

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.05.017

矿化垃圾强化剩余污泥暗发酵产氢

王 越

(中铁上海设计院集团有限公司, 上海 200070)

摘 要: 为强化污泥暗发酵产氢,考察了矿化垃圾(AR)对污泥暗发酵产氢的影响,并从有机物生物转化过程、酶学及微生物群落特征等方面分析了AR对污泥暗发酵产氢的强化机制。结果表明,当AR含量为9%时,氢气产量高达15.6 mL/g,约为空白组的1.25倍。同时AR促进了污泥水解酸化过程,并可将发酵液内溶解性COD、溶解性蛋白质和多糖含量分别提高至4 265、2 903和1 195 mg/L。AR既提高了与水解酸化过程相关关键酶的活性,又影响了污泥暗发酵过程中微生物的群落特征。在门水平上,AR提高了 *Firmicutes* 和 *Proteobacteria* 的相对丰度;在属水平上,其提高了 *Bacteroides* 和 *Gallicola* 的相对丰度,上述微生物均与污泥水解酸化过程相关。

关键词: 剩余污泥; 暗发酵; 矿化垃圾; 氢气; 资源化利用

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)05-0105-06

Hydrogen Production through Dark Fermentation of Excess Sludge Enhanced by Aged Refuse

WANG Yue

(China Railway Shanghai Design Institute Group Co. Ltd., Shanghai 200070, China)

Abstract: This paper investigated the effect of aged refuse (AR) on the hydrogen production of sludge dark fermentation, and analyzed the enhanced mechanism of AR on the sludge dark fermentation from the aspects of organic matter biotransformation process, enzymatic characteristics and microbial community characteristics, so as to enhance hydrogen production of sludge dark fermentation. When the AR content was 9%, the hydrogen yield was as high as 15.6 mL/g, approximately 1.25 times that of the blank group. In addition, AR promoted the process of sludge hydrolysis and acidification, and increased the contents of dissolved COD, dissolved protein and polysaccharide in the fermentation broth to 4 265 mg/L, 2 903 mg/L and 1 195 mg/L, respectively. AR increased the activity of key enzymes related to hydrolysis and acidification process, and affected the characteristics of microbial community in sludge dark fermentation. At the phylum level, AR increased the relative abundance of *Firmicutes* and *Proteobacteria*. At the genus level, it increased the relative abundance of *Bacteroides* and *Gallicola*. These microorganisms were all related to the process of sludge hydrolysis and acidification.

Key words: excess sludge; dark fermentation; aged refuse; hydrogen; resource utilization

剩余污泥(ES)是污水生物处理过程中的重要副产物,若处置不当会影响生态环境^[1]。厌氧消化

被认为是重要的污泥处理方式,其可有效实现污泥减量化、资源化和无害化^[2]。氢气是厌氧发酵过程

基金项目:教育部工程研究中心开放基金资助项目(BWPU2021KF01)

的重要价值产物,其被认为是化石燃料最有价值的替代品,因为它具有高能量密度(286 kg/mol)和零燃烧排放^[3]。然而,水解过程缓慢及产生的氢气极易被消耗成为污泥暗发酵产氢效率低的瓶颈问题^[4]。近年来,如何提高污泥暗发酵产氢备受关注。

矿化垃圾(AR)是垃圾填埋过程产生的副产物,其富含腐殖质、水解酶且微生物群落结构丰富。AR已被应用到渗滤液处理、餐厨垃圾处理、土壤石油污染修复等领域^[5]。谢明德等^[6]采用16S rRNA基因高通量测序技术证实了矿化垃圾层内点位的微生物丰富度相近,但多样性差别较大,厚壁菌门占比较高。此外,矿化垃圾表面含有大量官能团及良好的孔隙结构,其对污染物具有良好的吸附性能。Zhao等^[7]应用AR促进了ES厌氧水解酸化过程,并证实了AR内水解酶具有重要作用。然而到目前为止,AR对ES暗发酵产氢的影响尚未见报道,且在AR影响下污泥发酵系统内微生物群落结构的演替规律也不清晰。为此,笔者以AR和ES为研究对象,在批式反应器内探究了AR对污泥暗发酵产氢的影响及相关机制。首先,分析了AR含量对污泥暗发酵产氢性能的影响;然后,通过分析不同组别内溶解性有机物的释放、挥发性脂肪酸(VFA)浓度的变化、关键酶活性及微生物群落特征的变化规律揭示AR强化污泥暗发酵产氢机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用污泥为上海某城镇污水处理厂初沉池和二沉池混合后的污泥,ES经过滤去掉杂质后静置48 h,去掉上清液。污泥特性:pH为 6.8 ± 0.2 ,总悬浮固体(TSS)为 (15.6 ± 0.2) g/L,挥发性悬浮固体(VSS)为 (12.1 ± 0.1) g/L,溶解性COD为 (152 ± 6.5) mg/L,VFA为 (51 ± 2.3) mg/L。

接种污泥取自上海某高校长期运行的厌氧反应器,该反应器在中温(35℃)条件下连续运行半年,污泥停留时间为20 d。该反应器主要用于厌氧处理城镇有机固废(污泥、厨余垃圾),氢气产量约为10.2 mL/gVSS。接种污泥特性:pH为 7.1 ± 0.1 ,TSS为 (18.2 ± 2.5) g/L,VSS为 (16.5 ± 1.6) g/L,溶解性COD为 (245 ± 12) mg/L,VFA为 (135 ± 8) mg/L。

AR取自上海某垃圾填埋场封存区填埋龄为10年的垃圾。取回后的AR经筛分去掉大颗粒杂质后

用粉碎机粉碎至粉末状备用。AR特性:pH为7.2,TSS为34.2 g/L,腐殖质为13.2 g/L,Cu为0.04 mg/g,Ni为0.05 mg/g,Zn为3.2 mg/g。

1.2 实验方法

实验在有效体积为2.0 L的厌氧反应器内进行。首先向各反应器内接种1.0 L的接种污泥和0.5 L的ES。接种污泥在使用前先进行120℃加热10 min预处理过程,以抑制产甲烷菌活性。然后向各反应器内投加AR,使AR初始含量分别为0(空白组)、3%、6%、9%和12%(以污泥TSS质量计)。待物料投加完毕后,向各反应器充入高纯氮气60 s,保证严格厌氧环境。随后用橡胶塞密封各反应器,再转移至恒温振荡箱进行暗发酵。发酵温度控制在 (35 ± 2) ℃。待各组别氢气累计产量增加不明显时,取污泥样品进行微生物高通量测序。

1.3 分析方法

TSS、VSS和COD参照《水和废水监测分析方法》(第4版)测定;多糖和蛋白质分别采用苯酚-硫酸法和BCA蛋白质测定试剂盒测定;VFA采用带有火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪分析;蛋白酶、淀粉酶、磷酸转移乙酰酶(PTA)及辅酶F420的活性测定方法参考文献[8];使用Illumina HiSeq平台通过16S rRNA基因测序比较不同AR暴露组别内微生物的群落特征,具体方法见文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 AR对污泥暗发酵产氢气的影响

AR对污泥暗发酵产氢气的影响如图1所示。在0~6 d,各组的氢气产量均急剧升高。稳定阶段空白组的氢气产量为12.5 mL/g,与之前的文献报道大致相似^[10]。AR的存在促进了污泥暗发酵产氢,且影响程度与AR含量密切相关。当AR含量由3%提高至9%时,氢气产量由13.5 mL/g提高至15.6 mL/g。然而进一步提高AR含量至12%时,氢气产量却下降至10.6 mL/g,低于空白组。高含量AR降低了氢气产量的原因可能是AR内含有的重金属等抑制了产氢微生物活性,降低了有机物向氢气的生物转化。此外,AR内几乎不含有机物,因此AR自身降解对产生氢气的贡献可以忽略。上述实验结果证实,AR对污泥暗发酵产氢具有促进作用,当AR含量为9%时,氢气最大产量为15.6 mL/g,约为空白组的1.25倍。

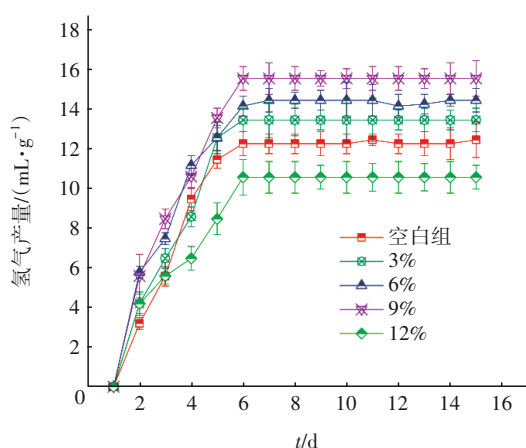


图1 AR对污泥暗发酵产氢气的影响

Fig.1 Effect of AR on hydrogen production during sludge dark fermentation process

2.2 AR对污泥水解过程的影响

水解是污泥暗发酵产氢的限速步骤,ES内有机物主要以颗粒态或非溶解态存在,而污泥暗发酵过程中微生物更易吸收或转化溶解态有机质。图2为AR对污泥暗发酵过程中SCOD浓度的影响。

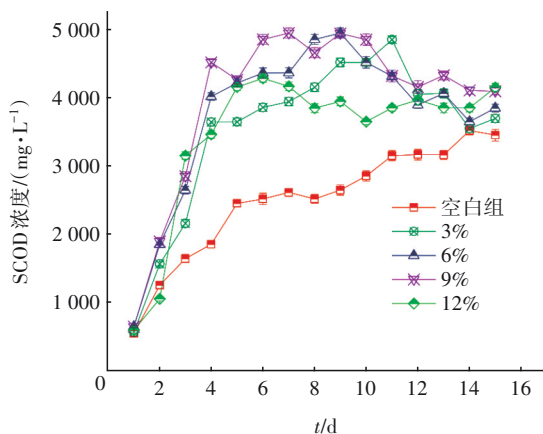


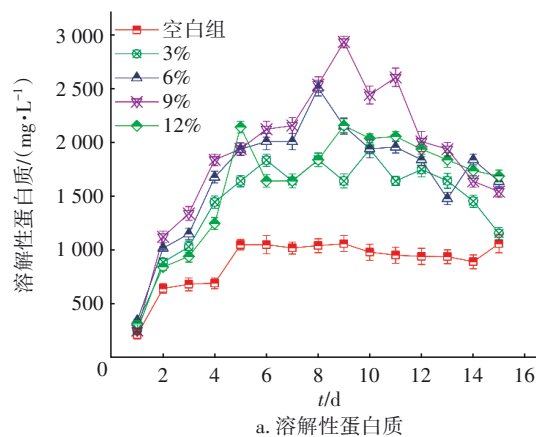
图2 AR对污泥暗发酵过程中SCOD浓度的影响

Fig.2 Effect of AR on SCOD concentration during sludge dark fermentation process

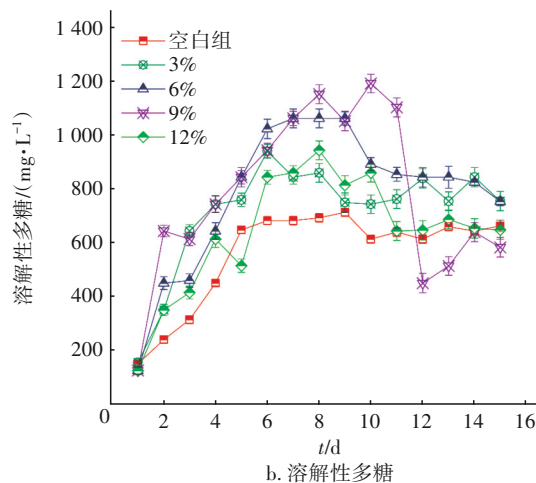
由图2可知,SCOD含量随发酵时间呈先升高后平稳波动的变化趋势。空白组SCOD含量在5 d内升至2 451 mg/L。当存在AR时,SCOD含量急剧升高,且升高程度与AR含量有关。当AR含量为3%时,SCOD浓度升高至3 645 mg/L,继续提高AR含量至9%,SCOD浓度升高至4 265 mg/L,说明AR提高了污泥暗发酵过程中有机物的溶出量,从而为产氢微生物提供了充足的物质保障。有研究证实^[7],AR含有的水解酶和腐殖质促进了污泥内颗粒状有机

物的生物转化,从而提高了SCOD浓度。但当AR含量提高至12%时,SCOD最大浓度为4 156 mg/L,低于AR含量为9%的,但仍高于空白组。高剂量AR含有的重金属如Cu、Cd、Ni等会对水解酶活性产生抑制,进而降低有机物溶出量。AR含有的重金属一方面可作为微量元素强化厌氧发酵,另一方面过量的重金属对污泥厌氧消化过程中有机物的生物利用、微生物代谢活性、关键酶活性的表达均具有抑制作用。此外,过量投加AR会导致重金属在沼渣中残留,在后续沼渣处理中可能引发环境生态风险。因此,在应用AR强化ES资源化利用时需考虑投量,避免过度使用给污泥处理与处置带来风险。

AR对污泥暗发酵过程中溶解性蛋白质和多糖浓度的影响如图3所示。



a. 溶解性蛋白质



b. 溶解性多糖

图3 AR对污泥发酵过程中溶解性蛋白质和多糖浓度的影响

Fig.3 Effect of AR on the concentrations of soluble protein and polysaccharide during sludge dark fermentation process

由图3可知,AR同样提高了污泥中溶解性蛋白

质和多糖的浓度。当AR含量为9%时,溶解性蛋白质和多糖的最大浓度分别为2 903和1 195 mg/L,显著高于空白组的1 054和694 mg/L。当AR含量为12%时,溶解性蛋白质和多糖的最大含量分别为2 150和945 mg/L,高于空白组但是低于AR含量为6%的结果。AR含有能降解难生物降解物质的水解酶,进而促进了蛋白质和多糖物质的溶解。可利用溶解性有机物的增加为产氢细菌提供了充足的基质,从而提高了氢气产量。

2.3 AR对污泥暗发酵液的影响

AR对污泥暗发酵过程中VFA浓度的影响如图4所示。

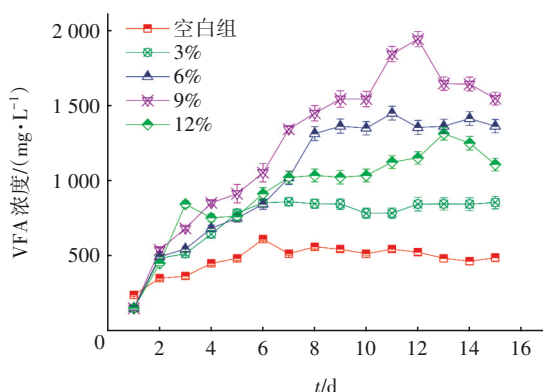


图4 AR对污泥暗发酵过程中VFA浓度的影响

Fig.4 Effect of AR on VFA concentration during sludge dark fermentation process

由图4可知,在空白组和低AR含量组中,VFA浓度均随发酵时间先升高后趋于稳定,而当AR暴露剂量超过6%时,VFA浓度随时间先升高后下降。空白组VFA的最大值为612 mg/L;当AR含量为3%时,VFA最大浓度提高至861 mg/L;进一步提高AR含量至9%时,VFA最大含量提高至1 911 mg/L。AR的存在使VFA浓度提高的原因可归于以下3个方面:①AR促进了暗发酵系统的水解过程,提高了发酵液中可利用有机物含量,为产酸微生物提供物质保障;②AR含有大量腐殖质(富里酸、胡敏酸等),研究证实腐殖质的存在有利于促进污泥酸化过程,从而提高了VFA积累量^[7];③AR含有的腐殖酸、重金属能抑制产甲烷菌的代谢活性,从而降低了VFA消耗。然而,当AR含量升高至12%时,VFA却下降至1 036 mg/L,但仍高于空白组。高含量AR降低VFA浓度的原因可能在于AR中含有的大量重金属抑制了酸化微生物的代谢,并抑制了酸化过程

酶活性的表达。VFA是酸化过程的重要产物,其含量在一定程度上表征了污泥暗发酵酸化程度。当AR含量为9%时,VFA含量最大,表明适量的AR提高了污泥酸化程度。

AR对污泥暗发酵过程中VFA各组分占比的影响如图5所示(以第5天为例)。乙酸盐和丁酸盐是VFA的主要组成部分,两者占比之和高达53.8%~63.5%。AR的存在能影响VFA的构成。第5天时,空白组的乙酸盐和丁酸盐占比分别为32.5%和21.3%;当AR为6%时,乙酸盐占比提高至35.6%,丁酸盐占比略下降至20.3%。当AR含量为12%时,乙酸盐占比提高至40.6%,丁酸盐占比为22.9%。可见,适当含量的AR提高了VFA中乙酸盐占比,而略微降低了丁酸盐占比;但高含量AR导致污泥暗发酵过程中VFA内乙酸盐和丁酸盐占比均升高。乙酸盐占比增加表明酸化过程被加速,说明AR的存在提高了产氢产乙酸过程,产氢产乙酸过程的强化在一定程度上能提高氢气产量,这也是AR含量为9%组别内氢气产量最高的原因之一。

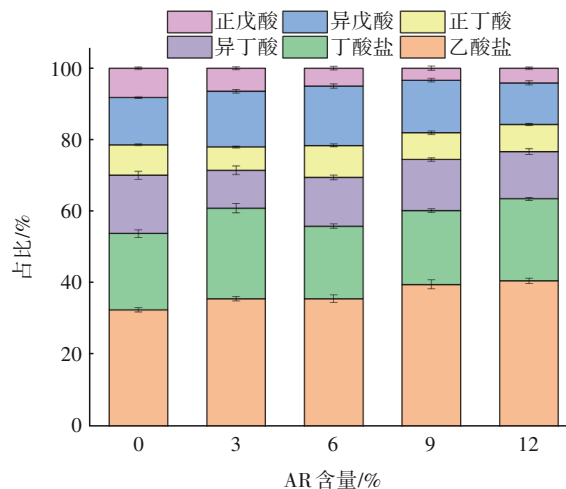


图5 AR对污泥暗发酵过程中VFA各组分占比的影响

Fig.5 Effect of AR on proportion of VFA components during sludge dark fermentation process

2.4 AR对暗发酵过程中关键酶活性的影响

ES暗发酵产氢气过程需要多种关键酶,其中蛋白酶和淀粉酶与污泥内蛋白质和多糖的生物降解密切相关,PTA与乙酸盐的生物合成密切相关,产甲烷过程需要辅酶F420。AR对污泥暗发酵过程中关键酶活性的影响如图6所示。可知,AR的存在提高了与生物产氢相关关键酶的活性。当AR含量为9%时,蛋白酶、淀粉酶和PTA的相对活性分别提高

至 124.6%、118.5% 和 107.5%,说明适量 AR 的存在提高了水解酸化过程,这与图 2 结果一致。当 AR 含量为 12% 时,蛋白酶和淀粉酶的相对活性分别为 118.5% 和 113.4%,低于 AR 含量为 9% 的,但 PTA 相对活性为 108.7%,略高于 AR 含量为 9% 的。至于辅酶 F420 活性,AR 的存在降低了 F420 活性,且 AR 含量越高,对 F420 活性的抑制越显著。尤其当 AR 含量为 12% 时,F420 的相对活性下降至 64.5%,说明 AR 降低了产甲烷菌的活性,减少了氢气的消耗。AR 含量为 9% 和 12% 的 F420 相对活性差异不显著,但 AR 含量为 9% 时水解过程被显著加速,这也导致其氢气产量最大。

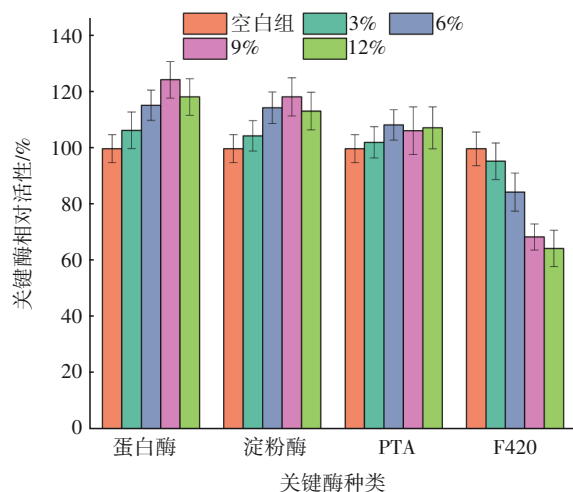


图 6 AR 对污泥暗发酵过程中关键酶活性的影响

Fig.6 Effect of AR on key enzyme activities during sludge dark fermentation process

2.5 AR 对暗发酵过程中微生物群落特征的影响

AR 对污泥暗发酵过程中微生物群落在门水平上的影响见图 7。可以看出,*Firmicutes*、*Bacteroidota*、*Proteobacteria* 和 *Chloroflex* 是主要的门水平微生物,约占 48.5%~60.7%。AR 的存在影响了微生物群落结构。尤其当 AR 含量由 0 提高至 6% 时,*Firmicutes* 的相对丰度由 18.6% 增长至 23.6%;当 AR 含量提高至 9% 时,*Proteobacteria* 的相对丰度由 12.3% 提高至 17.6%。有研究证实^[11],*Firmicutes* 是水解过程中主要的菌群,而 *Proteobacteria*、*Bacteroidota* 和 *Firmicutes* 是酸化过程的主要菌群。*Firmicutes* 对有机物的水解酸化具有重要作用。AR 内水解酶促进了有机物的水解,提高了污泥暗发酵系统内负责水解酸化过程微生物的相对丰度,进而提高了氢气产量。

AR 对污泥暗发酵过程中微生物群落在属水平

上的影响如图 8 所示。

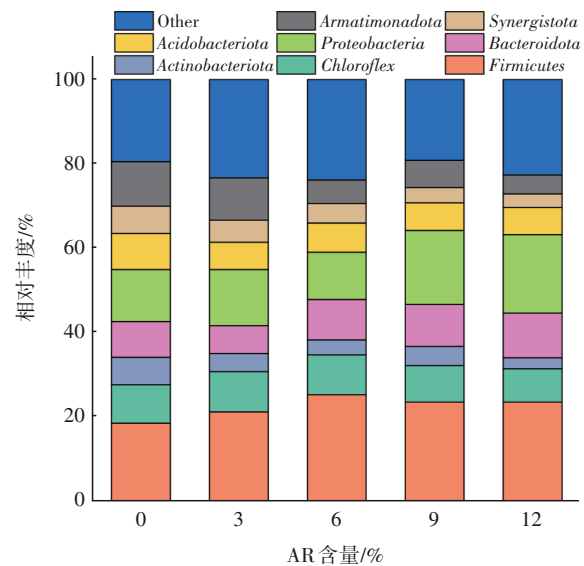


图 7 AR 对污泥暗发酵过程中微生物群落在门水平上的影响

Fig.7 Effect of AR on microbial community at phylum level during sludge dark fermentation process

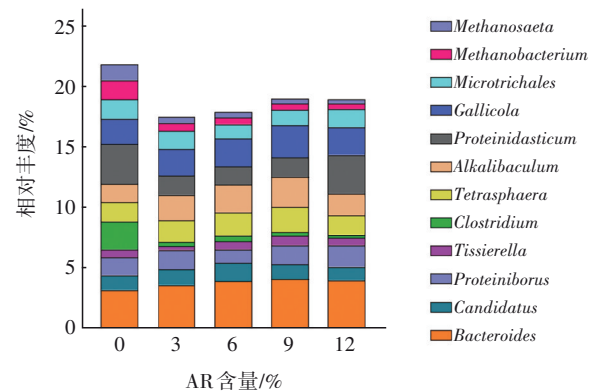


图 8 AR 对污泥暗发酵过程中微生物群落在属水平上的影响

Fig.8 Effect of AR on microbial community at genus level during sludge dark fermentation process

由图 8 可知,AR 同样显著影响了微生物在属水平上的分布。*Bacteroides* 是一种水解微生物,能促进海藻酸盐、槐脂等大分子多糖的水解。AR 的存在提高了 *Bacteroides* 的相对丰度,尤其当 AR 含量为 9% 时,其相对丰度提高至 4.1%,显著高于空白组的 3.2%。此外,*Gallicola* 在各组别中的占比均超过 2.0%,且 AR 的存在进一步提高了其相对丰度。当 AR 含量提高至 9% 时,*Gallicola* 的相对丰度提高至 2.6%,高于空白组的 2.1%。*Gallicola* 是与产氢密切相关的微生物,其相对丰度的增加提高了氢气产

量。可见,AR提高了与水解酸化过程相关的关键微生物的相对丰度,进而提高了氢气产量。

3 结论

AR提高了污泥发酵系统的氢气产量,当AR含量为9%时,氢气最大产量为15.6 mL/g,约为空白组的1.25倍。AR促进了污泥暗发酵系统内水解酸化过程,提高了溶解性有机物的释放量。当AR含量为9%时,溶解性COD、溶解性蛋白质和多糖含量分别为4 265、2 903和1 195 mg/L,均显著高于空白组。AR可提高与水解酸化过程相关关键酶的活性。在门水平上,AR提高了*Firmicutes*和*Proteobacteria*的相对丰度;在属水平上,提高了*Bacteroides*和*Gallicola*的相对丰度。

参考文献:

- [1] NGUYEN V K, CHAUDHARY D K, DAHAL R H, *et al.* Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *Fuel*, 2021, 285: 119105.
- [2] HEIMERSSON S, SVANSTRÖM M, CEDERBERG C, *et al.* Improved life cycle modelling of benefits from sewage sludge anaerobic digestion and land application [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, 122: 126–134.
- [3] SILVA F M S, MAHLER C F, OLIVEIRA L B, *et al.* Hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion system by co-digestion of food waste, sewage sludge and glycerol [J]. *Waste Management*, 2018, 76: 339–349.
- [4] DÍAZ I, FDZ-POLANCO F, MUTSVENE B, *et al.* Effect of operating pressure on direct biomethane production from carbon dioxide and exogenous hydrogen in the anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *Applied Energy*, 2020, 280: 115915.
- [5] ZHAO J W, JING Y M, ZHANG J, *et al.* Aged refuse enhances anaerobic fermentation of food waste to produce short-chain fatty acids [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121547.
- [6] 谢明德,冯梅,唐一鸣,等. 矿化垃圾层微生物群落结构及多样性分析[J]. *环境工程*, 2022, 40(2): 42–46.
- XIE Mingde, FENG Mei, TANG Yiming, *et al.* Analysis on microbial community structures and diversity in aged refuse [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(2): 42–46 (in Chinese).
- [7] ZHAO J W, GUI L, WANG Q L, *et al.* Aged refuse enhances anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2017, 123: 724–733.
- [8] 王园媛,秦晓杰,牛来春,等. 氧化钙强化消落带植被厌氧消化产甲烷的探究及作用机制[J]. *环境工程*, 2020, 38(9): 208–212, 218.
- WANG Yuanyuan, QIN Xiaojie, NIU Laichun, *et al.* Anaerobic digestion of vegetation in ebb zone enhanced by CaO for methane production and its mechanism [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(9): 208–212, 218 (in Chinese).
- [9] 任安东,郑义,孙天姿,等. 沼液回流时间对厨余垃圾高含固厌氧发酵的影响[J]. *环境工程*, 2021, 39(12): 159–165, 140.
- REN Andong, ZHENG Yi, SUN Tianzi, *et al.* Effect of slurry recirculation time on anaerobic digestion of kitchen waste with high solid content [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(12): 159–165, 140 (in Chinese).
- [10] 周雯婧,伏林军,黄樱樱,等. 新兴污染物三聚氰酸对剩余污泥暗发酵产氢的影响[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(11): 131–136.
- ZHOU Wenjing, FU Linjun, HUANG Yingying, *et al.* Effect of cyanuric acid on hydrogen production from dark fermentation of excess sludge [J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 43(11): 131–136 (in Chinese).
- [11] 唐涛涛,李江,杨钊,等. 污泥厌氧消化功能微生物群落结构的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(1): 320–328.
- TANG Taotao, LI Jiang, YANG Zhao, *et al.* Research progress on microbial community structure of sludge anaerobic digestion [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(1): 320–328 (in Chinese).

作者简介:王越(1968–),女,湖北武汉人,本科,高级工程师,主要研究方向为水污染控制、固废资源化及土地空间利用与环境规划。

E-mail: yin20211227@163.com

收稿日期: 2023-03-02

修回日期: 2023-03-29

(编辑:任莹莹)