

硝酸铁强化不同浓度污泥自热高温微好氧消化效果

冯凯丽¹, 马艳¹, 李宁¹, 金宁奔^{2,3}, 朱南文⁴

(1. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082; 2. 上海环境卫生工程设计院有限公司, 上海 200232; 3. 上海市环境工程设计科学研究院有限公司, 上海 200232; 4. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用自热高温微好氧消化(ATMAD)工艺在硝酸铁强化下进行污泥批式消化试验, 考察了不同进泥浓度对稳定化效果的影响。结果表明:在进泥TS为4.5%~6.5%范围内,硝酸铁对ATMAD工艺污泥消化过程的强化效果随进泥浓度的降低而提高;硝酸铁对上清液中SCOD、VFA和氮等指标的强化去除效果均随进泥浓度的降低而增强;较低进泥浓度下pH值和磷等指标却相对较高。综合考虑强化消化的效果和自热升温的需求,进泥TS浓度选择5.5%为佳。

关键词: 污泥; 自热高温微好氧消化; 硝酸铁; 污泥浓度; 稳定化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)11-0010-06

Stabilization of Sludge with Different Concentrations in Autothermal Thermophilic Microaerobic Digestion Enhanced by Ferric Nitrate

FENG Kai-li¹, MA Yan¹, LI Ning¹, JIN Ning-ben^{2,3}, ZHU Nan-wen⁴

(1. Shanghai National Engineering Research Center of Urban Water Resources Co. Ltd., Shanghai 200082, China; 2. Shanghai Environmental Sanitation Engineering Design Institute Co. Ltd., Shanghai 200232, China; 3. Shanghai Institute of Environmental Engineering and Design Science Co. Ltd., Shanghai 200232, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The effect of different sludge concentration on stabilization of sludge was investigated in autothermal thermophilic microaerobic digestion (ATMAD) strengthened by ferric nitrate. The results showed that the effect of ferric nitrate on ATMAD process increased with the decrease of TS concentration of the feeding sludge in the range of 4.5% - 6.5%. The removal of SCOD, VFAs and nitrogen in supernatant enhanced by ferric nitrate increased with the decrease of feeding sludge concentration. The pH and phosphorus value with lower concentration of feeding sludge was higher under the action of ferric nitrate. Considering the effect of enhanced anaerobic digestion and the requirement of self-heating, 5.5% TS concentration of feeding sludge was preferred.

Key words: sludge; autothermal thermophilic microaerobic digestion; ferric nitrate; sludge concentration; stabilization

污泥是城市污水处理过程中不可避免的副产物,污泥中含有大量的有机物、重金属及病原菌等,如不经过稳定化处理就进行排放,将对环境和人类的健康造成严重的危害。通常污泥的稳定化采用生物法,因为相对物理法和化学法其成本低且安全可靠^[1]。污泥生物处理技术主要分厌氧消化和好氧消化,其中好氧消化技术比较适合于基建成本和土地面积有限的中小型污水处理厂^[2]。

污泥自热高温微好氧消化技术(ATMAD)是污泥好氧消化技术的一种,相对于传统的好氧消化工艺具有污泥减量化效率高、对病原菌的灭活性强、动力成本低等优点^[3]。ATMAD工艺采用自热升温的方式,利用微生物新陈代谢释放的热量提升污泥自身的温度,使消化反应维持在45~65℃的高温状态下,从而使污泥迅速分解并达到稳定化。由于自热升温的需求,进泥含固率需维持在5%~7%的高浓度,而为了避免尾气带走大量的热量,曝气速率一般控制在使污泥中的溶解氧在0.5 mg/L左右,从而导致ATMAD工艺处于微好氧状态,尤其是消化前期,系统将产生大量的挥发性脂肪酸(VFAs)^[4]。VFAs尤其是乙酸和丙酸等大量累积将对ATMAD体系中

的优势菌种产生抑制作用^[5],而研究发现硝酸铁对解除VFAs的抑制具有良好的效果^[6]。

笔者在应用硝酸铁解除ATMAD工艺VFAs抑制的基础上,研究不同进泥浓度下ATMAD系统中污泥的稳定化效果。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置和运行方法

试验装置主体是一个容积为5 L的圆柱体钢化玻璃反应釜,内胆尺寸为 $\varnothing 200\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 。反应釜外表面有水浴夹层,底部设置曝气盘,顶部设置搅拌桨,顶盖设置出气孔,并与冷凝系统相连,此外还设置了温度计和氧化还原电位仪等的接口和取样口,底部则设有排泥口。

国内的ATMAD工艺所需进泥总固体(TS)浓度通常为4%~6%^[1]。本试验设置了三个加药组和一个空白组,三个加药组的预设进料TS浓度分别为4.5%、5.5%和6.5%,空白组的预设进料TS浓度为5.5%。硝酸铁按去除1 000 mg/L乙酸当量投加^[7],投加时段为第6天^[8],投加当日的取样时间为添加药剂后6 h,药剂的投加量中扣除了前期取样造成的污泥损失量。进泥的初始理化性质见表1。

表1 模拟单段式污泥ATMAD工艺初始进料的性质

Tab. 1 Properties of initial sludge employed in simulated one-stage ATMAD process

含固率/%	pH值	TS/(g·L ⁻¹)	VS/(g·L ⁻¹)	SCOD/(mg·L ⁻¹)	TN/(mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	TP/(mg·L ⁻¹)
4.5	6.2	42.6±0.3	30.1±0.2	838±10	114±3	98±2	126±2
5.5	6.2	53.4±0.4	37.8±0.2	978±20	144±3	126±3	143±3
6.5	6.3	64.6±0.5	46.0±0.3	1 397±30	217±5	198±3	191±4

1.2 试验用污泥

试验污泥来源于上海市闵行水质净化厂的二沉池,采集的泥样先用孔径为0.5 mm的格筛剔除毛发等尺寸较大的杂质,然后将筛下物进行离心浓缩,离心速率为2 200g,离心时间为3 min,离心后的浓缩污泥通过上清液调配至含固率为4.5%~6.5%的试验原泥。

1.3 分析方法

ATMAD工艺处理污泥的消化过程中主要测试的指标有消化体系的pH值和ORP,污泥的TS和VS,污泥上清液中SCOD、TN、NH₄⁺-N、TP和VFA等。

采集污泥样品,用12 000g的离心力进行离心分离5 min,提取液相,用0.45 μm的混合纤维素酯微孔滤膜进行过滤,提取的滤液即污泥上清液用于

测定TN、TP等指标。提取一部分滤液,加入3%的H₃PO₄溶液,将滤液的pH值调整至4.0左右,采用GC-2010型气相色谱仪测定VFAs值。体系的pH值和ORP分别采用pH计和ORP计进行测定。污泥TS和VS以及上清液中其他的指标参考APHA的标准方法进行测定。

所有指标(除pH值外)均取三个平行样进行分析并统计误差。

2 结果与讨论

2.1 ORP和VS去除率的变化

在曝气速率恒定的情况下,ATMAD系统进料负荷将极大地影响污泥中的溶解氧浓度,进而影响污泥的ORP值^[1]。总体来说,ORP值随着进泥浓度的增大而降低,且从整个消化周期来看,呈先降后升的趋势(见图1)。前期由于底物浓度高,且消化温度

上升较快,污泥耗氧速率骤升,使得6~14 d的ORP值处于较低的水平。其中,第6天TS=6.5%组的ORP值最低可以达到-381 mV,而第21天TS=4.5%组的ORP值最高可达-103 mV,所有组的ORP均在-100~-400 mV范围内波动,即处于微好氧的环境^[6]。虽然空白组的TS浓度与TS=5.5%组相同,但其ORP值远高于TS=5.5%组,表明硝酸铁加速了微生物对污泥中溶解氧的摄取和消耗,导致了ORP值的降低。

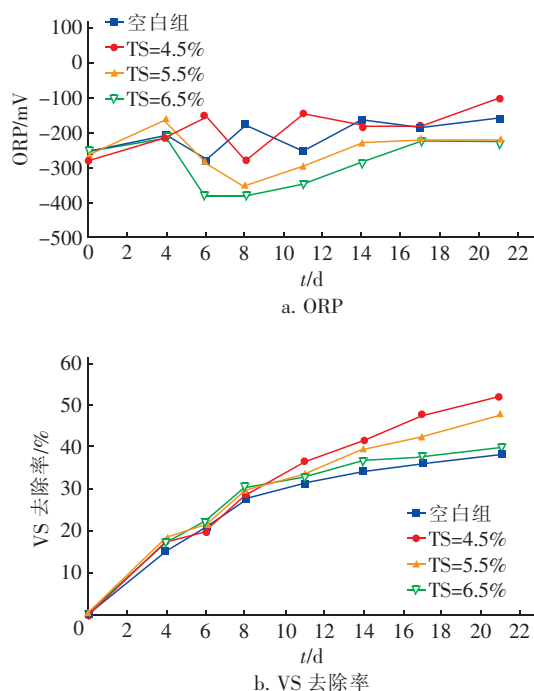


图1 不同进料浓度下ORP和VS去除率的变化

Fig. 1 Variations of ORP and VS removal rate at different TS level with ferric nitrate addition

由图1(b)可知,在进泥浓度相同的条件下,加药组的VS去除率明显高于空白组,而加药组的VS去除率则随着进泥浓度的增加而降低。比较分析图1(a)和图1(b)可以发现,ORP值随着VS去除率的加速而减小,表明硝酸铁加速了微生物的耗氧速率,从而降低了ORP值,但加快了污泥的消化进程。TS=4.5%组的VS去除率比空白组高,但两者的ORP值相近,表明尽管硝酸铁加快了污泥消化的耗氧速率,但进料浓度对耗氧速率的影响也十分明显。另外,对比加药组后期(14~21 d)的VS去除率变化情况可以发现,进泥浓度较低的加药组仍保持了较为迅速的增长,尤其是TS=4.5%组,意味着硝酸铁对低浓度污泥消化的促进效果更加明显。消化21 d

后,所有反应组的VS去除率均达标(>38%),其中,空白组的VS去除率最低(38.26%),TS=4.5%组的VS去除率最高(51.84%)。考虑到ATMAD工艺自热升温对进泥TS的要求(5%~7%),最佳进泥TS浓度为5.5%。

2.2 SCOD和TVFA的变化

在ATMAD工艺中,污泥消化上清液中的SCOD浓度与进泥浓度呈正相关^[1]。试验中,加药组的SCOD值随着进泥浓度的提高而增长,而空白组的进泥浓度尽管和TS=5.5%组相同,但其SCOD值却比TS=6.5%组要高(见图2),这一点与TS=6.5%组的VS去除率比空白组要高的结果相一致。4组的SCOD浓度变化规律基本一致,均在第11天达到最大值后开始逐渐降低直至消化反应结束,与ORP值先降后升的变化趋势相符。这表明硝酸铁仅仅加速了消化的进程,并未改变污泥中有机质的代谢规律。

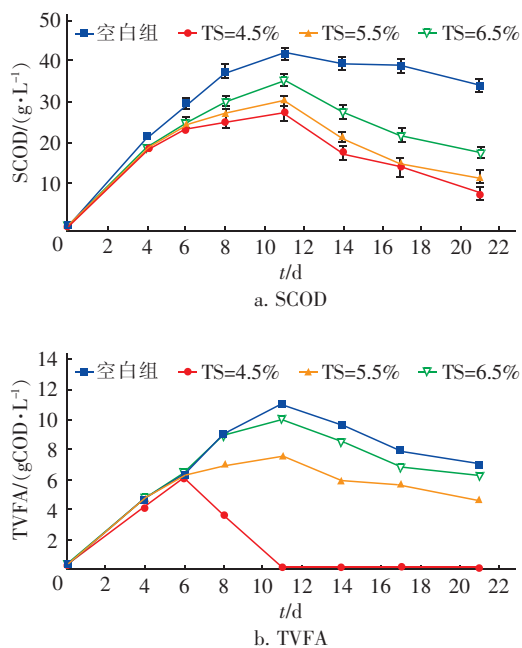


图2 不同进料浓度下上清液中SCOD和TVFA浓度的变化

Fig. 2 Variations of SCOD and TVFA in supernatant at different TS level with ferric nitrate addition

VFAs构成了SCOD中的易降解组分,由图2(b)可知,TVFA浓度的变化规律与SCOD浓度的变化基本一致,但是TS=4.5%组除外。TS=4.5%组的TVFA浓度在第6天(硝酸铁加入后)开始快速降低,第11天后基本在检出限以下,表明硝酸铁增强了微生物的活性,极大地加速了污泥中有机物的降

解,尤其是易降解组分 VFAs,其产生速率已远低于消耗速率。

2.3 VFAs 各组分的变化

VFAs 各组分的浓度变化趋势与相应 TVFA 浓度的相似,如图3所示。其中,正丁酸和异戊酸的相对浓度随着进泥浓度的增加而上升,而丙酸的相对浓度则有所下降,与 Wijekoon 等人^[9]的结论相一致。由空白组和加药组的对比可以发现,投加硝酸铁后,异戊酸的相对浓度有所增加,表明硝酸铁加快了正丁酸等相对易降解 VFAs 的降解,尤其是丙酸的浓度均降低,从而缓解了 VFAs 对微生物活性的抑制^[6]。这一点可以从 TS = 4.5% 组的 VS 去除率明显较其他组的高得到印证。TS = 4.5% 组与 TS = 5.5% 组的 VS 去除率差值较其他组的小,这主要是由于有机质含量相对 TS = 5.5% 组不足,VS 去除率增长有限。

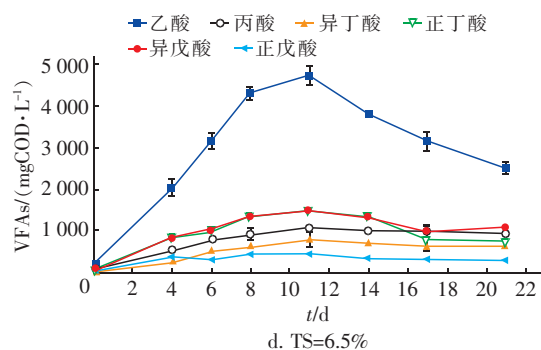
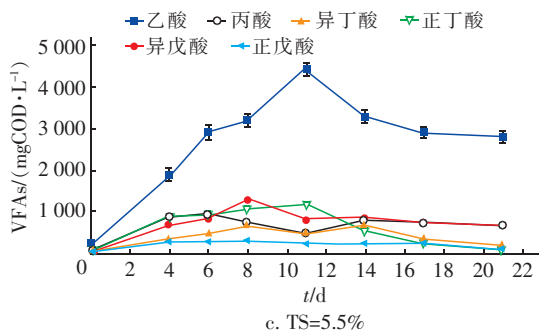
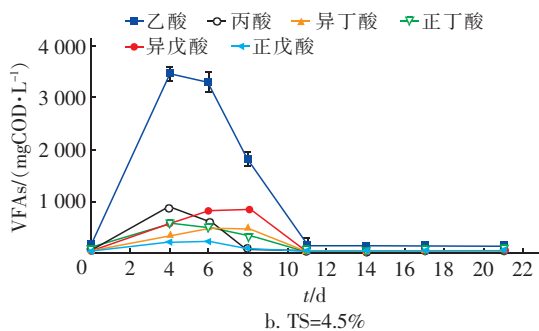
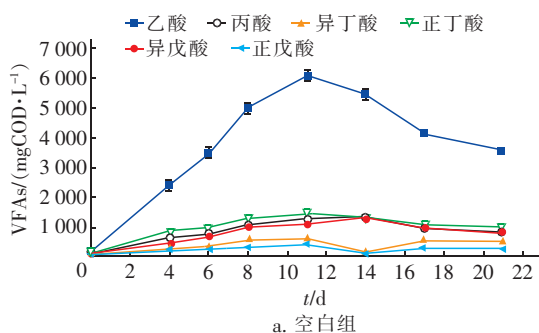


图3 不同进泥 TS 浓度下 VFAs 各组分的含量变化

Fig.3 Variations of individual VFA in different total solids concentration

2.4 氮和pH 值的变化

不同进泥浓度下,上清液中氨氮、总氮和 pH 值的变化见图4。

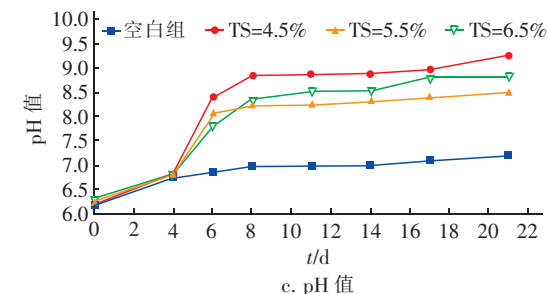
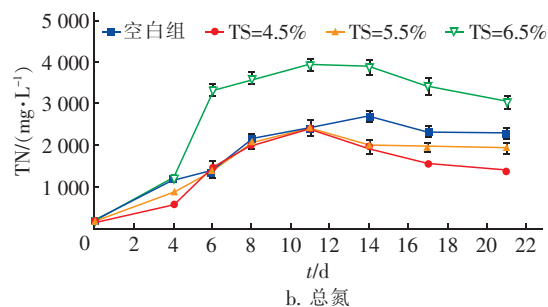
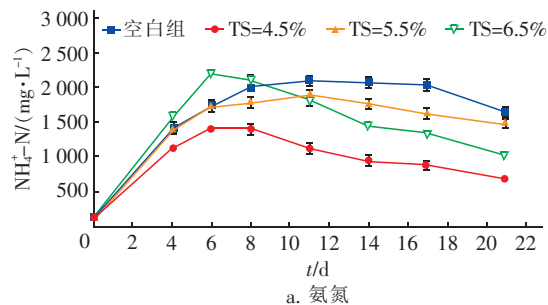


图4 不同进料浓度下上清液中氨氮、总氮和 pH 值的变化

Fig.4 Variations of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TN and pH in supernatant at different TS level with ferric nitrate addition

ATMAD 系统的 pH 值是氨氮浓度和 TVFA 浓

度相对高低的宏观体现^[6,10],因此,尽管在硝酸铁加入后,TS=4.5%组的氨氮浓度相对其他组要低,但其pH值却最高,这与其TVFA浓度较其余组更低有关。而氨氮浓度则随进泥浓度的增加而上升,其中TS=5.5%组与空白组的氨氮浓度均在第11天最大,而TS=4.5%组的氨氮浓度在第8天最高,与其TVFA变化类似,进一步验证了TS=4.5%组的消化底物不足。而TS=6.5%组的氨氮浓度变化与其余三组大不相同,其前期由于进泥浓度过高,尤其是加入硝酸铁后,污泥中含氮有机物(如蛋白质等)大量分解释放氨氮等碱性物质,使得氨氮浓度和pH值均迅速上升,随后氨氮产率降低且pH值较高,导致吹脱作用较强^[1],氨氮开始较其余组提前降低。

由图4(b)可知,加药组的TN浓度随着进泥浓度的增加而增大,而空白组的TN浓度较TS=5.5%组的高,表明硝酸铁加速了含氮有机物的分解。其中,在整个消化过程中,TS=6.5%组的TN浓度是最高的,这与氨氮浓度的变化情况大相径庭,表明TS=6.5%组的氨氮浓度在加入硝酸铁后降低并非是底物中含氮物质不足,而是氨氮产率降低,这与其VS去除率较其余加药组的低相一致。由图4(c)可知,加入硝酸铁后空白组的pH值最低,消化结束时只有7.2。而TS=4.5%组的pH值最高,在消化结束时高达9.2。

2.5 磷的变化

TP浓度随进泥浓度的增加而上升(见图5)。由于ATMAD工艺前期(0~4 d)升温较快,微生物群落结构更替急剧,大量菌体中的含磷物质被释放进入上清液,使得TP浓度快速增长^[1]。随后,空白组的TP浓度逐渐降低,至第11天后逐渐趋于稳定。

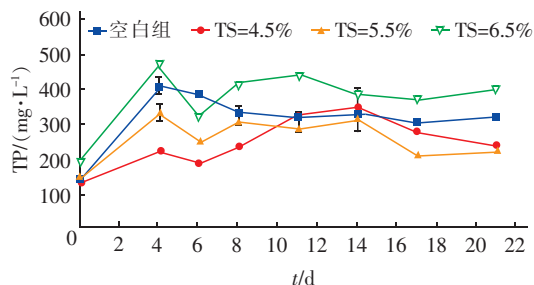


图5 不同进料浓度下上清液中总磷浓度的变化

Fig.5 Variation of TP concentration in supernatant at different TS level with ferric nitrate addition

加药组的TP浓度在加入硝酸铁当天迅速降低(生成了含磷铁复合盐沉淀^[6]),随后回升并逐渐稳定(除TS=4.5%组外)。而TS=4.5%组的TP浓度则持续快速增长至最高值(第14天),并超过了空白组,进一步验证了硝酸铁对ATMAD工艺污泥消化的强化效果。

3 结论

① 在进泥TS浓度为4.5%~6.5%范围内,硝酸铁对ATMAD工艺污泥消化过程的强化效果随进泥浓度的降低而提高。综合考虑自热升温需求及强化消化的效果,进泥TS浓度取5.5%为佳。

② 在ATMAD污泥消化工艺中投加硝酸铁可以提高微生物的活性,加速污泥中溶解氧的消耗,降低了系统的ORP值。

③ 硝酸铁对ATMAD工艺去除SCOD、VFA和氮等指标的强化效果均随进泥浓度的降低而增强,尤其是对VFA的去除效果尤其明显,使得VFA对微生物活性的抑制得到明显缓解。

④ 在投加了硝酸铁后,较低进泥浓度下的pH值和磷浓度却相对较高。

参考文献:

- [1] 刘树根. 单段式自热高温(微)好氧消化工艺处理城市污水厂污泥及其稳定化机理研究[D]. 上海:上海交通大学,2012.
Liu Shugen. The One-stage Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion for Sewage Sludge Treatment: Digestion Process and Stabilization Mechanism[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2012 (in Chinese).
- [2] Liu S G, Song F Y, Zhu N W, et al. Chemical and microbial changes during autothermal thermophilic aerobic digestion (ATAD) of sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(24): 9438-9444.
- [3] Donald S, Mavinic P E, Mahendraker V, et al. Effect of microaerophilic conditions on autothermal thermophilic aerobic digestion process[J]. J Environ Eng, 2001, 127: 311-316.
- [4] Angus C, Mavinic D S, Kelly H G. A biochemical model describing volatile fatty acid metabolism in thermophilic aerobic digestion of wastewater sludge[J]. Water Res, 1996, 30: 1759-1770.
- [5] Hayes D, Izzard L, Seviour R. Microbial ecology of autothermal thermophilic aerobic digester (ATAD) systems

(下转第19页)