

基于折流板反应器的污泥发酵开发碳源研究

李 军^{1,2}, 张 帅^{1,2}, 甘 萍³, 周 军³, 焦 阳^{1,2}, 陈旭雯^{1,2}

(1 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124 2 北京工业大学 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124 3 北京城市排水集团有限公司, 北京 100176)

摘 要: 采用折流板反应器水解酸化初沉污泥, 研究利用初沉污泥开发碳源的可行性及其工艺特性。在温度为 30℃、水力停留时间为 24 h、生物固体平均停留时间为 3 d 的条件下, 经过 30 d 的运行, 系统具备了稳定的产酸效果, 成功实现了 VFAs 的积累, 酸化液中 SCOD、VFAs 的最大值分别达到 1 182 mg/L 和 602.8 mg/L。试验过程中, 酸化液的碱度随 VFAs 与 SCOD 的积累而逐渐增加, 并呈现出相近的变化趋势。系统产生稳定的水解酸化效果时, 碱度稳定在 850 mg/L 左右。碱度的积累对 pH 的变化具有缓冲作用, 使得 pH 在整个运行过程中变化不大。三氯甲烷对产甲烷菌的活性具有明显抑制作用, 因而可采用投加三氯甲烷的方法来抑制产甲烷菌的活性, 使水解酸化效应得以快速恢复。

关键词: 折流板反应器; 污泥发酵; 碳源; 碱度; pH; 三氯甲烷

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2010)17-0012-04

Study on Development of Carbon Source by Sludge Fermentation in ABR

LI Jun^{1,2}, ZHANG Shuai^{1,2}, GAN Yaping³, ZHOU Jun³, JIAO Yang^{1,2},
CHEN Xu-luan^{1,2}

(1 College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124 China; 2 Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124 China; 3 Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100176 China)

Abstract ABR was used for hydrolysis acidification of primary sludge, and the feasibility of developing carbon source by sludge fermentation and the process features were studied. Under the conditions of temperature 30℃, HRT 24 h and SRT 3 d, the reactor has stable acidogenic effect and the accumulation of VFAs is successfully achieved after 30 days operation. The maximum SCOD and VFAs of acidification liquid can reach 1 182 mg/L and 602.8 mg/L. During the experiment, the alkalinity of acidification liquid is gradually increased with the accumulation of VFAs and SCOD. The alkalinity is 850 mg/L when the stable hydrolysis acidification efficiency is kept. The accumulation of alkalinity has buffer effect on change of pH value, and the pH value change is not obvious during the whole operation. Trichloromethane can inhibit the activity of methanogenic bacteria so that the hydrolysis acidification effect can be rapidly recovered by adding trichloromethane.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50678008); 北京市自然科学基金资助项目 (8092007); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07314-008)

Key words ABR; sludge fermentation carbon source alkalinity pH; trich brom ethane

目前, 我国的许多污水处理厂都存在碳源不足的问题。碳源受限型污水本身所能提供的碳源不能满足同步高效脱氮除磷的要求。当前碳源不足问题主要通过投加碳源或开发新型工艺等途径加以解决, 但直接投加碳源的运行成本高, 且有悖于环保理念; 而新型工艺受各种条件限制, 仍需深入研究。因此, 利用污水厂的内部产物开发碳源成为研究热点。对城市污泥进行水解酸化不仅可以解决碳源不足的问题, 而且还能实现污泥的稳定化和资源化^[1~3]。剩余污泥中含有大量的磷酸盐, 若对剩余污泥进行水解酸化, 则会导致磷的再次释放; 而初沉污泥中富含脂肪酸, 有机质含量在 60% 以上, 是理想的资源化对象, 且较剩余污泥而言无严重的氮、磷释放问题^[4]。

对于以碳源开发为目的的初沉污泥水解酸化系统, 通过控制系统的运行参数可将厌氧发酵控制在水解酸化阶段。如运行参数控制不当, 则会出现产酸菌活性受到抑制而产甲烷菌富集的现象。重金属离子、pH、氧化还原电位 (ORP)、有机毒性物质 (硝化物、抗生素、氰化物、氯仿、芳香族化合物等)、氨氮、氮氧化物等对产甲烷菌的活性具有明显抑制作用。笔者以城市污水处理厂的初沉污泥为研究对象, 采用折流板反应器 (ABR) 来开发碳源, 研究了其可行性及工艺特性, 并考察通过投加氯仿抑制剂来快速恢复水解酸化性能的效果。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验装置见图 1。

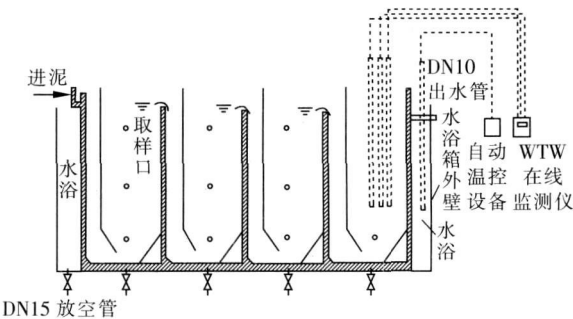


图 1 折流板反应器污泥发酵单元

Fig 1 Sludge fermentation unit of ABR

采用折流板反应器作为污泥发酵单元。折流板反应器由多个格室组成, 近似多个 UASB 串联而

成的推流式反应器, 兼具上流式活性污泥床与推流式反应器的优点, 传质效率高, 在同等底物转化率下所需容积较 CSTR 反应器小, 且无需搅拌, 属于完全混合型水力流态的反应器。反应器的有效容积为 30 L, 共分为 4 个格室, 每个格室由下流室和上流室组成, 容积比为 1 : 4。通往下流室的底部设 45°折流挡板, 各格室的出水挡板依次降低 10 mm。反应器外围设水浴, 采用自动温控设备控制试验温度为 30 ℃。污泥取自某大型城市污水处理厂的初沉池, 采用连续进泥的运行方式。

1.2 污泥的接种与驯化

接种污泥取自某污水处理厂的厌氧消化池, 采用连续进泥培养的方式, 通过控制运行参数以实现产甲烷菌和产酸菌的分离, 并使产酸菌成为系统的优势菌种, 从而实现污泥水解酸化工艺的启动与运行。由于是基于水解酸化为目的的厌氧活性污泥系统, 控制氧化还原电位为 - 100 ~ - 300 mV 即可满足产酸菌的生理需求, 而以产甲烷为目的的厌氧系统则应严格控制在 - 300 mV 以下, 微量氧的存在可以有效抑制产甲烷菌的生长, 而对产酸菌的影响不大。试验中, 各格室的 ORP 值均处在 - 200 ~ - 230 mV 之间, 因此反应器内的厌氧环境是适宜的。

1.3 污泥来源及性质

初沉污泥取回后用 1 mm × 1 mm 的滤网过滤, 以去除粒径较大的颗粒物, 然后存于储泥罐中, 采用蠕动泵连续进泥的方式进行试验。初沉污泥的主要参数见表 1。

表 1 初沉污泥的性质

Tab 1 Primary sludge parameters

项 目	数值	项 目	数值
pH	6.8~7.5	TOC/(mg·L ⁻¹)	57~92
SCOD/(mg·L ⁻¹)	300~350	TCOD/(g·L ⁻¹)	21.3~25.0
VFA s (以乙酸计)/(mg·L ⁻¹)	100~150	CaCO ₃ 碱度/(mg·L ⁻¹)	475~590

1.4 分析项目及方法

试验在高碑店污水处理厂现场进行, 定期取水解酸化工艺的进泥、上清液进行相关指标测定。其中 COD 重铬酸钾法, pH: 玻璃电极法, 碱度: 酸碱滴定法, VFA s 气相色谱法和 5 点 pH 值法^[5]。

按形态 COD 可以分为颗粒态、胶体态和溶解态 COD (用 SCOD 表示)。对于以开发碳源为目的的系

统而言, SCOD 能更准确地反映碳源的数量。测定 SCOD 需通过物化方法去除颗粒态和胶体态 COD。一般认为 SCOD 是能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微滤膜的 COD。采用硫酸锌混凝过滤法去除水样中胶体态的 COD^[6], 步骤如下: 将样品置于离心机中, 以 $5\ 000\ \text{r/min}$ 的转速离心 $10\ \text{min}$ 后取上清液过滤并置于烧杯中; 取约 $100\ \text{mL}$ 待测水样加入 $1\ \text{mL}$ 、 $100\ \text{g/L}$ 的硫酸锌, 快速搅拌并加 NaOH 调节 pH 值至 10.5 静沉分离; 取上清液用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的聚醚砜滤膜过滤, 取滤后水样测定相关指标。

2 结果与讨论

2.1 有机物的溶出和 VFAs 的积累

SCOD、VFAs 都是衡量水解酸化程度的重要指标。以碳源开发为目的的水解酸化系统, 主要目标是实现 VFAs 的积累。在温度为 $30\ ^\circ\text{C}$ 、容积负荷为 $24\ \text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、水力停留时间为 $24\ \text{h}$ 生物固体平均停留时间为 $3\ \text{d}$ 以及采用蠕动泵连续进泥的条件下, 研究了系统的启动和运行过程。每日检测进泥、酸化液的 SCOD、VFAs 等指标, 结果见图 2。

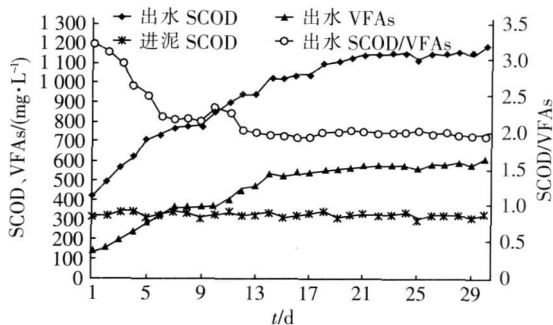


图 2 酸化液中 SCOD 和 VFAs 浓度的变化

Fig 2 Variations of SCOD and VFAs

随着运行时间的增加, 酸化液的 SCOD、VFAs 值不断增大, 并呈现相近的变化趋势: 第 1~5 天, 酸化液的 SCOD、VFAs 值快速增加, 且 SCOD 值的增加速度稍大于 VFAs 的; 第 6~9 天, 系统处于调整状态, SCOD、VFAs 值的增速减缓; 运行到第 14 天, 酸化液的 SCOD 达到 $1\ 022\ \text{mg/L}$, VFAs (以乙酸计) 达到 $523.7\ \text{mg/L}$, 此后逐渐趋于稳定, 整个试验过程中, 酸化液中 SCOD、VFAs 的最大值分别为 $1\ 182\ \text{mg/L}$ 和 $602.8\ \text{mg/L}$ 。这表明污泥水解酸化系统具备了稳定的产酸效果, 成功实现 VFAs 的积累。

从图 2 可以看出, 酸化液的 SCOD/VFAs 值随着时间的延长呈现下降趋势, 最终趋于平稳。试验初期, SCOD/VFAs 值迅速下降; 运行到第 6 天,

SCOD/VFAs 值呈减速下降并表现出一定程度的波动; 从第 13 天开始, SCOD/VFAs 值逐渐趋于稳定, 最终稳定在 2 附近。生物水解过程通常较缓慢, 是厌氧降解的限速阶段。水解和酸化阶段在理论上可以区分, 而污泥中同时存在不溶性和溶解性有机物, 水解和酸化实际上是同时进行的。酸化液由多种有机物组成, 其中的 SCOD 包含部分以非 VFAs 形式 (不能被产甲烷菌直接利用) 存在的 COD。对于 SCOD/VFAs 值的变化, 可能原因是初期系统以水解效应为主, 酸化菌活性较弱, 经过微生物水解的有机物以非 VFAs 形式的 COD 为主; 而后期随着酸化作用的加强, SCOD 中的蛋白质或碳水化合物等成分经过一定的生化作用可以转化为 VFAs, 水解产物逐渐被转化为有机酸, SCOD 中小分子 VFAs 所占比例逐渐增大, 因此 SCOD/VFAs 值表现为逐渐下降并趋于稳定。

试验表明, 基于 ABR 反应器的污泥发酵系统可成功将消化过程控制在水解酸化阶段, 实现产酸效应的强化而弱化产甲烷效应, 系统具备稳定的产酸效果。然而实际上污泥发酵系统中的产甲烷菌是不能被完全抑制的。李军等^[7]认为在以水解酸化为目的的厌氧系统中, 氢产甲烷菌可消除氢对水解酸化菌的抑制, 氢产甲烷菌的存在对初沉污泥的水解酸化是有利的。

2.2 碱度和 pH 的变化

考察了 pH 和碱度的历时变化, 结果见图 3。

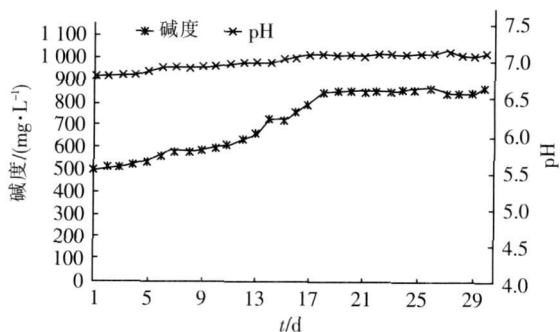


图 3 碱度和 pH 的变化趋势

Fig 3 Variations of alkalinity and pH

pH 和碱度都是水解酸化系统的重要控制参数。在厌氧系统中总碱度主要包括碳酸氢盐碱度和 VFAs 碱度。厌氧系统中的碱度主要起缓冲剂的作用, 碱度的存在能有效地缓冲反应体系 pH 的下降, 碱度的变化对厌氧系统的处理效果影响非常大。而 pH 是厌氧处理中的重要影响因素, 直接决定了水解

速率、水解酸化的产物以及污泥的形态和结构。当 pH 低于厌氧活性污泥耐受下限时, 微生物的活性就会受到抑制。

从图 3 可以看出, 酸化液的碱度随 VFAs 与 SCOD 的积累而逐渐增加。这是因为随着 VFAs 的积累则形成了 VFAs 碱度; 而含氮有机物通过生物脱氨基作用产生了一定量的氨, 并与二氧化碳反应生成碳酸氢铵而构成了碳酸氢盐碱度, 从而使得系统出水的碱度不断增加。系统产生稳定的水解酸化效果时, 碱度稳定在 850 mg/L 左右。在整个试验过程中, 出水 pH 较为平稳。这是因为随着试验的进行, 系统的碳酸氢盐碱度不断增加, 碱度的积累对 pH 变化具有缓冲作用。

2.3 酸化效应受抑制后的快速恢复

当平均固体停留时间为 10 d 时, 酸化液的 SCOD 及 VFA s 分别降至 299.8 mg/L 和 44.5 mg/L。酸化液的 SCOD 值甚至小于进泥的 SCOD 含量, 说明产甲烷菌开始大量生长繁殖, 消耗了产酸菌产生的大量挥发性脂肪酸。相关研究表明, 三氯甲烷对产甲烷菌的活性具有明显抑制作用。为此, 采用投加三氯甲烷的方法以抑制产甲烷菌的活性和强化产酸效应。按照每升进泥中投加 10 mL、1 g/L 的 CHCl₃ 溶液, 采用蠕动泵连续进泥的方式进行试验。24 h 后停止投加 CHCl₃ 并继续进泥, 取酸化液测定相关指标, 结果如图 4 所示。

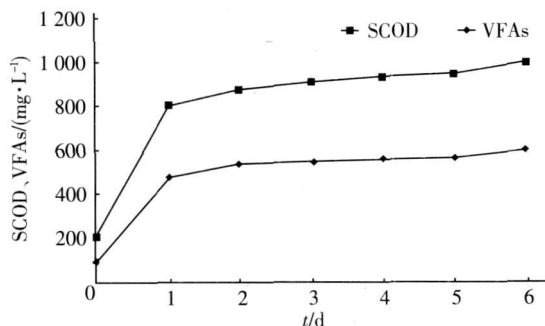


图 4 投加 CHCl₃ 后产酸性能的恢复效果

Fig 4 Recovery effect of SCOD and VFA s production after adding CHCl₃

从图 4 可以看出, 投加抑制剂 24 h 后酸化液的 SCOD、VFA s 值迅速增加, 分别达到 810.5 mg/L 和 483 mg/L。停止投加抑制剂并继续进泥, 酸化液的 SCOD、VFA s 值逐渐增加, 在试验进行 6 d 后趋于平稳, 分别达到 1 002、603 mg/L, 接近酸化系统被破坏前的最佳水平。这表明氯仿能够较快地影响产甲烷

菌的生理活动, 可能原因是氯仿与产甲烷菌代谢过程中的某些酶的结构类似, 投加氯仿后, 氯仿能够取代这些酶进入产甲烷菌的产甲烷代谢, 从而破坏其产甲烷代谢。

3 结论

① 基于折流板反应器的污泥水解酸化系统具备稳定的产酸效果, 成功实现了 VFA s 的积累, 酸化液中 SCOD、VFA s 的最大值分别为 1 182 mg/L 和 602.8 mg/L。

② 酸化液的碱度随 VFA s 与 SCOD 的积累而逐渐增加, 并呈现出相近的变化趋势。碱度的积累对 pH 变化具有缓冲作用, 使得 pH 在整个运行过程中变化不大。

③ 采用投加三氯甲烷的方法可抑制系统中产甲烷菌的活性, 使水解酸化效应得以快速恢复。

参考文献

- [1] Kampas P, Parsons S A, Pearce P, *et al*. Mechanical sludge disintegration for the production of carbon source for biological nutrient removal [J]. *Water Res* 2007, 41 (8): 1734–1742
- [2] 任健, 李军, 王洪臣, 等. SRT 对初沉污泥水解酸化的影响研究 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25(5): 15–19
- [3] Ahn Y H, Speece R E. Enhanced acid fermentation of municipal primary sludge [J]. *Water Res* 2006, 40 (11): 2210–2220
- [4] Elefsiniotis P, Wareham D G, Smith M O. Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification [J]. *J Biotechnol* 2004, 114(3): 289–297
- [5] 许传珍, 孙春宝, 郝二成, 等. 5 点 pH 值滴定法测定 VFA 方法的研究 [J]. *市政技术*, 2007, 25(1): 54–56
- [6] Hu Z Q, Chandran K, Smets B F, *et al*. Evaluation of a rapid physico-chemical method for the determination of extant soluble COD [J]. *Water Res* 2002, 36(3): 617–624
- [7] 李军, 任健, 王洪臣, 等. 初沉污泥水解酸化试验研究 [J]. *北京工业大学学报*, 2008, 34(12): 1304–1308

作者简介: 李军 (1964–), 男, 山东淄博人, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制与污泥资源化利用。

E-mail: jlijun@bjut.edu.cn

收稿日期: 2010–03–09