

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.11.012

污泥厌氧催化快速发酵产 VFAs 的试验研究

范荣桂, 刘娜, 尹利鹏, 王世玉, 付森林
(辽宁工程技术大学 环境科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 分析了超声预处理与投加表面活性剂联合技术加快剩余污泥厌氧发酵产挥发性脂肪酸(VFAs)的速度。通过单因素试验研究了表面活性剂种类、投加量、初始 pH 值、发酵时间、温度以及外加厌氧菌种对产 VFAs 的影响。试验结果表明,相同条件下,当正己烷基糖苷(APG)、脂肪醇聚氧乙烯醚(JFC)、鼠李糖(TDP)作为表面活性剂时,APG 产酸量最高;在超声预处理后,当 APG 用量为 0.8 g/600 mL、初始 pH 值为 11、发酵时间为 4 d、发酵温度为 35 ℃且不添加厌氧菌种时,最大产酸量为 1 300 mg/L(以 COD 计);添加厌氧菌种后,最大产酸量为 3 650 mg/L,产酸量较之前提高了 3 倍,且 VFAs 中乙酸的含量也达到最大。

关键词: 剩余污泥; 厌氧发酵; 挥发性脂肪酸; 表面活性剂; 超声

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)11-0069-06

Rapid Production of VFAs in Catalyzed Anaerobic Fermentation of Sludge

FAN Rong-gui, LIU Na, YIN Li-peng, WANG Shi-yu, FU Sen-lin
(College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The combined technology of ultrasonic pretreatment and adding surfactant was used to accelerate the production of volatile fatty acids (VFAs) in anaerobic fermentation of waste activated sludge. The effects of surfactant type and dosage, initial pH value, fermentation time, temperature and additional anaerobic bacteria on VFAs yield were explored by single factor experiments. When APG, JFC and TDP were used as surfactants, the acid yield of APG was the highest under the same conditions. When the dosage of surfactant was 0.8 g/600 mL, the initial pH value was 11, the fermentation time was 4 days, the fermentation temperature was 35 ℃ and no anaerobic bacteria was added, the maximum acid yield was 1 300 mg/L (in terms of COD) after ultrasonic pretreatment. When anaerobic bacteria were added, the maximum acid yield was 3 650 mg/L, which was three times higher than before, and the acetic acid content in VFAs was the largest.

Key words: waste activated sludge; anaerobic fermentation; volatile fatty acids; surfactant; ultrasound

污泥作为污水处理过程中的副产物,含有大量有机及无机营养元素,同时也含有一定的有毒有害物质,若处理不当会对环境造成二次污染。污泥发酵是一种有效的污泥处理方法,但厌氧发酵所需时间较长,如何加速污泥发酵,并利用其发酵中间产物(短链脂肪酸)作为污水处理过程中反硝化过程所

需的补充碳源以实现碳源的再利用,对于解决北方城市生活污水处理厂面临的进水碳源不足、C/N 值偏低以及污泥产量大等问题有很高的应用价值。加快污泥发酵,不仅可以减少剩余污泥的产生量、降低污水处理成本,而且可实现资源化利用,对污水处理领域节能降耗意义重大,对改善环境、减少资源浪费

亦有长远意义。

一般初始的水解反应是污泥厌氧消化的限速步骤^[1]。污泥的微生物细胞质中含有大量有机质,但其被细胞壁包裹着,很难直接溶出。因此,提高挥发性脂肪酸(VFAs)的产量,需要强化水解过程,促进有机物的溶出及向挥发性脂肪酸的转化方向发展,同时要抑制产甲烷过程。为有效提高水解速率,一些生物和化学的处理方法不断被提出^[2],其中加入表面活性剂以促进污泥的厌氧发酵被广泛关注。适量加入表面活性剂作为催化剂,可促进污泥厌氧发酵的水解酸化,并能有效抑制产甲烷^[3]。喻艳菁等人^[4]发现,超声能有效破坏细胞壁,促进细胞内有机物快速溶出,且上清液中各溶出物浓度随声能密度和超声时间的增加而增大。

各种污泥预处理技术都存在自身的优点和缺陷,单一预处理方法往往不能达到理想的预处理效果。目前已有大量研究表明,不同的预处理技术联合作用能够增强处理效果。笔者采用超声与投加表面活性剂联合方式对剩余污泥进行厌氧发酵,以期加快污泥发酵、增加产酸量,从而实现剩余污泥的资源化与减量化。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验采用的污泥取自阜新大唐污水处理厂二沉池剩余污泥,取回的污泥静置24 h后去除上清液,4℃保存备用。污泥的MLSS为 $(9\,360 \pm 151)$ mg/L、MLVSS为 $(7\,330 \pm 97)$ mg/L、SVI为 (75 ± 11) mL/g、上清液中COD的浓度为 (20 ± 2.3) mg/L、氨氮为 (13.7 ± 3.1) mg/L、蛋白质为 $(7\,170 \pm 54)$ mg/L(以COD计)、磷浓度为 (0.34 ± 0.13) mg/L、pH值为 7.2 ± 0.16 。

当前较常用于提高污泥厌氧发酵产酸的表面活性剂有正己基烷基糖苷(APG)、鼠李糖(TDP)、脂肪醇聚氧乙烯醚(JFC)、仲烷基苯磺酸钠(SAS)、羧甲基纤维素钠(CMC)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)。基于无毒低刺激性且能有效促进有机物的降解、又廉价易得的原则,试验选取的表面活性剂有APG、TDP、JFC。

试验主要试剂:JFC(化学纯)、APG(75%)、TDP、重铬酸钾、硫酸亚铁铵、磷酸、磷酸二氢钠、乙酸、丙酸、正丁酸均为分析纯,甲醇为色谱纯。

试验主要仪器:离心机、摇床、pH计、超声器、紫

外分光光度计、高效液相色谱。

1.2 试验方法

超声预处理:取200 mL的污泥和400 mL的蒸馏水混合放入有效容积为1 000 mL的抽滤瓶中,置于超声器中进行预处理,样品的预处理时间分别设定为5、10、20、30 min,脉冲比为2:1,声能密度为2 W/mL。

表面活性剂选择试验:向经过超声预处理的样品瓶中分别加入0.4 g的JFC、TDP和APG,吹氮密封后放入25℃的恒温振荡器中进行发酵。初始pH值控制在7.0,发酵时间设定为7 d。在相同条件下不添加表面活性剂但经超声预处理的污泥厌氧发酵为空白组1(K1),不超声且不添加表面活性剂的试验组为空白组2(K2)。

表面活性剂投加量影响试验:选择上述发酵效果最好的表面活性剂,投加量设置为0.2、0.4、0.6、0.8 g,分别加入4个装有剩余污泥且经过超声预处理的样品瓶中,不经过超声、吹氮密封后(排尽瓶内空气)放入25℃恒温振荡器中进行发酵。初始pH值控制在7.0,发酵时间为7 d。

不同初始pH值影响试验:选择上述发酵效果最好的表面活性剂种类及投加用量加入到装有剩余污泥经过超声预处理的样品瓶中,调整pH值分别为8、9、10、11,吹氮密封后放入25℃恒温振荡器中进行发酵,发酵时间为7 d。

不同温度影响试验:在前期试验基础上,设置发酵温度分别为25、30、35、40℃,发酵时间为7 d。考虑到超声对污泥中的细菌有一定的破坏作用,超声时向样品瓶中加入190 mL污泥和400 mL蒸馏水,超声后加入10 mL培养好的厌氧污泥作为补充菌种(污泥总量仍为200 mL)。不添加厌氧菌种的作为空白组(K),其中污泥添加量为200 mL,其他条件与添加厌氧菌种的相同(试验发现,过多加入补充菌种会使污泥膨胀,从而影响试验结果,根据试验结果得出加入10 mL厌氧污泥时发酵效果最好)。

1.3 检测分析项目及方法

pH值、磷、蛋白质含量采用国标法进行测定。

溶解性化学需氧量(SCOD)的测定:取上清液放入4 000 r/min转速的离心机中离心20 min,取离心后的上清液过0.45 μm滤膜,采用国家标准方法测定SCOD。

挥发性脂肪酸采用高效液相色谱法测定。色谱

柱使用 C18 反相色谱柱,流动相使用磷酸盐缓冲溶液(PBS),pH 值为 2.5,磷酸二氢钠浓度为 10 mmol/L,流速为 1 mL/min,柱温为 30 ℃,紫外检测波长为 210 nm,进样量为 10 μ L。

2 结果与讨论

2.1 超声预处理

剩余污泥经过超声预处理后,污泥中大量的有机物和无机物被释放到溶液中,图 1 为超声处理后 SCOD、蛋白质和磷的变化。可以看出,上清液中的蛋白质和磷的含量分别从 35 和 7.5 mg/L 增加到 422 和 22.8 mg/L。受超声的作用,剩余污泥中有机体的结构被破坏,从而使得细胞内的蛋白质和可溶性磷大量析出,这对加快污泥的发酵速率是有利的。这与韩青青等人^[5]的研究结果相一致。从上清液中的 SCOD、蛋白质和磷的变化趋势可以看出,随着超声时间的增加,三者的含量均增大。超声 20 和 30 min 时,蛋白质的析出含量分别为 410 和 422 mg/L,可见尽管延长了时间,但蛋白质的析出变化不大。基于能耗考虑,选择 20 min 作为超声预处理时间。

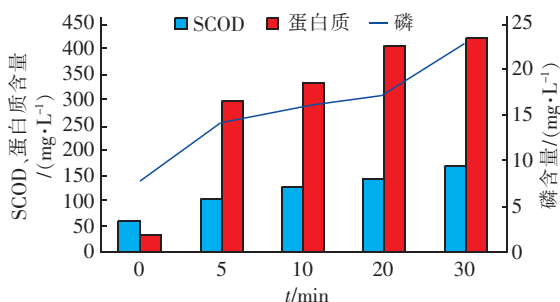


图 1 超声处理后 SCOD、蛋白质和磷的变化

Fig. 1 Change of SCOD, protein and phosphorus after ultrasound

2.2 表面活性剂种类对 SCOD 的影响

VFAs 是污泥发酵中的重要中间产物,且挥发性脂肪酸的产量与 SCOD 的产量成正比,SCOD 与 VFAs 达到峰值的时间成正比,SCOD 的量可以间接反映出 VFAs 的量^[6]。图 2 为表面活性剂种类对 SCOD 的影响,可以看出随着时间的延长,空白组 SCOD 缓慢且平稳地增长;加入表面活性剂后,SCOD 先增加后减小,且在第 3 天 APG 组的 SCOD 达到最大,峰值为 1.04 g/L,第 4 天 TDP 与 JFC 的 SCOD 达到最大,分别为 0.76、0.85 g/L。K1 组的 SCOD 缓慢增加,这可能是由于在常温常压下,污泥

厌氧发酵过程缓慢,在之前的预处理中,超声使得污泥中细胞结构被破坏,胞内有机物如蛋白质、脂质和糖类大量释放到发酵液中,在厌氧菌的作用下,这些大分子物质转化为可溶性小分子有机物,使得发酵液 SCOD 逐渐增大。

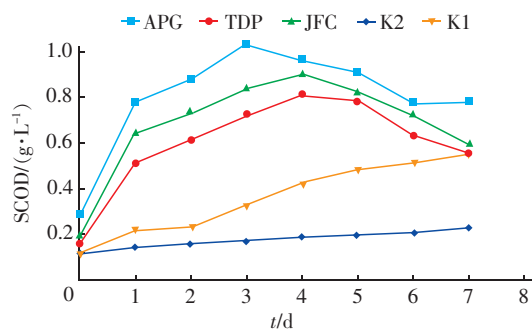


图 2 表面活性剂种类对 SCOD 的影响

Fig. 2 Effect of surfactant type on SCOD

试验结果表明,超声预处理对污泥发酵有一定的促进作用。投加的 3 种表面活性剂对污泥的发酵效率都有很大的提升作用,整体显现出先增大后减小的趋势。经过超声不添加表面活性剂的空白组 1,其 SCOD 的增长速度比未经超声且不添加表面活性剂的空白组 2 增长速度要快,表明超声对污泥发酵有明显的促进作用。添加 3 种表面活性剂的试验组与空白组 1 相比,SCOD 的增长速度快,表明表面活性剂对污泥的发酵效果有很大的提升作用。投加 APG 试验组的 SCOD 在第 3 天达到峰值后下降速度稍快,表明 APG 对产甲烷的抑制作用较小;投加 TDP 与 JFC 试验组达到峰值后 SCOD 量下降速度较慢,表明其对产甲烷有一定的抑制作用。比较 3 种表面活性剂可以发现,APG 比 TDP 及 JFC 对于产甲烷有更好的抑制作用,且加入 APG 的污泥 SCOD 产量比其他两种高。

2.3 表面活性剂投加量对 SCOD 的影响

图 3 为表面活性剂投加量对 SCOD 的影响。可以看出,随着发酵时间的延长,4 个试验组的 SCOD 均先呈现增加的趋势。0.2 g 试验组 7 d 内 SCOD 的最大量为 1.66 g/L,投加量为 0.4、0.6、0.8 g 时,SCOD 的最大量分别为 1.72、1.80、2.16 g/L。综合考虑 SCOD 值与经济因素,选择 APG 的投加量为 0.8 g/600 mL。

比较图 2 与图 3 可以看出,SCOD 的增加趋势基本相同。但从图 3 中可以看出,SCOD 的产量明显比图 2 中的 SCOD 产量要高出 1 倍多,产酸量增

加使产甲烷化作用明显降低,所以图3中的SCOD产量最终趋于平稳。在有APG存在的情况下,污泥厌氧发酵产生SCOD的趋势基本相同,说明同种表面活性剂对污泥发酵的促进作用相同,对产甲烷的抑制作用也相同。投加量为0.8 g的SCOD增长率较其他3组的大并且产量高,这说明在同种表面活性剂、不同投加量的条件下,其污泥发酵效果存在明显的差异,而且投加量越大,对污泥发酵产生SCOD越有利。

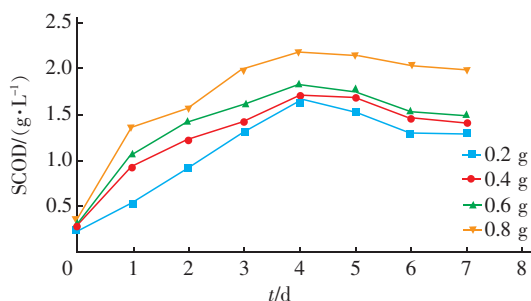


图3 表面活性剂投加量对SCOD的影响

Fig. 3 Effect of surfactant dosage on SCOD

2.4 初始pH值对污泥发酵的影响

图4为pH值对SCOD的影响。可以看出,随着初始pH值的增加,SCOD明显增大,污泥发酵的效果显著提升,这说明初始pH值对SCOD的溶出有较大促进作用。污泥发酵4 d后,SCOD的变化趋于平稳。

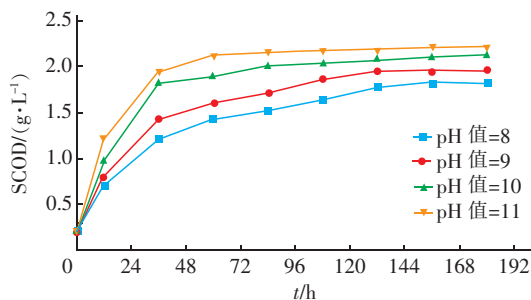


图4 pH值对SCOD的影响

Fig. 4 Effect of pH value on SCOD

表1为发酵过程中pH值的变化。可以看出,当初始pH值为11时,发酵7 d后pH值下降了4.82,说明在其他条件相同的情况下,初始pH值为11时产酸量最多;同时也说明了初始pH值越大,对污泥厌氧发酵的促进作用就越大。产甲烷菌对pH值较敏感,pH值为中性是其生存的最佳条件;在APG与初始pH值的综合作用下,发酵体系的pH值明显低于7,这是抑制产甲烷菌作用的重要因素。

这与张娟^[7]的研究结果一致。综上所述,在酸性条件下能够有效抑制产甲烷菌。

表1 发酵过程中pH值的变化

Tab. 1 Change of pH during fermentation process

初始pH值	第1天pH值	第2天pH值	第3天pH值	第4天pH值	第5天pH值	第6天pH值	第7天pH值	ΔpH值
8	6.95	6.12	6.08	6.01	5.97	5.88	5.86	2.14
9	6.99	6.11	6.10	5.99	5.94	5.89	5.88	3.12
10	6.88	6.75	6.69	6.43	6.35	6.31	6.04	3.96
11	6.76	6.54	6.48	6.39	6.27	6.20	6.18	4.82

2.5 温度对SCOD的影响

图5为温度对SCOD的影响。可以看出,SCOD的产量均在第3天达到最大值,当温度分别为25、30、35、40℃时,最大值分别为2.5、2.8、3.6、3.2 g/L。可见,35℃时SCOD的产量最高,40℃时SCOD产量反而下降,这与解竞等人^[8]的研究结果一致。空白组发酵4 d以后,SCOD产量达到最大值,仅为2.01 g/L,远低于其余4组SCOD的最大值。可以发现,SCOD的变化趋势均为先增后减,最后趋于稳定。加入厌氧菌的试验组的发酵速度比空白组的发酵速度快,说明加入厌氧菌后加快了污泥的发酵速度,表明厌氧菌对污泥发酵有良好的促进作用。空白组经过超声处理后,厌氧菌有一部分被破坏,数量减少,所以发酵过程中SCOD达到最大值所需时间最长。

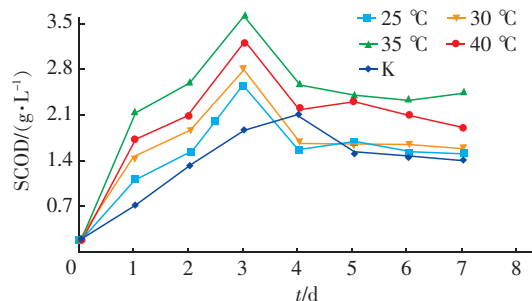


图5 温度对SCOD的影响

Fig. 5 Effect of temperature on SCOD

另外,发酵第1天,温度为25、30、35、40℃试验组和空白组的pH值分别为6.92、6.74、6.68、6.82、7.74,发酵4 d后,pH值分别降低至5.95、5.83、5.52、5.64、6.21,且SCOD产量的变化趋于稳定,表明在酸性条件下可有效抑制产甲烷菌。

2.6 VFAs含量与各组分的变化

不同温度下VFAs含量的变化表明,25℃时

VFAs 含量的最高值为 2 690 mg/L;在 30 ℃ 时增加至 3 320 mg/L;35 ℃ 时增加至 3 650 mg/L。然而,当温度进一步提高至 40 ℃ 时,VFAs 含量最高值降至 3 480 mg/L。显然,适当提高发酵温度(温度 ≤ 35 ℃),有利于提高 VFAs 的产量。另外,当温度为 25、30、35 和 40 ℃ 时,VFAs 含量基本都在第 3 天达到最大,由此可以看出,发酵液中 SCOD 与 VFAs 的变化趋势一致,处于产酸阶段,这与 2.5 节得到的结论一致。

图 6 为不同温度下 VFAs 的组分分析。可以看出,总 VFAs 中乙酸的含量要高于其他几种挥发性脂肪酸的含量;同时其组成分布随着发酵时间的增加而略有不同,例如:35 ℃ 时乙酸的含量从第 1 天的 61% 增长到第 4 天的 85%;当发酵温度增加时,乙酸的含量也随着增加,发酵第 3 天时,25 ℃ 条件下乙酸含量为 49%,温度上升到 30 ℃ 时乙酸含量上升至 51.7%。

丙酸含量的变化与乙酸相比增长趋势相反,随着温度的升高其呈下降的趋势,25 ℃ 时为 39.1%,30 ℃ 时则下降至 33.2%,与乙酸的增长相比,丙酸的下降趋势较为明显。丁酸和异丁酸的含量相差不多,丁酸随着温度的变化不明显,但是异丁酸含量略有下降。综上可以看出,发酵温度的升高有利于乙酸含量的增加。

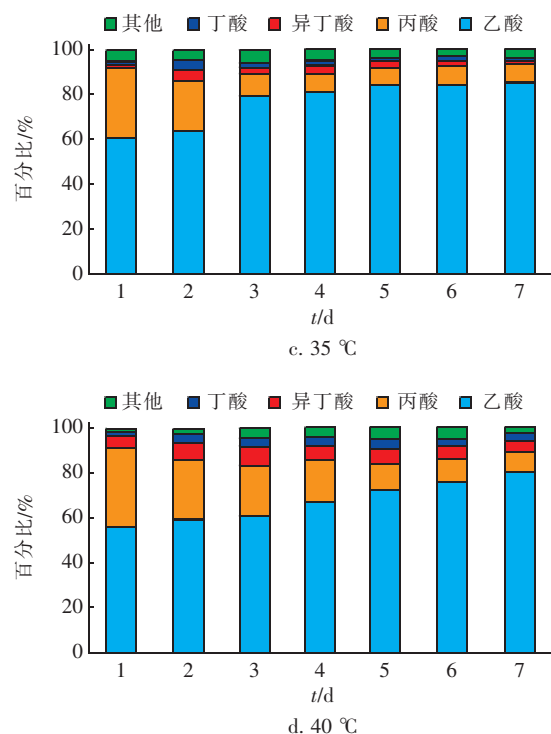
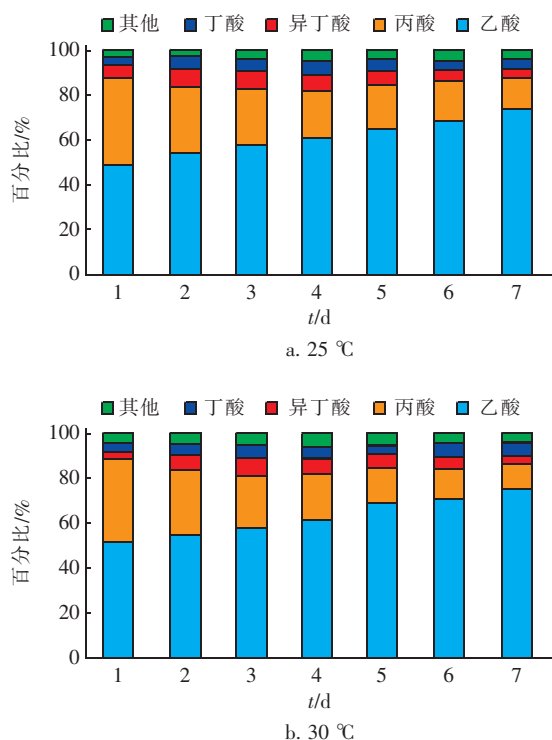


图 6 不同温度下 VFAs 的组分分析

Fig. 6 Proportional distribution of VFAs at different temperatures

试验还分析了不同温度条件下,蛋白质、可溶性磷酸盐、氨氮和碳含量的变化。结果表明,随着温度的增加,残余污泥中碳含量逐渐减少,发酵后上清液中的碳含量逐渐增加。当温度从 25 ℃ 升高至 30 ℃ 时,残余污泥中碳含量从 81% 下降至 75%,上清液中的碳含量从 18.4% 增加至 24%。发酵过程中,剩余污泥中的大分子有机物水解成小分子有机物进入上清液中,又进一步酸化成 VFAs。蛋白质、可溶性磷酸盐与氨氮在上清液中的含量随着温度的升高而增加。当温度从 25 ℃ 升高至 30 ℃ 时,上清液中的蛋白质含量从 22.6% 上升至 25.4%,可以认为,污泥中的蛋白质逐渐被水解后进入到上清液中,对剩余污泥的水解酸化有着很大的促进作用。这也说明经过超声后,加入 APG 对污泥有很好的破解作用,从而提高剩余污泥的厌氧发酵速率。

挥发性脂肪酸是污泥发酵的重要中间产物,35 ℃ 时 SCOD 的产量最高,在此条件下 VFAs 的变化趋势先增大后减小,最后趋于平稳,VFAs 的含量最大值为 3 650 mg/L(以 COD 计)。其中乙酸含量呈增长趋势,丙酸及其他酸类呈下降趋势,残余污泥中碳含量呈下降趋势。乙酸的增长和丙酸的下降趋势

表明,随着时间的延长,发酵系统中丙酸及其他酸类逐渐转化为乙酸。剩余污泥中碳含量的变化也能反映污泥的水解效果,残余污泥中碳含量的减少率越大,即上清液中的碳含量增加越多,说明污泥中有机物的利用效果越好,水解程度越大。

3 结论

① 超声与表面活性剂联合对污泥发酵有很大的促进作用,且超声与 APG 的联合作用对污泥发酵的促进作用最大。随着初始 pH 值的增加,发酵液中 SCOD 随之增大。

② 厌氧菌种对污泥发酵初期有较大的促进作用。随着温度的增加 VFAs 含量先增后减,在 35 ℃ 时 VFAs 含量达到最大且乙酸含量也达到最大。

③ 以 APG 为表面活性剂、投加量为 0.8 g/600 mL、初始 pH 值为 11、发酵温度为 35 ℃、10 mL 厌氧污泥作为外加厌氧菌种是最佳发酵条件。

参考文献:

- [1] 易欣,罗琨,杨麒,等. 生物表面活性剂强化污泥水解的研究[J]. 环境科学,2012,33(9):3202-3207.
Yi Xin, Luo Kun, Yang Qi, *et al.* Enhanced hydrolysis of waste activated sludge by biosurfactant [J]. Environmental Science, 2012, 33(9): 3202-3207 (in Chinese).
- [2] 陈灿,孙秀云,黄诚,等. 烷基多苷促进污泥水解产酸的研究[J]. 环境科学,2014,35(3):1009-1015.
Chen Can, Sun Xiuyun, Huang Cheng, *et al.* Enhanced hydrolysis and acidification of waste activated sludge by alkyl polyglycosides[J]. Environmental Science, 2014, 35(3): 1009-1015 (in Chinese).
- [3] 王慧琴,李凤丽. 脂肽强化污泥厌氧发酵生产短链挥发性脂肪酸的研究[J]. 环境污染与防治,2016,38(4):51-55,61.
Wang Huiqin, Li Fengli. Research on enhanced short chain fatty acid production from waste activated sludge by adding surfactin[J]. Environmental Pollution & Control, 2016, 38(4): 51-55, 61 (in Chinese).
- [4] 喻艳菁,丁国际,邱慧琴,等. 超声处理对剩余污泥的粒径和溶出物的影响[J]. 环境科学学报,2009,29(4):703-708.
Yu Yanjing, Ding Guoji, Qiu Huiqin, *et al.* Effect of ultrasonic treatment on the particle size and dissolved substances of excess sludge[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(4): 703-708 (in Chinese).
- [5] 韩青青,林雪君,李燕敏,等. 超声波预处理城市水厂剩余污泥的研究[J]. 工业安全与环保,2016,42(10):96-99.
Han Qingqing, Lin Xuejun, Li Yanmin, *et al.* Study on municipal waste activated sludge by ultrasonic pretreatment [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2016, 42(10): 96-99 (in Chinese).
- [6] 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 polyglycoside [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 104: 283-289.
- [7] 张娟. 初始 pH 值对皂苷强化污泥生产短链挥发性脂肪酸的影响[J]. 环境工程学报,2017,11(1):336-340.
Zhang Juan. Effect of initial pH on short chain fatty acid production from sludge anaerobic fermentation enhance by saponin [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(1): 336-340 (in Chinese).
- [8] 解竞,段旭,冯雷雨,等. 温度对超声波与碱促进污泥厌氧产酸的影响[J]. 环境科学与技术,2018,41(4):139-145.
Xie Jing, Duan Xu, Feng Leiyu, *et al.* Effects of temperature on ultrasonic-alkaline augmentation of volatile fatty acids production in anaerobic fermentation of wastewater sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(4): 139-145 (in Chinese).



作者简介:范荣桂(1962-),男,安徽芜湖人,博士,教授,研究方向为水污染控制工程与理论。

E-mail: fanronggui@163.com

收稿日期:2019-10-05