

“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究

吴静¹, 王广启^{1,2}, 曹知平¹, 李中华¹, 胡玉瑛¹, 王凯军¹, 左剑恶¹

(1. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084; 2. 中国建筑西北设计研究院有限公司, 西安 710018)

摘要: 采取热水解(70℃)-高温厌氧消化工艺处理高含固率(8%~9%)的剩余污泥(中试)。该工艺利用SRT为3 d的热水解促进细胞溶解以及高温厌氧消化加快污泥消化速率, 有机物去除能力较强, 并获得了较好的污泥稳定化效果。当厌氧消化的SRT在20 d以上时, 总VSS去除率达到42.22%以上, 且VSS去除率与厌氧消化的SRT呈线性正相关, 相关系数达到0.915 3。在实际应用中, 推荐高温厌氧消化的SRT为25 d。当停留时间接近时, 本工艺与运行良好的传统污泥厌氧消化工程(含固率3%~5%)以及采用德国技术的高固消化工程的有机物去除率和甲烷产率相当。

关键词: 高含固率; 剩余污泥; 高温厌氧消化; 热水解

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3461-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.09.030

Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content

WU Jing¹, WANG Guang-qi^{1,2}, CAO Zhi-ping¹, LI Zhong-hua¹, HU Yu-ying¹, WANG Kai-jun¹, ZUO Jian-e¹

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. China Northwest Architecture Design and Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: A pilot-scale experiment about the process of “thermal pretreatment at 70℃/thermophilic anaerobic digestion” of waste activated sludge of high solid content (8%~9%) was conducted. The process employed thermal treatment of 3 days to accelerate the hydrolysis and thermophilic digestion to enhance anaerobic reaction. Thus it was good at organic removal and stabilization. When the solid retention time (SRT) was longer than 20 days, the VSS removal rate was greater than 42.22% and it was linearly correlated to the SRT of the aerobic digestion with the R^2 of 0.915 3. It was suggested that SRT of anaerobic digestion was 25 days in practice. VSS removal rate and biogas production rate of the pilot experiment were similar to those of the run-well traditional full-scale sludge anaerobic digestion plants (solid content 3%~5%) and the plant of high solid content using German technique.

Key words: high solid content; waste activated sludge; thermophilic anaerobic digestion; thermal treatment

2011年我国污泥产量约2 188万t, 预估到2015年我国污泥产量将超过3 000万t, 已成为我国最紧迫的环境问题之一^[1]。其中接近70%的直接填埋, 15%去向不明, 存在突出的二次污染。厌氧消化是一项广泛应用的污泥稳定化、减量化、无害化、资源化技术, 并且能够回收沼气。欧盟地区50%以上污水厂均采用污泥厌氧消化^[2]。各国厌氧消化比例: 比利时67%, 丹麦50%, 法国49%, 德国64%, 希腊97%, 意大利56%, 卢森堡81%, 西班牙65%^[3]。

厌氧消化也是我国鼓励的主要污泥处理技术。国家近年发布的《城镇污水处理厂污泥处理处置技术指南(试行)》、《“十二五”期间污泥处置建议》和《城镇污水处理厂污泥处理处置及污染防治技术政策(试行)》等均明确提出“大中型厂宜优先选用厌氧消化污泥处理工艺”、“鼓励城镇污水处理厂采用

污泥厌氧消化工艺”等。但目前为止, 全国仅50余家污水厂建有污泥厌氧消化设备, 且40%左右停运^[4]。全国经过厌氧处理的污泥不足2%。高含固率的污泥厌氧消化(简称高固消化, 进泥含固率8%以上)是近年受到关注的污泥消化新技术^[5~8]。与传统污泥厌氧消化(进泥含固率3%~5%)相比, 单位投资可减少40%~50%^[9], 又明显节省加热量, 故经济优势明显。另一方面, 我国的污泥有机物含量明显低于欧美, 也是厌氧技术推广难的原因之一。考虑到污泥消化的速控步骤是污泥水解, 而我国污泥有机物含量低的情况, 提出了“热水解-高温厌氧

收稿日期: 2014-02-23; 修订日期: 2014-03-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(51061130555); 教育部清华大学自主科研计划资助项目(20121087922); 长江学者和创新团队发展计划项目

作者简介: 吴静(1974-), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为厌氧生物处理和水质预警, E-mail: Wu_jing@tsinghua.edu.cn

消化”的高固污泥处理工艺. 该工艺的主要特点包括: ①采用 70℃ 热水解作为预处理来促进细胞溶解; ②采用高温厌氧消化来加快消化. 目前高固消化的研究还不够充分, 尤其缺乏设计和实际运行经验. 本研究具有较好的参考价值.

1 材料与方法

1.1 工艺流程

本中试在广州市某水质净化厂进行, 共持续 9 个多月. 中试的工艺流程见图 1. 进泥在水解罐中水解, 之后用泵打入高温厌氧罐. 热水解罐和高温罐的有效容积分别为 0.6 m³ 和 2.0 m³, 前者的反应温度为 70℃ ± 1℃, 后者为 55℃ ± 1℃. 热水解的固体停留时间(solid retention time, SRT) 为 3 d.

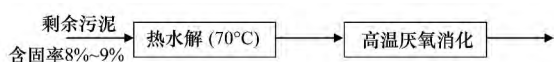


图 1 工艺流程示意

Fig. 1 Process flowchart

1.2 接种污泥和处理的污泥

接种污泥为中温厌氧消化污泥, 接种挥发性悬浮固体(volatile suspended solid, VSS) 浓度为 17.01 g·L⁻¹, 有机物含量为 57%. 试验所用进泥为污水厂的脱水剩余污泥配制, 含固率为 8% ~ 9%, 有机物含量为 59.76% ~ 69.94%, VSS 为 52.95 ~ 58.45 g·L⁻¹, SCOD 为 1 268 ~ 3 443 mg·L⁻¹, 氨氮 60 ~ 336 mg·L⁻¹. 该污水厂进水中工业废水约占 70% 左右.

1.3 有机物去除率

有机物去除率以 VSS 去除率表示, 其计算是基于相同 SRT 下的稳定运行阶段的物料平衡得出:

$$\eta_{\text{MB}} = \frac{\text{VSS}_F - \text{VSS}_P}{\text{VSS}_F} \times 100 \quad (1)$$

式中, η_{MB} : 平均 VSS 去除率, %; VSS_F : 平均进泥 VSS 浓度 g·L⁻¹; VSS_P : 平均出泥 VSS 浓度 g·L⁻¹.

1.4 测试方法

pH 采用精密 pH 试纸测量, 含水率、VSS 采用重量法测量, COD 采用快速消解分光光度法(兰州连华环保科技有限公司 5B-1B) 测量, 碱度采用溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法测量, 氨氮采用纳氏比色法测量, 沼气含量采用甲烷测定仪(北京恒奥德仪器仪表有限公司, HA80-CH4) 测量, 沼气产量采用湿式流量计(长春汽车滤清器有限责任公司, LMF-1) 测量.

2 结果与讨论

试验从 2011 年 10 月底持续至次年 7 月, 时长近 9 个月.

2.1 热水解

试验期间, 热水解进泥的平均 VSS 为 55.78 g·L⁻¹, 出泥为 44.87 g·L⁻¹, 平均去除率为 19.6%. SCOD 由进泥的 4 565 mg·L⁻¹ 增加至 19 969 mg·L⁻¹, 增加 337.4%. 这些显示出热水解在溶解细胞方面有明显效果.

热水解的去除率与进泥的 VSS/SS 有一定关系, 当 VSS/SS 在 50.0% ~ 59.9% 范围内, 平均为 57.1% 时, 热水解的平均 VSS 去除率为 13.3%, 而 VSS/SS 在 60% 以上, 则差异不明显, VSS/SS 为 60% ~ 64.9%、65.0% ~ 69.9% 和 70% 以上的污泥热水解的平均 VSS 去除率分别为 20.50%、21.20% 和 17.63%.

2.2 高温厌氧消化

2011 年 10 月底, 用接种污泥直接将高温厌氧罐充满, 然后每天按有机负荷(以 COD 计) 2 kg·(m³·d)⁻¹ 投加葡萄糖, 促进厌氧细菌的活性恢复. 当沼气产量达到理论值 70% ~ 80% 时, 逐步减少葡萄糖的投加量, 同时增加污泥量, 经过 3 周左右的时间, 葡萄糖的投加量为零, 至此启动结束. 启动期间, 污泥的 SRT 为 20 d, pH 维持在 7.0 左右, 进泥的 VSS 为 12.86 g·L⁻¹, VSS/SS 为 52.43%.

待反应器启动结束后, 将进泥的含固率提高到 8% ~ 9%, 依次进行了厌氧 SRT 分别为 40 d、35 d、25 d、20 d、15 d 的试验. 每个 SRT 试验的测试结果都是在反应器完成一个完整的 SRT 运行后, 且稳定运行以后的平均值, 结果如下.

2.2.1 有机物去除率

当高温厌氧消化的 SRT 为 15 d、20 d、25 d、30 d、35 d 和 40 d 时, VSS 去除率分别为 27.5%、32.5%、29.8%、34.6%、25.3% 和 42.3%, 有机负荷(以 VSS 计) 分别为 3.16、2.36、1.84、1.58、1.15、1.18 kg·(m³·d)⁻¹. SRT 为 35 d 时, 去除率较低. 在这期间, 污水厂的剩余污泥的 VSS/SS 由 70% 左右下降至 50% 左右. 污泥性质不稳定可能是去除率较低的主要原因.

2.2.2 VSS/SS

稳定化是污泥处理的重要目标之一. 王凯军等^[10]指出, 污泥稳定化是有机物矿化的过程. 朱英等^[11]推荐 VSS 去除率、不稳定物质去除率、腐殖质

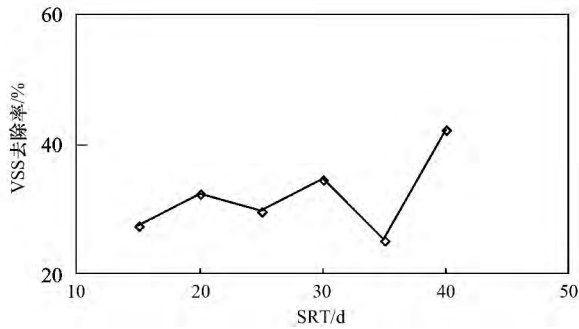


图2 高温厌氧消化的有机物去除率与 SRT

Fig. 2 VSS removal rate of thermophilic anaerobic digestion vs. SRT

含量和植物毒性等作为污泥稳定化指标,而朱明权等^[12]认为厌氧消化后污泥的有机酸含量可很好地衡量污泥的稳定化程度。通常,有机物去除率越高,污泥稳定化越好,而污泥有机物含量(VSS/SS)越高,污泥就越不稳定,因此可以采用 VSS 去除率和消化污泥的 VSS/SS 评价污泥稳定化程度。大量工程运行数据表明,稳定程度较好的污泥 VSS 去除率在 40% 以上,VSS/SS 多在 45% ± 5%。

当高温厌氧消化的 SRT 为 15 d、20 d、25 d、30 d、35 d 和 40 d 时,高温消化污泥的 VSS/SS 分别为 47.49%、57.98%、54.00%、47.15%、52.93% 和 55.70%。SRT 为 20 d、25 d、35 d 和 40 d 时,消化污泥的 VSS/SS 超过 50%,这主要是因为进泥的有机物含量较高导致的。由图 3 可知,消化污泥的 VSS/SS 与进泥的 VSS/SS 是相关的。拟合结果表明,线性相关系数 R^2 达到 0.916 8。

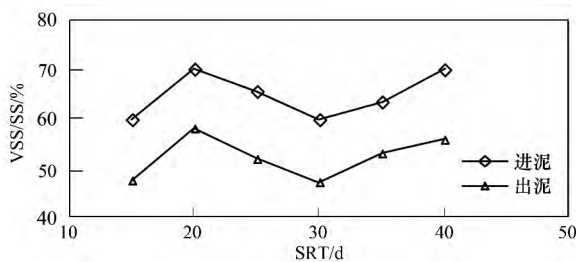


图3 高温消化污泥 VSS/SS 与 SRT 的关系

Fig. 3 VSS/SS of sludge vs. SRT

2.2.3 甲烷产率

甲烷产率是评价厌氧消化回收能源的重要指标。由图 4 可知,当 SRT 为 25 ~ 40 d 时,甲烷产率(以 $\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{add}}$ 计)变化不大,为 $0.20 \sim 0.24 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; 当 SRT 为 15 d、20 d 时,甲烷产率下降,为 $0.12 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.17 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这表明当 SRT 在 20 d 以下时,污泥有机物的消化还不够彻底。综合甲烷产率以及前文的有机物去除率等结果,在实际

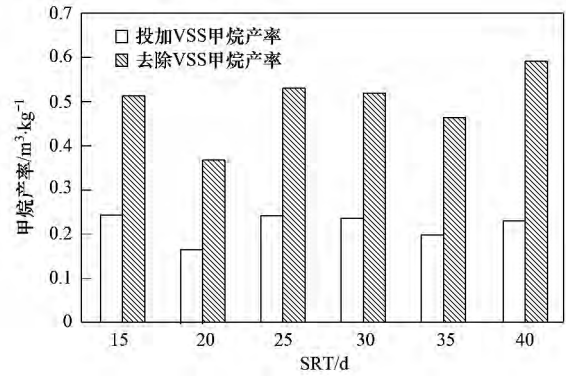


图4 甲烷产率

Fig. 4 Methane production rate

工程中,本工艺的高温厌氧消化的 SRT 可取 25 d。

2.2.4 氨氮

氨氮是厌氧反应的抑制物质之一,而高固污泥消化的氨氮抑制风险要明显高于传统污泥厌氧消化。Hashimoto^[13]研究发现,对于未经驯化的中温和高温厌氧反应器,当 pH 约为 7.2 时,氨氮浓度 $2500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抑制就很明显。而对于经过驯化的高温厌氧反应器,氨氮浓度达到 $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时才会产生抑制。Angelidaki 等^[14]也认为 $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 是氨氮抑制现象发生的临界值。在试验中,进泥的平均氨氮为 $284 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,厌氧的氨氮浓度平均为 $983 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,低于文献报道的氨氮抑制浓度 $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [14,15]。

2.3 总体运行情况

工艺的总 VSS 去除率见图 5。从中可知,当高温厌氧消化的 SRT 为 15 d、20 d、25 d、30 d、35 d 和 40 d 时,总 VSS 去除率分别为 39.07%、42.22%、42.69%、45.31%、44.70% 和 47.87%,总去除率(η_{MB})与 SRT 线性正相关(式 2),相关系数达到 0.915 3。厌氧消化的 SRT 在 20 d 以上时,总 VSS 去除率在 40% 以上,完全满足《城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918-2002)》中污泥稳定的要求。

$$\eta_{\text{MB}} = 0.0031 \text{ SRT} + 0.3515$$

$$(R^2 = 0.9153)$$

(2)

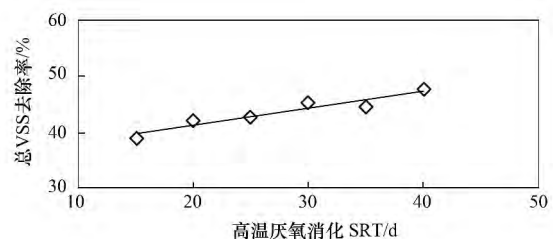


图5 总 VSS 去除率

Fig. 5 Total VSS removal rate

热水解和高温厌氧消化对总 VSS 去除的贡献见图 6. 由图可知,当高温厌氧消化的 SRT 为 15 d、20 d、25 d、30 d、35 d 和 40 d 时,热水解的贡献比例分别为 51.92%、46.45%、63.52%、44.77%、60.66% 和 42.68%,而厌氧消化的贡献比例分别为 48.08%、53.55%、36.48%、55.23%、39.34% 和 57.32%,表明热水解和高温厌氧消化去除 VSS 的贡献大致相当. 尽管热水解的 SRT 只有 3 d,仅占总 SRT 的 6.98%~16.67%,但对总 VSS 去除率的贡献明显.

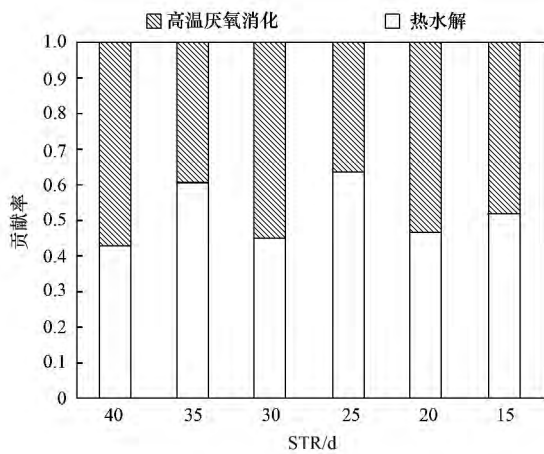


图 6 热水解和高温厌氧消化对 VSS 去除的贡献
Fig. 6 Contributions of thermal treatment and thermophilic digestion to VSS removal rate

2.4 与实际工程的对比

文献报道的国外的大型污泥消化工程的运行数据比较少,使用的经典设计手册可以反映工程的实际情况. 美国《污水处理厂设计手册》中明确指出污泥厌氧消化的有机物去除率应在 38% 以上,沼气产率的范围为 $0.5 \sim 0.75 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (以沼气/VSS_{add}计) 和 $0.75 \sim 1.12 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (以沼气/VSS_{rem}计). 沼

气中的甲烷含量一般为 50%~70%,按平均 60% 计算,折算后的甲烷产率分别为 $0.30 \sim 0.45 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 $\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{add}}$ 计) 和 $0.45 \sim 0.67 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 $\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{rem}}$ 计). 中试研究结果表明,热水解-高温厌氧消化工艺处理高含固率的剩余污泥时,有机物去除率完全可以达到美国设计手册的要求,但甲烷产率低于推荐值.

截止目前,我国建成并运行良好的污泥厌氧消化设施主要有大连东泰夏家河污泥处理厂、北京小红门污水处理厂污泥消化工程、青岛麦岛污水处理厂污泥消化工程、上海白龙港污水处理厂污泥处理处置工程和郑州王新庄污水处理厂污泥消化工程等. 本中试的试验结果与国内运行良好的部分实际工程运行对比结果见表 1.

由于我国城镇污水处理厂污泥的有机物含量普遍较低,已建成运行的污泥厌氧消化设施,甲烷产率大多为 $0.18 \sim 0.24 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 $\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{add}}$ 计)^[17],因此本工艺的甲烷产率要优于一般的消化工程. 由表 1 可知,当停留时间接近时,高含固率的污泥厌氧消化的有机物去除率与运行良好传统的污泥厌氧消化工程(含固率 3%~5%)相当. 由于高固消化与相同停留时间的传统消化相比,反应器的容积要缩小 50% 左右,加热的污泥体积缩小 40%~60%,抵消了大部分高温多耗的能量,因此运行费也未明显增加. 这显示出本工艺具有明显的经济优势.

与同为高固消化的大连夏家河污泥处理厂相比,本中试的有机物去除率和甲烷产率基本相同. 夏家河污泥处理厂的进料除了城市污泥外,还有部分过期食品,这些物料有机物含量高,产气率也高. 夏家河厂采用了德国技术.

本工艺采用了 70℃ 热水解和高温消化,在降低污泥的卫生风险方面要明显优于中温消化.

表 1 中试与实际消化工程的对比

Table 1 Comparison between pilot experiment and full-scale digesters

序号	名称	含固率 /%	有机物含量 /%	温度 /℃	停留时间 /d	有机物去除率 /%	甲烷产率 (以 $\text{CH}_4/\text{VSS}_{\text{rem}}$ 计) / $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
1	大连夏家河污水处理厂 ^[18]	10	60	35 ± 1	22	40~45	$0.42^{(1)}$
2	北京小红门污水处理厂 ^[19]	3~4	68	35	20	51.60	$0.56^{(2)}$
3	上海白龙港污水处理厂 ^[20]	3~4	60	33~35	24.3	40~45	$0.51 \sim 0.54^{(3)}$
4	本中试 ⁽⁴⁾	8~9	60~70	55 ± 1	28	42.69	0.50
					23	42.22	0.39

1) 为实际运行值,其他污水处理厂的容积甲烷产率均为设计值; 2) 为实际运行值,由沼气产率 $0.93 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和平均甲烷含量 60% 计算; 3) 为设计值,由沼气产率 $0.85 \sim 0.90 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (以沼气/VSS_{rem}计) 和平均甲烷含量 60% 计算; 4) 本中试的停留时间为热水解和厌氧消化的总停留时间

3 结论

中试结果表明,含固率 8% ~ 9% 的剩余污泥进行“热水解(70℃)-高温厌氧消化(55℃)”具有较好的有机物去除效果和污泥稳定化效果,能满足《城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918-2002)》的要求。与此同时,高固消化污泥含固率较高,反应器小,投资较少,而运行能耗未明显增加,值得推广。从有机物去除率和沼气产率来综合考虑,推荐的参数为:热水解 SRT = 3 d,高温厌氧消化的 SRT = 25 d。

参考文献:

- [1] 傅涛,肖琼,成杨. 污泥处理处置市场的困惑与徘徊[EB/OL]. 中国固废网: http://news.solidwaste.cn/view/id_43551, 2013-06-25.
- [2] 国家环境保护部. 污水处理厂污泥处理处置最佳可行技术导则[S]. 2009. 21-22.
- [3] 李琳. 污泥厌氧消化技术发展应用现状及趋势[J]. 中国环保产业, 2013, (8): 57-60.
- [4] 吴静,姜洁,周红明,等. 我国城市污水厂污泥厌氧消化系统的运行现状[J]. 中国给水排水, 2008, 24(22): 21-24.
- [5] Fujishima S, Miyahara T, Noike T. Effect of moisture content on anaerobic digestion of dewatered sludge: ammonia inhibition to carbohydrate removal and methane production[J]. Water Science and Technology, 1999, 41(3): 119-127.
- [6] Nges I A, Liu J. Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions[J]. Renewable Energy, 2010, 35(10): 2200-2206.
- [7] Duan N N, Dong B, Wu B, et al. High-solid anaerobic digestion of sewage sludge under mesophilic conditions: Feasibility study[J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 150-156.
- [8] 刘晓玲,李十中,刘建双,等. 应用高固体浓度厌氧消化工艺转化污泥产沼气研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 955-963.
- [9] Guendouz J, Bufufou P, Cacho J, et al. High-solids anaerobic digestion: comparison of three pilot scales[J]. Water Science & Technology, 2008, 58(9): 1757-1763.
- [10] 王凯军,王晓惠,李宝林. 城市污水污泥稳定性问题和试验方法探讨[J]. 给水排水, 2002, 28(5): 5-8.
- [11] 朱英,赵由才,李鸿江,等. 厌氧消化污泥稳定化评价指标综述[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 28(2-3): 233-236.
- [12] 朱明权,周冰莲. 污水厂污泥稳定方法及稳定化程度的评价指标[J]. 给水排水, 1997, 23(10): 5-10.
- [13] Hashimoto A G. Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes[J]. Agriculture Wastes, 1986, 17(4): 241-261.
- [14] Angelidaki I, Ahring B K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia[J]. Applied Microbiology Biotechnology, 1993, 38(4): 560-564.
- [15] McCarty P L. Anaerobic waste treatment fundamentals III [J]. Public Works, 1964, 95: 91-94.
- [16] WEF, ASCEE, WRI. Design of Municipal Wastewater Treatment Plants (5th ed.) [M]. Alexandria: Water Environment Federation Press, 2009.
- [17] 王广启,吴静,左剑恶,等. 城市污泥高固体浓度厌氧消化的研究进展[J]. 中国沼气, 2013, (6): 9-12.
- [18] 陈海,王玥,刘东海. 大连市夏家河污泥处理厂的工艺设计与运行经验[J]. 中国给水排水, 2010, 26(12): 42-44, 47.
- [19] 宋晓雅,杨向平,王东生. 大型污泥厌氧消化系统的启动与运行调控[J]. 给水排水, 2011, 37(3): 32-34.
- [20] 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): 43-45, 48.