

水热处理对蔬菜废弃物资源化利用效益的研究

张 志, 许传阳*, 尚如静, 杨 英

(河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454003)

摘要:针对蔬菜废弃物存在处理难、利用率低以及环境污染等问题,将蔬菜废弃物在 5 个温度梯度下进行水热处理,对固体和液体产物中养分、腐殖化率等肥效指标进行系统分析。结果表明,固体产物的产率、酸碱度、氮磷钾质量浓度等随着温度升高而降低,有机质质量分数在 180℃ 时达到最低值 65.21%,腐殖质质量分数和腐殖化率同时在 210℃ 时最大,分别为 246.52 mg/g 和 0.86;液体产物的 pH 随反应温度的升高而下降,氮磷钾质量浓度随温度升高呈上升趋势,其中有机碳质量浓度在 180℃ 时达到最高值 21.09 mg/mL,而液体产物的腐殖酸质量浓度在 210℃ 下达到最大值 18.29 mg/mL。蔬菜废弃物在特定温度下进行水热处理可有效提升其养分物质质量浓度,为蔬菜废弃物高效资源化处置提供理论依据。

关键词:蔬菜废弃物;水热处理;腐殖化;总养分

中图分类号:X799.3;TQ440.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)06-0218-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.039

Study on benefits in hydrothermal treatment of vegetable wastes

ZHANG Zhi, XU Chuan-yang*, SHANG Ru-jing, YANG Ying

(Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: To address the issues about vegetable wastes such as difficult processing, low utilization rate and environmental pollution, vegetable wastes are treated by hydrothermal treatment method at 5 temperature gradients. The nutrients and humification rate in the solid and liquid products, as well as other fertilizer effectiveness indicators, are thoroughly analyzed after the treatment. The results show that the yield and pH of solid products, and mass concentrations of nitrogen, phosphorus and potassium in solid products decline with increasing temperature while the mass fraction of organic matter in solid products reaches 65.21%, the minimum, at 180℃. Both mass fraction of humus and humification rate in solid products reach the largest at 210℃, being 246.52 mg·g⁻¹ and 0.86, respectively. The pH of liquid products drops with increasing temperature, while the mass concentrations of nitrogen, phosphorus, and potassium increases with increasing temperature. The mass concentration of organic carbon in liquid products peaks at 21.09 mgmL⁻¹ at 180℃, while the mass concentration of humic acid in liquid product peaks at 18.29 mgmL⁻¹ at 210℃. Theoretically, hydrothermally treating vegetable wastes at particular temperature can efficiently improve the mass concentration of nutrients.

Key words: vegetable wastes; hydrothermal treatment; humification; total nutrient

蔬菜在生产、储存、运输和销售过程中存在 30% 以上的蔬菜废弃物^[1]。蔬菜废弃物堆砌在道路和田间地头,严重污染土壤和地表径流。蔬菜废弃物中含有丰富的植物营养成分,其中有机质量占干物质质量的 70% 左右^[2-3]。目前蔬菜废弃物的处置方式主要有以下 4 种:随生活垃圾直接填埋,该方法操作简单,但存在地下水污染、土壤污染和空气污染的风险^[4];直接还田,其携带病原菌易引发下茬作物病虫害的问题^[5];通过厌氧发酵产生甲烷等能源气体^[6-7],但对配套装置要求严格、经济成本较高;高温堆肥制备有机肥料存在产生恶臭气体、成品氮

损失严重的弊端^[8-9]。因此,当前急需探索一种绿色、高效和安全的蔬菜废弃物处置方法。

水热处理是指在高温高压下以水为反应介质和反应物使各种物质发生降解、氧化和合成,反应过程中的水兼具气体的扩散性和液相的流动性,具有更高的活性^[10-11]。水热法处理蔬菜废弃物具有消灭有害微生物、不产生恶臭气体、环境友好、效率高、产物安全性较高、有机质损失较小等优势^[12]。因此,笔者主要研究了蔬菜废弃物在不同温度梯度下的水热处理效果,旨在为蔬菜废弃物提供安全、高效和绿色的处置方式。

收稿日期:2022-06-14;修回日期:2023-04-01

基金项目:河南理工大学自然科学基金(B2020-58)

作者简介:张志(1996-),男,硕士研究生,研究方向为固体废弃物资源化,ztx20161023@163.com;许传阳(1977-),男,博士,副教授,研究方向为区域环境变迁、矿区生态治理、固废资源化利用和国土空间规划,通讯联系人,xcy@hpu.edu.cn。

1 材料和方法

1.1 试验材料

以河南省焦作市河南理工大学附近蔬菜市场蔬菜残余物和田间蔬菜废弃物作为试验原料,其干基特性如表1所示。其中叶菜类占50%、瓜果类占30%、根茎类占20%。通过粉碎机破碎物料粒径至1~3 mm,充分混匀后备用。

表1 蔬菜废弃物干基特性分析结果

$w(\text{有机质})/\%$	腐殖质质量分数/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	腐殖 化率	$w(\text{碳})/\%$	$w(\text{氮})/\%$
82.20	129.86	0.17	40.87	4.03
碳氮比(质量比)	$w(\text{磷})/\%$	$w(\text{钾})/\%$	pH	
10.13	0.43	3.62	5.63	

1.2 试验设计

水热试验以原生蔬菜废弃物(质量比为:叶菜类:瓜果类:根茎类 $\approx 5:3:2$)为对象进行研究,用粉碎机降低其粒径至1~2 mm,高温高压平行反应釜容量为1 000 mL,反应容器内添加300 g物料和250 mL去离子水,设置升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$,分别升温至120、150、180、210 $^\circ\text{C}$ 和240 $^\circ\text{C}$ 后自然冷却至室温,每个处理温度设置3组重复。水热处理后的产物用抽滤机进行固液分离,固体产物在烘箱中60 $^\circ\text{C}$ 烘干至恒重,液体产物静置24 h后取其上清液后放置4 $^\circ\text{C}$ 样品储存室保存备用。

1.3 测定方法

水热处理后的固液产物的pH用梅特勒FE28-Standard型酸度计来检测。固液样品各指标测定方法如下:样品经硫酸和过氧化氢消煮后,用钼蓝法测定磷质量分数;用火焰光度法测定钾的质量分数;用靛酚蓝法检测氮的质量分数。固体腐殖质和液体腐殖酸测定采用重铬酸钾容量法,利用焦磷酸钠进行逐步分离和提取;有机质和有机碳采用重铬酸钾氧化法测定。

1.4 数据分析

利用Excel2019和Origin2018对数据进行整理、分析和绘图。

2 结果与讨论

2.1 固体产率与产物pH分析

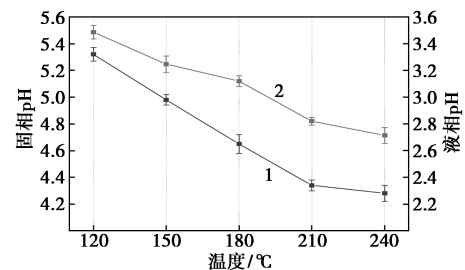
原生蔬菜废弃物在各个水热温度处理下的固体产率如表2所示。从表2中可以看出,随着水热处理温度的上升,固体产率(同等原料质量下固体产

物质量与蔬菜废弃物干基质量之比)呈明显下降趋势。在120、150、180、210 $^\circ\text{C}$ 和240 $^\circ\text{C}$ 水热温度下固体产率分别为83.6%、77.0%、72.1%、61.9%和56.1%。该变化趋势反映出在反应温度较低时,生物虽存在降解和转化,但反应速率较慢,降解量有限,故产量较高。水热温度达到一定数值后,蔬菜废弃物中半纤维素、无定形结构纤维素和蛋白质等易降解有机物质开始发生降解,易降解物质被大量降解后使得固体产率明显下降^[13]。水热反应是一个复杂的反应体系,随着水热处理温度升高,除了存在降解反应还存在合成副反应,即水热体系中可溶性小分子物质通过一系列合成反应生成不溶性大分子物质^[14],增加一定量的固体物质,总体依旧呈下降趋势。

表2 固体产率随温度的变化

反应温度/ $^\circ\text{C}$	120	150	180	210	240
固体产率/ $\%$	83.6 ± 1.3	77.0 ± 1.1	72.1 ± 1.2	61.9 ± 0.98	56.1 ± 1.2

在水热反应过程中,蔬菜废弃物原料中的碳水化合物、半纤维素和蛋白质等其他易降解有机物发生化学键断裂,生成羧基、醛基、酚羟基等酸性基团,导致液相pH下降。在后续更高的反应温度下,之前生成的醛类和酸类有机物进一步降解为分子质量更小的有机酸,促使pH进一步降低。除此之外,在水热反应过程中会产生有利于水解反应的水合氢离子促进有机物分解生成有机酸,生成的有机酸进一步促进水解反应。产物pH随反应温度的变化趋势如图1所示。从图1中可以看出,随着反应温度的升高,反应产物的pH均有不同程度的降低。



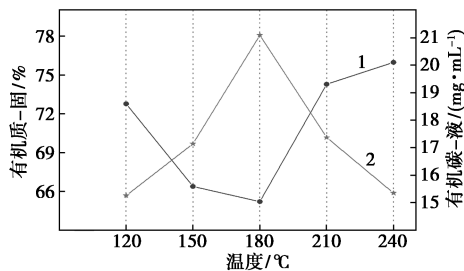
1—固相pH;2—液相pH

图1 产物pH随温度的变化情况

2.2 水热产物总养分分析

固体产物中有机质和液体产物中有机碳随温度的变化趋势如图2所示。从图2中可以看出,固体有机质质量分数随处理温度的增高呈先降低后升高的趋势,液体有机碳质量浓度呈先升高后降低的趋

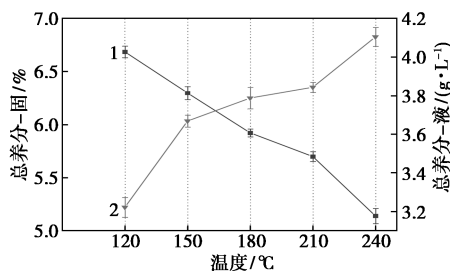
势。在 120~180℃ 下固体产物有机质质量分数与水热反应温度呈负相关关系,在此阶段蔬菜废弃物中半纤维素、蛋白质和糖类易降解有机物降解为可溶性糖、单糖、有机酸和醛类等有机小分子进入液体,使得液体产物中有机碳质量浓度增高。在达到 180℃ 后,随着温度升高,固体有机质的质量分数逐渐增加,而液体有机碳质量浓度开始逐渐下降,此阶段液体中的物质转化为难溶物质,液体中氨基酸、糖类和醛类等物质同木质素和其他芳香族化合物进行合成类反应,生成不溶于液体的大分子有机物,如腐殖质类物质。



1—固体有机质质量分数;2—液体有机碳质量浓度

图 2 有机质和有机碳随温度的变化情况

水热产物中的养分质量分数主要以氮磷钾为主要考察指标,产物总养分随水热温度升高的变化情况如图 3 所示。从图 3 中可以看出,固体产物中总养分质量分数与温度呈现负相关关系,最低总养分质量分数为 5.13%,相对蔬菜废弃物原料下降了 2.5%,损失了 30.9%。水热处理会破坏蔬菜废弃物中的大分子物质的结构使其降解,导致生物质内的养分元素不断流失进入液相,故液体产物中总养分质量分数随温度升高而变大。产物中氮磷钾含量随温度的变化情况如表 3 所示。由表 3 中可以看出,固体产物中氮磷钾质量分数随着温度的升高整体呈下降趋势。氮、磷、钾质量分数分别从 4.03%、0.432%、3.62% 下降到 2.86%、0.283%、1.98%。氮、磷、钾最低保留率分别达到 70.9%、65.5% 和



1—固体总养分质量分数;2—液体总养分质量浓度

图 3 产物总养分随温度的变化情况

表 3 产物中氮磷钾随温度的变化

产物类型	温度/℃	总氮/%	总磷/%	总钾/%
固体	120	3.534	0.413	2.738
	150	3.399	0.399	2.499
	180	3.207	0.366	2.348
	210	3.179	0.317	2.203
	240	2.868	0.284	1.987
产物类型	温度/℃	总氮/(g·L ⁻¹)	总磷/(g·L ⁻¹)	总钾/(g·L ⁻¹)
液体	120	0.949	0.222	2.051
	150	1.060	0.238	2.373
	180	1.050	0.217	2.525
	210	0.978	0.205	2.660
	240	1.180	0.214	2.716

54.6%。液体产物中氮和钾的质量浓度逐渐增大,磷的质量浓度增加较低。生物质中氮存在的形式相对更为复杂,主要是有机态和游离态,如蛋白质和 NH₄⁺ 等。钾在固液中交换最明显,在生物质中钾是以游离态形式存在,温度越高,钾的流失越严重。而磷在生物质中以稳态盐的形式存在,相比较更难流失。

2.3 反应温度对腐殖化过程的影响

固体腐殖质质量分数如表 4 所示,腐殖化率随温度的变化趋势如图 4 所示。从图 4 中可以看出,固体产物中腐殖质质量分数和水热温度呈负相关关系,随着温度的递增,腐殖质质量分数存在先增后减现象,在 180~210℃ 之间腐殖质质量分数增势明显,于 210℃ 达到最大值,随后腐殖质质量分数逐渐减少。说明 180~210℃ 是腐殖化合成反应的最佳温度。而胡敏酸质量分数和腐殖质质量分数的变化一致,富里酸质量分数随温度提高缓慢递增,胡敏酸质量分数的变化在一定程度上可以表现为蔬菜废弃物的腐殖化过程^[2]。从图 4 中可以看出,固体产物的腐殖化率随着温度的升高呈先升后降的变化趋势,在 210℃ 达到最大值 0.856。

表 4 固相产物腐殖质含量随温度的变化

反应温度/℃	腐殖质/(mg·g ⁻¹)	胡敏酸/(mg·g ⁻¹)	富里酸/(mg·g ⁻¹)
120	135.219	32.333	102.886
150	173.079	51.308	121.771
180	197.801	76.541	121.260
210	246.517	113.740	132.777
240	219.808	91.645	128.163

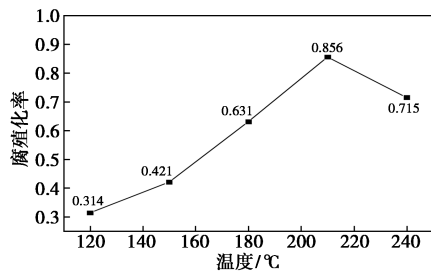


图4 固体产物腐殖化率随温度的变化

水热处理的产物和堆肥的产物类似,按照堆肥产物的标准,腐殖化率达到0.8即可认为产物已经腐熟。整个水热反应体系呈酸性,腐殖酸在酸性环境下是可溶性物质,液相产物的腐殖酸质量浓度随温度的变化趋势如表5所示。液体产物中腐殖酸、富里酸和胡敏酸质量浓度的变化和固体产物类似,两者均在210℃下腐殖质类物质质量浓度最高。

表5 液相产物腐殖质含量随温度的变化

反应温度/℃	腐殖质质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	胡敏酸质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	富里酸质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)
120	13.8632	2.64384	11.21936
150	14.6842	3.380923333	11.30327667
180	15.8686	3.611533333	12.25744667
210	18.2926	5.22648	13.06612
240	17.7506	4.79247	12.95813

在水热初期阶段,蔬菜废弃物有机物易降解为单体,随着反应的进行,单体数量减少,单体小分子物质与大分子有机物缩合形成腐殖质,而难降解的大分子物质转化为芳香族化合物,芳香族化合物是腐殖质生成的重要前体物质,可与有机酸、醛类和水解糖等缩合形成腐殖质类物质。腐殖质还可以通过木质素脱甲基反应与糖类和醛类物质聚合生成类木质素,后与氨基酸反应生成腐殖质类物质。结果表明,水热处理可显著提升蔬菜废弃物腐殖化的效率和程度,有效提升资源化利用,在不同的水热处理温度下固液之间存在复杂但有规律的物质转换和迁移,严格的温度控制是获得特定产物的必要条件。

3 结论

通过水热处理,蔬菜废弃物中的可利用成分快速转化为易被作物吸收和养分高的物质,反应残留物的结构更简单、危害更小,易被利用。研究结果表明,随着温度的升高固相产率逐渐降低,最低产率为56.1%,实现了较高的转化率。固体中有机质和液

体中有机碳在所有温度下均具有较高的保留率,最低分别为65.21%和15.26 mg/mL。固体中腐殖质在210℃下达到最大质量分数为246.52 mg/g和液体中腐殖酸在210℃下的最大质量浓度为18.29 mg/mL,固体腐殖化率在此温度下为0.856,实现了较高的腐熟度。固体产物中最低总养分质量分数为5.14%,超过《NY525-2012》标准中的质量分数5.0%,产生的液体产物最低总养分质量浓度为3.22 g/L,具有较高质量浓度的养分。

参考文献

- [1] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 4044-4064.
- [2] 秦渊渊, 郭文忠, 李静, 等. 蔬菜废弃物资源化利用研究进展 [J]. *中国蔬菜*, 2018(10): 17-24.
- [3] 刘广民, 董永亮, 薛建良, 等. 果蔬废弃物厌氧消化特征及固相减量研究 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(3): 27-30+49.
- [4] 胡骏高. 老生活垃圾填埋场污染调查评价及开采利用技术方案研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [5] 杜鹏祥, 韩雪, 高杰云, 等. 我国蔬菜废弃物资源化高效利用潜力分析 [J]. *中国蔬菜*, 2015, (7): 15-20.
- [6] Yan H, Cai F, Wang L, *et al.* Compositional components and methane production potential of typical vegetable wastes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(38): 54177-54186.
- [7] 常瑞雪, 王骞, 甘晶晶, 等. 易降解有机质含量对黄瓜秧堆肥腐熟和氮损失的影响 [J]. *农业工程学报*, 2017, 33(1): 231-237.
- [8] 李吉进, 邹国元, 孙钦平, 等. 蔬菜废弃物沤制液相有机肥的理化性状和腐熟特性研究 [J]. *中国农学通报*, 2012, 28(13): 264-270.
- [9] 刘安辉, 李吉进, 孙钦平, 等. 蔬菜废弃物沤肥在油菜上应用的产量、品质及氮素效应 [J]. *中国农学通报*, 2011, 27(10): 224-229.
- [10] 黄维, 范同祥. 水热碳化法的研究进展 [J]. *材料导报*, 2014, 28(S1): 131-135.
- [11] 何选明, 王春霞, 付鹏睿, 等. 水热技术在生物质转换中的研究进展 [J]. *现代化工*, 2014, 34(1): 26-29.
- [12] 高英, 石韬, 汪君, 等. 生物质水热技术研究现状及发展 [J]. *可再生能源*, 2011, 29(4): 77-83.
- [13] 张晗, 付乾, 廖强, 等. 小麦秸秆水热预处理半纤维素降解动力学研究 [J]. *化工学报*, 2020, 71(7): 3098-3105.
- [14] 舒迪, 熊晨, 池涌. 厨余垃圾水热处理的腐殖化特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(7): 2563-2570.
- [15] Lee J T E, Khan M U, Tian H, *et al.* Improving methane yield of oil palm empty fruit bunches by wet oxidation pretreatment: mesophilic and thermophilic anaerobic digestion conditions and the associated global warming potential effects [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 225: 113438.
- [16] He X, Liu Z, Niu W, *et al.* Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of gas and biochar obtained from pyrolysis of crop residues [J]. *Energy*, 2018, 143: 746-756. ■