

DOI: 10.19479/j.2095-719x.2406398

调节 pH 值对剩余污泥与餐厨垃圾混合产酸的影响

苑宏英^{a,b}, 毕豪杰^{a,b}, 杨召峰^{a,b}, 杜永亮^{a,b}

(天津城建大学 a. 环境与市政工程学院; b. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384)

摘要:近年来,我国城镇的污水量和生活垃圾快速增长,剩余污泥、餐厨垃圾等固体废弃物也随之急剧增加,对环境造成了不利影响.将剩余污泥与餐厨垃圾中的有机物转换成脂肪酸,既能减少固体废弃物的危害,又能实现资源化利用.本文研究了不同 pH 值对污泥与餐厨垃圾混合后产酸的影响.结果表明,强碱环境(pH10.0)有利于短链脂肪酸(SCFAs)的溶出,最大值为 132.3 mgCOD/g TS.餐厨垃圾分别经超声和高温高压预处理后与剩余污泥混合,与未预处理相比,预处理通过改变污泥理化性质,加快了有机质的溶出.在 pH8.0 环境下,SCFAs 达最大值,分别为 771 mgCOD/g TS(超声)、691 mgCOD/g TS(高温高压).

关键词:剩余污泥;餐厨垃圾;短链脂肪酸;资源化

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:2095-719X(2024)06-0398-05

Effect of Adjusting pH on Volatile Organic Acids Produced by Mixing Waste Activated sludge and Kitchen Waste

YUAN Hongying, BI Haojie, YANG Shaofeng, DU Yongliang

(a. School of Environmental and Municipal Engineering; b. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, TCU, Tianjin 300384, China)

Abstract: In recent years, the amount of wastewater and domestic waste in Chinese cities and towns has increased rapidly, and the solid wastes such as surplus sludge and kitchen waste have also increased rapidly, which has adversely affected the environment. The conversion of organic matter from surplus sludge and kitchen waste to fatty acid can not only reduce the harm of solid waste, but also realize resource utilization. The effects of different pH values on the acid production of sludge mixed with kitchen waste were studied. The results showed that the strong alkali environment (pH10.0) was conducive to the dissolution of short chain fatty acids (SCFAs), with a maximum value of 132.3 mgCOD/g TS. The food waste was mixed with the residual sludge after pretreatment by ultrasound and high temperature and pressure respectively. Compared with the unpretreatment, the pretreatment can accelerate the dissolution of organic matter by changing the physical and chemical properties of sludge. At pH8.0, SCFAs reached the maximum value, which were 771 mgCOD/g TS (ultrasonic) and 691 mgCOD/g TS (high temperature and high pressure), respectively.

Key words: waste activated sludge; kitchen waste; short chain fatty acids; resource recovery

改革开放以来我国经济迅速发展,人们生活质量不断提高,城市中产生了大量固体废弃物,如污水处理厂产生的剩余污泥和生活中的餐厨垃圾。

据住建部统计数据^[1],2020年,我国城市污水年处理总量达 5.6×10^{11} t,污水处理能力达到 1.95×10^8 m³/d,与之相对应的污泥日产量约 1.95×10^5 t(按剩余污泥量约占处理水量的0.1%计算),年产量已超过 7.1×10^7 t(以含水率80%计),如此大量的污泥若未进行有效的

处理处置,将会带来潜在的环境污染风险.餐厨垃圾又称泔水,是人们生活的家庭、餐饮营业场所、学校、食品厂等场所产生的食品废料以及剩菜剩饭^[2].截止到2019年,我国生活垃圾年总产量达到 2.42×10^8 t^[3].剩余污泥的主要成分包括胶体、有机物残片、重金属、微生物等,其中有毒物质、细菌及病原微生物给环境卫生安全带来的挑战不容忽视.此外,大量的剩余污泥,浓缩、脱水干燥以及运输,需要大量的人力、物力和财

收稿日期:2023-03-01;修订日期:2023-03-29

基金项目:国家重点研发计划“政府间国际创新合作”专项项目(2019YFE0122400);天津市水质科学与技术重点实验室项目(KJZH-Z-CA-1754)

作者简介:苑宏英(1974—),女,山西大同人,教授,博士.

力.目前我国固体废弃物回收利用率低,有机质及营养物质没有完全发挥它们的作用,造成了大量的资源流失和浪费^[4].另一方面,餐厨垃圾含有固相的食品废渣和液相的油水混合物等,大多呈半固体状态,含水率较高,富含丰富的有机物和盐分.其中,含水率达80%~90%;油脂含量2%~15%;pH值4~6,呈酸性;有机质成分主要有糖类、蛋白质和脂类物质等.

许多学者将二者进行混合厌氧发酵处理,以实现固体废弃物的资源化和能源化,并在产甲烷、制氢、产酸、制备油脂等方面取得了一定的效果^[5-7].例如,对剩余污泥与餐厨垃圾进行化学调理可以促进有机质的溶出,一些环境因素的改变,如温度、pH对剩余污泥和餐厨垃圾的联合发酵有很大的影响^[8-9].赵宋敏^[10]研究了温度对厨余垃圾与活性污泥混合发酵的影响,结果发现温度37℃、pH约为6.5时,SCFAs产量在第4天达到最大值,为15.13 g/L,其中乙酸的占比最高,约在58%以上,丙酸和正丁酸的占比随着温度的升高逐渐增大.Yu等^[11]研究发现在反应温度为35℃、水力停留时间为4~24 h和pH为5.5~6.5的范围内时,污泥中约65%的碳水化合物、45%的蛋白质和24%的脂质

在该反应器中酸化.所产生的酸主要为:丙酸、丁酸、异丁酸,其产酸量明显高于pH为4.0~5.0;有的研究^[12-14]表明碱性条件下(pH为8.0~11.0)更利于污泥厌氧发酵产酸.本研究通过调节剩余污泥与餐厨垃圾混合后的pH值,测定分析SCFAs的变化情况以及物质转换规律,揭示不同pH值和不同预处理操作对SCFAs的影响情况.

1 材料与方法

1.1 剩余污泥和餐厨垃圾

本试验用的剩余污泥取自天津市某污水处理厂的二沉池.在实验室中,剩余污泥在4℃下放置24 h后去除上清液,取沉在容器底部的泥水混合物进行实验研究.

餐厨垃圾取自天津市某高校的学生餐厅的剩菜剩饭.将餐厨垃圾取回实验室后,在4℃下放置24 h,为了提高混合效果,将餐厨垃圾在破碎机中进行粉碎预处理后进行实验研究.剩余污泥和餐厨垃圾的初始性质如表1、表2.

表1 剩余污泥初始性质

指标	W/%	TS/%	SCOD/(mg·g ⁻¹ TS)	SPS/(mg·g ⁻¹ TS)	pH	SPN/(mg·g ⁻¹ TS)	TCOD/(mg·g ⁻¹ TS)	TPS/(mg·g ⁻¹ TS)	TPN/(mg·g ⁻¹ TS)
数值	97~98.5	1.9~2.7	2.5~5	2.15~3.5	7.2	2.15~3.5	841~912	81~91	344~451

表2 餐厨垃圾初始性质

指标	W/%	TS/%	SCOD/(mg·g ⁻¹ TS)	SPS/(mg·g ⁻¹ TS)	pH	SPN/(mg·g ⁻¹ TS)	TCOD/(mg·g ⁻¹ TS)	TPS/(mg·g ⁻¹ TS)	TPN/(mg·g ⁻¹ TS)
数值	93~96	4~7	300~640	270~327	5.1	48~65.6	934~1560	308~392	137~152

注:W—污泥含水率,TS—总固体浓度,SCOD—溶解性化学需氧量,SPS—溶解性碳水化合物,SPN—溶解性蛋白质,TCOD—总化学需氧量,TPS—总碳水化合物,TPN—总蛋白质

1.2 实验方法

将剩余污泥与餐厨垃圾按总固体质量比1:1先后加入到500 mL锥形瓶混合,然后通过加入2 mol/L的HCl溶液或2 mol/L的NaOH溶液对混合物的pH值进行调节,在反应过程中每12 h调节一次pH值以维持反应条件恒定.反应过程的pH值分别为:不调节、4.0、8.0、10.0.

将餐厨垃圾经过超声或高温高压预处理后与剩余污泥混合.超声预处理条件为:超声输出功率为150 W、超声频率40 KHz、时间30 min.高温高压预处理条件为:压力0.142 MPa、温度126℃下压力锅中蒸煮30 min.

1.3 测试方法

1.3.1 短链脂肪酸的测定

SCFAs属于脂肪酸中的一类脂肪酸,一般具有

1~6个碳原子短链有机酸,包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等具有挥发性的短链脂肪酸^[15].本试验的SCFAs标样采用气相色谱法进行测定,利用美国Perkin Elmer-Clarus500气相色谱仪,色谱柱采用Rtx[®]-624毛细色谱柱,升温程序为:初始温度为45℃,保持1 min,以10℃/min的升温速率到160℃,保持时间为3 min,以升温速率为30℃/min升到230℃,继续保持5 min,每个样品的总检测时间为22.83 min.液体进样量为1 μL,氢火焰检测器(FID),载气为氮气,进样口温度和检测器温度分别为200℃、220℃.

利用外标法测定不同浓度梯度下各有机酸的峰面积,确定6种短链脂肪酸的出峰时间对应的峰面积,从而绘制出各有机酸的标准曲线;最后对试验取得的样品进行相同条件的气相分析,得到短链脂肪酸种类以及总量.6种短链脂肪酸对应COD值如表3所示.

表3 6种短链脂肪酸与COD的对应关系

短链脂肪酸	乙酸	丙酸	异丁酸	正丁酸	异戊酸	正戊酸
分子量/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ COD	60.05	74.08	88.11	88.11	102.13	102.113
COD/ $\text{gCOD}\cdot\text{mol}^{-1}$	64	112	160	160	208	208

1.3.2 其他指标的测定

其他检测的指标根据《城市污水水质检验方法标准》^[16]、《城市污水处理厂污泥检验方法》^[17]进行测定。

2 结果与分析

2.1 不同 pH 值对剩余污泥与餐厨垃圾混合产 SCFAs 的影响

不同 pH 值下剩余污泥与餐厨垃圾混合液中 SCFAs 值随反应时间的变化情况如图 1 所示。

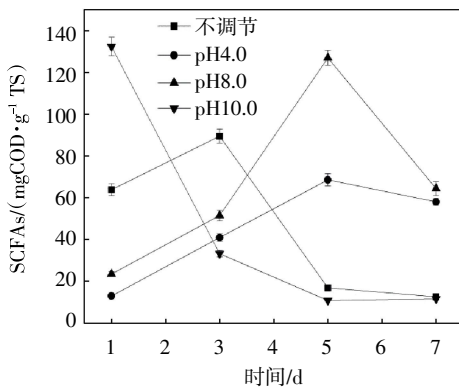


图1 剩余污泥与餐厨垃圾混合液中 SCFAs 的产生情况

(1)在不调节 pH 值情况下,混合液的初始 pH 值为 6.0,反应过程中 pH 值在 5.0~6.5 范围内变化.混合液中 SCFAs 含量呈先升高后下降的趋势,在第 3 天达到最大值 89.4 mgCOD/g TS.

(2)当调节 pH 值为 10.0 时,初期混合液中 SCFAs 产量最大,并在第 1 天达到最大值 132.3 mgCOD/g TS,然后在 1~3 天间下降速度最快,3~5 天间下降速度有所减弱,第 5 天之后趋于稳定.其中,pH 为 10.0 时的 SCFAs 峰值是不调节组最高产量的 1.5 倍.

(3)当调节 pH 值为 8.0 时,混合液中 SCFAs 含量呈先升高后下降的趋势,在第 5 天达到最高.最大值 127 mgCOD/g TS 是不调节组最高产量的 1.4 倍,仅次于 pH10.0 条件下的最高产量.

(4)当调节 pH 值为 4.0 时,SCFAs 含量变化趋势与 pH 值为 8.0 时类似,在第 5 天最大值为 68.5 mgCOD/g TS,但是在整个发酵周期中该值明显低于其他组.

从混合液中 SCFAs 的变化情况来看,调节 pH 对

SCFAs 的产生影响较大. pH 值为 10.0 和 pH 值为 8.0 时 SCFAs 最高产量分别是不调节组最高产量的 1.5 倍和 1.4 倍,pH10.0 环境下最有利于产 SCFAs,在第 1 天 SCFAs 的产量均高于 pH4.0、pH8.0 和不调节 pH 中 SCFAs 的产量.这说明碱性条件比酸性条件更有利于 SCFAs 的产生^[18-19],pH 值越高 SCFAs 的产量越大^[20].产生该现象的原因是:在强碱性的环境下,污泥絮体结构受到破坏,增强了 EPS 与酶的有效接触,大量有机质被分解转换成 SCFAs,SCFAs 含量远大于酸性和中性条件. YU 等^[21]也观测到了类似的现象.当调节 pH 值为 4.0 和 8.0 时,SCFAs 含量均呈逐渐升高后下降的趋势与不调节组相同,但是不调节组在第 3 天达到 SCFAs 含量的峰值,调节 pH 值为 4.0 和 8.0 时则在第 5 天达到 SCFAs 含量的峰值,有明显的延后现象.造成该现象的原因是:在弱碱和酸性条件下皂化反应速率低,相应破坏细胞壁的时间增加,从而延缓了 SCFAs 达到峰值的时间.

此外,在不同的 pH 值调节过程中随着反应的进行,体系中溶解性有机质被微生物不断消耗,且产生的酸被产氢产乙酸菌利用分解成为乙酸、 H_2 和 CO_2 ^[22],利用速率逐渐大于产生的速率,导致 SCFAs 的总量下降,pH10.0 条件下下降速度更快,分析原因是短链脂肪酸比糖类物质更易被微生物利用.桂许维等^[23]也观测到了类似的现象.

2.2 餐厨垃圾预处理对混合液产 SCFAs 的影响

剩余污泥分别与经超声或高温高压预处理的餐厨垃圾混合,调节 pH 值 4.0、8.0、10.0 和不调节后 SCFAs 的产出量随时间的变化情况如图 2 所示.

(1)在不调节 pH 值情况下(pH 值在 5.5~6.2 范围内变化),SCFAs 的产生量分别在第 3 天和第 1 天达到最大值 665 mgCOD/g TS(图 2a)、658 mgCOD/g TS(图 2b),分别是未经预处理混合物最高产量的 5.0、4.9 倍.但该组中 SCFAs 的产量较低于 pH 为 8.0 的混合液的产量.

(2)当调节 pH 值为 10.0 时,SCFAs 的产生量呈先升高后缓慢降低的趋势,产量低于 pH8.0 和不调节时的产量.两种预处理混合液中的 SCFAs 产量均在第 5 天达到最大,分别为 449 mgCOD/g TS、408 mgCOD/g TS.

(3)当调节 pH 值为 8.0 时,超声和高温高压预处理

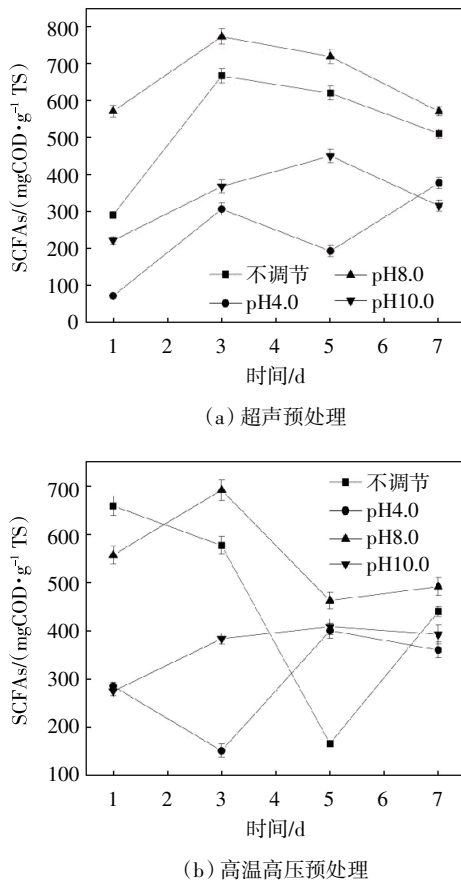


图 2 剩余污泥与超声和高温高压预处理餐厨垃圾混合液中 SCFAs 的产生情况

理的混合液在第 3 天的 SCFAs 产量分别为 771 mgCOD/g TS(图 2a)、691 mgCOD/g TS(图 2b),分别是未经预处理混合液最高产量的 5.8、5.2 倍。

(4) 当调节 pH 值为 4.0 时,SCFAs 的产生量呈上升的趋势,虽然反应时间内低于其他环境中的 SCFAs 的产量,但依旧高于未处理的混合组的最大产量(见图 1)。

从实验结果看,调节 pH 为酸性和碱性对经两种预处理的混合液中 SCFAs 的产生都有促进作用,弱酸和弱碱的环境比强碱的环境更有利于 SCFAs 的产生,数值大于未经过预处理的混合物。在两种不同预处理的混合液中,SCFAs 的最高产量都出现在弱碱(pH8.0)的环境中。无论餐厨垃圾是经过超声还是高温高压预处理后,SCFAs 含量均高于未处理的混合液的最大产量。其原因为餐厨垃圾中参与厌氧发酵的大部分有机物以固体形式存在,而参与水解的微生物分泌的胞外酶难以与固体底物相接触,导致 SCFAs 的产量较低,而餐厨垃圾经过超声和高温高压预处理后可以减小垃圾粒径,增加底物的可溶性,溶出的有机质更易于被剩余污泥微生物利用产生有机酸。

此外,在超声和高温高压预处理后的混合液中,弱酸(pH5.5~6.2)或弱碱(pH8.0)的环境比强酸或强碱的环境更有利于 SCFAs 的产生,该结果与龚咏梅等^[24]提出的结论相一致。说明餐厨垃圾经过预处理,可以在弱碱性(pH = 8.0)条件下得到较好的产酸量,既避免了调节为强碱性(pH = 10.0)造成的碱的消耗,又可以避免强碱性对反应器的腐蚀,利于后续的实际应用。

3 结论

(1) pH 对污泥与餐厨垃圾混合产酸有显著影响,在总固体质量比 1:1 的混合物中,调节 pH 值为强碱性 10.0 时,SCFAs 的溶出量达到最大,为 132.3 mgCOD/g TS,是调节 pH 值为 4.0 时最高产量的 1.9 倍,是不调节组最高产量的 1.5 倍。

(2) 对餐厨垃圾进行预处理,再与剩余污泥混合,在 pH8.0 的环境中,两种预处理混合液中的 SCFAs 达到最大产量,最大值分别为 771 mgCOD/g TS(超声)、691 mgCOD/g TS(高温高压);其次为不调节 pH 组的 SCFAs 产量分别为 665 mgCOD/g TS、658 mg COD/g TS。

(3) 本文利用餐厨垃圾的高有机质含量和剩余污泥富含丰富微生物等特点,通过调节 pH 的方式,以餐厨垃圾作为外加碳源与剩余污泥混合,促进剩余污泥中有机质的溶出,为剩余污泥与餐厨垃圾的资源化和能源化提出了一种新的思路。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 2020 年城乡建设统计年鉴[EB/OL]. (2021-10-12)[2022-03-01]. <https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgnkr/sjfb/tjxx/index.html>.
- [2] 韩平. 餐厨垃圾的危害及综合治理对策[J]. 科技展望, 2016, 26(22): 22-23.
- [3] 刘维维, 欧根能, 陈华君, 等. 浅谈餐厨垃圾资源化处理技术及运用[J]. 资源节约与环保, 2020(10): 136-137.
- [4] ZENG Q, TANG N Z, CHEN H, et al. Application research of municipal sludge treatment and disposal technology[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 567(1): 12-23.
- [5] 赵云飞, 刘晓玲, 李十中, 等. 餐厨垃圾与污泥比例对联合发酵产沼气的的影响[C]. 全国农村清洁能源与低碳技术学术研讨会, 2011: 7.
- [6] 李彤, 王勇, 李迎新, 等. 餐厨垃圾与市政污泥协同厌氧制氢影响因素研究[J]. 太阳能学报, 2019, 40(8): 2135-2142.
- [7] 赵宋敏, 李定龙, 戴肖云, 等. 温度对厨余垃圾厌氧发酵产

- 酸的影响[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(3): 44-47.
- [8] JÚNIOR A D N F, WENZEL J, ETCHEEBEHRE C, et al. Effect of organic loading rate on hydrogen production from sugarcane vinasse in thermophilic acidogenic packed bed reactors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(30): 52-62.
- [9] ALI R, SARAVIA F, HILLE R A, et al. Propionic acid production from food waste in batch reactors: Effect of pH, types of inoculum, and thermal pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319(3): 124-166.
- [10] 赵宏敏, 李定龙, 戴肖云, 等. 温度对厨余垃圾厌氧发酵产酸的影响[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(3): 5.
- [11] YU H Q, ZHENG X J, HU Z H, et al. High-rate anaerobic hydrolysis and acidogenesis of sewage sludge in a modified upflow reactor[J]. *Water Science & Technology*, 2003, 48(4): 69-75.
- [12] KIM D H, KIM S H, KIM H W, et al. Sewage sludge addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(18): 8501-8506.
- [13] 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.
- [14] 黄天寅, 巫华, 吴玮, 等. pH 值对污泥发酵产酸的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(1): 4.
- [15] 苑宏英, 李琦, 杨玉萍, 等. pH 对蛋白类餐厨垃圾发酵产酸的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(10): 2929-2934.
- [16] CJ/T 51—2004, 城市污水水质检验方法标准[S].
- [17] CJ/T 221—2005, 城市污水处理厂污泥检验方法[S].
- [18] CHEN Y G, JIANG S, YUAN H Y, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. *Water Research: A Journal of The International Water Association*, 2007(3): 41.
- [19] WU H Y, YANG D H, ZHOU Q, et al. The effect of pH on anaerobic fermentation of primary sludge at room temperature[J]. *Hazardous Mater*, 2009, 172(1): 196-201.
- [20] 苑宏英, 宋建阳, 吴丽杰, 等. 酸碱调节对混合污泥中有机质溶出的影响[J]. 中国给水排水, 2013, 29(19): 4.
- [21] YU G H, HE P J, SHAO L M, et al. Toward understanding the mechanism of improving the production of volatile fatty acids from activated sludge at pH10.0[J]. *Water Research*, 2008, 42(18): 4637-4644.
- [22] HARIRCHI S, WAINAINA S, SARR T, et al. Microbiological insights into anaerobic digestion for biogas, hydrogen or volatile fatty acids (VFAs): a review[J]. *Bioengineered*, 2022, 13(3): 6521-6557.
- [23] 桂许维, 罗艺芳, 李振轮, 等. 餐厨垃圾协同剩余污泥发酵产酸的生物过程与影响因素研究进展[J]. 生物工程学报, 2021, 37(2): 13.
- [24] 龚咏梅, 木晓丽, 赵秀兰. 餐厨垃圾与污泥联合两步厌氧发酵产酸阶段条件优化试验[J]. 环境化学, 2011, 30(4): 7.