

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.05.014

超声/厌氧消化处理剩余污泥参数优化及机理研究

刘永剑¹, 刘宇雷², 徐学信², 王尚¹, 于博文¹, 刘硕¹,
王永磊³

(1. 水发规划设计有限公司, 山东 济南 250100; 2. 济南市市政工程设计研究院<集团>有限公司, 山东 济南 250101; 3. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101)

摘要: 针对污水厂剩余污泥量大和低C/N污水脱氮碳源不足问题,将剩余污泥破壁作为碳源回用,具有较强的可行性和现实意义。为此,研究了超声联合厌氧消化工艺破解剩余污泥的适宜运行参数和溶出物质的效果,并探究了污泥破解机理。通过对SCOD、蛋白质、多糖、VFAs的浓度变化趋势进行分析,确定了超声联合厌氧消化工艺的最佳组合参数:声能密度为1.5 W/mL,处理时间为30 min,厌氧消化处理时间为7 d。对剩余污泥进行超声预处理发现,随着声能密度的增强,污泥液相中各物质浓度增大,但30 min以后各物质浓度的增长趋势逐渐变缓。厌氧消化能够帮助污泥溶胞,并且可以提升VFAs浓度。通过污泥粒径的变化可知,超声可以破坏污泥的絮体结构,进而加快水解过程,缩短厌氧消化时间。

关键词: 超声; 厌氧消化; 剩余污泥; 参数优化; 机理; 粒径

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)05-0084-07

Parameter Optimization and Mechanism of Ultrasonic and Anaerobic Digestion for the Treatment of Excess Sludge

LIU Yong-jian¹, LIU Yu-lei², XU Xue-xin², WANG Shang¹, YU Bo-wen¹,
LIU Shuo¹, WANG Yong-lei³

(1. Water Development Planning and Design Co. Ltd., Jinan 250100, China; 2. Jinan Municipal Engineering Design & Research Institute <Group> Co. Ltd., Jinan 250101, China; 3. School of Municipal & Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: Aiming at the problem of large amount of excess sludge and insufficient carbon source for denitrification of low C/N wastewater, it is feasible and practical to reuse the disintegrated excess sludge as carbon source. The optimal operating parameters and the release of dissolved substances in the process of ultrasonic combined with anaerobic digestion for excess sludge disintegration were investigated, and the mechanism of sludge disintegration was explored. By analyzing the profile of SCOD, protein, polysaccharide and VFAs concentrations, the optimal parameters of ultrasonic combined with anaerobic digestion were determined as follows: acoustic energy density of 1.5 W/mL, treatment time of 30 min and anaerobic digestion treatment time of 7 days. Ultrasonic pretreatment of excess sludge showed

基金项目: 山东省淮河流域水利管理局规划设计院2018年科技创新项目(SFSJKY2018-01)

通信作者: 王永磊 E-mail: wyl1016@sdjzu.edu.cn

that the concentration of each substance in liquid phase increased with the increase of acoustic energy density. However, the increasing trend of each substance concentration gradually slowed down. Anaerobic digestion was beneficial to sludge lysis and increased VFAs concentrations. Variations in sludge particle size indicated that ultrasonic destroyed the floc structure of sludge, so as to accelerate the hydrolysis process and shorten the anaerobic digestion time.

Key words: ultrasonic; anaerobic digestion; excess sludge; parameter optimization; mechanism; particle size

活性污泥法是目前全球污水处理厂应用非常普遍的污水处理工艺,其作为一种经济高效的百年工艺,具有良好的运行效果,但存在剩余污泥产量大等缺点。相关研究表明^[1],处置污泥的经济成本占污水处理厂运营总成本的25%~65%。同时我国城镇生活污水的低碳氮比特性严重影响了污水的生物脱氮效果^[2],需要投加碳源来满足微生物的需要^[3]。

而剩余污泥中含有许多有机物,污泥的厌氧消化过程可以使这些有机物被降解为易于生物降解的挥发性脂肪酸(VFAs),生成的VFAs可作为外加碳源强化生物脱氮^[4]。厌氧消化是对剩余污泥进行处理的主要方法^[5]。研究表明^[6],颗粒状有机物降解为可溶性物质是限制污泥厌氧消化速度的关键。为了提高污泥的水解率,进而缩短厌氧消化过程,通常对污泥进行预处理。

近年来,超声作为一种污泥预处理方法,已经成为污泥处理领域的研究热点。Gayathri等^[7]推断,反絮凝和超声波能够提升厌氧微生物的降解能力。低声能密度的超声能够提升微生物酶的活性,有助于生物细胞的生长代谢^[8]。超声波预处理污泥相对于传统方法有很大优势,如处理时间短、不需要添加化学物质,以及不产生副产品等。张博等^[9]指出,超声破解污泥与时间和污泥浓度有关。王晓燕^[10]认为,超声有助于生物酶加强污泥厌氧发酵产生VFAs。Roebuck等^[11]的结果表明,超声预处理能显著提高产甲烷量。Rasapoor等^[12]的研究表明,超声预处理在中试规模内也能有效改善产甲烷量。可见,超声预处理可以强化污泥厌氧消化效果,然而超声与厌氧工艺之间的耦合协同机制,以及协同作用下的耦合参数尚不明确,工艺参数对污泥破解及胞内物质释放的影响尚需进一步分析研究。

笔者采用超声联合厌氧消化的方法对剩余污

泥进行处理,系统分析协同作用下超声的声能密度、处理时间和厌氧消化时间等耦合工艺参数,采用溶解性化学需氧量(SCOD)、溶胞率(DD_{COD})、VFAs、蛋白质和多糖等指标分析耦合协同机制,探究超声与厌氧消化协同作用下的最佳耦合参数,以及污泥破解和胞内物质的溶出效果,旨在为解决污水处理工艺中碳源不足、脱氮效能低等问题,以及实现污泥减量化和污泥作为碳源回用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

超声设备采用探头式超声波细胞粉碎机,频率为20 kHz,功率为250 W。连续式常压操作,通过操作超声装置,使超声波变幅杆于反应容器中产生超声作用,容器选用玻璃烧杯(1 L),置于磁力搅拌装置上。厌氧消化装置采用1 L的锥形瓶,锥形瓶放置于恒温水浴锅中并插有气体收集管,气体收集管与水箱中的量筒相连。

1.2 剩余污泥的来源及性质

实验所用剩余污泥来自于山东济南光大水务某污水处理厂A²/O工艺的回流泵房。污泥取回来以后采用筛网过筛,然后将污泥静置24 h,静置完以后去除上层清液。浓缩后的污泥使用纯水对其冲洗2次,并去除污泥上清液。一部分浓缩污泥放于4℃保温箱中,剩余的浓缩污泥进行一天两个周期的培养驯化。

剩余活性污泥的基本性质:污泥粒径为260~300 μm,SS为(19 800±100) mg/L,VSS为(14 500±100) mg/L,SCOD为(170±3) mg/L,蛋白质为(35±1) mg/L,多糖为(11±0.2) mg/L。

1.3 实验方法

剩余污泥超声溶胞实验:超声实验分为六组,将600 mL接种污泥放入烧杯中,各烧杯中放入转子后将烧杯置于磁力搅拌器上。将超声探头置于污

泥液面下1 cm处,调节声能密度和作用时间,控制液相温度为25℃,声能密度控制为0、0.5、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0 W/mL,超声时间为60 min,每隔5 min取10 mL污泥放于保温箱中临时保存。将超声预处理之后的污泥分为两批,第一批进行离心(12 000 r/min, 5 min),离心后检测上清液中SCOD、蛋白质、DD_{COD}等指标,第二批测定污泥粒径。

剩余污泥厌氧消化实验:将400 mL剩余污泥放入烧杯中进行超声预处理,声能密度为1.5 W/mL,超声时间为30 min,预处理后的污泥置于锥形瓶中,向锥形瓶内加入400 mL原始污泥进行厌氧消化实验。装置内添加填充比为40%的聚乙烯复合填料(载体填料可以附着活性污泥形成良好的生物膜,降低混合液中悬浮污泥浓度,从而降低剩余污泥产量)。将锥形瓶放入25℃的恒温水浴锅内,反应周期为10 d,每天取20 mL污泥储存在恒温箱中。反应结束后将污泥进行离心(12 000 r/min, 5 min),然后检测污泥上清液溶出的基质浓度。

1.4 检测项目及方法

SCOD按照《水和废水监测分析方法》(第4版)进行测定;蛋白质浓度采用Lorry法测定;多糖浓度采用蒽酮-硫酸法测定;VFAs浓度采用气相色谱法测定;污泥粒径采用激光粒度仪测定;采用荧光光度计分析样品中的DOM。

采用热提法提取胞外聚合物(EPS),具体操作步骤:将污泥样品进行离心(12 000 r/min, 5 min),采用去离子水清洗后重新悬浮,然后用80℃水浴加热30 min,4℃冷却保存,最后进行12 000 r/min、5 min的离心处理。

污泥细胞破解程度用DD_{COD}来表示,见式(1)。

$$DD_{COD} = (\text{COD}_U - \text{COD}_0) / (\text{COD}_N - \text{COD}_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:COD_U为对污泥进行超声预处理及离心后上清液中COD浓度;COD₀为未处理污泥经过离心后上清液中COD浓度;COD_N为污泥经过NaOH(0.5 mol/L)处理1 d并离心后的上清液COD浓度。

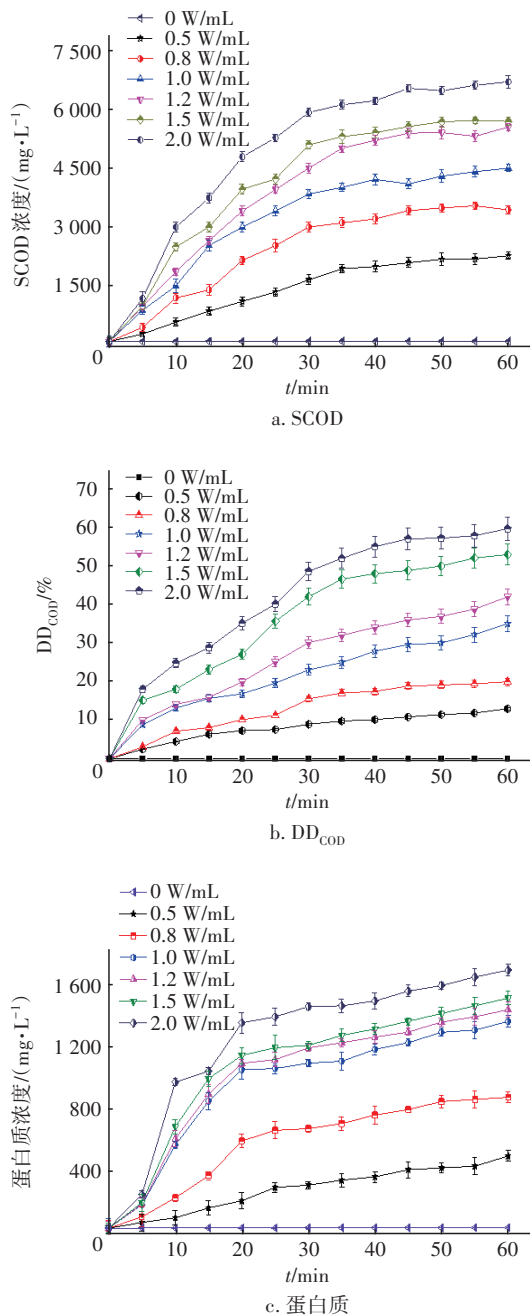
2 结果与讨论

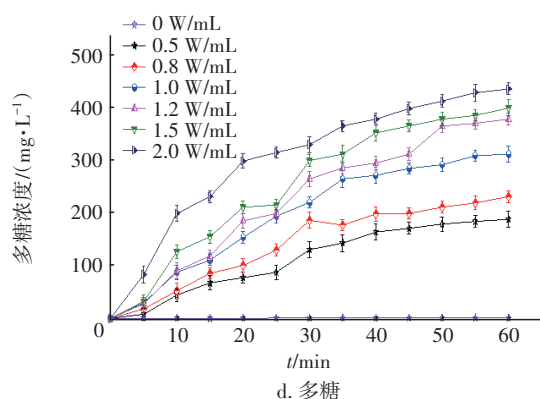
2.1 超声/厌氧消化处理剩余污泥参数优化

2.1.1 超声溶胞参数的确定

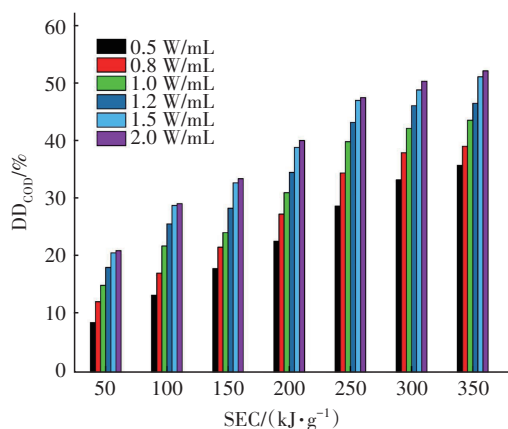
图1为上清液中SCOD、DD_{COD}、蛋白质和多糖浓度的变化。可以看出,随着声能密度的增加,污泥

液相中SCOD、DD_{COD}、蛋白质和多糖的浓度也随之增加。这表明污泥破解率增大,进而使得污泥液相中有机物浓度增加。然而超声30 min后,SCOD、DD_{COD}、蛋白质和多糖浓度的增长趋势逐渐变缓。从DD_{COD}的变化趋势可知,当声能密度从0.5 W/mL增加到1.5 W/mL时,超声处理60 min后,DD_{COD}从14%增加为54.1%。然而当声能密度继续增加到2.0 W/mL时,DD_{COD}仅增加到56.8%。因此,声能密度过大不会显著提高污泥的DD_{COD}。



图1 上清液中SCOD、DD_{cod}、蛋白质和多糖浓度的变化Fig.1 Change of SCOD, DD_{cod}, protein and polysaccharide concentrations in supernatant

超声破解污泥细胞的比能耗(SEC)定义为30 min内超声破解单位质量污泥细胞(以SS计)的能耗^[13]。图2为超声溶胞过程中SEC与DD_{cod}的关系。可以看出,在SEC相同的条件下,DD_{cod}随声能密度的增大而增加。声能密度大,则污泥细胞破解率大。例如,当SEC为100 kJ/g时,在声能密度为0.8 W/mL的条件下,DD_{cod}为15.8%;在SEC相同的条件下,声能密度为1.5 W/mL时,DD_{cod}为28.5%。在SEC为250 kJ/g的条件下,当声能密度为0.8 W/mL时,DD_{cod}为34.5%;当声能密度为1.5 W/mL时,DD_{cod}为47.0%;当声能密度为2.0 W/mL,DD_{cod}仅为47.9%。因此,若不计成本,则高声能密度超声的破解效果优于低声能密度超声的破解效果。综上所述,超声预处理的最优工况确定如下:声能密度为1.5 W/mL,超声时间为30 min。

图2 超声溶胞过程中SEC与DD_{cod}的关系Fig.2 Relationship between SEC and DD_{cod} in ultrasonic lysis

2.1.2 厌氧消化参数的确定

图3为上清液中SCOD、蛋白质、多糖和VFAs浓度的变化。可知,随厌氧消化时间的增加,污泥液相中的SCOD浓度增加。因为污泥细胞及胞外聚合物由于超声空化作用而破解,细胞质中的基质被释放到液相中。在厌氧消化时间为7~10 d时SCOD浓度保持稳定,这是因为随着厌氧消化时间的延长,超声对污泥厌氧消化的促进作用减弱^[14]。随着厌氧消化时间的增加,污泥液相中蛋白质和多糖浓度逐渐降低,最后趋于平稳。这是由于在厌氧消化过程中,蛋白质和多糖等大分子可降解性有机物降解为容易被微生物利用的脂肪酸等小分子物质^[15]。超声预处理后,厌氧消化活性污泥中EPS含量高于未超声预处理的,即超声可以强化厌氧消化效果^[16]。剩余污泥液相中所含有的VFAs浓度先呈增加然后逐渐降低趋势。这是因为厌氧环境中的微生物不仅降解了大分子物质,还会利用小分子VFAs作为碳源,当液相中蛋白质等大分子物质逐渐减少时,厌氧微生物会把小分子VFAs甲烷化^[17]。

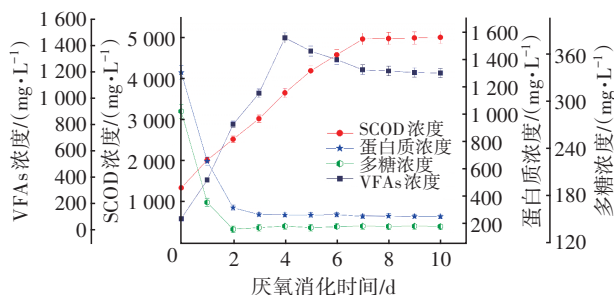


图3 上清液中SCOD、蛋白质、多糖和VFAs浓度的变化

Fig.3 Change of SCOD, protein, polysaccharide and VFAs concentrations in supernatant

在声能密度为1.5 W/mL、超声时间为30 min、污泥厌氧消化7 d的条件下,液相中蛋白质浓度减小至248 mg/L,多糖浓度减小至144 mg/L, SCOD浓度增大至4 754 mg/L, VFAs浓度增大至1 210 mg/L。继续增加厌氧消化时间SCOD、蛋白质、多糖和VFAs等物质的浓度保持相对稳定,所以确定厌氧消化最佳处理时间为7 d。

2.2 超声/厌氧消化处理剩余污泥的机理

超声处理过程中,会生成大量的空化微气泡,当微气泡破裂时,在高温高压条件下会产生空化现象,能产生水力剪切力破坏污泥的胞外聚合物和絮体结构,进而导致污泥粒径发生变化。厌氧消化是

将大分子难降解性有机物降解为小分子物质的过程^[18]。其中水解过程主要是破解污泥细胞的细胞壁及胞外聚合物,该过程是整个厌氧消化过程中最耗时的阶段;酸化是将污泥液相中的蛋白质、多糖、碳水化合物等大分子复杂有机物降解为VFAs等小分子有机物的过程。本研究通过三维荧光光谱分析,对厌氧消化机理进行剖析。

2.2.1 超声处理对污泥絮体破解的影响

在超声处理剩余污泥过程中,取不同声能密度下分别超声15、30、60 min的污泥样品进行处理,图4为不同声能密度下污泥粒径的变化。

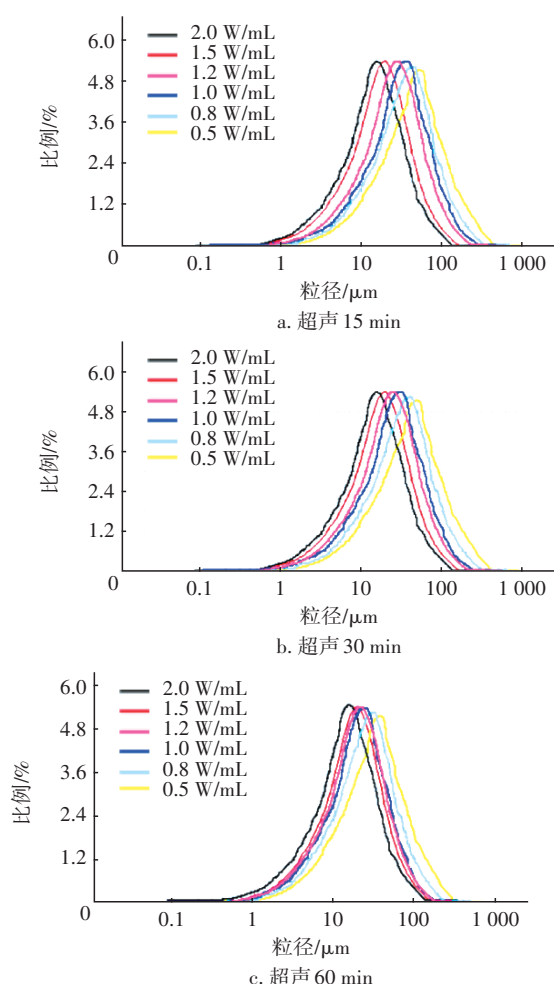


图4 不同声能密度下污泥粒径的变化

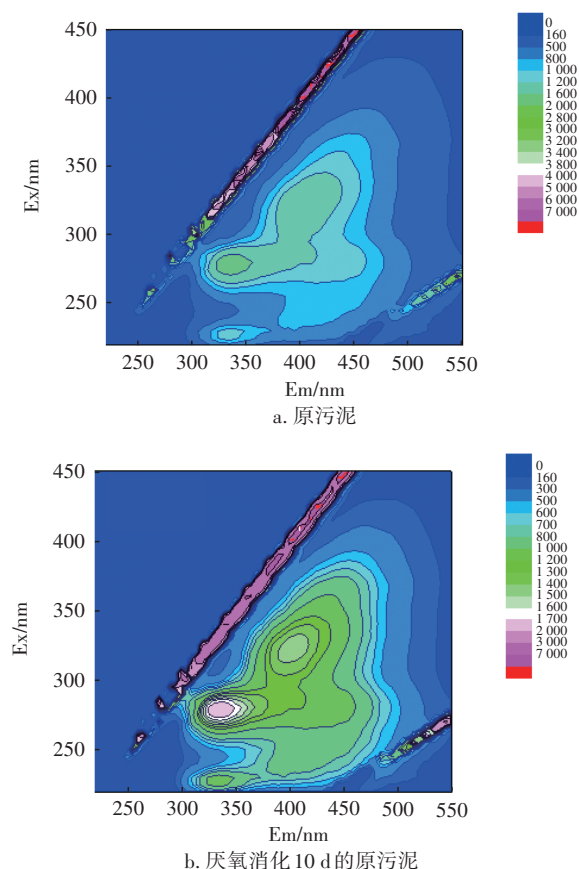
Fig.4 Change of sludge particle size under different acoustic energy density

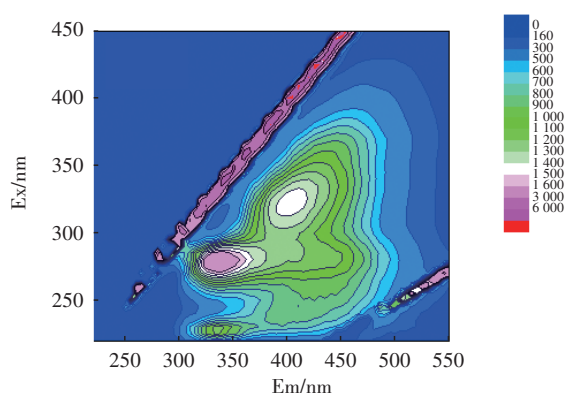
由图4可知,相较于初始剩余污泥,超声处理能够在15 min内使液相中的污泥粒径明显降低,说明超声空化作用产生的微气泡能对污泥絮体进行有效破解。有研究表明^[19],随着声能密度的增大,污

泥粒径明显减小。当超声时间为30 min、声能密度大于1.0 W/mL时,污泥粒径减小至11~15 μm。但是超声60 min时,不同声能密度条件下污泥粒径变化不大。可见,超声作用于液相环境的初期阶段可以生成大量的瞬态微气泡,具有较大的破坏力,可将生物絮体解聚,并使较大的有机颗粒破碎成较小的颗粒^[20]。但随着作用时间的延长,液相中逐渐形成稳态微气泡,对于初始阶段粒径已经被缩小的污泥,其破坏力相对减弱。

2.2.2 厌氧消化对污泥胞内物质释放的影响

污泥破解后会释放出大量荧光类物质到液相中,因此测定污泥破解液荧光物质的强度同样可以在一定程度上表征污泥破解的效果。图5为污泥的三维荧光光谱。污泥经过厌氧消化后,蛋白质峰和多糖峰的荧光强度都呈增大趋势,但是超声后厌氧消化污泥的增长趋势更为明显。污泥经超声/厌氧消化后溶出的蛋白质浓度远高于未处理污泥和单独厌氧消化污泥,因此超声/厌氧消化处理剩余污泥的效果要好于单独厌氧消化,验证了水解是污泥厌氧消化过程的限速步骤。





c. 超声预处理后厌氧消化10 d的污泥(1.5 W/mL, 30 min)

图5 污泥的三维荧光光谱

Fig.5 Three dimensional fluorescent spectroscopy of sludge

由于超声空化作用,污泥细胞的絮体结构被破坏,污泥细胞中的蛋白质类化合物被释放到液相中。因此超声处理能够促进水解,从而加快厌氧消化进程,有助于挥发酸等小分子物质的积累。

3 结论

① 超声联合厌氧消化组合工艺的最佳参数是:超声的声能密度为1.5 W/mL,处理时间为30 min,厌氧消化时间为7 d。

② 增大声能密度能够明显提高污泥破解率,进而增加液相中有机物浓度。超声30 min之后,各物质的浓度增长速度逐渐变缓。通过分析污泥溶胞率与比能耗的关系发现,当声能密度为1.5 W/mL时,在实现相同污泥溶胞率的条件下消耗的能量最低。厌氧消化有助于污泥进一步溶胞,同时还可以有效提升小分子易降解性脂肪酸物质的浓度。

③ 超声能够破解污泥絮体结构,促使细胞中的蛋白质类化合物释放到液相中,从而加快了水解过程,缩短了厌氧消化时间。

参考文献:

- [1] NGUYEN M T, YASIN N H M, MIYAZAKI T, *et al.* Enhancement of sludge reduction and methane production by removing extracellular polymeric substances from waste activated sludge [J]. *Chemosphere*, 2014, 117(1): 552-558.
- [2] 钱亮,贺北平,刘瑞东,等. 低碳氮比污水提标改造工程设计及运行效果分析[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(14): 81-87.
- QIAN Liang, HE Beiping, LIU Ruidong, *et al.* Design

and operation effect analysis of low C/N ratio sewage upgrading and reconstruction project[J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(14): 81-87(in Chinese).

- [3] WANG Y L, LI J, JIA W J, *et al.* Enhanced nitrogen and phosphorus removal in the A²/O process by hydrolysis and acidification of primary sludge [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2014, 52(25/27): 5144-5151.
- [4] LONGO S, KATSOU E, MALAMIS S, *et al.* Recovery of volatile fatty acids from fermentation of sewage sludge in municipal wastewater treatment plants [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 436-444.
- [5] 杜朝丹,陈美香,林志龙,等. 热水解+厌氧消化处理市政污泥示范工程[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(10): 97-99, 104.
- DU Chaodan, CHEN Meixiang, LIN Zhilong, *et al.* Demonstration project of municipal sludge treatment by thermal hydrolysis and anaerobic digestion process [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(10): 97-99, 104 (in Chinese).
- [6] YUAN Y, LIU Y, LI B K, *et al.* Short-chain fatty acids production and microbial community in sludge alkaline fermentation: long-term effect of temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 685-690.
- [7] GAYATHRI T, KAVITHA S, KUMAR S A, *et al.* Effect of citric acid induced deflocculation on the ultrasonic pretreatment efficiency of dairy waste activated sludge [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 333-340.
- [8] 王梦杰,员建,马华继,等. 低强度超声波对膨胀活性污泥沉降性能及污泥减量的影响[J]. *化工进展*, 2017, 36(3): 1134-1139.
- WANG Mengjie, YUAN Jian, MA Huaji, *et al.* Effects of low intensity ultrasonic treatment on settleability of bulking sludge and sludge reduction [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(3): 1134-1139(in Chinese).
- [9] 张博,赵益华,季民,等. 工业化规模超声波预处理对不同固体浓度污泥厌氧消化性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2225-2232.
- ZHANG Bo, ZHAO Yihua, JI Min, *et al.* Effect of full-scale ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion performance of sludge with different solid concentrations [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(9): 2225-2232(in Chinese).
- [10] 王晓燕. 超声破解耦合蛋白酶强化污泥厌氧产甲烷

- 的研究[J]. 工业安全与环保, 2017, 43(10): 73-76.
- WANG Xiaoyan. Study on the enhancement of methane from sludge anaerobic digestion by ultrasonic coupled with protease [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2017, 43(10): 73-76(in Chinese).
- [11] ROEBUCK P, KENNEDY K, DELATOLLA R. Ultrasonic pretreatment for anaerobic digestion of suspended and attached growth sludges [J]. Water Quality Research Journal, 2019, 54(4): 265-277.
- [12] RASAPPOOR M, ADL M, BAROUTIAN S, *et al.* Energy performance evaluation of ultrasonic pretreatment of organic solid waste in a pilot-scale digester [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 51: 517-525.
- [13] 徐学信. 超声—水解酸化剩余污泥强化污水生物脱氮性能研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2019.
- XU Xuexin. Study on Enhanced Biological Denitrification of Wastewater by Ultrasound-Hydrolysis Acidification Surplus Sludge [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2019(in Chinese).
- [14] 胡凯. 污泥预处理—厌氧消化工艺性能及预处理过程中有机物变化[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- HU Kai. Performance of Pretreatment-Anaerobic Digestion for Sewage Sludge and Variation of Organic Matter during Pretreatment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011(in Chinese).
- [15] MA H J, CHEN X C, LIU H, *et al.* Improved volatile fatty acids anaerobic production from waste activated sludge by pH regulation: alkaline or neutral pH? [J]. Waste Management, 2015, 48: 397-403.
- [16] 李道甲, 员建, 马华继, 等. 连续流超声对低水温活性污泥性能和污泥减量的影响[J]. 中国给水排水, 2019, 35(9): 16-22.
- LI Daojia, YUAN Jian, MA Huaji, *et al.* Effect of continuous ultrasonication on activated sludge performance and sludge reduction under low water temperature [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(9): 16-22(in Chinese).
- [17] LI G P, ZHANG P Y, WANG Y L, *et al.* Enhancing biological denitrification with adding sludge liquor of hydrolytic acidification pretreated by high-pressure homogenization [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 113: 222-227.
- [18] 王顺, 孙杰, 陈宇萌. 水解+接触氧化+臭氧+BAF处理PVC离心母液废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(16): 90-93.
- WANG Shun, SUN Jie, CHEN Yumeng. Treatment of PVC centrifugal mother liquor wastewater by hydrolytic acidification + contact oxidation + ozone + BAF process [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(16): 90-93 (in Chinese).
- [19] 张浩, 杨艳玲, 李星, 等. 超声声能密度对净水厂污泥脱水性能的影响[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1009-1015.
- ZHANG Hao, YANG Yanling, LI Xing, *et al.* Effect of ultrasound energy density on dewaterability of drinking water treatment sludge [J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 1009-1015(in Chinese).
- [20] PILLI S, BHUNIA P, YAN S, *et al.* Ultrasonic pretreatment of sludge: a review [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18(1): 1-18.

作者简介: 刘永剑(1983-), 男, 山东临沂人, 本科, 工程师, 从事给水、污水处理工程设计工作。

E-mail: 95387013@qq.com

收稿日期: 2019-12-25

修回日期: 2020-01-28

(编辑: 任莹莹)