

水稻秸秆联合剩余污泥共发酵产酸效能探究

刘建新, 杨远秀, 黄弦, 姚创* (广东省工程技术研究所, 广东广州 510440)

摘要 [目的]研究稻秆与剩余污泥厌氧发酵产酸性能。[方法]在总固体浓度为 20 g/L 条件下, 用一定比例的稻秆代替部分剩余污泥, 构建共发酵产酸系统, 探讨其有机物组分变化及其产酸特性。[结果]稻秆的投加能够促进多糖和蛋白溶出, 提高 SCOD 含量, 在发酵进行到第 4 天时, 10% 预处理稻秆处理和 10% 稻秆处理发酵体系中 SCOD 达到最高, 分别为 3 440 和 2 810 mgCOD/L, 与污泥对照相比, 分别升高了 72.0% 和 40.5%。与此同时, 在发酵结束时, 稻秆的投加虽没有增加 VFAs 积累量, 但其在短期内能够促进 VFAs 转化, 缩短发酵时间, 在发酵进行到第 6 天时, 与污泥对照组相比, 10% 预处理稻秆处理中 VFAs 积累量提升了 70.1%。当 VFAs 积累量趋于稳定时, 乙酸和丙酸占总酸的比例和从大到小依次为 10% 预处理稻秆处理、10% 稻秆处理、污泥对照。[结论]稻秆的投加能够改善污泥厌氧发酵产酸性能, 可为农业废物的资源化利用提供一种有效途径。

关键词 稻秆; 剩余污泥; 共发酵; 挥发性脂肪酸; 产酸性能

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)34-0056-03

Study on Anaerobic Acidification Performance during Co-fermentation of Sewage Sludge and Rice Straw

LIU Jian-xin, YANG Yuan-xiu, HUANG Xian, YAO Chuang* (Guangdong Institute of Engineering Technology, Guangzhou, Guangdong 510440)

Abstract [Objective] To analyze the acid-producing properties of anaerobic fermentation of rice straw and sewage sludge. [Method] Under the condition of total solid concentration of 20 g/L for experiment beginning, the co-fermentation system which part of sewage sludge was replaced by a certain proportion of rice straw was constructed. [Result] The change of organic components and acid-producing properties during fermentation process was explored, when 10% rice straw dosing (rice straw mass/mass of rice straw and sludge mixture = 1:10) and 10% pretreated rice straw added in the fermentation system, respectively. The results showed that the addition of rice straw could promote the dissolution of polysaccharides and protein content and increase the SCOD content. At the 4th day of fermentation, the highest SCOD was achieved in the co-fermentation system. The SCOD content in 10% pretreated rice straw experiment group and 10% rice straw experiment was 3 440 mg COD/L and 2 810 mg COD/L, which increased by 72.0% and 40.5%, respectively, compared with the sludge control. Meanwhile, at the end of fermentation, the addition of rice straw did not increase the accumulation of VFAs, but it could promote the conversion of VFAs in the short term and decrease the fermentation period. Compared with the sludge control group at the 6th day of fermentation, the accumulation of VFAs in pretreated rice straw experiment group increased by 70.1%. When amount of VFAs accumulation stabilized, the ratio of acetic acid and propionic acid to total acid and from large to small were as follows 10% pretreated rice straw experiment group, 10% rice straw experiment group, sludge control group. [Conclusion] The addition of rice straw could improve anaerobic fermentation performance of sewage sludge and provide a effective way in utilization of waste resource of agriculture.

Key words Rice straw; Sewage sludge; Co-fermentation; VFAs; Anaerobic acidification performance

随着城镇化建设的不断推进和人口的不断增加, 剩余污泥是城镇污水处理过程中不可避免的产物, 其产量也相应地增大。而剩余污泥成分复杂, 含有大量有机物和重金属等。当前剩余污泥处理存在处置效率低、处理效果差及处理成本高等问题, 剩余污泥合理有效的处置一直以来是棘手的问题^[1-3]。

剩余污泥主要由微生物细胞等可被生物降解的有机组分构成, 基于其组分特点, 可利用剩余污泥进行厌氧发酵产 VFAs, 为生物脱氮除磷系统补充碳源, 但剩余污泥中 C/N 比对于厌氧发酵而言并不理想, 其一般 C/N 只有 6.0 左右, 严重低于理论上厌氧发酵所需要的 C/N (15~70 左右)^[4-5]。且南方地区剩余污泥有机质含量低, 这导致单独污泥产酸系统的效能不高, 产酸系统的溶解性有机物量 (如 VFAs 等) 不够。因此, 如何解决该问题是当前的研究热点^[6-7]。

我国是以粮食生产为主的农业大国, 其中水稻产量大, 而随之产生的秸秆大部分进行直接燃烧处理, 不仅使得资源浪费, 甚至会造成大气污染^[8]。水稻秸秆中含有丰富的纤维素、半纤维素、木质素等碳水化合物, 其本身也可以作为厌氧

发酵产酸的底物, 且在发酵产酸过程中稻秆与剩余污泥可能会互相起到促进作用, 弥补单独剩余污泥发酵过程中 SCOD 低的缺陷, 因此二者可构成一个共发酵体系。而当前已有文献研究小麦秸秆-污泥^[9]、食物垃圾-污泥^[10]共发酵等, 结果均表明, 共基质可优化底物 C/N, 促进发酵。但目前关于稻秆联合剩余污泥共发酵及对发酵产酸性能研究较少。笔者以剩余污泥及稻秆作为厌氧发酵的原料, 研究不同处理条件下, 稻秆联合剩余污泥发酵体系中多糖、可溶性蛋白质及 VFAs 含量及其组分的变化, 以期在进一步提高剩余污泥和稻秆的资源化利用率的同时能够改善发酵产酸性能, 为优化发酵产酸参数提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与装置 试验所用污泥取自广州某污水处理厂二沉池, 除去杂质, 于 4℃ 储存; 所用秸秆为稻秆, 自然风干后用粉碎机粉碎, 置于通风干燥处, 备用; 试验装置为自制静态发酵装置 (图 1), 由搅拌机、5 L 塑料杯及封盖构成, 其中, 搅拌机可以控制污泥搅拌速率, 以保证试验在厌氧条件下进行。

1.2 共发酵试验 为研究外加碳源-水稻秸秆对剩余污泥发酵产酸效能的影响, 设置在总固体浓度不变的条件下, 选取 20 g/L 污泥浓度为共发酵总固体浓度, 发酵体积为 4 L。试验共运行 9 个静态发酵反应器, 设置空白污泥对照 (CK)、

基金项目 广州市科技计划项目 (201510010237)。

作者简介 刘建新 (1990—), 男, 山西大同人, 助理工程师, 硕士, 从事污水、污泥处理及资源化研究。* 通讯作者, 高级工程师, 博士, 从事污水、废气、污泥处理及资源化研究。

收稿日期 2017-08-24

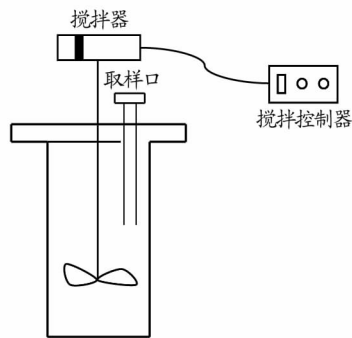


图1 静态发酵装置

Fig.1 Static fermentation device

10% 稻秆试验组(稻秆质量:稻秆污泥混合物质量 = 1: 10)及 10% 预处理稻秆(以 3% NaOH 溶液室温下搅拌 12 h)3 个试验组。每处理 3 次重复,结果取其平均值。试验设 pH 为 10 ~ 11,搅拌器转速 90 r/min,室温下静态发酵 12 d,每隔 48 h 取污泥混合液,在 10 000 r/min 下离心 10 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜,测定其中溶解性化学需氧量(SCOD)、可溶性蛋白、多糖含量及 VFAs 组分及其含量。

1.3 测定项目与方法 SCOD 含量测定采用国标重铬酸钾法。可溶性蛋白含量根据考马斯亮蓝法测定^[11]。多糖含量采用苯酚-硫酸法测定,以葡萄糖做标准曲线^[12]。通过气相色谱法,采用保留时间对 VFAs 中的乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、异戊酸和正戊酸进行测定,并以外标法对 VFAs 各种组分进行定量分析^[13]。

1.4 数据分析 为了方便进行比较,试验测得可溶性蛋白、多糖及 VFAs 含量都转化为以 COD 为单位^[14],利用 Origin 8.5 进行数据分析并绘图。

2 结果与分析

2.1 不同处理条件对共发酵系统中 SCOD 含量的影响 SCOD 主要是由固体颗粒物(污泥细胞和外源碳)水解后产生的多糖、可溶性蛋白等水解产物及后期被发酵产酸菌转化形成的 VFAs 等发酵产物构成。因此,SCOD 可以在一定程度上用来表征共发酵过程中溶解性有机物总量的变化,反映发酵体系中有机质释放水平。对不同处理条件下发酵体系中 SCOD 进行测定,结果见图 2。

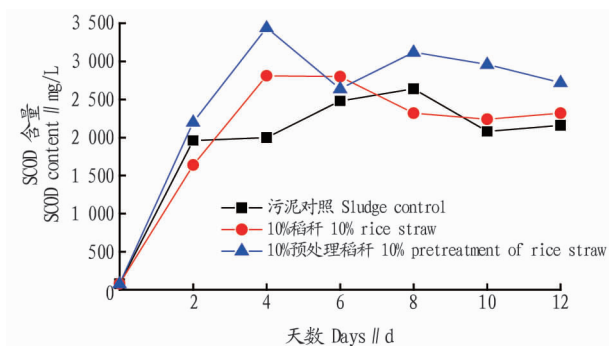


图2 不同处理条件下 SCOD 含量比较

Fig.2 The variation of SCOD under different treatments during fermentation time

由图 2 可见,与污泥对照相比,随着发酵过程的进行,稻

秆的投加在整体上均可不同程度地促进有机质的溶出,使得 SCOD 含量升高,且 10% 预处理稻秆处理在发酵初期(第 2 天)就高于污泥对照和 10% 稻秆处理,这主要是由于经过 3% NaOH 预处理后稻秆溶出的纤维素、半纤维素等物质部分被微生物利用,形成了可溶性有机物,使得体系中 SCOD 含量升高。在发酵过程中,各处理中的 SCOD 含量均呈现先升高后降低的变化趋势,对促进有机质释放的能力从大到小依次为 10% 预处理稻秆处理、10% 稻秆处理、污泥对照。此外,在发酵进行到第 4 天时,10% 预处理稻秆处理和 10% 稻秆处理发酵体系中 SCOD 达到最高,分别为 3 440 和 2 810 mg-COD/L,与污泥对照相比,分别升高了 72.0% 和 40.5%。由此说明,稻秆的投加能够改善剩余污泥发酵效果,且经过碱预处理后的稻秆较未处理的稻秆效果更佳,更能促进有机质的溶出,为后续产酸提供丰富的底物。

2.2 不同处理条件对共发酵系统中可溶性蛋白含量的影响 蛋白质是污泥的主要组成成分之一,而产酸菌只能利用液相中可溶性有机成分,因此,发酵过程中可溶性蛋白含量的变化对发酵产酸的顺利进行有着重要影响。对不同处理条件下发酵体系中可溶性蛋白含量进行测定,结果见图 3。从图 3 可以看出,与污泥对照相比,随着发酵时间的延长,稻秆的投加在整体上均可不同程度地促进可溶性蛋白的溶出。在发酵进行到第 2 天时,与污泥对照和 10% 稻秆处理相比,10% 预处理稻秆处理中可溶性蛋白含量升高,比污泥对照增加了 53.0%。在整个发酵过程中各处理的可溶性蛋白含量均表现出先升高后趋于稳定的变化趋势,且 10% 预处理稻秆处理在 12 d 的发酵过程中可溶性蛋白含量一直高于污泥对照,在第 8 天达到最大值,为 174.18 mgCOD/L,较污染对照升高了 71.9%。稻秆的主要成分为半纤维素、纤维素和木质素,蛋白质含量很少,其投加对体系中的可溶性蛋白含量没有直接影响,但 10% 预处理稻秆与污泥共发酵体系中可溶性蛋白含量升高,这可能是由于预处理稻秆补充了碳源等物质,使得厌氧消化菌的代谢活性加强,胞外水解酶分泌量增加,促进了污泥颗粒的分解,增加了可溶性蛋白含量,这与 Feng 等^[15]的研究结果一致。

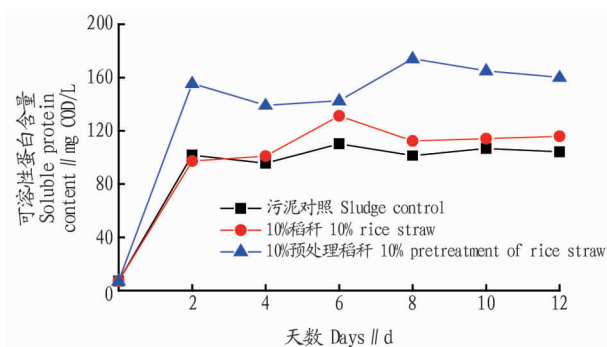


图3 不同处理条件下可溶性蛋白含量比较

Fig.3 The variation of soluble protein contents under different treatments during fermentation time

2.3 不同处理条件对共发酵系统中多糖含量的影响 多糖是污泥另一主要组成部分,其含量的变化也对发酵产酸效能

起着重要作用。对不同处理条件下发酵体系中多糖含量进行测定,结果见图4。

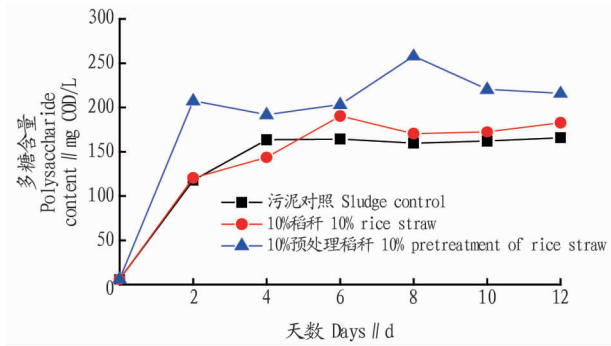


图4 不同处理条件下可多糖含量变化

Fig.4 The variation of polysaccharide contents under different treatments during fermentation time

由图4可知,不同处理条件下多糖含量的变化与可溶性蛋白含量的变化趋势相似。与污泥对照相比,随着发酵时间的延长,稻秆的投加在整体上均可不同程度地促进多糖的溶出,在发酵起始第2天时,10% 预处理稻秆处理中多糖浓度为207.55 mg COD/L,而污泥对照和10% 稻秆处理多糖含量分别为117.75和120.36 mg COD/L。污泥对照在第4天时,多糖含量已达到平衡,为160.40 mg COD/L,10% 稻秆处理中的多糖在第6天达最大值,为190.20 mg COD/L,相比污泥对照升高15.8%;10% 预处理稻秆处理随发酵时间的延长,多糖含量不断增大,在第8天达到最大值,为258.00 mg COD/L,较污泥对照升高61.50%。由此说明,NaOH 预处理对污泥细胞水解多糖溶出具有一定的促进作用。

2.4 不同处理条件对共发酵系统中 VFAs 积累量的影响 污泥厌氧发酵过程中,溶解性有机物能够被酸化细菌转化为以 VFAs 为主的有机酸,而 VFAs 可为生物脱氮除磷工艺提供碳源^[16]。对不同处理条件下发酵体系中 VFAs 积累量进行测定,结果见图5。

从图5可以看出,发酵前6 d,随着发酵时间的延长,各处理组的VFAs积累量整体上呈增长趋势,且在第6天时VFAs

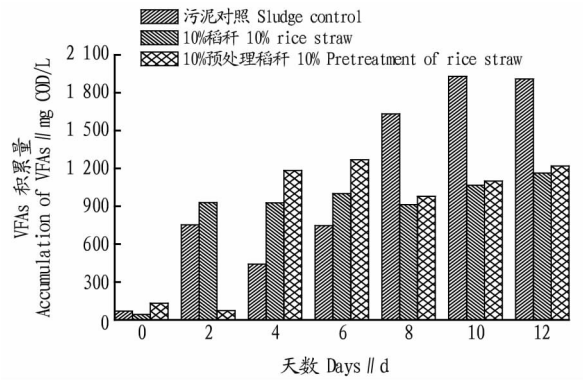


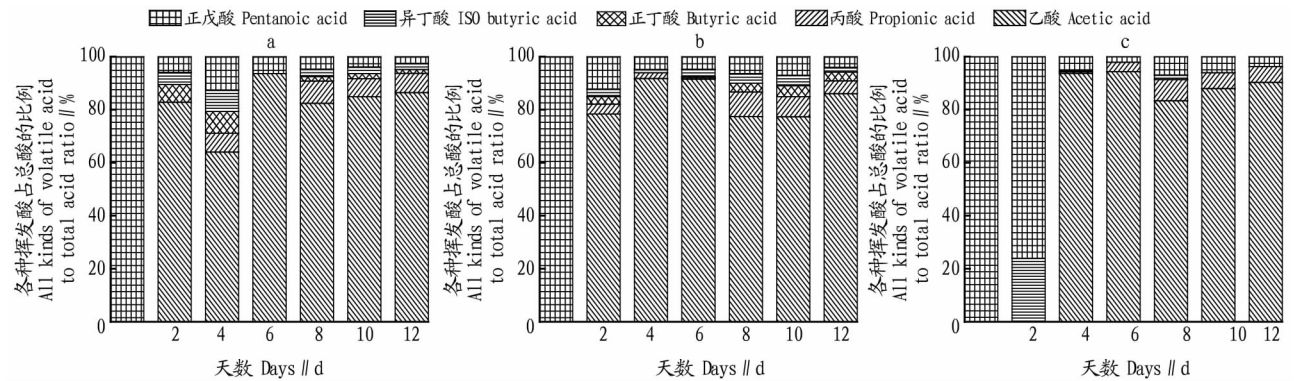
图5 不同处理条件下 VFAs 积累量比较

Fig.5 The variation of VFAs accumulation under different treatments during fermentation time

积累量达到最大,其中10% 稻秆处理的 VFAs 积累量为1 001.29 mg COD/L,10% 预处理稻秆处理 VFAs 积累量为1 269.14 mg COD/L,分别较污泥对照高出34.2%和70.1%。由此说明,在短期内稻秆的加入能够促进发酵产酸菌利用可溶性蛋白和多糖,将其转化为 VFAs,缩短了发酵时间,且预处理后稻秆共发酵试验组产 VFAs 效果强于未处理稻秆共发酵试验组。

从第6天起,随着发酵过程的进行,污泥对照的 VFAs 仍表现为增长趋势并最终趋于稳定,而10% 稻秆和10% 预处理稻秆处理表现为先降低后缓慢增长的趋势,这可能是由于发酵前期稻秆溶出的蛋白和多糖促进 VFAs 转化,但稻秆中蛋白和多糖含量少,其主要是由纤维素及半纤维等构成,而该类物质难以被产酸菌利用,且在 SCOD 含量升高的结果中得到证实。因此,稻秆的投加能够提高共发酵体系中 VFAs 的转化速率,且10% 预处理稻秆处理强于10% 稻秆处理,但与污泥对照相比,在发酵结束后 VFAs 积累量没有增加。

2.5 不同处理条件对共发酵系统中 VFAs 组分结构的影响 试验中稻秆的投加,不仅对 VFAs 积累量有显著影响,且对所产 VFAs 组分结构有重要影响。对不同处理条件下随发酵过程进行的各种挥发酸产量占总酸比例进行统计,结果见图6。



注:a为污泥对照;b为10% 稻秆处理;c为10% 预处理稻秆处理

Note:a. Sludge control; b. 10% rice straw; c. 10% pretreatment of rice straw

图6 不同处理条件下各种 VFAs 占总酸比例比较

Fig.6 The variation of proportion of individual VFAs in total VFAs under different treatments during fermentation time

A、B 级胚胎更少。该试验中日本产 FSH 大剂量组 (24.0 AU/只)、加拿大产 FSH 大剂量组 (200 mg/只) 组卵泡发育多,但回收到的卵子少,尤其是有效胚胎少,可能卵子质量差,造成受精率低和退化胚胎多。该试验证实了以上说法,同时也说明黔北麻羊适宜 FSH 剂量为 20.0 AU/只的日本产 FSH 和 160 mg/只的加拿大产 FSH。

超数排卵所用激素不同品牌、不同批次也是影响超数排卵效果的主要因素之一。桑润滋^[6]认为,不同品牌、不同批次都存在质量差异和效价不稳定,纯度及所含促黄体素 (LH) 活性成分的多少,以及用于不同品种、不同个体超数排卵效果也不相同。该试验中日本产 FSH 超数排卵效果优于加拿大 FSH,但差异不显著,说明日本产 FSH 更适合贵州黔北麻羊,同时也建议大规模进行超数排卵前应做预试验。

4 结论

该试验中用促卵泡素处理 41 只贵州黔北麻羊,平均黄体数 14.59 个,平均获有效胚 8.39 枚,日本产 FSH 的适宜剂

量为 20.0 AU/只,平均黄体数 13.90 个,平均回收卵数 14.74 个,平均获有效胚 10.21 枚;加拿大产 FSH 的适宜剂量为 160 mg/只,平均黄体数 14.00 个,平均回收卵数 7.67 个,平均获有效胚 7.33 枚;日本产 FSH 效果优于加拿大产 FSH,但差异不显著,说明日本产 FSH 更适合贵州黔北麻羊,同时也建议大规模进行超数排卵前应做预试验。

参考文献

[1] 国家畜禽遗传资源委员会组. 中国畜禽遗传资源志:羊志[M]. 北京:中国农业出版社,2011:370-373.

[2] 赵永聚. 动物遗传资源保护概论[M]. 重庆:西南师范大学出版社,2007:49-51.

[3] 刘广振. 奶牛胚胎体内死亡的因素分析及预防措施[J]. 乳业科学与技术,2005,27(5):225-227.

[4] 谭景和,秦鹏春. 超数排卵及其存在的问题(综述)[J]. 黑龙江畜牧兽医,1987(5):33-37.

[5] 范必勤,熊慧卿,邵春荣. 家兔超数排卵的研究[J]. 中国养兔杂志,1987(1):25-30.

[6] 桑润滋. 动物繁殖生物技术[M]. 北京:中国农业出版社,2002:220-225.

[7] 何烨,庞丽娜,杨平. 污泥发酵产酸强化技术研究及应用进展[J]. 环境科学与技术,2017,40(4):56-63.

[8] 李平,朱凤霞,王丽苹,等. 基于碳源回用目标的剩余污泥水解酸化产物调控研究[J]. 生态环境学报,2017,26(4):676-680.

[9] KAYHANIAN M, TCHOBANOGLOUS G. Computation of C/N ratios for various organic fractions [J]. Biocycle,1992,33(5):58-60.

[10] RUGHONUNDUN H, MOHEE R, HOLTZAPPLE M T. Influence of carbon-to-nitrogen ratio on the mixed-acid fermentation of wastewater sludge and pretreated bagasse [J]. Bioresource technology,2012,112:91-97.

[11] WU Q L, GUO W Q, BAO X, et al. Enhancing sludge biodegradability and volatile fatty acid production by tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfate pretreatment [J]. Bioresource technology,2017,239:518-522.

[12] SU G Q, WANG S Y, YUAN Z G, et al. Enhanced volatile fatty acids production of waste activated sludge under salinity conditions: Performance and mechanisms [J]. Journal of bioscience & bioengineering, 2016, 121(3):293-298.

[13] 陈小华,朱洪光. 农作物秸秆产沼气研究进展与展望[J]. 农业工程学报,2007,23(3):279-283.

[14] 王紫琪,周海东,张喆,等. 活性污泥及其与秸秆共基质的厌氧消化特性[J]. 环境科学研究,2017,30(2):315-321.

[15] 李月寒,王建芳,钱飞跃,等. 剩余污泥与餐厨垃圾共发酵产酸的优化研究[J]. 工业安全与环保,2017,43(4):88-92.

[16] SEDMAK J J, GROSSBERG S E. A rapid, sensitive, and versatile assay for protein using Coomassie brilliant blue G250 [J]. Analytical biochemistry, 1977,79(1/2):544-552.

[17] 徐光域,颜军,郭晓强,等. 硫酸-苯酚定糖法的改进与初步应用[J]. 食品科学,2005,26(8):342-346.

[18] 郭泽冲. 剩余污泥与玉米秸秆的共发酵产酸性能及其数学模型研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.

[19] 刘道广. 表面活性剂促进污泥产生的酸作为生物脱氮除磷碳源的研究[D]. 上海:同济大学,2008.

[20] FENG L Y, CHEN Y G, ZHENG X. Enhancement of waste activated sludge protein conversion and volatile fatty acids accumulation during waste activated sludge anaerobic fermentation by carbohydrate substrate addition; The effect of pH [J]. Environmental science & technology, 2009,43(12):4373-4380.

[21] 姚创,岳建雄,罗晓栋,等. 污泥发酵液强化低碳源污水氮磷去除研究[J]. 环境科学与技术,2016,39(6):150-155.

[22] JIA S T, DAI X H, Zhang D, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by perennial ryegrass addition [J]. Water research, 2013, 47(13):4576-4584.

[23] ZHOU A J, GUO Z C, YANG C X, et al. Volatile fatty acids productivity by anaerobic co-digesting waste activated sludge and corn straw: Effect of feedstock proportion [J]. Journal of biotechnology, 2013, 168(2):234-239.

(上接第 58 页)

由图 6 可知,在发酵刚开始时,VFAs 的组分主要是正戊酸,随着发酵的进行,各处理中 VFAs 组分基本相似,在 VFAs 积累量趋于稳定时,各组分的占比从大到小依次为乙酸、丙酸、正戊酸、正丁酸、异丁酸、异戊酸,且均以乙酸占比值最大。在发酵第 4 天时,污泥对照中乙酸的占比值为 64.0%,而 10% 稻秆和 10% 预处理稻秆处理中乙酸的占比值分别为 91.8% 和 93.7%。且在发酵进行到第 6 天时,10% 预处理稻秆处理中 VFAs 组分以乙酸和丙酸为主,其占比值分别为 94.4% 和 3.49%;10% 稻秆处理中乙酸和丙酸的占比值分别为 91.5% 和 0.43%;而污泥对照的乙酸占比值为 93.5%,丙酸未检出。由此说明,稻秆的投加能够促进大分子有机物向小分子有机物(乙酸、丙酸)转化,在短期内能够提升转化速率,且 10% 预处理稻秆处理大于 10% 稻秆处理,而该类小分子有机物可以用于补充生物处理系统所需碳源来强化氮、磷去除,这与其他共发酵研究结果一致^[17-18]。

3 结论

(1)在总固体浓度不变的条件下,稻秆的投加能够改善污泥发酵效果,促进多糖、可溶性蛋白等溶解性有机质释放,使得发酵体系中 SCOD 含量升高,且对有机质释放水平从大到小依次为 10% 预处理稻秆处理、10% 稻秆处理、污泥对照。

(2)稻秆的投加能够提高共发酵体系中 VFAs 的转化率,缩短发酵时间,且 10% 预处理稻秆处理强于 10% 稻秆处理,但发酵结束后 VFAs 积累量没有增加。

(3)相比于污泥对照,稻秆的投加能够在短期内促进大分子有机物向小分子有机物(主要是乙酸、丙酸)转化,且小分子有机物的占比值表现为 10% 预处理稻秆处理大于 10% 稻秆处理。

参考文献

[1] 黄晓婷,袁海平,周熠鸣,等. 基质投加量对生物调理改善污泥脱水性能的影响[J]. 环境科学学报,2017,37(6):2137-2142.