

pH 对剩余污泥发酵耦合反硝化系统性能的影响

王博¹, 霍明昕², 王淑莹¹, 袁泉¹, 李永波¹, 彭永臻¹

1. 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;
2. 东北师范大学 城市与环境科学学院, 吉林 长春, 130024)

摘要: 采用批次试验, 在(30±1) 的条件下, 投加 NO₂⁻-N 研究不同 pH(5, 7, 9 及不控制 pH)对于剩余污泥发酵耦合反硝化系统污泥溶解、基质释放、污泥减量及反硝化的影响, 以寻求系统高效运行的较佳 pH。试验结果表明: pH 为 5 的条件下, 污泥溶解产生的多糖经反硝化利用后的剩余量远远高于其他条件下的剩余量, 最大值出现在第 18 天, 为 648.9 mg/L, 而 pH 为 5 和 9 时蛋白质浓度较高, 最大值出现在第 15 天 pH 为 9 时, 为 701.5 mg/L; 在整个试验期间, PO₄³⁻-P 浓度在 pH=5 时最大, 而 NH₄⁺-N 最高浓度却出现在 pH=9 时; 系统在不同 pH 条件下均出现一定的污泥减量。此外, 根据 NO₂⁻-N 浓度的变化情况, 可得出反硝化性能的优劣排序为 pH=9, pH=7, pH 不调, pH=5。综上可知, 剩余污泥发酵耦合反硝化系统较佳的 pH 为 9。

关键词: pH; 剩余污泥发酵; 反硝化; 基质释放; 污泥减量

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2014)05-1746-05

Effect of pH on performance of waste activated sludge fermentation coupling with denitrification

WANG Bo¹, HUO Mingxin², WANG Shuying¹, YUAN Quan¹, LI Yongbo¹, PENG Yongzhen¹

1. 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;
2. School of Urban and Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: The effects of different pH (5, 7, 9, unregulated) on performance of waste activated sludge (WAS) coupling with denitrification were investigated to study sludge dissolution, substances release, sludge reduction and denitrification performance. In the batch experiment controlling temperature at (30±1) , NO₂⁻-N was added into the system. The results indicate that when pH=5, the concentrations of carbohydrate is much higher than that at other pH values and the highest occurs at the 18th day, and it is 648.9 mg/L; when pH=5 and 9, the concentration of protein is higher, and the highest occurred when pH=9 at the 15th day, and it is 701.5 mg/L; when pH=5, PO₄³⁻-P concentration is always higher than that at pH 9, however, NH₄⁺-N concentration is higher at pH=9. The system at different pH all performed sludge reduction. In addition, the order of denitrification performance (from good to bad) is pH=9, pH=7, pH unregulated and pH=5 according to NO₂⁻-N accumulation. In general, the optimal pH of waste activated sludge fermentation coupling with denitrification is 9.

Key words: pH; waste activated sludge; denitrification; substances release; sludge reduction

收稿日期: 2013-05-11; 修回日期: 2013-07-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51178007); 北京工业大学第 11 届研究生科技基金委托项目(yjk-2012-8155)

通信作者: 彭永臻(1949-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 从事污水生物脱氮除磷及其过程控制的研究; 电话: 010-67392627; E-mail: pyz@bjut.edu.cn

随着城市生活污水量的增加,由此所产生的污泥量也越来越多^[1-2],污水厂剩余污泥的处理处置正日益成为环境领域关注的热点。利用水解酸化细菌破坏污泥细胞物质,这样不仅可以实现剩余污泥发酵产酸,使得产生的二次基质用来补充生物脱氮除磷所必需的碳源^[3],而且还可以实现污泥的减量。国内外对污泥内碳源开发技术进行了较深入研究,同时开发了相应的利用方法和工艺,但这些技术存在2个问题:(1)污泥发酵后泥水分离困难,使得产生的VFA(挥发性脂肪酸)很难被提取出来^[4];(2)在完全厌氧的反应器中很难避免产甲烷反应产生,因此,发酵产物很可能被产甲烷菌大量消耗^[5]。而污泥发酵耦合反硝化技术针对上述问题有如下优点:无需对发酵液与污泥进行分离,发酵产物产生后随即被周围的反硝化菌利用,这样不仅减少了泥水分离步骤,而且增加了发酵反应推动力;由于 NO_x^- -N的存在,避免了产甲烷反应的发生,防止了发酵产物被产甲烷菌消耗。可见,剩余污泥发酵耦合反硝化技术既可以很好地解决污水处理碳源缺乏的问题,还可以实现污泥发酵产物简捷利用,进一步促进污泥减量。pH是影响污泥发酵的重要因素之一。许多研究者发现剩余污泥经过碱性处理后,其水解产酸速率得到有效提高^[3-4],也有人认为污泥在酸性和碱性环境发酵效果均比中性环境好,水解酸化效率高^[6]。对于反硝化反应,许多研究者发现适宜的pH范围大都为中性或偏碱性,在7.5~8.5且当pH偏离这一范围时,反硝化效率逐渐降低^[7]。考虑到满足良好的污泥发酵与反硝化要求,本文作者对比研究了不同pH(5,7,9及pH不调)对剩余污泥发酵耦合反硝化系统的污泥溶解、基质释放、污泥减量及反硝化的影响,借以寻求最适宜的pH范围。

1 材料与方法

1.1 剩余污泥

试验用剩余污泥取自以生活污水为处理对象的中试SBR反应器(序批式反应器),污泥初始性质如表1所示。剩余污泥在使用前用自来水淘洗3次后配成悬浮固体(SS)质量浓度约为10 g/L的泥水混合液。

1.2 试验装置和方法

剩余污泥发酵耦合反硝化以4个有效容积为1.5 L的密闭式玻璃瓶为反应器(装置如图1所示),控制温度为 $(30\pm 1)^\circ\text{C}$,每个反应器一次性投加剩余污泥1.5 L,用磁力搅拌器进行搅拌,维持转速为800 r/min,控制1号、2号、3号反应器内pH分别为5.0,7.0和

9.0,4号反应器不调pH,作为对照,反应进行18 d。每天定时从4个反应器中取泥水混合液15 mL,用0.45 μm 的水系滤膜过滤,并保留滤液进行测定,定时一次性投加100 g(N)/L的 NaNO_2 溶液15 mL。每隔12 h,用3 mol/L的HCl或2 mol/L的NaOH溶液调节pH。

表1 pH=7.6时试验用剩余污泥各组分含量(质量分数)

pH=7.6			
TSS	VSS	SCOD	TCOD
9 222	8 312	138.0	12 130
PO_4^{3-} -P	NH_4^+ -N	总多糖	总蛋白质
14.2	17.2	2 079.8	3 718.0

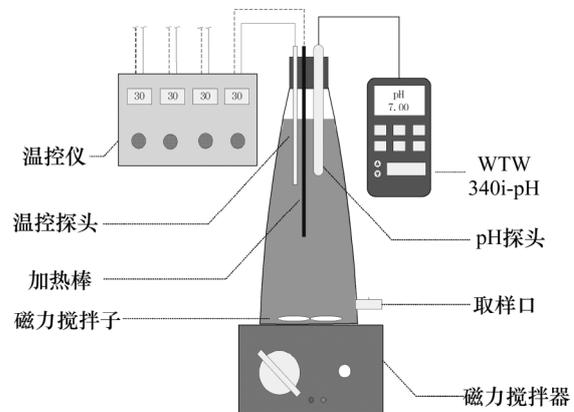


图1 试验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.3 分析方法

SS和VSS采用称重法测定; NH_4^+ -N, NO_2^- -N和 PO_4^{3-} -P等指标采用LACHAT QuikChem8500 Series2流动注射仪测定;COD采用连华科技5B-1型COD快速测定仪测定;溶解性蛋白质采用lowry-Folin法测定;多糖采用蒽酮比色法测定。pH采用WTW 340i-pH仪监测。

2 结果与讨论

2.1 pH对多糖、蛋白质产生的影响

不同pH条件下多糖质量浓度的变化情况如图2所示。由图2可见:在不同pH条件下,随着反应时间的增加,多糖质量浓度(ρ_1)的变化呈现出不同的变化规律;当pH为5时, ρ_1 均比其他条件下高且随反应时间不断增加,在第18天, ρ_1 达到最大值,为648.9 mg/L;当pH为7和9时, ρ_1 整体上呈现出先增加、到第12天后又下降的趋势;在pH不调的条件下, ρ_1

表现为波动趋势,而这也恰恰反映出 pH 对多糖的产生具有一定的影响。

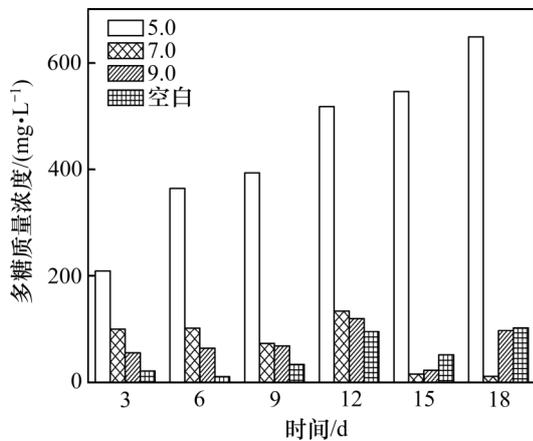


图 2 不同 pH 条件下多糖质量浓度的变化情况

Fig. 2 Variation of carbohydrate mass concentrations at different pH values

不同 pH 时蛋白质质量浓度的变化情况如图 3 所示。由图 3 可见:在不同 pH 条件下,随着反应时间的增加,蛋白质浓度(ρ_2)也呈现出不同的变化规律:当 pH 为 5 时, ρ_2 随反应时间不断增加;与此相反,当 pH 为 7 时, ρ_2 却呈现出下降的趋势;而 pH 为 9 与 pH 不调的条件下, ρ_2 呈现出波动的变化。

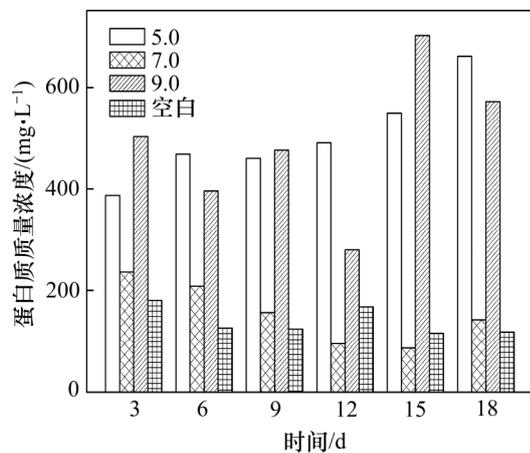


图 3 不同 pH 时蛋白质质量浓度的变化情况

Fig. 3 Variation of protein mass concentrations at different pH values

由图 2 和图 3 可见 pH 对污泥中多糖与蛋白质的溶出具有重要影响,糖类和蛋白质均是胞外聚合物(EPS)的主要成分^[8],EPS 组分多数带有负电荷,因此,pH 对 EPS 有一定影响,从而会影响水解酸化过程中的糖类和蛋白质质量浓度,碱性 pH 更容易引起 EPS 中酸性基团的分解,使带负电荷的 EPS 分子之间排斥性增强,从而使溶解性糖类和蛋白质质量浓度增大^[9]。

李杨等^[2]研究也表明:在碱性条件下,蛋白质与多糖的溶出量要多于酸性和不调 pH 的,而且随发酵时间逐渐增加,然而,本研究所观察到的现象却有所不同:pH 为 5 的条件下,溶出的多糖与蛋白质浓度最高,但这并不能说明 pH=5 的条件更有利于污泥溶解,而是因为系统中有反硝化过程存在,反硝化利用污泥水解酸化产生的短链脂肪酸为碳源,从而强化系统内蛋白质和多糖的水解,提高污泥溶解与水解酸化的推动力,进一步促进污泥发酵进程,由此可见,污泥的解体与反硝化效果是紧密相关的。由图 7 可见:在 pH 为 7, 9 与 pH 不调的条件下, NO_2^- -N 在前期并没有出现积累;而当 pH 为 5 时, NO_2^- -N 质量浓度整体上在不断增加,由此可以推断,污泥发酵耦合反硝化系统中,反硝化在酸性条件下受到抑制,而这也直接导致污泥溶解产物蛋白质与多糖的积累。

2.2 不同 pH 时污泥减量性能

不同 pH 时污泥减量情况如图 4 所示。由图 4 可见:不同 pH 下的各系统均表现出良好的污泥减量,pH 为 5, 7, 9 与 pH 不调的系统中挥发性悬浮固体(VSS)的质量浓度分别降低 38.7%, 72.2%, 66.3%和 76.2%,表明碱性及中性条件比酸性条件更有利于各系统的污泥减量,同时 NO_2^- -N 对剩余污泥发酵及减量过程的促进作用大于其抑制作用。Tang 等^[10]研究发现纯厌氧污泥发酵 VSS 减量为 47.6%,而投加 NO_3^- -N 的污泥发酵耦合反硝化系统 VSS 减量为 74.7%;李永波等^[11]在考察 NO_x^- -N 对初沉污泥厌氧发酵耦合反硝化性能的影响中发现, NO_3^- -N 系统 VSS 减量为 67.9%,而 NO_2^- -N 系统 VSS 减量为 61.1%。理论上 NO_2^- -N 的加入对污泥发酵及减量性能具有双重影响:一方面, NO_2^- -N 的加入会提升系统中氧化还原电位,

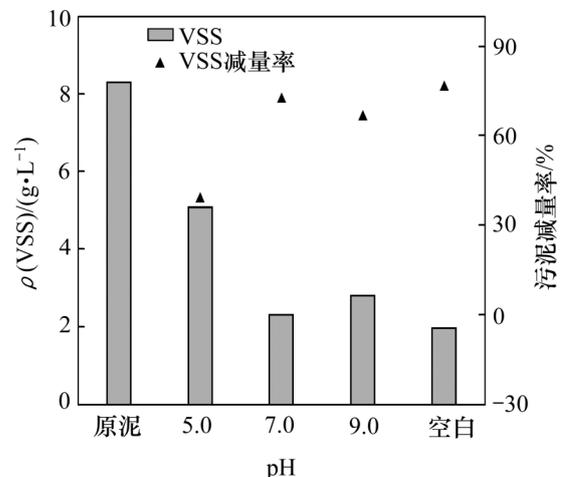


图 4 不同 pH 时污泥减量情况

Fig. 4 Sludge reduction at different pH values

抑制水解发酵菌群的活性, 从而降低系统污泥减量能力; 另一方面, 剩余污泥发酵耦合反硝化系统中反硝化菌比产甲烷菌更易利用短链脂肪酸等发酵产物中的碳源^[12], 从而促使该系统快速解除底物反馈抑制并增加生化反应推动力, 促进污泥水解发酵进程, 提升系统污泥减量能力。

2.3 pH 对 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 释放的影响

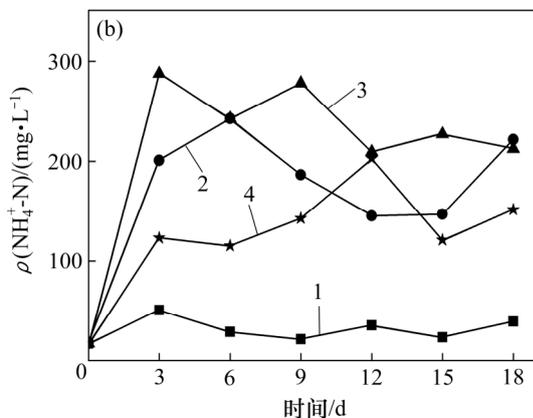
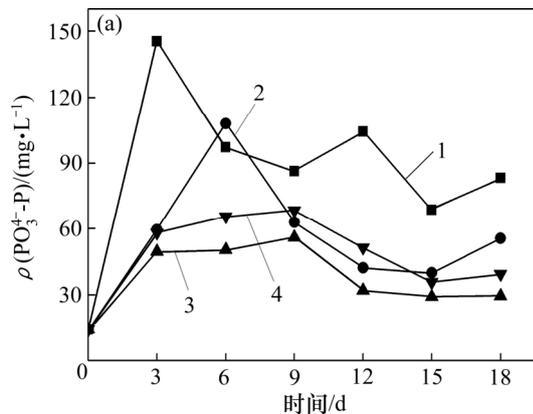
污泥水解酸化过程中不仅有蛋白质、多糖等有机物质溶出, 同时也伴随着 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 的释放。唐玮等^[13]在剩余污泥发酵同步反硝化系统污泥减量及反硝化性能的研究中发现 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 在周期中出现初期上升, 中期间歇性下降的趋势, 这与本研究观察到的现象相同。如图 5 所示为不同 pH 下的 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 释放情况。由图 5 可见: 随着反应时间的增加, 不同 pH 下 PO_4^{3-} -P 质量浓度($\rho(PO_4^{3-}$ -P)) 均呈现出先上升后下降的趋势, 但出现下降的转折点却不尽相同, 根据时间先后分别为 pH=5, pH=7, pH 不调和 pH=9, 而且从总体上分析, 不同 pH 下 PO_4^{3-} -P 的释放量基本遵循着酸性 > 中性 > 碱性的规律, 这与

纯厌氧发酵的规律相同^[14]。另外, pH 为 9 时, 反应末期 $\rho(PO_4^{3-}$ -P) 比初期低很多。 NH_4^+ -N 质量浓度 ($\rho(NH_4^+$ -N)) 随反应时间的变化与 $\rho(PO_4^{3-}$ -P) 大致相似, 然而, 不同 pH 下 NH_4^+ -N 的释放规律却与 PO_4^{3-} -P 释放规律相反, 为碱性 > 中性 > 酸性, 这与纯厌氧发酵的规律不同^[16]。

根据 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 的释放量变化, 分析其中的原因是: 碱性环境污泥溶解效果比中性和酸性好, 这也就导致了产生的蛋白质和多糖含量较高, 而进一步的水解酸化, 使得产生的 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 释放量也比较高, 然而, 由于 PO_4^{3-} , NH_4^+ 以及污泥溶解释放出的 Mg^{2+} 在系统中结合生成磷酸铵镁, 使得 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 质量浓度又有下降, 碱性环境更易于沉淀的生成, 所以, $\rho(PO_4^{3-}$ -P) 在碱性环境下最低。但是, PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 在不同 pH 下释放规律截然相反的原因还需进一步研究。

2.4 不同 pH 时反硝化效果

不同 pH 时电子受体 NO_2^- -N 质量浓度的变化如图 6 所示。从图 6 可见: 除 pH 为 5 的条件时整个反应过程 NO_2^- -N 一直处于积累状态外, 其他条件均为直到后期才出现 NO_2^- -N 的积累。这表明反硝化作用受到 pH 的抑制, 致使效果不好。而 pH 为 7 与 9 的条件下, NO_2^- -N 直到末期才出现积累, 这表明剩余污泥中的反硝化菌初期便适应中性、碱性条件, 无需驯化就可以达到较高的反硝化效果。结合图 2, 图 3 和图 6, 污泥溶解释放的蛋白质与多糖在 pH 为 7 和 9 时通过反硝化被间接利用, 而 pH 为 5 时, 二者却出现了大量的积累, 可得出反硝化性能影响着蛋白质与多糖的积累。 NO_2^- -N 反硝化总量与反硝化脱氮率如图 7 所示。由图 7 可见: pH 为 9 时, NO_2^- -N 反硝化总量最

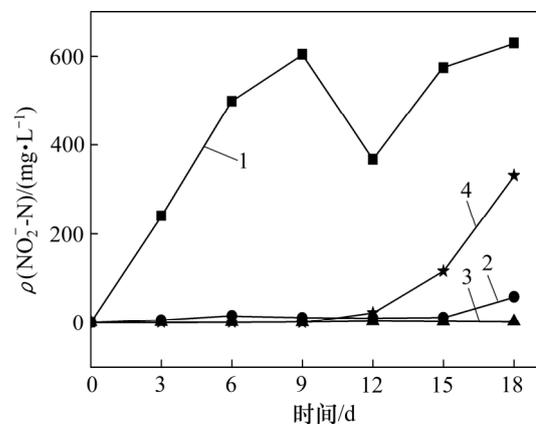


(a) PO_4^{3-} -P; (b) NH_4^+ -N

1—5.0; 2—7.0; 3—9.0; 4—空白

图 5 不同 pH 时的 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 释放情况

Fig. 5 PO_4^{3-} -P and NH_4^+ -N release at different pH values



1—5.0; 2—7.0; 3—9.0; 4—空白

图 6 不同 pH 时电子受体 NO_2^- -N 质量浓度的变化

Fig. 6 Variation NO_2^- -N mass concentrations at different pH values

高,为 1 798.1 mg/L,而 pH 为 5 时, NO_2^- -N 反硝化总量最低,为 1 170.7 mg/L。由此看出酸性环境对于反硝化确实存在抑制作用。然而,当 pH 为 5 时,比反硝化脱氮率却比其他条件下要高,即此条件下污泥发酵产物利用率是最高的。

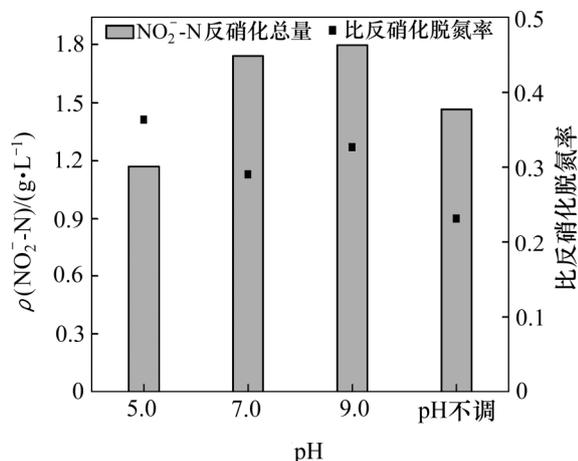


图 7 NO_2^- -N 反硝化总量与比反硝化脱氮率

Fig. 7 NO_2^- -N consumed and special denitrification nitrogen removal

3 结论

(1) 当 pH 为 7 和 9 时,污泥溶解与反硝化效果均较好。而当 pH 为 5 时,多糖与蛋白质出现大量积累,原因是反硝化受到 pH 的抑制。

(2) 不同 pH 条件下,VSS 质量浓度均出现不同程度的降低,且 pH 为 7 和 9 时污泥减量率较高,说明中性与碱性条件更有利于污泥溶解。

(3) 不同 pH 条件下, PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 的质量浓度均呈现前期增长,后期稳步下降的趋势,pH=5 和 pH=9 时二者释放量却表现为完全相反的规律。

(4) 从污泥溶解,污泥减量和反硝化性能等方面综合分析,pH 为 9 的条件下,即处于碱性环境时,剩余污泥发酵耦合反硝化系统发酵与反硝化性能较好。

参考文献:

[1] 苑宏英, 员建, 徐娟, 等. 碱性 pH 条件下增强剩余污泥厌氧产酸的研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(9): 26-29.
YUAN Hongying, YUAN Jian, XU Juan, et al. Study on enhanced anaerobic acidogenesis of excess sludge at alkaline pH[J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(9): 26-29.

[2] 李杨, 段小睿, 苑宏英, 等. pH 对剩余污泥厌氧酸化的影响[J]. 中国给水排水, 2010, 26(17): 8-11.
LI Yang, DUAN Xiaorui, YUAN Hongying, et al. Effect of pH on anaerobic acidogenesis of excess sludge[J]. China Water &

Wastewater, 2010, 26(17): 8-11.

[3] ZHANG Peng, CHEN Yinguang, ZHOU Qi. Effects of pH on the waste activated sludge hydrolysis and acidification under mesophilic and thermophilic conditions[C]// 2009 International Conference on Energy and Environment Technology. Guilin, China: IEEE Computer Society, 2009: 306-309.

[4] Moser-Engeler R, Kuhni M, Bernhard C. Fermentation of raw sludge on an industrial scale and applications for elutriating its dissolved products and non-sedimentable solids[J]. Water Reseach, 1999, 33(16): 3503-3511.

[5] CHEN Yinguang, JIANG Su, YUAN Hongying. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs[J]. Water Research, 2007, 41(3): 683-689.

[6] Cokgor E U, Oktay S, Tas D O. Influence of pH and temperature on soluble substrate generation with primary sludge fermentation[J]. Bioresource Technology, 2008, 100(1): 380-386.

[7] 杨莎莎, 宋英豪, 赵宗升, 等. pH 和碳氮比对亚硝酸盐反硝化影响的研究[J]. 环境工程学报, 2007, 12(1): 15-19.
YANG Shasha, SONG Yinghao, ZHAO Zongsheng, et al. Study on influences on pH values and C/N ratio on denitrification via nitrite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 12(1): 15-19.

[8] Liu H, Fang H. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 95(3): 249-256.

[9] Liao B Q, Allen D G, Droppo I G. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability[J]. Water Research, 2001, 35(2): 339-350.

[10] TANG W, PENG Y Z, ZHANG L C. Fermentation properties of waste activated sludge in an enriched NO_3^- -N system[J]. Advanced Materials Research, 2011, 281: 96-100.

[11] 李永波, 王淑莹, 袁泉, 等. NO_x^- -N 对初沉污泥厌氧发酵及反硝化性能的影响[J]. 化工学报, 2013(4): 1431-1437.
LI Yongbo, WANG Shuying, YUAN Quan, et al. The effect of NO_x^- -N on primary sludge fermentation and denitrification[J]. CIESC Journal, 2013(4): 1431-1437.

[12] 韩晓宇. 污泥脱水液短程硝化与污泥内碳源反硝化脱氮[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 2008: 14-16.
HAN Xiaoyu. Nitrogen removal from sludge dewatering water by nitrification and sludge fermentation denitrification[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology. School of Municipal and Environmental Engineering, 2008: 14-16.

[13] 唐玮, 彭永臻, 霍明昕, 等. 剩余污泥发酵同步反硝化系统污泥减量及反硝化性能[J]. 化工学报, 2012, 63(4): 1258-1263.
TANG Wei, PENG Yongzhen, HUO Mingxin, et al. Sludge reduction and denitrification capacity of waste activated sludge anoxic fermentation and denitrification system[J]. CIESC Journal, 2012, 63(4): 1258-1263.

[14] Gao Y, Zhang J, Peng Y, et al. The characteristics of activated sludge hydrolysis and acidification products at different pH[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2011, 37(1): 139-145.

(编辑 邓履翔)