

电刺激条件下初始 pH 值对剩余污泥厌氧消化效果的影响

陈莹,尹常凯,朱南文*,袁海平,楼紫阳 (上海交通大学环境科学与工程学院,上海 200240)

摘要: 在厌氧消化反应器中施加 0.6V 电压刺激,考察初始 pH 值(3,5,7,9,11)对剩余污泥厌氧消化效果的影响.结果表明,当初始 pH 值为 9、厌氧消化至 32d 时,污泥挥发性固体有机物去除率为 38.1%,甲烷产率为 224mLCH₄/g VS;同样的消化时间内,初始 pH 值为 7 的对照组,其挥发性固体有机物去除率为 32.2%,甲烷产率仅为 162mLCH₄/g VS.调节初始 pH 值可加速污泥水解酸化过程,其中 pH 值为 11 时,水解酸化效果最好,比其他 pH 值条件下产生更多的挥发性脂肪酸(VFAs).在产酸高峰期,初始 pH 值为 3、11 时,乙酸和丁酸是主要产物;初始 pH 值为 5、7、9 时,主要产物是乙酸和丙酸.调节初始 pH 值能加速氨氮的释放,且 pH 值为酸性(3,5)时的氨氮浓度高于碱性条件下(9,11)的浓度.

关键词: 电刺激; 初始 pH 值; 剩余污泥; 厌氧消化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)03-0833-07

Effect of initial pH on anaerobic digestion of waste activated sludge under direct electrical stimulation. CHEN Ying, YIN Chang-kai, ZHU Nan-wen*, YUAN Hai-ping, LOU Zi-yang (School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China). *China Environmental Science*, 2016,36(3): 833~839

Abstract: Batch tests were operated to investigate effects of initial pH (3,5,7,9,11) on anaerobic digestion of waste activated sludge under 0.6V direct electrical stimulation. Initial pH had a great influence on biogas production and VS removal efficiency. At the optimal initial pH of 9, maximum methane yield of 224mLCH₄/g VS and VS removal efficiency of 38.1% were achieved after 32days digestion. Initial pH could accelerate hydrolysis and acidification process of waste activated sludge. Alkaline environment (pH 9, 11) enhanced SCOD and VFAs concentrations in suspensions, especially at pH 11. Acetic acid and butyric acid were dominant at pH 3 and 11 while acetic acid and propionic acid were main products at pH 5, 7 and 9. Initial pH facilitates release of ammonium from waste activated sludge and in acidic environment ammonium was released in excess.

Key words: electrical stimulation; initial pH; waste activated sludge; anaerobic digestion

污泥是污水生物处理的副产物,随着我国城市污水处理率的逐年提高,污泥产生量也急剧增加.污泥由有机残片、细菌菌体、胶体、各种微生物和有机、无机颗粒组成,含水率达到 90%~99%^[1],如果处理不当,将对生态环境造成极其严重的影响.厌氧消化技术是实现污泥减量化、无害化和资源化的有效途径,但传统的厌氧消化工艺存在污泥生物降解性能低、设施占地大、产气率及产气量较低等缺点^[2].

为克服这些缺点、提高污泥厌氧消化效率,从 20 世纪 70 年代起,包括污泥预处理^[3],污泥与其他有机废物联合消化^[4],电解池辅助污泥厌氧消化^[5]等研究报道相继出现.

电刺激技术是通过微电场刺激微生物生长,加速微生物新陈代谢的方法.研究表明^[6]电场可

以影响细胞的代谢过程、基因表达、细胞增殖^[7]、酶活力^[8]、膜的流动性以及细胞膜的通透性.目前,电刺激用于污水处理^[9]方面已有研究,然而利用电刺激提高污泥厌氧消化效率的研究却鲜有报道.本研究基于以上理论基础,在污泥厌氧消化过程中施加微电压刺激,通过电刺激辅助污泥厌氧消化,提高沼气产率以及挥发性固体有机物(VS)去除率.pH 值是影响厌氧消化效果的重要因素之一^[10],在本文的电刺激反应器中,pH 值还会影响体系电阻从而影响电刺激效果.因此为了更好的利用电刺激技术强化污泥厌氧消化,本文固定 0.6V 直流电压,研究初始 pH 值对厌氧消化过程中沼气产量、VS 去除率、氨氮、SCOD 浓度、

收稿日期: 2015-06-19

* 责任作者, 教授, nwzhu@sjtu.edu.cn

挥发性脂肪酸(VFAs)产量及其组分的影响,以期后续开发实用的技术和设备提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用剩余污泥取自上海市闵行污水处理厂二沉池,浓缩后置于 4℃冰箱中保存待用。试验之前,将污泥浓度调节至 3.5%(TS 为 35g/L),其具体理化性质见表 1。

表 1 实验所用剩余污泥基本特性

Table 1 Characteristics of sludge used in the experiment

指标	剩余污泥
pH	6.9~7.0
电导率 (mS/cm)	3.4~3.5
总固体质量 (TS, g/L)	35.4~35.5
挥发性有机物质量 (VS, g/L)	24.8~24.9
SCOD(mg/L)	580~620
总挥发性脂肪酸 (TVFAs, mg/L)	319~320

1.2 试验装置与方法

图 1 为反应装置,有效容积为 1L,采用双层结构,外层为水浴夹套,维持中温厌氧消化(35℃)。采用活性碳纤维电极,电极尺寸是 12cm×8cm;每个反应器中插入两对相同电极板以增大接触面积。试验所用电源为远方 WY3101 直流稳压电源。

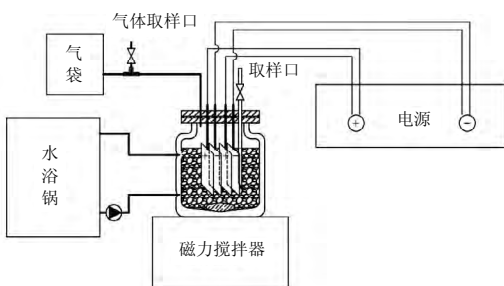


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of an electrical stimulation-anaerobic reactor

装入污泥后,用 5mol/L 盐酸和 5mol/L 氢氧化钠溶液,将反应器初始 pH 值分别调节为 3、5、9、11;剩余两个反应器不调节 pH 值,其初始 pH

为 7,设为对照组。反应器启动之前,用高纯氮气吹脱 2min 以驱除反应器内的空气,保证整个反应器处于严格厌氧环境。实验过程中采用磁力搅拌,前期每隔 3d 取样,后期每隔 5d 取样。

1.3 分析方法

TS、VS 采用重量法^[11]测定,pH 采用 pHS-3C 计测定,上清液中 SCOD、氨氮(NH₄⁺-H)、挥发性脂肪酸(VFAs)经过预处理后测定。污泥上清液是将污泥样品在 12000r/min 下离心 5min,使用孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜抽滤后所得。SCOD 以重铬酸钾法^[11]测定;氨氮以水杨酸盐法^[11]测定;VFAs(乙酸、丁酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸)采用气相色谱法测定。气相色谱测试条件为:检测器 FID,色谱柱为 DB-FFAP:30m×0.25mm×0.25mm,载气为氮气,进样量为 1μL,进样口与检测器的温度分别为 200℃和 250℃。产气组分采用日本岛津 GC14B 型气相色谱仪进行分析。分析条件:热导池检测器(TCD),DET TEMP 为 120℃,柱子为 TDX-02,柱温设定为 100℃,进样口温度为 100℃,流量为 2mL/min。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对污泥产气效率的影响

图 2 是各组累积沼气产量变化情况。0.6V+ pH7 组累积产气量比 0V+pH7 组提高了 37.7%,表明电刺激对提高污泥厌氧消化产气量有显著影响。在施加 0.6V 电压的各反应器中,消化前 3d,除 0.6V+pH5 与 0.6V+pH7 组产气量迅速增加之外,pH 值为 3、9、11 组产气缓慢,这可能是由于调节 pH 值后,消化液的 pH 值过高或过低,抑制了产甲烷菌的活性。3d 后,pH 值为 3、9 组产气恢复,产气量逐渐增加,而 pH 值为 11 组产气始终未能完全恢复,产气缓慢。反应进行到 32d 时,pH 值为 5、9 组总产气量均比不控制 pH 值组高,而 pH 值为 3、11 组的总产气量则明显低于对照组。

在图 3 中,0V+pH7 与 0.6V+pH7 组在整个消化过程中甲烷含量均无明显差别,说明 0.6V 电刺激对沼气产量有明显提升,而对甲烷含量无显著影响。在施加电压的各反应器中,调控初始 pH 值

对甲烷含量影响显著,pH 值为 3、11 组的甲烷含量明显比其他组低.初始 pH 值为 5、9 组不仅总产气量高(图 2),沼气中甲烷含量也高于其他组.消化前 9d 内,这两组的甲烷含量迅速升高并分别达到 55.4%和 60.6%;9d 之后随着可利用基质的减少,甲烷含量也相应降低,消化结束时甲烷含量分别为 22.1%和 25.1%.综合图 2、图 3 结果,消化至 32d,实验组总甲烷产量分别为:1779mL(0.6V+pH9)>1475mL(0.6V+pH5)>1121mL(0.6V+pH7)>502mL(0.6V+pH3)>184mL(0.6V+pH11). 因此,在 0.6V 电刺激条件下,调节初始 pH 值为 3、11 时会抑制厌氧消化产气;而 pH 值为 5、9 时则会提高总沼气量及沼气中甲烷含量.

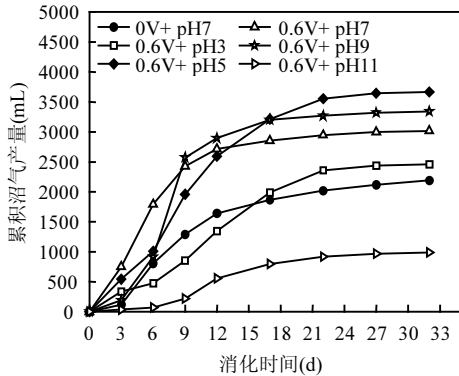


图 2 不同初始 pH 值条件下累积产气量变化

Fig.2 Cumulative biogas production with different initial pH

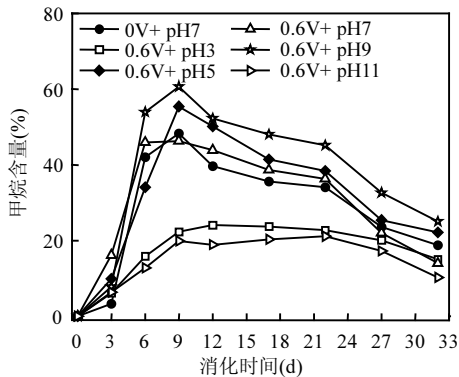


图 3 厌氧消化过程中甲烷含量变化

Fig.3 Methane content during the anaerobic digestion

图 4 为各组平均甲烷产率.其中 0.6V+pH9 组甲烷产率最大,为 224mLCH₄/g VS,比 0.6V+

pH7 组高出 36%;其次是 0.6V+pH5 组,为 169mLCH₄/g VS,pH 值为 3、11 时甲烷产率明显低于其他组,这可能是因为调节 pH 值为 3、11 时,污泥中大量有机物溶出,有机物负荷过高,抑制产甲烷菌活性.

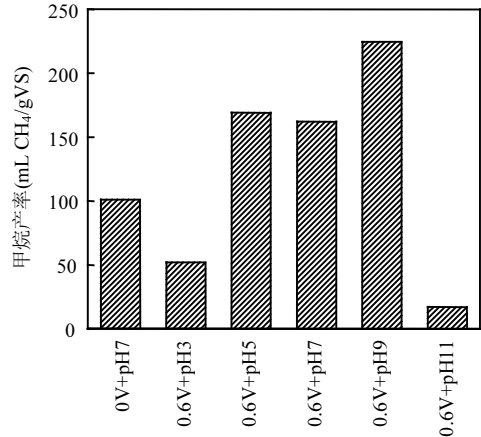


图 4 不同处理条件下的平均甲烷产率

Fig.4 Methane yield base on VS loading during the anaerobic digestion

2.2 初始 pH 值对污泥水解过程的影响

2.2.1 初始 pH 值对污泥上清液中 SCOD 浓度的影响 在图 5 中,第 0d 经酸碱调节初始 pH 后,各组的 SCOD 含量均显著提高,其中 pH 值为 9、11 组 SCOD 增量最大.这是因为加入酸碱后污泥中微生物的细胞壁遭到不同程度破坏,胞内物质释放出来,SCOD 浓度相应增加.各实验组 SCOD 浓度峰值分别为:18558mg/L(0.6V+pH11)>11560mg/L(0.6V+pH9)>9800mg/L(0.6V+pH3)>9084mg/L(0.6V+pH5)>5945mg/L(0.6V+pH7). 表明在施加 0.6V 电压的条件下,调控初始 pH 可加速污泥厌氧消化的水解过程,促进固体有机物的溶出;而且碱性条件下(pH 值 9、11)的 SCOD 浓度高于酸性组(pH 值 3、5).消化 3d 后,除 pH11 组外其他各组 SCOD 均迅速下降,与产气情况相一致(图 2).

2.2.2 初始 pH 值对污泥中挥发性固体有机物去除率的影响 VS 去除率是衡量污泥减量化的重要指标.厌氧消化过程中 VS 去除率与产气量通常呈正比例关系.研究结果中,初始 pH 值为

3、11组产气量低但VS去除率分别为40.5%、48.9%,明显高于其他组(表2)。研究表明^[12],调节污泥pH值为强酸或强碱时,污泥絮体遭到破坏,污泥中微生物暴露在极端环境中,发生融胞作用,VS去除率相应升高。其中碱处理时微生物细胞破碎与否的界限为11^[13];而酸处理时微生物细胞破碎与否的界限为4^[14]。因此初始pH值为3、11组的初期融胞作用显著提高了VS去除率。表2中,0.6V+pH7组VS去除率达到32.2%,而0V+pH7仅为27.5%,说明电刺激可提高VS去除率。此外,pH为3、5、9、11时,VS去除率均比不控制pH值时高,表明调控初始pH有利于促进污泥减量化。

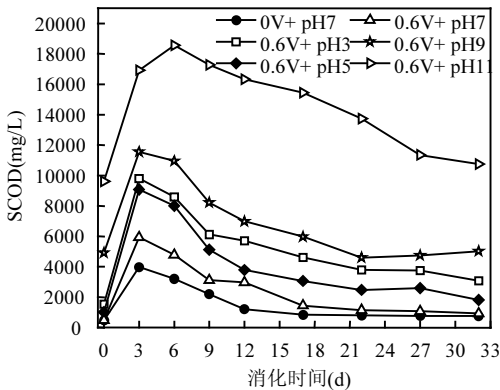


图5 厌氧消化过程中SCOD浓度变化

Fig.5 Changes of SCOD during the anaerobic digestion

表2 VS去除率及消化后各组TS、VS含量

Table 2 VS removal efficiency and concentrations of TS and VS after the digestion

试验号	VS去除率(%)	TS(g/L)	VS(g/L)
0V+pH7	27.5	25.7	18.1
0.6V+pH3	40.5	21.1	14.8
0.6V+pH5	36.8	22.4	15.7
0.6V+pH7	32.2	22.1	16.8
0.6V+pH9	38.1	21.9	15.4
0.6V+pH11	48.9	18.1	12.7

2.3 初始pH值对污泥产酸过程的影响

厌氧消化过程中VFAs总量变化趋势见图6,各处理VFAs含量在前3d内均迅速增加。其中VFAs总量关系为:碱性组(pH值为9、11)>酸性组

(pH值为3、5)>pH7组。表明调节初始pH值能促进污泥产酸过程,并且碱性条件下的产酸量更大。消化3~12d,各组VFAs浓度均显著下降,并伴随产气量的增加(图2)。消化12d至消化结束时,pH值为3、5、7、9组的VFAs维持较低水平,产气缓慢,说明系统内产生和分解的VFAs处于平衡状态。一般认为,VFAs质量浓度高于13000mg/L时,厌氧消化会出现明显的“酸中毒”现象^[15]。pH11组前期VFAs积累并高达16300mg/L,产生“酸中毒”现象。虽然后期该体系的VFAs浓度有所下降,但前期的迅速酸化使产甲烷菌活性受到明显抑制,产气未能恢复(图2)。

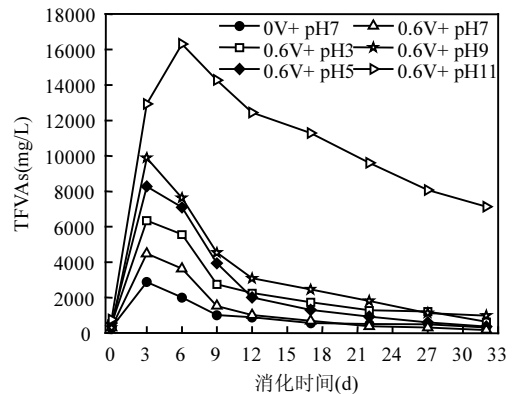


图6 厌氧消化过程中VFAs总量变化

Fig.6 Changes of total VFAs during the anaerobic digestion

图7中,0V+pH7与0.6V+pH7组在产酸高峰期VFAs的主要组分均为乙酸和丙酸,表明电刺激能提高VFAs总量但对于VFAs的主要成分无明显影响。在产酸高峰期,pH值为3、11时乙酸和丁酸是主要成分,两者之和约占60%~65%,是典型的乙酸型发酵和丁酸型发酵;pH值为5、7、9时主要成分为乙酸和丙酸,约占60%~70%,主要是乙酸型发酵与丙酸型发酵。此外,pH值为11组的丁酸与戊酸浓度显著高于0.6V+pH7组,其他各组丁酸与戊酸浓度与0.6V+pH7组差别不明显。表明调节污泥初始pH值为11可以促进有机物向丁酸和戊酸的转化过程。结果表明,初始pH值能够很大程度上影响上清液中VFAs总量及各有机酸组分的含量。

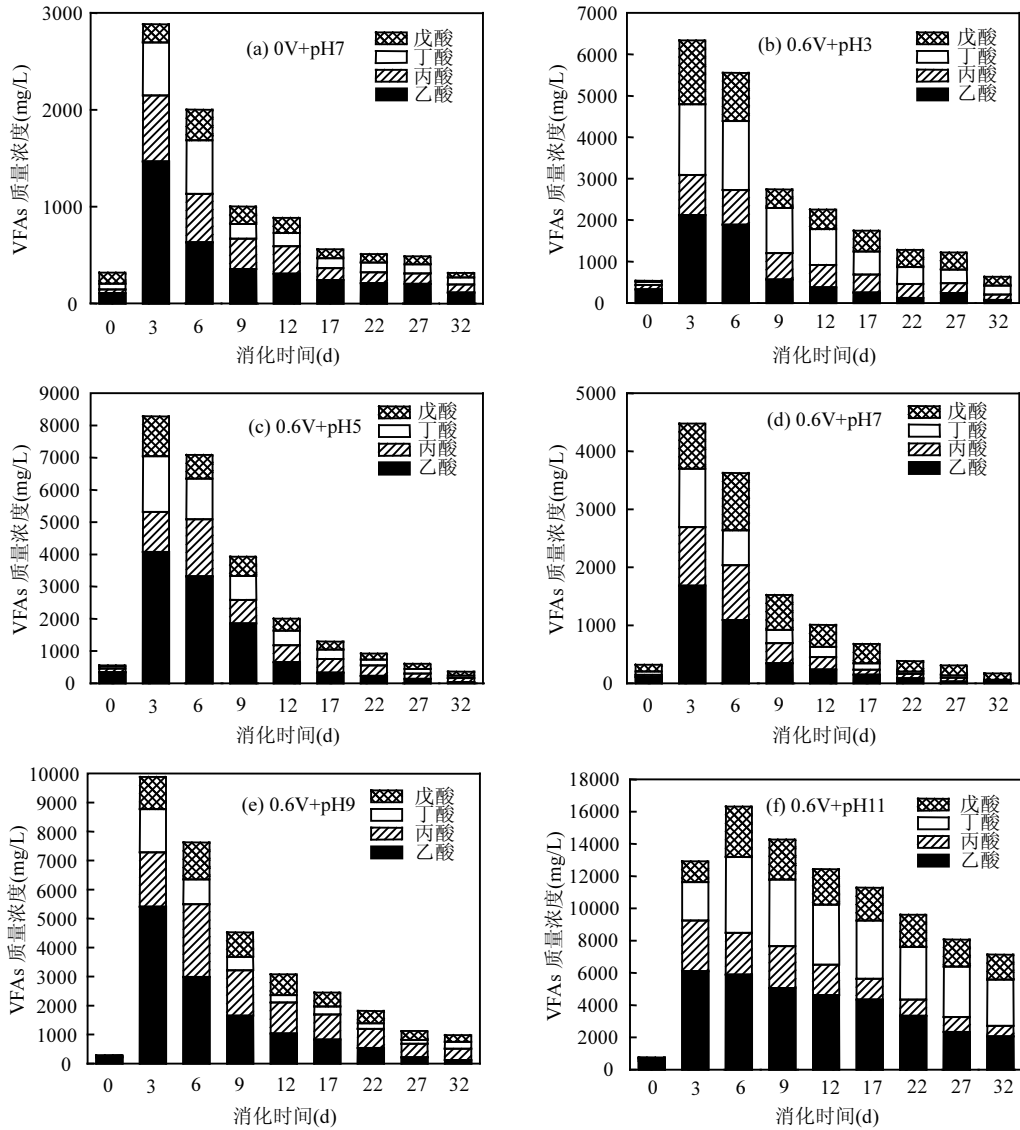


图 7 厌氧消化过程中乙酸、丙酸、丁酸、戊酸变化情况

Fig.7 Variations of acetic acid, propionic acid, butyric acid, and valeric acid concentrations in the supernatant

2.4 厌氧消化过程中氨氮和 pH 值的变化

为了考察厌氧消化过程中氨化反应及 VFAs 对系统 pH 值的调控作用,测定了不同时刻上清液中氨氮的质量浓度,其变化趋势见图 8.消化初期,随着污泥中蛋白质组分的分解,氨氮浓度逐渐上升,但由于细菌自身生长需要消耗氮源^[16],因此氨氮增加缓慢并呈下降趋势.当细菌生长达到稳定期之后,对氮源需求减少而水解过程仍在进行,氨氮浓度又继续上升.在施加 0.6V 电压时,随着初始 pH 值的升高氨氮浓度呈下降趋势.这可

能是因为水解酸化细菌可在 pH 值为 3.5~10 的范围内正常工作,但最佳 pH 值为 5.5~6.5^[17],因此初始 pH 值为酸性时分解蛋白质速度相对较快,氨氮释放量高.

污泥厌氧消化过程的 pH 值波动与 VFAs 及氨氮浓度密切相关^[18].在施加 0.6V 电压的各反应器中,pH 值为 3、5 组的氨氮浓度在消化前 9d 为 1000~1700mg/L(图 8),氨氮的缓冲作用使 pH 值呈上升趋势.因此这两组的 pH 值由消化初期的 5.2~5.9 上升至 7.0 左右(图 9),处于产甲烷微生

物较适宜的 pH 值范围.初始 pH 值为 9、11 组的 pH 值在消化前 3d 呈下降趋势,并在第 3d 达到最低值,分别为:6.7、7.1.这是由于消化初期 VFAs 迅速积累,而氨氮的缓冲作用不足以引起 pH 值的剧烈变化,导致 pH 值下降.此后由于 VFAs 被消耗而氨氮浓度仍持续升高,体系 pH 值也相应升高并最终维持在 7.3~7.6,与 0V+pH7 组持平.结果表明,调节污泥初始 pH 值不会影响整个系统 pH 值的自然平衡过程.

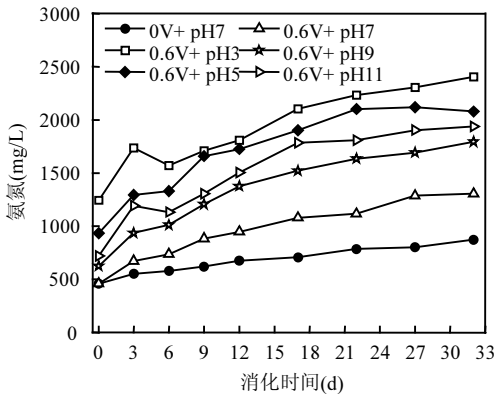


图 8 厌氧消化过程中氨氮质量浓度的变化

Fig.8 Changes of ammonia nitrogen concentrations during the digestion

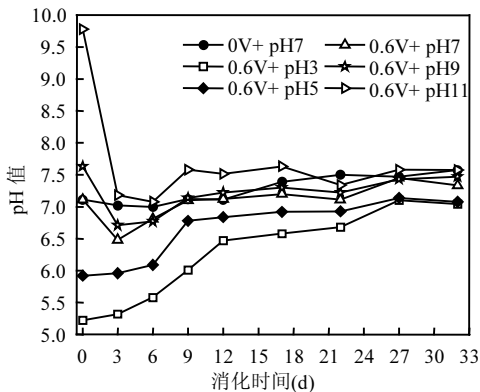


图 9 厌氧消化过程中 pH 值的变化

Fig.9 pH value changes during the digestion

氮是厌氧微生物生长的必须元素,资料显示^[19-21],氨氮质量浓度低于 200mg/L 时,对厌氧消化过程有利;氨氮质量浓度在 200~1000mg/L 时,对厌氧消化反应的微生物无不利影响,而氨氮质量浓度较高时,会引起“氨中毒”.pH 值为 5、9 组

氨氮浓度在第 9d 时高于 1000mg/L 并继续升高,而产气量并未下降,表明产甲烷菌未受氨氮抑制.pH3 组消化至 17d 时,氨氮浓度高达 2100mg/L,产气基本停止,而其 TVFAs 浓度仅为 1750mg/L,因此产气停滞主要受氨氮抑制.pH11 组消化至 6d 时,TVFAs 浓度高达 16000mg/L,氨氮浓度超过 1000mg/L 并继续升高,较高的氨氮和 TVFAs 质量浓度与 pH 值之间相互作用形成“抑制型稳态”,抑制了产甲烷菌的产甲烷代谢,虽然系统运行稳定,但甲烷产率很低.

3 结论

3.1 在 0.6V 电刺激条件下,调节污泥初始 pH 对厌氧消化效果影响显著.不调节 pH 值时,VS 去除率为 32.21%,甲烷产率为 162mLCH₄/g VS;而相同消化时间内,污泥初始 pH 值为 9 时,甲烷产率高达 224mLCH₄/g VS,同时 VS 去除率高达 38.07%,厌氧消化效果最好.初始 pH 值为 11 时,VFAs 积累严重,较高的 VFAs 和氨氮抑制了产甲烷活性,产气基本停滞.

3.2 调节污泥初始 pH 值可以加速污泥的水解酸化过程;同时 pH 值对厌氧发酵液中 VFAs 浓度及厌氧产酸末端产物的组成影响显著.在产酸高峰期,初始 pH 值为 3、11 时,乙酸和丁酸是主要产物;初始 pH 为 5、7、9 时,主要产物是乙酸和丙酸.

3.3 调节初始 pH 值不会影响整个系统 pH 的自然平衡过程;调节初始 pH 值会加速厌氧消化过程氨氮的释放;而且初始 pH 值为酸性时释放的氨氮浓度高于碱性条件下的释放浓度.

参考文献:

- [1] Seggiani M, Vitolo S, Puccini M, et al. Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier [J]. Journal of Fuel, 2012,93: 486-491.
- [2] Khalid Azeem, Arshad Muhammad, Anjum Muzammil, et al. The anaerobic digestion of solid organic waste [J]. Journal of Waste Management, 2011,31:1737-1744.
- [3] 刘阳,彭永臻,韩玉伟,等.游离氨对热水解联合中温厌氧消化处理剩余污泥的影响 [J]. 中国环境科学, 2015,35(9):2650-2657.
- [4] Go'mez X, Cuetos MJ, Cara J, et al. Anaerobic co-digestion of

- primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes [J]. *Journal of Renewable Energy*, 2006, 31:2017-2024.
- [5] Feng Yinghong, Zhang Yaobin, Chen Shuo, et al. Enhanced production of methane from waste activated sludge by the combination of high-solid anaerobic digestion and microbial electrolysis cell with iron-graphite electrode [J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2015,259:787-794.
- [6] Kotoyoshi Nakanishi, Hiroharu Tokuda, Takahiko Soga, et al. Effect of Electric Current on Growth and Alcohol Production by Yeast Cells [J]. *Journal of Fermentation and bioengineer*, 1998,85(2):250-253.
- [7] She Peng, Song Bo, Xing Xin-Hui, et al. Electrolytic stimulation of bacteria *Enterobacter dissolvens* by a direct current [J]. *Journal of Biochemical Engineering*, 2011,31:1737-1744.
- [8] 佟 倜,张 羽,刘晓冬,等.静电场和芒刺静电场对野生型大肠杆菌生长的实验研究 [J]. *中国医学物理学杂志*, 2005,22(4): 580-582.
- [9] Beschkov V, Velizarov S, Agathos S N, et al. Bacterial denitrification of waste water stimulated by constant electric field [J]. *Journal of Biochemical Engineering*, 2004,17(2):141-145.
- [10] Y G Chen, S Jiang, H Y Yuan, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. *Journal of Water Research*, 2007,41(3):683-689.
- [11] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [12] Cai M L, Wei Y S, Liu J X. Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment [J]. *Journal of Environment Science and Technology*, 2004,38:3195-3202.
- [13] 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.
- [14] 刘常青,赵由才,张江山,等.酸性预处理污泥厌氧发酵产氢 [J]. *环境科学*, 2008,28(10):2008-2011.
- [15] FU W G, Mathews A P. Lactic acid production from lactose by *Lactobacillus plantarum*: kinetic model and effects of pH, substrate, and oxygen [J]. *Journal of Biochemical Engineering*, 1999,3(3):163-170.
- [16] 高树梅,赵明星,许之扬,等.餐厨垃圾固渣厌氧发酵产甲烷潜力及 Logistic 动力学研究 [J]. *安全与环境学报*, 2015,15(1): 263-267.
- [17] Chen Yinguang, Jiang Su, Yuan Hongying, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. *Journal of Water Research*, 2007,41:683-689.
- [18] 郭燕锋,孔晓英,刘婉玉,等.有机负荷对厨余垃圾常温厌氧发酵产甲烷的影响 [J]. *农业工程学报*, 2011,27:96-100.
- [19] Rajinikanth Rajagopal, Daniel I Massé, A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia [J]. *Bioresource Technology* [J]. 2013,143:632-641.
- [20] Orhan Yenigün, Burak Demirel. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review [J]. *Journal of Process Biochemistry*, 2013,48:901-911.
- [21] 刘 阳,彭永臻,韩玉伟,等.游离氨对热水解联合中温厌氧消化处理剩余污泥的影响 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(9):2650-2657.

作者简介: 陈 莹(1991-),女,安徽宿州人,上海交通大学硕士研究生,主要从事污泥厌氧消化研究。