

回流比对剩余污泥厌氧发酵产酸的影响

张成 黄天寅* 冯延申 刘锋
(苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215000)

摘要 挥发性脂肪酸(VFAs)是强化生物除磷过程中易于利用的碳源。在影响剩余污泥厌氧发酵的因素中,回流搅拌是影响因素之一。因此,确定最适SRT为10 d后,通过采用控制回流比的方法,研究了剩余污泥在不同回流比条件下厌氧发酵的情况。结果表明:回流比的增大能够促进污泥水解过程中SCOD和STOC的溶出;回流比为300%时VFAs浓度最高,可以达到 $284.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,约为不回流情况下($146.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的2倍;回流比为300%时产酸率也要大于不回流搅拌和回流比为500%的情况,最高可达到 $0.58 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以VS计),在VFAs中以乙酸和丙酸的含量占主导。

关键词 剩余污泥;回流比;厌氧发酵

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)08-4529-05 DOI 10.12030/j.cjee.201503009

Effect of reflux ratio on anaerobic fermentation and acidogenesis of excess sludge

ZHANG Cheng HUANG Tianyin* FENG Yanshen LIU Feng

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China)

Abstract Volatile fatty acids (VFAs) are recognized as the carbon sources suitable for enhanced biological phosphorus removal processes. Reflux stirring is one of the factors affecting anaerobic fermentation of excess sludge. After confirming an optimal solids retention time of 10 d, the effect of different reflux ratios on the anaerobic fermentation of excess sludge was investigated. The results show that an increase in reflux ratio promoted the release of SCOD and STOC during the hydrolysis of the excess sludge. When the reflux ratio was 300%, the concentration of VFAs reached a maximum value of $284.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which is almost 2 times higher than it was without reflux ($146.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). In addition, the acid-producing rate was also higher than it was without reflux or with a reflux ratio of 500%, reaching a maximum value of $0.58 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ (by VS calculate). Moreover, acetic acid and propionic acid were identified as the main VFAs.

Key words excess sludge; reflux ratio; anaerobic fermentation

随着我国城市建设快速发展,城市生活污水处理量越来越大,同时污泥的处理量也不容小视^[1]。污泥厌氧发酵产生的短链脂肪酸(尤其是乙酸、丙酸),被认为是强化生物除磷过程中最易于利用的碳源^[2]。剩余污泥定向产酸资源化利用,有利于实现污泥处理处置的可持续发展^[3-4]。20世纪80年代以来,针对厌氧消化的水解酸化阶段的研究越来越多,但大多利用污水处理厂的初沉池污泥或初沉污泥与剩余污泥的混合污泥进行研究^[5-6],单独采用剩余污泥进行发酵产酸的研究

甚少^[7]。

搅拌对厌氧消化反应的正常进行有重要作用,它能有效增强污泥中微生物的活性^[8];增加初沉污泥水解中SCOD的溶出^[9];有效提高VFA的产率并且缩短VFA-COD到达峰值的时间^[10]。机械式搅拌比磁力搅拌和摇床混合更加容易实现颗粒间的高效接触,更有利于污泥水解酸化^[11]。目前国内外学者针对机械搅拌对污泥发酵产酸的影响研究较多,而对于回流搅拌对污泥发酵产酸的影响研究较少,回流搅拌相比于机械搅拌能增强反应器内混合

基金项目:江苏省太湖水环境综合治理科研项目(第六期专项资金)(TH2012202)

收稿日期:2015-03-01;修订日期:2015-05-27

作者简介:张成(1991—),男,硕士研究生,研究方向:水环境及水污染控制等。E-mail:1174622713@qq.com

* 通讯联系人,E-mail:525904542@qq.com

传质效果^[12]。本实验在前期研究了污泥固体停留时间对中试反应器中剩余污泥的水解、产酸的影响,结果表明,污泥固体停留时间为10 d时可以获得较高的产酸量,VFAs的产量达到 $0.36 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以VS计)。熊建新等^[13]针对内外回流比对 A^2/O 工艺生物脱氮效率的效果进行了中试研究,结果表明,当内外回流比之和为300%和500%时,出水TN稳定,分别小于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,确定最适SRT为10 d,达到出水TN负荷较小的目的,控制回流比分别为0、300%和500%研究不同搅拌强度对VFAs的产生情况以及反应器不同高度污泥浓度和剩余污泥水解的影响。

1 实验装置与方法

1.1 实验装置与运行

中试实验装置示意图如图1所示。

该中试实验装置位于某污水厂厂区内,主体反应器-厌氧酸解反应器是一种自混合方式运行的塔式反应器。设计总容积 125 m^3 ,直径4 m,高10 m,有效容积 80 m^3 。实验装置内部设有3道折板,以方便新进入反应器内的新鲜污泥与原有污泥混合反应产酸。反应器的上部设置循环管,通过设置循环泵,可将上部的污泥也回流至各折板顶部原污泥进泥

处,与新鲜污泥混合,加强污泥搅拌效果。装置顶部同时设有三相分离器,以利于污泥与气体的分离。在产酸反应器的不同高度(1、3、5、7和9 m)设有取样口,连接到底部0.5 m处。中试系统设计规模为 $8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,根据循环泵的流量及泵开停次数(10次)设定循环时间,将上部的污泥回流至各折板顶部原污泥进泥处,与新鲜污泥混合,控制SRT为10 d,能够充分满足实验研究的需要。

1.2 剩余污泥来源和特性

中试实验污泥取自该污水处理厂的污泥浓缩池,其初始pH值为6.62~7.35,TS为 $11.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,VS为63.8%~65.1%,TCOD为 $18.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,初始SCOD(溶解性有机碳)、STOC(溶解性有机碳)、STC(溶解性总碳)、STIC(溶解性总无机碳)、VFAs、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 、总碳水化合物分别为110、28.88、59.67、30.78、0、2~10、5~10和 $12.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。上述指标除pH、TS、VS、TCOD外,其他数据均为污泥离心后上清液中的含量。

1.3 测定方法

pH值:PHS-25型pH计;TS、VS:称重量法;SCOD:重铬酸钾法;碳水化合物:硫酸-苯酚比色法;TOC:总有机碳分析仪TOC-L;VFAs:气相色谱仪GC-2014。

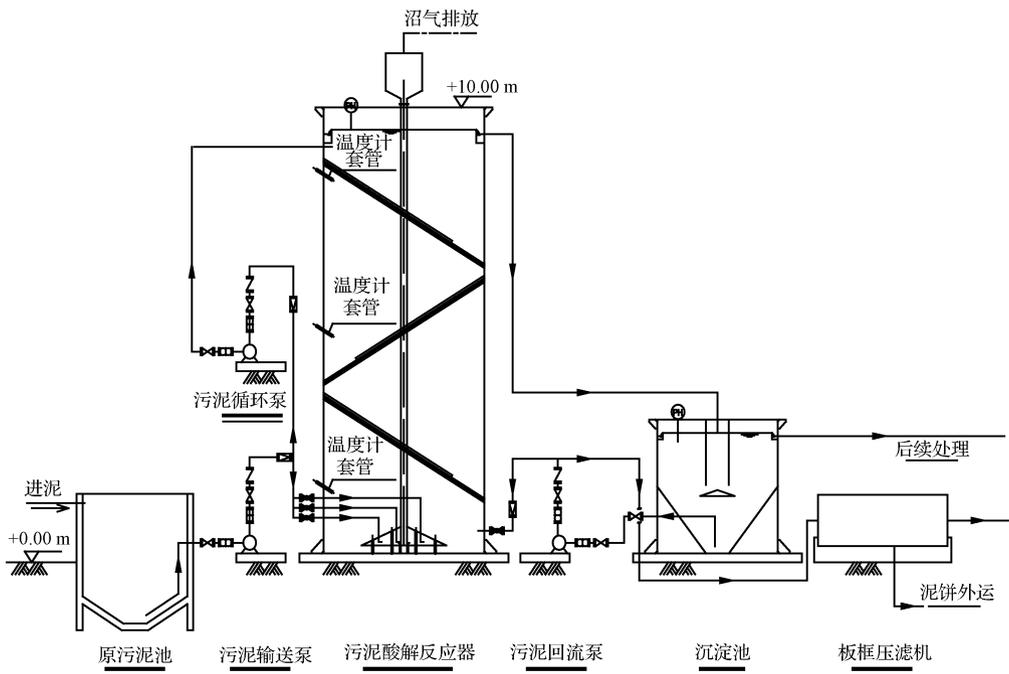


图1 中试装置

Fig. 1 Pilot-scale plant

2 结果与讨论

2.1 回流比对反应器不同高度污泥浓度的影响

实验过程对反应器不同高度 1、3、5、7 和 9 m 处 VS 的变化进行测定,得到如图 2 所示的变化趋势。

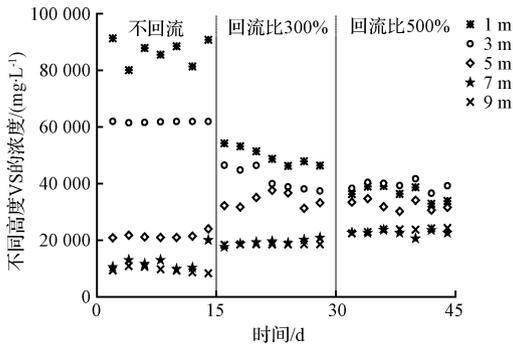


图 2 不同回流比时反应器不同高度 VS 的变化
Fig. 2 Changes of VS in different height with different reflux ratios in the reactor

从图 2 可以看出,在不回流搅拌情况下,反应器不同高度处 VS 浓度有很大区别,而随着回流比分别增大至 300% 和 500% 时,反应器不同高度处 VS 浓度差别越来越小,说明回流搅拌使反应器内不同部位污泥达到均匀状态,并且有利于反应的传热,从而避免了分层,增加了与微生物接触的机会^[14],有效地解决因微生物和可降解有机物成分无法接触而造成的传质困难以及物理、化学和生物学性状不均匀等问题^[15]。

2.2 回流比对剩余污泥水解的影响

图 3 和图 4 分别为不同回流比情况下测得的 SCOD 及 STOC 的变化情况及各阶段 STOC/SCOD 的变化情况。图 3 表明,在不回流的情况下反应器内 SCOD 及 STOC 的浓度分别为 $468.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $80.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右;回流比为 300% 时,二者的浓度有了很大的提高,分别达到 $558.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $116.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;回流比达到 500% 时,二者的浓度进一步提高,分别达到 $621.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些变化说明回流搅拌有利于剩余污泥的水解,这可能是由于搅拌有助于降低水解固体周围的溶解物浓度,使水解过程受到的抑制解除^[15]。另一方面可能是由于厌氧发酵系统中的微生物是共生的,适度的搅拌增强了反应器内的混合传质效果,从而强化了厌氧发酵系统中的生物链

结构,有效提高了反应器内的微生物的活性,使得有机物的溶出量增加^[16]。

图 4 表明,在不回流搅拌、回流比为 300%、回流比为 500% 3 个阶段 STOC/SCOD 的值分别为 0.172、0.209 和 0.323。随着回流比的增大,有机物的溶出增多并且微生物的活性增强,最终导致 STOC/SCOD 的值相应增大。回流比为 300% 时 STOC/SCOD 的值与不回流搅拌相差不大,这可能是有机物的溶出增多量略低于微生物生长增殖的消耗量。当回流比为 500% 时,微生物的比生长速率稳定,对有机物的消耗量远低于有机物的溶出量,从而使得 STOC/SCOD 的值大幅度增加。

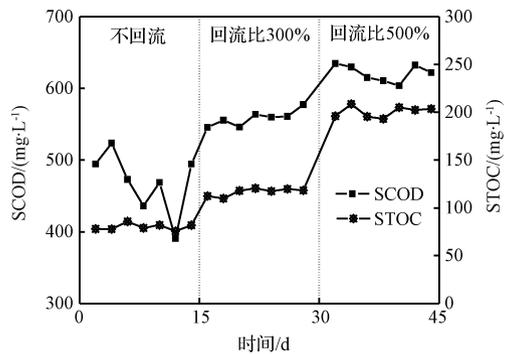


图 3 不同回流比时反应器内 SCOD 及 STOC 的变化
Fig. 3 Changes of SCOD and STOC with different reflux ratios in the reactor

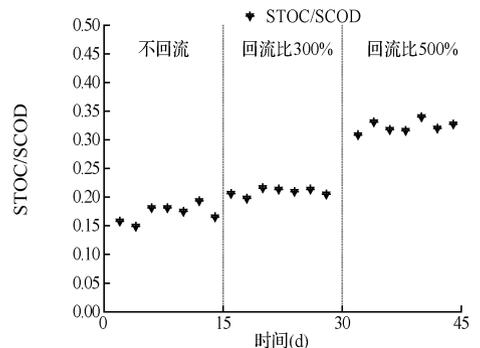


图 4 不同回流比时反应器内 STOC/SCOD
Fig. 4 STOC/SCOD with different reflux ratios in the reactor

2.3 回流比对 VFAs 浓度及组分的影响

图 5 为不同回流比状态下中试反应器内 VFAs 生成量的变化情况。回流比为 300% 和 500% 时的 VFAs 的产量均远高于不回流时 VFAs 的产量,可见回流搅拌能够有效提高剩余污泥厌氧发酵产酸效果。当回流比为 300% 时,与不回流搅拌相比, VFAs 的产量有了大幅提升, VFAs 的浓度达到

284.64 mg · L⁻¹, 约为不回流情况下 (146.82 mg · L⁻¹) 的 2 倍。VFAs/SCOD 的值也有了较大的增加, 可以达到 0.5 左右。这说明通过回流的搅拌, 反应器的酸化过程得到了强化。STROOT 等^[17] 研究认为, 搅拌可以使反应器内污泥的结构发生改变, 从而使得 VFAs 的氧化效率下降, 并促进 VFAs 的累积。然而继续提高回流比至 500%, 中试反应器内的 VFAs 的量并没有继续增大, 与回流比为 300% 时相比反而出现了一定的下降, 为 258.71 mg · L⁻¹ 左右; VFAs/SCOD 的值也降为 0.41 左右。这种情况表明, 过度提高回流比并不能进一步促进 VFAs 的产生。

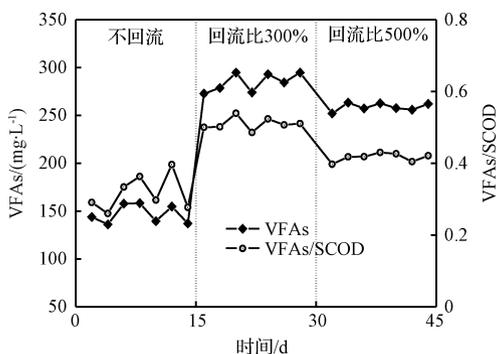


图 5 不同回流比时反应器内 VFAs 的生成量
Fig. 5 Production of VFAs with different reflux ratios in the reactor

图 6 显示了不同回流比时反应器内产酸率的变化情况。不回流搅拌时产酸率为 0.32 g · g⁻¹ (以 VS 计), 增大回流比为 300% 反应器内的产酸率大幅度提升, 可达到 0.58 g · g⁻¹ (以 VS 计), 继续增大回流比反应器内产酸率会出现下降, 为 0.47 g · g⁻¹ (以 VS 计) 左右, 但仍高于不回流搅拌时的 0.32 g · g⁻¹ (以 VS 计)。反应器内产酸率的变化情况与 VFAs 的生成情况一致。段小睿等^[18] 研究也发现, 过高的搅拌速率导致反应器的产酸率下降, 高速搅拌不但使污泥颗粒的完整性被破坏, 而且部分酶的活性也遭到不可逆转的破坏。此外, 由于回流比增大, 搅动状态随之变得更加剧烈, 无法维持厌氧消化过程的稳定^[19], 而反应器顶部溶液中会有一定浓度的溶解氧存在, 回流至底部使反应器底部的厌氧环境受到影响, 使严格厌氧的水解产酸菌的活性受到影响, 从而产酸效率下降。综上所述, 将剩余污泥厌氧发酵的回流比调为 300% 即可获得较高的 VFAs 产量, 可以认为是本实验条件下较优回流比。

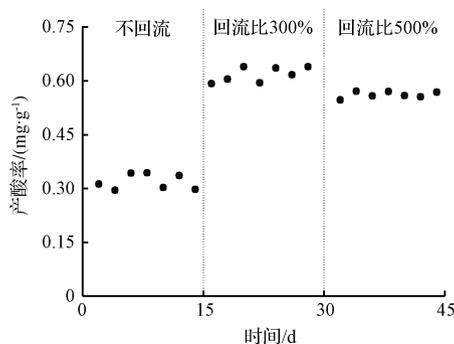


图 6 不同回流比时反应器内产酸率的变化
Fig. 6 Changes of acid producing rate with different reflux ratios in the reactor

表 1 是实验中不同回流比下各单酸占 VFAs 的百分含量。增大回流比乙酸的含量将会下降, 由不回流时的 48.3% 降至回流比为 500% 时的 35.7%, 降幅达到 26%。增加回流搅拌可以提高 VFAs 中丙酸的含量, 由不回流时的 11.3% 升至回流时的 21.5%, 增加了近 1 倍。回流比继续升至 500%, 丙酸的含量基本不再发生变化。异戊酸也有相似的变化。正丁酸的变化与乙酸相似, 随着回流比的增加而减少。丙酸不断积累, 乙酸构成比则出现下降, 回流比的增加使得产丙酸的微生物逐渐占优势。也可能是由于回流比的增大致使整个反应运行周期的缩短, 进而导致其他长链脂肪酸进一步分解为乙酸的几率变小。

表 1 不同回流比下各单酸占 VFAs 的含量
Table 1 Percent of each single acid in VFAs with different reflux ratios %

回流比	乙酸	丙酸	异丁酸	正丁酸	异戊酸	正戊酸
不回流	48.3	11.3	13.8	11.7	7.7	7.2
300	40.4	21.5	12.0	10.3	10.4	5.4
500	35.7	21.0	15.1	9.0	10.7	8.5

3 结论

本实验是利用城市污水厂剩余污泥进行厌氧发酵产酸的中试研究, 在确定最适 SRT 为 10 d 后, 研究不同回流比下 VFAs 的产生情况, 得到的结论如下:

1) 对剩余污泥进行回流比的调节, 回流比的增大有效促进了反应器内部不同高度剩余污泥及微生物各理化、生物特性的均一, 随着回流比的增大, 反应器内不同高度的 VS 浓度趋于均匀。

2) 回流比的增大促进了剩余污泥水解酸化过

程中 SCOD 和 STOC 的水解溶出。

3) 调控反应器的 SRT 为 10 d, 回流比为 300% 中试反应器可以得到稳定、高效的产酸效果。产酸率可达到 $0.58 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 VS 计), 在该条件下也可以保证产生的 VFAs 中以乙酸和丙酸为主要产物, 二者所占百分含量可达到 61.9%。

4) 过度提高回流比并不能带来 VFAs 产量的提升。调节回流比 300% 时 VFAs 产量高于不回流搅拌和回流比 500% 的情况, 因此, 回流比 300% 可以被认为是本实验条件下较优回流比。

参 考 文 献

- [1] LIAO B. Q., ALLEN D. G., DROPPA I. G. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability. *Water Research*, **2001**, 35(2): 339-350
- [2] CHEN Yinguang, RANDALL A. A., MCCUE T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid. *Water Research*, **2004**, 38(1): 27-36
- [3] TONG Juan, CHEN Yinguang. Enhanced biological phosphorus removal driven by short-chain fatty acids produced from waste activated sludge alkaline fermentation. *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41(20): 7126-7130
- [4] ZHANG Chao, CHEN Yinguang. Simultaneous nitrogen and phosphorus recovery from sludge-fermentation liquid mixture and application of the fermentation liquid to enhance municipal wastewater biological nutrient removal. *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43(16): 6164-6170
- [5] BOUZAS A., RIBES J., FERRER J., et al. Fermentation and elutriation of primary sludge: Effect of SRT on process performance. *Water Research*, **2007**, 41(4): 747-756
- [6] AHN Y. H., SPEECE R. E. Elutriated acid fermentation of municipal primary sludge. *Water Research*, **2006**, 40(11): 2210-2220
- [7] BANERJEE A., ELEFSINIOTIS P., TUHTAR D. The effect of addition of potato-processing wastewater on the acidogenesis of primary sludge under varied hydraulic retention time and temperature. *Journal of Biotechnology*, **1999**, 72(3): 203-212
- [8] 李志华, 张亚婷. 搅拌对污泥厌氧消化过程中污泥形态及微生物活性的影响. *环境污染与防治*, **2012**, 34(6): 5-7
- LI Zhihua, ZHANG Yating. Effect of stirring on structure of anaerobic flocs and space distribution of microbial activity. *Environmental Pollution & Control*, **2012**, 34(6): 5-7 (in Chinese)
- [9] SÁNCHEZ RUBAL J., CORTACANS TORRE J. A., DEL CASTILLO GONZÁLEZ I. Influence of temperature, agitation, sludge concentration and solids retention time on primary sludge fermentation. *International Journal of Chemical Engineering*, **2012**, 2012: 861467
- [10] YUAN Q., SPARLING R., OLESZKIEWICZ J. A. VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing. *Chemosphere*, **2011**, 82(4): 603-607
- [11] 苑宏英. 基于酸碱调节的剩余污泥水解酸化及其机理研究. 上海: 同济大学博士学位论文, **2006**
- YUAN Hongying. Hydrolysis and acidification of excess activated sludge by acidity and alkaline controlling strategy and the mechanism. Shanghai: Doctor Dissertation of Tongji University, **2006** (in Chinese)
- [12] 戚以政, 汪叔雄. 生化反应动力学与反应器. 2 版. 北京: 化学工业出版社, **1999**: 290-342
- [13] 熊建新, 王佳伟, 周军, 等. 内外回流比对 A²/O 工艺生物脱氮的影响. *给水排水*, **2008**, 34(12): 38-41
- XIONG Jianxin, WANG Jiawei, ZHOU Jun, et al. Influences of internal recycle ratio and returned sludge ratio on bio-denitrification in A²/O process. *Water & Wastewater Engineering*, **2008**, 34(12): 38-41 (in Chinese)
- [14] 杨宝林. 消化池的污泥搅拌. *中国给水排水*, **1992**, 8(2): 47-51
- YANG Baolin. Sludge agitation of the digestive tank. *China Water & Wastewater Engineering*, **1992**, 8(2): 47-51 (in Chinese)
- [15] 杨浩, 邓良伟, 刘刘, 等. 搅拌对厌氧消化产沼气的影 响综述. *中国沼气*, **2010**, 28(4): 3-9
- YANG Hao, DENG Liangwei, LIU Yi, et al. A review on effects of stirring on biogas production of anaerobic digestion. *China Biogas*, **2010**, 28(4): 3-9 (in Chinese)
- [16] SHIMIZU T., KUDO K., NASU Y. Anaerobic waste-activated sludge digestion: A bioconversion mechanism and kinetic model. *Biotechnology and Bioengineering*, **1993**, 41(11): 1082-1091
- [17] STROOT P. G., MCMAHON K. D., MACKIE R. I., et al. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions: I. Digester performance. *Water Research*, **2001**, 35(7): 1804-1816
- [18] 段小睿, 李杨, 苑宏英. 搅拌速率对剩余污泥厌氧水解酸化的影响研究. *工业用水与废水*, **2011**, 42(2): 87-89
- DUAN Xiaorui, LI Yang, YUAN Hongying. Effect of stirring speed on anaerobic hydrolytic acidification of excess sludge. *Industrial Water & Wastewater*, **2011**, 42(2): 87-89 (in Chinese)
- [19] WARD A. J., HOBBS P. J., HOLLIMAN P. J., et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, **2008**, 99(17): 7928-7940