

文章编号:1673-1689(2009)04-0544-06

底物浓度对多级逆流工艺厌氧发酵 城市污泥产酸的影响

郭磊^{2,3}, 刘和², 堵国成^{*1,2}, 陈坚^{1,2}

(1. 江南大学工业生物技术教育部重点实验室, 江苏无锡 214122; 2. 江南大学生物工程学院, 江苏无锡 214122; 3. 中蓝连海设计研究院, 江苏连云港 222004)

摘要:考察了不同底物浓度对一种新型的厌氧发酵工艺——多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥产酸效果的影响。结果表明,不同污泥底物质量浓度条件多级逆流厌氧发酵产酸效果变化较大,当污泥底物质量浓度为 VS=100 g/L 时,有机酸质量浓度与产率分别达到 20 g/L 和 0.20 g/gVS。对高浓度难降解污泥的处理,多级逆流工艺有较大优势。研究结果还表明,多级逆流促进了高质量浓度污泥底物发酵产酸的机制在于降低了发酵产物对厌氧产酸细菌的抑制效应。

关键词:城市污泥;多级逆流工艺;底物质量浓度;厌氧发酵;有机酸

中图分类号:TQ 914.3

文献标识码:A

Effects of Substrate Concentration on Bioproduction of Volatile Fatty Acids (VFAs) from Sewage Sludge by a Novel Multistage Countercurrent Fermentation Process

GUO Lei^{2,3}, LIU He², DU Guo-cheng^{*1,2}, CHEN Jian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Wuxi 214122, China; 2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. China Bluestar Lehigh Engineering Corp., Lianyungang 222004 China)

Abstract: The effects of substrate concentration on bioproduction of Volatile Fatty Acids (VFAs) from sewage sludge by a novel multistage countercurrent fermentation process was studied in this manuscript. Results showed that the concentrations of substrate have significant effects on bioproduction of VFAs by this process. The concentration and yield of total volatile fatty acids reached 20 g/L and 0.20 g/gVS, respectively when VS was 100 g/L. The process was of great superiority during fermentation of high concentrations of substrate. The results indicated that the process could reduce the inhibitory effect of the products on the production of volatile fatty acids during the fermentation when the concentrations of substrate were high.

Key words: sewage sludge, multistage countercurrent fermentation, substrate concentration, anaerobic fermentation, volatile fatty acids

收稿日期:2008-04-18

基金项目:国家自然科学基金项目(E50508014);国家 863 计划项目(2006AA06Z315);教育部重大项目(V200611);太湖水专项(BS2007098)。

*通讯作者:堵国成(1965-),男,江苏常州人,工学博士,教授,博士生导师,主要从事环境生物技术、发酵过程优化与控制方面的研究。Email: gcdu@jiangnan.edu.cn.

随着我国城市污水处理厂的增加,产生的城市污泥量也逐年增长,带来的环境问题也愈来愈突出。城市污泥厌氧发酵的中间产物——有机酸(VFAs),可作为工业原料生产其他高附加值的产品^[1]。最近还发现,乙酸是微生物燃料电池的首选底物^[2]。通过厌氧发酵将污泥转化为有机酸,再利用其生产高附加值的产品是一条与目前污泥厌氧消化产甲烷完全不同的资源化利用新途径^[3-4]。

城市污泥成分复杂,异质性强,有些成分(如多糖类)可以优先降解,降解率高,有些(如生物纤维)则难以利用,降解率低。而随着厌氧发酵的进行,发酵产物逐渐积累,对微生物的抑制效应不断增加,污泥越来越难被微生物利用^[5-6]。基于上述原因,利用城市污泥厌氧发酵新技术——多级逆流发酵工艺,针对城市污泥成分复杂的特点,通过在多级反应瓶间将发酵上清液与发酵残留底物进行逆向流动,并在上清液流动方向上向体系补加新鲜料液,使最难被微生物利用的污泥底物与新鲜料液接触以提高底物降解率;同时使新鲜污泥与较高浓度的产物接触,降低其抑制作用。目前,对城市污泥厌氧发酵产酸的研究集中于工艺参数如温度^[7]、pH^[8-10]、抑制剂^[11]等方面。如何利用新型多级逆流发酵工艺较好地去除污泥中的有机质同时又能得到较好地产酸效果是实际应用中亟待解决的问题。因此,作者研究了不同底物浓度条件对多级逆流工艺厌氧发酵产酸的影响。

1 材料与方 法

1.1 污泥来源及其特性

污泥取自无锡市城北污水处理厂剩余污泥,其特性指标见表1。

表1 污泥特性

Tab.1 Characteristics of the sludge

含水率/%	VS/%	总氮 质量分数/ (g/g)	总磷 质量分数/ (g/g)	总钾 质量分数/ (g/g)	pH值
85	42	2.88×10^{-1}	9.38×10^{-3}	2.49×10^{-3}	8.05

1.2 接种污泥的驯化

取无锡某柠檬酸厂UASB中厌氧颗粒污泥,TSS为68.18 g/L,VSS为59.09 g/L。污泥在实验室条件下用有效容积为2 L的UASB加入由葡萄糖配制的COD质量浓度为20 000 mg/L的模拟废水,35 ℃下进行驯化预处理,驯化期间定期监测反应瓶内pH值变化,当出水pH值稳定在4.0左右时,得到有较高活性产酸细菌的厌氧污泥作为实

验接种物。

1.3 实验方法

取1 000 mL锥形瓶(编号B1,B2,B3),加入已加水调好的污泥混合液500 mL,按与底物1:10比例加入接种污泥,各瓶充氮气1 min,使瓶内保持厌氧,用橡胶塞塞紧,置于35 ℃、120 r/min摇床条件下进行发酵。

发酵8 d后各瓶发酵液中有有机酸含量积累到一定程度时,开始进行逆流操作。将B1,B2,B3三瓶中的混合液分别倒入500 mL离心管中,8 000 r/min离心15 min,B1瓶中的上清液作为工艺的发酵产物排出体系。B2瓶的上清液进入B1瓶,与B1瓶中新加入一定量污泥相混合,B2瓶的发酵残留物进入B3瓶,与新加入B3瓶的新鲜料液相混合。B1瓶的发酵残留物与B3瓶的上清液进入B2瓶后相混合,每次逆流操作时均向B1瓶中补加与初始发酵时加入的相同量的接种污泥。3瓶混合完毕后,继续发酵,每隔2 d进行一次逆流操作。新加污泥从进入B1瓶到排出B3瓶共需9 d(即SRT=9 d),因而将这一分批培养过程作为一个完整的逆流操作周期。实验所添加新鲜料液为适合微生物生长繁殖的微量元素混合液^[12],不含可作为厌氧微生物发酵产酸的底物以保证实验所测的有机酸均为微生物利用污泥作为底物发酵所产生。每次进行逆流操作时取发酵液样品用于测试分析,逆流操作过程见图1。

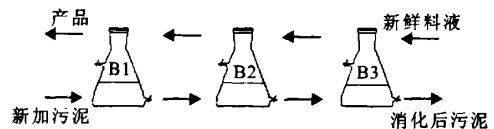


图1 多级逆流工艺示意图

Fig.1 Schematics of the multistage countercurrent fermentation

另取一组锥形瓶(编号H1,H2,H3)分别只加入与B1,B2,B3瓶相同量的种泥发酵,发酵8 d后与B1,B2,B3三瓶同时进行相同条件的逆流操作,以扣除种泥本身产生的VFA。

按污泥质量浓度分别为VS=20,40,80,100,120 g/L,考察不同底物质量浓度对多级逆流厌氧发酵城市污泥产酸的影响。

1.4 分析测定方法

1.4.1 常规指标 实验所用污泥的含水率、VS、总氮等指标均采用标准方法^[13-14]进行分析。

1.4.2 发酵液中有有机酸的测定方法 从瓶中取5 mL发酵液,15 000 r/min离心15 min,所得上清液

经 0.2 μm 膜过滤, 取滤出液 0.5 mL 于干净离心管中, 加入等体积 3 mol/L 磷酸酸化, 再加入等体积 0.835 g/L 的 4-甲基戊酸作为内标物进行气相色谱分析。气相色谱仪器型号为岛津 GC2010, 采用 AOC-20i+s 自动进样装置。毛细管柱型号 PEG-20 M, 30 m × 0.32 mm × 0.50 μm。气化室温度 250 °C, FID 检测器温度 250 °C。采用程序升温, 柱箱初始温度 80 °C, 保留 2 min, 升温速率 15 °C/min, 升至 190 °C, 停留 1 min。

1.5 各指标计算方法

城市污泥厌氧发酵产酸及底物降解效果可用以下几个指标分析:

$$\text{底物降解} = \frac{\text{初始 VS 量} - \text{发酵終了 VS 量}}{\text{初始 VS 量}} \quad (1)$$

$$\text{VFA 转化率} = \frac{\text{VFA 产量}}{\text{反应消耗 VS 量}} (\text{gVFA/gVS}_{\text{digest}}) \quad (2)$$

$$\text{乙酸转化率} = \frac{\text{乙酸产量}}{\text{反应消耗 VS 量}} (\text{g 乙酸/gVS}_{\text{digest}}) \quad (3)$$

$$\text{VFA 转化率} = \frac{\text{VFA 产量}}{\text{初始 VS 量}} (\text{gVFA/gVS}_{\text{digest}}) \quad (4)$$

$$\text{乙酸转化率} = \frac{\text{乙酸产量}}{\text{初始 VS 量}} (\text{g 乙酸/gVS}_{\text{digest}}) \quad (5)$$

实验中当多级逆流体系运行稳定后, 计算各周期中的底物降解率以及 VFA 与乙酸的转化率和产率, 取各指标的均值进行比较分析。

为考察发酵产物对产酸细菌的抑制效应, 计算

了体系游离态有机酸浓度, 公式^[19]如下:

$$\text{游离态有机酸} = \frac{C_T [H^+]}{K_A + [H^+]}$$

其中: C_T 为各有机酸浓度; $[H^+]$ 为体系 H^+ 浓度; K_A 为各有机酸的离解常数。

2 结果与讨论

2.1 底物质量浓度对多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥产酸效果影响

不同底物浓度条件下, 多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥产总有机酸与产乙酸效果见图 2。

由图 2 可以看出, 当多级逆流工艺中的底物质量浓度较低时, 其体系运行稳定后产生的有机酸浓度较低, 底物质量浓度 VS=20、40、80 g/L 时, 有机酸质量浓度分别为 6、10、12 g/L。随着底物质量浓度的提高, 有机酸质量浓度也不断提高, VS=100 g/L 时, 有机酸质量浓度为 20 g/L, 但当底物质量浓度提高至 120 g/L 时, 工艺发酵产生的有机酸质量浓度并未继续大幅提高, 即此时工艺对于污泥底物的处理能力达到上限, 造成污泥底物在工艺操作条件下不能充分转化为有机酸。底物质量浓度对多级逆流工艺产乙酸的影响趋势与总有机酸类似。结果表明, 利用高质量浓度底物发酵, 可得到较高质量浓度的有机酸, 这为整个厌氧发酵污泥产酸并进行资源化利用的提取、浓缩等后续工作提供了良好的条件。

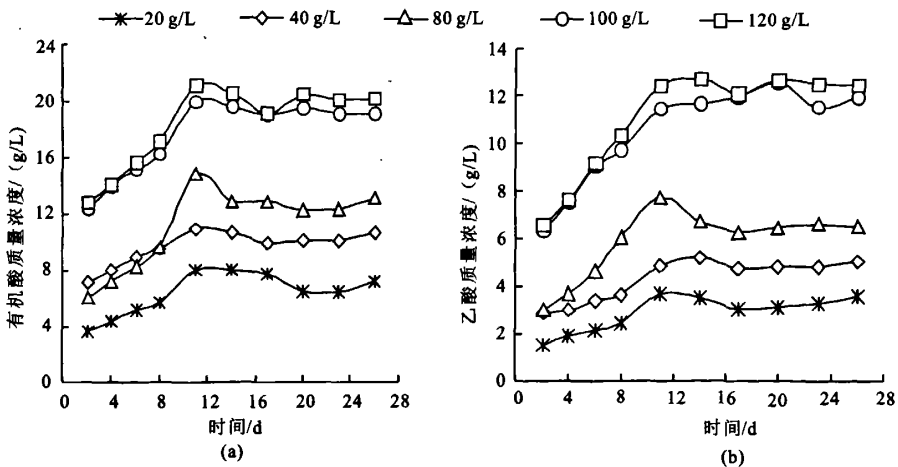


图 2 不同底物质量浓度多级逆流工艺厌氧发酵产总有机酸与产乙酸效果

Fig. 2 Effects of substrate concentration on the TVFAs and acetic acid concentration during multistage countercurrent fermentation

2.2 底物质量浓度对多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥产酸构成比影响

城市污泥厌氧发酵可产生多种有机酸,包括乙酸,丙酸,丁酸等。在多级逆流发酵工艺中,体系运行稳定后,分析 B1 瓶中产生 VFA 组成,考察底物质量浓度对多级逆流工艺产生的总有机酸构成比的影响。从图 3 可以看出,底物质量浓度的变化对丙酸及丁酸的百分比影响不大,但随着底物质量浓度的不断提高,乙酸占总有机酸的百分比由 50% (VS= 40 g/L) 提高到 60% (VS= 100 g/L) 以上。

不同底物质量浓度条件下多级逆流工艺厌氧发酵产有机酸构成比分布变化的结果表明,较高的底物质量浓度有利于多级逆流体系中乙酸的累积,这一特点可逐步实现城市污泥厌氧发酵定向产酸,为发酵产酸的后续利用及再加工工艺打下良好基础。

2.3 底物质量浓度对多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥的总有机酸产率与底物转化率的影响

多级逆流工艺的 VFA 产率及底物降解率根据

体系稳定后各周期 VFA 产量以及底物降解量计算。通过分析表 2 可以看出,低底物质量浓度条件下,体系的有机酸产率和转化率最高,工艺对底物的降解率也较好,说明此条件下工艺对于污泥的降解效果好,但由于底物质量浓度低,产生的有机酸质量浓度也很低,不利于后续再利用。而在高底物质量浓度条件下,即 VS=100 g/L 时,体系中的有机酸产率和转化率也能维持在较高的水平,同时体系中的有机酸质量浓度及乙酸百分比都高于其他底物质量浓度的发酵效果。综合比较可以得出,VS = 100 g/L 时,利用多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥可以同时达到污泥的减量化和资源化利用效果。

2.4 底物质量浓度条件下多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥体系产物抑制效应的影响分析

在污泥发酵产酸体系中,游离态有机酸的累积会对产酸细菌产生抑制效应,为进一步说明多级逆流工艺发酵高质量浓度底物产酸效果较好的机制,分析了不同底物质量浓度下发酵液中游离态有机酸的质量浓度变化趋势,结果见图 4。

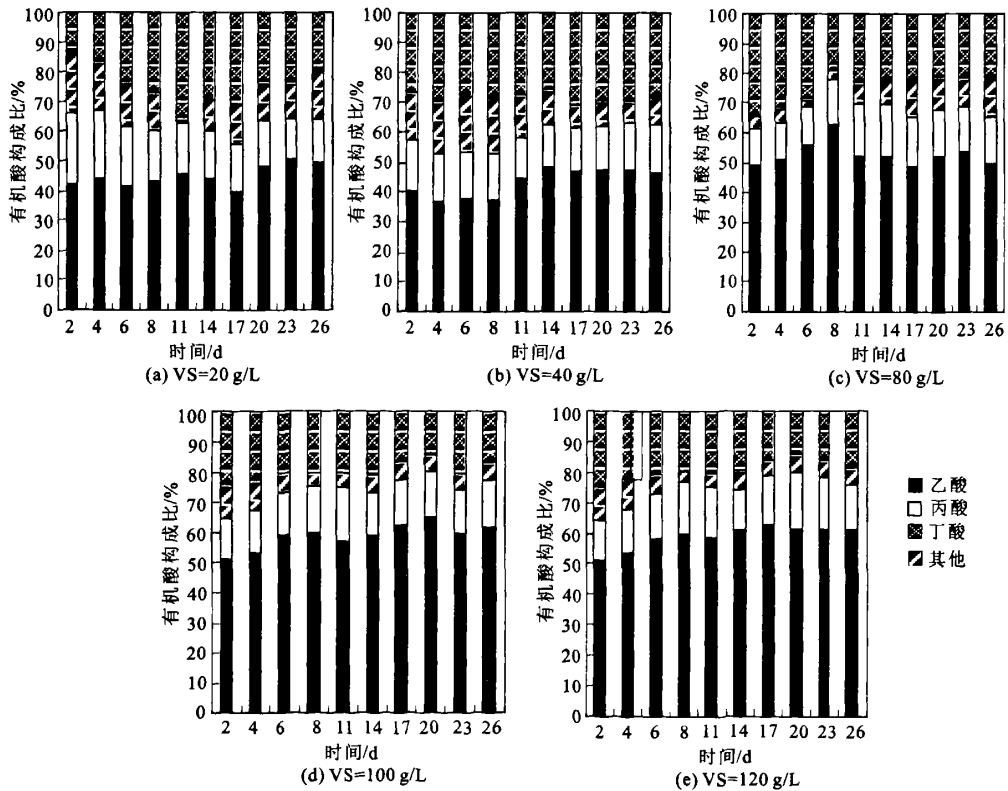


图 3 不同底物质量浓度多级逆流工艺厌氧发酵产有机酸构成比分布变化图

Fig. 3 Effects of substrate concentration on the distribution patterns of TVFAs during multistage countercurrent fermentation

表2 不同底物质量浓度条件多级逆流工艺厌氧发酵产酸效果与底物降解效果比较

Tab.2 The differences of the TVFAs production and the substrate decomposition between multistage countercurrent fermentation and conventional anaerobic fermentation

指标	VS(g/L)				
	20	40	80	100	120
总有机酸产率/(gTVFAs /gVS fed)	0.325	0.20	0.16	0.20	0.17
乙酸产率/(g acetic acid /gVS fed)	0.15	0.09	0.08	0.12	0.10
总有机酸转化率/(gTVFAs/gVS digest)	0.65	0.39	0.30	0.47	0.40
乙酸转化率/(g acetic acid /gVS digest)	0.3	0.18	0.15	0.28	0.24
乙酸百分比/%	49.2	51	53.3	62.5	60
底物降解率/%	50	50	54	42	42

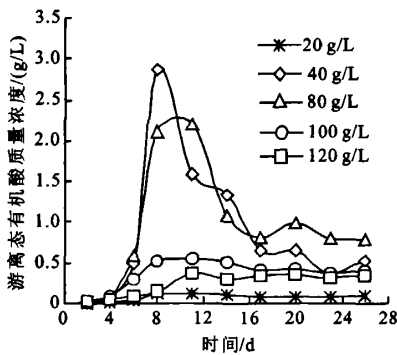


图4 不同底物质量浓度多级逆流工艺发酵体系中游离态有机酸随时间变化分布图

Fig.4 Effects of substrate concentration on the concentration of undissociated TVFAs during multistage countercurrent fermentation

可以看出,低质量浓度条件下,由于体系中的总有机酸质量浓度较低,因而体系中离解的游离态有机酸质量浓度也很低,而在底物质量浓度适中条件下($VS=40\text{ g/L}$ 及 $VS=80\text{ g/L}$),体系的游离态有机酸质量浓度较高,但随着底物质量浓度的继续升高,体系游离态有机酸的质量浓度又下降到较低水平,这可能是由于高底物质量浓度条件下,由于污泥的成分复杂,其中的缓冲离子质量浓度较高,造成体系pH值下降程度低于低底物质量浓度

条件时的水平,影响了有机酸的离解。Sandhya Babal^[15]等的研究指出,在pH为6时,游离态有机酸质量浓度达到 0.65 g/L 就会对厌氧产酸细菌产生抑制作用。在本试验中,利用多级逆流工艺发酵高质量浓度底物,体系中的游离态有机酸质量浓度维持在较低水平,有利于工艺持续稳定高效生产有机酸,这是多级逆流工艺发酵高质量浓度底物产酸效果好于发酵低质量浓度底物的重要机制。

3 结 语

作者主要研究了不同污泥底物质量浓度对多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥生产有机酸的影响,结果如下:

1)多级逆流工艺发酵城市污泥,底物质量浓度较低时可得到较好的底物转化率,但有机酸产量低;底物质量浓度较高可得到较高质量浓度的有机酸,有机酸产率及转化率也较高。

2)底物质量浓度对多级逆流工艺中城市污泥产有机酸的构成比影响较大,高质量浓度底物发酵有利于乙酸的累积。

3)利用多级逆流工艺发酵高质量浓度底物体系中游离态有机酸质量浓度可控制在较低水平,降低了产物的抑制效应,有利于产酸。

参考文献(References):

- [1] ZHOU Y, YIN X. Production status and market analysis of acetic acid [J]. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2003, 24 (2): 27-30.
- [2] LIU H, CHENG S A, LOGAN B E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (2): 658-662.
- [3] Iranpour R, Stenstrom M, Tchobanoglous G. Environmental engineering: energy value of replacing waste disposal with

- resource recovery[J]. *Science*, 1999, 285 (5428): 706-711.
- [4] Largus T A, Khurshed K, Muthanna HA, et al. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater[J]. *Trends Biotechnol*, 2004, 22 (9): 477-485.
- [5] Mavinic D S, Koers D A. Performance and kinetics of low-temperature aerobic sludge digestion [J]. *WPCF*, 1979, 51 (8): 2088-2097.
- [6] 张清敏, 陈卫平, 胡国臣, 等. 污泥有效利用研究进展 [J]. *农业环境保护*, 2000, 19 (1): 33-34.
ZHANG Qing-min, CHEN Wei-ping, HU Guo-chen, et al. State and development of treatment and disposal of sewage sludge in city[J]. *Agro-environmental Protection*, 2000, 19 (1): 33-34. (in Chinese)
- [7] Song Y C, Kwon S J, Woo J H. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge [J]. *Water Research*, 2004, 38: 1653-1662.
- [8] 聂艳秋, 刘和, 堵国成, 等. 初始 pH 值对产氢产乙酸/耗氢产乙酸两段耦合工艺定向生产乙酸的影响 [J]. *生物工程学报*, 2007, 23 (4): 686-691.
NIE Yan-qiu, LIU He, DU Guo-cheng, et al. Acetate production by acidification-homoacetogenesis two-phase coupling process; effect of initial pH[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2007, 23 (4): 686-691. (in Chinese)
- [9] 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]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 2025-2029.
- [10] 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.
- [11] 陈艺阳, 刘和, 堵国成, 等. 2-溴乙烷磺酸盐对污泥厌氧发酵过程中乙酸累积及细菌种群的影响 [J]. *应用与环境生物学报*, 2007, 13 (1): 108-111.
CHEN Yi-yang, LIU He, DU Guo-cheng, et al. Effect of 2-bromoethanesulfonate addition on acetate accumulation and variation of bacterial community in anaerobic fermentation of sludge[J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2007, 13 (1): 108-111. (in Chinese)
- [12] Caldwell D R, Bryant M P. Medium without rumen fluid for non-selective enumeration and isolation of rumen bacteria [J]. *Appl Microbiol*, 1966, 14: 794-801.
- [13] 尹军, 谭学军. 污水和污泥的处理和再利用 [M]. 北京: 化工出版社, 2004.
- [14] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] Babel S, Fukushi K, Sitanrassamee B, et al. Effect of acid speciation on solid waste liquefaction in an anaerobic acid digester[J]. *Water Research*, 2004, 68: 231-235.

(责任编辑:李春丽)