

铜离子预处理对污泥碱性厌氧发酵产 SCFAs 的影响

袁悦^{1,2}, 刘晔¹, 刘瑾瑾¹

[1.北京工业大学国家工程实验室,北京市 100124; 2.上海市政工程设计研究总院(集团)有限公司,上海市 200092]

摘要:为进一步提高污泥经碱性厌氧发酵后生成的短链脂肪酸(SCFAs)产量,采用浓度梯度为 0、10、25、50、75、100 mg/L 的铜离子预处理污泥,通过预处理后污泥的细胞衰减率以及释放的有机物浓度来确定最佳铜离子浓度,然后利用最佳浓度考察铜离子预处理对污泥碱性厌氧发酵产 SCFAs 过程的影响。结果表明:铜离子浓度为 100 mg/L 时,污泥中的活细胞衰减了 50.9%;污泥在铜离子浓度为 25 mg/L、预处理时间为 24 h 时,含有的产酸所需基质比增加量达到最大值 0.08 mg/(mg·h),基于效率确定 25 mg/L 为最佳铜离子浓度;经 25 mg/L 铜离子浓度预处理的污泥在碱性厌氧发酵 6 d 时,其 SCFAs 生成量达到最大值 791.6 mg/L,比未经预处理的污泥直接进行碱性厌氧发酵时的产酸量高 370.1 mg/L。

关键词:铜离子;污泥;碱性;厌氧发酵;短链脂肪酸

中图分类号: TU99

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2022)11-0228-04

0 引言

自 20 世纪 60 年代以来,城市生活污水处理厂普遍采用生物法(Biological nutrient removal, BNR)去除污水中的营养物。然而,城市生活污水中碳源的缺乏削弱了采用生物法去除氮、磷的能力。为了提高脱氮除磷率,污水处理厂往往采取投加外碳源,如乙酸钠的方法。短链脂肪酸(Short-chain fatty acids, SCFAs)被认为是 BNR 系统的优质碳源^[1-2],而剩余污泥经过厌氧发酵后,不仅可以产出 SCFAs^[3-4],还能实现污泥减量,因此,通过污泥厌氧发酵来生产 SCFAs 已引起越来越多学者的研究兴趣^[4-8]。

污泥厌氧消化包括 3 个阶段:水解、酸化、产甲烷。其中,污泥中的大分子有机物变成溶解性的小分子有机物被认为是整个消化过程的速率限制阶段^[9]。酸化阶段处于厌氧消化的中间阶段,因此,为了提高 SCFAs 的积累量,一方面要提高水解速率,另一方面要抑制产甲烷。通过研究发现^[10-12],pH 值对污泥经厌氧发酵后所产 SCFAs 量影响很大,污泥在碱性条件下的发酵产酸量比酸性或中性时高得多^[10-11],但是达到最大 SCFAs 产量的发酵时间仍需要 8~10 d,需探索进一步强化污泥碱性厌氧发酵产

SCFAs 的方法。

铜离子能与细菌细胞壁的肽聚糖结构发生反应,进而损伤细胞壁,使细胞灭活^[13]。显然,铜离子这种特性有助于胞内有机物的释放,进而促进污泥厌氧消化的限制性过程——水解。此外,铜离子的来源广泛,如电镀、化工等领域排放的工业废水中就含有大量铜离子,这表明,采用铜离子来预处理剩余污泥时,药剂成本降低,在实际工程应用中可操作性强。

基于以上几方面,本文采用一系列浓度梯度的铜离子来预处理污泥,通过预处理后污泥的细胞活性以及释放的有机物浓度来确定最佳铜离子浓度,然后利用最佳浓度考察铜离子预处理对污泥碱性厌氧发酵产 SCFAs 过程的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

厌氧发酵的污泥主要为剩余污泥,取自以实际生活污水为处理对象的除碳脱氮 SBR 中试系统(有效体积 6 m³)。此 SBR 的 1 个运行周期为 12 h,运行方式为:进水(0.25 h)、好氧(6 h)、缺氧(1 h)、厌氧(2 h)、沉淀(2.25 h)、排水(0.5 h)。其中好氧段主要是短程硝化,缺氧段则是短程反硝化,剩余污泥在厌氧末端排出。排出的污泥静置沉淀,沉淀后的污泥主要成分见表 1。表 1 中:MLSS 为污泥中悬浮物固体浓度;MLVSS 为污泥中挥发性悬浮物固体浓度;TCOD 为污泥总化学需氧量;SCOD 为污泥可溶性化学需氧

收稿日期:2022-03-14

基金项目:国家重点研发计划(2021YFC3200700);上海市青年科技英才扬帆计划资助(20YF1445600)

作者简介:袁悦(1988—),女,博士,高级工程师,从事水污染治理相关研究和咨询工作。

量;SCFAs 为短链脂肪酸。

表 1 试验用剩余污泥成分 单位:mg/L

参数	平均值
MLSS	7 345.8 ± 372.1
MLVSS	6 603.8 ± 333.2
TCOD	9 732.6 ± 283.5
SCOD	27.6 ± 12.7
SCFAs	21.3 ± 4.7
蛋白质	5 002.8 ± 103.1
多糖	770.7 ± 53.2

1.2 试验方法

首先,在试验装置中进行 6 组厌氧批次试验(厌氧批次试验装置见图 1),即分别以浓度为 0、10、25、50、75、100 mg/L 的铜离子对 1.0 L 污泥预处理 48 h;然后,对污泥进行 3 组厌氧发酵试验,其中第 1 组投加经过最佳浓度铜离子和最佳预处理时间预处理后的污泥;第 2 组所用的污泥同第 1 组,但是试验前先淘洗以去除污泥中的铜离子;第 3 组采用未经铜离子预处理的新鲜污泥。试验温度 T 为 $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$,新鲜污泥的 pH 值为 10 ± 0.2 。

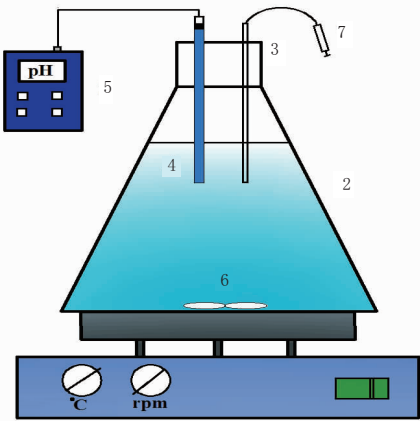


图 1 厌氧批次试验装置

1.3 分析方法

COD(化学需氧量)采用重铬酸钾法测定;SS(悬浮物)采用滤纸重量法测定;TP(总磷)采用过硫酸钾消解分光光度法测定;TN(总氮)采用酚二磺酸分光光度法测定; NH_4^+-N 采用纳氏试剂分光光度法测定; NO_3^--N 和 NO_2^--N 采用分光光度法测定;氯化物采用硝酸银滴定法测定;pH 值采用雷磁便携式 pH 计测定。

细胞的形态采用 LIVE/DEAD BacLight 染色试剂盒进行鉴定,该试剂盒包括 SYTO®9 和碘化丙啶(PI)2 种染色剂。鉴定原理:这 2 种染色剂均能与细胞核酸结合,只是 SYTO®9 染色剂结合所有细胞的核酸并将其染成绿色,而 PI 只能进入细胞膜受损的

细胞,与核酸结合并将其染成红色。具体操作步骤如下:

(1)取样:取 1.5 mL 待测污泥混合液(MLSS 约为 1 000 mg/L)于 2 mL Eppendorf 管中。

(2)配制染色剂:等体积混合 SYTO®9 和 PI 这 2 种染色剂,摇匀。

(3)染色:向每个样品中加入 10 μL 染色剂混合液;然后置于黑暗环境 15 min,使染色剂与细胞核酸充分结合染色。

(4)拍照:将样品涂在载玻片上,自然风干,涂松油,采用荧光显微镜观察每个泥样,最终选取 30 张拍摄清晰的照片进行统计。

其他指标分析方法如下:MLSS、MLVSS 采用称重法测定;TCOD、SCOD 采用快速测仪,多糖采用苯酚-硫酸比色法;蛋白质采用 Lowry-Folin 试剂;SCFAs 采用气相色谱仪测定,试验中检测到的 SCFAs 包括乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸和异戊酸;pH 值采用 WTWpH/Oxi340i 测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 污泥中细胞的活性

图 2 表示了污泥经过不同铜离子浓度(0、10、25、50、75、100 mg/L)和不同时间(0、8、24、48 h)预处理后活细胞所占比例的情况。显然,同一铜离子浓度下,污泥中的活细胞比例随着预处理时间的增长而降低,只是降低幅度不甚相同。预处理 8 h 后,除了未投加铜离子的污泥之外,其他铜离子浓度下的污泥中,活细胞均有明显减少,当铜离子浓度为 100 mg/L 时,细胞活性衰减率达 22.4%。当预处理时间从 8 h 到 24 h,铜离子浓度为 10、25、50、100 mg/L 时,污泥中的细胞活性衰减率略微降低,衰减幅度为 2.0%~3.3%,而铜离子浓度为 75 mg/L 时的细胞活性衰减较多,减少了 17.1%。继续延长预处理时间至 48 h,相比 0 h 的活细胞比例,铜离子浓度为 100 mg/L 时的活细胞衰减了一半,存活的仅有 49.1%;铜离子浓度为 50、75 mg/L 时的活细胞衰减了 44.4%、42.1%;而铜离子浓度为 0、10、25 mg/L 时,活细胞却只衰减了 10.2%、20.4%、30.4%。由以上分析得出,铜离子对污泥中的细胞具有灭活作用,灭活度不仅跟铜离子浓度有关,还与预处理时间有关,因为不同的微生物细胞对铜离子有不同的敏感性^[14]。

2.2 污泥产酸基质的释放

溶解性蛋白质(SP)和溶解性多糖(SC)是酸化菌

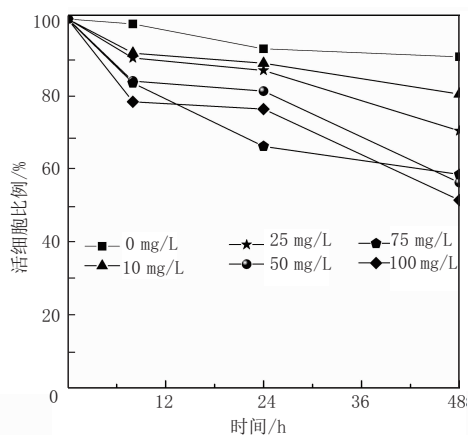


图2 不同铜离子浓度、不同预处理时间下剩余污泥中的活细胞比例

生成 SCFAs 时所需的基质,两者浓度越高,表明生成 SCFAs 时可利用的基质越多^[15],进而生成的 SCFAs 也越多。结合 SP、SC 的生成量,可以辅助确定污泥使用铜离子预处理时的最佳浓度和最佳预处理时间。由图 3 可知,预处理时间为 8、24、48 h 时对应的 SP+SC 最大值分别为 34.5 mg/L (对应的铜离子浓度为 100 mg/L)、53.1 mg/L (对应的铜离子浓度为 25 mg/L)、63.9 mg/L (对应的铜离子浓度为 100 mg/L),较 0 h 的 SP+SC 生成量分别增加了 29.6、48.2、59.0 mg/L,换算成单位时间、单位铜离子浓度的比增加量为 0.04、0.08、0.01 mg/(mg·h)。因此,从成本和效率角度,污泥在铜离子浓度为 25 mg/L、预处理时间为 24 h 时,含有的产酸所需基质较多。统筹分析图 2 和图 3 发现,细胞活性衰减率与 SP 和 SC 的生成量并不成正相关,原因可能是中性条件下,部分 SP 和 SC 被微生物厌氧消化生成了甲烷,进而降低了液相中的 SP 和 SC 量。这也表明只有当 SP 和 SC 的释放速度超过其被利用的速度时,液相中才能保留更多的基质,供微生物在碱性条件下厌氧发酵,生成短链脂肪酸。此外,从图 2 可知,铜离子浓度为 25 mg/L、预处理 24 h 后,污泥中的活细胞衰减率为 14.0%。综合考虑,确定铜离子最佳处理浓度为 25 mg/L,最佳预处理时间为 24 h。

2.3 SCFAs 积累

铜离子对细菌细胞壁有破坏作用,这些细菌也包括水解细菌和酸化细菌。研究表明^[15-18],污泥厌氧发酵是生物的作用,因此,对经过铜离子预处理后的污泥分别进行淘洗和不淘洗,然后在碱性厌氧下发酵,以观察铜离子对水解菌和酸化菌是否有影响以及经铜离子预处理后的污泥产酸情况。

不同预处理污泥碱性厌氧发酵产酸情况见图 4。

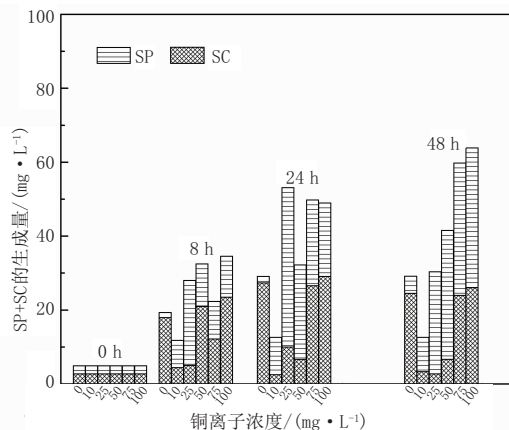


图3 不同铜离子浓度、不同预处理时间下反应器中的溶解性蛋白质、多糖净含量

由图 4 可知,浓度为 25 mg/L 的铜离子没有影响到污泥碱性厌氧发酵产酸过程,未经淘洗的污泥产酸量均大于经过淘洗和未经铜离子预处理的污泥;特别地,在发酵的第 6 d,其 SCFAs 生成量达到最大值 791.6 mg/L,表明铜离子预处理强化了污泥碱性厌氧发酵产 SCFAs 过程。此外,经铜离子预处理后的污泥即便进行淘洗 (意味着产酸基质 SP、SC 被淘洗出),其在碱性厌氧下的产酸量也大于未经铜离子预处理的污泥。因此得出,一定浓度的铜离子预处理不仅能强化污泥碱性厌氧发酵产酸过程,而且不影响水解菌、酸化菌的活性。在实际应用中,经过最佳浓度铜离子预处理后的污泥无需淘洗,可直接进行厌氧发酵,应用性较强。

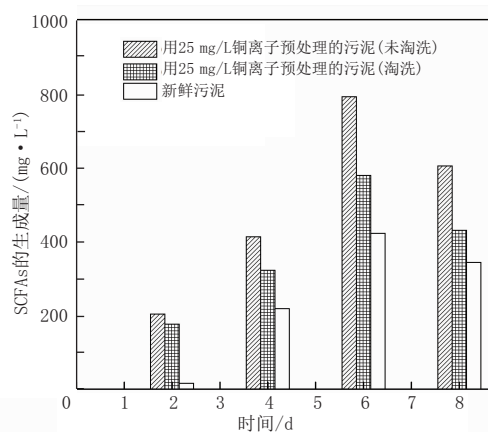


图4 不同预处理污泥碱性厌氧发酵产酸情况

3 结 语

(1)铜离子预处理可有效提高污泥的水解作用,最佳的铜离子浓度为 25 mg/L,预处理时间为 24 h。

(2)经过铜离子预处理后的污泥碱性厌氧发酵产酸量在第 6 d 时达 791.6 mg/L,比未做预处理的污泥高 370.1 mg/L。

参考文献:

- [1] TONG J, CHEN Y. Enhanced biological phosphorus removal driven by short-chain fatty acids produced from waste activated sludge alkaline fermentation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(20): 7126-7130.
- [2] GAO Y Q, PENG Y Z, ZHANG J Y, et al. Biological sludge reduction and enhanced nutrient removal in a pilot-scale system with 2-step sludge alkaline fermentation and A(2)O process [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(5): 4091-4097.
- [3] LI X, CHEN H, HU L, et al. Pilot-scale waste activated sludge alkaline fermentation, fermentation liquid separation, and application of fermentation liquid to improve biological nutrient removal[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(5): 1834-1839.
- [4] FENG L Y, YAN Y Y, CHEN Y G. Co-fermentation of waste activated sludge with food waste for short-chain fatty acids production: Effect of pH at ambient temperature[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2011, 5(4): 623-632.
- [5] UCISIK A S, HENZE M. Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids[J]. Water Research, 2008, 42(14): 3729-3738.
- [6] ZHANG P, CHEN Y G, ZHOU Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH[J]. Water Research, 2009, 43(15): 3735-3742.
- [7] ZHANG P, CHEN Y G, ZHOU Q. Effect of surfactant on hydrolysis products accumulation and short-chain fatty acids (SCFA) production during mesophilic and thermophilic fermentation of waste activated sludge: Kinetic studies [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(18): 6902-6909.
- [8] CHEN Y, LUO J, YAN Y, et al. Enhanced production of short-chain fatty acid by co-fermentation of waste activated sludge and kitchen waste under alkaline conditions and its application to microbial fuel cells[J]. Applied Energy, 2013, 102: 1197-1204.
- [9] FENG L, YAN Y, CHEN Y. Kinetic analysis of waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids production at pH 10 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(5): 589-594.
- [10] CHEN Y G, JIANG S, YUAN H Y, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs[J]. Water Research, 2007, 41(3): 683-689.
- [11] JIE W, PENG Y, REN N, et al. Volatile fatty acids (VFAs) accumulation and microbial community structure of excess sludge (ES) at different pHs[J]. Bioresource Technology, 2014, 152: 124-129.
- [12] YUAN Y, PENG Y Z, LIU Y, et al. Change of pH during excess sludge fermentation under alkaline, acidic and neutral conditions [J]. Bioresource Technology, 2014, 174: 1-5.
- [13] WINGENDER J, NEU T R, FLEMMING H C. Microbial extracellular polymeric substances: Characterisation, structure and function [M]. Berlin: Springer, 1999.
- [14] ANDREASEN K, PETERSEN G, THOMSEN H, et al. Reduction of nutrient emission by sludge hydrolysis[J]. Water Science and Technology, 1997, 35(10): 79-85.
- [15] 袁悦. 剩余污泥碱性厌氧发酵强化城市生活污水脱氮除磷[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
- [16] LI X, PENG Y, REN N, et al. Effect of temperature on short chain fatty acids (SCFAs) accumulation and microbiological transformation in sludge alkaline fermentation with Ca(OH)₂ adjustment[J]. Water Research, 2014, 61: 34-45.
- [17] ZHENG X, SU Y L, LI X, et al. Pyrosequencing reveals the key microorganisms involved in sludge alkaline fermentation for efficient short-chain fatty acids production[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4262-4268.
- [18] JIE W, PENG Y, REN N, et al. Utilization of alkali-tolerant stains in fermentation of excess sludge[J]. Bioresource Technology, 2014, 157: 52-59.

《城市道桥与防洪》杂志

是您合作的伙伴, 为您提供平台, 携手共同发展!

欢迎新老读者订阅期刊 欢迎新老客户刊登广告

投稿网站: <http://www.csdqyfh.com> 电话: 021-55008850 联系邮箱: cdq@smedi.com