

# 制取生物柴油产生的粗甘油对污泥厌氧消化的影响

张颖, 王怡, 柴宝华

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 针对污泥制取生物柴油过程中产生的粗甘油废弃化问题及剩余污泥减量化和资源化需求,探讨了添加粗甘油对剩余污泥厌氧消化的影响。在厌氧污泥最佳接种量试验基础上,进行了不同粗甘油添加量(0.5~2.0 g/L)对剩余污泥厌氧消化产气、污泥减量、有机物转化及系统稳定性的影响研究。结果表明,厌氧污泥接种量为30%时最佳,此时剩余污泥厌氧消化累积产气量及VS减量率分别可达171.1 mL/gVS和24.13%。其次,不同粗甘油添加量均可促进剩余污泥厌氧消化过程,且添加量为0.5 g/L时,累积产气量达197.6 mL/gVS,且其中的甲烷平均比例高达70.2%,厌氧消化系统对TCOD、TS、SCOD和VS的去除率分别达到26.82%、19.49%、50.11%和27.44%,此时pH值波动范围为6.96~7.70。因此,添加粗甘油对剩余污泥厌氧消化具有促进作用,其最佳添加量为0.5 g/L。

**关键词:** 剩余污泥; 厌氧消化; 接种量; 粗甘油

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0015-05

## Effect of Adding Crude Glycerol from Biodiesel Production on Anaerobic Digestion of Excess Sludge

ZHANG Ying, WANG Yi, CHAI Bao-hua

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Facing the problem of crude glycerol during biodiesel production from the sludge and the requirements of excess sludge for reduction and resource, the effects of crude glycerol addition on the anaerobic digestion of excess sludge were studied. Based on the optimal experiment of anaerobic sludge inoculation amount, the effects of different dosages of crude glycerol (0.5~2.0 g/L) on biogas yield, sludge reduction, transformation of organic matter and system stability during the anaerobic digestion of excess sludge were investigated. The results indicated that the optimal inoculation amount of anaerobic sludge was 30%. The cumulative biogas yield and the VS reduction rate could reach 171.1 mL/gVS and 24.13% respectively during the anaerobic digestion of excess sludge with 30% inoculation amount. Secondly, all the dosages of crude glycerol could promote the anaerobic digestion process of excess sludge and the optimal dosage of crude glycerol was 0.5 g/L. Under this dosage, the cumulative biogas yield reached 197.6 mL/gVS, in which the methane could account for 70.2%. At the same time, the removal rates of TCOD, TS, SCOD and VS in the anaerobic digestion system reached 26.82%, 19.49%, 50.11% and 27.44% respectively. Therefore, adding crude glycerol has a promoting effect on the anaerobic digestion of excess sludge, and its optimal dosage is 0.5 g/L.

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究重点项目(2016JZ019)

通信作者: 王怡 E-mail: wangyi1003@sina.com

50.11% and 27.44% respectively, while the pH value fluctuated within the range of 6.96 – 7.70. Therefore, the addition of crude glycerol can promote the anaerobic digestion of excess sludge, and the optimum addition was 0.5 g/L.

**Key words:** excess sludge; anaerobic digestion; inoculation amount; crude glycerol

随着城镇化和工业化的发展,污水收集和处理率逐年提高,城市污水处理厂产生的剩余污泥量也逐年增加<sup>[1]</sup>,因此,急需寻找污泥减量化和资源化的有效途径。污泥厌氧消化不仅可以减少污泥质量和体积,还可通过产生甲烷回收能源,是一种有效的污泥处理与处置途径。但是,剩余污泥的厌氧消化产气效率较低<sup>[2]</sup>。

另一方面,由于初沉污泥和浮渣污泥中富含脂质,已被证明可以用于生物柴油的制取<sup>[3,4]</sup>,然而其制取生物柴油过程中会产生粗甘油<sup>[5]</sup>,这些粗甘油由于含醇类、脂肪酸等杂质,若将其用于食品、化妆品和医药工业等行业,则提纯费用昂贵<sup>[6]</sup>,若将其抛弃则会产生新的污染。鉴于此,提出将污泥制取生物柴油过程中产生的粗甘油添加到剩余污泥厌氧消化系统中,以期在利用粗甘油的同时提高消化产气量并促进污泥的减量。

## 1 材料和方法

### 1.1 反应底物和接种污泥

反应底物为剩余污泥和粗甘油。剩余污泥取自西安市第四污水处理厂,取回的污泥过32目筛网后静置24 h浓缩待用,厌氧接种污泥取自西北水资源与环境生态教育部重点实验室的中温厌氧消化试验装置,两种污泥的特性如表1所示。粗甘油来自课题组初沉污泥制取生物柴油时的副产物,其pH值为7.12,相对密度为1.29,纯度为82%,粘度为775 mPa·s。

表1 剩余污泥和接种污泥的主要特性

Tab. 1 Main characteristics of excess sludge and inoculated sludge

项目	TS/ (g·L <sup>-1</sup> )	VSS/SS	TN/ (mg·L <sup>-1</sup> )	TP/ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH 值
剩余污泥	23.05 ± 2.77	0.55 ± 0.01	1 017.68 ± 0.10	550.43 ± 38.56	6.73 ± 0.01
接种污泥	26.13 ± 1.58	0.52 ± 0.01	1 005.9 ± 298.95	791.43 ± 33.57	7.40 ± 0.02

### 1.2 厌氧污泥接种量对厌氧消化的影响

试验采用总容积为250 mL、有效容积为150 mL的玻璃瓶共18个,同时进行3组平行试验,每组6

个反应瓶,分别接种不同量的厌氧污泥,使接种污泥与剩余污泥干质量之比分别为1:9、2:8、3:7、4:6、5:5和6:4,对应接种量依次为10%、20%、30%、40%、50%和60%。两种污泥混匀后,于121 kPa下充氮气3 min并迅速密封,然后将玻璃瓶移至(36 ± 1) °C恒温摇床中慢速振荡。

试验历时25 d,每天监测各反应瓶的气体产量,并在试验结束后测定不同反应瓶内的TS、VS、TCOD、SCOD、TN、TP浓度和pH值。

### 1.3 添加粗甘油对厌氧消化的影响

采用总容积为250 mL、有效容积为200 mL的玻璃瓶共30个,均按30%的最佳比例接种厌氧污泥,并添加粗甘油使其浓度分别为0、0.5、1.0、1.5和2.0 g/L。以上5个试验各设置6组平行,其中3组用于气体测定,另3组用于污泥混合液测定。在每个玻璃瓶接种污泥并添加粗甘油后,于121 kPa下充氮气3 min并迅速密封,然后将玻璃瓶移至(36 ± 1) °C恒温摇床中慢速振荡。试验历时25 d,测定频率为1次/5 d。

### 1.4 测定项目与方法

气体产量用带有刻度的精密注射器测定;气体中甲烷含量通过SP-3420A气相色谱仪(TCD检测器)测定;TS、VS、TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TP、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P、TCOD和SCOD浓度依据《水和废水监测分析方法》测定;pH值采用PHS-3C pH计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 厌氧污泥接种量对厌氧消化的影响

#### 2.1.1 对厌氧消化产气量的影响

不同接种量下剩余污泥厌氧消化日产气量和累积产气量的变化如图1所示。尽管厌氧污泥接种量从10%提高至60%,但不同反应瓶的日产气量及累积产气量变化趋势相似,前者均在第1天达到峰值后逐渐下降,后者均呈逐渐增大的趋势,但在30%的接种量下,累积产气量最大可达307.9 mL。有研究表明,厌氧污泥接种量过低,则系统内微生物数量少,营养相对过剩,会出现局部酸积累<sup>[7]</sup>;接种量过高则会造成系统内营养不平衡,出现微生物死亡情

况。仅从产气量角度考虑,最佳的厌氧污泥接种量为 30%。

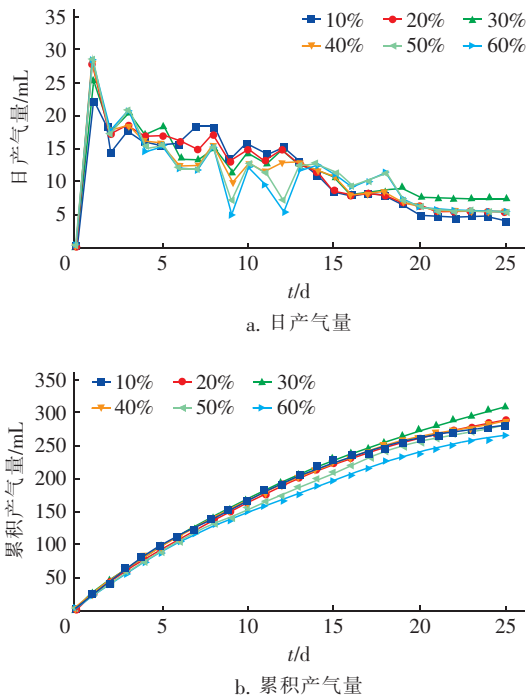


图 1 不同接种量下剩余污泥厌氧消化产气量历时变化

Fig. 1 Change of biogas yield during anaerobic digestion of excess sludge under different inoculation amounts

### 2.1.2 对系统 VS 及 pH 值的影响

VS 去除率可反映有机物的水解情况,VS 去除率越高,则有机物被微生物水解的程度也越高,污泥减量越明显。另一方面,在厌氧消化过程中,pH 值对消化系统的稳定性具有重要意义,一般认为 pH 值在 6.8~7.8 范围内可保证厌氧消化的稳定性。不同接种量下剩余污泥厌氧消化系统反应前后 VS 浓度及 pH 值的变化如表 2 所示。

表 2 不同接种量下剩余污泥厌氧消化反应前后 VS 浓度及 pH 值变化

Tab. 2 Changes of VS concentration and pH value before and after anaerobic digestion of excess sludge under different inoculation amounts

接种比例/%	VS/(g · L <sup>-1</sup> )		pH 值	
	反应前	反应后	反应前	反应后
10	11.64	9.04	7.00	7.22
20	11.76	9.04	6.99	7.27
30	11.98	9.09	7.00	7.31
40	12.16	9.47	7.01	7.20
50	12.44	9.85	7.00	7.20
60	12.52	10.15	7.01	7.02

在 6 种接种比例下剩余污泥厌氧消化系统的 pH 值均略有提高,但均在产甲烷菌最适的 pH 值范围内。当接种量为 30% 时,对 VS 的去除率最高,为 24.13%。综上所述,接种量为 30% 时,剩余污泥厌氧消化累积产气量及 VS 去除率均最大, pH 值也在产甲烷菌最适范围内波动。因此,确定后续研究的接种量为 30%。

## 2.2 添加粗甘油对厌氧消化的影响

### 2.2.1 对厌氧消化产气量的影响

不同粗甘油添加量下剩余污泥厌氧消化日产气量和累积产气量的变化如图 2 所示。

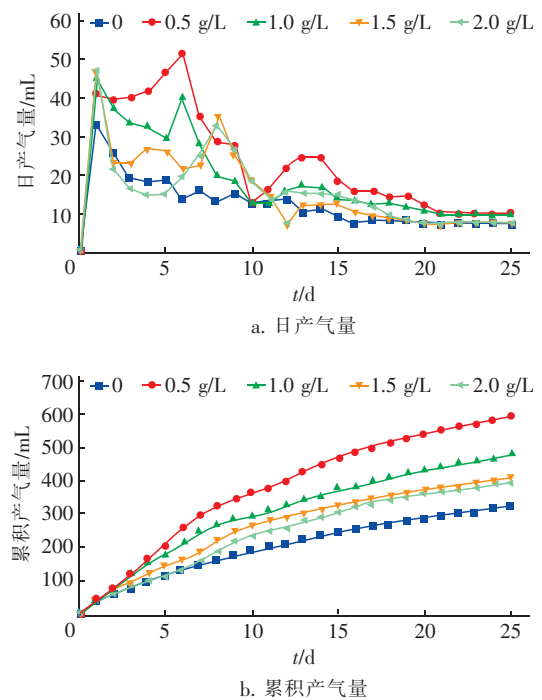


图 2 不同粗甘油添加量下剩余污泥厌氧消化产气量历时变化

Fig. 2 Change of biogas yield during anaerobic digestion of excess sludge under different dosages of crude glycerol

不同粗甘油添加量对系统日产气量有不同程度的影响,添加量为 0.5 和 1.0 g/L 时,产气量在前 6 d 一直较高,日产气量峰值分别出现在第 6 天和第 1 天,此后还有 1 次产气量高峰,且均发生在第 13~14 天;添加量为 1.5 和 2.0 g/L 时,日产气高峰均出现在第 1 天和第 8 天,但维持时间较短。与此同时,与对照组相比,添加粗甘油后累积产气量均有不同程度的提高,但随着粗甘油添加量的增大,累积产气量逐渐下降,如试验进行 25 d 时,粗甘油添加量为

0.5、1.0、1.5 和 2.0 g/L 的系统累积产气量分别为对照组的 1.83、1.48、1.27 和 1.22 倍。因此,从剩余污泥厌氧产气量角度考虑,最佳的粗甘油添加量为 0.5 g/L。

### 2.2.2 对厌氧消化气体中甲烷比例的影响

不同粗甘油添加量下剩余污泥厌氧消化气体中甲烷比例历时变化如表 3 所示。对照组甲烷比例均值为 55.40%,添加粗甘油后厌氧消化气体中甲烷比例均有提高,但随着粗甘油添加量的增大,甲烷比例逐渐下降,粗甘油添加量为 0.5、1.0、1.5 和 2.0 g/L 时,气体中甲烷比例均值分别为 70.20%、64.00%、59.20% 和 57.20%。因此,从剩余污泥厌氧消化气体中甲烷比例角度考虑,最佳的粗甘油添加量为 0.5 g/L。

表 3 不同粗甘油添加量下剩余污泥厌氧消化气体中甲烷比例历时变化

Tab. 3 Change of proportion of methane in gas during anaerobic digestion of excess sludge under different dosages of crude glycerol %

时间/d	添加量/(g · L <sup>-1</sup> )				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
5	55.00	71.00	65.00	60.00	58.00
10	57.00	72.00	65.00	61.00	59.00
15	56.00	69.00	64.00	59.00	57.00
20	55.00	70.00	63.00	59.00	57.00
25	54.00	69.00	63.00	57.00	55.00

### 2.2.3 对厌氧消化系统 COD 和 SS 的影响

不同粗甘油添加量下剩余污泥厌氧消化系统 TCOD、TS、SCOD 和 VS 浓度的历时变化如图 3 所示。可知,粗甘油的添加提高了系统初始的 TCOD、TS、SCOD 和 VS 浓度值,但随着厌氧消化的进行,TCOD、TS 及 VS 浓度均呈逐渐下降趋势。而 SCOD 浓度在 1.0、1.5 和 2.0 g/L 的粗甘油添加量下首先在第 5 天出现大幅度上升,然后逐渐下降,表明粗甘油在前 5 d 首先进行水解产生 SCOD。

从去除率角度看,添加粗甘油不同程度地提高了对 TCOD、TS、SCOD 和 VS 的去除率,且粗甘油添加量为 0.5 g/L 时,对以上指标的去除率最高。历时 25 d 后,0.5 g/L 的粗甘油添加系统中,TCOD、TS、SCOD 和 VS 的去除率比对照组分别提高了 9.5%、6.9%、13.1% 和 10.2%。因此,从污泥减量率及有机物转化程度角度考虑,最佳的粗甘油添加量为 0.5 g/L。

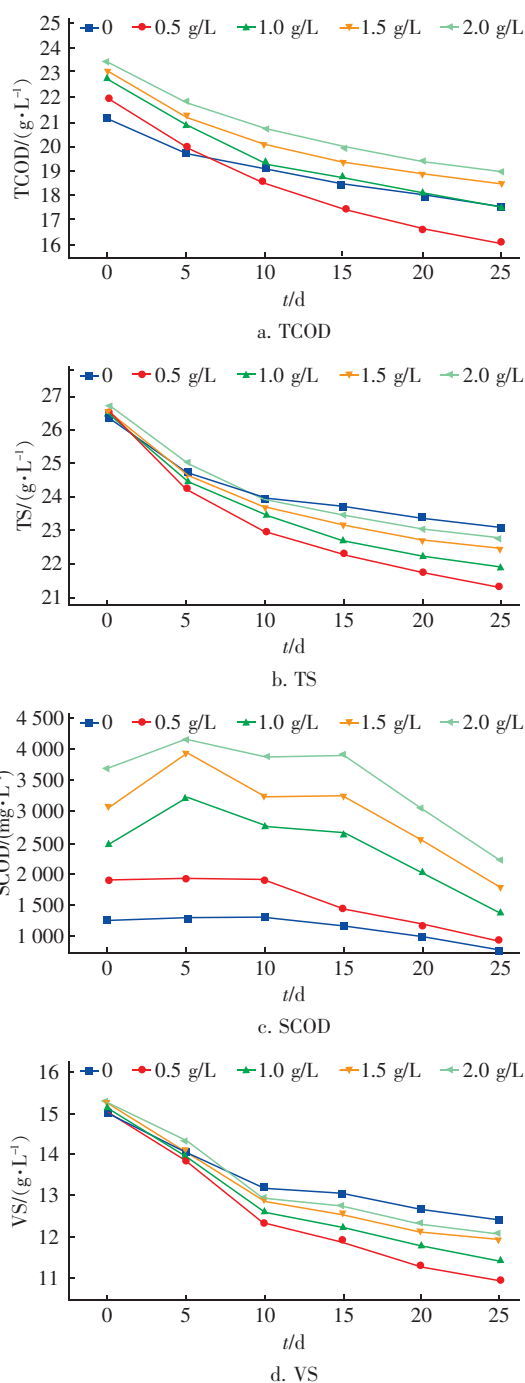


图 3 不同粗甘油添加量下剩余污泥厌氧消化系统 COD 和 SS 浓度的历时变化

Fig. 3 Change of COD and SS concentrations during anaerobic digestion of excess sludge under different dosages of crude glycerol

### 2.2.4 添加粗甘油对厌氧消化系统 pH 值的影响

厌氧消化系统的稳定性可根据 pH 值变化情况进行判断,不同粗甘油添加量下剩余污泥厌氧消化系统 pH 值历时变化如图 4 所示。对照组和试验组



的 pH 值变化趋势相似,均呈先降低再升高的变化。然而,对照组和粗甘油添加量为 2.0 g/L 的系统中 pH 值下降幅度较大,在第 5 天时均降至 6.0 以下,而粗甘油添加量为 0.5 g/L 的系统,pH 值仅略有下降,一直处于产甲烷菌的最适范围内,表现出良好的 pH 值稳定性。因此,从系统的稳定性角度考虑,最佳的粗甘油添加量为 0.5 g/L。

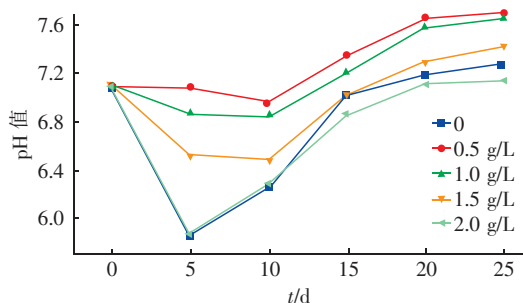


图 4 不同粗甘油添加量下剩余污泥厌氧消化系统 pH 值历时变化

Fig. 4 Change of pH value during anaerobic digestion of excess sludge under different dosages of crude glycerol

总之,历时 25 d 的连续试验表明,粗甘油添加量为 0.5 g/L 时,剩余污泥厌氧消化累积产气量最大,气体中甲烷平均比例可高达 70.2%;厌氧消化系统对 TCOD、TS、SCOD 和 VS 的去除率最高,分别可达 26.82%、19.49%、50.11% 和 27.44%;pH 值也在产甲烷菌的最适范围内波动,系统稳定性最好。因此,添加粗甘油对剩余污泥厌氧消化具有促进作用,且最佳添加量为 0.5 g/L。

### 3 结论

① 厌氧污泥接种量为 30% 时,剩余污泥厌氧消化系统累积产气量可达 171.1 mL/gVS,VS 减量率可达 24.13%,pH 值也在产甲烷菌最适范围内波动。因此,剩余污泥的最佳接种量为 30%。

② 将制取生物柴油过程中产生的粗甘油添加到剩余污泥中进行厌氧共消化,可以促进剩余污泥的厌氧消化。从厌氧消化累积产气量、气体中甲烷比例、污泥减量率、有机物转化程度及系统 pH 值稳定性角度综合考虑,最佳粗甘油添加量为 0.5 g/L。

### 参考文献:

- [1] 王丽萍,李心海,周润华. 利用制砖方式处置城镇污水处理厂剩余污泥的研究[J]. 山西化工,2016,36(5): 130-132.

Wang Liping, Li Xinhai, Zhou Runhua. Study on the treatment of excess sludge from urban sewage treatment plant by brick making process[J]. Shanxi Chemical Industry, 2016, 36(5): 130-132 (in Chinese).

- [2] Fountoulakis M S, Petousi I, Manios T. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production [J]. Waste Manage, 2010, 30(10): 1849-1853.
- [3] Wang Y, Feng S, Bai X, et al. Scum sludge as a potential feedstock for biodiesel production from wastewater treatment plants[J]. Waste Manage, 2016, 47: 91-97.
- [4] 王怡,冯莎,白小娟,等. 城市污水处理厂污泥醇化制取生物柴油的研究现状[J]. 中国给水排水, 2015, 31(2): 22-27.
- Wang Yi, Feng Sha, Bai Xiaojuan, et al. Research status of biodiesel production from wastewater sludge by methanolysis[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(2): 22-27 (in Chinese).
- [5] Jensen P D, Astals S, Lu Y, et al. Anaerobic codigestion of sewage sludge and glycerol, focusing on process kinetics, microbial dynamics and sludge dewaterability [J]. Water Res, 2014, 67: 355-366.
- [6] Kurahashi K, Kimura C, You F, et al. Value-adding conversion and volume reduction of sewage sludge by anaerobic co-digestion with crude glycerol[J]. Bioresour Technol, 2017, 232: 119-125.
- [7] Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays [J]. Water Sci Technol, 2009, 59(5): 927-934.



作者简介:张颖(1992-),女,河北保定人,硕士研究生,研究方向为污泥资源化利用。

E-mail: 2510368397@qq.com

收稿日期:2018-01-15