

# 酸性/碱性启动模式下 SRT对剩余污泥水解酸化影响

朱凤霞<sup>1,2,3</sup>, 李平<sup>1,2,3\*</sup>, 冯涛<sup>1,2,3</sup>, 于可可<sup>1,2,3</sup>, 王苏女<sup>1,2,3</sup>, 吴锦华<sup>1,2,3</sup>

- (1. 华南理工大学环境与能源学院工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006;  
2. 华南理工大学污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室, 广东 广州 510006;  
3. 华南理工大学固体废物处理与资源化广东省环境保护重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘要:**以城市污水处理厂二沉池剩余污泥为研究对象, 采用完全混合式污泥处理反应器研究了酸/碱2种启动模式下SRT对污泥水解酸化特性的影响。结果表明, 采用酸性启动(pH=6.0)模式, 控制SRT为6d, 水解酸化液中SCOD、VFAs最高累积质量浓度分别可达6 235.8、1 683.5 mg/L, 较碱性启动模式(pH=10.0)分别提高了21.4%、37.5%, VFAs中乙酸累积量达到69.0%。2种启动模式下污泥水解酸化最佳SRT均为6d, 酸性启动(pH=6.0)模式较碱性模式更有利于城市剩余污泥水解酸化产物中的碳源的资源化利用。

**关键词:** 剩余污泥; 水解酸化; 启动模式; SRT

**中图分类号:** X703

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)07-0128-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.030

## Influences of SRT on hydrolytic acidification of excess sludge in acid/alkaline startup modes

ZHU Feng-xia<sup>1,2,3</sup>, LI Ping<sup>1,2,3\*</sup>, FENG Tao<sup>1,2,3</sup>, YU Ke-ke<sup>1,2,3</sup>, WANG Su-nv<sup>1,2,3</sup>, WU Jin-hua<sup>1,2,3</sup>

- (1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;  
2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecological Restoration of Guangdong Higher Education Institutes, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Environmental Protection Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Taking the excess sludge from the second settling pool in the municipal wastewater treatment plant as object, the effects of SRT on the characteristics of hydrolysis acidification of excess sludge by the acid and alkaline startup modes respectively in a continuous stirred tank reactor (CSTR). The results indicate that if SRT is controlled at 6 d, the accumulation of SCOD and VFAs can reach 6 235.8 mg·L<sup>-1</sup> and 1 683.5 mg·L<sup>-1</sup> respectively by using acid startup mode (pH=6.0), which are 21.4% and 37.5% higher respectively than that by using alkaline startup mode (pH=10.0). Meanwhile, the proportion of acetic acid accumulation in VFAs reaches 69% under the acid startup mode. The optimal SRT is 6 d for hydrolytic acidification efficiency under both startup modes. The treatment process under acid startup (pH=6.0) mode has more advantageous to the resource utilization of carbon sources in the hydrolysis acidification products of municipal excess sludge, compared with that under alkaline fermentation (pH=10) mode.

**Key words:** excess sludge; hydrolysis acidification; startup mode; SRT

随着人均用水量的不断升高,加之部分地下管网、湖泊渗漏,导致我国南方地区大部分城镇污水处理厂实际进水负荷远小于设计值,生活污水进水碳氮比普遍偏低,对后续生物处理系统造成困扰<sup>[1-3]</sup>。一般通过向低浓度有机废水中投加碳源,以实现出水的达标排放,这进一步增加了污水处理的成本。污水处理工艺中降低能耗和成本成为可持续发展的关键<sup>[4-5]</sup>。利用城市剩余污泥厌氧消化获得可再生

利用的有机碳源以强化生物脱氮除磷,可实现有机物再利用的同时达到污泥减量化和资源化的目标。

污泥厌氧消化是一个由多种微生物参与的复杂生物化学过程,反应器运行方式及操作条件的变化都会影响碳源的可利用程度。如在两相厌氧消化系统中,由于控制条件的改变会出现产酸过剩和产甲烷相的“酸化状态”<sup>[6]</sup>。以碳源再生利用为目标的剩余污泥水解酸化系统中,保持污泥产酸效应强于

收稿日期:2017-03-20

基金项目:广州市科技计划项目(2014Y2-00522);广州市产学研协同创新重大专项(201604020055)

作者简介:朱凤霞(1992-),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制,1102642296@qq.com;李平(1968-),男,博士,副教授,研究方向为环境生物技术,通讯联系人,pli@scut.edu.cn。

产甲烷效应是研究的重点。污泥停留时间(SRT)对水解酸化系统中微生物生长速率具有重要影响<sup>[7]</sup>,进而影响到挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)的累积浓度。同时SRT直接决定了生物反应器容积的大小,是影响污泥处理设备基建成本的因素之一。为此考察了反应器分别在酸性(pH 6.0)、碱性(pH 10.0)启动模式下,SRT对污泥水解酸化特性的影响,以得到可作为低C/N城市污水提标升级使用的补充碳源。

## 1 材料与方法

### 1.1 底泥来源及性质

实验所用污泥取自广州市某污水处理厂二沉池剩余污泥,取回的新鲜污泥经重力浓缩后撇除上清液于4°C冰箱保存备用,污泥性质如表1所示。

表1 污泥性质

指标	数值
pH	7.2
总化学需氧量TCOD/(mg·L <sup>-1</sup> )	12340
溶解性化学需氧量SCOD/(mg·L <sup>-1</sup> )	550
挥发性有机酸VFAs/(mg·L <sup>-1</sup> )	<10
悬浮性固体MLSS/(mg·L <sup>-1</sup> )	24900
挥发性悬浮固体VSS/(mg·L <sup>-1</sup> )	10800
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )	246.7
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P/(mg·L <sup>-1</sup> )	77.9

(上接第127页)

- [2] 刘慧杰,梁博,鞠猛,等.聚丙烯抗氧剂的作用机理及发展趋势[J].辽宁化工,2008,37(10):688-691.
- [3] 纪巍,张学佳,王鉴,等.亚磷酸酯类抗氧剂研究进展[J].塑料科技,2008,36(6):88-93.
- [4] 梁诚.国内外塑料抗氧剂生产现状与发展趋势[J].化工科技市场,2004,27(5):11-15.
- [5] Adams J H. Analysis of the novolatile oxidation products of polypropylene Thermal oxidation[J]. J Polym Sci Polymchem, 1970.8(7): 1077-1090.
- [6] Hoff A Jacobson. Thermal oxidation of polypropylene in the temperature range of 120~280°C[J]. Appl polym Sci, 1984, 29(3): 465-480.
- [7] 李文文.成型加工流场中黏弹性高分子熔体的流变响应分析[D].山东:青岛科技大学,2016.
- [8] 谭洪生,谢侃,刘文华,等.抗冲共聚聚丙烯的结晶与相形态[J].高分子学报,2006,(9):1106-1111.
- [9] 牛慧,陈旭,刘义,等.β-定向结晶聚丙烯均聚物树脂的形态、结构与性能[J].石油化工,2014,43(5):491-497.
- [10] 傅勇.β成核剂对聚丙烯抗冲击性能的影响[J].合成树脂及塑料,2015,(3):18-20,72.

### 1.2 实验装置及方法

污泥热碱预处理:取静置沉降后的剩余污泥,用5 mol/L NaOH调节pH为10,置于90°C恒温加热装置中热碱预处理2 h,并不断搅拌。

接种污泥的培养驯化:接种污泥取自某污水处理厂厌氧消化池,采用模拟废水进行连续培养。通过控制水力停留时间(HRT)使水解酸化菌成为污泥中的优势菌群。定期监测反应器出水pH、SCOD、VFAs,计算水解酸化率。待出水pH稳定在4.0左右,污泥具有良好的产酸特性,接种污泥驯化完成<sup>[7]</sup>。

### 1.3 反应器的启动驯化

污泥水解酸化装置采用有效容积为5 L的完全混合式(continuous stirred tank reactor, CSTR)有机玻璃反应器R0、R1,分别采用碱性启动、酸性启动方式。装置运行分为接种启动和序批式运行2个阶段。污泥接种启动阶段为8 d,向R0、R1中一次性泵入4.5 L预处理污泥,调节反应器内污泥质量浓度为20~30 g/L,分别向R0、R1中接种10%(体积分数)驯化成熟的水解酸化污泥。调节R0、R1初始pH分别为10.0、6.0。采用机械搅拌器控制转速为100 r/min,室温条件下密封进行水解酸化,该阶段不排泥。反应器启动阶段采用5 mol/L NaOH和5 mol/L HCl每24 h调节pH至初值。启动结束后根据污泥停留时间(SRT)每天定时排出一定体积的

- [11] 王晓.不同催化剂生产的聚丙烯粘弹性比较[J].洛阳大学学报,2003,18(2):31-35.
- [12] 陈建康,黄筑平,楚海建,等.单向应力条件下松弛时间率相关的非线性粘弹性本构模型[J].高分子学报,2003,(3):414-419.
- [13] 王初红,罗文波,赵荣国,等.应力对聚丙烯蠕变行为的时间-温度等效性的影响[J].湘潭大学自然科学学报,2006,28(4):31-34.
- [14] Hua L, Zhou M. Identification for polypropylene pipes by dynamic rheological analysis[J]. Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/polymeric Materials Science & Engineering, 2013, 29(9): 119-122.
- [15] Trinkle S, Walter P, Friedrich C. Van Gorp-Palmen Plot II -classification of long chain branched polymers by their topology[J]. Rheologica Acta, 2002, 41(1/2): 103-113.
- [16] Ferry J D. Viscoelastic properties of polymers[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980: 672.
- [17] 苑会林,唐键,马沛岚,等.无规共聚聚丙烯(PP-R)结晶与流变性能的研究[J].塑料,2004,33(2):62-64.
- [18] Liu Xiaoxia, Zheng Linping, Zhang Puyu. Influence of acylamino β-nucleating agent on crystallization behavior of polypropylene[J]. Modern Plastics Processing & Applications, 2006, 434(1/2): 310-313. ■

水解酸化污泥(如 *SRT* 设置为 12 d 时,排出污泥量为 420 mL),然后向反应器泵入相同体积的热碱预处理污泥,开始序批式方式运行(即进入污泥的碱性发酵阶段),控制 R0、R1 中 pH 均为(10.0±0.2)。反应器启动运行共历时 65 d,定期取样分析各相关指标。

### 1.4 分析方法

SCOD、MLSS、MLVSS、 $PO_4^{3-}-P$ 、 $NH_4^+-N$ 、TCOD 采用国家标准方法测定<sup>[8]</sup>;碳水化合物采用蒽酮硫酸法测定;蛋白质采用考马斯亮蓝法测定;pH 使用雷磁 pHs-3C 便携式 pH 计测定;VFAs 利用 Echrom A90 气相色谱进行测定,色谱柱为 DB-FFAP 毛细管柱,柱长为 30 m,操作条件:以高纯  $N_2$  为载气,流速为 20 mL/min,进样口温度为 200℃,采用分流模式进样,分流比为 5:1,检测器选用氢火焰离子化检测器(FID),温度为 250℃,每次进样 1 μL,各指标均经 3 次平行测定取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2 种启动模式下 *SRT* 对碳源溶出的影响

剩余污泥经过热碱预处理后的性质如表 2 所示。污泥水解发酵过程是一个由多种微生物相互协同、共同完成的复杂生物反应过程。不同 *SRT* 条件下水解酸化液中微生物的富集程度不同,进而对有机物的累积浓度产生影响<sup>[9-10]</sup>。2 种启动模式下水解酸化过程中溶解性有机物浓度随 *SRT* 变化曲线如图 1 所示。

表 2 预处理后污泥性质

指标	数值	指标	数值
SCOD/(mg·L <sup>-1</sup> )	5169	$NH_4^+-N$ /(mg·L <sup>-1</sup> )	541.0
VFAs/(mg·L <sup>-1</sup> )	30.0	$PO_4^{3-}-P$ /(mg·L <sup>-1</sup> )	89.9
多糖/(mg·L <sup>-1</sup> )	405.7	pH	9.8
蛋白质/(mg·L <sup>-1</sup> )	54.8	VSS/(mg·L <sup>-1</sup> )	18600

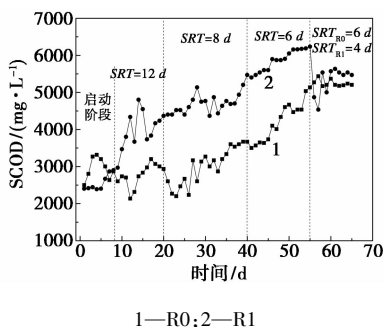


图 1 *SRT* 对 SCOD 的影响

由图 1 可以看出,启动阶段 R0 中 SCOD 质量浓

度随反应时间呈先上升后下降的趋势,R1 中 SCOD 质量浓度保持稳定上升。接种初期,R0 中碱性发酵环境抑制了甲烷菌的活性,使 SCOD 呈短暂的上升状态,随水解酸化反应的进行,酸化及产甲烷微生物活动逐渐增强,导致有机物质量浓度降低。污泥厌氧处理过程中水解酸化菌适宜的 pH 为 3.0~10.0,最适 pH 为 5.5~6.5<sup>[11]</sup>。启动阶段 R1 中 pH 为 6.0,水解酸化菌处于最佳活性状态,部分有机物通过水解酸化作用释放,SCOD 质量浓度保持稳定上升。启动结束后控制 *SRT* 为 12 d 时,R1 中 SCOD 由 2 900.0 mg/L 上升到 4 368.9 mg/L,增长幅度为 33.6%,R0 中 SCOD 增长幅度仅为 11.4%,说明 R1 的酸性启动方式更有利于污泥水解酸化过程有机物的溶出。当 *SRT* 缩短至 6 d 时,R1 中 SCOD 最高质量浓度可达 6 235.8 mg/L,较 R0 提升了 21.4%。进一步缩短 *SRT* 至 4 d 时,SCOD 由 6 235.8 mg/L 降低至 4 869.1 mg/L,这是由于此工况条件下水解酸化菌等微生物的流失导致水解效率降低。由此可知,采用酸性启动(pH=6.0)方式更有利于污泥中溶解性有机物的资源化利用。

### 2.2 2 种启动模式下 *SRT* 对污泥产酸特性的影响

污水的生物脱氮除磷系统中,以乙酸和丙酸为碳源能够有效强化 EBPR 的除磷效率<sup>[12-13]</sup>。不同 *SRT* 条件下污泥水解酸化液中 VFAs 的累积质量浓度及组成成分存在很大差异<sup>[13]</sup>。2 种启动模式下 *SRT* 对 VFAs 的累积质量浓度及乙酸质量分数的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,启动阶段 R0、R1 中 VFAs 累积质量浓度随反应时间无明显变化。当 *SRT* 为 12 d 时,R1 中 VFAs 累积质量浓度迅速升高至 1 005.0 mg/L,高于 R0 中 VFAs 累积质量浓度 616 mg/L,说明 R1 中水解酸化菌经历了酸性启动到碱性发酵的过渡环境,活性更强。将 *SRT* 由 12 d 逐步缩减至 6 d 时,R1 中 VFAs 最终累积质量浓度为 1 683.5 mg/L,较 R0 提升 37.5%。R1 中 *SRT* 缩短至 4 d 时,VFAs 质量浓度降低,最终稳定在 1 571 mg/L 左右。由图 2(b)可以看出,2 种启动模式下 R0、R1 水解酸化液中 VFAs 主要成分都为乙酸。启动阶段 R0 中乙酸质量分数可达 67.6%,R1 相对较低,为 59.6%。随着反应的进行,R0 最终稳定在 65%左右,R1 为 69.0%。当 *SRT* 缩短至 4 d 时,乙酸质量分数显著降低。说明 *SRT* 为 6 d 的工况条件更有利于乙酸的积累。Feng 等<sup>[14]</sup>研究了温

度和SRT对连续流污泥厌氧发酵的影响,结果表明,SRT分别为8、12 d和16 d时水解酸化液中乙酸质量分数均高于SRT为4 d时水解酸化液乙酸的质量分数。

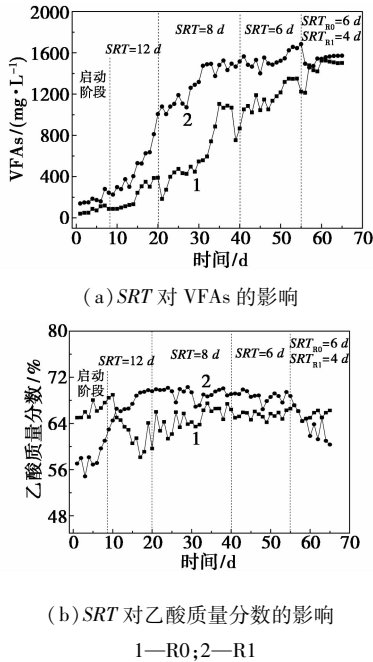


图2 SRT对VFAs质量浓度及乙酸质量分数的影响

### 2.3 2种启动模式下SRT对蛋白质和碳水化合物的影响

胞外聚合物(EPS)是污泥絮体的重要组成部分,约占污泥有机物总质量的50%~90%<sup>[15-16]</sup>。多糖和蛋白质是组成微生物细胞外聚合物(EPS)的主要成分,污泥水解发酵过程中水解酸化菌以菌体中的多糖类碳水化合物和溶解性蛋白质为主要基质进行产酸反应<sup>[17]</sup>。考察了2种启动模式下SRT对污泥中多糖和蛋白质溶出质量浓度的影响,结果如图3所示。

由图3可以看出,启动阶段R1中多糖、蛋白质的溶出质量浓度都明显高于R0。当SRT为12 d时,R1中多糖、蛋白质的溶出质量浓度增长幅度较大,分别为36.4%、41.7%,R0则无明显变化。逐步缩短SRT,R0中多糖、蛋白质增长幅度显著提高。当SRT为6 d时,R1中多糖、蛋白质最终累积质量浓度分别可达705.5、283.5 mg/L,分别高于R0 50、73 mg/L。将SRT缩短至4 d时,由于水解酸化菌等微生物的流失,蛋白质、多糖溶出质量浓度明显降低。说明酸性启动方式下污泥产酸底物更为充分,进一步促进了VFAs的积累。

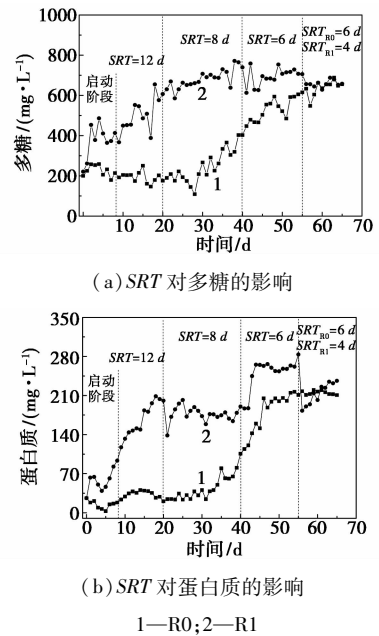


图3 SRT对多糖及蛋白质的影响

### 2.4 2种启动模式下SRT对氮磷溶出特性的影响

微生物细胞作为污泥的主要组成部分,水解酸化过程中随胞外聚合物的溶解而破裂。研究表明,污泥厌氧消化过程中约有60%~80%的磷会重新释放到水解酸化液中<sup>[18]</sup>。水解酸化液中的正磷酸盐主要来源于微生物细胞中脂质双分子层和聚磷酸盐颗粒的不断解体。同时随着含氮物质(蛋白质、氨基酸)等的水解氨化作用,大量的氨氮也释放到水解酸化液中。不同启动方式下氨氮和正磷酸盐质量浓度随SRT的变化如图4所示。

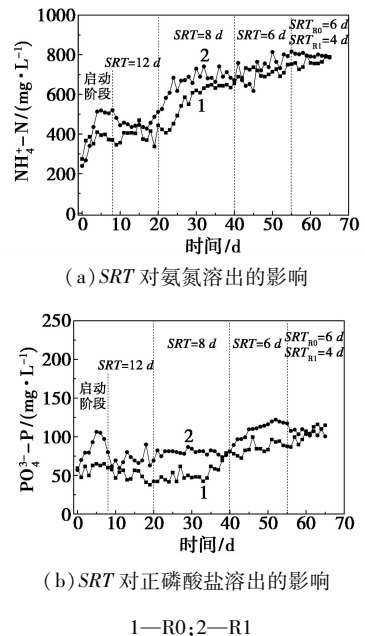


图4 SRT对氨氮及正磷酸盐溶出的影响

由图 4 可以看出,启动结束时 R1 中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  质量浓度分别为 519.8、110.0 mg/L,显著高于 R0。Muhammad 等的研究表明,污泥水解酸化过程中酸性 pH 条件下部分磷酸盐的溶解性较高,更易释磷,且水解酸化液中大部分 N 都以  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  形式存在<sup>[19-20]</sup>,因此启动阶段 R1 中污泥水解酸化液含有更高质量浓度的氨氮和正磷酸盐。逐步缩短 SRT,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  不断升高。反应结束时 R0、R1 中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  质量浓度分别为 789.4、789.1 mg/L,  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  质量浓度分别为 114.8、100.5 mg/L。为实现污泥水解酸化液中碳源的资源化利用,后续研究可考虑采用磷酸铵镁法将其去除。

### 3 结论

(1) 采用酸性启动 (pH=6.0) 方式更有利于污泥中有机物的溶出,水解酸化液中 SCOD、VFAs 的累积质量浓度均显著高于碱性启动模式。

(2) 在酸性启动模式下逐步缩短 SRT,水解酸化液中 SCOD、VFAs 质量浓度均随 SRT 的减小而逐渐升高。SRT 为 6 d 时,SCOD、VFAs 最高累积量可达 6 235.8、1 683.5 mg/L,较碱性启动模式分别提高了 21.4%、37.5%,VFAs 中乙酸累积质量分数达到 69.0%。

(3) 2 种模式下污泥水解酸化最佳 SRT 均为 6 d,酸性启动 (pH=6.0) 模式更有利于城市剩余污泥的碳源资源化利用。

### 参考文献

- [1] 温荣平,卢东昱,郭伟,等.低负荷城市污水厂的运行问题与对策[J].中国给水排水,2010,26(18):144-146.
- [2] 左金星,曹长春,崔赞璐,等.南方小城镇污水处理现状和发展探讨[J].水科学与工程,2011,(6):3-5.
- [3] 邵林广.南方城市污水处理厂实际运行水质远小于设计值的原因及其对策[J].给水排水,1999,25,(2):11-13.
- [4] Smith B R. Re-thinking wastewater landscapes: Combining innovative strategies to address tomorrow's urban wastewater treatment challenges[J]. Water Science & Technology, 2009, 60(6): 1465-1473.
- [5] 胡学斌,柴宏祥,韩万玉,等.低溶解氧控制状态下污泥减量系统除磷脱氮特性[J].土木建筑与环境工程,2009,31(5):112-116.

- [6] 任健,李军,王洪臣,等.SRT 对初沉污泥水解酸化影响的试验研究[J].中国给水排水,2009,25(5):15-19.
- [7] 陈兴春,郑颖,刘宏波,等.基于 pH 调控的城市污泥厌氧发酵产酸小试研究[J].环境科学学报,2015,35(4):1067-1073.
- [8] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第 4 版)[S].北京:中国环境科学出版社,2002:88-284.
- [9] Anderson G K, Yang G. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration[J]. Water Environ Research, 1992(64):53-59.
- [10] Huang X, Gui P, Qian Y. Effect of sludge retention time on microbial behavior in a submerged membrane bioreactor [J]. Process Biochemistry, 2001, (26): 1001-1006.
- [11] 贺延龄.废水厌氧生物处理[M].北京:中国轻工业出版社,1998:42-52.
- [12] Chen Y G, 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): 27-36.
- [13] Liu Yan, Chen Yinguang, Zhou Qi. Effect of initial pH control on enhanced biological phosphorus removal from wastewater containing acetic and propionic acids [J]. Chemosphere, 2007, (66): 123-129.
- [14] Feng Leiyu, Wang Hua, Chen Yinguang, et al. Effect of solids retention time and temperature on waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under alkaline conditions in continuous-flow reactors [J]. Bioresource Technology, 2009, (100): 44-49.
- [15] 孙弘,李清彪,王远鹏,等.预处理温度对剩余活性污泥生产挥发性脂肪酸的影响[J].现代化工,2008,28(2):424-427.
- [16] Urbainetal V. Biofloculation in activated sludge: An analytic approach[J]. Water Research, 1993, 27(5): 829-838.
- [17] Li X Y, Yang S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge[J]. Water Research, 2007, (41): 1022-1030.
- [18] Ju LK, Shah H K, Porteous J. Phosphorus release in aerobic sludge digestion [J]. Water Environment Research, 2005, 77(5): 553-559.
- [19] Muhammad A L, Chirag M M, Damien J B. Low pH anaerobic digestion of waste activated sludge for enhanced phosphorous release [J]. Water Research, 2015, (81): 288-293.
- [20] Chen Yinguang, Jiang Su, Yuan Hongying, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. Water Research, 2007, (41): 683-689. ■