

# 添加污泥饼补充氮源的农作物秸秆高固体厌氧消化启动研究

蒋建国, 娄志颖, 赵振振, 吴时要, 隋继超

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要:** 采用高固体厌氧消化工艺处理农作物秸秆, 并利用污水处理厂污泥饼进行氮源补充, 既可以减轻对秸秆和污泥处置带来的环境污染, 更能产生大量的沼气能源和有机肥, 缓解农村的能源供给压力和过度使用化肥造成的土壤贫瘠。对 2 个高固体厌氧消化反应器启动阶段的变化规律进行了研究, 结果表明, 秸秆经过 NaOH 化学预处理并投加 5% 左右的污泥调节 C/N 后, 厌氧消化效果良好。启动期共计 930 h, 启动阶段完成了厌氧污泥活性的恢复和菌种的驯化。启动期结束时, 进料含固率约为 12% ~ 16%, 产气速率为 0.15 ~ 0.18 L/h。启动阶段 pH 的变化和产气情况的变化呈现出较为明显的相关性。1 号反应器的 TS 和 VS 降解率分别为 54% 和 65%, 2 号反应器则为 67% 和 75%。启动阶段 COD 浓度较低, 为 1 000 ~ 6 000 mg/L, 氨氮浓度为 200 ~ 600 mg/L。

**关键词:** 农作物秸秆; 污水处理厂污泥; 高固体厌氧消化; 产气

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0297-05

## Start-up of High Solid Anaerobic Digestion Process for Treating Straw with Sludge Cake as Nitrogen Additive

JIANG Jian-guo, LOU Zhi-ying, ZHAO Zhen-zhen, WU Shi-yao, SUI Ji-chao

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Straw co-digestion with sludge cake as nitrogen additive from wastewater treatment plant (WWTP) can solve the pollution problems of improper treatment of straw and sludge. Moreover the products, including biogas and organic manures, can relieve the problems of energy supply and soil infertility in countryside. The properties of the start-up periods of two anaerobic digestors were studied. The result showed that the efficiency of the anaerobic digestors rose after pre-treating the straw by NaOH and adjusting C/N by adding 5% sludge. The start-up period lasted 930 h. The anaerobic bacteria activity has recovered and was acclimated in the start-up period. The solid content of the feeding was 12% ~ 16% and the biogas-production rate was 0.15-0.18 L/h at the end of start-up period. The total solid and volatile solid degradation rates were 54% and 65% in the 1st reactor, and 67% and 75% in the 2nd reactor, respectively. During the start-up period, COD concentration and  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  concentration were rather low, which were 1 000-6 000 mg/L and 200-600 mg/L, respectively.

**Key words:** straw; sludge from WWTP; high solid anaerobic digestion; biogas-production

据联合国环境规划署(UNEP)报道, 世界上每年可产生秸秆近 20 亿 t, 其中大部分未加工利用<sup>[1]</sup>, 并且秸秆的年产量有逐年上升的趋势<sup>[2]</sup>。我国秸秆资源丰富, 具有产量大、分布广、品种多的特点。我国年产秸秆 6 亿 t 左右, 相当于 3.08 亿 t 标准煤所含的能量<sup>[3]</sup>。农业秸秆主要用作饲料、农村生活燃料、直接还田以及工业生产原料等<sup>[4]</sup>。此外, 还有相当一部分农业秸秆被就地焚烧和弃置堆放<sup>[5]</sup>。秸秆用作饲料和还田用作肥料也存在营养价值不高、可能造成农作物发病率高、减产以及土壤质量下降的问题<sup>[4,6,7]</sup>。秸秆还田释放的甲烷, 引起“温室效应”的潜力要比二氧化碳高 21 倍<sup>[8,9]</sup>。秸秆就地焚烧更会造成严重的空气污染, 弃置堆放除了占用大量耕地以外, 还容易对地下水造成富营养化污染<sup>[10]</sup>。秸秆是重要生物质资源, 需要对其进行合理的资源化利用。

厌氧消化为秸秆的资源化提供了有效途径。

适于微生物进行厌氧消化的 C/N 在 17 ~ 24 之间, 而秸秆单独消化处理 C/N 不能满足要求, 因此要求投加一定的粪便或者投加一定的污泥, 用以调节消化反应需要的适宜 C/N<sup>[11]</sup>。对于污水厂剩余污泥, 传统的填埋处理受到土地占用、污染物排放<sup>[10,12]</sup>方面问题的困扰, 与此同时, 垃圾焚烧等技术的处理成本居高不下, 将污泥与秸秆一同进行消化处理, 还能同时解决一部分污水处理厂的剩余污泥处理的问题。

收稿日期: 2008-01-17; 修订日期: 2008-06-03

基金项目: 科技部 SIF 中意合作基金项目; 科技部重大国际合作项目 (2006DFB93580)

作者简介: 蒋建国 (1970 ~ ), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为固体废物处理处置及资源化技术, E-mail: jianguo@tsinghua.edu.cn

厌氧消化(AD)技术,尤其是高固体 AD 技术,可以解决目前垃圾处理工作中存在的诸多问题,有效回收沼气能源,所以引发了广泛关注<sup>[13]</sup>. 传统的厌氧消化固体含量通常低于 4%~8%,而高固体消化技术中固体含量可达到 20% 以上. 这种技术的显著优点是固体含量高,无须或者很少加水稀释,反应器内部微生物群落良好,微生物浓度较高,进料和消化环境比较稳定,单位容积处理量大,负荷高,产气率高,后续处理相对简单<sup>[14]</sup>.

采用高固体厌氧消化技术处理农作物秸秆,并利用污水处理厂污泥泥饼进行氮源补充,既能解决秸秆和剩余污泥对环境的污染问题,更能产生大量的沼气能源和有机肥料,有助于缓解农村能源紧张和过度使用化肥造成土地日益贫瘠的局面<sup>[12,15,16]</sup>. 为了提高秸秆厌氧发酵的效率,在厌氧消化处理之

前,需要采用适宜的预处理工艺对秸秆进行预处理,如 NaOH 浸泡法<sup>[17,18]</sup>等. 本研究考察了 NaOH 浸泡预处理后秸秆和补充氮源的污泥联合厌氧消化的启动过程,并分析了启动阶段厌氧消化反应体系的变化规律.

1 材料与方法

1.1 原料和实验仪器

实验用秸秆为玉米秸秆,取自北京市延庆县农场,经过机器破碎成 2~6 cm 的小段. 进行厌氧发酵之前,对玉米秸秆进行了预处理,将其在 10 g/L 的 NaOH 溶液中浸泡 96 h 以上<sup>[12]</sup>. 实验接种污泥取自高碑店城市污水处理厂的厌氧浓缩池,用来补充氮源的脱水泥饼取自高碑店城市污水处理厂. 玉米秸秆和脱水泥饼的基本性质如表 1 所示.

表 1 秸秆和泥饼基本性质<sup>1)</sup>/ %  
Table 1 Properties of straw and mud cake/ %

| 原料分类   | 含水率  | 元素组成  |      |      | 物质组成 |      |      |
|--------|------|-------|------|------|------|------|------|
|        |      | C     | H    | N    | 木质素  | 纤维素  | 半纤维素 |
| 秸秆     | 6.8  | 40.02 | 5.34 | 1.15 | 28.0 | 12.0 | 12.8 |
| 预处理后秸秆 | 88.6 | 40.40 | 5.43 | 0.69 | 19.1 | 14.3 | 18.8 |
| 脱水泥饼   | 76.5 | 17.86 | 2.51 | 2.03 | —    | —    | —    |

1)元素组成和物质组成是烘干后的测定结果

实验所用药品包括 NaOH、尿素和葡萄糖等. 实验所需配套仪器设备包括湿式气体流量计、WMZK-01 型温度控制仪和 150 W 增力电动搅拌器等. 搭建 2 组有机玻璃外壳的反应器来满足实验需要(编号分别为 1 号和 2 号反应器),如图 1 所示.

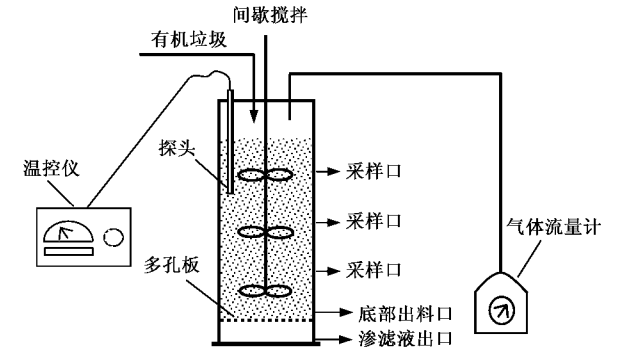


图 1 反应器构造  
Fig.1 Structure of reactor

1.2 实验操作和监测指标

每个反应器的污泥接种量约为 6 L, 进料、出料和取样的频率为 48 次/h. 前 48 h 为了恢复厌氧微生物的活性, 进料营养物质采用的是葡萄糖和尿素. 在启动初期, AD1 和 AD2 每次进料的葡萄糖的量分别为 10 g 和 20 g, 尿素的量分别为 0.3 g 和 0.6 g. 从第

48 h 开始至启动期结束, 进料营养物质主要采用预处理后的秸秆, 每次加入 150 g, 同时加入 5~10 g 脱水泥饼补充氮源, 进料含固率约为 12%~16%, 碳氮比约为 44:1~59:1.

实验过程中需要监测的指标分为气相指标、液相指标和固相指标 3 类. 气相指标为累计气体产生量; 液相指标包括渗滤液 pH、化学需氧量(COD)和氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)浓度; 固相指标包括总固体含量(TS)、挥发性固体含量(VS)、进料碳氮比(C:N). 反应器的微生物群落情况则通过微生物扫描电镜来观察分析. 各项指标的检测方法如表 2 所示.

表 2 主要监测指标及测定方法  
Table 2 Indicate factors and measuring methods

| 监测指标                                 | 测定方法    | 检测仪器            |
|--------------------------------------|---------|-----------------|
| 累计产气量                                |         | 湿式气体流量计         |
| 渗滤液 pH 值                             |         | 雷磁精密 pH 计       |
| 化学需氧量 COD                            | 重铬酸钾滴定法 |                 |
| 氨氮浓度 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N | 纳氏试剂法   |                 |
| 含固率                                  | 105℃烘干法 |                 |
| 总固体 TS                               | 105℃烘干法 |                 |
| 挥发性固体 VS                             | 600℃灼烧法 | 马弗炉             |
| C:N                                  |         | CE-440 型快速元素分析仪 |
| 微生物情况                                |         | 微生物扫描电镜         |

2 结果与讨论

2.1 pH 值和产气速率

本研究分析了反应器启动阶段的变化规律.启动是指从最初反应器接种厌氧污泥开始到反应器稳定运行为止的过程.本实验的启动期从第 1 h 开始,到第 930 h 结束,共计 930 h.

1 号反应器(AD1)的启动分为 2 个阶段,分别为污泥活性恢复阶段(第 1~80 h)和污泥驯化阶段(第 81~930 h).2 号反应器(AD2)的启动分为 3 个阶段,分别为污泥活性恢复阶段(第 1~60 h),pH 调整恢复阶段(由于 2 号反应器在污泥活性恢复阶段投加葡萄糖过多,产生了严重酸积累,第 61~390 h,形成了一个数百 h 的 pH 调整恢复阶段)和污泥驯化阶段(第 39~930 h).

2 号反应器启动过程中,反应体系的 pH 和产气速率的关系见图 2. pH 在污泥活性恢复阶段迅速下降,在 pH 调整恢复阶段逐渐回升到 7.5 左右,并在污泥驯化期保持稳定.相应地,在污泥活性恢复期,由于葡萄糖的作用,产气出现了一个高峰.在 pH 调整恢复期,酸积累导致产气停止.在污泥驯化期,产气速率上升并稳定在 0.14~0.16 L/h 左右.

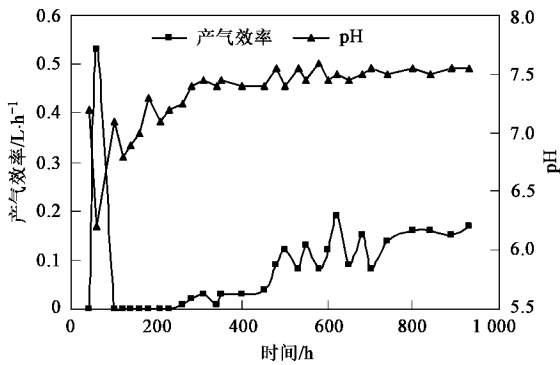


图 2 启动阶段 2 号反应器产气效率和 pH 变化  
Fig.2 Relationship between aerogenic efficiency and system pH value of the 2nd reactor

1 号反应器启动过程中,反应体系的 pH 和产气速率的关系如图 3 所示.可以看到,在污泥活性恢复期,1 号反应器的 pH 略有下降,在污泥驯化期, pH 很快回升至 7.2 以上,然后逐渐增加到 7.5 并保持稳定.同 2 号反应器相比,1 号反应器没有产生过量的酸积累,在污泥驯化期,产气速率逐渐上升至 0.15 L/h 左右并保持稳定.同 AD2 相比,AD1 的葡萄糖和尿素投加量减半,因此第一阶段末期 1 号反应器没有出现严重的酸积累.

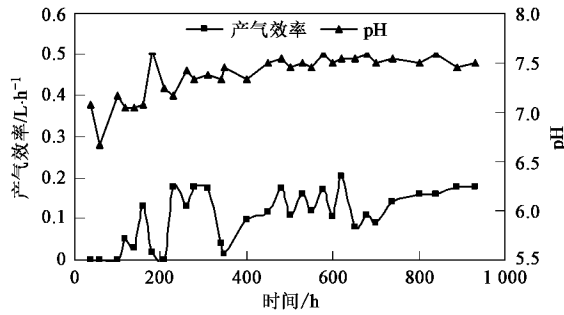


图 3 启动阶段 1 号反应器产气效率和 pH 变化  
Fig.3 Relationship between aerogenic efficiency and system pH value of the 1st reactor

启动阶段是厌氧微生物对体系温度、进料物质、进料频率、进料负荷和搅拌强度等一系列反应影响因素的适应过程.在启动阶段,由于反应系统还不稳定,因此各种参数的变化都比较剧烈.启动阶段对反应器的气相(反应器累计产气量)、液相(反应体系 pH、COD 浓度、氨氮浓度)和固相(总固体和挥发性固体)指标都进行了检测和分析.

2.2 气相指标

反应器累计产气量的变化直接表征了产甲烷菌的活性,可以反映厌氧消化系统的运行情况.图 4 反映了厌氧反应器累计产气量的变化情况.从中可以看到 AD1 和 AD2 不同的启动过程.AD1 由于 pH 调整比较快,产气速率提高也较快;AD2 有着很长的产气平台期,对应启动过程的 pH 调整期.可以看到,从第 400 h 开始,一直到启动阶段结束,2 个反应器的平行性都非常好,产气速率较为接近.反应器产生气体甲烷含量约为 52%.

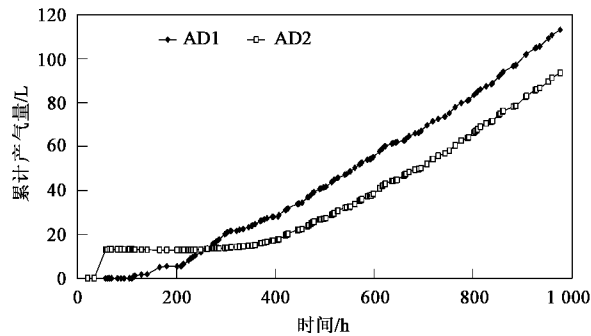


图 4 启动阶段累计产气量变化  
Fig.4 Accumulative biogas production in start-up period

2.3 液相指标

液相指标包括反应体系的 pH、COD 浓度和氨氮浓度等.反应体系 pH 是最重要的监测指标之一.水

解产酸过程和产甲烷过程都会引起反应体系 pH 的变化,同时,反应体系 pH 还是判断厌氧消化是否出现酸积累和氨氮抑制的重要依据.COD 浓度反映了厌氧消化系统中可溶性的营养物质的量.氨氮浓度同样是重要的监测指标,过高的氨氮浓度说明系统出现氨氮抑制,而过低的氨氮浓度则表示系统可能存在氮源缺乏的问题.

从图 2 和图 3 可知启动阶段 2 个反应器的 pH 变化情况.AD2 出现了明显的酸积累现象,pH 最低降至 5.69,一直到第 390 h 左右才回升到 7.4 左右.而 AD1 的 pH 变化要小得多.从第 390 ~ 930 h,2 个反应器的 pH 都比较接近,较好地符合平行性.

启动阶段的 COD 如图 5 所示,反应体系中 COD 浓度并不高,基本上都维持在 1 000 ~ 6 000 mg/L. COD 浓度较低反映了厌氧消化系统中可溶性营养物质含量较小,这也说明 厌氧微生物更多地是直接

从预处理秸秆上获得所需要的营养物质,这也被扫

描电镜的拍摄结果所证明(图 6).大量的厌氧微生物直接附着在秸秆纤维上,分解秸秆并利用秸秆上的营养物质.图6(a)反映了秸秆纤维刚开始被细菌附着的情况,附着在秸秆纤维上的微生物以杆状菌为主.图6(b)的秸秆已经被严重腐蚀,秸秆纤维周围的细菌密度更高,种类也更复杂,既有球状菌,也有杆状菌.

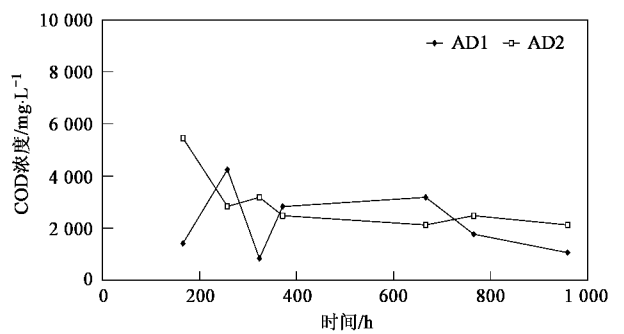


图 5 启动阶段 COD 变化

Fig.5 Chemical oxygen demand concentration in start-up period

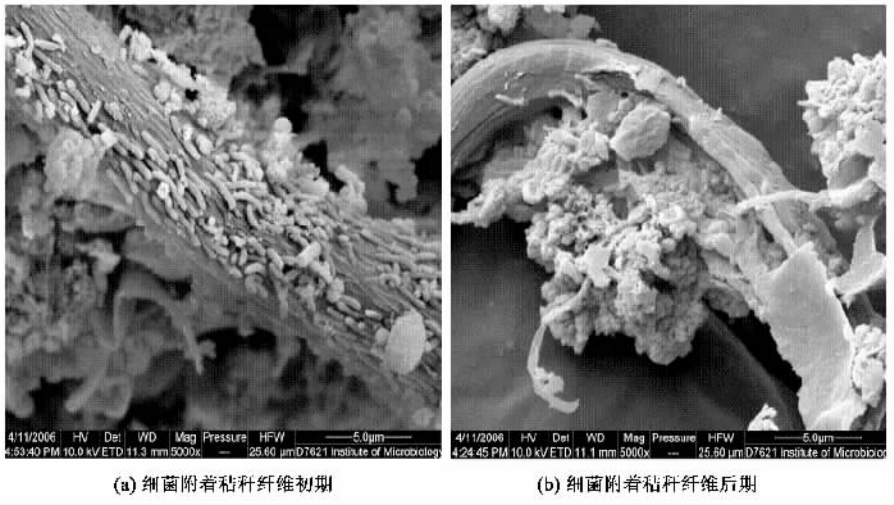


图 6 微生物扫描电镜效果

Fig.6 Result picture of microorganism scanning electronic microscope

图 7 反映了启动阶段氨氮的变化情况,AD1 和 AD2 在启动过程中由于投加了一定量的尿素,造成了轻微的氨氮积累,虽然 200 ~ 600 mg/L 的氨氮不足以直接产生对厌氧微生物的抑制,但还是有必要采取一定的控制措施防止氨氮浓度的进一步升高.

### 2.4 固相指标

根据进料和出料的 TS、VS 可以计算出 TS、VS 的降解率.TS、VS 的降解率反映了厌氧消化进行的程度,高的降解率表明厌氧消化反应比较彻底.启动阶段 AD1、AD2 的 TS、VS 变化情况如图 8 所示.在启动阶段,TS 和 VS 的变化较为剧烈,因为在启动阶

段,系统内部还没有形成稳态,对进料中 TS 的降解效果时好时坏,加上取样的不均匀性,因此 TS 和 VS 的变化规律呈现明显的振荡趋势.从 TS 曲线看,2 个反应器符合同样的变化规律;从 VS 曲线看,1 号和 2 号反应器变化规律也相同;这些都证明 2 个反应器的平行性非常好,反应系统的内部环境也比较接近.考察同一个反应器,无论是 1 号还是 2 号反应器,其 TS 和 VS 曲线也基本符合同样的变化趋势,证明有机物在出料总固体中的含量较为稳定,约占 45% ~ 55% .

从图 8 可以看到,AD1 的出料中每 g 污泥的 TS

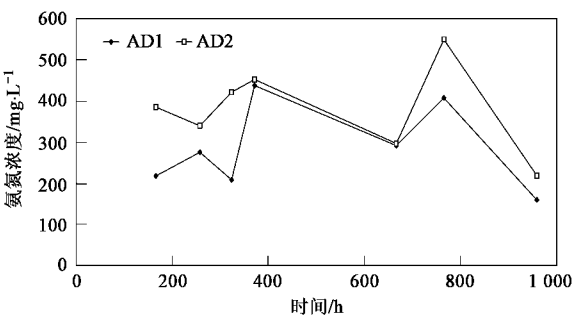


图 7 启动阶段氨氮变化

Fig.7 Ammonia nitrogen concentration in start-up period

约为 0.035 ~ 0.055 g, VS 则为 0.015 ~ 0.025 g; AD2 的出料中每 g 污泥的 TS 约为 0.020 ~ 0.040 g, VS 则为 0.012 ~ 0.018 g. 启动阶段末期, 进料采用预处理后秸秆, 每 g 进料的 TS 约为 0.12 g, VS 约为 0.075 ~ 0.085 g. 启动阶段末期, AD1 的 TS 降解率和 VS 降解率分别达到 54% ~ 71% 和 65% ~ 85%; AD2 的 TS 降解率和 VS 降解率高于 AD1, 约为 67% ~ 83% 和 75% ~ 90%. 为了排除不均匀性等影响, 降解率都可以取低限值.

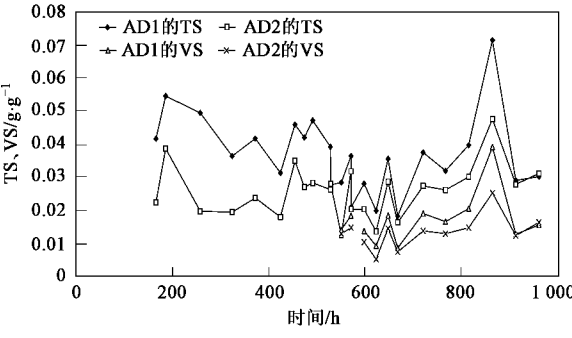


图 8 启动阶段 TS、VS 变化

Fig.8 Total solid and volatile solid in start-up period

3 结论

- (1) 利用高固体厌氧消化技术处理经 NaOH 溶液化学预处理后的农作物秸秆, 并添加 5% 左右的污泥饼调节反应系统的碳氮比, 有利于厌氧消化反应的进行.
- (2) 酸积累会严重影响厌氧反应器的正常启动, 导致产气停止. 因此在反应初期的污泥活性恢复阶段不宜投加过多的葡萄糖. 启动阶段 pH 的变化和产气情况的变化呈现出较为明显的相关性. 在启动初期 pH 的变化趋势与产气率的变化趋势相同. 在 pH 值达到 7.5 左右的中性水平时, 产气率也趋于稳定.
- (3) 从 400 h 开始, 一直到启动阶段结束的污泥驯

化阶段, 2 个反应器的平行性都非常好, 产气速率在 0.15 L/h 左右. 反应器产生气体甲烷含量约为 52%.

(4) 启动阶段完成了厌氧污泥活性的恢复, 1 号反应器的 TS 和 VS 降解率分别为 54% 和 65%, 2 号反应器则为 67% 和 75%. 2 个反应器的 COD 浓度约为 1 000 ~ 6 000 mg/L, 氨氮浓度最高时可达 600 mg/L.

参考文献:

[1] 韩鲁佳, 闫巧娟, 刘向阳. 中国农业秸秆资源及其利用现状[J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 87-91.

[2] 高祥照, 马文奇, 马常宝. 中国农业秸秆资源利用现状分析[J]. 华中农业大学学报, 2002, 21(3): 242-247.

[3] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2003. 379.

[4] Fernando P C. Agriculture, pesticides, food security and food safety[J]. Environmental Science & Policy, 2007, 9(7-8): 685-692.

[5] Yang D Y, Li X J, Gao Z J, et al. Improving biogas production of corn stalk through chemical and biological pretreatment: a preliminary comparison study[J]. Transactions of the CSAE, 2003, 19(5): 209-212.

[6] 卞有生. 生态农业中废弃物的处理与再生利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 125-136.

[7] 韩永俊, 尹大庆, 赵艳忠. 秸秆还田的研究现状[J]. 农机化研究, 2003, 4(2): 39-40.

[8] Ayalon O, Avnimelech Y, Shechter M. Solid waste treatment as high-priority and low-cost alternative for greenhouse gas mitigation[J]. Environmental Management, 2001, 27(5): 697-704.

[9] Baldasano J M, Soriano C. Emission of greenhouse gases from anaerobic digestion processes: comparison with other municipal solid waste treatment[J]. Water Science and Technology, 2000, 41(3): 275-282.

[10] 张荣成, 李秀金. 作物秸秆能源转化技术研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(6): 14-17.

[11] Iranzo M, Canizares J V, Roca P L, et al. Characteristics of rice straw and sewage sludge as composting materials in Valencia[J]. Bioresource Technology, 2004, 95(1): 107-112.

[12] Grover R, Marwaha S S, Kennedy J F. Studies on the use of anaerobic baffled reactor the continuous anaerobic digestion of pulp and paper mill black liquors[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(6-7): 653-657.

[13] 郑雅杰. 我国城市垃圾渗滤液量预测与污染防治对策[J]. 城市环境与城市生态, 1997, 10(1): 29-30.

[14] Kim M, Ahn Y H. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic[J]. Water Resource, 2002, 36(17): 4369-4385.

[15] Kadam K L, Forrest L H, Jacobson W A. Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation and environment aspects[J]. Biomass & Bioenergy, 2000, 18(5): 369-389.

[16] Andersson J, Bjornsson L. Evaluation of straw as a biofilm carrier in the methanogenic stage of two-stage anaerobic digestion of crop residues[J]. Bioresource Technology, 2002, 85(1): 51-56.

[17] 高志坚. 玉米秸秆厌氧消化试验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004. 21.

[18] 蒋建国, 赵振振, 杜雪娟, 等. 秸秆高固体厌氧消化预处理实验研究[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 886-890.