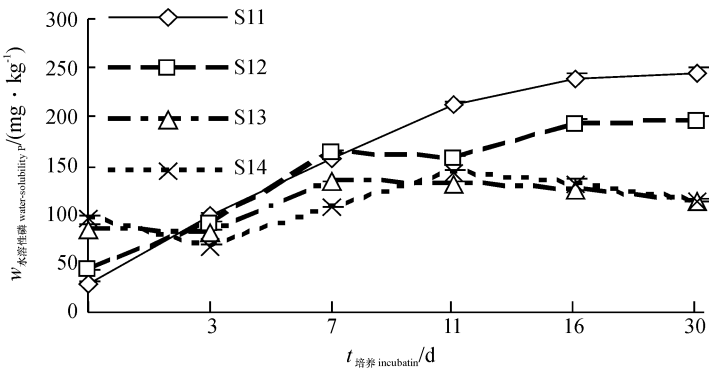


图 1 LW1 与磷矿粉培养过程中水溶性磷变化趋势

Fig. 1 Variation of the water-solubility P during the incubation of LW1 and phosphate rock

2.1.2 LW2 对磷矿粉的活化效应 LW2 与磷矿粉培养过程中水溶性磷含量变化规律见图 2。各处理变化趋势同 LW1 各处理基本一致。T11 处理水溶性磷质量分数不断提高,到 16 d 时基本趋于稳定,培养结束时达到 $154.96\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,较培养前提高了 184%。T12 处理在培养前期水溶性磷增长缓慢,至 11 d 时迅速提高,水溶性磷质量分数达到最高值 $149.75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,16 d 后开始下降,培养结束时水

溶性磷质量分数为 $127.28\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,较培养初期提高了 108%。T13、T14 处理与 S13、S14 处理水溶性磷质量分数呈现出相同的变化趋势,都是下降-上升-下降。培养前 7 d,水溶性磷有明显的下降;之后开始不断升高,到 16 d 时分别达到最高值 112.64 和 $120.88\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,较培养前分别提高了 67% 和 60%;此后又开始下降,培养 30 d 后,水溶性磷只有小幅度的提高。

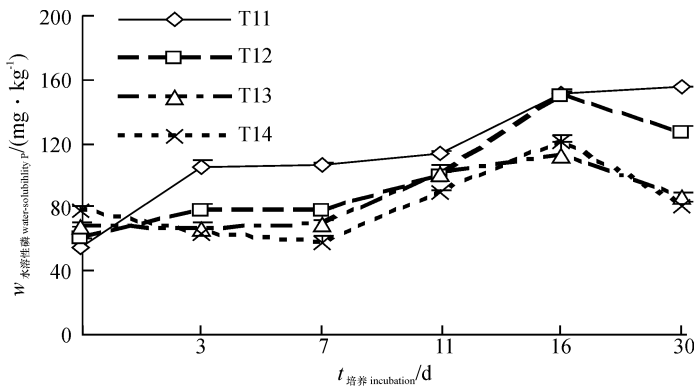


图2 LW2 与磷矿粉培养过程中水溶性磷变化趋势

Fig. 2 Variation of the water-solubility P during the incubation of LW2 and phosphate rock

2.2 水解酸化液活化磷矿粉培养前后 pH 的变化

由表 2 可知,由于水解酸化液的加入,磷矿粉的 pH 均有不同程度的下降。培养一段时间后,各处理 pH 都有所上升,但上升幅度都不大,基本不超过 0.6。说明磷矿粉中的成分与有机酸发生了化学反应,消耗了有机酸中的氢离子,提高了混合物的 pH。另外,各处理 pH 的变化无明显规律,表明有机酸对磷矿粉的活化能力与 pH 没有显著相关性,王光华等^[4]也得出相似的结论。

表 2 培养前后 pH 变化情况¹⁾

Tab. 2 pH changes during incubation

处理	第 0 d	第 30 d	pH 变化量
treatment	the beginning	the 30 th d	changes of pH
S11	7.91 ± 0.07	8.52 ± 0.02	0.61 ± 0.05a
S12	7.76 ± 0.06	8.04 ± 0.00	0.28 ± 0.06b
S13	7.45 ± 0.01	7.68 ± 0.07	0.23 ± 0.08b
S14	7.31 ± 0.06	7.66 ± 0.04	0.35 ± 0.02b
T11	7.90 ± 0.01	7.91 ± 0.01	0.01 ± 0.00b
T12	7.34 ± 0.00	7.74 ± 0.02	0.40 ± 0.02a
T13	7.26 ± 0.01	7.56 ± 0.03	0.30 ± 0.02ab
T14	7.16 ± 0.11	7.34 ± 0.04	0.18 ± 0.15ab

1)表中数值为平均值±标准误(n=3),同列数据后具有相同字母者示无显著性差异(P=0.05,Duncan's 法)

2.3 活化前后磷矿粉 X 射线衍射图谱变化

图 3 显示了活化效果相对较好的 S11 处理培养前后 X 衍射图谱的变化情况。经水解酸化液处理的磷矿粉 X 衍射图谱有很大差别,主要表现为某些峰的消失和峰强度的变化。水解酸化液与磷矿粉培养一段时间后,总谱峰数由 40 条减少为 34 条,表明活化剂的加入降低了磷矿粉的结晶程度;可能是由于水解酸化液使磷矿粉体系中的部分钙离子被有机阴离子吸附或络(螯)合,从而降低了钙离子与几种磷酸根的离子键强度,导致了峰谱数的减少和结晶度的降低。磷灰石特征衍射峰 0.279 6 nm 处峰强度与磷矿粉有效性有关,有效磷含量与此衍射峰的强度成反比,与半宽高(FWHM)成正比,也即与结晶度成反比^[8]。有报道称磷灰石特征衍射峰的峰形与磷矿粉直接施用的效果有一定的相关^[9]。培养结束后,图谱显示磷灰石特征衍射峰强度明显下降,这种晶体结构的变化,对提高磷矿粉有效性有一定作用。另外,代表石英特征衍射峰的 0.423 9 和 0.333 6 nm 处峰强度分别降低和增强,说明水解酸化液对磷矿粉中石英的特征峰有一定影响,造成这种现象的原因还有待进一步研究。

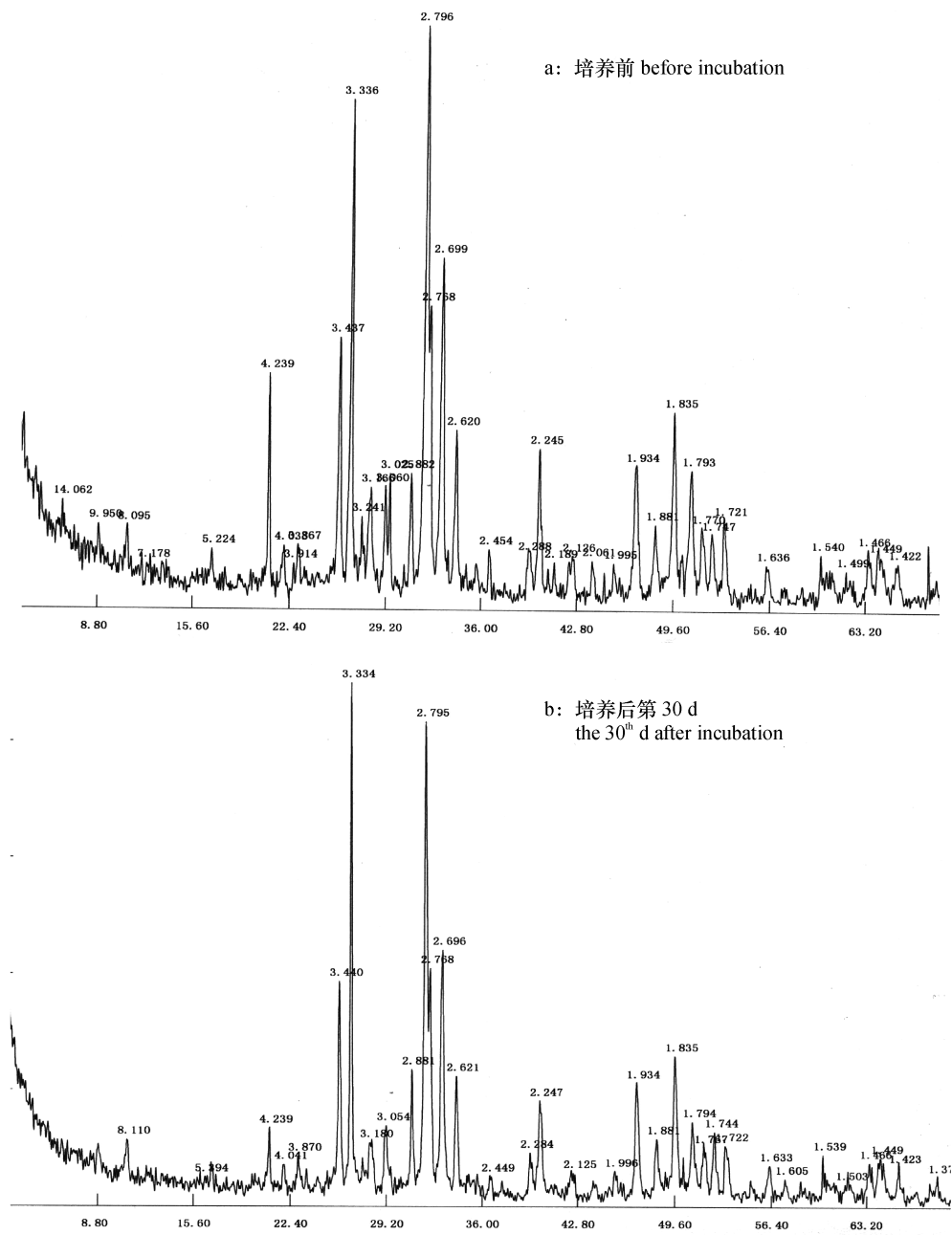


图 3 培养前后磷矿粉 X 射线衍射图谱

Fig. 3 The X ray difference between phosphate rock and active phosphate rock

3 讨论与结论

餐厨垃圾水解酸化液对磷矿粉的活化机理主要是水解液中的有机酸通过溶解、络(螯)合等作用释放磷矿粉中的无效磷。有研究表明,有机酸在活化土壤磷及难溶性磷酸盐效率上差异很大,这种差异取决于有机酸的种类和土壤中难溶性磷酸盐的结构 2 个方面^[10]。王光华等^[4]也证实了不同有机酸对磷矿粉释磷效应上的差异,并指出导致这种差异产生的原因与不同有机酸化学结构和螯合功能集团的空间构型有关。

餐厨垃圾的厌氧发酵(水解和酸化)程度和发酵

类型受 pH 的影响,调节 pH 可以明显提高餐厨垃圾的水解酸化效率^[11]。在不同 pH 值条件下,水解酸化产生的有机酸种类及形态也不同。LW1 为 pH = 6.5 时的发酵产物,此条件下丁酸是水解酸化主要产物,有机酸以离子态为主。而 LW2 为 pH 不控制时的发酵产物,有机酸成分主要以丙酸为主,且大多数以游离态为主;此条件下不利于水解酸化的进行,总有机酸生成量低于前者。本试验结果表明,LW1 对磷矿粉的活化能力总体上高于 LW2 处理,可能是由于有机酸种类、性质的不同,使 2 种水解酸化液对磷矿粉的活化机理也不完全一致,导致 2 种水解酸化液对磷矿粉活化能力的差异;另外有机酸浓度对磷矿粉

活化也有一定影响,有机酸浓度较大的 LW1 对磷矿粉的活化能力较强,庞荣丽^[3]也得出相似的结论. 本试验还发现水解酸化液 pH 与磷矿粉的活化效果没有明显的相关性,降低水解液 pH,活化能力未必提高,许多研究也表明溶磷菌的溶磷效率与培养介质 pH 之间缺乏相关性^[12-13]. 与有机酸不同的是,无机酸的释磷则主要与溶液中氢离子的变化有直接关系,即酸度越高,活化能力越强.

水解酸化液用量对磷矿粉的活化作用有一定影响,用量越高,活化效果反而越低. $m_{\text{水解液}}:m_{\text{磷矿粉}}$ 为 1:3 和 4:5 的 2 个处理在培养初期水溶性磷含量有明显的下降过程,可能是由于磷矿粉对水解酸化液中的磷有一定的吸附作用. 可见,当水解酸化液与磷矿粉混合培养时,磷矿粉对水解液中磷的吸附同水解液对磷矿粉的活化作用共存,二者存在一种竞争关系. 当水解液用量低时,活化作用占优势,其溶解释放磷矿粉中有效磷的量大于磷矿粉吸附水解液中磷的量,表现出总水溶性磷含量的提高. 随着水解液用量的提高,磷矿粉对水解液中磷的吸附作用逐渐增强,掩盖了水解液对磷矿粉的活化作用,表现为总水溶性磷含量的降低. 建议在农业应用中,尽量降低水解酸化液的用量,这样也可降低水解液中 Na^+ 对作物的毒害风险.

控制 pH 为 6.5 与 pH 不控制时的餐厨垃圾水解酸化液相比,前者对磷矿粉的活化能力较强;活化效果随水解液用量的增加而降低, $m_{\text{水解液}}:m_{\text{磷矿粉}}$ 为 1:10 时活化效果最好,水溶性磷含量可提高 743%. 水解液与磷矿粉作用后, X 衍射图谱有较大变化,表现为总谱峰数的减少和某些峰强度的减弱和增强.

参考文献:

- [1] 介晓磊,李有田,庞荣丽,等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷素形态转化及有效性的影响[J]. 土壤通报, 2005,36(6):856-860.
- [2] 陆文龙,王敬国,曹一平,等. 低分子量有机酸对土壤磷释放动力学的影响[J]. 土壤学报,1998,35(4):493-499.
- [3] 庞荣丽,介晓磊,谭金芳. 低分子量有机酸对不同合成磷源的释磷效应[J]. 河北农业科学,2006(1):64-67.
- [4] 王光华,周德瑞,杨谦,等. 低分子量有机酸对磷矿粉的释磷效应[J]. 农业环境科学,2004,23(1):80-84.
- [5] 赵庆良,王宝贞,库格尔 G. 厌氧消化中的重要中间产物——有机酸[J]. 哈尔滨建筑大学学报,1996,29(5):32-38.
- [6] 曹玉江,刘安勋,廖宗文,等. 纳米材料对玉米磷营养的影响初探[J]. 生态环境,2006,15(5):1072-1074.
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000:302-316.
- [8] 毛小云,吴平宵,廖宗文. 几种改性磷肥肥效研究初报[J]. 土壤与环境,1999,8(4):318-320.
- [9] 毛小云,吴平宵,廖宗文. 几种改性磷肥的 X 射线衍射特征初报[J]. 土壤与环境,1999,8(4):316-317.
- [10] 赵小蓉,林启美,赵紫鹃,等. 一株节杆菌溶解磷矿粉的动态[J]. 微生物学杂志,2003,26(5):16-18.
- [11] 张波,蔡伟民,何品晶. pH 调节方法对厨余垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响[J]. 环境科学学报,2006,26(1):45-49.
- [12] KUČEY R M N. Effect of *Penicillium bilaii* on the solubility and uptake of P and micronutrients from soil by wheat[J]. Can J Soil Sci,1988,68:261-270.
- [13] NARSIAN V, PATEL H H. *Aspergillus aculeatus* as a rock phosphate solubilizer[J]. Soil Biol Biochem,2000,32:559-565.

【责任编辑 周志红】

欢迎订阅 2008 年《华南农业大学学报》

《华南农业大学学报》是华南农业大学主办的综合性农业科学学术刊物. 本刊主要报道农业各学科的科研学术论文、研究简报、综述等,设有农学·园艺·土壤肥料、植物保护、生物学、林业科学、动物科学与兽医学、农业工程与食品科学、信息科学、基础科学、综述、简报等栏目. 本刊附英文目录和英文摘要. 读者对象主要是农业院校师生、农业科研人员和有关部门的专业干部.

本刊为《中国科学引文数据库》、《中国科技论文统计源(中国科技核心期刊)》及《中国学术期刊综合评价数据库》等固定刊源,并排列在中国科学引文数据库被引频次最高的中国科技期刊 500 名以内. 被《中文核心期刊要目总览》遴选为综合性农业科学核心期刊、植物保护类核心期刊. 为美国《化学文摘》、美国《剑桥科学文摘》、俄罗斯《文摘杂志》、英国《CABI》、英国《动物学记录》、《中国生物学文摘》及国内所有农业文摘期刊等国内外多家著名文摘固定刊源.

国内外公开发行、季刊、A4 幅面. 每期 124 页,定价 5.00 元,全年 20.00 元、自办发行,参加全国非邮发报刊联合征订发行,非邮发代号:6573.

订阅办法:订阅款邮汇至:300385 天津市大寺泉集北里别墅 17 号,全国非邮发报刊联合征订服务部.

《华南农业大学学报》编辑部