

造纸污泥与味精废液联合厌氧消化试验*

林云琴 王德汉** 王钊汀 王丽珊 吴家静

(华南农业大学资源环境学院环境科学与工程系, 510642 广州)

摘 要 采用中温单相间歇式厌氧消化工艺, 对造纸污泥与味精废液进行联合厌氧消化制沼气, 通过设计正交试验, 研究不同处理的产甲烷性能以及 TS、C/N、接种量三种因素对甲烷产量的影响. 试验结果表明, 在中温条件下, 各处理的 VFA、SCOD 与累积甲烷产量的变化趋势相同, 其中 VFA、SCOD 指标均在 12d 左右达到最高值, 各处理中仅 T3 在 VFA 高峰期表现出甲烷菌活性抑制效应, TS 对三个指标均产生显著影响, 系统的累积甲烷产量最高达 5482mL. 正交试验结果直观分析和方差分析显示: 三个因素对系统累积甲烷产量的影响程度依次为: TS > C/N > 接种量, 其中 TS 的影响达到显著水平, 最佳工艺条件为: TS = 10%、C/N = 20、接种量 = 5%, 该条件下造纸污泥与味精废液的用量比为 10:1.

关键词 造纸污泥, 味精废液, 联合厌氧消化.

厌氧消化技术由于其在处理有机废弃物的同时可制得二次能源——甲烷而发展迅速^[1-3]. 目前国内外厌氧消化技术的研究主要集中在两方面, 一是厌氧反应器的构型研究, 包括间歇式、连续式、单相、两相、中温、高温等^[4-5], 另一方面是对不同发酵物料的研究, 包括单一物料厌氧消化性能研究和几种不同种类但又具有互补特性的废弃物联合厌氧消化性能研究, 其中联合厌氧消化由于可以利用物料间的协同作用或拮抗作用达到系统甲烷产量最高而成为研究热点^[6], 如城市固体废弃物和城市污泥联合消化可以优化系统 C/N^[7]、剑麻废弃物与鱼内脏联合厌氧发酵可提高系统的缓冲能力^[8]等, 国内外有关联合厌氧消化的报道很多, 如 OFMSW (城市有机固体废弃物) 和农业废弃物^[9-10]、有机固体废弃物和城市污泥^[11]或者其它一些具体的废弃物^[12-13], 而工业固体废弃物的联合厌氧消化鲜见报道.

Poggi-Varallo M 分别利用造纸污泥与餐厨垃圾^[14], 造纸污泥与城市污泥、牛粪、土壤^[15]联合发酵. 造纸污泥本身是一种富含细小纤维、木质素及其衍生物、糖类和盐的生化污泥, 单独用于厌氧消化存在高碳低氮的缺点^[16], 添加高氮废弃物联合消化是一种必然趋势. 味精废液中含有丰富的蛋白质、氨基酸、菌体和其它营养物质, 目前的处理处置存在 NH₃-N 中毒、操作困难、设备复杂等问题^[17-19], 而利用其富氮特点添加到造纸污泥中, 进行联合发酵, 将充分体现物料优势互补的优点.

本研究基于上述联合厌氧消化的思想, 探讨两种工业固体废弃物 (造纸污泥与味精废液) 联合厌氧消化的可行性, 研究合适的工艺条件, 为造纸污泥与味精废液资源化利用提供基础数据.

1 实验部分

1.1 试验材料

造纸污泥: 取自广州造纸厂, 是造纸废水处理过程中得到的生化污泥, 污泥性质: TS = 29.32%、VS = 52.18%、TS/OC = 32.75%、TN = 1.09%、C/N = 30.05、pH = 7.82. 新鲜污泥用尼龙袋取回后置于 4℃ 冰箱保存备用.

味精废液: 取自广州奥桑味精厂, 新鲜味精废液用塑料桶取回后密封置于 4℃ 冰箱保存备用. 废液性质: TS = 43%、VS = 68.51%、TS/OC = 29.5%、TN = 11.83%、C/N = 2.49、pH = 5.36.

接种污泥: 采用驯化方式培养种泥, 选取经过 2 个月厌氧发酵的驯化后造纸污泥作为接种污泥,

2009 年 4 月 10 日收稿.

* 广东省自然科学基金 (06025856) 资助.

** 通讯作者, Tel: 020-85280302, E-mail: dehanwang@scau.edu.cn

现取现用。种泥性质: TS= 10. 76%、VS= 45. 35% TS、C/N= 37. 61、pH= 7. 85

1. 2 试验装置

发酵瓶经聚乙烯管与酸性气体吸收瓶相连, 发酵过程产生的生物气经过吸收瓶后进入集气瓶, 同时等体积的水被压入量筒, 量筒的读数为产生物质气体的体积。由于生物气经过了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 的吸收和工业硅胶的吸附, 其中 CO_2 、 H_2S 等酸性气体、 NH_3 和水蒸气均被吸收, 因此气体经过酸性气体吸收瓶和集气瓶之后, 排入量筒的液体体积可以视为纯甲烷体积^[20]。

1. 3 试验方法

经过探索性试验, 选定对造纸污泥与味精废液联合厌氧消化产气效果影响较大的 TS、C/N、接种量作为试验因素, 进行 $L_9(3^3)$ 正交试验, 正交试验各因素设计的水平分别为: TS (3%、6%、10%, 以湿基计), C/N (13、20、25), 接种量 (5%、10%、20%, 以干基计)。试验共设 9 个处理 (T1—T9) 以及空白对照 (S), 其反应瓶内只添加接种污泥, 不添加其它任何物料。按照正交试验设计, 精确称取不同量的造纸污泥、味精废液和接种污泥 (表 1), 分别装入各个反应瓶, 再加入蒸馏水直至各反应瓶物料总量均为 700g, 集气瓶中装满 3% NaOH 溶液, 待物料全部装瓶后, 连接好装置, 用胶塞塞住反应瓶口, 将反应瓶置于 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水浴锅中, 石蜡封口, 并向反应瓶中通氮气 2min, 以保证系统处于厌氧状态。试验过程中, 每次取样结束, 均要重复上述通氮气步骤。

表 1 正交试验物料用量
Table 1 The dosage of test material in orthogonal experiment

处理	接种污泥 /g	造纸污泥 /g	味精废液 /g	造纸污泥 /味精废液 (W/W)
T1	20	55	5	11: 1
T2	78	96	11	8: 1
T3	33	196	18	10: 1
T4	10	64	2	31: 1
T5	39	122	4	30: 1
T6	130	179	7	25: 1
T7	39	56	1	56: 1
T8	20	133	2	66: 1
T9	65	209	3	70: 1
S	50	0	0	0

1. 4 测定方法

固体浓度 (TS) 和挥发性固体物 (VS) 采用烘干法测定, 挥发性有机酸 (VFA) 采用蒸馏滴定法, 结果以乙酸计, 可溶性 COD 采用重铬酸钾消煮法, 具体操作参考文献 [21]。

数据分析采用 SAS8. 0 软件, 统计方法采用 DUNCAN 多重比较及 ANOVA 方差分析。

2 结果与讨论

2. 1 系统甲烷产量的变化

由图 1 可见, 不同处理 T1—T9 的累积甲烷产量总体大小顺序为: $T3 > T9 > T6 > T2 > T5 > T8 > T4 > T1 > T7$, 其中 T3、T9、T6 的甲烷产量远高于其它处理, 这三种处理的 TS 均为 10%, 可见 TS 对系统的产气效果影响较大。S 为单一接种污泥的累积甲烷产量, 由图 1 可见添加的接种污泥累积甲烷产量几乎为零, 因此各个处理的产气来源于造纸污泥与味精废液的发酵分解。

2. 2 系统 VFA 的变化

挥发性脂肪酸 (VFA) 是厌氧消化过程中酸化阶段的主要产物, 甲烷菌主要利用 VFA 形成甲烷, 其浓度的高低反映了厌氧消化系统酸化进行的程度。同时 VFA 在厌氧反应器中的浓度也能反映出甲烷菌的不活跃状态或反应器操作条件的恶化, 较高的 VFA (例如乙酸) 浓度对甲烷菌有抑制作用。由

图 2 可见，各处理的 VFA 变化趋势相同，均在 12d 左右达到峰值，处理间 VFA 的大小顺序与累积甲烷产量相同，可见 VFA 是形成甲烷的主要物质，且 TS 对系统 VFA 的浓度大小也起重要影响，其中 T3 的 VFA 明显高于 T6 与 T9，而三者的甲烷产量后期差别不大，T3 略高于 T6 和 T9，前期 T3 甲烷产量反而低于 T6 和 T9 (图 1)，说明 T3 系统存在 VFA 累积现象，抑制了甲烷菌的活性。

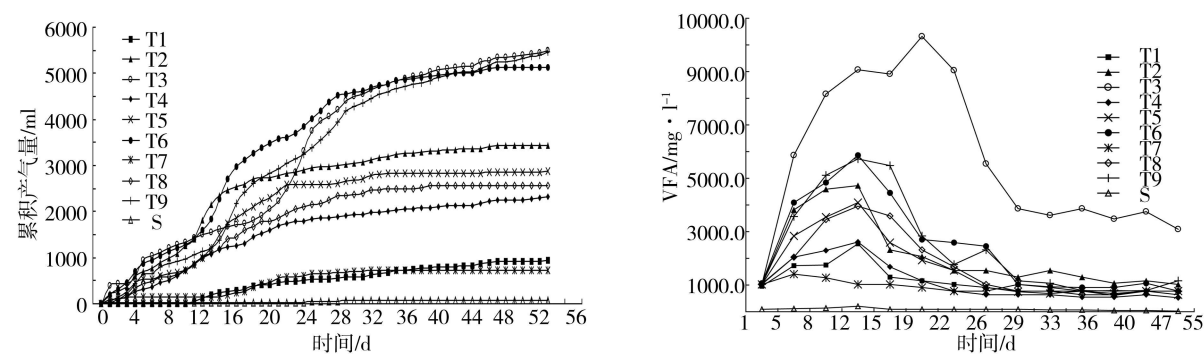


图 1 厌氧消化过程中系统累积甲烷产量的变化

Fig 1 Change of total CH₄ production during cor digestion with time

图 2 厌氧消化过程中系统 VFA 的变化

Fig 2 Variation of VFA concentration during cor digestion with time

2.3 系统 SCOD 的变化

SCOD 表示系统中可溶性有机物完全氧化所需的氧气的量，SCOD 越大，表示系统中可溶性有机物含量越高，厌氧发酵液化水解可利用的底物越多，在正交设计的 9 个试验处理中，各个处理的 SCOD 总体变化趋势均呈先上升后下降，在 10—15d 左右 SCOD 值处于高峰期 (图 3)，这与系统 VFA (图 2) 及日甲烷产量 (本文未列出数据) 的变化趋势相一致，且各处理间 SCOD 的大小顺序基本遵循累积甲烷产量的顺序，即按照 TS 的大小排序，TS 不同 SCOD 差异明显，其中 T3 的 SCOD 在整个试验阶段均远高于其它各处理，说明 T3 处理产气潜力最高，前期由于 VFA 过高产生抑制作用导致甲烷产量较低，抑制作用消失后，T3 较高的 SCOD、VFA 使得其甲烷产量居各处理首位。

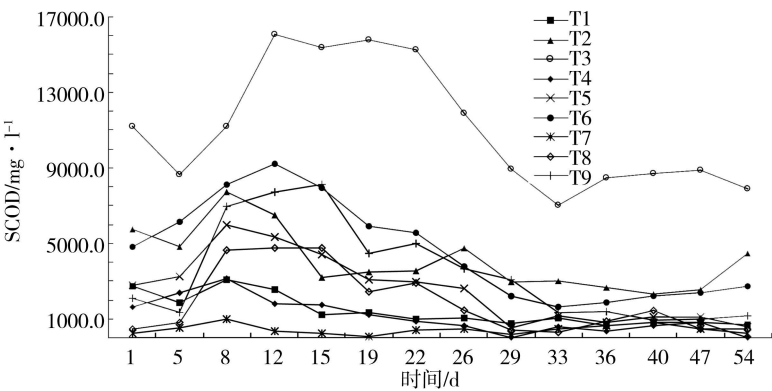


图 3 厌氧消化过程中系统 SCOD 的变化

Fig 3 Variation of SCOD concentration during cor digestion with time

2.4 联合厌氧消化工艺条件的优化

厌氧消化过程中 VFA、SCOD 以及甲烷产量数据可以直观反映 TS 对系统产气性能的影响，而 C/N、接种量对系统的影响大小无法确定，以累积甲烷产量作为评价指标，利用正交试验结果的直观分析与方差分析，可确定各因素的影响程度及最佳工艺条件。由正交试验极差 R 的大小分析可见 (表 2)，三个因素对系统甲烷产量的影响程度依次为：TS > C/N > 接种量，这与张碧波等^[22]的研究结果相一致，最优方案为 A₂B₃C₁ 组合，由方差分析 (表 3) 可见，TS 对系统甲烷产量的影响达到显著水平。

表 2 正交试验结果的直观分析

Table 2 Analysis of orthogonal experiment result

	A: (C/N)	B: (TS/%)	C: (接种量 /%)	累积甲烷产量 /m l
T1	13	3	5	933
T2	13	6	10	3436
T3	13	10	20	5482
T4	20	3	10	2320
T5	20	6	20	2869
T6	20	10	5	5135
T7	25	3	20	732
T8	25	6	5	2558
T9	25	10	10	5462
K 1	9851	3985	10360	
K 2	10324	8863	9264	
K 3	8752	16079	9303	
k1	3283. 67	1328. 33	3453. 33	
k2	3441. 33	2954. 33	3088. 00	
k3	2917. 33	5359. 67	3101. 00	
极差 R	524. 00	4031. 33	365. 33	
最优方案	A ₂	B ₃	C ₁	

表 3 正交试验结果的方差分析

Table 3 Variance analysis of orthogonal experiment result

变异来源	DF	SS	MS	F	P
C/N	2	313302. 89	156651. 44	1. 08	0. 4806
TS	2	24681152. 89	12340576. 44	85. 13	0. 0116
接种量	2	1364342. 89	682171. 44	4. 71	0. 1753
误差	2	289936. 22	144968. 11		
总变异	8	26648734. 89			

3 结论

造纸污泥与味精废液联合厌氧发酵，在中温条件下，试验各处理的 VFA、SCOD与累积甲烷产量的变化趋势相同，其中 VFA、SCOD 指标均在 12d 左右达到最高值，各处理中仅 T3 在 VFA 高峰期表现出甲烷菌活性抑制效应，TS 对三个指标均产生显著影响，系统的累积甲烷产量最高达到 5482ml

正交试验结果直观分析和方差分析显示：三个因素对系统累积甲烷产量的影响程度依次为：TS>C/N>接种量，其中 TS 的影响达到显著水平；最佳工艺条件为：TS= 10%、C/N= 20、接种量= 5%，该条件下造纸污泥与味精废液的用量比为 10: 1

参 考 文 献

[1] Lena J M, Om il E. Anaerobic Treatment: A Key Technology for a Sustainable Management of Wastes in Europe [J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, **44**: 133—140

[2] McCarty P L. The Development of Anaerobic Treatment and Its Future [J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, **44**: 149—156

[3] Lettinga G. Digestion and Degradation: Air for Life [J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, **44**: 157—176

[4] Lafitte-Trouque S, Foster C E. Dual Anaerobic Codigestion of Sewage Sludge and Confectionery Waste [J]. *Bioresour. Technol.*, 2000, **71**: 77—82

[5] Kapparaj P, Rintala J. Anaerobic Codigestion of Potato Tuber and Its Industrial By-Products with Pig Manure [J]. *Resour. Conserv. Recycl.*, 2005, **43**: 175—188

[6] Misra N, Foster C E. Batch Codigestion of Multicomponent Agrowastes [J]. *Bioresour. Technol.*, 2001, **80**: 19—28

- [7] Sosnowski P, W ieczorek A, Ledakowicz S, Anaerobic C ordigestion of Sewage Sludge and Organic Fraction of Municipal Solid W astes [J]. *Adv. Environ. Res.*, 2003, **7**: 609—616
- [8] M shandete A, K ivaisi A, Rubindamayugi M et al , Anaerobic Batch C ordigestion of Sisal Pulp and Fish W astes [J]. *Bioresour. T echnol.*, 2004, **95** : 19—24
- [9] Converti A, Drago F, Ghiazzia G et al , C ordigestion ofM unicipal Sewage Sludges and Pre hydrolysedW oody AgriculturalW astes [J]. *J. Chem. T echnol. B iotechnol.*, 1997, **69** : 231—239
- [10] KublerH, HoppenheiltK, Hirsch P et al , FullScale C ordigestion ofOrganicW aste [J]. *WaterSci. T echnol.*, 2000, **41**: 195—202
- [11] EdelnannW, EngeliH, GradeneckerM, C ordigestion ofOrganic SolidW aste and Sludge from Sewage T reatment [J]. *Water Sci. T echnol.*, 2000, **41** : 213—221
- [12] Callaghan F J, Luecke K, W ase D A J et al , C ordigestion of Cattle Shurry and Waste M ilk under Shock Loading Conditions [J]. *J. Chem. T echnol. B iotechnol.*, 1997, **68** : 405—410
- [13] Murto B, Björnsson L, Mattiasson B, Impact of Food IndustrialW aste on Anaerobic C ordigestion of Sewage Sludge and PigM anure [J] . *Journal of Environm entalM anagement*, 2004, **70**: 101—107
- [14] PoggirValardoM, V akles L, Esparza García F, Solid Substrate Anaerobic C ordigestion ofPaperm ill Sludge, Biosolids and Municipal SolidW aste [J]. *Water Sci. T echnol.*, 1997, **35** (2/3) : 197—204
- [15] PoggirValardoM, TrejorEspino J, FernandezV illagamez G et al , Quality of Anaerobic Compost from PaperM ill andM unicipal Solid W astes for SoilAm endment [J] . *Wat. Sci. T ech.*, 1999, **40** (11—12) : 179—186
- [16] 常静, 造纸污泥的处理及资源化利用 [J] . 中国资源综合利用, 2006, **24** (12) : 25—28
- [17] Sabine K, Sanjeev K D, Siemen V et al , The Effect of pH Variation at the Amm onium /Amm onia Equilibrium in W astewater and Its Toxicity to Lemna Gibba [J] . *Aquat. Bot.*, 2001, **71**: 71—78
- [18] Jia C u r y i n g , Kang Ruijuan, ZhangY u - hui et al , SynergicT reatment forM onosodium GlutamateW astewater by Saccharomyces C erevisiae and Coriolus versicolor [J] . *Bioresource T echnology*, 2007, **98** : 967—970
- [19] 李红光, 味精生产中谷氨酸等电母液综合利用治理方法 [P] . 中国, 专利申请号: 96119095. 2007, 4
- [20] 幽景元, 肖波, 杨家宽等, 生活垃圾厌氧发酵条件的正交试验 [J], 能源工程, 2003 (2) : 28—30
- [21] 贺延龄, 废水的厌氧生物处理 [M] . 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- [22] 张碧波, 曾光明, 张盼月等, 高温厌氧消化处理城市有机垃圾的正交试验研究 [J] . 环境污染与防治, 2006, **28** (2) : 87—89

FEASIBILITY STUDY ON ANAEROBIC CO-DIGESTION OF PAPER MILL SLUDGE AND MONOSODIUM GLUTAMATE LIQUID WASTE

LIN Yun-qin WANG De-han WANG Tu-ting WANG Li-shan WU Jia-jing

(College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT

The performance of CH_4 production in mesophilic anaerobic co-digestion of papermill sludge (PPS) and monosodium liquid waste (MLW) was investigated. The effect of total solid (TS), total carbon to total nitrogen (C/N) and inoculum concentration was examined by using orthogonal design. The result showed that the maximum total CH_4 volume was 5482 mL. VFA, SCOD and total CH_4 volume all reached the maximum on the 12th day; the three parameters changed distinctly with TS. Visual analysis and variance analysis of orthogonal experiment indicated that TS was the main factor and the order of impact is as follows: TS > C/N > inoculum concentration. The optimal conditions were TS 10%, C/N 20 and inoculum concentration 5% under the dosage ratio of PPS and MLW at 10: 1.

Keywords papermill sludge; monosodium glutamate liquid waste; anaerobic co-digestion