投碱种类和氨吹脱对污泥碱性发酵产酸的影响

李晓玲 1 ,彭永臻 1,2* ,柴同志 1 ,朱建平 1 ,王淑莹 2 (1.哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150090 ; 2.北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室,北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心,北京 100124)

摘要:采用完全混合式厌氧反应器,比较了 NaOH 和 $Ca(OH)_2$ 2 种碱试剂对污泥厌氧发酵产酸的作用效果,结合氨吹脱作用考察了 NH_4 [‡]浓度的降低对各有机物水解酸化程度的影响,结果表明在 pH 值为 10 的条件下,以 NaOH 调节的体系中各种有机物尤其是挥发性脂肪酸(VFAs) 的量明显高于以 $Ca(OH)_2$ 调节的体系。 $Ca(OH)_2$ 调节的体系中释放出的蛋白质有部分沉淀,磷酸盐含量也较低,小于 40mg/L;氨吹脱的体系发酵液中氨氮含量减少了 43%,增大了 VFAs 的积累量;在 NaOH 和氨吹脱的组合条件下,污泥水解酸化程度最好,SCOD 为 6732mg/L,蛋白质为 2029mg/L,碳水化合物 374mg/L,VFAs 总量 2545mg/L,且氨氮含量低于 200mg/L;分析认为氨吹脱作用增大 VFAs 积累量的原因主要是 NH_4 [‡]浓度的减小,促进了产酸菌对于碳水化合物的发酵.

关键词:污泥碱性发酵;投碱种类;氨吹脱;挥发性脂肪酸;正磷酸盐

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2014)05-1194-06

The effect of alkali types and ammonia stripping on volatile fatty acids accumulation in sludge alkaline fermentation. LI Xiao-ling¹, PENG Yong-zhen^{1,2*}, CHAI Tong-zhi¹, ZHU Jian-ping¹, WANG Shu-ying² (1.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2.Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Engineering Research Center of Beijing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). *China Environmental Science*, 2014,34(5): 1194~1199

Abstract: A series of completely mixed anaerobic reactors were operated to investigate different alkalis (NaOH and Ca (OH)₂) performance on sludge disintegration and organics hydrolysis and acidification in sludge alkaline fermentation systems. In addition, ammonia stripping was combined with alkali adjustment to observe the effect of NH₄⁺ concentration on the hydrolysis and acidification effective of released organics. Results showed that at pH10, sludge disintegration as well as organics release, especially, volatile fatty acids (VFAs) was much higher in NaOH systems than that in Ca(OH)₂ systems. However, part of soluble protein and PO₄³⁻ were precipitated with Ca²⁺ in Ca(OH)₂ systems. The PO₄³⁻ concentration was less than 40mg/L in Ca(OH)₂ systems. 43% of NH₄⁺ was removed by ammonia stripping. The maximum hydrolysis and acidification performance was achieved in the NaOH adjustment and ammonia stripping system. The SCOD, protein, carbohydrate as well as total VFAs concentrations were 6732, 2029, 374 and 2545mg/L, respectively, and the NH₄⁺ concentration was as low as 200mg/L. Analysis results also found that ammonia stripping could increase VFAs production by relieving the inhibition of NH₄⁺ on acid-forming bacteria, and enhancing the fermentation of carbohydrate.

Key words: sludge alkaline fermentation; alkali types; ammonia stripping; volatile fatty acids (VFAs); orthophosphate

2010 年我国城市污水处理厂污泥产量大约为300万 t,污泥的处理处置任务艰巨^[1].而且目前我国城市污水水质大多 C/N 较低,碳源不足导致污水处理厂的脱氮除磷效率低下,不能满足日益严格的排放标准^[2].为同时解决这两大问题,如何将污泥中的内碳源溶出并作为脱氮除磷的补充

碳源,已成为研究的热点.

污泥碱性发酵是将污泥碱性预处理和污泥

收稿日期:2013-09-08

基金项目:国家自然科学基金(51178007);国家"863"项目(2012AA063406)

* 责任作者,教授, pyz@bjut.edu.cn

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

厌氧消化过程相结合的污泥资源化处理方式,能 有效的将污泥中的内碳源溶出并以挥发性脂肪 酸(VFAs)的形式积累.即将污泥厌氧消化过程的 pH 值条件控制在碱性范围内,一方面可以加大 污泥融胞,促进细胞中的有机物大量溶出,可以为 产酸菌提供充足的底物从而产生大量的 VFAs: 另一方面能在一定程度上抑制产甲烷菌的活性, 最终使 VFAs 大量的在体系中积累[3-4].调节碱性 发酵体系 pH 值的碱试剂的作用可以分为两部 分:碱试剂中的 OH 能影响污泥细胞周围胞外聚 合物(EPS)的性质和污泥细胞膜的结构,进而影 响 EPS 中和细胞内有机物的溶出[5-6];碱试剂中 不同价态的金属阳离子能与污泥中的有机物结 合起到架桥连接污泥絮体的作用,进而影响污泥 细胞的破碎程度和有机物的可降解性能[7].因此 碱试剂的选取很大程度上影响着污泥的水解酸 化程度.

在污泥碱性发酵的过程中,伴随污泥中的有机物释放,大量氨氮和磷酸盐类物质也释放到了环境中.其中较高的 NH_4 +浓度会提高体系的 C/N,从而影响蛋白质的进一步水解,同时也会抑制产酸菌的活性^[8].此外,含有大量正磷酸盐的发酵液若作为脱氮除磷系统的补充碳源,也会增加后续生物处理系统的磷负荷.因此发酵液碳源在利用之前应适当考虑氨磷的预处理.在碱性条件下采用气体吹脱的方法,可以高效的去除溶液中的高浓度 NH_4 +[9].而磷的去除可以采用化学沉淀的方法,碱试剂中的金属阳离子如 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等能与 PO_4^{3-} 产生沉淀[10],此外也可以利用磷酸氨镁沉淀法同时去除发酵液中的氨磷[11].

本试验采用 2 种碱试剂 NaOH 和 $Ca(OH)_2$ 分别对污泥的碱性发酵进行 pH 值调节,对比了 2 种碱试剂作用下污泥溶解及释放出的有机物的 水解酸化程度,并且利用发酵的碱性环境采用了 吹脱的方式进行 NH_4^+ 的去除,比较了降低 NH_4^+ 前后对污泥溶解及有机物水解酸化的影响.

1 试验方法

1.1 污泥

试验所用污泥取自哈尔滨市太平污水处理

厂二次沉淀池,经 0.5mm×0.5mm 纱网过滤后备 用.污泥初始性质见表 1.

表 1 污泥初始性质
Table 1 Sludge characteristics

参数	新鲜污泥
pH 值	7.7
总悬浮固体 TSS (mg/L)	19972
挥发性悬浮固体 VSS (mg/L)	11452
VSS/TSS (%)	57.3
总化学需氧量 TCOD (mg/L)	15810
溶解性有机物 SCOD (mg/L)	113
总挥发性有机酸 TVFAs (mg/L)	<10
溶解性碳水化合物 (mg COD/L)	9.5
溶解性蛋白质 (mg COD/L)	26.9
$\mathrm{NH_4}^+(\mathrm{mg/L})$	<5
PO_4^{3-} (mg/L)	12.7
毛细吸水时间 CST(s)	18.7

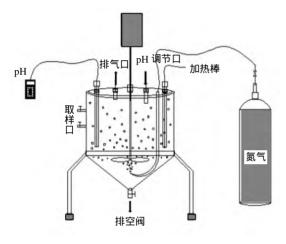
1.2 试验设计与装置

本试验为序批试验,采用 5 个 1.5L 完全混合式厌氧反应器,编号依次是 1#~5#,如图 1 所示.反应器有效容积 1.3L,机械搅拌 100r/min,温度用加热棒控制在(20±1),pH 值在整个发酵过程中始终维持在 10±0.5,反应运行初期每个反应器投加 1.3L 新鲜污泥(TSS 为 20g/L,VSS 为 11g/L),分别用 NaOH 或 Ca(OH)₂ 将体系 pH 值调节到10,对照体系不调节,连续运行 20d.各反应器运行条件如表 2.

1.3 测定方法

发酵污泥样品经 10000r/min,离心 3min 后, 上清液测定 SCOD(溶解性 COD),蛋白质,碳水化 合物等.试验中 COD、NH4⁺-N、PO4³⁻-P、TSS (总 悬浮固体)、VSS(挥发性悬浮固体)的分析均采用 国家环境保护总局发布的标准方法^[12];蛋白质采 用 Lowry 试剂法^[13];碳水化合物采用苯酚硫酸 法^[14],分别以牛血清白蛋白(BSA),葡萄糖为标准 物质;pH 值使用 Multi340i 型(WTW 公司)便携式 多功能 DO/pH 值测定仪测定;VFAs 测定利用 Agilent 7890GC 气相色谱,操作条件:高纯 H₂ 作为载气;进样口气化温度为 250 ,采用分流模 式进样,分流比为 1:1;初始炉温 70 ,维持 Omin(即不保留),然后以 25 /min 的速度升温至

.停留 2min:FID 检测器:温度 300 .载气流 量为 45mL/min,空气流量为 450mL/min.实验数 据均为 2 次平行测定平均值.气体吹脱用的 No 采 用黎明气体有限公司生产的高纯氮气,蛋白质,碳 水化合物转化为 COD 的当量系数分别为 1.50, 1.07[15].乙酸,丙酸,丁酸和异丁酸,戊酸和异戊酸 转化为 COD 的当量系数分别为 1.07.1.51.1.82. $2.04^{[16]}$



完全混合式厌氧反应器示意

Fig.1 Completely mixed anaerobic reactor

各反应器运行条件 表 2

Table 2 Operational conditions

	反应器编号	碱调节试剂(pH 10)	吹脱
	1#	NaOH	$N_2(20mL/min)$
	2#	Ca(OH) ₂	$N_2(20mL/min)$
	3#	NaOH	无
	4#	Ca(OH) ₂	无
_	5#	不调节	无

结果与讨论

碱种类与氨吹脱作用对 SCOD 产量的影响 污泥碱性发酵能使污泥中的有机物经过水 解酸化释放于溶液中,这些有机物主要有蛋白质, 碳水化合物,挥发性有机酸(VFAs)等.在 pH 10 的条件下,不同碱种类的调节与氨吹脱作用对污 泥碱性发酵有机物溶出的影响如图 2 所示.相对 干对照.无论是碱的单独作用还是碱和氨吹脱的

组合作用.SCOD 均有明显的提高.NaOH 调节的 系统相对 Ca(OH)2 调节的系统 SCOD 溶出量普 遍较高,这与李洋洋等[17]的研究结果相似,且在 氨吹脱的体系更加明显.NaOH 调节加氨吹脱体 系 1#,SCOD 的最大产量超过了 7000mg/L. Ca(OH)。调节加氨吹脱的体系 2#,SCOD 的最大 产量为4500mg/L.在pH 10的条件下,对比同种碱 试剂调节的发酵体系 1#和 3#或 2#和 4#,发现在 前100h内、SCOD的产量与氨吹脱与否无关,而只 与碱种类有关,但之后有氨吹脱的体系有机物总 量基本保持不变,而无氨吹脱的体系有机物量逐 渐减少.如体系 3# SCOD 出现了明显的下降,而 氨吹脱体系 1# 中SCOD 的含量较未吹脱体系高 出 50%.这说明氨吹脱的体系能够维持发酵溶出 的有机物不被消耗.

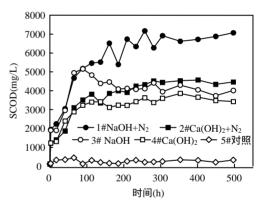


图 2 碱种类与氨吹脱作用对 SCOD 溶出的影响

Fig.2 The effect of alkali types and ammonia stripping on SCOD production

2.2 VFAs 的产量

污泥中的复杂有机物如蛋白质.碳水化合物 经水解酸化作用,会转化为 VFAs.在污泥碱性发 酵系统中,VFAs 会大量在系统中积累.由图 3 可 见.VFAs 的产出规律与 SCOD 的规律相似.NaOH 调节的体系、VFAs 的含量较高,加上氨吹脱、VFAs 含量更大,并且在后期保持不变,而未吹脱的体系 后期 VFAs 明显下降.如 NaOH+N2的体系 1#, VFAs 产量达 2700mg COD/L, 占总 SCOD 的近 40%.而仅 NaOH 调节的体系中.VFAs 在 150h~ 脱的 500h 内从 1428mg COD/L 下降到了 722mg Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

?1994-2014 China Academic Journal Electronic

COD/L,损失量高达 50%.这部分有机物的损失可能是造成相应的 SCOD 下降的主要原因.从发酵初期的 0~100h 内 VFAs 的累计产量来看,与 SCOD 不同,同种碱调节下氨吹脱体系的产率明显高于未吹脱体系,这说明氨吹脱作用在一定程度上促进了溶解性有机物的酸化,使得 VFAs 量即使有部分损耗也维持了一个稳定的产量.在发酵后期,未吹脱系统中的 VFAs 存在明显下降,这种现象同样出现在 Zhang 等^[3,18]的研究中,原因可能是产生的 VFAs 被系统中存在的酸消耗菌如,产氢菌.产甲烷菌等消耗了.

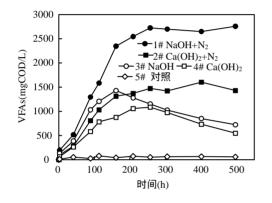


图 3 碱种类和氨吹脱作用对 VFAs 产出的影响 Fig.3 The effect of alkali types and ammonia stripping on VFAs production

2.3 碱种类与氨吹脱作用对蛋白质和碳水化合物溶出的影响

蛋白质和碳水化合物是污泥细胞的主要组成成分,也是发酵产酸的主要底物.蛋白质是较难水解酸化的有机物,相对而言碳水化合物能够较易被产酸菌利用^[19].图 4 中,蛋白质的溶出量明显高于碳水化合物,分别占总 SCOD 的 30%~50%,5%~10%,这与污泥的组成比例相当,在剩余活性污泥中蛋白质占 40%,碳水化合物占 10%(质量分数)^[20].图 4a 中,NaOH 调节体系中蛋白质的溶出量大于 Ca(OH)₂体系,而氨吹脱作用在前 200h 内的影响不大,后期却呈现了不同的规律.在发酵200h 后的 NaOH 体系中,蛋白质在氨吹脱体系的产量高于氨未吹脱体系的产量,这与 SCOD 的趋势相同,而在 Ca(OH)₂体系中,氨未吹脱体系的蛋

白质量高于氨吹脱体系的量.原因可能是由于氨 吹脱的体系内 VFAs 生成量较大,致使体系 pH 值变化幅度较大,如图 5 所示, $Ca(OH)_2+N_2$ 体系中 pH 值的变化量明显高于仅 $Ca(OH)_2$ 体系.为维持 $Ca(OH)_2+N_2$ 的体系的 pH 值稳定在 10,需要 投加更大量的 $Ca(OH)_2$,因此蛋白质和 Ca^{2+} 的沉淀量也就加大^[21].

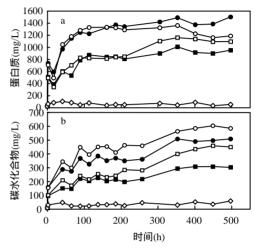


图 4 碱种类与氨吹脱作用对蛋白质和碳水化合物溶出的影响

Fig.4 The effect of alkali types and ammonia stripping on protein and carbohydrate production

◆ 1# NaOH+N₂ - 2# Ca(OH)₂+N₂ - 3# NaOH - 4# Ca(OH)₂ - 5# 対照

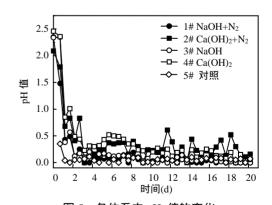


图 5 各体系中 pH 值的变化 5 The pH variation in different systems

图 4b 中溶解性碳水化合物的含量在 NaOH 调节的体系大于 $Ca(OH)_2$ 调节体系,但 2 种碱试剂调节下氨吹脱体系的含量都较对应的未吹脱

体系小,这与 SCOD 的规律正好相反,对应图 3 中 VFAs 量的增加,这说明氨吹脱体系中的碳水化合物被较大部分的用于发酵产酸.相对蛋白质和碳水化合物这 2 种底物在发酵产酸过程中的变化,可以得出氨吹脱作用较大程度上强化了产酸微生物对碳水化合物的利用,而对于蛋白质的利用程度影响不大.

2.4 碱种类与氨吹脱作用对氨氮含量的影响

氨氮的溶出主要是由蛋白质的水解酸化得到 $^{[22]}$,伴随着蛋白质水解酸化程度的加大,氨氮的含量也相应增加.在碱性条件下,体系中的 NH_4^+/NH_3 的平衡(如式(1))会向左移动,溶解态的 NH_4^+ 会以 NH_3 的形式释放出体系,降低溶解性 NH_4^+ 的含量.

$$NH_3+H_2O \rightarrow NH_4^++OH^-$$
 (1)

图 6 中 2 种碱调节下的氨吹脱体系内 $\mathrm{NH_4}^+$ 含量明显均低于未吹脱体系,含量在 $250\mathrm{mg/L}$ 以下.在未吹脱体系中, NaOH 调节的体系 3#中的含量(平均含量 $340\mathrm{mg/L}$)仍高于 $\mathrm{Ca(OH)_2}$ 调节体系 4#(平均含量 $270\mathrm{mg/L}$).而氨吹脱条件下,2 种碱调节下的体系(1#,2#)中氨氮的含量相近(平均含量 $200\mathrm{mg/L}$),所以碱种类对氨的吹脱没有影响.

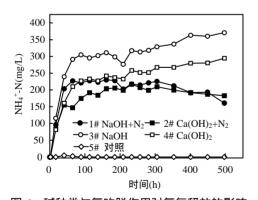


图 6 碱种类与氨吹脱作用对氨氮释放的影响

Fig.6 The effect of alkali types and ammonia stripping on $\mathrm{NH_4}^+$ release

在污泥碱性发酵体系中过高的氨氮含量可能会对产酸不利.一方面较高的氨氮含量可能抑制溶解性蛋白质的进一步水解,产生产物抑制作用;另一方面,据报道较高的氨氮含量会对产酸菌产生毒性抑制作用^[23],阻止产酸菌对溶解性有机

物的利用,从而减小 VFAs 的产量.在氨吹脱体系中,虽然氨氮的含量得到了控制,但蛋白质的含量在 NaOH 体系中依旧高于未吹脱体系(图 4a),所以蛋白质的水解酸化程度没有受到大的影响.但是从图 4b 碳水化合物酸化程度的明显加大和图2中VFAs含量的上升,可以得出氨氮浓度的降低促进了 VFAs 的积累,并且主要是促进了产酸菌对干溶解性碳水化合物的利用.

2.5 碱种类与氨吹脱作用对 PO43 的影响

图 7 中碱种类对于 PO_4^{3-} 的影响较大, $Ca(OH)_2$ 调节的体系中 PO_4^{3-} 的含量明显较低 (<40mg/L),而 NaOH 调节下的体系磷含量在 80mg/L 以上. PO_4^{3-} 含量的降低主要是由于其与 Ca^{2+} 形成了 $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3OH$ 等沉淀,而从 溶液中转移了出去 $^{[10]}$.在 $Ca(OH)_2$ 调节的体系中, 吹脱体系中的磷含量反比未吹脱的小,这与蛋白质的变化规律是一致的,原因也主要归结于较高含量的 Ca^{2+} .

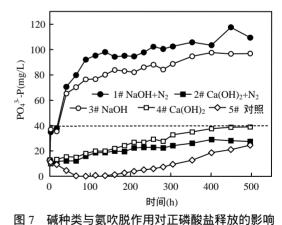


Fig.7 The effect of alkali types and ammonia stripping on PO_4^{3-} release

3 结论

3.1 碱种类直接影响着污泥的水解酸化程度. NaOH 较 $Ca(OH)_2$ 更有利于污泥融胞和水解发酵, 各有机物和 VFAs 的含量均较大.

3.2 氨的吹脱能显著降低溶液中 NH₄⁺含量,进 而解除对产酸菌的抑制,使得溶出的碳水化合物 被产酸菌大量利用,提高了 VFAs 的产量.但氨吹

?1994-2014 China Académic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

脱作用对溶解性蛋白质水解酸化的影响不大. 3.3 NaOH 和氨吹脱的组合条件污泥水解酸化 程度最好.

参考文献:

- Dai X. High-solids anaerobic digestion of sewage sludge in China [C]//Launching ceremony of IWA China anaerobic digestion committee and Sino-Dutch AD workshop, Harbin chapter, 2010.
- [2] 马培舜,王海玲,成丽华.昆明城市污水处理现状及发展 [J]. 中国给水排水,2003,19(4):19-22.
- [3] Yuan H Y, Chen Y G, Zhang H X, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions [J]. Environmental Science and Technology, 2006,40(6):2025-2029.
- [4] 肖本益,刘俊新.污水处理系统剩余污泥碱处理融胞效果研究[J]. 环境科学, 2006,27(2):319-323.
- [5] Li H, Jin Y Y, Mahar R B, et al. Effects and model of alkaline waste activated sludge treatment [J]. Bioresource Technology, 2008,99(11):5140-5144.
- [6] Li H S, Wen Y, Cao A S, et al. The influence of additives (Ca²⁺, Al³⁺, and Fe³⁺) on the interaction energy and loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge and their flocculation mechanisms [J]. Bioresource Technology, 2012.114:188-194.
- [7] Higgins M J, Novak J T. The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludge: laboratory results [J]. Water Environment Research, 1997,68(2):215-224.
- [8] F L Y, Chen Y G, Zheng X. Enhancement of waste activated sludge protein conversion and volatile fatty acids accumulation during waste activated sludge anaerobic fermentation by carbohydrate substrate addition: the effect of pH [J]. Environmental Science and Technology, 2009,43(12):4373-4380.
- [9] Liao P H, Chen A, Lo K V. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping [J]. Bioresource Technology, 1995,54(1):17-20.
- [10] Barat R, Montoya T, Seco A, et al. Modelling biological and chemically induced precipitation of calcium phosphate in enhanced biological phosphorus removal systems [J]. Water Research, 2011,45(12):3744-3752.
- [11] Zhang C, Chen Y G. Simultaneous nitrogen and phosphorus recovery from sludge-fermentation liquid mixture and application of the fermentation liquid to enhance municipal wastewater biological nutrient removal [J]. Environmental Science and Technology, 2009,43(16):6164-6170.
- [12] APHA. Standard methods for the examination of water and

- wastewater [M]. 20th ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association, 1998.
- [13] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. Journal of Biological Chemistry, 1951,193:165-175.
- [14] Herbert D, Philipps P J R E Strange [J]. Methods Enzymol, 1971,5(B):265-277.
- [15] Miron Y, Zeeman G, Jules B, 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 system [J]. Water Research, 2000,34(5):1705-1713.
- [16] Yuan Q, Sparling R, Oleszkiewicz J A. Waste activated sludge fermentation: Effect of solids retention time and biomass concentration [J]. Water Research, 2009,43(20):5180-5186.
- [17] 李洋洋,金宜英,李 欢,等.碱热联合破解污泥效果及动力学研究 [J]. 中国环境科学, 2010,30(9):1230-1234.
- [18] Zhang P, Chen Y G, Zhou Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH [J]. Water Research, 2009,43(15):3735-3742.
- [19] Bougrier C, Delgenes J P, Carrere H. Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Biochemical Engineering Journal, 2007,34(1):20-27.
- [20] Tanaka S, Kobayashi T, Kamiyama K, et al. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Water Science Technology, 1997,35(8): 209-215.
- [21] Su G Q, Huo M X, Yuan Z G, et al. Hydrolysis, acidification and dewaterability of waste activated sludge under alkaline conditions: Combined effects of NaOH and Ca(OH)₂ [J]. Bioresource Technology, 2013,136:237–243.
- [22] Kayhanian M. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions [J]. Environmental Technology, 1999,20(4):355-365.
- [23] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4044-4064.

作者简介:李晓玲(1986-),女,青海西宁人,哈尔滨工业大学市政环境工程学院博士研究生,主要从事污泥厌氧消化及资源化研究.发表论文3篇.