

pH 对剩余污泥厌氧发酵产生的 COD、磷及氨氮的影响

苑宏英^{1,2}, 张华星¹, 陈银广^{1*}, 周琪¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 天津城市建设学院, 天津 300384)

摘要: 城市污水处理厂产生的污泥按照来源的不同可以分为初沉污泥和剩余污泥, 通过采用控制 pH 值的方法, 在 20~22℃ 条件下, 研究了剩余污泥在不同 pH 条件下厌氧发酵的情况. 结果表明: 将剩余污泥的 pH 值控制为 8.0~10.0, 在 20d 的厌氧发酵时间内, 溶出的 COD(SCOD) 要大于 pH 为 5.0~7.0, 特别是 pH=10.0 和 pH=11.0 时的 SCOD 值是 pH=6.0 时的 10 倍左右, 并且第 8d 产生的挥发性脂肪酸(VFA) 也为碱性条件大于酸性条件; 但酸性条件下溶出的磷及氨氮大于碱性条件.

关键词: 剩余污泥; 厌氧发酵; pH 调节

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)07-1358-04

Impact of pH on the Generation of COD, Phosphorous and Ammonia-Nitrogen During the Anaerobic Fermentation of Excess Activated Sludge

YUAN Hong-ying^{1,2}, ZHANG Hua-xing¹, CHEN Yin-guang¹, ZHOU Qi¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

Abstract: There are mainly two kinds of sludge in the municipal wastewater treatment plant, i. e., primary and secondary sludge. This study investigated the effect of pH, ranging from 4.0~11.0, on hydrolysis in terms of soluble chemical oxygen demand (SCOD) production in the anaerobic solubilization of excess activated sludge at 20~22℃. It was found that when the value of pH was 8.0~10.0, the production quantity of SCOD were higher than pH=5.0~7.0. Especially when the pH was 10.0 or 11.0, the value of SCOD was almost 10 times of pH=6.0 during the whole fermentation of 20 days. And volatile fatty acids (VFA) production on the 8th day under alkaline condition was higher than that under acidic condition.

Key words: excess sludge; anaerobic fermentation; pH controlled

随着城市化进程的加快, 城市生活污水处理行业发展越来越快, 但是产生的污泥量也越来越多. 自 80 年代以来, 欧美国家城市生活污水处理污泥产出量大增, 欧盟 12 国年产污泥(干重) 650 万 t^[1], 美国为 1 000 万 t, 日本为 240 万 t^[2], 中国到 2003 年大部分城市的污水处理率为 20% 左右, 年产大量污泥^[3]. 如何实现污泥的减量化、稳定化、资源化、无害化是城市污水处理厂面临的重大难题.

污泥发酵产生的脂肪酸对于生物高效除磷是十分必要的. 当废水的进水 COD 浓度较低且脂肪酸的量难以满足除磷菌的需要时, 将污水处理厂污泥进行水解酸化获取用于生物除磷需要的如乙酸和其他挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFA) 等生物易降解基质是可行的. 显然, 污泥经过这样的生物处理, 既产生生物除磷过程所需的有机酸, 又减少了污泥对环境的污染.

80 年代以来, 国外针对于厌氧消化的水解酸化阶段的研究越来越多了. 大多利用污水处理厂的初

沉池污泥水解发酵来产生 VFA, 也有采用初沉污泥和剩余污泥的混合污泥进行研究^[4~6]. 国内的研究多数是对较高浓度的污水进行水解酸化, 单独针对于城市污水厂污泥产酸的研究较少^[7].

在影响污泥厌氧发酵的因素中, pH 值是重要的参数之一. 许多研究者发现污泥经过适当的碱液处理或者调节 pH 值至 8.0 以上, 可以提高污泥的水解速率. Vlyssides 等发现将污泥的 pH 值调为 11.0, 同时温度控制为 90℃ 时, 10h 后溶解性 COD(soluble chemical oxygen demand, SCOD) 达到 70 000mg/L, 是总 COD(total chemical oxygen demand, TCOD) 的 90% 以上^[8]. 但是作者并没有对 VFA 的产生进行研究. 本课题对比了 20~22℃ 条件下, 将剩余污泥的 pH 值控制在 4.0~11.0 进行厌氧发酵时的

收稿日期: 2005-07-07; 修订日期: 2005-09-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863) 青年基金项目(2004AA649330), 教育部留学回国人员资助项目

作者简介: 苑宏英(1974~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为污水处理及资源化.

* 通讯联系人, E-mail: yg2chen@yahoo.com

SCOD、VFA、溶解性磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)及氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)的产生情况及变化规律。

1 材料与方法

1.1 试验装置与运行

试验采用 9 个直径为 100mm, 高为 250mm 的有机玻璃反应器, 其有效体积为 1.5L。采用上海司乐仪器厂生产的数显搅拌器对污泥进行搅拌, 搅拌速度控制为 60~70r/min, 使污泥能够搅拌均匀但不产生漩涡。装置如图 1 所示。厌氧发酵时间为 20d, 使用 2mol/L NaOH 或者 2mol/L HCl 调节 pH 值, 每天 12h 调节 1 次, 每次调节前测定 pH 值, 发现其变化在 0~0.3 之间, 因而能控制 pH 值在所要求的范围内。从装置中的上、中、下 3 个取样口分别取样, 混合均匀后进行测定。试验重复进行了 3 次, 数据取 3 次的平均值。

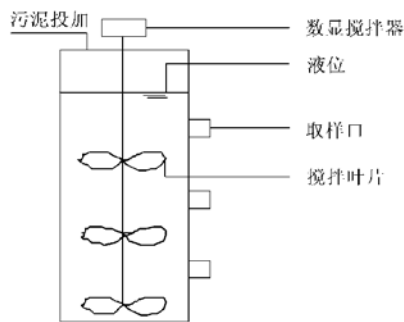


图 1 试验装置简图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

1.2 剩余污泥来源和特性

剩余污泥取自上海某水厂的回流污泥泵房, 其各项特性数值见表 1。

表 1 剩余污泥的初始特性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characteristics of the excess activated sludge/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	平均值	标准偏差
pH	6.8	0.2
TSS	13 808	743
VSS	10 815	159
SCOD	41	21
TCOD	13 407	573
BOD ₅	5 417	440
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	45.9	9.5
氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)	17	9.84
碳水化合物(以 COD 计)	1 522	332
总蛋白质(以 COD 计)	8 180	103
油脂(以 COD 计)	131	8
VFA(以 COD 计)	16.5	6.9

1.3 测定方法

pH、总悬浮固体(total suspended solids, TSS)、挥发性悬浮固体(volatile suspended solids, VSS)、SCOD、TCOD、BOD₅、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和总凯氏氮(total Kjeldahl nitrogen, TKN)根据美国 APHA 标准方法^[9], 碳水化合物采用蒽酮测定方法^[10], 油脂采用称重法^[9], 总蛋白质通过计算得到^[11], VFA 采用气相色谱 HP5890 测定, 载气为氮气, 监测器为 FID, 色谱柱为 30m × 0.32mm × 0.25mm CPWAX52CB, 进样器和检测器的温度分别设为 200℃和 220℃, 炉温在 110℃运行 4min, 然后以 10℃/min 的速度升温到 220℃, 每次进样 1.0μL。

2 结果与讨论

图 2 为不同 pH 值条件下, SCOD 随发酵时间的变化。图 3 为 20d 厌氧发酵时间内, pH 值对 SCOD 的影响。

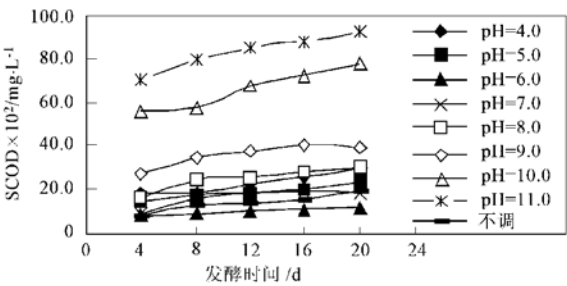


图 2 不同 pH 值时 SCOD 随发酵时间的变化

Fig. 2 Changes of SCOD at different pH and time

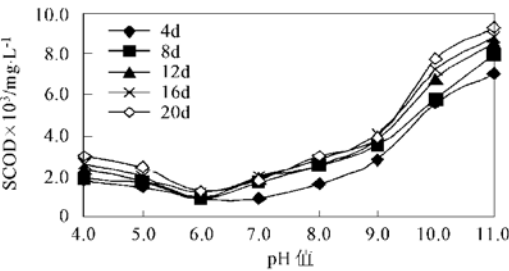


图 3 pH 值对 SCOD 的影响(20d 内)

Fig. 3 Impacts of pH value on SCOD within 20days

从图 2 和图 3 中可以看出, 在 20d 的厌氧发酵时间内, 将剩余污泥的 pH 值调为 8.0~11.0 时, 溶出的 SCOD 明显比 pH 4.0~7.0 时的高, 且 SCOD 的大小顺序为 pH11.0>pH10.0>pH9.0>pH8.0; 在 pH 值调为 4.0~7.0 的范围内, SCOD 的大小顺序为 pH6.0<pH7.0<pH5.0<pH4.0; pH=10.0

和 $\text{pH} = 11.0$ 时的平均 SCOD 是 $\text{pH} = 6.0$ 时的 10 倍左右. 除了 pH 值调为 6.0, 其他的情况都是 pH 值调节比不调节更加利于增高 SCOD 的值. 在 20d 的厌氧发酵时间内, 不调节 pH 值的 SCOD 变化值与 $\text{pH} = 7.0$ 时的值比较接近, 原因可能是剩余污泥的初始 pH 值为 6.8 与 $\text{pH} = 7.0$ 比较接近.

对图 2 中 4~20d 内的 SCOD 值进行线性回归, 见表 2. 发现除了 $\text{pH} = 7.0$ 的情况, 其余的比较符合 $y = kx + c$, 线性回归相关系数 R^2 都在 0.90 以上, 且 c 值与 T_4 值(第 4d 时的 SCOD 值)较接近, 所以可以认为 x 值为时间 $t(t \geq 4)$, 从而有:

$$y = k(t - 4) + c (t \geq 4)$$

可见, 将剩余污泥的 pH 值控制为酸性 4.0~6.0 或者碱性 8.0~11.0, 在长时间的厌氧发酵过程中(大于 4d 左右), SCOD 值与时间成正比.

表 2 不同 pH 值时 SCOD 值的变化

Table 2 The changes of SCOD under different pH

pH	$k/\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$	$c/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$T_4/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2
4.0	77.55	1 392.20	1821.40	0.96
5.0	52.76	1 249.40	1 478.86	0.95
6.0	23.08	751.94	862.14	0.98
7.0	84.52	742.76	871.57	0.79
8.0	86.43	1 592.60	1 655.05	0.97
9.0	99.80	2 523.10	2 772.80	0.91
10.0	146.35	4 879.10	5 584.26	0.97
11.0	134.20	6 720.10	7 049.23	0.95
不调 pH	60.58	641.64	816.10	0.96

将 20d 厌氧发酵产生的 VFA 进行分析, 发现第 8d 产生量最多. 图 4 给出第 8d 不同 pH 调节下的 VFA 值. 从图 4 可以看出, 将 pH 值调为碱性 8.0~10.0 有利于 VFA 的产生, 这与 SCOD 的变化规律相符, 即溶出 SCOD 较多, 其转化为 VFA 的绝对值也较高. 与 SCOD 变化不同的是, $\text{pH} = 4.0$ 不利于 VFA 的产生, 其值低于 pH 值不调时的情况; $\text{pH} = 10.0$ 时产生的 VFA 最高. 可见极端的 pH 值, 并不总是利于 VFA 的产生, 比如 $\text{pH} = 11.0$ 溶出的 SCOD 值最高, 但是产生的 VFA 不是最高, $\text{pH} = 4.0$ 溶出的 SCOD 值高于不调 pH 值, 但是产生的 VFA 最低. 这说明在本试验条件下, $\text{pH} = 4.0$ 和 $\text{pH} = 11.0$ 可能是产酸的 2 种极端情况, 许多水解产酸酶丧失了活性. 总的说来, pH 值调为碱性利于 VFA 的产生, 特别是 $\text{pH} = 10.0$ 时的 VFA 值较高, 可以认为 $\text{pH} = 10.0$ 是本试验条件下的厌氧发酵产酸的最优 pH 值.

图 5 与图 6 分别为 20d 厌氧发酵时间内,

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 随 pH 值的变化情况. 从图 5 可以看出, 酸性条件下产生的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 明显高于碱性, 近中性条件($\text{pH} = 7.0$ 和 $\text{pH} = 8.0$)产生的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度与不调 pH 值时接近且为最低; 酸调节情况下, $\text{pH} = 5.0$ 时溶出的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度最高, 而 $\text{pH} = 10.0$ 和 $\text{pH} = 11.0$ 时溶出的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度比较接近; 另外, 除了 pH 值不调的情况, 其他 pH 值时溶出的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度基本上随着厌氧发酵时间的延长而增加. 从图 5 中可以看出, 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 变化相同的是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的溶出也是酸性条件大于碱性条件, 且 $\text{pH} = 5.0$ 时溶出的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度最高. 与之不同的是, 碱性条件下($\text{pH} = 9.0$, $\text{pH} = 10.0$ 和 $\text{pH} = 11.0$), 溶出的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度基本上随厌氧发酵时间的延长变化不大.

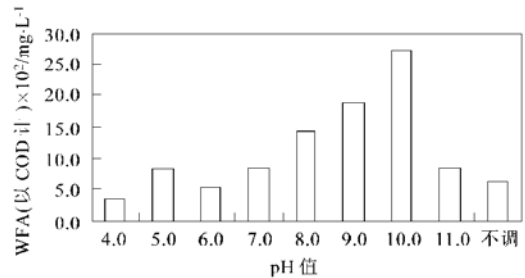


图 4 VFA 随 pH 值的变化(第 8d)

Fig. 4 Changes of VFA under different pH on the 8th day

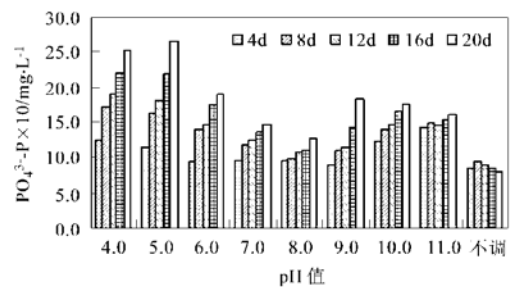


图 5 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 随 pH 值的变化(20d 内)

Fig. 5 Changes of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ at different pH (within 20d)

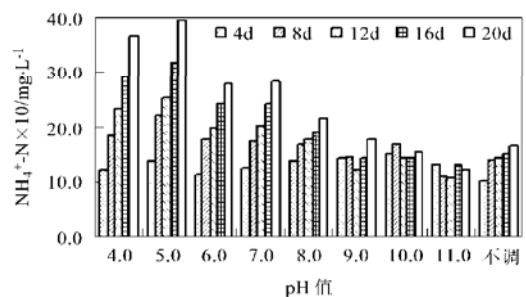


图 6 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 随 pH 值的变化(20d 内)

Fig. 6 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ at different pH (within 20d)

总之, 对污泥厌氧水解发酵产酸的研究仍处于

现象描述阶段,其产酸机理及关键微生物仍需进一步深入研究.

3 结论

(1) 对剩余污泥进行 pH 值调节,能够实现 SCOD 值的大幅度增高. 调为碱性的 SCOD 值明显高于调为酸性的 SCOD. 特别是将污泥的 pH 值调为 10.0 或 11.0 时, 20d 的厌氧发酵时间内, 可使 SCOD 值增加到 8 000 和 9 000mg/L 左右, 约占 TCOD 的 70%.

(2) 将剩余污泥的 pH 值控制为酸性 4.0~ 6.0 或者碱性 8.0~ 11.0, 在较长时间的厌氧发酵过程中(大于 4d 左右), SCOD 值与时间成正比.

(3) 将 20d 厌氧发酵产生的 VFA 进行分析, 发现第 8d 产生量最多. 且 pH 值调为 8.0~ 10.0 产生的 VFA 值大于 pH 值 5.0~ 7.0, pH= 10.0 可认为是本试验条件下厌氧发酵产酸的最优 pH 值.

(4) 酸性条件下溶出的 PO_4^{3-} -P 浓度明显高于碱性, 中性条件 (pH = 7.0 和 pH = 8.0) 产生的 PO_4^{3-} -P 浓度与不调 pH 值比较接近且为最低.

(5) 氨氮的溶出基本上也是酸性条件大于碱性条件.

参考文献:

- [1] 黄懂宁. 城市污泥处置概述[J]. 环境科学动态, 1999, (4): 17~ 29.
- [2] 叶子瑞. 国内外污泥处置和管理现状[J]. 环境卫生工程, 2002, 10(2): 85~ 88.
- [3] 何晶晶, 顾国维, 李笃中, 等. 城市污泥处理与利用[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [4] Banerjee A, Elefsiniotis P, Tuhtar D. The effect of addition of potato processing wastewater on the acidogenesis of primary sludge under varied hydraulic retention time and temperature [J]. J. Biotechn., 1999, 72: 203~ 212.
- [5] Hatziconstantinou G J, Yannakopoulos P, Andreadakis A. Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(2): 417~ 423.
- [6] Moser-Engeler R, Udert K M, Wild D, *et al.* Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal[J]. Wat. Sci. Tech., 1998, 38(1): 265~ 273.
- [7] 邵丕红, 高南飞, 崔志新, 等. 废水高效水解酸化试验研究[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 2004, 5(1): 15~ 17.
- [8] Vlyssides A G, Klarlis P K. Thermal alkaline solubilization of waste activated sludge as a pretreatment stage for anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2004, 91: 201~ 206.
- [9] APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (20th ed). Washington D C: APHA/AWWA/WEF, 1998.
- [10] Jenkins D, Richard M G, Daigger G T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming[M]. (2nd edition) Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1993.
- [11] Miron Y, Zeeman G, Jules B van L, *et al.* 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]. Wat. Res., 2000, 34(5): 1705~ 1713.