

大型污泥厌氧消化系统泥质特性变化研究

裘 湛

(上海城投污水处理有限公司, 上海 201203)

摘 要: 以处理规模为 204 tDS/d 的某污泥厌氧消化系统为研究对象,系统分析了运行现状、泥质特性与滤液中溶解性有机物(DOM)的形态。该污泥厌氧消化系统运行良好,2016 年的沼气产率为 $0.77 \text{ m}^3/\text{kgVSS}$,有机质分解率平均为 45.8%。厌氧消化后由于污泥颗粒平均粒径降低,胞外聚合物由内层向外层迁移,造成污泥絮体凝聚性能下降,过滤脱水性能降低。对 DOM 形态进行分析后发现,厌氧消化系统能够彻底降解类色氨酸类蛋白质,部分降解芳香族类蛋白质,滤液中出现了难降解有机物(类富里酸、类腐殖酸、不饱和双键或芳香类有机物)的累积。

关键词: 污泥; 厌氧消化; 脱水性能; 胞外聚合物; 溶解性有机物

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)01-0031-05

Variation of Sludge Characteristics in a Large-scale Anaerobic Digestion System

QIU Zhan

(Shanghai Chengtong Wastewater Treatment Co. Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: The current process performance, sludge characteristics, and components of dissolved organic matters (DOM) of a sludge anaerobic digestion (AD) system, with the treatment capacity of 204 tDS/d, were investigated. In 2016, the AD system showed good process performance with biogas yield of $0.77 \text{ m}^3/\text{kgVSS}$ and degradation efficiency of organic matters of 45.8%. The deterioration of sludge aggregation and dewaterability was observed in the AD system owing to the decrease of sludge particle size and diffusion of extracellular polymeric substances from the inner layer to the outer layer. Analysis on DOM components showed that the AD system could degrade tyrosine-like protein completely and aromatic protein partly, but non-biodegradable organic substances (fulvic, humic and compounds with unsaturated double bonds and benzene ring) were accumulated in filtrate of the AD system.

Key words: sludge; anaerobic digestion; dewaterability; extracellular polymeric substance; dissolved organic matter

厌氧消化是一种十分有效的污泥稳定化处理技术,是目前国内外常用的污泥减量化与资源化方法。目前欧盟 69% 的污水处理厂建有污泥消化和沼气利用设施^[1],而德国多年污泥处理与处置的实践证明,厌氧消化是行之有效的污泥减量化手段,能够实现污泥稳定化处理及高效资源化利用^[2]。澳大利亚 Zirl 污水处理厂则采用剩余污泥(ES)添加共消化底物进行中温厌氧消化,实现了沼气产量的明显

提高和能量的自给自足^[3]。由于污泥中有机物含量少、碳氮比低、含砂量高等原因,目前国内 4 000 多座污水处理厂中仅有 60 余座建了厌氧消化设施,其中稳定正常运行的仅有 20 余座。由于污水处理行业普遍存在“重水轻泥”的观念,污泥处理发展缓慢,加之建设厌氧消化池需要配备沼气发电设备,污水处理厂设置厌氧消化系统的意愿普遍较低^[4,5]。随着对可再生能源需求呼声的日益高涨和国家对污

泥处理处置要求的提高,污泥厌氧消化技术正在快速发展。

厌氧消化能将污泥中的有机质转化为沼气回收利用,并实现污泥减量化,具有显著的经济和环境效益,但污泥厌氧消化后有机物含量、粒径分布、脱水性能等特性均会发生变化^[6]。目前,国内外针对小试和中试规模厌氧消化系统中污泥特性变化的研究报道较多,但针对实际运行的厌氧消化系统分析则鲜有报道。为此,以稳定运行6年的某厌氧消化系统为研究对象,系统分析厌氧消化系统对污泥粒径分布、脱水性能、胞外聚合物(EPS)特性、溶解性有机物(DOM)形态的影响,以期为国内污水处理厂的厌氧消化系统运行调控提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 厌氧消化系统概述

该厌氧消化系统采用中温厌氧消化工艺,主要包括消化池、加热系统及沼气处理与利用设施(见图1)。污水处理产生的初沉污泥与剩余污泥在匀质池均匀混合后形成混合污泥(MS),与循环污泥一起进入厌氧消化池。消化池采用卵形结构,设计处理量为204 tDS/d,共设8座,停留时间为24.3 d,产气量为44 512 m³/d,有机负荷为1.21 kgVSS/(m³·d),消化温度为35℃^[7]。污泥搅拌用螺旋桨搅拌和导流筒导流以充分混合。污泥厌氧消化产生的沼气除用于自身加热外,还提供污泥干化系统所需热量。

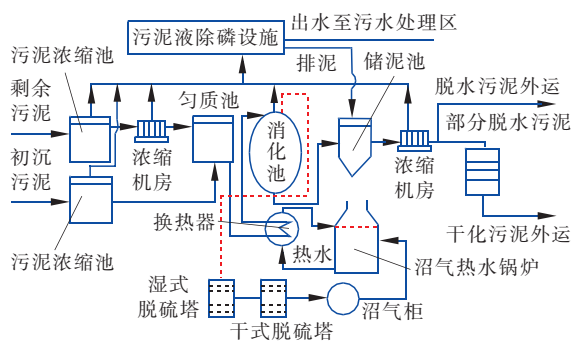


图1 污泥厌氧消化系统工艺流程

Fig.1 Sludge anaerobic digestion process

1.2 污泥来源与预处理

本研究对比分析的污泥分别为浓缩后的初沉污泥(PS)和剩余污泥(ES)、来自两个匀质池的厌氧消化系统进泥(MS1和MS2)和4个典型厌氧消化

池(DS1、DS3、DS4和DS7)的消化污泥(DS)。污泥取样后立即进行泥质特性分析,部分污泥则采用0.45 μm的滤膜抽滤3次,获取的上清液用于DOM分析。污泥中的EPS按照结构分为污泥粘液层(Slime-EPS)、松散附着性EPS(LB-EPS)、紧密结合性EPS(TB-EPS)和细胞相层(Pellet)^[8],可采用离心加超声的方法分层提取^[9]。

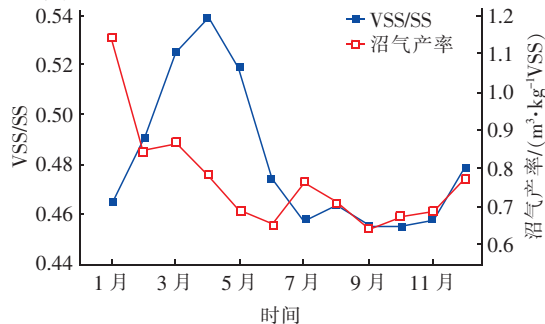
1.3 分析项目和检测方法

溶解性有机物(SCOD)、氨氮、总氮、总磷、悬浮固体(SS)、挥发性悬浮固体(VSS)、含水率、pH值、粘度、碱度(Alk)和挥发性脂肪酸(VFA)等均采用国家标准方法测定^[10];污泥粒径采用SALD-2201激光衍射式粒度分布测量仪测定;TOC采用Multi N/C 3100仪测定;三维荧光光谱(3D-EEM)采用RF-5301型荧光光度计测定;紫外-可见吸收光谱采用UV2600分光光度计扫描;毛细吸水时间(CST)采用304M型分析仪测定;污泥比阻(SRF)采用布氏漏斗抽滤法测定^[11]。

2 结果与讨论

2.1 厌氧消化系统运行现状

2016年厌氧消化系统的运行情况见图2。由图2(a)可知,沼气产率由1月份的1.15 m³/kgVSS逐渐降低至6月份的0.65 m³/kgVSS,随后保持稳定,并于11月份开始回升。全年沼气产率平均为(0.77 ± 0.14) m³/kgVSS,接近于2012年的(0.81 ± 0.11) m³/kgVSS^[12]。沼气产率的波动与进泥有机质含量变化密切相关,两者相关系数为0.8917。2016年厌氧消化系统进、出泥的VSS/SS分别为0.60 ± 0.04和0.48 ± 0.03,有机质分解率平均为45.8%,说明厌氧消化系统运行良好。出泥碱度为(3 276.8 ± 436.6) mg/L,挥发酸与碱度的比值(VFA/Alk)为0.062 ± 0.009,明显低于临界值(0.2),同样说明厌氧消化系统处于稳定运行状态。



a. VSS/SS和沼气产率

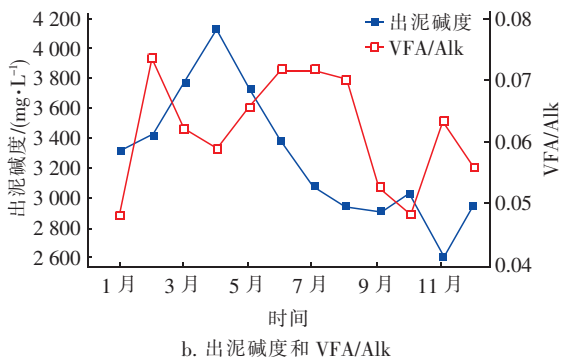


图2 污泥厌氧消化系统运行指标的月度变化(2016年)

Fig.2 Monthly change of sludge anaerobic digestion system operation indexes (2016)

2.2 厌氧消化过程对污泥特性的影响

表1为厌氧消化系统处理前后的污泥特性对比。由表1可知,厌氧消化污泥滤液pH值略有上升,呈弱碱性。这是因为厌氧消化系统稳定后,除了产甲烷消耗酸度外,污泥中的蛋白质分解占优势,蛋白质分解产生的氨能中和产酸阶段产生的酸度^[13]。此外,由于厌氧消化后污泥中氨氮大量释放,DS滤液中的氨氮浓度为MS的7.2倍。相比较而言,DS滤液中的COD和TOC较MS仅略有增加,这是因为厌氧消化溶胞释放的有机物大部分转化为甲烷和二氧化碳,DS滤液中仅存在少量不可生物降解的有机物。值得注意的是,厌氧消化后污泥滤液中的总磷并未显著增加,甚至还略低于混合污泥和剩余污泥。这是因为污水处理系统增加化学除磷后,铝盐进入污泥中,厌氧消化后会和释放的磷结合形成沉淀。

表1 厌氧消化系统处理前后的污泥特性与滤液水质

Tab.1 Characteristics of sludge and filtrate before and after anaerobic digestion

项 目	DS	MS	PS	ES
pH 值	8.64 ± 0.05	7.94 ± 0.09	7.19	8.07
COD/(mg · L ⁻¹)	174.1 ± 9.9	154.6 ± 21.2	504.4	105.2
TOC/(mg · L ⁻¹)	75.0 ± 6.2	63.3 ± 36.4	194.0	42.0
总磷/(mg · L ⁻¹)	46.30 ± 19.41	49.11 ± 20.12	5.8	64.8
氨氮/(mg · L ⁻¹)	487.12 ± 31.81	67.71 ± 2.98	74.1	62
SS/(g · L ⁻¹)	39.53 ± 3.31	51.41 ± 4.54	49.73	56.41
VSS/(g · L ⁻¹)	17.02 ± 1.68	26.60 ± 3.36	23.39	30.79
CST/s	119.3 ± 5.94	68.38 ± 11.84	142.2	240.25
SRF/(10 ¹² m · kg ⁻¹)	24.92 ± 3.18	18.60 ± 3.03	18.55	11.90

DS中SS和VSS浓度分别较MS降低了23.1%和36.0%,VSS/SS由0.52降低为0.43,说明厌氧

消化系统实现了污泥的减量化与稳定化。SRF与CST均是反映污泥过滤性能的综合指标,SRF和CST值越大,污泥的过滤脱水性能越差^[14]。厌氧消化前后污泥的SRF分别为 18.60×10^{12} 和 24.92×10^{12} m/kg,均属于难脱水范围($> 1 \times 10^{13}$ m/kg)^[15]。经厌氧消化后SRF和CST分别上升了25.3%和74.5%,这是因为厌氧消化溶出的EPS中蛋白质和多糖进一步降解,使得已絮凝的大颗粒变为小颗粒^[16],大量胞内有机物释放进入污泥外层后,污泥游离水分减少,恶化了污泥脱水性能。图3为不同单元污泥颗粒粒径的频度分布曲线。MS经过厌氧消化后由于大颗粒的解体,突出峰位置由48.8 μm移动到39.6 μm。由于小颗粒更易于消化,大颗粒的降解实际上也意味着更高的产甲烷潜能^[17]。相比较而言,PS粒径大于ES,是因为ES经过生物系统使有机质得以利用,小颗粒物增加所致。

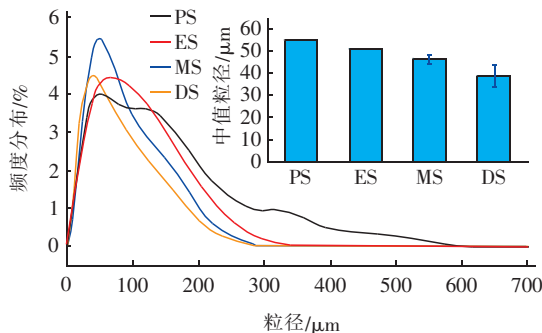


图3 厌氧消化对污泥粒径分布的影响

Fig.3 Effect of anaerobic digestion on particle size distribution of sludge

2.3 污泥EPS分层分析

EPS占据污泥有机物的50%~80%,被认为是影响污泥絮体物理化学性质的关键部分,在养分供应不足的条件下,EPS可被用作碳源或能源物质^[18]。以TOC表征不同来源污泥EPS的总有机物含量,结果见图4。污泥经厌氧消化后,EPS总量降低,表明厌氧消化过程中部分EPS被降解利用。Slime-EPS、LB-EPS和TB-EPS对污泥脱水性能具有不同的影响^[8]。由图4可知,DS、MS、PS及ES中LB-EPS含量分别为2.62、2.69、3.10及1.50 mg/gVSS。一般而言,污泥的LB-EPS/TB-EPS值越高,表明污泥絮体结构稳定性越差,这也意味着污泥脱水性能的恶化^[19]。厌氧消化前后污泥LB-EPS/TB-EPS分别为0.19和0.32,这也表明厌氧

消化过程破坏了污泥絮体,造成污泥凝聚性能下降。

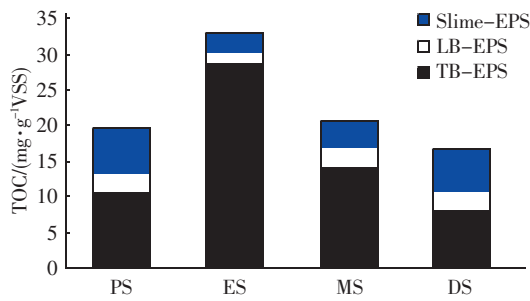


图 4 厌氧消化前后污泥的 EPS 分层分布

Fig. 4 Stratification of EPS in sludge before and after anaerobic digestion

2.4 污泥滤液 DOM 的光谱分析

厌氧消化前污泥滤液 DOM 中主要包括 A、B 和 C 三个峰,分别位于 Ex/Em 为 250/450、225/360 和 280/355 nm 处,代表类富里酸、芳香族类蛋白质和类色氨酸类蛋白质(见图 5)^[20~22]。厌氧消化后污泥滤液 DOM 中峰 A 的荧光强度增加了 208.7%,说明污泥经过厌氧消化后,腐殖化程度明显增强,类富里酸物质大大增加。在 DS 滤液的 DOM 中,芳香族类蛋白质(峰 B)的荧光强度则降低了 45.3%,而类色氨酸类蛋白质(峰 C)的荧光峰完全消失,这说明厌氧消化过程中蛋白质会明显降解。此外,厌氧消化后污泥滤液 DOM 中出现了新的荧光峰 D(315/450 nm),属于类腐殖酸类物质^[20]。在污泥厌氧消化系统中,可生物降解的类色氨酸类蛋白质更易于被厌氧微生物所利用而彻底降解,而慢速降解的芳香族类蛋白质浓度会有所降低,而难以生物降解的类富里酸和类腐殖酸物质则会在系统中累积^[18]。

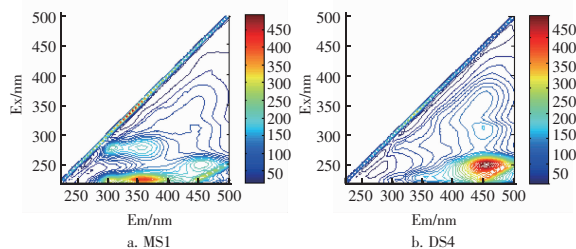


图 5 厌氧消化前后污泥滤液中 DOM 的典型三维荧光光谱

Fig. 5 Typical excitation emission matrix contour of DOM in filtrate of sludge before and after anaerobic digestion

UV-vis 光谱能够反映分子结构中发色团和助色团的特征,也能表征物质的芳香性等特性。UV-vis 光谱显示,当 $\lambda > 400$ nm 时吸光度趋近于零,且不同单元的水样呈相似波形(见图 6)。污泥滤液在

220~400 nm 显示强烈吸收表明该组分中含有单环芳香族或共轭双键类物质。

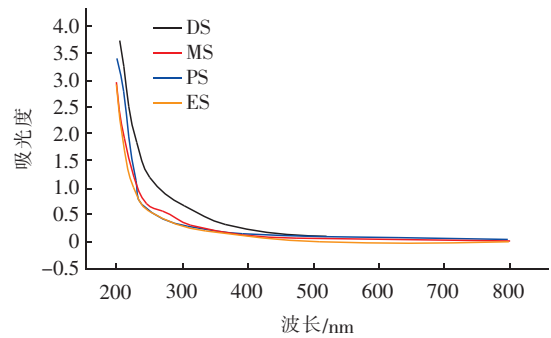


图 6 厌氧消化前后污泥滤液的 UV-vis 光谱

Fig. 6 UV-vis spectrum of sludge filtrate before and after anaerobic digestion

UV₂₅₄ 可以反映不饱和双键或芳香类有机物的相对含量。DS 滤液中 UV₂₅₄ 的大幅度上升说明厌氧消化后污泥胞内有机质释放,难以生物降解的不饱和双键或芳香类有机物在厌氧消化系统滤液中逐渐累积(见表 2)。UV₂₅₄/UV₃₆₅ 值越大,水样中小分子有机物的比例越高,而 UV₄₄₅/UV₆₆₅ 又与有机物分子大小有关,分子质量降低时,UV₄₄₅/UV₆₆₅ 值往往会增高。由表 2 可知,DS 的小分子 DOM 比例明显高于 MS,说明厌氧消化后污泥滤液 DOM 中小分子物质比例升高,厌氧微生物能够有效将大分子有机物转化为小分子物质。

表 2 厌氧消化前后污泥滤液的 UV-vis 吸收值

Tab. 2 UV-vis adsorption of sludge filtrate before and after anaerobic digestion

项目	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	UV ₂₅₄ /UV ₃₆₅	UV ₃₀₀ /UV ₄₀₀	UV ₄₄₅ /UV ₆₆₅
DS	0.98 ± 0.01	4.48 ± 0.13	4.16 ± 0.10	12.2 ± 1.65
MS	0.59 ± 0.06	4.13 ± 0.03	3.38 ± 0.34	3.67 ± 2.05
PS	0.49	6.09	4.82	3.88
ES	0.61	4.14	3.87	5.67

3 结论

① 该污泥厌氧消化系统运行良好,2016 年的沼气产率为 0.77 m³/kgVSS,有机质分解率平均为 45.8%。

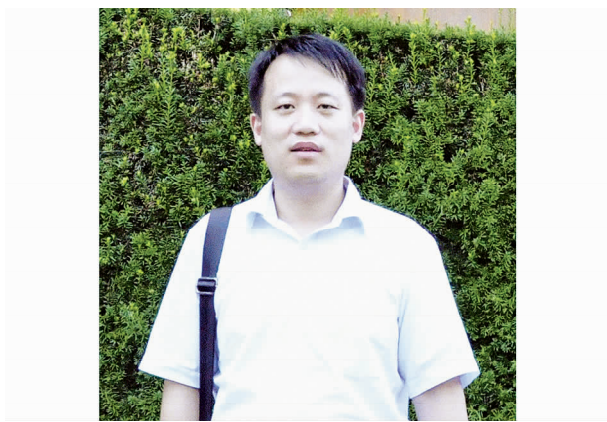
② 厌氧消化后污泥颗粒平均粒径降低,EPS 由内层向外层迁移,造成污泥絮体凝聚性能下降,过滤脱水性能降低。

③ DOM 分析发现,厌氧消化能够彻底降解类色氨酸类蛋白质,部分降解芳香族类蛋白质,污泥滤液中出现了难降解有机物(类富里酸、类腐殖酸、不

饱和双键或芳香类有机物)的累积。

参考文献:

- [1] 王刚. 国内外污泥处理处置技术现状与发展趋势[J]. 环境工程, 2013, 31(s1): 530-533.
- [2] 廖海涛. 德国污泥处理处置发展趋势简介[J]. 中国给水排水, 2014, 30(14): 23-25.
- [3] Aichinger P, Wadhawan T, Kuprian M, *et al.* Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal-sewage-sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas production and solids reduction[J]. Water Res, 2015, 87: 416-423.
- [4] 戴前进, 李艺, 方先金. 城市污水处理厂剩余污泥厌氧消化试验研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(23): 95-98.
- [5] 戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考[J]. 给水排水, 2012, 38(2): 1-5.
- [6] 张辰, 谭学军, 王磊, 等. 高级厌氧消化污泥深度脱水调理技术优化研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(15): 48-51.
- [7] 王丽花, 查晓强, 邵钦. 白龙港污水处理厂污泥厌氧消化系统的设计和调试[J]. 中国给水排水, 2012, 28(4): 52-54, 57.
- [8] Yu G, He P, Shao L, *et al.* Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(21): 7944-7949.
- [9] Liu H, Wang Y, Wang L, *et al.* Stepwise hydrolysis to improve carbon releasing efficiency from sludge[J]. Water Res, 2017, 119: 225-233.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 吴玲. 改善城市污水厂污泥脱水性能的试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [12] 蒋玲燕, 杨彩凤, 胡启源, 等. 白龙港污水处理厂污泥厌氧消化系统的运行分析[J]. 中国给水排水, 2013, 29(9): 33-37.
- [13] 魏海娟, 蒋玲燕, 王刚, 等. 白龙港污水处理厂混合污泥厌氧消化工艺试验[J]. 净水技术, 2011, 30(4): 44-47.
- [14] 周章华, 曹艳峰, 袁莉. 污水处理厂污泥脱水性能指标测试分析[J]. 山西建筑, 2013, 39(22): 126-127.
- [15] 刘怡君. 芬顿反应强化污泥脱水试验及机理研究[J]. 环境工程, 2017, 35(4): 55-59.
- [16] 裴海燕, 胡文容, 李晶, 等. 活性污泥与消化污泥的脱水特性及粒径分布[J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2236-2242.
- [17] Li C, Wang X, Zhang G, *et al.* Hydrothermal and alkaline hydrothermal pretreatments plus anaerobic digestion of sewage sludge for dewatering and biogas production: Bench-scale research and pilot-scale verification[J]. Water Res, 2017, 117: 49-57.
- [18] Zhang Z, Guo L, Wang Y, *et al.* Degradation and transformation of extracellular polymeric substances (EPS) and dissolved organic matters (DOM) during two-stage anaerobic digestion with waste sludge[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 9619-9629.
- [19] Niu T H, Zhou Z, Ren W C, *et al.* Effects of potassium peroxymonosulfate on disintegration of waste sludge and properties of extracellular polymeric substances[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2016, 106: 170-177.
- [20] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [21] Lu L, Xing D, Liu B, *et al.* Enhanced hydrogen production from waste activated sludge by cascade utilization of organic matter in microbial electrolysis cells[J]. Water Res, 2012, 46(4): 1015-1026.
- [22] 杨炼, 徐慧, 肖峰, 等. 北京污水处理厂膜生物反应器的膜污染研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(5): 18-22.



作者简介:裘湛(1977-),男,浙江杭州人,博士,高工,从事污水厂运行管理工作。

E-mail: wncg@sina.cn

收稿日期: 2017-08-28