



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

周琪 陈银广 审 苑宏英 著

基于酸碱调节的剩余污泥 水解酸化及其机理研究

Hydrolysis and Acidification of Excess Activated
Sludge by Acidity and Alkaline Controlling Strategy
and the Mechanism



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

周琪 陈银广 审 苑宏英 著

基于酸碱调节的剩余污泥 水解酸化及其机理研究

Hydrolysis and Acidification of Excess Activated
Sludge by Acidity and Alkaline Controlling Strategy
and the Mechanism



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书内容是针对城市污水厂产生的剩余污泥进行的厌氧发酵研究。对剩余污泥进行水解酸化的主要目的是为改善其生化降解性能,溶出较多溶解性 COD 和产生较高挥发性脂肪酸(VFAs),它们是增强生物除磷过程的有利基质。为达到此目的,本研究对影响污泥水解酸化的环境因素和操作条件进行了工艺优化研究;对 pH 10.0 条件下的水解酸化动力学模式进行了研究,建立了经验模式;对碱性条件增强剩余污泥发酵产酸的机理进行了探讨。

图书在版编目(CIP)数据

基于酸碱调节的剩余污泥水解酸化及其机理研究/
苑宏英著. —上海: 同济大学出版社, 2017. 8
(同济博士论丛/伍江总主编)
ISBN 978-7-5608-6959-9

I. ①基… II. ①苑… III. ①剩余污泥—厌氧处理—
研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 093239 号

基于酸碱调节的剩余污泥水解酸化及其机理研究

周 琪 陈银广 审 苑宏英 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 吕 炜 胡晗欣

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 11.5

字 数 230 000

版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-6959-9

定 价 56.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城	莫天伟	夏四清	顾 明	顾祥林	钱梦騄
徐 政	徐 鉴	徐立鸿	徐亚伟	凌建明	高乃云
郭忠印	唐子来	阎耀保	黄一如	黄宏伟	黄茂松
戚正武	彭正龙	葛耀君	董德存	蒋昌俊	韩传峰
童小华	曾国荪	楼梦麟	路秉杰	蔡永洁	蔡克峰
薛 雷	霍佳震				

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姗 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版 110 余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017 年 5 月

前言

城市污水处理厂产生的污泥按照来源的不同可分为初沉污泥和剩余污泥,总量占处理水量的 0.3%~0.5%(以含水率 97%计)。国内外主要针对初沉污泥或初沉和二沉污泥的混合污泥进行了污泥厌氧发酵的研究,而单独针对剩余污泥厌氧发酵的研究甚少。对剩余污泥进行水解酸化的主要目的是为改善其生化降解性能,溶出较多的溶解性 COD (SCOD)和产生较高的挥发性脂肪酸(VFAs)。SCOD 和 VFAs,特别是 VFAs 中的乙酸和丙酸,是增强生物除磷过程(EBPR)的有利的基质。为了达到此目的,试验对影响污泥水解酸化的环境因素和操作条件进行了工艺优化研究。

首先,对比分析了厌氧与好氧条件下剩余污泥的发酵结果,结果表明,厌氧水解酸化明显利于 SCOD 和总 VFAs 的生成,从而要求试验中尽可能避免氧的溶入。

其次,对比分析了不同的搅拌方式和搅拌速度对剩余污泥厌氧发酵产物的影响,结果表明,机械式搅拌比磁力搅拌和摇床混合更加容易实现颗粒间的充分高效接触;同时发现搅拌速度太快或太慢都不利于 SCOD 和 VFAs 的生成。本试验条件下选取 60~80 r/min 的机械式搅

拌速度。

再次,在 21℃ 左右条件下,研究了剩余污泥在不同 pH 条件下厌氧发酵的情况,发现将 pH 控制为 8.0~11.0,在 20 d 的厌氧发酵时间内,SCOD 值要大于 pH 调为 4.0~7.0。特别是,在 pH 10.0 时,厌氧发酵第 8 d 产生的 VFAs(2 708.02 mg COD/L)接近其最大值(2 770.40 mg COD/L,发酵时间为 12 d)且高于其他 pH 条件,比如,此产酸值大约是 pH 5.0 和 pH 不调时的 3 倍和 4 倍之多;六种短链 VFAs 中,乙酸和丙酸产量居多,而乙酸产量又高于丙酸,pH 10.0 条件下,乙、丙酸所占总 VFAs 的百分比之和为 60%~70%,异戊酸和异丁酸产量次之,正丁酸和正戊酸产量较少,其中正戊酸产量最少,占总 VFAs 的百分比低于 10%;关于溶解性碳水化合物和蛋白质物质的生成,基本上是较强碱性比近中性条件更加有利;而酸性条件下溶出的 $\text{PO}_4^{3-}\text{—P}$ 和氨氮浓度高于碱性。

另外,改变 pH 的控制策略,其一将 pH 调节作为预处理手段,对比分析了 pH 长、短期(1 d 与 20 d)调为碱性 10.0 和酸性 5.0 时对剩余污泥厌氧发酵的影响。结果表明,pH 长、短期调为碱性 10.0 比酸性 5.0 更加利于 SCOD、总 VFAs、单个 VFA、溶解性碳水化合物和蛋白质物质的生成,且发现在较短的发酵时间内(2~4 d),pH 短期调为碱性 10.0 与长期调节时的 SCOD 值和总 VFAs 值比较接近,随后长期调节才占有优势,因此如果需要在较短时间内获得较高的 SCOD 和有机酸产量,那么只对 pH 短期(1 d 左右)预调节为碱性 10.0 也是可行的;其二在 2h 内调节剩余污泥的 pH 为碱性 10.0 或酸性 5.0,同时辅以快速搅拌(410~430 r/min)作为预处理手段,然后恢复搅拌速度为 60~80 r/min,同时 pH 再调为 6.0、7.0 和 8.0,结果表明前者比后者获得了更多的 SCOD、总 VFAs、单个 VFA、溶解性碳水化合物和蛋白质,可见,对剩余污泥进行短期的强碱性(pH 10.0)预处理,辅以快速搅拌,然后

pH 调为 6.0~8.0, 虽然没有 pH 直接调为 10.0 时的 SCOD、总 VFAs 产量高, 但是却高于 pH 直接调为 8.0 时的情况, 而且还可以改善装置的强酸碱腐蚀情况。

试验对 pH10.0 条件下的水解酸化动力学模式进行了研究, 建立了经验模式。结果表明, 10℃~35℃ 内, 水解速率为产酸的限速步骤, 而剩余污泥中颗粒性 COD 的水解过程遵循一级动力学方程, 水解反应速率常数 k_h 与温度的关系符合范特荷甫 (Van't Hoff J. H.) 经验规则和阿累尼乌斯 (Arrhenius) 经验方程式。

试验对碱性条件 (特别是 pH10.0) 增强剩余污泥发酵产酸的机理进行了探讨。结果表明, 在碱性条件下, 提供了更多的以 SCOD 计的产酸基质, 特别是更多量的溶解性蛋白质, 而且 pH10.0 时 VFAs 几乎没有被消耗而生成甲烷, 进一步的研究表明 pH10.0 时, VFAs 的生成过程是微生物的生化作用占主导。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 污泥发酵产酸的机理	1
1.2 国内外研究现状和发展动态	6
1.2.1 污泥发酵产酸的影响因素	7
1.2.2 反应动力学和化学计量学	25
1.2.3 微生物学	27
1.2.4 污泥产酸用于 EBPR 的影响因素及工艺研究	27
1.3 课题背景与研究意义	29
第 2 章 研究内容和测定方法	34
2.1 试验安排	34
2.2 试验用泥	35
2.3 测试项目及分析方法	35

2.3.1	VFAs 的测定	36
2.3.2	气体的测定	38
2.3.3	碳水化合物、蛋白质、脂肪与油脂的测定	39
2.3.4	酶的测定	40
2.3.5	其他测试项目及方法	41
第 3 章	剩余污泥水解酸化的工艺条件研究	43
3.1	好氧与厌氧水解酸化比较	43
3.1.1	试验方法	43
3.1.2	试验结果与分析	44
3.2	搅拌对剩余污泥厌氧发酵的影响	50
3.2.1	试验方法	50
3.2.2	试验结果与分析	51
3.3	pH 对剩余污泥厌氧发酵的影响	55
3.3.1	试验方法	56
3.3.2	试验结果与讨论	56
3.4	不同 pH 控制策略对剩余污泥厌氧发酵的影响	80
3.4.1	试验方法	80
3.4.2	pH 长期和短期调节对剩余污泥厌氧发酵的比较	82
3.4.3	pH 酸碱性调节与搅拌速度改变对剩余污泥发酵的影响	91
3.5	本章小结	101
第 4 章	剩余污泥厌氧水解酸化过程动力学经验模式	104
4.1	试验中采用的反应器的简化模型	104
4.1.1	间歇式反应器性能的数学描述	105

4.1.2 间歇式反应器的推广	107
4.2 剩余污泥厌氧水解酸化动力学简化过程	107
4.2.1 水解酸化的生化过程	107
4.2.2 水解动力学方程	109
4.2.3 产酸动力学方程	125
4.3 本章小结	129
第5章 碱性条件增强剩余污泥厌氧发酵产酸的机理探讨	131
5.1 灭菌试验与酶活性比较	132
5.2 产酸基质的比较	134
5.2.1 混合碳源的试验结果	134
5.2.2 唯一碳源的配水试验结果	136
5.3 产气试验	140
5.4 本章小结	142
第6章 结论与建议	144
6.1 结论	144
6.2 建议	148
参考文献	149
后记	162

第 1 章

绪 论

1.1 污泥发酵产酸的机理

城市污水处理厂产生的污泥量大且含有大量的有毒有害物质,需要及时处理和处置,最终达到污泥的减量化、稳定化、无害化和资源化。污泥经过消化处理可以实现污泥的稳定化。根据有氧和无氧的条件,消化处理可以分为好氧消化和厌氧消化。当产生的污泥量不大时可以考虑采用好氧消化,而多数情况下,采用好氧消化处理是不经济的。相对于好氧消化而言,污泥厌氧消化是最古老和最常见的污泥生物处理方法之一,其优点为在费用较低、生物质产出率高、治病菌破坏率高、产生甲烷等条件下可使大量的污泥得到稳定化^[1,2]。

厌氧消化是一种普遍存在于自然界的微生物降解有机物代谢过程。凡是有水和有机物存在的地方,只要供氧条件不好或有机物含量多,都会发生厌氧消化现象,使有机物经厌氧分解而产生 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 等气体。但是,厌氧消化是一个极其复杂的过程,1979 年, Bryant 等人根据微生物

* 本章部分内容发表在《工业水处理》。