

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.03.016

典型BNR工艺污泥中温和高温厌氧消化特征对比

高丽娟¹, 彭俊², 王怡², 王琳平², 寇晓梅¹, 柴宝华¹

(1. 中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710065; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 针对我国城市污水处理厂生物营养物去除(BNR)工艺目前产生的大量污泥,以典型BNR工艺氧化沟和A/A/O工艺产生的污泥为研究对象,考察中温 $[(36\pm1)^\circ\text{C}]$ 和高温 $[(52\pm1)^\circ\text{C}]$ 厌氧消化时BNR工艺污泥的水解、产气及减量特征。结果表明,在中温和高温厌氧消化条件下,氧化沟工艺污泥的最大比产甲烷速率(R_{\max})和最大产甲烷潜力(P_0)均明显低于A/A/O工艺污泥,且其消化时间更长。此外,高温厌氧消化大幅提高了BNR工艺污泥的 R_{\max} 和 P_0 ,并缩短了消化时长,如高温下氧化沟工艺污泥的 R_{\max} 、 P_0 和消化时长分别为中温下的2.47倍、1.33倍和53.8%。高温厌氧消化可明显提高BNR工艺污泥的有机物降解率,可满足《城镇污水处理厂污泥处理处置污染防治最佳可行技术指南(试行)》(HJ—BAT—002)对污泥中有机物降解率的要求。

关键词: 生物营养物去除(BNR)工艺; 污泥; 厌氧消化; 温度

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)03-0107-06

Comparison of Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion Characteristics of Sludge from Typical BNR Process

GAO Li-juan¹, PENG Jun², WANG Yi², WANG Lin-ping², KOU Xiao-mei¹, CHAI Bao-hua¹

(1. PowerChina Northwest Engineering Corporation Limited, Xi'an 710065, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Focusing on a large amount of sludge produced in the biological nutrient removal (BNR) processes of municipal wastewater treatment plants in China, this paper investigated the characteristics of hydrolysis, gas production and reduction of sludge from two typical BNR processes (oxidation ditch and A/A/O process) during mesophilic $[(36\pm1)^\circ\text{C}]$ anaerobic digestion (MAD) and thermophilic $[(52\pm1)^\circ\text{C}]$ anaerobic digestion (TAD). Under MAD and TAD conditions, both the maximum specific methane production rate (R_{\max}) and the maximum methane production potential (P_0) of sludge from oxidation ditch were significantly lower than those of sludge from A/A/O process, and the digestion time was longer. In addition, TAD significantly increased the R_{\max} and P_0 of sludge from BNR process and shortened the digestion time. For example, the R_{\max} , P_0 and digestion time of sludge from oxidation ditch in TAD were 2.47 times, 1.33 times and 53.8% of that in MAD, respectively. TAD significantly improved the

基金项目: 西安市科技局社会发展科技创新示范项目(20SFSF0011)

通信作者: 王怡 E-mail: wangyi1003@sina.com

organic degradation rate of sludge from BNR process, which met the requirements of sludge organic degradation rate specified in *Guideline on Best Available Technologies of Pollution Prevention and Control for Treatment and Disposal of Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant (on Trial)* (HJ-BAT-002).

Key words: biological nutrient removal process; sludge; anaerobic digestion; temperature

随着我国对水环境保护的日益重视,目前大多数污水处理厂执行了更加严格的排放标准,为了对污水中的氮和磷进行更彻底的去除,我国几乎所有的城镇污水处理厂均采用以脱氮除磷为目标的生物营养物去除(BNR)工艺。由于硝化菌的世代周期较长,BNR工艺的污泥龄(SRT)一般较长(10 d以上),导致剩余污泥中的氮、磷含量较高^[1],使其处理难度增大。此外,随着我国污水量的逐年增加,城市污水处理厂中BNR工艺产生的剩余污泥量亦相当可观。因此,探索合适的BNR工艺污泥处理方法对于保障污水处理厂高效运行至关重要。

鉴于BNR工艺污泥的高氮、磷及高有机质含量的特征,目前的处理方法主要有堆肥、厌氧消化等。由于堆肥技术受限于有限的减量和处理规模^[2],而厌氧消化技术在大幅减少污泥体积的同时还可有效回收能源,因此厌氧消化技术对BNR工艺污泥的处理有一定的吸引力。在污泥厌氧消化中,温度是重要的影响因素,污泥厌氧消化可在低温(<25℃)、中温(25~40℃)和高温(>45℃)条件下进行^[3]。尽管中温厌氧消化技术因其良好的稳定性而被广泛应用于剩余污泥处理中,但对于污泥龄相对较长的BNR工艺污泥,近10年来该技术在我国的并不顺利^[4]。鉴于近年来欧洲一些污水处理厂污泥厌氧消化过程中出现的中温改高温现象^[5],笔者以典型的BNR工艺污泥为研究对象,通过中温和高温厌氧消化对比试验,探究BNR工艺污泥中温和高温厌氧消化的水解、产气及污泥减量差异,旨在为BNR工艺污泥的厌氧消化处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 污泥来源和性质

本研究选用的两种BNR工艺污泥分别取自西安市某污水厂氧化沟和A/A/O工艺中的脱水污泥,SRT分别为18~25、16~18 d。接种污泥取自课题组常年运行的污泥中温[(36±1)℃]厌氧消化反应器。污泥的理化性质如表1所示。

表1 脱水污泥和接种污泥的理化参数

Tab.1 Physical and chemical parameters of dewatered sludge and seed sludge

项 目	pH	TS/(g·kg ⁻¹)	VS/(g·kg ⁻¹)	VS: TS/%	TCOD/(g·kg ⁻¹)
接种污泥	7.14	39.43	18.39	46.64	46.15
氧化沟工艺污泥	6.89	167.32	92.95	55.55	160.69
A/A/O工艺污泥	7.31	243.06	116.07	47.75	121.80

1.2 试验方法

基于接种污泥的VS含量,试验按30%的接种率接种,中温和高温厌氧消化反应器的接种污泥均为中温消化污泥,并用去离子水调节混合液使TS含量为6%。采用100 mL(工作容积为60 mL)的血清瓶进行污泥产气分析,采用250 mL(工作容积为200 mL)的血清瓶进行污泥厌氧消化的液相分析。试验开始前,首先向各血清瓶充氮气2 min,然后将其分别置于中温[(36±1)℃]和高温[(52±1)℃]恒温水浴摇床中慢速(140 r/min)振荡混合反应35 d。中温和高温厌氧消化试验均以纯接种污泥作为空白,以扣除接种污泥的产气量,且各处理组均设置3组平行试验。

1.3 采样与分析

试验过程中,每天定时采用带刻度的玻璃注射器在100 mL血清瓶中测定沼气产量,同时每5 d采用气相色谱仪(Agilent 6890N, TCD)对沼气中的气体组分进行分析。与此同时,每7 d从250 mL血清瓶中抽取20 mL混合液,测定液相水解产物的pH、TS、VS、COD、挥发性脂肪酸(VFAs)和NH₃-N。其中,pH采用雷磁pH计测定,TS和VS采用标准重量法测定,总COD(TCOD)和溶解性COD(SCOD,混合液离心并过0.45 μm滤膜)采用重铬酸钾氧化法测定。此外,混合液在10 000 r/min下离心10 min并经0.22 μm滤膜过滤后,用甲酸调节pH至2.0后采用气相色谱仪(Agilent 6890N, FID)测定沼液中的VFAs浓度;同时,取离心后的上清液采用纳氏试剂

分光光度法测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度。

1.4 数据处理与分析

由于5 d内甲烷在沼气中的含量相对稳定,本研究以日沼气产量与近5 d测定的甲烷含量相乘获得每日甲烷产量,然后采用修正的 Gompertz 模型[见式(1)],根据时间(t)和累积甲烷产量(P)拟合计算厌氧消化过程的迟滞期(λ)、最大产甲烷潜力(P_0)和最大比产甲烷速率(R_{\max});根据式(2)和式(3)分别计算达到90%甲烷产量的时间(T_{90})和有效甲烷产量时间(T_{ef})^[6];游离氨(FAN)浓度通过pH、氨氮浓度和开氏温度(T)采用式(4)进行计算。

$$P = P_0 \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max} \times e}{P_0} (\lambda - t) \right] + 1 \right\} \quad (1)$$

$$T_{90} = \lambda + 3.25 \times \frac{P_0}{R_{\max} \times e} \quad (2)$$

$$T_{\text{ef}} = T_{90} - \lambda \quad (3)$$

$$\frac{\text{FAN}}{\text{NH}_3 - \text{N}} = \left[1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-(0.0902 + \frac{2729.92}{T})}} \right]^{-1} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 污泥中温和高温厌氧消化产气特征

2.1.1 日沼气产量及累积沼气产量

氧化沟工艺污泥和A/A/O工艺污泥在中温和高温厌氧消化过程中的日沼气产量及累积沼气产量如图1所示。在中温条件下,氧化沟工艺污泥在第3天达到最大日沼气产量即23 mL/gVS,而A/A/O工艺污泥在第5天达到最大日沼气产量即26 mL/gVS;在高温条件下,氧化沟工艺污泥在第7天达到最大日沼气产量即45 mL/gVS,A/A/O工艺污泥在第6天达到最大日沼气产量50 mL/gVS。另外,在中温条件下,氧化沟工艺污泥的累积沼气产量不足270 mL/gVS,而A/A/O工艺污泥的累积沼气产量高达340 mL/gVS;在高温条件下,氧化沟工艺污泥的累积沼气产量为340 mL/gVS,而A/A/O工艺污泥的累积沼气产量高达360 mL/gVS。总之,在中温条件下,氧化沟工艺污泥和A/A/O工艺污泥的最大日沼气产量出现较早且较低,而高温条件下的最大日沼气产量约为中温条件下的2倍,且出现时间延迟;同时,中温条件下A/A/O工艺污泥的累积沼气产量比氧化沟工艺污泥高25.9%,而在高温条件下两者的累积沼气产量较为接近,且均高于中温条件。

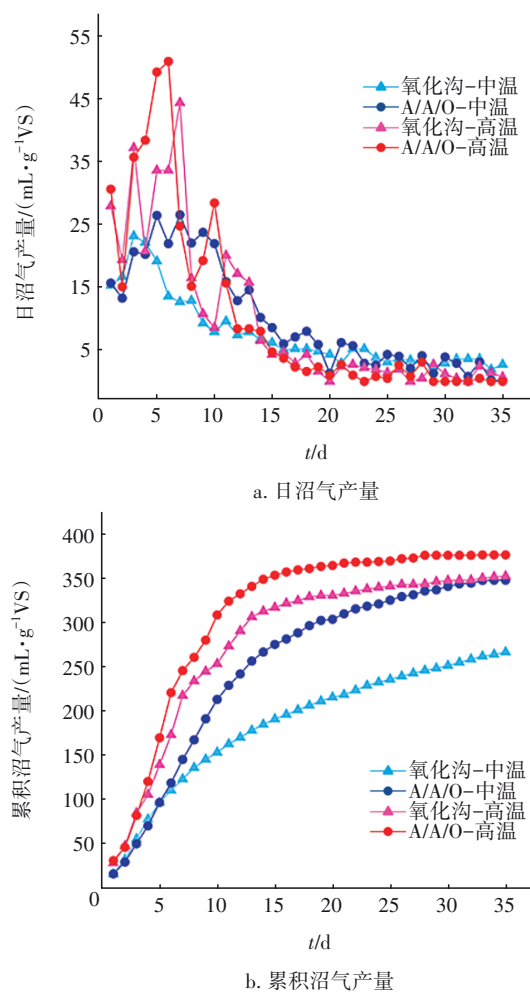


图1 典型BNR工艺污泥中温和高温厌氧消化的沼气产量

Fig.1 Biogas production of typical BNR sludge during MAD and TAD

2.1.2 最大产甲烷潜力

两种BNR工艺污泥的中温和高温厌氧消化产甲烷潜力拟合分析结果如表2所示。可知,中温条件下氧化沟工艺污泥的 R_{\max} 为A/A/O工艺污泥的52.5%,而在高温条件下为73.6%;中温条件下氧化沟工艺污泥的 P_0 为A/A/O工艺污泥的73.9%,而在高温条件下为89.7%。此外,对于达到90%甲烷产量时间 T_{90} 和有效甲烷产量时间 T_{ef} ,在中温条件下氧化沟工艺污泥的两个参数均在25 d左右,而A/A/O工艺污泥的两个参数则均低于20 d;在高温条件下氧化沟工艺污泥的两个参数略高于A/A/O工艺污泥。总之,尽管同为BNR系统产生的污泥,无论进行中温还是高温厌氧消化,氧化沟工艺污泥的 R_{\max} 和 P_0 均明显低于A/A/O工艺污泥,且其消化所需时间长明显大于后者。

表2 修正的Gompertz模型的产甲烷动力学参数拟合

Tab.2 Kinetic parameters of methane production from the modified Gompertz model

项 目		$R_{\max}/(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \text{VS} \cdot \text{d}^{-1})$	$P_0/(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \text{VS})$	T_{90}/d	T_{cl}/d	R^2
中温	氧化沟	7.88	167.14	25.36	25.36	0.984 0
	A/A/O	15.00	226.16	19.11	18.03	0.996 4
高温	氧化沟	19.50	222.57	13.65	13.65	0.996 2
	A/A/O	26.50	248.20	12.07	11.20	0.997 5

由表2还可知,高温条件下氧化沟工艺污泥的 R_{\max} 、 P_0 分别为中温条件下的2.47和1.33倍,而高温下所需要的反应时间仅为中温的53.8%;高温条件下A/A/O工艺污泥的 R_{\max} 、 P_0 分别为中温条件下的1.77和1.10倍,而高温下所需要的反应时间仅为中温的62.1%。对于同一种BNR污泥,相比中温厌氧消化,高温厌氧消化均大幅提高了其 R_{\max} 和 P_0 并缩短了反应所需时间,这与Wu等人^[7]的研究结果一致,因此,高温厌氧消化在提高污泥产气总量的同时有可能大幅度减小反应器的有效容积。

2.2 污泥中温和高温厌氧消化水解特征

2.2.1 VFAs浓度的历时变化

两种污泥中温和高温厌氧消化过程中的VFAs历时变化如图2所示,VFAs以乙酸和丙酸为主。中温条件下,氧化沟工艺污泥的水解产物中VFAs浓度一直低于60 mg/L,而A/A/O工艺污泥在第7天时VFAs浓度可达320 mg/L,且以丙酸为主;高温条件下,氧化沟工艺污泥的水解产物中VFAs浓度高于中温条件,但低于200 mg/L,而A/A/O工艺污泥在第7天时VFAs浓度超过930 mg/L,其中丙酸浓度达到899 mg/L,但之后维持在70 mg/L以下,且无明显积累。由此可见,氧化沟工艺污泥在中温和高温条件下VFAs浓度均较低,而A/A/O工艺污泥在第7天时出现以丙酸为主的VFAs浓度峰值,高温峰值为中温峰值的3倍,此后并无明显的VFAs积累。因此,相对于氧化沟污泥,A/A/O工艺污泥在水解初期更易带来VFAs的积累;而对同一种污泥而言,高温比中温厌氧消化在水解初期更容易产生丙酸积累。丙酸作为厌氧消化过程的中间产物,其积累会降低pH,影响厌氧消化系统的稳定性^[8]。值得一提的是,本研究中两种BNR工艺污泥在中温和高温厌氧消化过程中均未发生丙酸的持续积累。

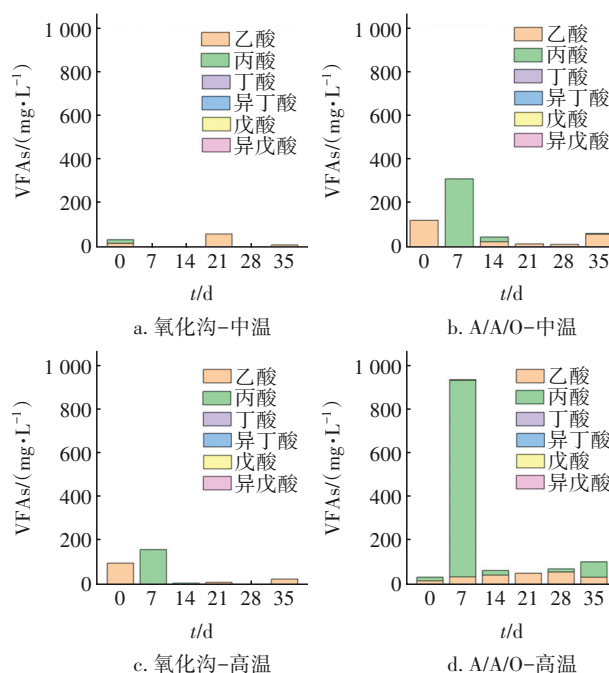


图2 典型BNR工艺污泥中温和高温厌氧消化的VFAs浓度历时变化

Fig.2 Time course of VFAs concentration of typical BNR sludge during MAD and TAD

2.2.2 SCOD浓度的历时变化

两种污泥中温和高温厌氧消化过程中的SCOD浓度历时变化如图3所示。

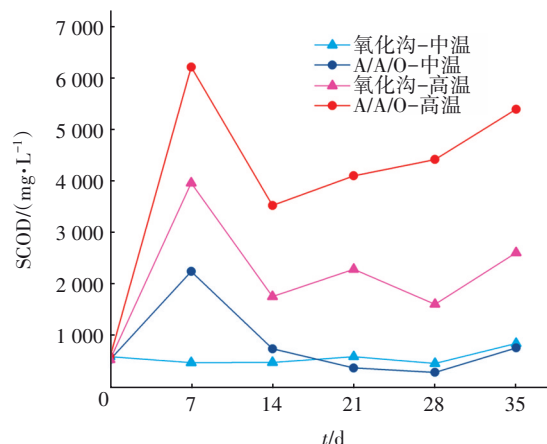


图3 典型BNR工艺污泥中温和高温厌氧消化的SCOD浓度历时变化

Fig.3 Time course of SCOD concentration of typical BNR sludge during MAD and TAD

中温条件下,氧化沟工艺污泥的SCOD一直维持在862 mg/L以下的较低水平,而A/A/O工艺污泥在第7天时SCOD浓度高达2 303 mg/L,之后呈下降趋势;高温条件下,氧化沟工艺污泥和A/A/O工艺污

泥的SCOD浓度在第7天时均达到最大值(3 979和6 232 mg/L),然后在第14天明显下降。两种污泥高温厌氧消化的SCOD浓度均明显高于中温,表明高温厌氧消化可以有效促进BNR工艺污泥中SCOD的溶出。此外,相比A/A/O工艺污泥,氧化沟工艺污泥在中温和高温条件下的SCOD浓度均较低,这与2.2.1节中二者在VFAs浓度方面的差异一致,也进一步导致了二者在产气方面的差异。

2.2.3 pH、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及FAN浓度的历时变化

两种污泥中温和高温厌氧消化过程中的pH、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及FAN浓度历时变化如图4所示。

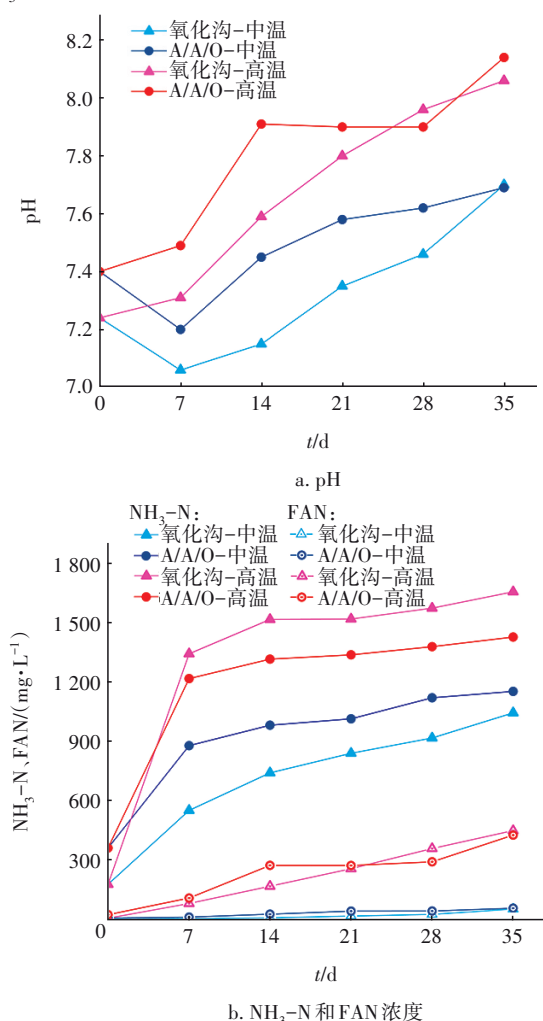


图4 典型BNR工艺污泥中温和高温厌氧消化的pH、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和FAN浓度历时变化

Fig.4 Time course of pH, $\text{NH}_3\text{-N}$ and FAN concentration of typical BNR sludge during MAD and TAD

由图4(a)可知,中温条件下,氧化沟工艺污泥的pH在第7天时下降至7.06而后上升,A/A/O工艺污泥的pH在第7天时下降至7.2而后上升;高温条

件下,二者的pH均呈上升趋势。由图4(b)可知,两种污泥中温和高温厌氧消化过程中的氨氮浓度均随时间而持续上升:中温条件下,氧化沟和A/A/O工艺污泥的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 最高浓度分别可达1 045和1 153 mg/L;高温条件下,氧化沟和A/A/O工艺污泥的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 最高浓度分别可达1 655和1 427 mg/L。FAN浓度受pH、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度及温度的影响,中温条件下两种污泥的FAN浓度均低于100 mg/L,高温条件下却均高达400~500 mg/L,后者可能会出现FAN的抑制问题^[9]。

2.3 TS及VS的降解

两种污泥中温和高温厌氧消化过程中的TS及VS降解率如图5所示。

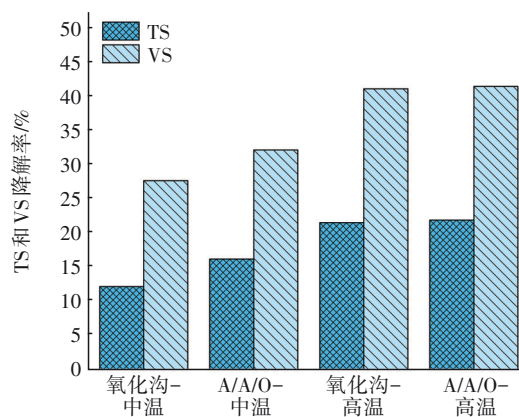


图5 典型BNR工艺污泥中温和高温厌氧消化的TS及VS降解率

Fig.5 Degradation rates of TS and VS of typical BNR sludge during MAD and TAD

中温厌氧消化时,氧化沟和A/A/O工艺污泥的TS降解率分别为12.2%和16.2%,VS降解率分别为27.7%和32.2%;高温厌氧消化时,氧化沟和A/A/O工艺污泥的TS降解率分别为21.5%和21.9%,VS降解率分别为41.1%和41.5%。两种污泥高温厌氧消化的TS和VS降解率均大于中温厌氧消化,这与前文相同污泥的高温厌氧消化产气量大于中温厌氧消化的结果相一致。另外,两种污泥高温厌氧消化时TS及VS降解率的微小差异,导致了两者累积沼气产量的微小差异。有研究表明,氧化沟工艺污泥比A/A/O工艺污泥含有更多的胞外聚合物(EPS),污泥降解难度更大^[10],这也解释了为何相同温度厌氧消化条件下A/A/O工艺污泥比氧化沟工艺污泥有着更高的TS及VS降解率。此外,根据《城镇污水处理厂污泥处理处置污染防治最佳可行技术

指南(试行)》(HJ—BAT—002)中污泥厌氧消化后有机物降解率大于40%的要求,本研究表明,BNR工艺污泥厌氧消化只有在高温条件下才可满足而中温条件下并不能满足,这也是目前污泥厌氧消化处理技术在我国污水厂应用不顺利的原因。

3 结论

① 无论在中温还是高温厌氧消化过程中,氧化沟工艺污泥的 R_{\max} 和 P_0 均明显低于A/A/O工艺污泥,且其消化所需时间也更长。此外,高温厌氧消化大幅提高了BNR工艺污泥的 R_{\max} 和 P_0 并缩短了其消化时长,氧化沟工艺污泥高温厌氧消化的 R_{\max} 和 P_0 分别为中温的2.47和1.33倍,而消化时长仅为中温的53.8%;A/A/O工艺污泥高温厌氧消化的 R_{\max} 和 P_0 分别为中温的1.77和1.10倍,而消化时长为中温的62.1%。

② 中温厌氧消化时A/A/O工艺污泥的TS和VS降解率略高于氧化沟工艺污泥;高温厌氧消化时两种污泥的TS和VS降解率差异不大,而且均高于中温条件,TS降解率在21%左右,VS降解率在41%左右。BNR工艺污泥高温厌氧消化可满足《城镇污水处理厂污泥处理处置污染防治最佳可行技术指南(试行)》(HJ—BAT—002)对污泥中有机物降解率的要求。

参考文献:

- [1] 豆艳霞. BNR工艺污泥水中营养素的回收处理及利用[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2015.
DOU Yanxia. Removal, Recovery and Application of Nutrient from the Reject Water of Biological Nutrient Removal (BNR) System [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015 (in Chinese).
- [2] GEBREYESSUS G D, PAVEL J. Thermophilic versus mesophilic anaerobic digestion of sewage sludge: a comparative review [J]. Bioengineering, 2016, 3(2): E15.
- [3] EL-MASHAD H M, ZEEMAN G, VAN LOON W K P, et al. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure [J]. Bioresource Technology, 2004, 95(2): 191–201.
- [4] 戴晓虎. 城镇污水处理厂污泥稳定化处理的必要性

和迫切性的思考[J]. 给水排水, 2017, 43(12): 1–5.

DAI Xiaohu. Consideration on the necessity and urgency of stabilization treatment of sewage sludge in urban sewage treatment plants [J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43(12): 1–5 (in Chinese).

- [5] VRIEZE J D, SMET D, KLOK J, et al. Thermophilic sludge digestion improves energy balance and nutrient recovery potential in full-scale municipal wastewater treatment plants [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 1237–1245.
- [6] ANDRIAMANOHARIISOAMANANA F J, SAIKAWA A, TARUKAWA K, et al. Anaerobic co-digestion of dairy manure, meat and bone meal, and crude glycerol under mesophilic conditions: synergistic effect and kinetic studies [J]. Energy for Sustainable Development, 2017, 40: 11–18.
- [7] WU Z L, LIN Z, SUN Z Y, et al. A comparative study of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal sludge with high-solids content: reactor performance and microbial community [J]. Bioresource Technology, 2020, 302: 122851.
- [8] SUMMERS Z M, FOGARTY H E, LEANG C, et al. Direct exchange of electrons within aggregates of an evolved syntrophic coculture of anaerobic bacteria [J]. Science, 2010, 330(6009): 1413–1415.
- [9] CHEN J L, ORTIZ R, STEELE T W J, et al. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: a review [J]. Biotechnology Advances, 2014, 32(8): 1523–1534.
- [10] 王怡, 郑淑健, 曲鹏程, 等. 不同生物营养物处理工艺剩余污泥中温水解特性[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2): 723–728.
WANG Yi, ZHENG Shujian, QU Pengcheng, et al. Mesophilic hydrolysis characteristics of waste sludge from different biological nutrient removal processes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(2): 723–728 (in Chinese).

作者简介:高丽娟(1984—),女,山西临汾人,硕士,高级工程师,主要研究方向为污泥处理技术。

E-mail: 1654465680@qq.com

收稿日期:2022-03-08

修回日期:2022-04-05

(编辑:刘贵春)