

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第6期

Vol.33 No.6

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国湖泊富营养化效应区域差异性分析	曹金玲, 许其功, 席北斗, 李小平, 杨柳燕, 江立文, 魏自民, 吴献花 (1777)
基于“源”“汇”景观格局指数的海河流域总氮流失评价	孙然好, 陈利顶, 王伟, 王赵明 (1784)
云蒙湖流域土地利用变化对非点源氮污染负荷的影响	孟晓云, 于兴修, 泮雪芹 (1789)
深圳市沿岸表层海水中全氟化合物的残留特征及其分布规律	陈清武, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波 (1795)
典型电器工业区河涌沉积物中多环芳烃的分布、来源和潜在生态风险	邓代永, 邱孟德, 孙国萍, 郭俊, 张宏涛, 张琴, 许玫英 (1801)
珠江下游河段沉积物中重金属含量及污染评价	谢文平, 王少冰, 朱新平, 陈昆慈, 潘德博, 洪孝友, 尹怡 (1808)
扎龙湿地南山湖沉积岩芯重金属污染特征及来源判别	苏丹, 臧淑英, 叶华香, 孙丽, 贾晓丹, 李苗 (1816)
汕头湾沉积物磷的形态分布与季节变化特征研究	赵建刚, 乔永民 (1823)
氮磷比对东海浮游植物群落生长影响的微宇宙实验	黄伟, 朱旭宇, 曾江宁, 寿鹿, 陈全震, 江志兵 (1832)
春季福建北部海域浙闽沿岸流消亡期浮游桡足类种类组成及其分布	王彦国, 林景宏, 王春光, 林茂 (1839)
滩涂红树林种植-养殖耦合系统中多环芳烃含量水平分析	陈冠秋, 李耀初, 黄晋沐, 南燕, 林茂宏 (1846)
四溴双酚 A 在 5 种巢湖鱼类体内的组织分布与生物浓缩因子研究	杨苏文, 王圣瑞, 闫振广, 张普青 (1852)
五氯酚对稀有鮑卵黄蛋白原及 p53 的诱导效应	熊力, 马永鹏, 张晓峰, 金帮明, 李伟, 苏永良, 毛思予, 刘堰 (1858)
全氟辛酸磺酸 (PFOS) 对斑马鱼卵黄蛋白原 mRNA 水平的影响	程艳, 崔媛, 党志超, 谢文平, 李海山, 殷缓缓, 陈会明 (1865)
水溶性有机物电子转移能力与荧光峰强度的关系研究	陶亚, 袁田, 周顺桂, 袁勇, 庄莉, 王辉亮 (1871)
MIEX 中试实验对二级出水中有机物去除的 3DEEM 解析	杨建, 高金华, 常江 (1878)
XDLVO 理论解析钙离子对腐殖酸反渗透膜污染的影响机制	姚淑娣, 高欣玉, 郭本华, 包南, 谢慧君, 梁爽 (1884)
栅藻 LX1 在水产养殖废水中的生长、脱氮除磷和油脂积累特性	马红芳, 李鑫, 胡洪管, 于茵, 巫寅虎 (1891)
氯化铁用于反硝化同步化学生物絮凝工艺研究	王宏杰, 董文艺, 刘莉莎, 韩贵超 (1897)
合成氨废水短程反硝化特性研究	李妍, 李泽兵, 马家轩, 王晓毅, 赵白航, 李军 (1902)
基于新型反应器的好氧颗粒污泥的稳定性控制	李志华, 杨帆, 李胜, 谢磊, 王晓昌 (1907)
采用非生长能量代谢参数表征颗粒污泥稳定性	李志华, 吴军, 李胜, 谢磊, 王晓昌 (1913)
酸-碱预处理促进剩余污泥厌氧消化的研究	袁光环, 周兴求, 伍健东 (1918)
小回流比条件下污泥浓度分区试验研究	史思, 王素兰, 李瑞, 邢传宏 (1923)
非离子表面活性剂对污泥调理脱水效果的影响	侯海攀, 濮文虹, 时亚飞, 于文华, 樊明明, 刘欢, 杨昌柱, 李野, 杨家宽 (1930)
中国空气污染指数变化特征及影响因素分析	李小飞, 张明军, 王圣杰, 赵爱芳, 马潜 (1936)
南京 3 类不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征研究	张秋晨, 朱彬, 苏继峰, 王红磊 (1944)
深圳市郊区大气中 PM _{2.5} 的特征分析	戴伟, 高佳琪, 曹罡, 欧阳峰 (1952)
餐饮业油烟的颗粒物分析	谭德生, 邝元成, 刘欣, 戴飞鸿 (1958)
Fe-MnO _x -CeO ₂ /ZrO ₂ 低温催化还原 NO 性能研究	刘荣, 杨志琴 (1964)
自然型氨基酸及其钾盐的 CO ₂ 吸收和再生特性	晏水平, 陈竞翔, 徐明亮, 艾平, 张衍林 (1971)
耕作方式对紫色水稻土农田生态系统 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	张军科, 江长胜, 郝庆菊, 唐其文, 程炳红, 李辉, 陈璐豪 (1979)
垄作覆膜条件下田间氨挥发及影响因素	上官宇先, 师日鹏, 李娜, 韩坤, 李会科, 王林权 (1987)
添加不同 N 源条件下典型除草剂对土壤呼吸和 N ₂ O 排放的影响	孙青, 史淳星, 石坤, 言儒斌, 蒋静艳, 吴以中 (1994)
某石墨阳极法氯碱生产场地二噁英污染特征分析	余立凤, 魏文侠, 田亚静, 吴广龙, 李培中, 赵丹 (2000)
脱硫石膏对酸化森林土壤短期修复效果的研究	罗遥, 康荣华, 余德祥, 谭炳全, 段雷 (2006)
岩溶山地土壤氧化铁形态及其与成土环境的关系	张治伟, 朱章雄, 傅瓦利, 文志林 (2013)
废弃尾矿库 15 种植物对重金属 Pb、Zn 的积累和养分吸收	施翔, 陈益泰, 王树凤, 李江川 (2021)
铬胁迫对 3 种草本植物生长及铬积累的影响	王爱云, 黄姗姗, 钟国锋, 徐刚标, 刘志祥, 申响保 (2028)
湘西花垣矿区主要植物种类及优势植物重金属蓄积特征	杨胜香, 田启建, 梁士楚, 周耀渝, 邹慧成 (2038)
增施 CO ₂ 对 C3 和 C4 植物根际氯氰菊酯残留浓度的影响	慕楠, 刁晓君, 王曙光, 王鹏腾, 李攀峰 (2046)
生物强化去除吡啶的特性及微生物种群动态变化分析	乔琳, 赵宏, 王建龙 (2052)
A/O MBR 处理生活污水效率与菌群多样性的关系	邝斌宇, 史青, Montcho Leon Monthero, 丁嫚, 温东辉 (2061)
石油污染土壤生物修复过程中氮循环功能基因的动态检测	吴彬彬, 卢滇楠, 刘铮 (2068)
武汉市儿童多途径铅暴露风险评估	郝汉舟, 陈同斌, 吴基良, 雷梅, 田辉, 祖文普, 钟学斌 (2075)
电子鼻预处理装置的开发及适用性研究	卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 刘锐, 陈吕军, 张永明 (2083)
ToxTell 生物传感器在 Cu ²⁺ 、Cd ²⁺ 冲击活性污泥系统分析中的应用	王学江, 王鑫, 刘免, 吴真, 杨连珍, 夏四清 (2090)
环境样品免疫检测基质效应分析与控制	盛建武, 何苗, 施汉昌 (2095)
热等离子体熔融固化模拟医疗废物的研究	张璐, 严建华, 杜长明, 陆胜勇, 李晓东 (2104)
城市生活垃圾组分低温干燥特性及模型研究	吴亚娟, 刘红梅, 陆胜勇, 严建华, 李晓东 (2110)
厌氧-准好氧联合型生物反应器填埋场产气规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬 (2118)
处理垃圾渗滤液的 Fe/C 空气阴极 MFC 性能研究	唐玉兰, 彭漫, 于燕, 何亚婷, 傅金祥, 赵玉华 (2125)
基于冗余分析的典型喀斯特山区土壤-石漠化关系研究	龙健, 廖洪凯, 李娟, 陈彩云 (2131)
北京市能源消费与经济增长关系的协整检验分析	陈操操, 张妍, 刘春兰, 王海华, 李铮 (2139)
《环境科学》征稿简则 (1877) 《环境科学》征订启事 (1890) 信息 (1822, 1857, 1896, 2138)	

酸-碱预处理促进剩余污泥厌氧消化的研究

袁光环^{1,2}, 周兴求^{1,2*}, 伍健东^{1,2}

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 为提高剩余污泥的厌氧消化效率, 投加酸和碱对污泥进行预处理, 对比分析了不同预处理方式(单独碱处理、酸-碱处理和碱-酸处理)对污泥水解酸化的影响, 并研究了各种预处理方式对后续厌氧消化产甲烷效率的影响。结果表明, 单独碱处理的溶解性化学需氧量(SCOD)溶出量比酸碱联合处理要大16%左右, 预处理第8 d, 达到 $5\,406.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。采用先酸(pH 4.0, 4 d)后碱(pH 10.0, 4 d)预处理, 在污泥水解酸化过程中, 乙酸产量及其占总短链脂肪酸(SCFAs)的质量分数均高于其他预处理方式, 其乙酸产量(以COD/VSS计)可达到 $74.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 占总SCFAs的60.5%。酸-碱预处理后污泥混合液的C:N比值为25左右, C:P比值在35~40之间, 这比单独碱处理和碱-酸处理后的C:N和C:P比值更有利于后续厌氧消化。通过对比研究发现, 酸-碱预处理后, 厌氧消化到第15 d, 酸-碱预处理污泥的累积甲烷产量($\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{加入}}$)达到 $136.1\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别是空白对照、碱-酸预处理和单独碱预处理方式的2.5、1.7和1.6倍, 厌氧消化效率最高。经过8 d酸-碱预处理和15 d的厌氧消化, 挥发性悬浮固体(VSS)总去除率达到60.9%, 污泥减量效果比其他预处理要好。很显然, 酸-碱预处理方式更有利于污泥厌氧消化及污泥减量化。

关键词: 剩余污泥; 酸-碱预处理; 厌氧消化; 甲烷; 污泥减量化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)06-1918-05

Enhancement of Anaerobic Digestion of Excess Sludge by Acid-Alkali Pretreatment

YUAN Guang-huan^{1,2}, ZHOU Xing-qiu^{1,2}, WU Jian-dong^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to enhance the efficiency of anaerobic digestion of excess sludge, acid-alkali pretreatment method was studied. Three different pretreatment methods (alkali alone, acid-alkali, alkali-acid) were compared to investigate their impacts on hydrolysis and acidification of activated sludge. In addition, their influences on methane-producing in subsequent anaerobic digestion process were also studied. The results showed that the soluble chemical oxygen demand (SCOD) of alkaline treatment alone was about 16% higher than the combining of acid and alkali treatment, SCOD concentration increased to $5\,406.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ after 8 d pretreatment. After treated by acid (pH 4.0, 4 d) and alkali (pH 10.0, 4 d), the acetic acid production and its content in short-chain fatty acids (SCFAs) were higher than other pretreatment methods. And the acetic acid production (as COD/VSS) could reach $74.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, accounting for 60.5% of SCFAs. After acid-alkali pretreatment, the C:N ratio of the sludge mixed liquor was about 25, and the C:P ratio was between 35-40, which was more favorable than C:N and C:P ratio of alkali alone and alkali-acid to subsequent anaerobic digestion. The control experiments showed that, after acid-alkali pretreatment, anaerobic digestion cumulative methane yield ($\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{in}}$) reached to $136.1\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ at 15 d, which was about 2.5-, 1.6-, and 1.7-fold of the blank (unpretreated), alkali alone pretreatment and alkali-acid pretreatment, respectively. After acid-alkali pretreatment for 8 d and anaerobic digestion for 15 d, the removal efficiency of VSS was about 60.9%, and the sludge reduction effect was better than other pretreatments. It is obvious that the acid-alkali pretreatment method was more favorable to anaerobic digestion and sludge reduction.

Key words: excess sludge; acid-alkali pretreatment; anaerobic digestion; methane; sludge reduction

污水生物处理过程中会产生大量剩余污泥, 其数量约为污水处理量的0.3%~0.5% (以含水率97%计)。目前我国城镇污水处理厂每年排放的污泥年增长率>10%, 以城镇污水处理率达到60%估算, 则将产生污泥量(以干重计)840万 $\text{t}^{[1,2]}$ 。厌氧消化是污泥处理常用的减容、稳定工艺, 具有能耗低、污泥稳定性好、产生生物能源沼气等优点, 但污

泥固体的生物可降解性低, 处理周期比较长, 沼气产率低。许多研究表明污泥厌氧消化过程中, 污泥的水解是限速步骤^[3]。如果采用适当的预处理措施, 破

收稿日期: 2011-08-08; 修订日期: 2011-10-27

作者简介: 袁光环(1984~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥处理理论与技术, E-mail: yuangh716@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xqzhou@scut.edu.cn

坏细胞壁使有机质融出,可改变污泥中有机物的可利用性,增强其生物可降解性,提高污泥厌氧消化的效率^[4].

热、化学、热-碱、超声波等多种预处理方法,都可促进污泥水解酸化,有利于后续厌氧消化,从而提高污泥的消化效率.其中,采用投碱预处理简单易行,在污泥中加碱能将污泥固体物质分解为可溶性物质,将碳水化合物和蛋白质水解成较小分子量的物质.研究表明,利用碱预处理可提高复杂废物厌氧消化效率^[5].

Rajan 等^[6]加碱对污泥进行预处理,可使 45% 以上的总化学需氧量(TCOD)溶出,厌氧消化的产甲烷率和 VSS 的去除率都大大提高. Zhang 等^[7]研究表明,污泥在厌氧环境、pH 10.0 条件下预处理 8 d 后进行厌氧消化,消化第 9 d,污泥中累积甲烷产量(CH_4/VSS)达到最大($398 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$),此产量明显比超声波、热、热-碱预处理要高.

然而,采用投碱预处理法, Na^+ 、 K^+ 等碱土金属离子投加浓度较低时,有利于产甲烷菌生长,但如果其投加浓度较高,则会抑制微生物的活性和新陈代谢^[8].污泥 SCOD 溶出量会随碱投加量的增加而增大^[9],所以碱土金属离子需适当投加,但实际工程中很可能因其浓度偏高而对产甲烷菌或其它微生物活性产生抑制.虽然酸处理的水解酸化效果不如碱处理^[10],但如果联合应用酸和碱投加法,可减少碱土金属加入量,从而减小对污泥厌氧消化的抑制作用.有学者认为碱处理导致污泥融胞主要是生物作用,而非化学水解作用^[11],但在一定时间内,酸和碱联合预处理对污泥颗粒细胞壁的破解效果尽管没有单独碱处理好,但不同的环境(酸碱联合)使细胞的表面电荷等性质发生某些变化,从而更有利于后续厌氧消化的进行.另外,酸-碱联合处理操作流程比超声波-碱联合处理及其他工艺简单,能耗较小.

目前,国内外关于酸和碱联合预处理促进剩余污泥厌氧消化的报道还比较少,预处理对剩余污泥厌氧消化促进的原因的研究分析并不多.本研究通过试验比较了污泥单独碱处理、酸-碱处理和碱-酸处理的水解酸化效果,以及预处理对污泥厌氧消化和减量化的影响,以期对剩余污泥高效厌氧消化处理提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 污泥特性

试验所用污泥取自广州某城市污水处理厂污泥

集泥井,是初沉池和二沉池污泥的混合污泥.该厂采用改良型厌氧/好氧(A/O)工艺,试验所用污泥(取回的新鲜剩余污泥)首先放置在 4℃ 下沉降 24 h,排除上清液,试验污泥的特性如表 1 所示.

表 1 污泥的特性
Table 1 Characteristics of sludge

项目	平均值	标准偏差
pH	6.9	0.2
TSS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	14 927	480
VSS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10 503	122
TCOD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	11 810	325
SCOD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	65.4	14.7
$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	31.7	2.3
$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	28.5	4.5
VFAs (以 COD 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	28.7	3.6

1.2 试验装置与方法

试验采用有效容积为 500 mL 的反应瓶(抽滤瓶)4 个,编号分别为 R0、R1、R2、R3,4 种不同预处理都有 1 个平行试验. R0 为空白对照,剩余污泥 pH 不进行人为调节; R1 剩余污泥先调为酸性(pH 4.0),后调为碱性(pH 10.0),各维持 4 d; R2 剩余污泥先调为碱性(pH 10.0),后调为酸性(pH 4.0),各维持 4 d; R3 剩余污泥一直维持碱性(pH 10.0),8 d.

预处理条件:取 500 mL 污泥加入到每个反应瓶中,用 $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节污泥 pH,空白对照不调.调节过程中,采用 pH 计测定污泥 pH 值. pH 在未稳定之前,最初的 2 d 每隔 4 h 测定一次并进行调节,以保证 pH 在要求的范围内,随后根据实际情况进行调节.反应起始,向反应瓶中通入 N_2 约 4 min 以驱除残留空气,使瓶内处于厌氧状态,加塞密封置于水浴恒温摇床($100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)上,并定时取样进行分析.

厌氧消化条件:预处理 8 d 后,将所有预处理反应瓶中污泥的 pH 调为 7.0 ± 0.1 ,然后,向各反应瓶接种已驯化好的厌氧颗粒污泥($V_{\text{预处理污泥}}:V_{\text{颗粒污泥}}=15$)进行厌氧消化.所接种的颗粒污泥取自某处理食品废水的上流式厌氧污泥床(UASB)中,接种前,以葡萄糖为主要碳源的人工合成废水在实验室中培养 40 d.所有反应瓶用橡皮塞密封前通入 N_2 以驱除残留空气,加塞置于水浴恒温摇床($100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)上,消化期间,不调 pH.产生气体用排水法收集.

1.3 测定方法

pH、TSS、VSS、SCOD、TCOD、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、 NH_4^+-N 根

据美国 APHA 标准方法测定^[12]. 短链脂肪酸 (SCFAs) 采用气相色谱仪 GC7890 II 测定, 载气为氮气, 检测器为 FID, 色谱柱为 30 m × 0.32 mm × 0.5 mm TM-FFAP, 进样器和检测器的温度分别设为 200℃ 和 220℃, 炉温在 110℃ 运行 5 min, 然后以 5℃·min⁻¹ 的速度升温到 220℃, 每次进样 1.0 μL. CH₄ 采用气相色谱仪 GC7890 II 测定, 载气为氮气, 检测器为 TCD, 色谱柱为 OA-101 0.6 m × DN 2 mm (内径), 不锈钢柱. 进样器、炉温、检测器的温度分别设为 100、100 和 135℃, 桥路电流为 130 mA.

2 结果与讨论

2.1 不同预处理方式对污泥 SCOD 溶出的影响

图 1 为剩余污泥在不同预处理条件下, 各反应瓶中 SCOD 随发酵时间的变化.

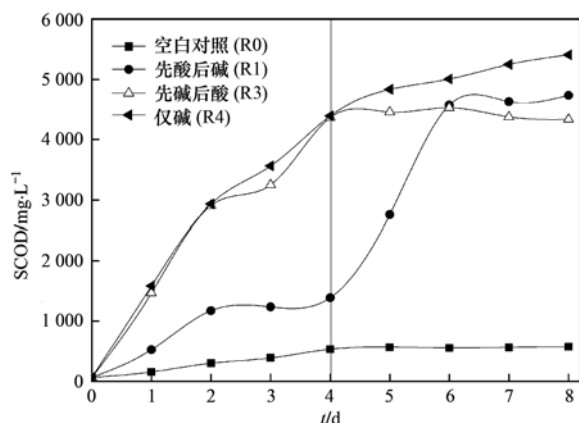


图 1 不同预处理方式下污泥 SCOD 的变化

Fig. 1 Changes of SCOD under different pretreatment methods

从图 1 中可以看出, 在 8 d 的发酵时间内, R1 反应瓶先调节为酸性 (pH 4.0), 污泥 SCOD 浓度增长缓慢, 4 d 后调节为碱性 (pH 10.0), SCOD 浓度迅速增大, 到第 8 d, 达到 4 500 mg·L⁻¹ 左右. R2 前 4 d 调为碱性 (pH 10.0), SCOD 浓度增长情况与 R4 基本差不多, 增长都很快, 后 4 d 调为酸性, SCOD 浓度增长不明显, 而 R3 后 4 d, SCOD 浓度增幅较前 4 d 有所放缓, 第 8 d 达到 5 406.1 mg·L⁻¹. 而空白对照 R0 增长不明显, 4 d 后浓度在 550 mg·L⁻¹ 左右波动. 一些研究认为碱性条件下 (pH ≥ 9.0) 污泥 SCOD 溶出量大于中性、酸性条件下和空白对照^[9]. 不过, 酸碱联合应用处理的效果并不是单独酸和单独碱处理效果简单地相加, 因为, 一般认为大多数污泥厌氧水解菌与发酵产酸菌对 pH 有较大范围的适应性, 水解和发酵产酸过程可在宽达 3.0 ~ 10.0 的 pH 范围内顺利进行. 酸碱联合应用时, 从酸性条件

过渡到碱性条件不会造成水解酸化菌不适应的情况出现, 不同的环境 (酸碱联合) 可能导致污泥颗粒细胞的表面电荷等性质发生变化.

2.2 不同预处理方式对污泥产 SCFAs 的影响

图 2 为剩余污泥在几种不同预处理条件下, 各反应瓶中 SCFAs (以 COD/VSS 计) 经 8 d 预处理后产生量情况. 剩余污泥经酸性或碱性处理, 产生的 SCFAs 主要以 2 ~ 5 个碳原子的直链或支链脂肪酸为主, 如乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸等. 几种不同预处理 8 d, 反应瓶污泥发酵系统中 SCFAs 产生情况如图 2 和图 3. 从图 2 可看出, 3 种预处理和空白对照预处理后, R1 乙酸的产率最大, 发酵第 8 d, 其产量 (以 COD/VSS 计) 为 74.4 mg·g⁻¹, R3 次之, R2 比 R3 稍小. 图 3 所示, R1 产乙酸不仅效率最大, 且乙酸占总酸质量分数也最大. 其它 2 种预处理 (空白对照除外) 乙酸占总酸质量分数相差不大. R1 的丙酸质量分数较其他几个要低, 丁酸质量分数相差不大. 预处理可影响产生的 SCFAs 各单酸组成, 这很可能影响了后续厌氧消化产甲烷率, 因为 Wang 等^[13] 研究报道, 不同的 SCFAs 表现出不同的产甲烷量, 即乙酸 > 丁酸 > 丙酸. 当乙酸浓度较高而丙酸浓度较低时, 甲烷产量将增大, 但也有一定浓度限值. 因为乙酸是作为产甲烷菌直接利用的主要碳源之一, 而丙酸要通过转化为其他更少碳原子脂肪酸后才能被产甲烷菌利用, 乙酸、甲酸等则可以被甲烷菌直接利用, 通常, 高浓度乙酸组合低浓度丙酸将导致更高的甲烷产量.

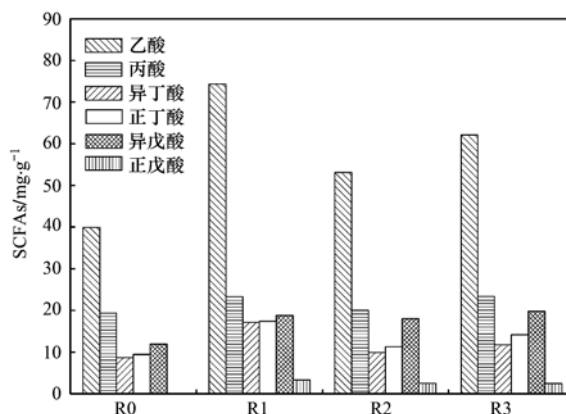


图 2 不同预处理方式对 SCFAs 组成的影响 (8 d 内)

Fig. 2 Impact of different pretreatment methods on composition of SCFAs in 8 days

2.3 不同预处理方式对污泥 C:N 和 C:P 比值的影响

不同预处理条件下, 厌氧消化第 8 d, 对各反应瓶污泥的 SCOD、氨氮 (NH₄⁺-N)、正磷酸盐

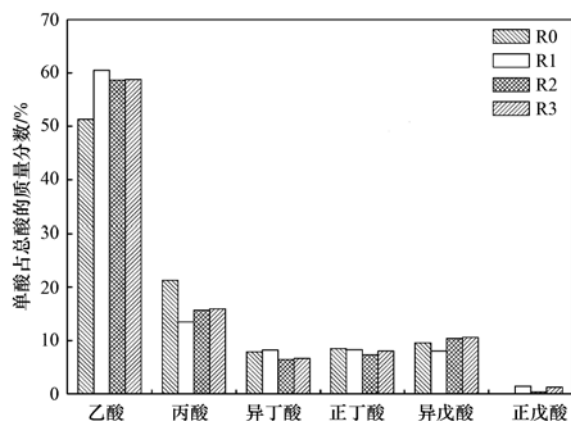


图3 不同预处理方式下 SCFAs 各单酸占总酸的质量分数(8 d 内)

Fig. 3 Mass fraction of individual SCFAs accounting for total SCFAs under different pretreatment methods in 8 days

($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 浓度进行了测定, 然后对 C: N 和 C: P 比值(C 以 SCOD 计, 氮、磷以元素含量计) 进行了分析, 结果如图 4.

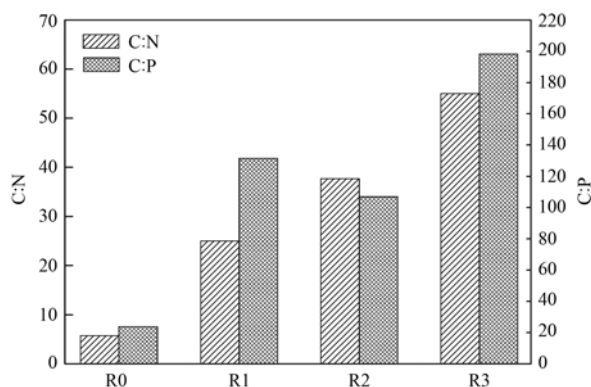


图4 不同预处理方式后 COD:N 和 COD:P 比值情况(第 8 d)

Fig. 4 C: N and C: P ratio after different pretreatment methods in 8th day

如图 4 所示, 厌氧发酵第 8 d, R3 的 C: N 和 C: P 比值都要大于其它组, 分别为 55.0、198.2. 除了空白对照组, R1 的 C: N 比值为 25, 显然要小于 R2, 而和 R2 的 C: P 比值为 37.7, 比 R1 的要大. 由 2.1 节可知, R3 的 SCOD 溶出量比其它 2 种预处理方式要大, 而研究表明, 污泥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的溶出酸性条件大于碱性条件^[10], 也就是说, 单独碱处理 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的溶出量相比其它几种预处理要小, 结果导致 R3 的 C: N 和 C: P 比值都要大于其它组. 酸和碱的联合应用使 C: N 和 C: P 比值既没有单独的碱处理那么大, 也没有单独的酸处理那么小. 有学者研究表明, C: N 和 C: P 比值对厌氧消化产甲烷量有影响^[14]. 尽管污泥水解后的 N、P 都是能够满

足厌氧需求的, 而厌氧消化时, 这些比值还要变化, 是由厌氧过程和污泥的原始成分决定的, 但是 N、P 浓度过高(也即碳氮磷比值失衡)会抑制厌氧微生物的活性. 例如, C: N 高, 氮源不足, 消化液缓冲能力低, pH 容易降低; C: N 低, 氮含量高, pH 可能上升, 铵盐容易积累, 会抑制消化. 普遍认为, 厌氧消化体系 C: N 达到 10~20 为宜, 显然, R1 的 C/N 比值更接近此范围.

2.4 不同预处理方式对污泥厌氧消化产甲烷的影响

一般认为中性条件是甲烷发酵最合适的, 所以, 剩余污泥经 8 d 预处理后, pH 调为 7.0 ± 0.1 , 然后接种进行厌氧消化. 各预处理组的甲烷产率情况如图 5.

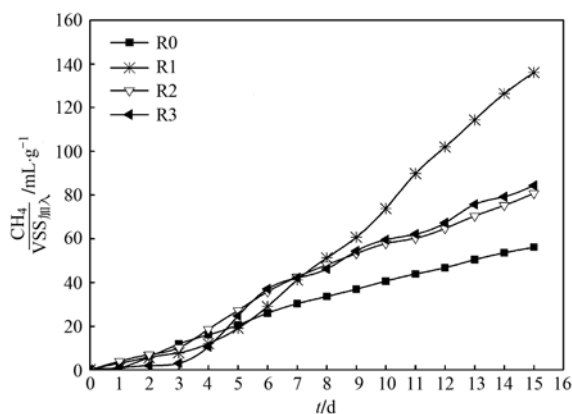


图5 不同预处理方式对污泥甲烷产量的影响

Fig. 5 Impact of different pretreatment methods on sludge methane yield

从图 5 中可以看出, 各预处理方式和空白对照的甲烷累积产量逐渐增大, 消化前 6 d, 各预处理方式和空白对照的甲烷累积产量没有明显差别, 可能是由于接种微生物对新环境有个适应过程, 产甲烷菌群活性不高. 随着消化继续进行, R1 甲烷产量表现出明显高于其它反应瓶的趋势, 当消化进行到 15 d, R1 组甲烷累积产量 ($\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{加入}}$) 达到 $136.1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别是空白对照和 R3 的 2.5、1.6 倍. 但是, 本试验的 R3 甲烷累积产量随消化时间变化情况与 Zhang 等^[7]研究结果有所不同, 他们发现甲烷累积产量在一开始就表现出增长较快的趋势.

根据上述污泥预处理结果分析, R1 甲烷累积产量明显大于其它试验组的原因可能有三方面. 一是先酸后碱预处理污泥乙酸的产量和乙酸所占总 SCFAs 的质量分数要比其他试验组大; 二是作为厌氧消化基质的预处理混合液化合物中的 C: N 和 C: P 比值更适合厌氧消化; 三是在预处理阶段, 酸的加入减少了碱的加入量, 从而减小了碱土金属离子对

产甲烷菌群的抑制作用,进而使甲烷累积产量增大,且 R1 消化效果比 R2 要好的原因可能是先酸后碱预处理后,加酸而不是加碱调节 pH 为 7.0 ± 0.1 ,这样就减少了碱土金属离子的加入量。

2.5 预处理和厌氧消化两阶段的污泥减量效果

剩余污泥经 8 d 预处理和 15 d 厌氧消化 2 个阶段,污泥实质减量程度一般以 VSS 去除率表示,VSS 去除情况如图 6。

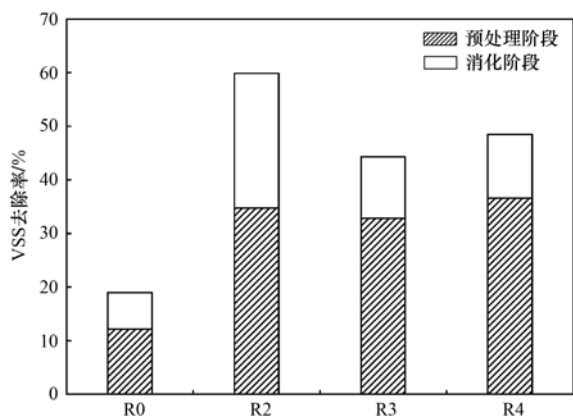


图 6 预处理和厌氧消化对污泥 VSS 去除的影响

Fig. 6 Impact of pretreatment and anaerobic digestion on sludge VSS removal

从图 6 可以看出,在污泥预处理阶段第 8 d, R3 的 VSS 去除率最大,达到 36.6%,R1 和 R2 的去除率分别为 34.7% 和 32.8%。而厌氧消化阶段 15 d 后,R1 的去除率最高,达到 25.2%,主要是因为消化效率高,累积产甲烷量大。从整个预处理和厌氧消化过程来看,R0、R1、R2、R3 组的 VSS 总去除率分别为 18.9%、60.9%、44.3%、48.5%,显然,R1 的 VSS 总去除率约为空白的 3.2 倍,也高出 R3 约 12.4%,污泥减量效果明显,即先酸后碱预处理对污泥的减量效果最好。VSS 去除率的大小反映了污泥水解酸化效果和厌氧消化效果的好坏,R1 尽管水解酸化效果要稍逊于 R3,但厌氧消化效果却比 R3 好。R1 污泥总减量效果好,可能是因为预处理阶段对未破解的污泥基质细胞壁的改性作用,导致了后续厌氧消化阶段更易水解酸化,产甲烷菌群利用更容易。

3 结论

(1) 酸-碱处理、碱-酸处理和单独碱处理都可以实现 SCOD 值的大幅度增高,尽管单独碱处理 SCOD 溶出量要大于酸和碱联合处理,但酸-碱预处理后污泥混合液的碳氮磷比值更有利于后续厌氧消化。

(2) 相对于空白对照,酸-碱处理、碱-酸处理和单独碱处理不仅能提高污泥的 SCFA 产量,还能影

响各单酸的百分比组成,尤其是先酸(pH 4.0, 4 d)后碱性(pH 10.0, 4 d)处理,乙酸产量(以 COD/VSS 计)达到 $74.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,占总 SCFA 的质量分数达 60.5%,这比单独碱(pH 10.0, 8 d)处理产乙酸情况要好,更利于后续厌氧消化。

(3) 通过对比发现,厌氧消化到第 15 d,酸-碱预处理污泥的累积甲烷产量($\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{加入}}$)达到 $136.1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,分别是空白对照、碱-酸预处理和单独碱预处理方式的 2.5、1.7 和 1.6 倍,厌氧消化效率最高。

(4) 污泥经预处理后厌氧消化的减量效果表明酸-碱预处理方式最佳,VSS 总去除率高达 60.9%。

参考文献:

- [1] 边增光,姜鑫.我国城市污水处理厂污泥处理工艺及现状[J]. 科技创业月刊, 2010, 23(4): 170.
- [2] 陈伟,贾原媛,郑伟,等.胞外多聚物对酶催化污泥厌氧水解的影响研究[J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2334-2339.
- [3] Tiehm A, Nickel K, Neis U. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Water Science and Technology, 1997, 36(11): 121-128.
- [4] Müller J A. Prospects and problems of sludge pre-treatment processes [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(10): 121-128.
- [5] Heo N H, Park S C, Lee J S, et al. Solubilization of waste activated sludge by alkaline pretreatment and biochemical methane potential (BMP) tests for anaerobic co-digestion of municipal organic waste [J]. Water Science and Technology, 2003, 48(8): 211-219.
- [6] Rajan R V, Lin J G, Ray B T. Low-level chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization [J]. Research Journal of the Water Pollution Control Federation, 1989, 61(11-12): 1678-1683.
- [7] Zhang D, Chen Y G, Zhao Y X, et al. New sludge pretreatment method to improve methane production in waste activated sludge digestion [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(12): 4802-4808.
- [8] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4044-4064.
- [9] 杨洁,季民,韩育宏,等.污泥碱解和超声破解预处理的效果研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1002-1006.
- [10] 苑宏英,张华星,陈银广,等. pH 对剩余污泥厌氧发酵产生的 COD、磷及氨氮的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27(7): 1358-1361.
- [11] 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 & Technology, 2006, 40(6): 2025-2029.
- [12] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater (20th ed.) [M]. Washington DC: APHA/AWWA/WEF, 1998.
- [13] Wang Q H, Kuninobu M, Ogawa H I, et al. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion [J]. Biomass and Bioenergy, 1999, 16(6): 407-416.
- [14] Salminen E A, Rintala J A. Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading [J]. Water Research, 2002, 36(13): 3175-3182.

CONTENTS

Regional Heterogeneity of Lake Eutrophication Effects in China	CAO Jin-ling, XU Qi-gong, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (1777)
Correlating Landscape Pattern with Total Nitrogen Concentration Using a Location-weighted Sink-source Landscape Index in the Haihe River Basin, China	SUN Ran-hao, CHEN Li-ding, WANG Wei, <i>et al.</i> (1784)
Impact of the Land-use Change on the Non-point Source Nitrogen Load in Yunneng Lake Watershed	MENG Xiao-yun, YU Xing-xiu, PAN Xue-qin (1789)
Residue Characteristics and Distributions of Perfluorinated Compounds in Surface Seawater Along Shenzhen Coastline	CHEN Qing-wu, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i> (1795)
Distribution and Potential Ecological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments from Typical Electronics Industrial Zone	DENG Dai-yong, QIU Meng-de, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (1801)
Residues and Potential Ecological Risk Assessment of Metal in Sediments from Lower Reaches and Estuary of Pearl River	XIE Wen-ping, WANG Shao-bing, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i> (1808)
Character and Sources Identification of Heavy Metals Contamination in Sediment from the Core Sediment in Nanshan Lake, the Zhalong Wetland	SU Dan, ZANG Shu-ying, YE Hua-xiang, <i>et al.</i> (1816)
Distribution Characteristics of Phosphorus Forms in Surface Sediments of the Shantou Bay in China	ZHAO Jian-gang, QIAO Yong-min (1823)
Microcosm Experiments on the Influence of Different N/P Ratios on Phytoplankton Community Growth in the East China Sea	HUANG Wei, ZHU Xu-yu, ZENG Jiang-ning, <i>et al.</i> (1832)
Species Composition and Distribution Characteristics of Pelagic Copepods in the Northern Sea of Fujian During Withdraw of Zhe-Min Coastal Current	WANG Yan-guo, LIN Jing-hong, WANG Chun-guang, <i>et al.</i> (1839)
PAHs Concentrations in Aquatic Products and Food Safety Evaluation in the Coupled Mangrove Planting-Aquaculture Ecological System	CHEN Guan-qiu, LI Yao-chu, HUANG Jin-mu, <i>et al.</i> (1846)
Tissue Distribution and Bioconcentration Factors of Tetrabromobisphenol A in Five Fishes in Lake Chaohu	YANG Su-wen, WANG Sheng-rui, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (1852)
Induction Effects of Pentachlorophenol on Vitellogenin and p53 in Chinese Rare Minnow (<i>Gobiocypris rarus</i>)	XIONG Li, MA Yong-peng, ZHANG Xiao-zheng, <i>et al.</i> (1858)
Effects of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Exposure on Vitellogenin mRNA Level in Zebrafish (<i>Brachydanio rerio</i>)	CHENG Yan, CUI Yuan, DANG Zhi-chao, <i>et al.</i> (1865)
Relationship Between Electron Transfer Capacity and <i>Fluorescence Characteristics</i> of Dissolved Organic Matter	TAO Ya, YUAN Tian, ZHOU Shun-gui, <i>et al.</i> (1871)
Characterization of the Change in DOM During Municipal Secondary Effluent Treatment with Magnetic Ion Exchange Resin by 3DEEM	YANG Jian, GAO Jin-hua, CHANG Jiang (1878)
Reverse Osmosis Membrane Fouling by Humic Acid Using XDLVO Approach; Effect of Calcium Ions	YAO Shu-di, GAO Xin-yu, GUO Ben-hua, <i>et al.</i> (1884)
Growth, Removal of Nitrogen and Phosphorus, and Lipid Accumulation Property of <i>Scenedesmus</i> sp. LX1 in Aquaculture Wastewater	MA Hong-fang, LI Xin, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (1891)
Iron Chloride for Simultaneous Denitrification and Chemical-Biological Flocculation Process	WANG Hong-jie, DONG Wen-yi, LIU Li-sha, <i>et al.</i> (1897)
Characteristic Research of Shortcut Denitrification in Synthetic Ammonia Industrial Wastewater Treatment Process	LI Yan, LI Ze-bing, MA Jia-xuan, <i>et al.</i> (1902)
Stability Control of Aerobic Granules Using an Innovative Reactor	LI Zhi-hua, YANG Fan, LI Sheng, <i>et al.</i> (1907)
Description of the Stability of Granules Using Nongrowth-related Parameters	LI Zhi-hua, WU Jun, LI Sheng, <i>et al.</i> (1913)
Enhancement of Anaerobic Digestion of Excess Sludge by Acid-Alkali Pretreatment	YUAN Guang-huan, ZHOU Xing-qiu, WU Jian-dong (1918)
Pilot Validation of Sludge Concentration Partition at Small Reflux Ratio Condition	SHI Si, WANG Su-lan, LI Rui, <i>et al.</i> (1923)
Influence of Non-ionic Surfactants on Sludge Dewaterability	HOU Hai-pan, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (1930)
Variation Characteristics and Influencing Factors of Air Pollution Index in China	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i> (1936)
Characteristics of Aerosol Water-Soluble Inorganic Ions in Three Types Air-Pollution Incidents of Nanjing City	ZHANG Qiu-chen, ZHU Bin, SU Ji-feng, <i>et al.</i> (1944)
Characterization of Atmospheric PM _{2.5} in the Suburb of Shenzhen	DAI Wei, GAO Jia-qi, CAO Gang, <i>et al.</i> (1952)
Analysis on Oil Fume Particles in Catering Industry Cooking Emission	TAN De-sheng, KUANG Yuan-cheng, LIU Xin, <i>et al.</i> (1958)
Low-Temperature Catalytic Reduction of NO over Fe-MnO _x -CeO ₂ /ZrO ₂ Catalyst	LIU Rong, YANG Zhi-qin (1964)
CO ₂ Absorption and Regeneration Performance of a Natural Amino Acid and Its Potassium Salt	YAN Shui-ping, CHEN Jing-ao, XU Ming-liang, <i>et al.</i> (1971)
Effects of Tillage-Cropping Systems on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Agro-Ecosystems in a Purple Paddy Soil	ZHANG Jun-ke, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (1979)
Factors Influencing Ammonia Volatilization in a Winter Wheat Field with Plastic Film Mulched Ridges and Unmulched Furrows	SHANGGUAN Yu-xian, SHI Ri-peng, LI Na, <i>et al.</i> (1987)
Effects of Typical Herbicides on Soil Respiration and N ₂ O Emissions from Soil Added with Different Nitrogen Fertilizers	SUN Qing, SHI Chun-xing, SHI Kun, <i>et al.</i> (1994)
Analysis of Characteristics of Dioxin Contamination in the Chlor-alkali Site that Uses Graphite Anode for Production	YU Li-feng, WEI Wen-xia, TIAN Ya-jing, <i>et al.</i> (2000)
Effect of Flue Gas Desulfurization Gypsum Application on Remediation of Acidified Forest Soil	LUO Yao, KANG Rong-hua, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2006)
Morphology of Soil Iron Oxides and Its Correlation with Soil-Forming Process and Forming Conditions in a Karst Mountain	ZHANG Zhi-wei, ZHU Zhang-xiong, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2013)
Pb, Zn Accumulation and Nutrient Uptake of 15 Plant Species Grown in Abandoned Mine Tailings	SHI Xiang, CHEN Yi-tai, WANG Shu-feng, <i>et al.</i> (2021)
Effect of Cr(VI) Stress on Growth of Three Herbaceous Plants and Their Cr Uptake	WANG Ai-yun, HUANG Shan-shan, ZHONG Guo-feng, <i>et al.</i> (2028)
Bioaccumulation of Heavy Metals by the Dominant Plants Growing in Huayuan Manganese and Lead/Zinc Mineland, Xiangxi	YANG Sheng-xiang, TIAN Qi-jian, LIANG Shi-chu, <i>et al.</i> (2038)
Effect of CO ₂ Fertilization on Residual Concentration of Cypermethrin in Rhizosphere of C3 and C4 Plant	MU Nan, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang, <i>et al.</i> (2046)
Bioaugmented Removal of Pyridine and the Microbial Community Dynamic Analysis	QIAO Lin, ZHAO Hong, WANG Jian-long (2052)
Relationship Between Sewage Treatment Efficiency and Bacterial Community Diversity in an A/O MBR	KUANG Bin-yu, SHI Qing, Montcho Leon Monthero, <i>et al.</i> (2061)
Dynamic Changes in Functional Genes for Nitrogen Cycle During Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil	WU Bin-bin, LU Dian-nan, LIU Zheng (2068)
Risk Assessment of Lead Exposure from Different Intake Pathways for Children in Wuhan City	HAO Han-zhou, CHEN Tong-bin, WU Ji-liang, <i>et al.</i> (2075)
Implementation of a Pretreatment Device for an Electronic Nose	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (2083)
Copper and Cadmium Toxicities to Activated Sludge Investigated with ToxTell Biosensor	WANG Xue-jiang, WANG Xin, LIU Mian, <i>et al.</i> (2090)
Matrix Effect and Control of Immunoassay for Environmental Samples	SHENG Jian-wu, HE Miao, SHI Han-chang (2095)
Study on Vitrification of Simulated Medical Wastes by Thermal Plasma	ZHANG Lu, YAN Jian-hua, DU Chang-ming, <i>et al.</i> (2104)
Study on the Low Temperature Drying of Components of Municipal Solid Waste and Its Model Analysis	WU Ya-juan, LIU Hong-mei, LU Sheng-yong, <i>et al.</i> (2110)
Aerogenesis Evolution of the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin (2118)
Performance of Microbial Fuel Cells with Fe/C Catalyst Carbon Felt Air-Cathode for Treating Landfill Leachate	TANG Yu-lan, PENG Man, YU Yan, <i>et al.</i> (2125)
Relationships Between Soil and Rocky Desertification in Typical Karst Mountain Area Based on Redundancy Analysis	LONG Jian, LIAO Hong-kai, LI Juan, <i>et al.</i> (2131)
Energy Consumption and GDP Growth in Beijing: Cointegration and Causality Analysis	CHEN Cao-cai, ZHANG Yan, LIU Chun-lan, <i>et al.</i> (2139)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年6月15日 33卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 6 Jun. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人