

刘晓玲, 李十中, 刘建双, 等. 2011. 应用高固体浓度厌氧消化工艺转化污泥产沼气研究[J]. 环境科学学报, 31(5): 955-963

Liu X L, Li S Z, Liu J S, et al. 2011. Evaluation of high-solids anaerobic digestion process for converting excess sludge to biogas[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(5): 955-963

应用高固体浓度厌氧消化工艺转化污泥产沼气研究

刘晓玲, 李十中*, 刘建双, 李天成, 王莉

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

收稿日期: 2010-08-02 修回日期: 2010-09-27 录用日期: 2010-10-08

摘要: 应用高固体浓度厌氧消化工艺在中温(35 ± 1) °C 条件下, 考察了进料总固体(TS) 含量为 17% 的污泥在 5 L 反应器中批式厌氧消化产沼气的发酵过程, 并探讨了高固体浓度厌氧消化工艺转化污泥产沼气的可行性。结果表明, 沼气和 CH₄ 的累积产量在整个厌氧消化期间(73 d) 经历产气高峰、相对稳定和结束 3 个阶段, 累积产气量分别达 121.3 L 和 80.3 L, 且在产气相对稳定阶段, CH₄ 的含量保持相对稳定, 平均为 70.7%; 虽然总酸、乙酸、丙酸和氨氮在消化阶段最高分别达 9.5 g·L⁻¹、4.8 g·L⁻¹、2.6 g·L⁻¹ 和 3653 mg·L⁻¹, 但沼气和甲烷的产量在厌氧消化过程中并未受到明显的影响。同时, 应用高固体浓度厌氧消化工艺可显著提高有效容积沼气产率和有效容积 CH₄ 产率, 它们在厌氧消化期间的产率平均分别可达 0.498 L·L⁻¹·d⁻¹ 与 0.330 L·L⁻¹·d⁻¹, 且厌氧消化结束后总固体和有机质(VS) 去除率分别为 44.2% 和 67.3%。

关键词: 高固体浓度; 污泥; 厌氧消化; 沼气; CH₄

文章编号: 0253-2468(2011)05-955-09 中图分类号: X703 文献标识码: A

Evaluation of high-solids anaerobic digestion process for converting excess sludge to biogas

LIU Xiaoling, LI Shizhong*, LIU Jianshuang, LI Tiancheng, WANG Li

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 2 August 2010; received in revised form 27 September 2010; accepted 8 October 2010

Abstract: Laboratory-scale evaluation of a high-solids anaerobic digestion process for converting excess sludge to biogas was performed in this study. The batch experiment was carried out in a developed anaerobic reactor (5.0 L), which operated at mesophilic (35 ± 1) °C and high-solids (17% total solids) conditions. Excess sludge exhibited a methanogenic pattern including fast biogas production phase, relatively stable phase and final phase through the whole experimental period (73 days) and this gave cumulative biogas of 121.3 L and cumulative bio-methane of 80.3 L. The content of bio-methane stayed relatively stable during the relatively stable operation phase, and its mean value accounted for 70.7%. Although total volatile fatty acids, acetic acid, propionic acid and ammonia nitrogen significantly increased to 9.5 g·L⁻¹, 4.8 g·L⁻¹, 2.6 g·L⁻¹ and 3653 mg·L⁻¹, respectively, they had no obvious impact on the production of biogas and bio-methane during the anaerobic digestion. The production rate of biogas and bio-methane expressed as the space-time yield (gas volume/reactor volume/time) could be significantly enhanced with the high-solids anaerobic digestion process; and they respectively reached 0.498 L·L⁻¹·d⁻¹ and 0.330 L·L⁻¹·d⁻¹ with 44.2% reduction of total solids and 67.3% reduction of total volatile solids after the anaerobic digestion.

Keywords: high-solids; excess sludge; anaerobic digestion; biogas; CH₄

1 引言 (Introduction)

污泥作为污水生物处理过程中的主要副产物, 造成的环境污染问题随着污水处理量的快速增长而越来越明显, 因此, 有关污泥的处理处置问题也日益受到关注。研究发现, 污泥富含蛋白质、碳水化合物及脂类等有机成分, 如果应用厌氧消化工艺将

这些有机物质转化为沼气, 不仅能够解决生成量见长的污泥所造成的环境问题, 而且有望缓解当前日益紧张的能源供需矛盾 (Bungay, 2004; 康晓鹏等, 2009)。

传统的厌氧消化工艺要求反应器中消化底物的进料固体浓度小于 10% (Forster-Carneiro et al., 2008a)。与低固体浓度厌氧消化工艺相较而言, 进

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (No. 2008BAD4B00); 国际科技合作项目 (No. 2010DFB64040)

Supported by the National Key Project of Scientific and Technical Supporting Programs (No. 2008BAD4B00) and the Program of International Science and Technology Cooperation (No. 2010DFB64040)

作者简介: 刘晓玲 (1977—), 女, 博士, E-mail: lxling@tsinghua.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者) E-mail: szli@tsinghua.edu.cn

Biography: LIU Xiaoling (1977—), female, Ph. D., E-mail: lxling@tsinghua.edu.cn; * Corresponding author E-mail: szli@tsinghua.edu.cn

料固体浓度大于 10% 的高固体浓度厌氧消化工艺具有明显的优势: ① 水耗较低 (Forster-Carneiro *et al.*, 2008b); ② 单位容积处理量高 (Pavan *et al.*, 2000); ③ 单位容积产气率较高 (De-Baere, 2000; Mata-Alvarez *et al.*, 2000); ④ 沼渣更易处理, 如可直接作为土壤肥料施用等 (Ten-Brummeler, 2000). 然而, 由于厌氧消化过程传质、传热不易均一 (Karim *et al.*, 2005), 以及有机酸、氨氮等更易累积, 从而可能会导致厌氧微生物菌群活性受到抑制等问题 (Heinrichs *et al.*, 1990). 目前, 国内外有关污泥厌氧消化产沼气的研究大多围绕传统的低固体浓度消化工艺展开 (Babel *et al.*, 2009; Eskicioglu *et al.*, 2009; Climent *et al.*, 2007; 尹军等, 2008), 而就高固体浓度厌氧消化工艺的研究还鲜见相关报道.

针对高固体浓度厌氧消化工艺的上述难点, 本研究采用自主研制的带有水平搅拌装置 (以促进物料有效混合) 的 5 L 高固体浓度厌氧反应器 (李十中

等, 2009), 以污泥为厌氧消化底物, 考察高固体浓度厌氧消化工艺产沼气的发酵过程, 分析挥发性短链有机酸 (Volatile Fatty Acids, VFAs)、氨氮等产 CH_4 代谢途径中产生的中间产物在高固体浓度厌氧条件下的变化, 探讨高固体浓度厌氧消化工艺转化污泥中的有机质产沼气的可行性, 以期污泥资源化与减量化提供一条途径.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 污泥和接种污泥

污泥取自北京市清河污水处理厂, 为该污水处理厂采用脱水工艺处理后外运处理处置的污泥饼. 取回的污泥饼密封处理, 置于 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存, 以备实验所需. 它的主要成分测定如表 1 所示. 接种污泥取自无锡某啤酒厂 UASB 中, 室温静置 24 h, 去除上清液, 取下层沉淀的絮状产 CH_4 活性污泥作为实验用种泥. 接种污泥的 TS 含量为 3.8%, VS 含量为 2.4%.

表 1 污泥的主要性质

Table 1 Initial characteristics of excess sludge

密度 / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	TS	VS	pH	总蛋白质	碳水化合物	脂类	其它有机成分
757	23.4%	17.4%	7.0	10.4%	2.0%	0.3%	4.7%

2.2 高固体浓度厌氧消化工艺

高固体浓度厌氧消化工艺在自主研制的 5 L 厌

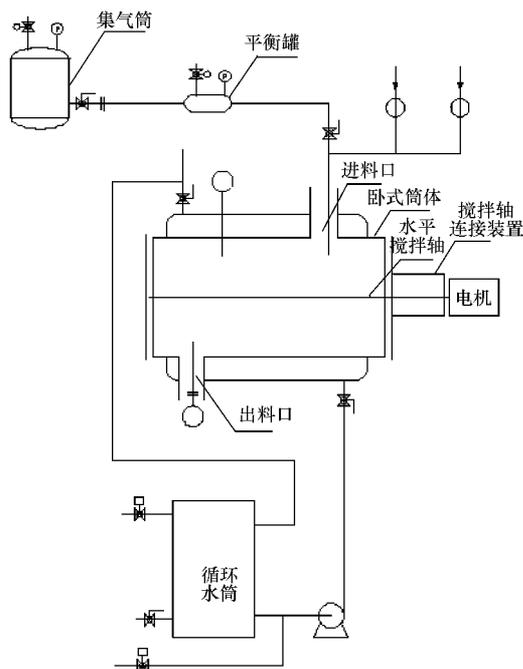


图 1 高固体浓度厌氧消化反应器示意图

Fig. 1 Schematic representation of the high-solids anaerobic reactor

氧反应器 (李十中等, 2009) 中进行, 反应器的示意图见图 1. 根据消化底物污泥为颗粒状的物性, 该反应器中的搅拌装置设计为由具有一定倾斜角度的交错固定在水平轴上的若干正、反向涡轮组成, 以达到厌氧消化过程传质、传热均一的目的. 实验采用厌氧批式消化工艺, 进料装填量为反应器体积的 $2/3$, 进料 TS 含量为 17%, 温度为 $(35 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, 厌氧消化底物污泥与接种产甲烷活性污泥二者的 VS 质量比为 13.0:1. 在前期研究基础上, 确定消化过程搅拌条件如下: 厌氧消化初始, 运行水平搅拌装置, 搅拌 12 h, 转速为 $20 \sim 30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 以确保污泥与产 CH_4 活性种泥混合均匀; 之后, 每天采用同样的转速搅拌 2 h, 直至厌氧消化反应结束.

2.3 分析方法

TS 与 VS 含量采用重量法测定. 总氮采用凯氏定氮法测定, 总蛋白质含量通过凯氏氮减去氨氮后再乘以 6.25 计算得到 (Miron *et al.*, 2000). 脂类物质采用 Bligh - Dyer 方法 (Bligh *et al.*, 2004) 提取后, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥直至溶剂完全挥发, 然后采用重量法测定. 碳水化合物采用甲醛离心法 (Aquino *et al.*, 2004) 提取后, 再用苯酚 - 硫酸法测定, 以葡

葡萄糖作为标准物. 氨氮浓度采用纳氏试剂比色法测定. 其它有机成分含量为总 VS 含量直接减去总蛋白质、碳水化合物和脂类含量后所得到的差值.

挥发性短链有机酸的质量浓度采用气相色谱法测定, 具体操作步骤如下: 在厌氧消化过程中采集的样品 4 ℃ 离心 10 min, 离心力为 5000 g, 然后用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 加入同体积的 3 mol·L⁻¹ 的磷酸酸化, 再加入同体积的 4-甲基戊酸溶液作为内标. 气相色谱测定条件: FID 检测器; CP-WAX 57CB 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 Varian 公司); 采用一阶程序升温, 初温 80 ℃, 保持 3 min, 然后以 15 ℃·min⁻¹ 的速率升至 210 ℃, 保持 2 min; 进样室和检测器的温度都设为 250 ℃. 总酸的质量浓度为各单酸的质量浓度之和.

沼气产量采用酸化至 pH = 2 的饱和 NaCl 溶液体积置换法测定(Abouelenien *et al.*, 2009; Bougrier *et al.*, 2007). H₂、CH₄ 和 CO₂ 在沼气中的含量采用气相色谱法测定. 色谱条件如下: 填充柱为 ProParkQ, 0.3 cm × 200 cm, 50 ~ 80 目(大连中汇达科学仪器有限公司); 柱温: 50 ℃; 检测器: TCD, 检测器温度: 90 ℃; 进样口温度: 40 ℃; 载气: 氦气; 电流: 70 mA.

3 结果 (Results)

3.1 高固体浓度厌氧消化工艺过程沼气和 CH₄ 产量的变化

日产气量、日产 CH₄ 量及沼气和 CH₄ 累积产量在高固体浓度厌氧消化过程中的变化如图 2 所示. 由图 2a 可知, 日产气量在消化期间呈先上升再下降的连续波浪状变化. 在厌氧消化第 5 d 随着接入的产 CH₄ 菌群逐渐适应此厌氧环境后, 日产气量迅速提高, 并首次出现产气高峰, 为 3.7 L·d⁻¹. 随后开始下降, 至厌氧消化第 18 d, 日产气量再次显著提高, 达到了 3.6 L·d⁻¹. 随着污泥中产 CH₄ 菌群可利用的底物的消耗, 日产气量明显下降, 再经过 13 d 的厌氧消化后, 日产气量才再次上升并超过 2.0 L·d⁻¹, 至消化第 36 d 时达到 3.3 L·d⁻¹. 由于污泥中易降解的有机物质在厌氧消化过程连续被消耗, 导致这部分有机质随着消化时间的延长逐渐减少, 造成日产气量在消化后期均低于 2.0 L·d⁻¹. 厌氧消化第 60 d 至消化反应结束, 日产气量开始持续下降. 日产 CH₄ 量在高固体浓度厌氧消化过程中的变化规律与日产气量较为相似, 在第 5、18 和 36 d, 日产 CH₄ 量分别高达 2.3、2.6 和 2.7 L·d⁻¹ (图 2a).

剩余活性污泥中的有机质主要为胞外聚合物和胞内大分子物质等(Park *et al.*, 2007). 胞内大分子物质在被厌氧微生物利用产 CH₄ 之前, 需要从细胞内释放出来, 而细胞壁的天然屏障作用势必导致它的消耗速率要缓慢于胞外有机物(Liu *et al.*, 2008). 厌氧消化前期(前 18 d), 微生物菌群利用的主要有机物质为胞外聚合物; 之后, 随着胞外聚合物的消耗, 日产气量、日产 CH₄ 量开始明显下降; 但接入产 CH₄ 活性污泥中的厌氧水解菌群分泌的酶能作用于底物污泥中微生物的细胞壁, 促使胞内大分子的融出, 并进一步降解为产 CH₄ 菌利用的底物(Shim *et al.*, 2003), 促进日产气量、日产 CH₄ 量在 30 d 后显著上升. 日产气量、日产 CH₄ 量在整个厌氧消化期间的变化趋势表明, 在高固体浓度厌氧消化过程日产气量、日产 CH₄ 量经历了产气高峰阶段、相对稳定阶段及消化结束 3 个阶段(图 2a).

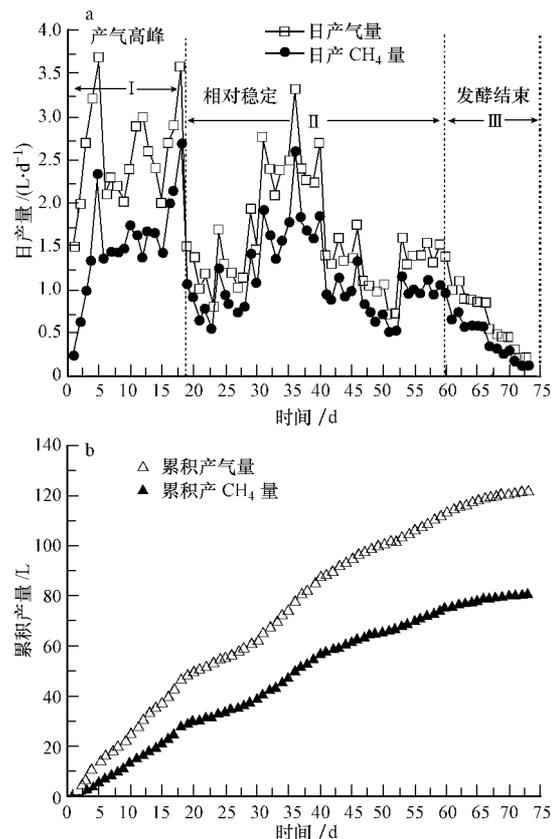


图2 沼气和 CH₄ 产量在高固体浓度厌氧消化过程中的变化 (a. 日产气量 b. 累积产气量)

Fig. 2 Variation of the biogas and bio-methane production during the high-solids anaerobic digestion (a. the volume of biogas and bio-methane produced per day b. cumulative volume of biogas and bio-methane)

日产气量和日产 CH₄量在消化过程中的上述变化造成沼气和 CH₄累积产量的上升速率在不同消化阶段出现差异(图 2b). 在 0 ~ 18 d 厌氧消化期间,沼气和 CH₄累积产量呈直线式快速上升,至第 18 d,分别为 46.2 L 和 27.6 L; 在 18 ~ 60 d,沼气和 CH₄累积产量上升速率开始变缓;而在厌氧消化末期,沼气和 CH₄累积产量逐渐转为平缓,分别从第 60 d 的 113.0 L 和 74.9 L 提高为第 73 d 的 121.3 L 和 80.3 L,高固体浓度厌氧消化过程进入结束阶段.

3.2 沼气主要成分的变化

CH₄、CO₂ 和 H₂ 这些沼气中的主要成分在高固体浓度厌氧消化过程中随时间的变化如图 3 所示. 由图 3 可知,在厌氧消化初期,CH₄在沼气中的含量持续增高,至第 9 d,CH₄含量达 73.9%,这可能是因为接入的种泥中的食乙酸产 CH₄菌和食氢产 CH₄菌等产 CH₄菌群经过一段适应期后,产 CH₄活性提高,促使 CH₄含量上升.然而,随着消化过程的继续,CH₄含量却开始下降,但第 13 d 后却再次出现上升,至第 60 d,与厌氧消化前期相比较,CH₄在沼气中的含量保持相对稳定,在这期间平均含量达 70.7%,CH₄含量最高值出现在第 36 d,达 78.8%.

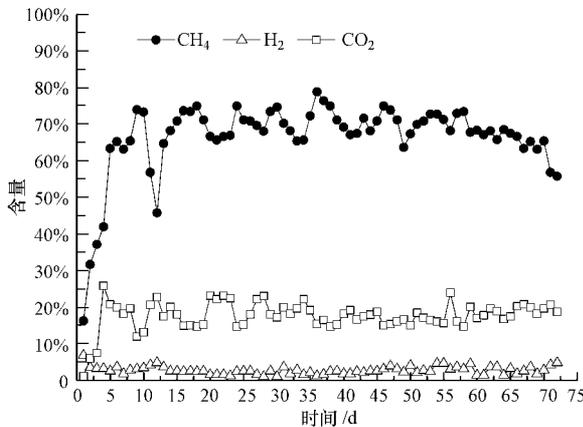


图 3 CH₄、CO₂ 和 H₂ 含量在高固体浓度厌氧消化过程中的变化

Fig. 3 Content of CH₄, CO₂ and H₂ during the high-solids anaerobic digestion

CO₂的含量在厌氧消化过程中分阶段变化,在消化初期(0 ~ 4 d)连续上升,至第 4 d 达到 25.8%; 在 5 ~ 60 d 的消化期间,CO₂含量却随着消化过程的进行出现不规则的波浪状变化;而在 60 ~ 73 d,CO₂含量却呈现略微上升的趋势.在厌氧消化过程中,CO₂一方面在水解发酵菌和产氢产乙酸菌等代谢作用下不断产生,另一方面却被产 CH₄菌和同型产乙

酸菌等不断消耗,当消耗速率与产生速率不一致时则可能造成 CO₂含量发生变化,这就解释了 CO₂含量在消化前 60 d 出现的不规则连续变化,以及 CO₂含量降低的同时 CH₄含量却出现上升的现象.此外,图 3 结果显示,CO₂在 5 ~ 73 d 的消化期间,其含量在 12% ~ 23% 之间变化,上升和下降的幅度小于 CH₄,且这种变化并不总是和 CH₄含量变化相反,这是因为厌氧消化体系中生物合成的 CH₄有 70% 以上来源于食乙酸产 CH₄菌利用乙酸作为底物分解而生成 CH₄的代谢过程(Keysera *et al.*, 2006). 与 CH₄和 CO₂相比较, H₂含量在消化过程中的变化并不明显,且在整个消化期间较低,这与 Forster-Carneiro 等(2008b)以食品废弃物和城市生活垃圾为底物进行高温干式厌氧消化研究结果相似.

3.3 高固体浓度厌氧消化工艺对氨氮和 VFAs 浓度的影响

氨氮、pH 和 VFAs 这些控制厌氧消化过程稳定性的重要参数在高固体浓度厌氧消化工艺中随时间的变化如图 4 所示. 从图 4a 可见,氨氮的浓度在

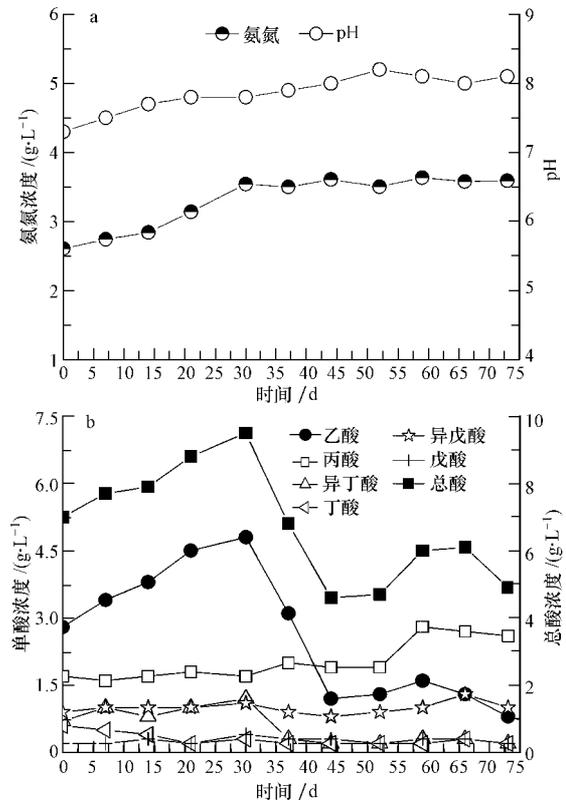


图 4 VFAs、氨氮浓度和 pH 在高固体浓度厌氧消化过程中的变化 (a. 氨氮和 pH b. VFAs)

Fig. 4 VFAs, ammonia nitrogen and pH during the high-solids anaerobic digestion (a. ammonia nitrogen and pH, b. VFAs)

消化前 30 d 从 2608 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 持续提高至 3542 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后变化保持平缓, 在整个消化期间最高浓度为 3653 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 但氨氮浓度的提高并未导致 pH 在消化过程中出现显著变化, 其在消化结束时仅从初始的 7.3 缓慢上升至 8.1. VFAs 的组成和浓度随消化时间的变化如图 4b 所示, 在前 30 d, 总酸的浓度持续缓慢升高, 至第 30 d 上升为 9.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后总酸浓度开始显著下降, 但在消化后期又略有上升, 至消化末期则再次下降. 上述结果表明, 污泥中有机质的水解和产酸主要出现在消化前 30 d, 而在后期由于难降解的有机质逐渐成为主要的有机成分, VFAs 的产生速率开始小于消耗速率, 导致总酸浓度下降. 总酸的组成中, 乙酸和丙酸为主要的单酸, 但二者含量在消化过程中的变化却不同. 在消化前 42 d, 总酸主要由乙酸构成, 乙酸的含量占 40% 以上. 因此, 乙酸的浓度随消化时间的变化与总酸相似, 且在消化第 30 d, 乙酸浓度高达 4.8 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 丙酸在第 44 d 后成为含量最高的单酸, 且在前 52 d, 它的浓度相对稳定, 为 1.9 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 随后上升至 2.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 不同于其它有机废弃物, 以污泥作为底物厌氧消化产生的 VFAs 中乙酸的含量要高于其它的单酸, 这可能与污泥中的有机质构成有关

(Liu *et al.*, 2008). 而在消化后期由于乙酸被食乙酸产 CH_4 菌消耗浓度减低的同时, 丙酸的浓度开始上升, 并成为主要的单酸, 这可能是因为在维持厌氧体系“微环境”氧化还原状态的平衡条件下代谢过程中释放的过量 $\text{NADH} + \text{H}^+$ 需要再生, 这一过程则与产丙酸途径相偶联(任南琪等, 2002), 并且丙酸降解转化为 CH_4 的速率要低于乙酸、乙醇和丁酸等(任南琪等, 2003).

结合沼气和 CH_4 的产量, 以及 CH_4 含量在高固体浓度厌氧消化工艺过程随时间的变化(图 2a 和图 3), 发现虽然氨氮、总酸、乙酸和丙酸这些产 CH_4 代谢途径中产生的中间产物在整个发酵期间浓度要显著高于其他研究报道的抑制阈值(Appels *et al.*, 2008), 在本研究中它们最高分别达 3653 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、9.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、4.8 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 2.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 但沼气和甲烷产量在高固体浓度厌氧消化过程并未受到明显的影响, 甲烷在沼气中的含量保持相对稳定, pH 在整个厌氧消化过程较为稳定, 这表明厌氧消化过程并未出现显著的抑制产甲烷现象.

3.4 高固体浓度厌氧消化工艺与传统低固体浓度厌氧消化工艺产沼气效果比较

表 2 比较了高固体浓度厌氧消化工艺与传统的

表 2 以污泥为底物的高固体浓度厌氧消化工艺与传统的低固体浓度厌氧消化工艺产沼气效果比较

Table 2 Comparison of the high-solids anaerobic digestion process and conventional low-solids anaerobic digestion process using excess sludge as the substrate

进料 TS 含量	厌氧消化条件			厌氧消化结果				文献	
	操作 方式	温度	搅拌 形式	$A_1 /$ ($\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	$A_2 /$ ($\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	TS 去除率	VS 去除率		CH_4 产率/ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)
17%	分批	35 °C	间歇	0.498	0.330	44.2%	67.3%	0.227	本研究
3.5%	分批	中温	↓)	0.240	-	-	-	-	Sosnowski <i>et al.</i> , 2008
5.1%	分批	37 °C	间歇	0.104	-	-	-	-	Lee <i>et al.</i> , 2008
5%	半连续	36 °C	-	-	-	44.2%	56.6%	0.323	Yl <i>et al.</i> , 1996
5.8%	分批	中温	连续	0.125	-	-	-	-	Babel <i>et al.</i> , 2009
4% ~ 5%	连续	36 °C	-	-	-	-	45%	-	Barjenbruch <i>et al.</i> , 2003
<1.7% ²⁾	分批	35 °C	振荡	0.041	-	-	-	-	Valo <i>et al.</i> , 2004
0.7% ²⁾	连续	35 °C	连续	-	0.118	59.3%	66.9%	0.228	Valo <i>et al.</i> , 2004
1.1% ³⁾	连续	35 °C	连续	-	0.145	36.3%	59.9%	0.220	Valo <i>et al.</i> , 2004
1.3%	连续	35 °C	连续	-	0.078	27.3%	34.8%	0.128	Valo <i>et al.</i> , 2004
1.27%	半连续	35 °C	连续	-	0.024	25%	31%	0.145	Bougrier <i>et al.</i> , 2006
0.73% ⁴⁾	半连续	35 °C	连续	-	0.028	43%	56%	0.238	Bougrier <i>et al.</i> , 2006
0.59% ²⁾	半连续	35 °C	连续	-	0.028	52%	64%	0.256	Bougrier <i>et al.</i> , 2006
<4.6%	分批	中温	-	0.313	-	-	-	-	Eskicioglu <i>et al.</i> , 2009
<4.6% ⁵⁾	分批	中温	-	0.244	-	-	-	-	Eskicioglu <i>et al.</i> , 2009
3.8% ~ 4.9%	分批	55 °C	-	0.140	-	-	-	-	Climent <i>et al.</i> , 2007
3.8% ~ 4.9% ⁶⁾	分批	55 °C	-	0.150	-	-	-	-	Climent <i>et al.</i> , 2007
3.7%	续批式	35 °C	连续	-	-	-	41%	-	尹军等, 2008

注: 1). 文献未提供相关信息; 2). 底物污泥在厌氧消化前采用 170 °C 热预处理; 3). 底物污泥在厌氧消化前采用 130 °C 热-碱预处理; 4). 底物污泥在厌氧消化前采用 150 °C 热预处理; 5). 底物污泥在厌氧消化前采用微波预处理; 6). 底物污泥在厌氧消化前采用超声波预处理; A_1 为有效容积沼气产率; A_2 为有效容积 CH_4 产率.

低固体浓度厌氧消化工艺以污泥为底物时产沼气的效果,在批式实验中所分析的厌氧消化时间皆为从消化产气开始到产气结束。从表 2 可见,采用高固体浓度厌氧消化工艺可显著提高有效容积沼气产率和有效容积 CH_4 产率,在 73 d 的厌氧消化期间,它们平均分别达 $0.498 \text{ L}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $0.330 \text{ L}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,与文献 (Rivard *et al.*, 1998) 报道的传统低固体浓度厌氧消化工艺相比较,分别提高了 0.6 ~ 11.2 倍和 1.3 ~ 12.8 倍,这对于减小厌氧反应器体积,降低厌氧消化产沼气过程的经济成本具有积极的意义。污泥中的 TS 和 VS 去除率在经过高固体浓度厌氧消化过程后,分别达 44.2% 和 67.3%,皆要高于未采用预处理方法的低固体浓度厌氧消化工艺,且 VS 去除率与采用热、热-碱预处理后的低固体浓度厌氧消化工艺相似,这说明高固体浓度厌氧消化工艺在提高有效容积沼气产率的同时,亦可显著减少污泥中的有机质含量,实现污泥减量化。但与传统低固体浓度厌氧消化工艺相比较,单位有机质的 CH_4 转化率,即 CH_4 产率在采用高固体浓度厌氧消化工艺后提高并不显著,仅为 $0.227 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

4 讨论 (Discussion)

污泥在整个高固体浓度厌氧消化过程中出现的产气规律与其富含的有机成分性质有关。污泥中的有机物大部分是微生物物质,由于微生物细胞壁和细胞膜的天然屏障作用,其它活的微生物细胞所分泌的水解酶对这部分有机物进行水解的速率较低,这就限制了污泥中有机质的大量融出和胞内生物大分子快速水解为小分子物质,从而影响后续的小分子物质的产酸,以及产 CH_4 过程。当厌氧水解产酸菌和产氢产乙酸菌等功能菌群代谢产生乙酸或氢等产物的速率与食乙酸产 CH_4 菌和食氢产 CH_4 菌这些主要的厌氧消化产 CH_4 功能菌群消耗乙酸和氢的速率不能维持平衡时,可能导致产 CH_4 速率下降,从而可能造成沼气和 CH_4 的日产量减少。城市生活垃圾富含的有机成分亦难以降解,这使得其在高固体浓度条件下厌氧消化产 CH_4 特性与污泥相似 (Forster-Carneiro *et al.*, 2008b); 而因食品废弃物中的大部分有机物质容易降解,以它作为底物的高固体浓度厌氧消化产 CH_4 过程出现较大差异,在消化前期 (10 d 左右) 沼气和 CH_4 累积产量快速提高,之后在 50 d 左右的消化期间内却保持平缓 (Forster-Carneiro *et al.*, 2008a)。

Kepp 等 (2000) 研究发现,在分别采用碳水化合物、脂类和蛋白质这三种有机物质作为底物各自单独厌氧消化时,产生的沼气中 CH_4 含量分别占 50%、68% 和 71%,这表明底物中有机成分的性质是影响沼气中 CH_4 含量的主要因素之一。从表 1 可见,蛋白质为污泥的主要有机成分,这解释了厌氧消化过程产生的沼气中 CH_4 含量较高的原因。Bougrier 等 (2007) 在采用高温热处理剩余活性污泥后,研究发现不论是预处理还是未预处理的污泥在低固体浓度厌氧消化条件下产生的 CH_4 含量皆为 73% ~ 74%; Lee 等 (2008) 研究发现,浓缩的污泥与 Fenton 方法处理后富含铁的污泥进行低固体浓度厌氧混合消化,在第 28 d 时 CH_4 的含量可达 80.0% 的最高值。

VFAs 和氨氮是检测厌氧消化过程稳定性的重要参数,过高的氨氮和 VFAs 浓度可抑制厌氧微生物菌群,特别是产 CH_4 菌群的活性,甚至造成消化反应的失败 (Appels *et al.*, 2008)。Siegert 等 (2005) 研究发现,总酸浓度超过 $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时可明显抑制纤维素厌氧消化产沼气过程,但对于葡萄糖底物 $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上的浓度才能造成明显的抑制作用。在 VFAs 的各种单酸中,丙酸对厌氧消化反应的抑制作用最明显, $900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丙酸即能导致厌氧微生物数量急剧减少,并显著抑制微生物活性 (Wang *et al.*, 2009)。而当氨氮浓度超过 $1670 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可导致产 CH_4 菌群的活性下降 (Fricke *et al.*, 2007)。但是,就 VFAs 和氨氮对厌氧微生物菌群的抑制阈值而言,前人的研究结论并不一致 (Appels *et al.*, 2008)。与传统的低固体浓度厌氧消化工艺相比较,采用高固体浓度厌氧消化工艺因进料有机质浓度较高,消化过程更易造成高浓度的 VFAs 和氨氮。例如,以城市生活垃圾厌氧消化产沼气,产生的 VFAs 高达 $6710 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Forster-Carneiro *et al.*, 2007); 以脱水污泥为底物,厌氧消化过程产生的氨氮浓度可至 $3100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fujishima *et al.*, 2000)。VFAs 和氨氮对厌氧微生物菌群的抑制作用主要是因溶液中非离子化的 VFAs 和游离氨 (NH_3) 能够自由穿过微生物细胞膜并解离,导致细胞内部“微环境”体系的 pH 失衡而造成微生物代谢活性下降所引起 (Appels *et al.*, 2008)。pH 是影响非离子化的 VFAs 浓度的关键因素之一 (Babel *et al.*, 2004)。Babel 等 (2004) 研究发现,在弱碱性条件下总酸浓度的显著提高并不能明显增多溶液中本身浓度已极低的非

离子化的 VFAs 的量. Yeole 等(1996)发现 pH 为 7 时,丙酸的浓度达到 $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时才能够导致 CH_4 产率降低 22% ~ 38%,但抑制作用随着 pH 值下降而显著增强. 与厌氧产 CH_4 菌群比较,厌氧产酸菌群能耐受更高浓度的氨,其活性在 $4051 \sim 5734 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下几乎不受影响(Chen *et al.*, 2008),但厌氧产 CH_4 菌群可逐渐适应高浓度氨的环境(Fujishima *et al.*, 2000). 因此,一方面弱碱性条件下非离子化的 VFAs 的浓度较低,另一面产 CH_4 菌群能够逐渐适应高浓度的游离氨条件,这使得产生的氨氮、VFAs、乙酸和丙酸的浓度在某些消化阶段虽然要高于报道的大多数研究结果(Fujishima *et al.*, 2000; Forster-Carneiro *et al.*, 2007; Appels *et al.*, 2008),在本研究中它们最高可达 $3653 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $9.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,但产甲烷过程并未受到明显的影响,这说明厌氧微生物特别是厌氧产 CH_4 菌群的活性在高固体浓度厌氧消化过程并未被明显抑制.

VFAs、氨氮和 pH 相互影响. VFAs 可促使厌氧体系的 pH 下降,氨氮则能提高 pH,而 pH 是影响厌氧微生物菌群代谢活性的重要因素之一. 然而,在本文高浓度的 VFAs 和氨氮条件下, pH 并未出现显著的变化,厌氧消化过程保持稳定,分析可能原因如下: ①污泥的碱度较高,这可中和产生的部分 VFAs,使得厌氧消化过程在一定范围的 VFAs 浓度条件下也能维持稳定(Sosnowski *et al.*, 2008); ②厌氧消化体系中存在二氧化碳-重碳酸盐缓冲系统,这使其具有一定的缓冲能力(Murto *et al.*, 2004); ③污泥中的蛋白质降解、释放并转化形成的铵可转化为碳酸氢铵,不仅提高了碱度,而且增强了系统的缓冲能力,这进一步增强了厌氧体系对 pH 波动的抵制能力(Appels *et al.*, 2008).

5 结论 (Conclusions)

1) 污泥在高固体浓度厌氧消化过程的日产气量和日产 CH_4 量呈现上升/下降连续起伏的波浪状变化规律,造成沼气和 CH_4 累积产量的上升速率在不同消化阶段出现差异. 在经历产气高峰阶段、相对稳定阶段和结束阶段后,沼气和 CH_4 的累积产量在厌氧消化第 73 d 分别达 121.3 L 和 80.3 L. 在产生的沼气中, CH_4 的含量最高可达 78.8%,且在产气相对稳定阶段, CH_4 的含量较为稳定,平均可达 70.7%.

2) 在高固体浓度厌氧消化过程中产生的氨氮、总酸、乙酸和丙酸的浓度要高于传统的低固体浓度厌氧消化过程,这些中间代谢产物浓度最高分别达 $3653 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $9.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,但沼气和甲烷产量在高固体浓度厌氧消化过程中并未受到明显的影响,甲烷在沼气中的含量保持相对稳定. pH 在整个厌氧消化过程较为稳定,说明产酸和产甲烷微生物菌群的代谢活性在高固体浓度厌氧消化过程中并未出现明显的被抑制现象.

3) 应用高固体浓度厌氧消化工艺可显著提高有效容积沼气产率和有效容积 CH_4 产率,并且明显减少污泥中的 TS 与 VS 含量. 在 73 d 的厌氧消化期间,平均有效容积沼气产率和有效容积 CH_4 产率分别达 $0.498 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.330 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; 消化结束后, TS 和 VS 去除率分别为 44.2% 和 67.3%.

责任作者简介: 李十中,男,博士,教授,主要从事生物质能源方面的研究. E-mail: szli@tsinghua.edu.cn.

参考文献 (References):

- Abouelenien F, Kitamura Y, Nishio N, *et al.* 2009. Dry anaerobic ammonia-methane production from chicken manure [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(4): 757-764
- Appels L, Baeyens J, Degève J, *et al.* 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6): 755-781
- Aquino S F, Stuckey D C. 2004. Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds [J]. *Water Research*, 38(2): 255-266
- Babel S, Fukushima K, Sitanrassamee B. 2004. Effect of acid speciation on solid waste liquefaction in an anaerobic acid digester [J]. *Water Research*, 38(9): 2417-2423
- Babel S, Sae-Tang J, Pecharaply A. 2009. Anaerobic co-digestion of sewage and brewery sludge for biogas production and land application [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 6(1): 131-140
- Barjenbruch M, Kopplow O. 2003. Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge [J]. *Advances in Environmental Research*, 7(3): 715-720
- Bligh E G, Dyer W J. 1959. A rapid method of total lipids extraction and purification [J]. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37(8): 911-917
- Bougrier C, Delgenès J P, Carrère H. 2006. Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 84(B4): 280-284
- Bougrier C, Delgenès J P, Carrère H. 2007. Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste

- activated sludge[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 34(1): 20–27
- Bungay H R. 2004. Confessions of a bioenergy advocate[J]. *Trends in Biotechnology*, 22(2): 67–71
- Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review [J]. *Bioresource Technology*, 99(10): 4044–4064
- Climont M, Ferrer I, Baeza M M, *et al.* 2007. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 133(1/3): 335–342
- De-Baere L. 2000. Anaerobic digestion of solids waste: state of the art [J]. *Water Science and Technology*, 41(3): 283–290
- Eskicioglu C, Kennedy K J, Droste R L. 2009. Enhanced disinfection and methane production from sewage sludge by microwave irradiation [J]. *Desalination*, 248(1/3): 279–285
- Forster-Carneiro T, Pérez M, Romero L I. 2008a. Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste[J]. *Bioresource Technology*, 99(15): 6994–7002
- Forster-Carneiro T, Pérez M, Romero L I. 2008b. Anaerobic digestion of municipal solid wastes: Dry thermophilic performance [J]. *Bioresource Technology*, 99(17): 8180–8184
- Forster-Carneiro T, Pérez M, Romero L I *et al.* 2007. Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of the municipal solid waste: Focusing on the inoculum sources[J]. *Bioresource Technology*, 98(17): 3195–3203
- Fricke K, Santen H, Wallmann R, *et al.* 2007. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW [J]. *Waste Management*, 27(1): 30–43
- Fujishima S, Miyahara T, Noike T. 2000. Effect of moisture content on anaerobic digestion of dewatered sludge: ammonia inhibition to carbohydrate removal and methane production [J]. *Water Science and Technology*, 41(3): 119–127
- Heinrichs D M, Poggi-Varaldo H M, Olieskewicz J A. 1990. Effect of ammonia on anaerobic digestion of simple organic substrates [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 116(4): 698–710
- 康晓鸥, 王世和. 2009. 城市污水处理厂污泥沼气资源化利用[J]. *中国沼气*, 27(2): 35–37
- Kang X K, Wang S H. 2009. Resourcerizing of sludge from municipal wastewater plant by anaerobic digestion[J]. *China Biogas*, 27(2): 35–37 (in Chinese)
- Karim K, Hoffmann R, Thomas-Klasson K, *et al.* 2005. Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing [J]. *Water Research*, 39(15): 3597–3606
- Kepp U, Solheim O E. 2000. Thermo dynamical assessment of the digestion process [OL]. 2010–07–10, <http://www.cambi.no/photoalbum/view2/P3NpemU9b3JnJmlkPTIyMDAxOCZ0eXBIPTE>
- Keysera M, Witthuhna R C, Lamprecht C, *et al.* 2006. PCR-based DGGE fingerprinting and identification of methanogens detected in three different types of UASB granules[J]. *Systematic and Applied Microbiology*, 29(1): 77–84
- Lee H, Shoda M. 2008. Stimulation of anaerobic digestion of thickened sewage sludge by iron-rich sludge produced by the fenton method [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 106(1): 107–110
- 李十中, 刘晓玲, 李天成. 2009. 一种基于有机废弃物固体发酵产沼气的卧式厌氧反应器 [P]. 中国, 实用新型, CN 200820123345.6. 2009–09–16
- Li S Z, Liu X L, Li T C. 2009. A horizontal anaerobic bioreactor for the bioconversion of biogas from organic waste through solid-state fermentation [P]. China, Utility model Patent, CN 200820123345.6. 2009–09–16 (in Chinese)
- Liu X L, Liu H, Chen J, *et al.* 2008. Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment [J]. *Waste Management*, 12(28): 2614–2622
- Mata-Alvarez J, Mace S, Llabres P. 2000. Anaerobic of organic solids wastes. An overview of research achievements and perspectives [J]. *Bioresource Technology*, 74(1): 3–16
- Miron Y, Zeeman G, Van-Lier J B, *et al.* 2000. The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems [J]. *Water Research*, 34(5): 1705–1713
- Murto M, Björnsson L, Mattiasson B. 2004. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure [J]. *Journal of Environmental Management*, 70(2): 101–107
- Park C, Novak J T. 2007. Characterization of activated sludge exocellular polymers using several cation-associated extraction methods [J]. *Water Research*, 41(8): 1679–1688
- Pavan P, Battistoni P, Mata-Alvarez J, *et al.* 2000. Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability [J]. *Water Science and Technology*, 41(3): 75–81
- 任南琪, 刘敏, 王爱杰, 等. 2003. 两相厌氧系统中产甲烷相有机酸转化规律[J]. *环境科学*, 24(4): 89–93
- Ren N Q, Liu M, Wang A J, *et al.* 2003. Organic acids conversion in methanogenic-phase reactor of the two-phase anaerobic process [J]. *Environmental Science*, 24(4): 89–93 (in Chinese)
- 任南琪, 赵丹, 陈晓蕾, 等. 2002. 厌氧生物处理丙酸产生和积累的原因及控制策略[J]. *中国科学(B辑)*, 32(1): 83–89
- Ren N Q, Zhao D, Chen X L, *et al.* 2002. Mechanism and controlling strategy of the production and accumulation of propionic acid for anaerobic wastewater treatment [J]. *Science in China (Series B)*, 32(1): 83–89 (in Chinese)
- Rivard C J, Duff B W, Dickow J H, *et al.* 1998. Demonstration-scale evaluation of a novel high-solids anaerobic digestion process for converting organic wastes to fuel gas and compost [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 70–72(1): 687–695
- Shim H S, Kang S T. 2003. Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times [J]. *Water Research*, 37(1): 121–127
- Siebert I, Banks C. 2005. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors [J]. *Process Biochemistry*, 40(11): 3412–3418
- Sosnowski P, Klepacz-Smolka A, Kaczorek K, *et al.* 2008. Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and

- organic fraction of municipal solid wastes [J]. *Bioresource Technology*, 99(13): 5731-5737
- Ten-Brummeler E. 2000. Full scale experience with the BIOCEL process [J]. *Water Science and Technology*, 41(3): 299-304
- Valo A, Carrère H, Delgenès J P. 2004. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(11): 1197-1203
- Wang Y, Zhang Y, Wang J, *et al.* 2009. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria [J]. *Biomass and Bioenergy*, 33(5): 848-853
- Yeole T Y, Gokhale S, Hajarnis S R, *et al.* 1996. Effect of brackish water on biogas production from cattle dung and methanogens [J]. *Bioresource Technology*, 58(3): 323-325
- 尹军, 赵纯广, 张立国, 等. 2008 中温两相厌氧消化工艺处理混合污泥的效能 [J]. *中国给水排水*, 24(5): 1-4
- Yin J, Zhao C G, Zhang L G *et al.* 2008. Treatment efficiency of mixed sludge by mesophilic two-phase anaerobic digestion process [J]. *China Water and Wastewater*, 24(5): 1-4 (in Chinese)
- Yi Y, Noike T, Katsumata K, *et al.* 1996. Performance analysis of the full-scale egg-shaped digester in treating sewage sludge of high concentration [J]. *Water Science and Technology*, 34(3): 483-491