

草本植物促进剩余污泥厌氧消化产甲烷的研究

张娟

(核工业二〇三研究所, 陕西 咸阳 712000)

摘要: 提出了一种提高污泥厌氧发酵产酸和产甲烷的新方法,即向污泥发酵系统中投加草本植物。试验结果表明,当污泥和草本植物混合比为1:2(以总固体计算)时,短链挥发性脂肪酸和甲烷产量最佳。同时,超声预处理可以进一步提高混合发酵的甲烷含量,且最佳超声能量密度为1.0 kW/L。反应机理表明,超声预处理能够促进混合发酵体系中蛋白质、纤维素、半纤维素和木质素的转化。另外,在两段式厌氧发酵过程中验证了超声预处理污泥和草本植物厌氧产甲烷的可行性,最大甲烷产量为112.6 L/(m³·d),明显高于污泥和草本植物单独消化时的甲烷产量。

关键词: 污泥发酵; 短链挥发性脂肪酸; 草本植物; 甲烷

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0105-04

Enhanced Methane Production by Co-digestion of Herbaceous Plant and Sewage Sludge

ZHANG Juan

(No. 203 Research Institute of Nuclear Industry, Xianyang 712000, China)

Abstract: A novel strategy for improving anaerobic digestion acid and methane production by adding herbaceous plant to sludge digestion system was proposed. Experimental results showed that optimum production of short-chain fatty acid and methane was achieved when dosage ratio of sewage sludge to herbaceous plant was 1:2 (in terms of total suspended solid). Meanwhile, the methane production of co-digestion could be further improved by ultrasonic pretreatment, and the optimum ultrasonic energy density was 1.0 kW/L. Mechanism investigation revealed that transformation of protein, cellulose, hemicellulose and lignin of the co-digestion system was promoted by ultrasonic pretreatment. Furthermore, the feasibility of methane production was verified by applying ultrasonic pretreatment to the mixture of sewage sludge and herbaceous plant during two-stage anaerobic digestion, and the maximum methane production was 112.6 L/(m³·d), which was much higher than that of single sewage sludge anaerobic digestion or herbaceous anaerobic digestion.

Key words: sewage sludge fermentation; short-chain fatty acid; herbaceous plant; methane

剩余污泥厌氧消化是一种环境友好型的技术,该技术可以实现污泥中病原体的无害化和有机质的资源化,因此近年来得到相关专家学者的青睐。剩余污泥中的主要成分为蛋白质和碳水化合物,其C/N值为7,而适合厌氧发酵微生物的C/N值一般为20~30。此外污泥厌氧发酵后往往还存在大量的蛋白质尚未被利用^[1]。因此添加富含碳源的物质以

平衡C/N值实现与污泥的共发酵是一种十分有效的方法。草本植物,例如牛尾巴草是一种富含碳的物质,在季节性收割之后牛尾巴草也被认为是一种生物固体废物。因此,将牛尾巴草和污泥混合发酵可以平衡C/N值以回收良好的消化产物^[1~3]。厌氧发酵是一个连续的生物反应过程,该过程包含了4个连续的步骤:溶解、水解、酸化和甲烷化^[4,5]。其

中,溶解和水解是限制厌氧发酵的关键步骤。相关研究表明,通过预处理方式可以提高厌氧反应的水解速率,常用的预处理方式包括热处理、超声预处理、化学试剂预处理等^[6~8]。

由于上述预处理方式需要消耗大量的能源和化学试剂,因此笔者提出了一种相对能量输入低且经济可行的策略,以提高污泥和草本植物厌氧发酵中水解、酸化和甲烷化的效率。

1 材料与方法

1.1 污泥和草本植物

试验所用剩余污泥来自某污水处理厂二沉池中的污泥回流管,污泥取回后于4℃条件下静置沉淀24 h,去掉上清液。沉淀后的污泥性质:总悬浮固体(TSS)为 $(11\ 200 \pm 260)$ mg/L,挥发性悬浮固体(VSS)为 $(9\ 850 \pm 210)$ mg/L,蛋白质为 $(6\ 125 \pm 150)$ mgCOD/L,多糖为 $(1\ 150 \pm 85)$ mgCOD/L,pH值为 6.8 ± 0.1 。

草本植物选择的是比较常见的牛尾巴草,取回后被粉碎成细小草沫,添加适量自来水后该草沫的基本性质如下:TSS为 $(9\ 500 \pm 130)$ mg/L,VSS为 $(6\ 750 \pm 210)$ mg/L,蛋白质为 $(1\ 560 \pm 80)$ mgCOD/L,多糖为 $(7\ 410 \pm 160)$ mgCOD/L,含碳量为 $(36.8 \pm 2.1)\%$,含氮量为 $(16.6 \pm 1.5)\%$ 。

1.2 污泥与草本植物混合比对共发酵的影响试验

试验装置为5个相同的厌氧两段式反应器(有效工作容积均为1.0 L),反应器内置搅拌器(150 r/min),如图1所示。

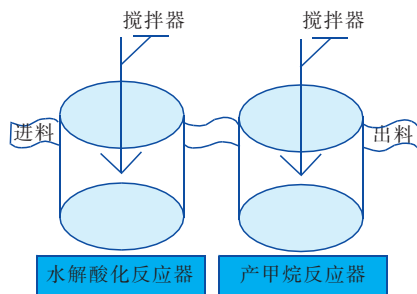


图1 两段式反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of two-stage anaerobic reactor

剩余污泥和草本植物的TSS比例按1:1、1:2、1:3混合,另外两个反应器进行剩余污泥和草本植物的单独发酵。发酵罐中TSS的浓度控制在15 g/L,每日进料量为0.6 L,相应的排料量为0.6 L。试验所用污泥为实验室自身培养的厌氧接种污泥,

投加量为100 mL。反应器的水力停留时间为15 d,初始pH值控制在7.0。待发酵基质投加完毕后,充氮气15 min以排出反应器内的空气,保证严格厌氧环境。反应温度控制在中温(35℃)环境下,整个发酵周期控制为100 d。

1.3 超声能量密度对混合发酵的影响试验

污泥和草本植物按照TSS比值为1:2混合,超声能量密度分别为0、0.5、1.0和1.5 kW/L。空白组中仅以污泥或者草本植物为发酵基质,其他反应条件与1.2节相同。发酵过程中检测反应装置中蛋白质、纤维素、半纤维素和木质素的含量。

1.4 分析方法

TSS、VSS、氨氮的检测参照《水和废水监测分析方法》(第4版)。蛋白质和多糖的测定分别以牛血清白蛋白和葡萄糖为标准底物,具体检测方法详见文献[9]。短链挥发性脂肪酸(SCFA)采用气相色谱法测定,该气相色谱配有FID检测器,进样体积为1.0 μL,载气为氮气,流量为25 mL/min。甲烷含量采用气相色谱法测定。分析污泥混合液时需要进行预处理:将污泥混合液在12 000 r/min下离心5 min,经过0.45 μm滤膜过滤后进行测定,污泥用于检测相关酶的活性,酶活性的测定详见文献[10]。

2 结果与讨论

2.1 污泥与草本植物混合比对共发酵的影响

SCFA是厌氧消化过程中的重要中间产物,其含量对甲烷的产生有着重要的作用。污泥和草本植物混合比对SCFA产量的影响试验表明,各反应器中SCFA的产量均呈现先迅速上升后下降的趋势。当采用剩余污泥单独发酵时,SCFA的最大积累量为1 250 mgCOD/L;当草本植物单独发酵时,SCFA的最大积累量为956 mgCOD/L。然而,当污泥和草本植物混合发酵时,SCFA的最大积累量显著提高。例如,当污泥和草本植物的TSS比值为1:1时,SCFA的最大积累量为2 140 mgCOD/L;当污泥和草本植物的TSS比值为1:2时,SCFA的最大积累量升高至2 680 mgCOD/L;而当该比例继续升高至1:3时,SCFA的最大积累量下降至2 350 mgCOD/L。由此可见,污泥与草本植物的混合比过高或者过低均对SCFA的积累不利。有研究表明^[11],适合厌氧发酵的C/N值为20~30。而本试验中污泥和草本植物的混合比为1:2时,反应体系的C/N值为22。因此在进行污泥和草本植物混合时,两者的最佳混

合比为 1 : 2。

图 2 为污泥和草本植物混合比对甲烷积累量的影响。

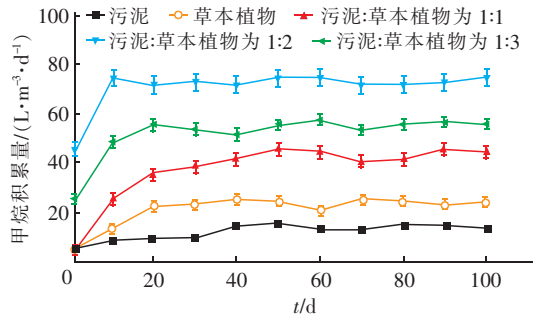


图 2 污泥和草本植物混合比对甲烷积累量的影响

Fig. 2 Effect of different ratios of sludge to herbaceous plant on cumulative production of methane

由图2可知,污泥与草本植物混合能够显著提

高甲烷产量。当采用污泥单独发酵时,甲烷的积累量仅为 $10 \sim 15 \text{ L}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。而当污泥和草本植物混合后,甲烷积累量显著提高至 $35 \sim 80 \text{ L}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,且污泥和草本植物的混合比为 1 : 2 时产气量最高。与此同时,甲烷在混合气体中所占的比例也有所提高,当采用污泥单独发酵时,甲烷所占的比例一般为 30% ~ 60%,而采用混合发酵后甲烷在混合气体中所占的比例提高到 50% ~ 80%。

2.2 超声预处理对有机物消耗的影响

蛋白质是污泥的主要成分,碳水化合物是草本植物的主要成分,因此污泥和草本植物混合能够很好地平衡 C/N 值,进而促进厌氧反应。本试验将污泥和草本植物按照 1 : 2 的比例混合,然后超声预处理 10 min,超声能量密度对混合发酵中蛋白质、纤维素、半纤维素以及木质素转化效率的影响见表 1。

表 1 超声能量密度对有机物消耗的影响

Tab. 1 Effects of ultrasonic energy density on organic matters consumption

$\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	未采用超声预处理			超声能量密度/ $(\text{kW} \cdot \text{L}^{-1})$		
	污泥	草本植物	污泥和草本植物混合	0.5	1.0	1.5
蛋白质	$1\,750 \pm 35$	712 ± 21	$2\,960 \pm 56$	$3\,156 \pm 68$	$3\,545 \pm 71$	$3\,780 \pm 70$
纤维素	NA	816 ± 26	782 ± 16	892 ± 24	$1\,023 \pm 26$	$1\,056 \pm 28$
半纤维素	NA	$1\,752 \pm 49$	$1\,798 \pm 70$	$2\,160 \pm 49$	$2\,550 \pm 51$	$2\,753 \pm 56$
木质素	NA	23.5 ± 2.3	42.7 ± 3.2	55.6 ± 2.1	63.1 ± 3.6	63.2 ± 4.6

注: NA 表示未检出,检测时间为周期反应结束。

由表 1 可以看出,在未经超声预处理的条件下,相比于污泥单独发酵,向污泥中添加草本植物后蛋白质、纤维素、半纤维素和木质素的消耗量均增加。当超声作用于混合物质时,蛋白质、纤维素、半纤维素和木质素的消耗量均显著高于未经超声作用时的混合组,且当超声能量密度增大时,上述物质的消耗量也随之增加,但增大到一定程度后相应消耗量增加不显著。可见,超声波能够提高混合发酵中蛋白质、纤维素、半纤维素和木质素的转化,并且超声的最佳能量密度为 1.0 kW/L 。

2.3 超声预处理对混合发酵中 SCFA 的影响

试验结果表明,超声预处理能够强化混合基质中 SCFA 的积累,空白组中 SCFA 的最大积累量为 $2\,680 \text{ mgCOD/L}$;而当超声预处理的能量密度为 0.5 kW/L 时,SCFA 的最大积累量上升至 $3\,560 \text{ mgCOD/L}$;继续升高到 1.0 和 1.5 kW/L 时,SCFA 的积累量分别增加到 $4\,123$ 和 $4\,256 \text{ mgCOD/L}$ 。由此可见,超声预处理能量密度的提高可以增加 SCFA 的积累,但是当能量密度由 1.0 kW/L 升高至 1.5

kW/L 时,SCFA 的增加量仅为 133 mgCOD/L ,因此确定最佳能量密度为 1.0 kW/L 。

2.4 超声预处理强化混合发酵的效果

两段式反应器中甲烷积累量结果表明,污泥和草本植物单独消化时,平均甲烷积累量分别为 13.5 和 $27.1 \text{ L}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,然而当污泥和草本植物混合后(污泥和草本植物的混合比为 1 : 2),平均甲烷积累量提高至 $72.6 \text{ L}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,说明污泥和草本植物混合后有助于甲烷的生成。当采用超声(1.0 kW/L)处理污泥和草本植物的混合体系时,平均甲烷积累量提高至 $112.6 \text{ L}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。可见,将污泥和草本植物混合并应用超声进行预处理可以显著提高甲烷的产量。

2.5 酶活性分析

厌氧发酵过程中有许多酶参与,表 2 为两段式反应器在不同条件下稳定运行时关键酶的活性。可以看出,经过超声预处理后的污泥和草本植物混合发酵体系中蛋白酶、 α -葡萄糖苷酶、 F_{420} 均高于其他试验组,这也与上述 SCFA 和甲烷的积累量均高

于其他组的结果相一致。

表2 不同处理条件下两段式发酵体系中关键酶活性的变化

Tab.2 Change of activities of key enzymes at different reaction conditions during two-stage fermentation

$U \cdot mg^{-1} VSS$

项 目	污 泥	草本植物	污泥和草本植物混合	采用超声处理污泥和草本植物的混合物
蛋白酶	4.28 ± 0.03	4.12 ± 0.04	5.12 ± 0.05	5.86 ± 0.03
α -葡萄糖苷酶	0.142 ± 0.002	0.145 ± 0.004	0.206 ± 0.002	0.224 ± 0.004
F_{420}	1.210 ± 0.2	3.254 ± 0.5	6.789 ± 0.8	9.123 ± 1.2

3 结论

① 污泥和草本植物混合发酵的最佳 TSS 比值为 1:2, 且此时的 C/N 值为 22。

② 超声预处理对污泥和草本植物混合发酵中蛋白质、纤维素、半纤维素和木质素的转化有促进作用, 且最佳超声能量密度为 1.0 kW/L。

③ 采用超声预处理污泥和草本植物的混合物后, 甲烷平均积累量为 $112.6 L/(m^3 \cdot d)$, 明显高于污泥和草本植物单独消化时的相应值。

参考文献:

- [1] Zhou A J, Liu W Z, Varrone C, *et al.* Evaluation of surfactants on waste activated sludge fermentation by pyrosequencing analysis[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 192: 835 – 840.
- [2] Zhang D, Fu X, Jia S, *et al.* Excess sludge and herbaceous plant co-digestion for volatile fatty acids generation improved by protein and cellulose conversion enhancement[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(2): 1492 – 1504.
- [3] Xie S H, Frost J P, Lawlor P G, *et al.* Effects of thermochemical pre-treatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(19): 8748 – 8755.
- [4] Zhao J W, Wang D B, Li X M, *et al.* Free nitrous acid serving as a pretreatment method for alkaline fermentation to enhance short-chain fatty acid production from waste activated sludge[J]. *Water Res*, 2015, 78: 111 – 120.
- [5] Zhao J W, Yang Q, Li X M, *et al.* Effect of initial pH on short chain fatty acid production during the anaerobic fermentation of membrane bioreactor sludge enhanced by alkyl polyglucoside[J]. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2015, 104: 283 – 289.
- [6] Lee W S, Chua A S M, Yeoh H K, *et al.* A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids[J]. *Chem Eng J*, 2014, 235: 83 – 99.
- [7] Yuan H Y, Chen Y G, Zhang H X, *et al.* Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(6): 2025 – 2029.
- [8] Liu X L, Liu H, Chen J H, *et al.* Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment[J]. *Waste Manage*, 2008, 28(12): 2614 – 2622.
- [9] Chen Y G, Liu K, Su Y L, *et al.* Continuous bioproduction of short-chain fatty acids from sludge enhanced by the combined use of surfactant and alkaline pH[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 140: 97 – 102.
- [10] Goel R, Mino T, Satoh H, *et al.* Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor[J]. *Water Res*, 1998, 32(7): 2081 – 2088.
- [11] Parkin G F, Owen W F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges[J]. *J Environ Eng*, 1986, 112(5): 867 – 920.



作者简介:张娟(1983 –), 女, 宁夏银川人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水处理技术。

E-mail: 478209586@qq.com

收稿日期: 2017 – 07 – 24