



引用格式: 钮劲涛, 金宝丹, 周萍, 等. CaO_2 对城市污水处理中剩余污泥厌氧发酵产酸性能与生物酶活性的影响[J]. 轻工学报, 2019, 34(4): 64-73.

中图分类号: X703 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2019.04.010

文章编号: 2096-1553(2019)04-0064-10

CaO_2 对城市污水处理中剩余污泥厌氧发酵产酸性能与生物酶活性的影响

Effects of CaO_2 on the anaerobic fermentation acidification performance and biological enzyme activity of waste activated sludge in municipal wastewater treatment

钮劲涛^{1,2}, 金宝丹¹, 周萍¹, 牛佳慧¹, 张局¹, 张钟方¹,
陶泓帆¹, 马志刚¹, 代菁雯¹, 李诺楠¹

NIU Jintao^{1,2}, JIN Baodan¹, ZHOU Ping¹, NIU Jiahui¹, ZHANG Ju¹,

ZHANG Zhongfang¹, TAO Hongfan¹, MA Zhigang¹, DAI Jingwen¹, LI Nuonan¹

1. 河南省环境污染治理与生态修复协同创新中心 郑州轻工业大学, 河南 郑州 450001;

2. 河南恒安环保科技有限公司, 河南 郑州 450001

1. He'nan Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Heng'an Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China

关键词:

剩余污泥; 厌氧发酵;
 CaO_2 ; 水解酸化; 短链
脂肪酸; 生物酶活性

Key words:

waste activated sludge;
anaerobic fermentation;
Calcium peroxide;
hydrolytic acidification;
short volatile fatty
acids; biological
enzyme activity

摘要:将 CaO_2 添加至城市污水处理剩余污泥厌氧发酵系统中, 研究 CaO_2 添加量对剩余污泥水解酸化和厌氧发酵性能的影响, 结果表明: CaO_2 的添加能够促进污泥溶液化和分解, 提高污泥水解性能, 发酵系统中的蛋白质和多糖质量浓度随着 CaO_2 添加量的增加而增大; 适当添加 CaO_2 能够促进污泥厌氧发酵产酸, 且产酸过程具有延迟性, 也能促进蛋白酶、 α -葡萄糖苷酶和脱氢酶的活性, 但会严重抑制碱性磷酸酶和酸性磷酸酶的活性; 随着 CaO_2 添加量的增加, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 释放量先增大后降低, 而 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 释放量则呈降低趋势. 从机理角度分析, CaO_2 溶于水后生成 OH^- , O_2^- , H_2O_2 等强氧化物质, 能够有效破坏微生物细胞壁, 强化污泥水解, OH^- 形成的碱性环境可抑制产甲烷菌的活性, 降低 SCFAs 的消耗, OH^- , Ca^{2+} 与发酵系统中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 形成鸟粪石沉淀, 有利于氮和磷物质的有效回收.

收稿日期: 2019-04-29

基金项目: 河南省自然科学基金项目(182300410140); 郑州轻工业大学众创空间孵化项目(2018ZCKJ201)

作者简介: 钮劲涛(1982—), 男, 河南省漯河市人, 河南恒安环保科技有限公司工程师, 主要研究方向为污水处理及污泥资源化应用.

Abstract: The different dose CaO₂ was added into the waste activated sludge anaerobic fermentation system which studied the effect of CaO₂ on the WAS anaerobic fermentation performance. The results showed that CaO₂ could enhance the WAS solubilization and sludge decomposition, and increase the WAS hydrolysis performance, the mass concentration of protein and polysaccharide increased with the CaO₂ addition. At the same time, appropriate concentration of CaO₂ could promote sludge anaerobic fermentation to produce acid and it was delayed, and also could promote the activity of protease, α -glucosidase and dehydrogenase, but suppressed alkaline phosphatase and acid phosphatase. The release amount of NH₄⁺-N increased first then declined with the increase of CaO₂ addition, but the release amount of PO₄³⁻-P declined with the increase of CaO₂ addition. From the analysis of mechanism perspective, CaO₂ dissolved in water to form strong oxidizing substances such as OH⁻, O₂⁻, H₂O₂, which could effectively destroy the microbial cell wall and strengthen the hydrolysis of sludge. The alkaline environment formed by OH⁻ inhibited the activity of methanogens and reduced the consumption of SCFAs, a struvite precipitate was formed by the action of OH⁻ and Ca²⁺ with NH₄⁺-N and PO₄³⁻-P in the fermentation system, which was beneficial to the effective recovery of nitrogen and phosphorus substances.

0 引言

目前,活性污泥法是应用最广泛的污水处理方法,具有处理效果好、成本低等特点。然而运用活性污泥法处理城市污水会产生大量副产物——剩余污泥,其处理问题成为当前污水处理工作面临的新挑战。据统计,至2017年,我国城市污泥年产生量约为7000万吨,而且污水处理厂约60%的运行费用于污泥处理^[1]。污泥中含有丰富的有机资源(如蛋白质、糖类、脂类等)和无机资源(如氮、磷等),可回收利用,但其中还含有大量的病菌、病毒等微生物,如果不能妥善处理,将造成环境污染,严重影响环境安全。

污泥厌氧发酵是目前高效且低成本的一种污泥处理技术,其处理过程分为水解、酸化和产甲烷3个阶段:污泥水解将微生物体内蛋白质和多糖释放至发酵系统,水解酶能够将蛋白质和多糖分解成氨基酸、单糖等小分子物质;酸化菌则利用水解产物生成可挥发性短链脂肪酸(SCFAs);产甲烷菌再利用SCFAs生成甲烷。污泥水解是污泥厌氧发酵的关键步骤,而产生于酸化阶段的SCFAs是污水生物处理过程的优

质碳源^[2],SCFAs中的乙酸、丙酸、异丁酸等也是重要的工业生产原料,因此污泥厌氧发酵产酸研究受到了广泛关注。研究发现,在NaOH, KOH, Ca(OH)₂等碱性条件下,产甲烷菌活性受到抑制,水解酸化菌将污泥中大部分有机物转化为SCFAs,蛋白质,多糖等,其中Ca(OH)₂型发酵系统中乙酸含量最高^[3]。刘常青等^[4]发现,用Ca(OH)₂, CaCl₂等联合热水解法预处理污泥有助于有机物的溶出。由此可见,钙制品化学药剂对于污泥厌氧发酵有较好的促进作用,但是经Ca(OH)₂处理的发酵污泥中仍含有大量的有机物未提取、未利用。

CaO₂是一种安全、多功能的氧化剂,有“固体”双氧水之称,溶于水后能够生成·OH, H₂O₂, Ca(OH)₂等^[5],已广泛用于水产养殖业、农业、制药业和污水处理行业。近期研究发现, CaO₂能够提高污泥脱水性^[6],与游离氨联合可提高污泥厌氧发酵产酸性能^[7],但是对于其作用机理研究不够深入。鉴于此,本文拟以CaO₂作为剩余污泥处理药剂,研究不同添加量的CaO₂对剩余污泥水解酸化性能的影响,考察其对污泥厌氧发酵系统中生物酶活性的影响,探索CaO₂在污泥厌氧发酵过程中的

作用机理,以期为污水处理厂剩余污泥资源化研究提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 污泥来源与amp;实验装置

本实验使用的污泥取自郑州市某城市污水处理厂的曝气池,将其用自来水清洗3次后进行浓缩,得实验用污泥,即后文称剩余污泥,其性质如表1所示。

实验反应器材质为有机玻璃,总体积为2.5 L,有效容积为2.0 L,采用磁力搅拌器进行匀速搅拌。

主要试剂:CaO₂,浓H₂SO₄,CuSO₄,酒石酸钾钠,天津市大茂化学试剂厂产;吡喃葡萄糖苷、硝基-a-d-吡喃葡萄糖苷、对硝基苯磷酸二钠、碘硝基四唑紫、Folin试剂,阿拉丁试剂有限公司产。以上试剂均为分析纯。

主要仪器:754紫外-可见分光光度计,FA2004电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司产;TG16-WS离心机,湘仪离心机仪器有限公司产;5B-1F(V8)COD快速检测仪,连华科技有限公司产;GC6890B气相色谱仪,安捷伦科技有限公司产;PHS-25雷磁水质测定仪,上海仪电科学仪器股份有限公司产。

1.2 取样方法

分别取2 L剩余污泥投加至1[#]-4[#]反应

表1 实验用污泥的性质

Table 1 Experimental sludge properties mg/L

项目	指标	数值
发酵 污泥	悬浮物污泥质量浓度(TSS)	9550 ± 145
	可挥发性污泥质量浓度(VSS)	6 080.6 ± 130
	化学需氧量(COD)值	25.0 ± 0.5
	挥发性脂肪酸(SCFAs)释放量 (以COD计)	15.76 ± 0.85
滤液	蛋白质含量(以COD计)	4.5 ± 0.5
	多糖含量(以COD计)	5.5 ± 1.3
	NH ₄ ⁺ - N释放量	2.5 ± 0.1
	PO ₄ ³⁻ - P释放量	3.0 ± 0.5

器,再向反应器中投加CaO₂,控制其添加量分别为0.1 mg/mg SS(该单位指每mg悬浮污泥中添加CaO₂的质量,下同),0.2 mg/mg SS,0.3 mg/mg SS,0.4 mg/mg SS.启动磁力搅拌器,隔天取样测定理化指标。

1.3 测定方法

化学需氧量(COD),悬浮污泥质量浓度(MLSS)和可挥发性污泥质量浓度(MLVSS)根据国标方法测定^[8];DNA质量浓度用分光光度计测定;pH值用雷磁水质测定仪测定。

在污泥发酵过程中部分有机氮和有机磷以NH₄⁺ - N和PO₄³⁻ - P的形式释放,其释放量是表征污泥厌氧发酵效果的指标之一,根据国标方法测定^[8]。

污泥在厌氧发酵过程中释放大量的蛋白质、多糖等物质,但是酸化菌不能直接利用这些物质进行产酸活动。水解菌先利用自身水解酶(如蛋白酶)和α-葡萄糖苷酶将大分子的蛋白质和多糖水解生成氨基酸、单糖等^[9],而酸化菌则利用水解产物生成SCFAs。所以,蛋白酶和α-葡萄糖苷酶,在污泥厌氧发酵过程中有重要作用。SCFAs的产量用气相色谱仪测定^[10],发酵系统中的多糖和蛋白质质量浓度采用分光光度法测定^[8-9],蛋白酶和α-葡萄糖苷酶含量采用分光光度法测定^[10-11]。

剩余污泥发酵系统中含有大量的有机磷,碱性磷酸酶(ALP)和酸性磷酸酶(ACP)可以将其水解成无机磷(PO₄³⁻ - P)并随着有机物的水解酸化而释放,ALP和ACP活性采用分光光度法测定^[10-11]。

乳酸脱氢酶(LDH)是脱氢酶(DH)的一种,是催化乳酸与丙酮酸之间氧化还原反应的重要生物酶。因此,DH可以代表发酵过程中的LDH。与LDH一样,由于膜的损伤,DH也可能被释放^[11-12]。因此,可利用DH研究微生物细胞膜与不同添加量CaO₂的相互作用,揭示

CaO₂在厌氧发酵过程中可能存在的毒性机制, DH的活性采用分光光度法测定^[10-11].

1.4 计算方法

污泥厌氧发酵的过程,是污泥中微生物解体、有机物释放的过程,而污泥溶液化率(SCOD)和污泥分解性率(DDCOD)可表征污泥中微生物解体程度,计算公式分别如下^[13-14]:

$$SCOD = \frac{COD_s - COD_{s0}}{COD_{p0}} \times 100\% \quad (1)$$

$$DDCOD = \frac{COD_s - COD_{s0}}{COD_{NaOH} - COD_{s0}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, COD_s 为溶解性 COD 值/($mg \cdot L^{-1}$); COD_{s0} 为原始溶液中溶解性 COD 值/($mg \cdot L^{-1}$); COD_{p0} 为污泥原始颗粒 COD 值/($mg \cdot L^{-1}$); COD_{NaOH} 为实验温度下, 1 mol/L NaOH 处理剩余污泥 24 h 后的 COD 值/($mg \cdot L^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 CaO₂对污泥水解性能的影响

2.1.1 不同添加量的 CaO₂对污泥溶解的影响

图1为不同添加量的 CaO₂对剩余污泥厌氧

发酵系统中 pH 值、DNA 质量浓度、SCOD 值和 DDCOD 值的影响。

由图1可以看出, CaO₂对系统中 SCOD 值和 DDCOD 值均具有显著影响, 两者均随着 CaO₂ 添加量的增加而增大, SCOD 值由 8.84% 增至 41.37%, DDCOD 值由 11.84% 增至 55.42%。其中, 0.4 mg/mg SS 发酵系统中的 SCOD 值和 DDCOD 值是 0.1 mg/mg SS 发酵系统的 4~5 倍。该结果与 X. Li 等^[15]研究的污泥碱性发酵过程中 SCOD 值的变化 (23.2% ~ 53.8%, 15 ~ 55 °C) 相似, 但是高于 Naddeo 超声破碎处理污泥中 SCOD 值的变化 (22%, 19 000 kJ/kg)^[16], 这说明 CaO₂ 能够有效地促进污泥溶液化和分解。这是因为 CaO₂ 溶于水后生成的 OH⁻ 能够破坏微生物细胞壁, 促进有机质释放^[17], 随着 CaO₂ 添加量的增加, 系统内 pH 值升高至 12 (如图 1a) 所示, 直接破坏了微生物细胞壁。同时 CaO₂ 作用发酵系统后生成大量的活性物质如 H₂O₂, ·OH 和 ·O₂⁻ 等, 这些活性物质能够破坏微生物细胞膜, 使细胞内容物流失^[18], 从而使剩余污泥有效溶解。在溶

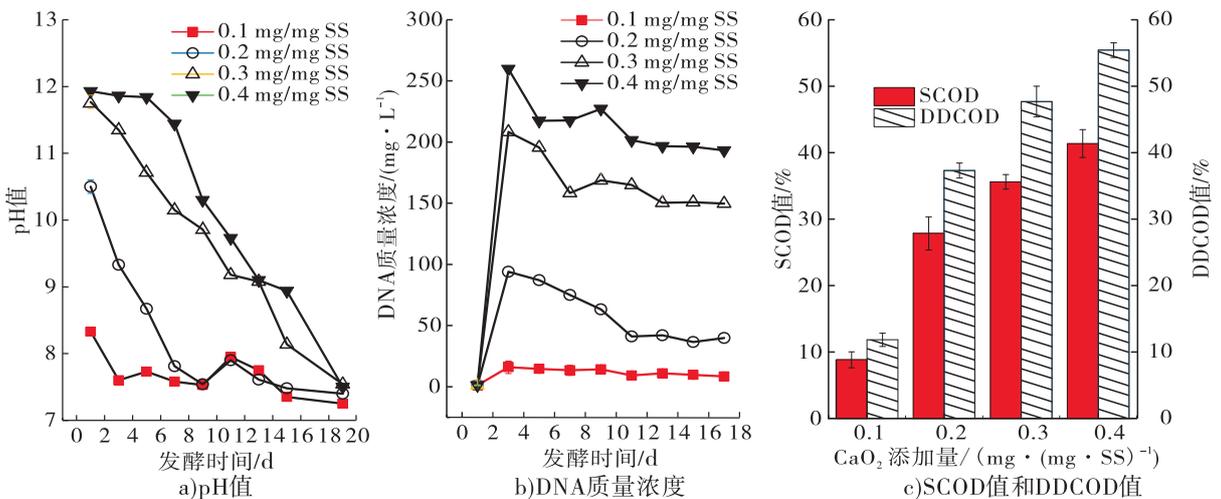


图1 不同添加量的 CaO₂对剩余污泥厌氧发酵系统中 pH 值、DNA 质量浓度、SCOD 值和 DDCOD 值的影响

Fig. 1 The effects of CaO₂ with different addition amounts on pH value, DNA mass concentration, SCOD value and DDCOD value in the waste activated sludge anaerobic fermentation system

解过程中, DNA 随着细胞质的溶出而释放(如图 1b)所示), DNA 质量浓度随着 CaO₂ 添加量的增加而增大, 发酵末期(17 d) 其值为 8.5 ~ 193.3 mg/L.

2.1.2 不同添加量的 CaO₂ 对可溶性蛋白质和多糖质量浓度的影响

不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵过程中蛋白质和多糖质量浓度的影响如图 2 所示.

由图 2 可以看出, 发酵过程中蛋白质和多糖质量浓度均随着 CaO₂ 添加量的增加而增大, 发酵后期蛋白质质量浓度显著下降, 而多糖质量浓度相对较为稳定. 反应至第 5 ~ 6 d 时, 0.4 mg/mg SS 发酵系统中蛋白质和多糖质量浓度最大, 分别为 931.12 mg/L 和 343.62 mg/L, 是 0.1 mg/mg SS 发酵系统(150.83 mg/L 和 34.56 mg/L) 的 6.17 倍和 9.94 倍, 即使发酵末期蛋白质和多糖质量浓度(514.47 mg/L 和 392.44 mg/L) 下降, 仍为 0.1 mg/mg SS 发酵系统(55.03 mg/L 和 15.95 mg/L) 的 9.35 倍和 24.60 倍, 说明 CaO₂ 能够有效提高剩余污泥的水解性能. 同时还发现, 发酵末期 0.4 mg/mg SS 发酵系统中蛋白质质量浓度是多糖质量浓度的 1.31 倍, 低于其他碱性发酵(NaOH, KOH,

Ca(OH)₂) 方式^[3], 但是高于单过硫酸氢钾、高铁酸钾等发酵方式^[19-20]. CaO₂ 溶于水后形成大量的 OH⁻, 这些 OH⁻ 和 CaO₂ 对细胞壁均有破坏作用, 使大量的蛋白质和多糖类释放至系统, 但是其水解过程中形成的 H₂O₂, ·OH, ·O₂⁻ 能够氧化蛋白质, 减少系统中蛋白质的质量浓度. 由于 CaO₂ 氧化性低于 ·SO₄⁻ (单过硫酸氢钾溶于水后的产物), 因此, 该发酵过程产生的蛋白质和多糖的比例高于单过硫酸氢钾发酵方式.

2.2 不同添加量的 CaO₂ 对污泥酸化的影响

图 3 为不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵过程中污泥酸化的影响.

由图 3a) 可以看出, 系统中 SCFAs 的产量随着 CaO₂ 添加量的增加基本呈先增大后降低的趋势, 发酵至第 5 d 时, 0.2 mg/mg SS 发酵系统中 SCFAs 产量最大(876.12 mg/L), 是 0.1 mg/mg SS 发酵系统(35.00 mg/L) 的 25.03 倍; 发酵至第 9 d 时, 0.3 mg/mg SS 发酵系统中 SCFAs 的产量迅速增至最大, 但是 0.2 mg/mg SS 发酵系统中 SCFAs 产量迅速下降. 该结果表明, 当 CaO₂ 添加量为 0.3 mg/mg SS 时, 能够显著提高发酵系统中 SCFAs 的产量,

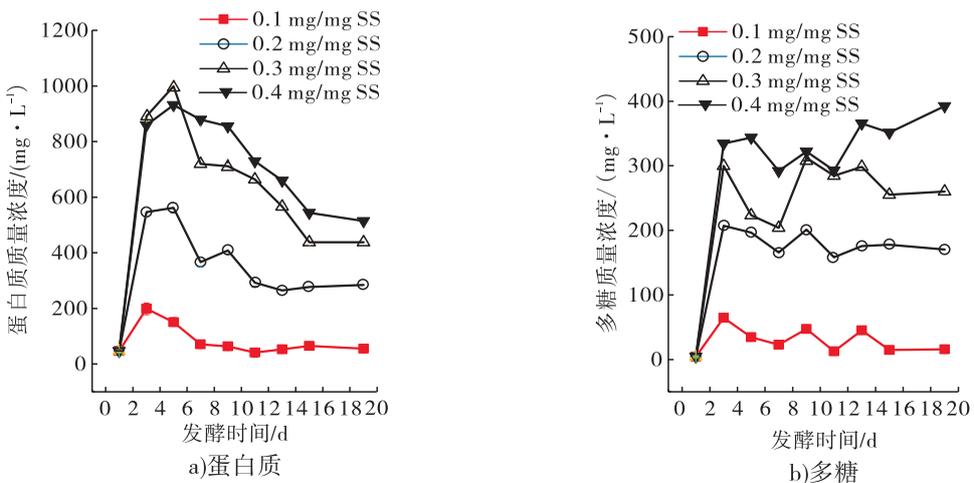


图 2 不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵过程中蛋白质和多糖质量浓度的影响

Fig. 2 The effect of CaO₂ with different addition amounts on the mass concentration of protein and polysaccharide in the waste activated sludge anaerobic fermentation process

这是因为该发酵系统中含有丰富的蛋白质和多糖等物质,且系统 pH 值为 9 ~ 10 (见图 1a)), 该环境下较适合产酸菌的生长,但严重抑制产甲烷菌活性. 在 0.3 mg/mg SS 发酵系统中,随着发酵时间的延长,SCFAs 产量升高,其原因可能是,在发酵后期,系统内的 pH 值下降,产酸菌活性得到恢复,能够有效利用系统内丰富的蛋白质和多糖生成 SCFAs. 而发酵后期 0.2 mg/mg SS 发酵系统中 SCFAs 产量迅速降低是因为系统中 pH 值迅速下降至 7 ~ 8,导致系统中产甲烷菌活性恢复,SCFAs 被大量消耗. 由图 3b)可以看出,在 0.4 mg/mg SS 发酵系统中,蛋白质和多糖的质量浓度较其他发酵系统均升高,但当发酵系统中 pH 值增至 12,不仅抑制产甲烷菌生长,同时也影响产酸菌的活性. 邢立群等^[21]也发现,发酵系统经强碱(pH = 10 ~ 12)处理后,产酸菌活性受到严重抑制,SCFAs 产量显著下降. 而且 CaO₂ 发酵系统中较高的 ·OH, ·O₂⁻ 等强氧化物质对系统内微生物的生长存在抑制作用,所以, CaO₂ 添加量过高时不利于剩余污泥厌氧发酵产酸.

表 2 为不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌

氧发酵系统中酸成分的影响. 由表 2 可以看出,发酵系统中 SCFAs 乙酸占比差别较显著,随着 CaO₂ 添加量的增加呈先增大后降低的趋势,分别为 52.85% ,66.96% ,63.94% 和 48.72%. 高于作者前期研究的 Ca(OH)₂ 污泥厌氧发酵系统中的乙酸占比(62.27%)^[3],但是低于单过硫酸钾氢钾污泥厌氧发酵系统中的乙酸占比(75.55%)^[19-22]. 可见, CaO₂, Ca(OH)₂ 与单过硫酸氢钾在污泥发酵过程中的化学性质相似,其水解过程中释放的高氧化物质会强化乙酸的积累. SCFAs 中的丙酸占比随着 CaO₂ 添加量的增加而降低,分别为 7.41% ,5.09% ,5.18% 和 3.63%,均低于 Ca(OH)₂ 型污泥发酵系统的丙酸占比(10% ~ 15%)^[3]和单过硫酸氢钾发酵系统的丙酸占比(3.42% ~ 11.29%)^[22]. 这说明 CaO₂ 能够提高微生物对丙酸的利用率,进而提高发酵系统中乙酸占比. 此外,系统中可能含有大量的 *Erysipelothrix*, *Tissierella*, *Peptostreptococcaceae incertae sedis* 等产乙酸微生物^[3]. 在系统中, SCFAs 中正丁酸和正戊酸的占比与丙酸相似,均随着 CaO₂ 添加量的增大而降低;异丁酸的占比随着 CaO₂ 添加量的增加先降低后升

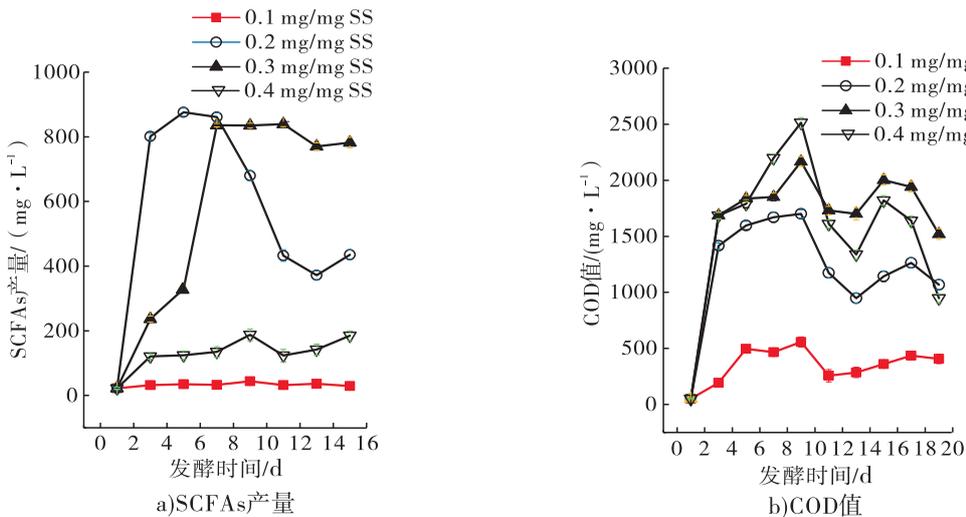


图 3 不同添加量的 CaO₂ 对污泥厌氧发酵过程中污泥酸化的影响

Fig. 3 The effect of CaO₂ with different addition amounts on sludge acidification in the waste activated sludge anaerobic fermentation process

表2 不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵系统中酸成分的影响

Table 2 Effect of CaO₂ with different additions on acid components in the waste activated sludge anaerobic fermentation system

CaO ₂ 添加量/ (mg · (mg SS) ⁻¹)	酸成分占比/%					
	乙酸	丙酸	异丁酸	正丁酸	异戊酸	正戊酸
0.1	52.85	7.42	14.83	11.12	5.08	8.70
0.2	66.96	5.10	9.19	2.29	16.12	0.63
0.3	63.94	5.18	8.91	3.89	16.98	1.09
0.4	48.72	3.64	32.49	4.27	5.15	5.73

高;异戊酸的占比随着 CaO₂ 添加量的增加先增加后降低. 这是因为,正丁酸和正戊酸属于直链酸,更容易被微生物利用,故二者在系统中的占比低于异丁酸和异戊酸.

2.3 不同添加量的 CaO₂ 对 NH₄⁺ - N 和 PO₄³⁻ - P 释放量的影响

图4为不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵系统中 NH₄⁺ - N 和 PO₄³⁻ - P 释放量的影响.

由图4可以看出, CaO₂ 对剩余污泥发酵系统中 NH₄⁺ - N 和 PO₄³⁻ - P 的释放量具有显著的影响. NH₄⁺ - N 释放量随着 CaO₂ 添加量的

增加先增大后降低,反应末期各系统中 NH₄⁺ - N 释放量分别为 211. 91 mg/L (0.1 mg/mg SS), 344. 26 mg/L (0.2 mg/mg SS), 294. 48 mg/L (0.3 mg/mg SS), 190. 78 mg/L (0.4 mg/mg SS), 在添加量较高的 CaO₂ 污泥厌氧发酵系统中, NH₄⁺ - N 的释放量最低. 然而 PO₄³⁻ - P 释放量随着 CaO₂ 添加量的增加而降低,反应末期各系统中 PO₄³⁻ - P 释放量分别为 13. 37 mg/L (0.1 mg/mg SS), 11. 71 mg/L (0.2 mg/mg SS), 5. 08 mg/L (0.3 mg/mg SS), 1. 60 mg/L (0.4 mg/mg SS). 这与 SCFAs 产量变化趋势基本相同,高添加量的 CaO₂ 虽然强化了污泥水解,但是抑制了污泥产酸,影响了有机质中 NH₄⁺ - N 和 PO₄³⁻ - P 的释放. 同时 CaO₂ 发酵系统中含有大量的 Ca²⁺ 和 OH⁻, 能够形成 Ca(NH₄)PO₄ · 6H₂O 沉淀,因此系统中的 PO₄³⁻ - P 释放量随着 CaO₂ 添加量的增加而降低.

2.4 不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵系统中生物酶活性的影响

图5为 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵系统中生物酶活性的影响.

由图5a)和b)可以看出,蛋白酶和α - 葡

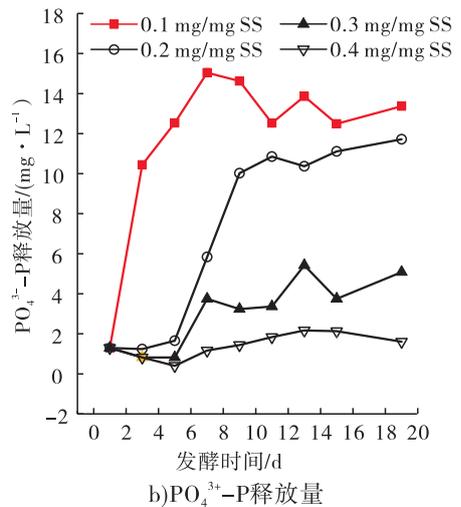
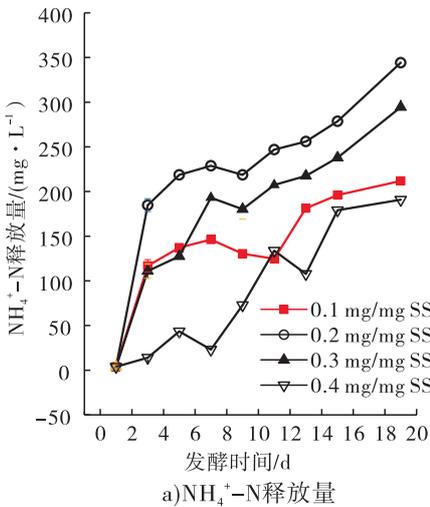


图4 不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵系统中 NH₄⁺ - N 和 PO₄³⁻ - P 释放量的影响

Fig. 4 The effect of CaO₂ with different addition amounts on the release amounts of NH₄⁺ - N and PO₄³⁻ - P in the waste activated sludge anaerobic fermentation system

葡萄糖苷酶的活性随着 CaO₂ 添加量的增加呈先升高后降低趋势,其中在 0.2 mg/mg SS 发酵系统中二者的活性最大,分别为 69.84 EU/mg VSS(该单位指每 mg 可挥发性污泥中生物酶的活性,下同)和 0.005 1 EU/mg VSS,是 0.1 mg/mg SS 发酵系统(24.81 EU/mg VSS 和 0.001 2 EU/mg VSS)中的 2.81 倍和 4.25 倍.虽然在 0.4 mg/mg SS 发酵系统中,蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶的活性均有所降低,但是仍高于 0.1 mg/mg SS 系统,这说明适当添加 CaO₂ 能够提高蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶活性.同时发现,蛋白酶活性显著高于 α -葡萄糖苷酶活性,这与其在微生物细胞内的位置有关,胞外聚合物(EPS)中含有约 23% 的蛋白酶和仅为 5% 的 α -葡萄糖苷酶,而大部分水解酶位于球体

层^[23],当底物和酶同时向外转移时,蛋白酶的转移快于 α -葡萄糖苷酶,从而使溶液中的蛋白酶活性远高于 α -葡萄糖苷酶活性.

由图 5c)和 d)可以看出,ALP 和 ACP 的活性均随着 CaO₂ 添加量的增加而降低,在 0.1 mg/mg SS 系统中,二者的活性最高,分别为 0.11 EU/mg VSS,0.20 EU/mg VSS;在 0.4 mg/mg SS 系统中,二者的活性最低,分别为 0.07 EU/mg VSS 和 0.06 EU/mg VSS.这说明碱性且含有氧化物质的发酵环境严重抑制了 ALP 和 ACP 的活性.同时发现,ALP 和 ACP 的活性变化趋势与 PO₄³⁻-P 释放量变化不相符,可能因为有机磷分布在活体微生物和碎屑中,如核苷酸-p,脂质-p,核酸-p,蛋白质-p,其分解需要不同种类的磷酸酶作用^[24].

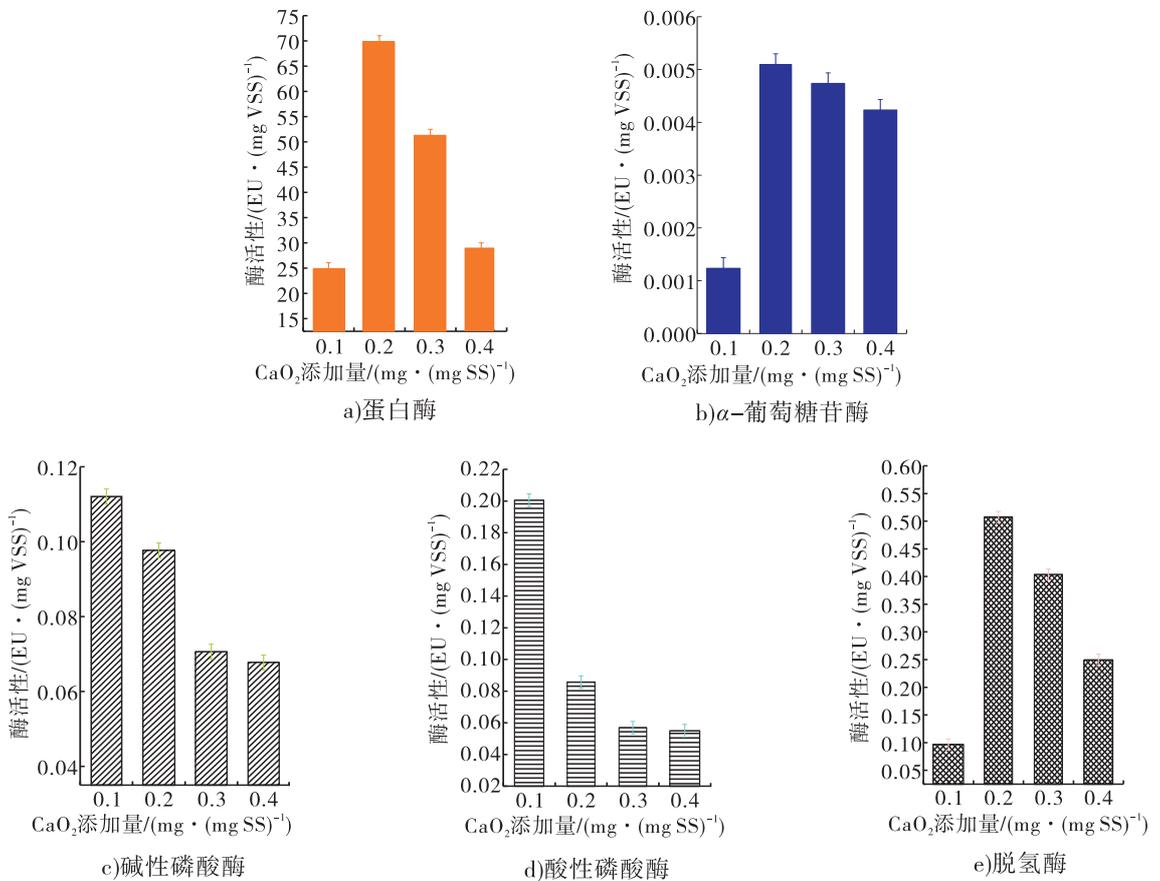


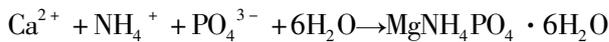
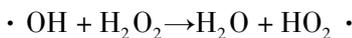
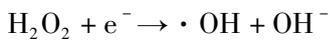
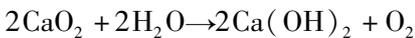
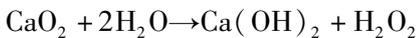
图 5 不同添加量的 CaO₂ 对剩余污泥厌氧发酵系统中生物酶活性的影响

Fig. 5 The effect of CaO₂ with different addition amounts on biological enzyme activity of the waste activated sludge anaerobic fermentation system

由图 5e) 可以看出, DH 的活性随着 CaO_2 添加量的增加呈先升高后降低趋势, 其活性分别为 0.01 EU/mg VSS, 0.51 EU/mg VSS, 0.40 EU/mg VSS 和 0.25 EU/mg VSS. DH 活性较高时, 发酵系统中丙酮酸会快速降解生成 SCFAs, 但是 CaO_2 释放的活性物质如 $\cdot\text{OH}$, OH^- , $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 不仅破坏生物膜, 同时也使 DH 活性受损, 所以高添加量的 CaO_2 会使 DH 活性降低, 阻碍丙酮酸的快速转化.

2.5 CaO_2 在污泥发酵系统中的作用机理分析

作为二价盐, CaO_2 不仅具有较强的氧化能力, 水解后还能产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2O_2 和 O_2 , H_2O_2 继续水解成为 $\cdot\text{OH}$, OH^- , $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 其反应方程式如下:



其中, OH^- 的存在使发酵环境成为碱性, 较高的 pH 值不仅破坏微生物的细胞壁, 加速污泥溶解, 同时会抑制产甲烷菌的活性. 而且 CaO_2 溶于水后生成的 $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 具有较高的氧化还原电位, 分别为 2.4 V ($\cdot\text{OH}$), 1.77 V ($\text{HO}_2\cdot$), 2.07 V ($\cdot\text{O}_2^-$), 这些氧化物质破坏微生物细胞膜的通透性屏障, 使细胞内容物流失, 损伤 RNA, 干扰微生物新生代谢活动, 最后导致微生物死亡溶解. 高活性物质会氧化蛋白质, 使系统中多糖占比升高, 从而使微生物更加趋向利用多糖生成 SCFAs, 更易生成乙酸. 适当地添加 CaO_2 及其衍生物, 能够提高水解酶及其脱氢酶活性, 促进发酵系统中的产酸活动. 发酵系统的 Ca^{2+} 与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 在碱性条件下合成鸟粪石沉淀, 可降低发酵系统中的氮负荷, 减少发酵液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和

$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的释放量, 为发酵液的再利用提供保障.

3 结论

本文以 CaO_2 作为城市污水处理中剩余污泥处理药剂, 研究了不同添加量的 CaO_2 对剩余污泥厌氧发酵性能的影响, 并探索了 CaO_2 在剩余污泥厌氧发酵过程中的作用机理, 得到了如下结论:

1) CaO_2 能够显著促进厌氧发酵系统中污泥的溶解和分解, 提高剩余污泥厌氧发酵水解性能, SCOD 值、DCCOD 值、可溶性蛋白质和多糖质量浓度均随着 CaO_2 添加量的增加而增大.

2) 适当添加 CaO_2 能够提高剩余污泥厌氧发酵产酸能力, 优化产酸类型, 提高乙酸占比, 最高可达 63.94%, 降低丙酸占比, 最低可达 3.63%. 0.2 mg/mg SS 和 0.3 mg/mg SS 发酵系统中最佳产酸时间分别为第 5 d 和第 9 d, 产酸过程具有延迟性.

3) CaO_2 对剩余污泥发酵系统中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的释放量具有显著的影响, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的释放量随着 CaO_2 添加量的增加先增大后降低, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的释放量随着 CaO_2 添加量的增加而降低.

4) 适当添加 CaO_2 能够促进剩余污泥发酵系统中蛋白酶、 α -葡萄糖苷酶和脱氢酶的活性, 其最佳添加量为 0.2 mg/mg SS, 但 CaO_2 中的氧化物质严重抑制碱性磷酸酶和酸性磷酸酶的活性.

5) CaO_2 溶于水后生成 OH^- , $\cdot\text{O}_2^-$, H_2O_2 等强氧化物质, 能够有效破坏微生物细胞壁, 强化污泥水解, OH^- 形成的碱性环境抑制产甲烷菌活性, 降低 SCFAs 的消耗, OH^- , Ca^{2+} 与发酵系统中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 形成鸟粪石沉淀, 有利于氮和磷物质的有效回收.

利用 CaO_2 溶于水后产生的大量活性物质

和 OH⁻, 可调控剩余污泥发酵系统中的 pH 值, 改变微生物的生存环境, 从而促进剩余污泥水解酸化性能, 并抑制产甲烷菌的活性, 使 SCFAs 得到优化积累和富集, 且从生物酶角度深入探讨发酵机理, 为后续进一步提高剩余污泥发酵产酸性能提供理论基础。

参考文献:

- [1] JIN B, WANG S, XING L, et al. The effect of salinity on waste activated sludge alkaline fermentation and kinetic analysis [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 43: 80.
- [2] CHEN Y, RANDALL A A, MCCUE T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid [J]. *Water Research*, 2004, 38: 27.
- [3] JIN B, WANG S, XING L, et al. Long term effect of alkali types on waste activated sludge hydrolytic acidification and microbial community at low temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 587.
- [4] 刘常青, 王玉兰, 林鸿, 等. 低有机质污泥投加药剂联合低温热水解及后续厌氧发酵研究 [J]. *化工学报*, 2017, 68 (4): 1608.
- [5] LI Y, WANG J, ZHANG A, et al. Enhancing the quantity and quality of short-chain fatty acids production from waste activated sludge using CaO₂ as an additive [J]. *Water Research*, 2015, 83: 84.
- [6] 白润英, 陈湛, 张伟军, 等. 过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制 [J]. *环境科学*, 2017, 38 (3): 1151.
- [7] 帅昆. 过氧化钙联合游离氨预处理技术提高污泥厌氧发酵产短链脂肪酸的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [8] GREENBERG A E, CIESCREIL S, EATON A D. Standard methods for the examination of water and wastewater [J]. *Am J Public Health Nations Health*, 1966, 56 (3): 387.
- [9] GOEL R, MINO T, SATOH H, et al. Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor [J]. *Water Research*, 1998 (32): 2081.
- [10] YUAN H, CHEN Y, ZHANG H, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (6): 2025.
- [11] BUNTHOF C, VAN S, MEIJER W, et al. Fluorescent method for monitoring cheese starter permeabilization and lysis [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2001, 67 (9): 4264.
- [12] LEGRAND C, BOUR J M, JACOB C, et al. Lactate dehydrogenase (LDH) activity of the number of dead cells in the medium of cultured eukaryotic cells as marker [J]. *Journal of Biotechnology*, 1992, 25 (3): 231.
- [13] BOUGRIER C, CARRERE H, DELGENES J. Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 106 (2): 163.
- [14] MÜLLER J, PELLETIER L. Désintégration mécanique des boues activées [J]. *Leau, Industrie Les Nuisances*, 1998, 217: 61.
- [15] 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.
- [16] NADDEO V, BELGIORNO V, LANDI M, et al. Effect of sonolysis on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability [J]. *Desalination*, 2009, 249 (2): 762.

- (2):15.
- [2] 曹毅,王树新,邱燕,等. 面向灵活工作空间的显微镜外科手术机器人设计[J]. 机器人, 2005,27(3):220.
- [3] 周律,周显明,汪亮,等. 基于蒙特卡罗方法的双臂机器人工作空间分析[J]. 机械传动, 2014,38(6):85.
- [4] 李情,茅健,朱姿娜,等. 双机械手协同运动模型及其工作空间分析[J]. 制造业自动化, 2017,39(11):44.
- [5] 芦俊,池宏勋,席文明,等. 双臂机器人的协作空间数值计算方法[J]. 中国机械工程,2001,12(SI):125.
- [6] 赵燕江,张永德,姜金刚,等. 基于 Matlab 的机器人工作空间求解方法[J]. 机械科学与技术,2009,28(12):1657.
- [7] 谢生良,刘祚时. 双臂机器人工作空间的分析与仿真[J]. 机械传动,2018,42(6):139.
- [8] GUPTA K C, ROTH B. Design considerations for manipulator workspace[J]. Journal of Mechanical Design,1982,104(4):704.
- [9] 蔡自兴. 机器人学[M]. 2版. 北京:清华大学出版社,2009.
- [10] 李瑞峰,马国庆. 基于 Matlab 防人机器人双臂运动特性分析[J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2013,41(Z1):343.
- [11] 曹彩霞,赵明扬,朱思俊,等. 双臂机器人协调搬运运动的运动学分析[J]. 组合机床与自动化加工技术,2017(8):44.
- [12] 李国栋,陈宁新. 机器人工作空间的界限面及其位置奇异曲面的代数求解方法[J]. 机器人,1988,2(1):50.
- (上接第73页)
- [17] MOHAPATRA D, BRAR S, TYAGI R, et al. Degradation of endocrine disrupting bisphenol a during pre-treatment and biotransformation of wastewater sludge [J]. Chemical Engineering Journal,2010,163(3):273.
- [18] 俞晓锋,涂瀛,刘萍,等. 过氧化氢对白色念珠菌的超微结构及酸性磷酸酶的影响[J]. 中国消毒学杂志,1987,4(4):183.
- [19] JIN B, NIU J, DAI J, et al. New insights into the enhancement of biochemical degradation potential from waste activated sludge with low organic content by Potassium Monopersulfate treatment [J]. Bioresource Technology,2018,265:8.
- [20] LI L, HE J, XIN X, et al. Enhanced bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by potassium ferrate pretreatment [J]. Chemical Engineering Journal,2018,332:456.
- [21] 彭永臻,邢立群,金宝丹,等. 强碱预处理和碱性强度对剩余污泥发酵的影响[J]. 北京工业大学学报,2016,42(2):277.
- [22] 金宝丹,王淑莹,邢立群,等. 单过硫酸氢钾复合盐对剩余污泥厌氧发酵的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版),2016,46(2):434.
- [23] CADORET A, CONRAD A, BLOCK J. Availability of low and high molecular weight substrates to extracellular enzymes in whole and dispersed activated sludges [J]. Enzyme & Microbial Technology,2002,31(1/2):179.
- [24] VAN O, GEESEY G. Localization and identification of populations of phosphatase-active bacterial cells associated with activated sludge flocs [J]. Microbial Ecology,1999,38(3):201.