

王晓燕. CaO_2 对污泥厌氧发酵水解过程的强化及其机理[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(16): 247–249, 254.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.16.060

CaO_2 对污泥厌氧发酵水解过程的强化及其机理

王晓燕

(江苏建筑职业技术学院建筑设备与市政工程学院, 江苏徐州 221116)

摘要:研究 CaO_2 对污泥厌氧发酵的影响, 结果表明, CaO_2 的投加能够显著提高污泥水解和酸化的效率, 且当 CaO_2 浓度为 3 g/L 时, 挥发性脂肪酸(VFA)的最大积累量为 2 741 mg/L, 是空白组 VFA 最大产量的 5.27 倍。进一步研究发现, CaO_2 对 VFA 的组分影响不大, 各反应组中乙酸的含量最大。机理研究表明, CaO_2 的投加能够提高反应系统的 pH 值, 进而促进污泥的水解和酸化, 而对甲烷化产生严重的抑制作用。

关键词: 剩余污泥; CaO_2 ; 厌氧发酵; 挥发性脂肪酸; 反应系统; 水解过程; 酸化过程; 机理

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)16-0247-03

生物脱氮除磷工艺是现在城市污水处理厂中比较常用处理方法, 该方法能够有效去除水体中过量的氮磷元素, 进而降低水体富营养化的可能性^[1]。然而, 该工艺会产生大量的污泥, 包括初沉池污泥和二沉池的剩余污泥, 大量污泥会对环境造成二次污染, 因此污泥的处理与处置一直是科研人员关心的重点。同时, 因其内部含有大量可利用的有机物如蛋白质、糖类和脂质等, 污泥又可以被重复利用。污泥厌氧发酵技术是一种在厌氧的条件下, 将有机物转化为甲烷的处理技术。厌氧消化不但可以实现有机废弃物的无害化和减量化, 同时还能实现有机物的资源化^[2], 因此污泥厌氧消化正在逐步受到关注。污泥外包装的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)能够限制胞内物质的释放, 致使整个发酵周期较长。很多学者运用预处理方式来强化污泥的溶解过程, 如 Kim 等研究发现, 用 NaOH 调节 pH 值至 12, 能够显著提高污泥的溶解程度, 且溶解性化学需氧量(SCOD)/总化学需氧量(TCOD)的值提高了近 5 倍^[3]。Li 等报道, 1.8 mg/L 游离亚硝酸(free nitrous acid, FNA)能够有效地破解 EPS 和细胞壁, SCOD 的含量显著提高^[4]。Xu 等应用超声(21 kHz, 0.26 W/mL, 1 h)预处理污泥能达到良好的预处理效果, SCOD 的量提高了 8.7 倍^[5]。上述研究中, 碱性发酵由于其特性而得到广泛的关注。高级氧化技术是近年来兴起的一种技术, 大量活性氧化物质的存在是该技术的关键。研究表明, 芬顿反应能够促使剩余污泥的裂解, 并加速水解反应, 进而提高整个反应体系的甲烷产量^[6]。 CaO_2 是一类白色或者淡黄色的固体物质, 在水中能与水体发生缓慢反应而释放 O_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的存在进而导致反应体系呈现弱碱性, 有助于污泥的裂解。此外, 在不同的条件下, CaO_2 会与水

反应生成 H_2O_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 氧化物 H_2O_2 能够进一步加剧污泥的裂解。然而, 运用 CaO_2 强化污泥厌氧发酵的技术尚鲜有报道。因此, 本研究考察了 CaO_2 对污泥厌氧的发酵水解和酸化过程, 并探究了 CaO_2 强化水解和酸化过程的机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料主要有污泥和 CaO_2 。试验所用污泥为初沉池污泥和剩余污泥的混合物, 这 2 种污泥按照总悬浮固体(TSS)比 1:1 混合, 再在 4℃ 的冰箱内静置 24 h, 然后排掉上清液, 取沉淀后的污泥, 其性质如表 1 所示。 CaO_2 购买于上海某生物技术公司, 其纯度在 90% 以上。

表 1 试验所用污泥的基本属性

指标	数值
TSS 含量(mg/L)	15 230 ± 264
挥发性悬浮物(VSS)含量(mg/L)	10 523 ± 220
pH 值	6.8 ± 0.1
总蛋白质含量(mg/L)	7 412 ± 112
总糖含量(mg/L)	2 350 ± 85
挥发性脂肪酸(VFA)含量(mg/L)	35 ± 2
铵态氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)含量(mg/L)	24 ± 0.8

1.2 批式试验

试验在 5 个相同的厌氧反应器中进行, 反应器的有效工作体积为 1.0 L。向反应器中投加 800 mL 的剩余污泥, 随后向厌氧反应器中投加不同量的 CaO_2 , 使其浓度控制在 0、1、2、3、4 g/L; 然后每个反应器接种实验室 UASB 反应器的厌氧污泥 100 mL, 待全部物质投加完毕后, 充氮气 5 min 排尽内部的氧气后密封; 最后将反应器放置在 35℃、转速为 120 r/min 的摇床上, 发酵时间控制在 12 d。

1.3 分析方法

试验中 SCOD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量、TSS 含量、VSS 含量及 pH 值的检测按照标准方法来进行。VFA、甲烷含量的测定应用气相色谱法, 详细操作过程见文献[7-8]。蛋白质、多糖含量的检测分别以牛血清蛋白和葡萄糖作为标准物进行

收稿日期: 2017-01-17

基金项目: 住房和城乡建设部科学技术项目(编号: 2016-K4-076)。

作者简介: 王晓燕(1968—), 女, 河北沧州人, 硕士, 副教授, 主要从事环境工程水处理研究。E-mail: wang1968xiaoyan@163.com、349895285@qq.com。

检测^[9]。

2 结果与分析

2.1 CaO_2 对污泥水解过程的影响

2.1.1 SCOD 的含量 污泥是由有机物和无机物共同组成的混合复杂的物质,首先要经过水解过程,其水解的产物才能进一步被厌氧产酸菌所利用。由图 1 可知,在发酵前 3 d,随着时间的延长,SCOD/TCOD 的值呈现上升趋势。在发酵后 5 d,各组 SCOD/TCOD 的值分别为 0.11、0.24、0.31、0.37、0.40,可见随着 CaO_2 浓度的增大,SCOD 的含量也呈现增大趋势。但是当 CaO_2 的浓度超过 3 g/L 时,SCOD/TCOD 的值的增加比例不明显。由此可知, CaO_2 能够促进污泥发酵液中 SCOD 的含量。

2.1.2 溶解性蛋白质和多糖 污泥的主要有机物为蛋白质和多糖,因此,反应体系中溶解性蛋白质和多糖含量的变化同样能够表示 CaO_2 对污泥水解的作用。从表 2 可知,随着反应时间的延长,溶解性蛋白质、多糖的含量在各反应器中均呈现先上升后下降的趋势。空白试验组中溶解性蛋白质含量在反应后 7 d 达到最大值 721 mg/L;而添加 CaO_2 后,溶解性蛋白

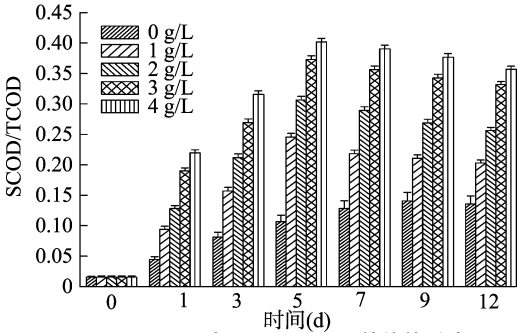


图1 CaO_2 对 SCOD/TCOD 的值的影

质含量明显提高,且达到最大含量的时间也缩短了,即当 CaO_2 的浓度分别为 1、2、3、4 g/L 时,溶解性蛋白质的最大含量分别为 894、958、1 325、1 480 mg/L,分别为空白组的 1.28、1.38、1.90、2.13 倍。最初的蛋白质呈颗粒状或者大分子状态存在,这部分蛋白质要被厌氧微生物利用先得经过溶解的过程^[10-12],而 CaO_2 的投加能够明显提高污泥的溶解过程。同样,溶解性多糖含量的变化也表明 CaO_2 的投加能够强化污泥厌氧水解的过程。

表 2 CaO_2 对溶解性蛋白质、溶解性碳水化合物含量的影响

反应时间 (d)	不同浓度 CaO_2 下的溶解性蛋白质含量 (mg/L)					不同浓度 CaO_2 下的多糖含量 (mg/L)				
	0 g/L	1 g/L	2 g/L	3 g/L	4 g/L	0 g/L	1 g/L	2 g/L	3 g/L	4 g/L
1	201 ± 15	321 ± 18	546 ± 31	759 ± 28	796 ± 29	34 ± 3	56 ± 5	95 ± 5	128 ± 26	133 ± 8
3	405 ± 19	512 ± 14	759 ± 36	1 040 ± 32	1 256 ± 26	62 ± 5	89 ± 5	127 ± 7	168 ± 9	179 ± 10
5	696 ± 18	894 ± 16	958 ± 28	1 325 ± 29	1 480 ± 27	113 ± 5	159 ± 8	162 ± 8	223 ± 19	246 ± 16
7	721 ± 21	712 ± 12	852 ± 24	1 226 ± 29	1 324 ± 34	132 ± 8	148 ± 12	152 ± 13	216 ± 14	223 ± 12
9	549 ± 23	684 ± 16	758 ± 26	1 165 ± 29	1 252 ± 29	98 ± 8	132 ± 10	141 ± 12	185 ± 12	196 ± 13
12	453 ± 21	613 ± 21	685 ± 38	1 023 ± 51	1 129 ± 56	85 ± 5	120 ± 10	135 ± 11	158 ± 12	162 ± 14

2.1.3 VSS 的减量 VSS 的减量也能反映 CaO_2 对污泥的水解情况。图 2 表明,随着 CaO_2 浓度的增大,VSS 的减量化呈上升的趋势;当 CaO_2 的浓度为 3 g/L 时,VSS 的减量为 40.9%,而空白组中 VSS 的最大减量为 20.2%;继续增大 CaO_2 的浓度至 4 g/L 时,VSS 的最大减量为 43.2%,相比与 3 g/L 作用下 VSS 的减量增加不大。 CaO_2 作用下 VSS 减量化也得到加强,同样说明 CaO_2 能够促进污泥的水解过程。因此,综合考虑经济因素与实际效率, CaO_2 的最佳浓度为 3 g/L。

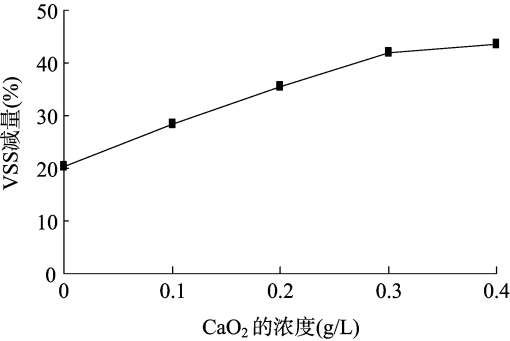


图2 CaO_2 对 VSS 减量的影响(反应后12 d)

2.2 CaO_2 对污泥厌氧发酵过程中 VFA 的积累量及其反应体系 pH 值的影响

2.2.1 VFA 的积累量 VFA 是厌氧过程中重要的中间产

物,是反映厌氧生物反应效果的重要指标。由图 3 可知,空白组中的 VFA 积累量随着发酵时间的延长呈上升趋势,且 VFA 的最大积累量低于 520 mg/L。当 CaO_2 存在时,VFA 的积累量明显呈上升趋势,当 CaO_2 的浓度分别为 1、2、3 g/L 时,VFA 的最大积累量分别为 1 956、2 636、2 741 mg/L,分别是空白组的 3.76、5.07、5.27 倍,这说明适当浓度的 CaO_2 能够强化 VFA 积累;然而当 CaO_2 的浓度为 4 g/L 时,VFA 的积累量被严重抑制,其最大积累量仅为 135 mg/L,远远小于其他条件下 VFA 的积累量,这说明 CaO_2 的浓度过高会抑制 VFA 的产生。

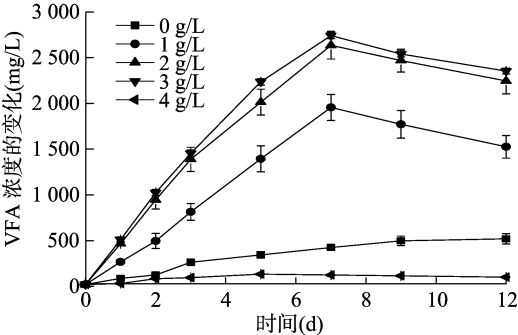
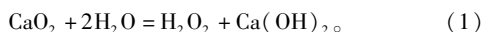


图3 CaO_2 对 VFA 积累量的影响

VFA 的变化能很好地说明 CaO_2 能够促进污泥的酸化过程,然而过高浓度的 CaO_2 却会抑制 VFA 的产生。 CaO_2 在水

体中能够与水发生化学反应,具体反应过程见式(1)。



2.2.2 反应体系的 pH 值 反应过程中会产生强氧化性物质 H_2O_2 , H_2O_2 的存在能够加速污泥水解过程,进而使 VFA 得到积累,另外 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成也能使环境的 pH 值升高。图 4 表明,空白组的 pH 值先下降至 5.8,然后逐渐上升到 6.9,pH 值的下降是由发酵产酸引起,后续 VFA 逐渐被消耗进而导致 pH 值上升。而在添加 CaO_2 的试验组中,pH 值均呈现不同程度的上升,如当 CaO_2 的浓度为 1、2、3 g/L 时,pH 值的最大值分别为 7.6、9.2、9.6,而后 pH 值逐渐下降并恢复到初始 pH 值。 CaO_2 与水体的反应产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,进而造成碱性环境,碱性环境有助于污泥的溶解和酸化,这也是投加 CaO_2 强化水解和酸化的主要原因。但是当 CaO_2 的浓度为 4 g/L 时,反应体系中 pH 值迅速上升至 11.8,强碱性环境会破坏厌氧发酵体系并导致水解,酸化微生物死亡,这也是 4 g/L CaO_2 作用下产酸量较少的主要原因。

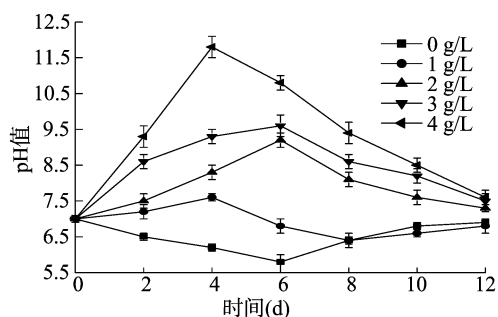


图4 CaO_2 对污泥厌氧发酵过程中 pH 值的影响

2.2.3 不同处理方式对剩余活性污泥(WAS)厌氧发酵过程中 VFA 积累的影响 表 4 表明,本试验中投加化学物质 CaO_2 能够强化污泥厌氧发酵生产 VFA,本试验获得的 VFA 的积累量最大,取得的效果较佳。

表 4 不同处理方式对 WAS 厌氧发酵 VFA 积累的比较

处理条件	VFA 最大积累量 (mg/L)	数据来源
纳米零价铁	1 307	[13]
酶 + 表面活性剂	1 456	[14]
pH 值 = 10 + 表面活性剂	2 056	[15]
游离亚硝酸	1 996	[4]
CaO_2	2 741	本试验

2.3 CaO_2 对 VFA 组分的影响

VFA 的组分对其后续利用至关重要,发酵液中乙酸比例的提高有助于生物脱氮反应,而发酵液中丙酸含量的提高有助于生物除磷^[16-17]。由图 5 可知,各反应器中乙酸的含量最大,其次是丙酸含量。说明 CaO_2 对 VFA 组分的影响不是很大。

2.4 CaO_2 对甲烷积累量的影响

WAS 厌氧反应的最后一步是在产甲烷菌的作用下利用 VFA 作为基质生成甲烷。由图 6 可知,随着 CaO_2 浓度的增大,甲烷的积累量逐渐减少,且当 CaO_2 浓度为 3 g/L 时,甲烷的积累量仅为空白组的 21.2%;而继续增加 CaO_2 的浓度至 4 g/L,甲烷的积累量仅为空白组的 19.9%,与 3 g/L 作用下相差不明显。由此可见, CaO_2 能够严重抑制产甲烷菌的活性。 H_2O_2 和碱性环境均能造成产甲烷菌活性的减弱,这也是 CaO_2 导致甲烷积累量较少的主要原因。

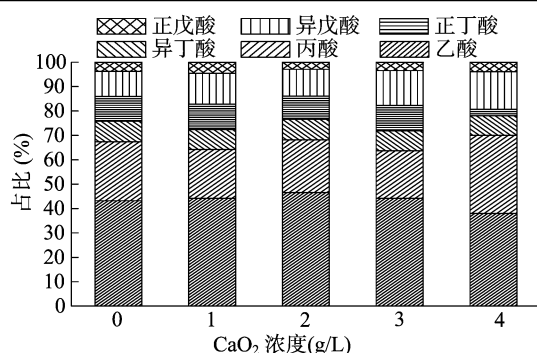


图5 CaO_2 对污泥厌氧发酵过程中 VFA 组分的影响 (反应后 7 d)

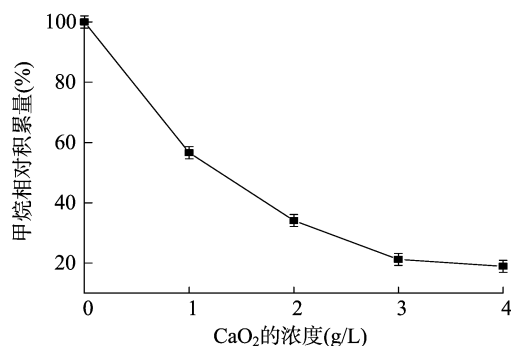


图6 CaO_2 对厌氧过程中相对甲烷产量的影响

3 结论

本试验研究了 CaO_2 对污泥厌氧发酵水解和酸化的影响。结果表明, CaO_2 能够促进污泥的水解和酸化过程,进而使得 VFA 大量积累,且当 CaO_2 浓度为 3 g/L 时,VFA 的最大积累量为 2 741 mg/L,是空白组 VFA 最大产量的 5.27 倍。进一步研究发现, CaO_2 对 VFA 的组分影响不大,各反应组中乙酸含量最大。 CaO_2 对产甲烷菌有严重的抑制作用,且随着 CaO_2 浓度的增大,抑制作用会加强。

参考文献:

- [1] Appels L, Baeyens J, Degreve J, et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste - activated sludge [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(6): 755 - 781.
- [2] Kelessidis A, Stasinakis A S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries [J]. Waste Management, 2012, 32(6): 1186 - 1195.
- [3] Kim J, Park C, Kim T H, et al. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003, 95(3): 271 - 275.
- [4] Li X M, Zhao J W, Wang D B, et al. An efficient and green pretreatment to stimulate short - chain fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation using free nitrous acid [J]. Chemosphere, 2016, 144: 160 - 167.
- [5] Xu G H, Chen S H, Shi J W, et al. Combination treatment of ultrasound and ozone for improving solubilization and anaerobic biodegradability of waste activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/2/3): 340 - 346.

- [J]. 青海草业,2002(4):7-9.
- [9]杨加庆,郭玉明. 牧草复壮促生破土切根机设计[J]. 农业机械学报,2010,41(增刊1):78-81.
- [10]陈 鸣. 草原松土补播及其机具的研究[J]. 粮油加工与食品机械,1983(3):18-25.
- [11]宝音陶格涛. 不同改良措施下退化羊草草原群落恢复演替阶段规律研究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学,2009:80-81.
- [12]乌仁其其格,闫瑞瑞,辛晓平,等. 切根改良对退化草地羊草群落的影响[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版),2011,32(4):55-58.
- [13]杨晓松,高丽娟,斯日古楞,等. 科尔沁区天然打草场植被特征对刈割频次的响应[J]. 畜牧与饲料科学,2016,37(9):32-34.
- [14]宗 宁,石培礼,蒋 婧,等. 施肥和围栏封育对退化高寒草甸植被恢复的影响[J]. 应用与环境生物学报,2013,19(6):905-913.
- [15]邱 波,罗燕江. 不同施肥梯度对甘南退化高寒草甸生产力和物种多样性的影响[J]. 兰州大学学报(自然科学版),2004,40(3):56-59.
- [16]杨路存,刘何春,李长斌,等. 氮磷钾不同施肥配方对退化高寒草原植物群落结构的影响[J]. 生态学杂志,2015,34(1):25-32.
- [17]Best E P, Production J F, Availability N. And elemental balances of two meadows affected by different fertilization and water table regimes in the Netherlands[J]. Plant Ecology,2001,155(1):61-73.
- [18]陈亚明,李自珍,杜国祯. 施肥对高寒草甸植物多样性和经济类群的影响[J]. 西北植物学报,2004,24(3):424-429.
- [19]孙 斌. 三种改良措施对高寒退化草地植被的影响[J]. 甘肃农业大学学报,2006,40(6):797-801.
- [20]韩 潼,牛得草,张永超,等. 施肥对玛曲县高寒草甸植物多样性及生产力的影响[J]. 草业科学,2011,28(6):926-930.
- [21]张铜会,赵哈林,李玉霖,等. 科尔沁沙地灌溉与施肥对退化草地生产力的影响[J]. 草业学报,2008,17(2):36-42.
- [22]张大勇,姜新华. 群落内物种多样性发生与维持的一个假说
- [J]. 生物多样性,1997,5(3):161-167.
- [23]陈文业,戚登臣,李广宇,等. 施肥对甘南高寒草甸退化草地植物群落多样性和生产力的影响[J]. 中国农业大学学报,2009,14(6):31-36.
- [24]陈文业,赵 明,李广宇,等. 不同类型施肥水平对甘南沙化高寒草甸植物群落特征及生产力的影响[J]. 自然资源学报,2012,27(2):254-267.
- [25]尹力初,蔡祖聪. 长期不同施肥对玉米田间杂草种群组成的影响[J]. 土壤,2005,37(1):56-60.
- [26]Sindel B G. Growth and competitiveness of senecio *Madagascariensis* poir. (L.) under different fertilizer use and increases in soil fertility [J]. Weed Reserach,1992,32(5):399-406.
- [27]江小蕾,张卫国,杨振宇,等. 不同干扰类型对高寒草甸群落结构和植物多样性的影响[J]. 西北植物学报,2003,23(9):1479-1485.
- [28]Kirkman L K, Mitchell R J, Helton R C, et al. Productivity and species richness across an environmental gradient in a fire - dependent ecosystem [J]. American Journal of Botany,2001,88(11):2119-2128.
- [29]Harpole W S, Tilman D. Grassland species loss resulting from reduced niche dimension [J]. Nature, 2007, 446 (7137): 791-793.
- [30]代 巍,张 荣,独占彪,等. 土壤肥力和物种属性决定亚高寒草甸实验群落的生产力[J]. 植物生态学报,2009,33(1):45-52.
- [31]Stevens M H, Carson W P. Plant density determines species richness along an experiment fertility gradient [J]. Ecology,1999,80(2):455-465.
- [32]Foster B L, Gross K L. Species richness in a sucesional grassland: effects of nitrogen enrichment and plant litter [J]. Ecology,1998,79(8):2593-2602.
- [33]高本强,袁自强,王斌先,等. 施肥和刈割对亚高山草甸物种多样性与生产力及其关系的影响[J]. 植物生态学报,2014,38(5):417-424.
- (上接第 249 页)
- [6]Erden G, Filibeli A. Ozone oxidation of biological sludge: effects on disintegration, anaerobic biodegradability, and filterability [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy,2011,30(3):377-383.
- [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]. Environmental Science & Technology,2006,40(6):2025-2029.
- [8]Yan Y Y, Feng L Y, Zhang C J, et al. Ultrasonic enhancement of waste activated sludge hydrolysis and volatile fatty acids accumulation at pH 10.0[J]. Water Research,2010,44(11):3329-3336.
- [9]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]. International Biodeterioration & Biodegradation,2015,104:283-289.
- [10]黄天寅,巫 华,吴 玮,等. pH 值对污泥发酵产酸的影响[J]. 环境工程学报,2013,7(1):329-332.
- [11]郝晓地,刘 斌,曹兴坤,等. 污泥预处理强化厌氧水解与产甲烷实验研究[J]. 环境工程学报,2015,9(1):335-340.
- [12]粮时光,张 健,王双飞,等. 剩余污泥热水解厌氧消化中试研究[J]. 环境工程学报,2015,9(1):431-435.
- [13]Luo J Y, Feng L Y, Chen Y G, et al. Stimulating short - chain fatty acids production from waste activated sludge by nano zero - valent iron[J]. Journal of Biotechnology,2014,187:98-105.
- [14]Luo K, Yang Q, Yu J, et al. Combined effect of sodium dodecyl sulfate and enzyme on waste activated sludge hydrolysis and acidification[J]. Bioresource Technology,2011,102(14):7103-7110.
- [15]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]. Bioresource Technology,2013,140:97-102.
- [16]Chen Y G, Randall A A, Terrence M. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid [J]. Water Research,2004,38(1):27-36.
- [17]赵建伟,李小明,杨 麒,等. 游离亚硝酸对好氧/延长闲置序批式反应器除磷性能的影响[J]. 环境科学学报,2014,34(7):1661-1667.