

剩余污泥水解酸化挥发酸产量最大化试验研究

蔚静雯¹, 郑明霞², 王 坤¹, 王凯军², 陶 涛¹

(1.华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2.清华大学 环境学院, 北京 100084)

摘 要: 对剩余污泥水解酸化中挥发酸产量最大化的影响因素进行了研究。试验中投加了甲烷抑制剂氯仿来减少产甲烷反应在水解酸化过程中的干扰。试验首先研究了 45 ℃下氯仿的不同投加量对产甲烷菌的抑制效果,旨在得到抑制产甲烷菌的最合适的氯仿投加量,并考察氯仿的投加对水解酸化效果的影响。采用上述试验得出的合适剂量的氯仿作为产甲烷抑制剂,排除产甲烷菌对挥发酸的消耗。试验重点研究了 35 ℃和 45 ℃下,剩余污泥水解酸化过程中挥发酸产生潜力,结果表明,在 45 ℃时,每克 VS 的 SCOD 最大产量达到 225.51 mg,挥发酸每克 VS 的 COD 最大累积量达到 155.71 mg,较 35 ℃高出 21.22%,说明 45 ℃更有利于有机物溶解和挥发酸累积,能有效促进水解酸化反应的发生。

关键词: 剩余污泥; 水解酸化; 产甲烷菌

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 1671-5292(2012)11-0087-06

Studies on maximizing the production of VFAs in hydrolysis and acidification process of waste activated sludge

YU Jing-wen¹, ZHENG Ming-xia², WANG Kun¹, WANG Kai-jun², TAO Tao¹

(1.School of Environmental Science and Engineering, HuaZhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Factors of hydrolysis and acidification process to maximize the production of VFAs in waste activated sludge were studied. To inhibit the interference of methane-producing reactions in the process of hydrolysis and acidification, Chloroform was added in the test. Firstly, effect of different dosage of chloroform at 45 ℃ was investigated to find the most appropriate dosage to inhibit the reaction of methanogens and discuss the effect on the hydrolysis and acidification process as well. Then according to the above conclusions, the optimal dosage of chloroform was used as methanogenic inhibitor to exclude the consumption of VFAs. Focused on the temperature of 35 ℃ and 45 ℃, the volatile acid production potential was studied. The results showed that, at 45 ℃, the maximum value of SCOD can be achieved at 225.51 mg/gVS and the maximum accumulation of VFAs was 155.71 mgCOD/gVS, which was 21.22% higher than 35 ℃. 45 ℃ is more conducive to the dissolved organic matter and volatile acids accumulated and also can effectively promote the occurrence of hydrolysis and acidification reaction.

Key words: waste activated sludge; hydrolysis and acidification; methanogenic bacteria

0 引言

随着我国城市污水处理厂建设力度的加大,

城市污泥的产生量激增,污泥的处理处置问题日益突出^[1]。相比较其他污泥处理技术,采用厌氧消

收稿日期: 2012-04-20。

基金项目: 国家高技术研究发展“863”计划项目(2009AA064702)。

作者简介: 蔚静雯(1985-),女,汉族,湖北襄阳人,博士研究生,研究方向为污泥处理处置技术。E-mail:jingweny03@gmail.com

通讯作者: 王凯军(1960-),男,汉族,山东掖县人,博士,教授,博士生导师,从事城市污水和工业废水厌氧处理等技术的教学、研究与应用。E-mail:wkj.iep@gmail.com

化技术不但可以实现污泥的减量化、污泥稳定,而且产生的沼气通过发电、带动鼓风机等途径还可以补偿污水厂能耗^[2]。

在污泥厌氧消化过程中,主要的两种菌种分别是产酸菌和产甲烷菌,它们在营养要求、生理代谢、繁殖速度和最适环境条件等方面,都存在很大的差异^[3]。在单相厌氧消化工艺中,两大类菌群在一个反应器内,不利于充分发挥各自的最佳活性,两相厌氧消化工艺则将产酸和产甲烷过程分离,使两类菌群分别在各自适宜的生态环境下生长繁殖,形成各自的优势,能够有效提高整个系统的处理效率,提高反应速率和运行的稳定性^{[4],[5]}。由于水解酸化是厌氧反应的限速阶段,因此很多研究都集中在水解酸化相,怎样实现挥发酸最大化,从而提高整体的反应效率是现在厌氧消化过程中的研究重点。

然而在批式试验中,由于反应时间较短,反应过程中产酸菌来不及完全驯化,产甲烷菌的作用依然活跃,因此需要采取某种手段抑制产甲烷菌的活性,以便排除其对挥发酸产量的干扰,以考察较短时间内产酸菌最大的产酸效果。张丽杰对二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷对产甲烷菌的抑制作用均进行了研究,结果表明氯仿的抑制效果远好于四氯化碳和二氯甲烷^[6]。

本文将投加氯仿作为批式试验中产甲烷的抑制剂,通过对不同水解酸化温度下污泥水解和酸化效果的研究,考察剩余污泥水解酸化过程中产酸量最大化的条件,旨在为两相产甲烷系统提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 污泥来源及特性

试验用污泥取自北京市某污水处理厂污泥回流池,取出的污泥水经沉淀排出上清液后存于4℃冰箱内作为基质泥储备用。接种污泥为北京市某污水厂污泥厌氧消化池的污泥,沉淀排出上清液后使用。基质污泥和接种污泥的主要性质如表1。

表1 试验用污泥的主要性质

Table 1 Characteristics of sludge used in this study

分类	pH	VS g/L	TS g/L	VSS g/L	TSS g/L	TCOD mg/L	SCOD mg/L	LVFAs mg/L
基质污泥	6.67	25.4	38.2	12.28	15.29	20 938	68.92	7.43
接种污泥	7.15	18.5	38.9	15.94	35.69	17 119	333.00	63.04

1.2 试验装置及方法

试验装置如图1所示。采用500 mL锥形瓶,密封后放置在恒温水浴保温箱中,控制反应温度在所需温度下,并将锥形瓶连接至装有碱液的史氏发酵管中直接进行甲烷产气量的测定。本试验每隔12 h人工摇动锥形瓶使瓶内基质混合均匀,每12 h记录史氏发酵管刻度并取样测试。

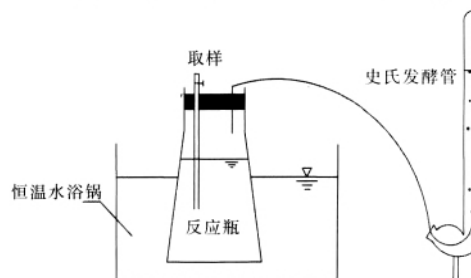


图1 试验装置

Fig.1 Experimental facility

首先研究了45℃下氯仿的不同投加量对产甲烷菌的抑制效果,反应瓶内加入400 mL的基质泥和100 mL接种泥,氯仿投加量分别为0,4.5,6.0,7.5 mg/g,旨在得到抑制产甲烷菌的最合适的氯仿投加量,并考察氯仿的投加对水解酸化效果的影响。

采用上述试验得出的合适剂量的氯仿作为产甲烷抑制剂,排除产甲烷菌对挥发酸的消耗,重点研究了35℃和45℃下,剩余污泥水解酸化过程中挥发酸产生潜力,反应瓶内加入300 mL基质泥和100 mL接种泥。

1.3 分析测试指标及方法

试验各指标的分析测试及方法采用COD:HACH微回流消解比色法(重铬酸钾法);pH值:HACH Sension1 pH测试仪;产气量:史氏发酵管排碱液计量法;VS,TS,VSS,TSS:重量法^[7]。VFA(Agilent 7890A气相色谱法):色谱柱型号:FB-FFAP,30 m,0.53 mmI.D×1.0 μm;进样模式和进样量:不分流,1.0 μL;进样口温度:150℃;检测器温度:230℃;柱温升温程序:初始温度为70℃,停留3.3 min;升温速率20℃/min;温度升至180℃时停留3.5 min。柱流量:2.77 mL/min;运行时间为每个样品约14 min。

2 结果与讨论

2.1 氯仿投加量对产甲烷菌的抑制效果

2.1.1 不同氯仿投加量对剩余污泥产气量的抑制

比较

为了实现在水解酸化过程中,较好地抑制产气过程对挥发酸的降解,需要对氯仿的投加量进行探讨。当温度为 45℃,氯仿投加量分别为 0,4.5,6.0,7.5 mg/g 时,各反应瓶内的累计甲烷产量结果如图 2。

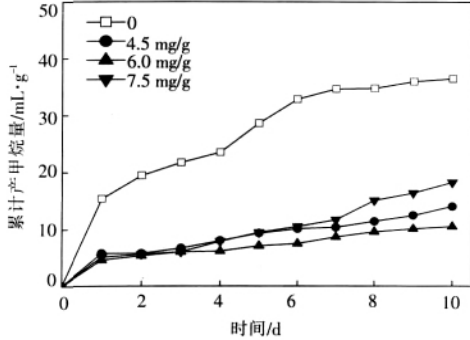


图 2 不同氯仿投加量下的甲烷累计产量

Fig.2 Methane cumulative production at different dose of chloroform

由图 2 可见,试验中投加了氯仿的甲烷产量明显少于未加氯仿的一组,说明氯仿在不同浓度下对产甲烷菌均有抑制作用。研究两相发酵系统中产酸相的酸化潜力,采取抑制产甲烷菌对挥发酸的消耗来排除干扰是很有必要的。从试验中甲烷累计产量来看,氯仿浓度为 6.0 mg/g 时甲烷产量略低,但是这几个投加量下,甲烷的累积产量都相差不多。

从产气抑制率来看,在反应的 10 d 中,氯仿投加量为 6.0 mg/g 时的产气抑制率始终优于其他浓度,此浓度下的产气抑制率在 70.09%~77.20% 波动,平均值为 73.13%;氯仿投加量为 7.5 mg/g 时的产气抑制率始终最小,最大值也只有 72.12%,平均值为 63.85%。而氯仿投加量为 4.5 mg/g 时的产气抑制率平均值为 66.84%。

2.1.2 不同氯仿投加量对剩余污泥水解酸化过程的影响

投加不同氯仿浓度时剩余污泥水解的情况如图 3 所示。由图 3 可以看出,在反应的第 1 天,是否投加氯仿对 SCOD 浓度变化的影响不大,从第 2 天起投加氯仿 SCOD 浓度明显高于未加氯仿的,但是氯仿投加量不同时,各反应瓶内 SCOD 基本一致,说明在 4.5~7.5 mg/g 内,氯仿投加量对污泥的水解没有明显的影响,各个投加量下污泥水解效果相差不多。

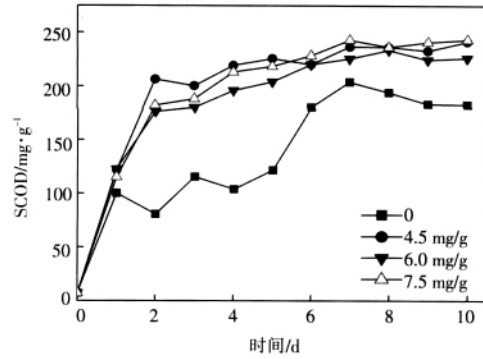


图 3 不同投加量下 SCOD 产量

Fig.3 SCOD production at different dose of chloroform

如图 4 所示,当氯仿投加量不同时,挥发酸产量相差并不大,但都明显高于未投加氯仿的挥发酸产量。在反应的前 5 d,氯仿浓度为 7.5 mg/g 时挥发酸的浓度相对较大,当反应进行到第 6 天后,氯仿浓度为 4.5 mg/g 时,挥发酸浓度明显优于其他两个投加量,而 6.0 mg/g 投加量下 VFAs 产量相对较小。

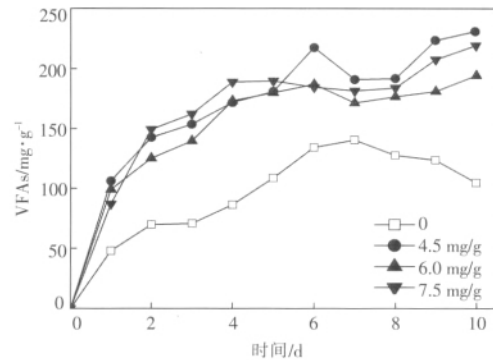


图 4 不同投加量下 VFAs 产量

Fig.4 VFAs production at different dose of chloroform

结合产气情况和 SCOD 产生情况,为了更好地在批式试验中达到挥发酸积累最大化,并尽量避免氯仿在后续反应中带来的不利影响,选择 4.5 mg/g 作为剩余污泥水解酸化试验中添加氯仿时的最佳投加浓度。有文献报道,过高浓度的氯仿可以杀死污泥中大部分可以为革兰氏阴性菌提供碳源的微生物菌群,从而导致革兰氏阳性菌在微生物菌群中占主导^[8]。因此,投加氯仿来抑制产甲烷菌利用反应器中产生的挥发酸时,投加要适量才能更好地促进污泥的挥发酸积累,4.5 mg/g 是比较合适的投加浓度。

2.2 不同温度下剩余污泥水解酸化过程的挥发酸产生潜力比较

当氯仿投加量同为 4.5 mg/g 时,将 35 ℃和 45 ℃条件下的氯仿试验结果进行对比,同时,将未投加氯仿的两组试验作为对照,讨论在相同的氯仿投加量下温度对剩余污泥水解酸化过程的影响情况。

2.2.1 不同温度下剩余污泥水解酸化相中产气量比较

在投加了相同量的氯仿作为产气抑制剂后,不同温度下污泥水解酸化相中累计产甲烷量如图 5 所示。从图中可以看出,未加氯仿的两组产气量持续增加,而投加氯仿的两组产气量则远小于未投加氯仿的样品,说明氯仿对产甲烷菌的活性有着明显的抑制作用。当未投加氯仿时,45 ℃条件下的累计产甲烷量在反应的前 3 d 均高于 35 ℃的样品;但在第 3 天之后,35 ℃下的产甲烷量开始大于 45 ℃条件下的产甲烷量。这可能是因为对于产甲烷反应来说,35 ℃是最佳温度,在 35 ℃下产甲烷菌的活性比 45 ℃高,虽然 45 ℃下可能更利于水解产酸,但随着反应时间的推移,产甲烷菌的活性在 35 ℃下的优势逐渐显露,因此出现了未投加氯仿时,35 ℃时的产甲烷量大于 45 ℃时。

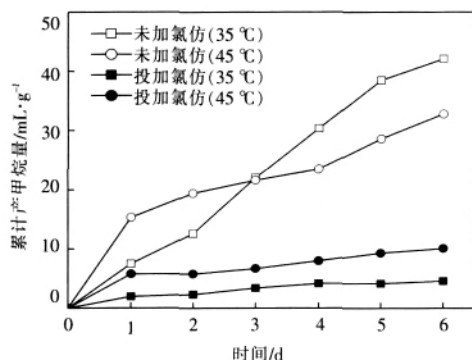


图 5 不同温度下的累计产气量

Fig.5 Methane cumulative production at different temperature

投加了甲烷抑制剂氯仿后,35 ℃和 45 ℃条件下的产甲烷量均小于未投加氯仿的样品,反应进行到第 4 天后,投加了氯仿的两组基本停止产气,此时的 35 ℃和 45 ℃产气抑制率分别能达到 86.39%和 65.92%。在反应结束时,抑制率分别为 89.14%和 69.20%,说明不管是在 35 ℃还是 45 ℃下,投加的氯仿均能够有效抑制产甲烷菌的活性,因此在开展水解酸化反应的批式试验中选择氯仿来屏蔽试验过程中产甲烷菌的干扰是很好的研究手段。

2.2.2 温度对剩余污泥水解作用的影响

图 6 为相同投加量时 35 ℃和 45 ℃下反应瓶内 SCOD 变化情况。从图中可以看出,35 ℃下投加氯仿的反应瓶内 SCOD 产量呈现先上升趋势,在第 4 天达到最高点,每克 VS 的 SCOD 最大值为 175.47 mg,随后开始下降并且最终趋向稳定。45 ℃条件下,投加氯仿的反应瓶内 SCOD 产量一直处于上升趋势,在反应结束时每克 VS 中 SCOD 产量达到 219.94 mg,并且在反应过程中,45 ℃条件下 SCOD 产量一直高于 35 ℃时的 SCOD 产量。从产气情况(图 2)可知,由于投加氯仿时抑制了从挥发酸向甲烷的转化,故挥发酸仍以 SCOD 形式存在,因此在整个反应期间内投加氯仿一组实验测得的 SCOD 产量均大于未加氯仿时的产量。

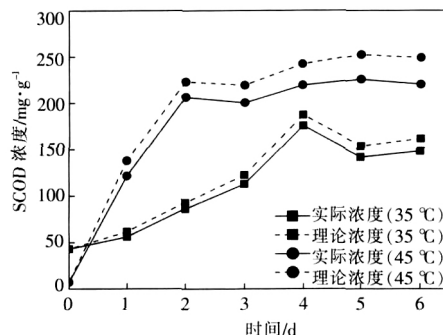


图 6 不同温度下的 SCOD 产量

Fig.6 SCOD production at different dose of chloroform

由图 5 可知,在水解酸化过程中,尽管投加了氯仿,仍然会有少量甲烷的产生,因此氯仿不可能达到百分之百的抑制作用。而在水解酸化过程中,甲烷的产生也是由溶解性的有机物转化的,因此将这部分转化的甲烷折算为 COD 浓度,与反应瓶内的 SCOD 实际浓度加和即得到整个反应中 SCOD 的理论产量,如图 6 中虚线所示。由图 6 可知,45 ℃下的 SCOD 理论浓度均高于 35 ℃,这进一步验证了 45 ℃较 35 ℃更有利于污泥的水解反应。

2.2.3 温度对剩余污泥酸化作用的影响

(1) 温度对总 VFAs 产量的影响

在相同投加量的情况下,35 ℃和 45 ℃条件下的总 VFAs 浓度有较大差别,如图 7 所示。45 ℃时的总挥发酸浓度(以 COD 计)明显高于 35 ℃,且两个温度下的总 VFAs 浓度均呈现相同的变化趋势,逐渐增大。这是因为氯仿抑制了产甲烷菌的活性,减少了挥发酸的损耗,同时说明氯仿的投加对

污泥水解酸化菌影响不大。

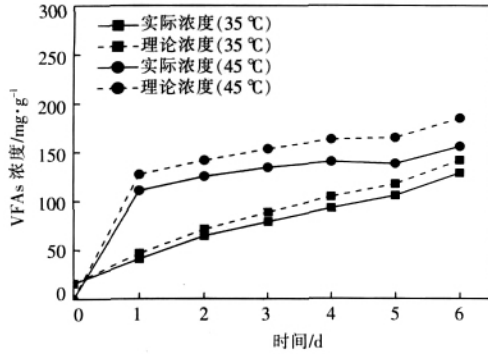


图7 不同温度下的 VFAs 产量

Fig.7 VFAs production at different dose of chloroform

SCOD 是以挥发性脂肪酸的形式存在的,说明产酸菌发挥了极大的作用。由图可 5 知,投加了氯仿的两组反应瓶后续基本没有产气,说明降解过程中基质没有转化成甲烷而是转化成了挥发酸。

同样,考虑水解酸化过程中甲烷气体的转化过程,将甲烷的产量折算成 COD 浓度,与反应瓶内的实际 VFAs 浓度(以 COD 计)进行加和,得到图7 中的 VFAs 实际浓度。同 SCOD 实际浓度类似,45 °C 条件下的 VFAs 产量均高于 35 °C,这进一步验证 45 °C 更有利于挥发酸的积累。

(2) 温度对各种 VFAs 组分的影响

氯仿作为一种高毒性有机溶剂,不但对产甲烷菌和硫酸盐还原菌有很强的抑制作用,并且对乙酸菌群也有一定的抑制作用。由于氯仿中断产气机制,从而能够将发酵阶段控制在产酸阶段,大量地累积乙酸后可以限制 CO_2 和 H_2 的产生,同时可以增加反应体系中的丙酸和丁酸浓度^[9]。

35 °C 和 45 °C 条件下投加氯仿的反应瓶内各挥发酸的组成情况分别如图 8 和 9。在 35 °C 下,乙酸在总挥发酸中占的比例在反应的前两天呈现下降趋势,但从第 3 天开始,乙酸组分百分比基本保持稳定;而 45 °C 下,乙酸在总挥发酸中占的比例则在反应 1 d 后即呈现上升趋势,但上升幅度不大,在反应的第 6 天又有缓慢的下降。这种现象说明在 35 °C 和 45 °C 条件下,氯仿均能抑制从乙酸向甲烷的转化过程,而 45 °C 时更有利于乙酸产量的积累。另外,45 °C 时乙酸比例的增大可能是由其他酸或基质向乙酸的转化与乙酸的消耗达到了稳定的平衡。35 °C 下除乙酸外,丙酸所占的比例也有明显下降,其他 4 种酸所占比例存在波动

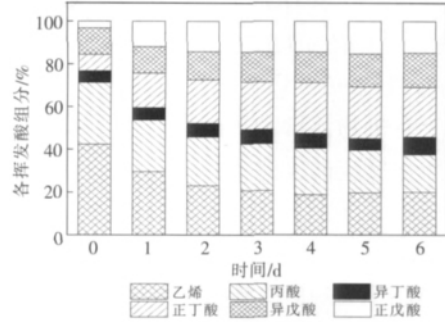


图8 35 °C 下各挥发酸组成变化

Fig.8 Percentage of individual VFA at 35 °C

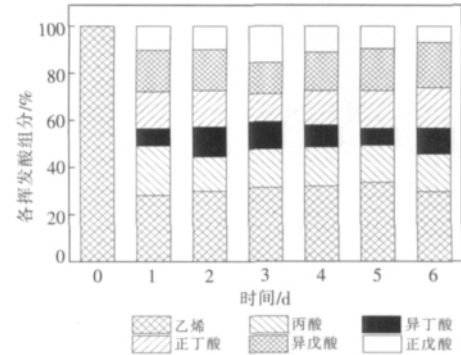


图9 45 °C 下各挥发酸组成变化

Fig.9 Percentage of individual VFA at 45 °C

变化且整体上均比初始值大,尤其是正丁酸和正戊酸变化比较明显;而 45 °C 时各种酸比例变化均不大,基本都稳定在一定水平。

陈银广曾在不投加氯仿的条件下以污泥为基质对发酵产酸做了研究,得出在各挥发酸性短链脂肪酸占总挥发酸的比例中,乙酸比例是最高的^[10],这与本文研究的 45 °C 下得出的结论一致,而与 35 °C 下得出结论不太一致,可能是与反应温度等条件不一致有关,也可能是由于氯仿对正戊酸和正丁酸向乙酸的转化也有一定的抑制作用,这个问题还有待进一步的研究。

3 结论

(1) 总体认为,不同投加量下甲烷的累积产量都相差不大。氯仿投加量为 4.5 mg/g 时,产气抑制率平均值为 66.84%,在投加量为 4.5~7.5 mg/g 时,SCOD 浓度和 VFAs 浓度相差均很小,投加量为 4.5 mg/g 时,VFAs 的理论浓度相对较大。综合评价,结合产气情况和 SCOD 产生情况,我们选择 4.5 mg/g 作为剩余污泥水解酸化试验中添加氯仿时的投加浓度。

(2) 温度对水解酸化有较明显的影响,45 °C

时, 每克 VS 中 SCOD 产量最大达到 225.51 mg, 挥发酸每克 VS 的 COD 产量最大累积达到 155.71 mg, 较在 35 ℃下高出 21.22%, 所以 45 ℃更有利于有机物溶解和挥发酸累积, 能有效地促进水解酸化反应的发生。

参考文献:

- [1] 王凯军. 坚持正确的技术方向稳步推进我国污泥处理处置工作[J]. 给水排水, 2010, 10(36): 1-3.
- [2] WIM RULKENS. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options[J]. **Energy and Fuels**, 2008, 22(1): 9-15.
- [3] 任南琪, 王爱杰, 马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [4] POHLAND F G, GHOSH S. Development in anaerobic treatment process [A]. In: Canale R P, ed. **Biological**

Waste Treatment: Biotechnol Bioeng Symp No 2. [C] New York: Interscience Publishers, 1971. 85-106.

- [5] RICHARD E SPEECE, METIN DURAN, GOKSEL DEMIRER, *et al.* The role of process configuration in the performance of anaerobic systems [J]. **Wat. Sci. Tech.** 1997, 36(6-7): 539-547.
- [6] 张丽杰, 全学军, 赵天涛, 等. 甲烷抑制剂对餐厨垃圾甲烷减排的影响 [J]. 重庆工学院学报 (自然科学), 2009, 23(1): 54-58.
- [7] 国家环保局. 水和废水分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] HU BO, CHEN SHULIN. Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation [J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2007, 32: 3266-3273.
- [9] 伍珂, 刘和, 堵国成, 等. 产气抑制剂对污泥和食品废弃物混合发酵产酸过程的应用研究[J]. 工业微生物, 2009, 39(1): 32-36.

(上接第 86 页)

为 90 g/L, 豆粕为 4.0 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 0.08 g/L 的条件下进行丙酮丁醇发酵, 成熟醪丁醇浓度达 17 g/L 左右, 总溶剂浓度达 30 g/L 左右。成熟醪丁醇浓度和总溶剂浓度均高于目前已有关于利用玉米和马铃薯为原料发酵生产丙酮丁醇的报道。这一研究结果表明, 用马铃薯作为丙酮丁醇发酵原料是可行的, 完全可以替代以玉米为原料发酵生产丙酮丁醇。该研究成果为今后利用马铃薯为原料发酵生产丙酮丁醇的工业化生产奠定了基础, 也为马铃薯的深加工寻找到一条新的出路, 具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 朱万斌, 李杰, 袁旭峰, 等. 国际生物能源研究开发现状和趋势[J]. 中国工程科学, 2011, 13(2): 96-100.
- [2] RANJAN A, MOHOLKAR VS. Biobutanol: science, engineering and economics [J]. **Int J Energy Res**, 2012, 36(3): 277-323.
- [3] JONES DT, WOODS DR. Acetone-butanol fermentation revisited[J]. **Microbiol Rev**, 1986, 50(4): 484-524.
- [4] LÉPIZ-AGUILAR L, RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ CE, ARIAS ML, *et al.* Butanol production by *Clostridium beijerinckii* BA101 using cassava flour as fermentation substrate: enzymatic versus chemical pretreatments[J]. **World J Microbiol Biotechnol**, 2011, 27 (8): 1933-

1939.

- [5] WANG L, CHEN H Z. Acetone-butanol-ethanol fermentation and isoflavone extraction using kudzu roots [J]. **Biotechnol Bioproc Eng.**, 2011, 16(4): 739-745.
- [6] 郑虚, 邓英毅. 广西马铃薯生产现状与发展对策[J]. 广西农业科学, 1999(6): 331-333.
- [7] 何忠, 唐洲萍, 李丽淑, 等. 广西马铃薯生产现状与发展建议[J]. 南方农业学报, 2011, 42(6): 683-685.
- [8] GUTIERREZ NA, MADDOX IS, SCHUSTER KC, *et al.* Strain comparison and medium preparation for the acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation process using a substrate of potato [J]. **Bioresour Technol**, 1998, 66 (3): 263-265.
- [9] NIMCEVIC D, SCHUSTER M, GAPES JR. Solvent production by *Clostridium beijerinckii* NRRL B592 growing on different potato media [J]. **Appl Microbiol Biotechnol**, 1998, 50(4): 426-428.
- [10] WANG Y, BLASCHEK HP. Optimization of butanol production from tropical maize stalk juice by fermentation with *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052[J]. **Bioresour Technol**, 2011, 102(21): 9985-9990.
- [11] 姜淑荣, 杨清香. 发酵分析检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. 29-32.
- [12] 郝琴, 王金刚. 马铃薯深加工系列产品生产工艺综述[J]. 粮食与食品工业, 2011, 18(5): 12-14.
- [13] 高艳, 谭兴和, 周红丽, 等. 马铃薯酒精浓醪发酵工艺条件的研究[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 56-59.