

污泥发酵同步消化液旁侧脱氮

张树军^{1,2}, 韩晓宇¹, 张亮³, 孟春霖¹, 常江¹, 甘一萍¹, 彭永臻^{2*} (1.北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100038; 2.北京工业大学水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124; 3.哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 污泥消化液为高氨氮、低 C/N 比、低碱度的废水, 用传统生物脱氮方法处理消化液, 存在碳源和碱度不足的双重障碍。本实验在“A/O+SIFEDEN”组合系统中, 首先在 A/O 反应器中实现消化液短程硝化, 其出水与初沉污泥在 SIFEDEN 中同步实现消化液短程脱氮和污泥减量, 消化液的 TN 去除率可达 87%, MLVSS 去除率为 49% 左右。考察了 SIFEDEN 反应器中污泥发酵和污水反硝化的互惠关系、pH 值的变化规律等。该系统出水回流到污水厂主流区, 不会降低进水 C/N, 污水厂的脱氮除磷效率得以提高。

关键词: 消化液; 脱氮; A/O+SIFEDEN; 污泥发酵同步反硝化; 污泥减量

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2011)01-0019-06

Siding nitrogen removal from digestion liquid by simultaneous sludge fermentation and wastewater denitrification.

ZHANG Shu-jun^{1,2}, HAN Xiao-yu¹, ZHANG Liang³, MENG Chun-lin¹, CHANG Jiang¹, GAN Yi-ping¹, PENG Yong-zhen^{2*} (1.Beijing Drainage Group Corporation Limited, Beijing 100038, China; 2.Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 3.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China). *China Environmental Science*, 2011,31(1): 19~24

Abstract: External carbon source and alkalinity need to be supplied for nitrogen removal from digestion liquid with high concentrations of ammonia, low C/N ratio and low concentrations of alkalinity by traditional nitrogen removal technologies. In this investigation, a novel system consisted of an A/O reactor and SIFEDEN (SImultaneous FERmentation and DENitrification) reactor was used for nitrogen removal from digestion liquid. Firstly, nitrification of digestion liquid was finished in the A/O reactor. Secondly, nitrite and nitrate in effluent of the A/O reactor were removed in the SIFEDEN reactor by using primary sludge hydrolyzed and fermented as carbon sources. Total nitrogen removal efficiency of digestion liquid was about 87% and volatile suspended solid (VSS) of primary sludge was decreased by about 49%. The reciprocal relation between sludge fermentation and digestion liquid denitrification and variation of pH in the SIFEDEN reactor were investigated. When effluent of the system was reflowed into mainstream of wastewater treatment plant after accomplishing highly effective siding nitrogen removal, the C/N ratio of raw municipal wastewater was not decreased to improve nitrogen removal efficiency of municipal wastewater.

Key words: digestion liquid; nitrogen removal; A/O+SIFEDEN; simultaneous fermentation and denitrification; sludge decrease

随着我国城市污水处理率的快速提高, 污泥产量将不断增加。将污泥中的有机质通过厌氧消化转化为甲烷, 可节省矿石燃料, 减少二氧化碳排放, 是符合建立循环型经济要求的污泥处置技术。在污泥厌氧消化池中, 有机物通过产甲烷反应得到部分去除, 同时污泥中有机氮发生氨化作用, 以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的形式大部分转移到污泥消化液中, 使

得污泥消化液成为典型的高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、低 C/N、低碱度废水, 其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 300~1500mg/L,

收稿日期: 2010-05-15

基金项目: “十一五”国家重大科技专项课题(2008ZX07314-008); “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAC19B01); 北京市自然科学基金资助项目(09H0002)

* 责任作者, 教授, pyz@bjut.edu.cn

C/N<1,碱度仅为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的4~5倍.虽然消化液水量仅占城市污水厂总水量的1%~2%,但所含 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 却占污水处理厂氮负荷的15%~25%.城市污泥消化液直接回流到主流区是污水处理厂脱氮效率低的主要原因之一^[1-2].消化液旁侧脱氮就是在独立于城市污水厂主流区的系统中,通过短程或自养生物脱氮等方法实现消化液高效脱氮,再回流到污水厂主流区,达到降低运行费用,提高脱氮效率的作用.利用污泥水解酸化产生VFA作为电子供体,缓解了消化液处理中的碳源不足问题,同时实现污泥的减量化,作为一种可持续发展的脱氮技术正日益受到国内外研究人员的重视^[3].近年来,污泥消化液旁侧自养生物脱氮技术,即短程硝化与厌氧氨氧化(ANAMMOX)组合生物脱氮技术,成为国内外研究的热点^[4-8].但是,由于厌氧氨氧化菌生长周期较长,倍增时间长达11d^[9-11],菌体扩增和持留成了该工艺进一步开发的限制条件,如何快速启动便成为了瓶颈问题.

本研究针对污泥消化液脱氮存在的实际问

题,首次开发了新型内碳源开发和消化液旁侧脱氮技术-污泥发酵同步消化液脱氮工艺.首先在普遍应用的A/O连续流反应器中,在常温、较长SRT和较高DO的条件下实现稳定高效的短程硝化,而后通过污泥发酵和消化液短程脱氮耦合反应,实现同步脱氮和污泥稳定化.

1 材料与方法

1.1 试验装置

本系统的基本组成包括:原水箱、A/O反应器、沉淀池、污泥发酵同步消化液脱氮(SIFEDEN)反应器、中间水池等(图1).A/O反应器由有机玻璃制作,为推流式活性污泥工艺,分为若干个可以调整间距的隔室,其中好氧格室标记为好1-好8.A/O反应器的缺氧区安装搅拌器进行混合,DO由气泵和在线溶解氧测定仪联合控制.A/O反应器内沿流程pH值变化由若干pH计测定.SIFEDEN为密封搅拌反应器,通过水浴套进行温控,在线控制pH值、ORP等参数.

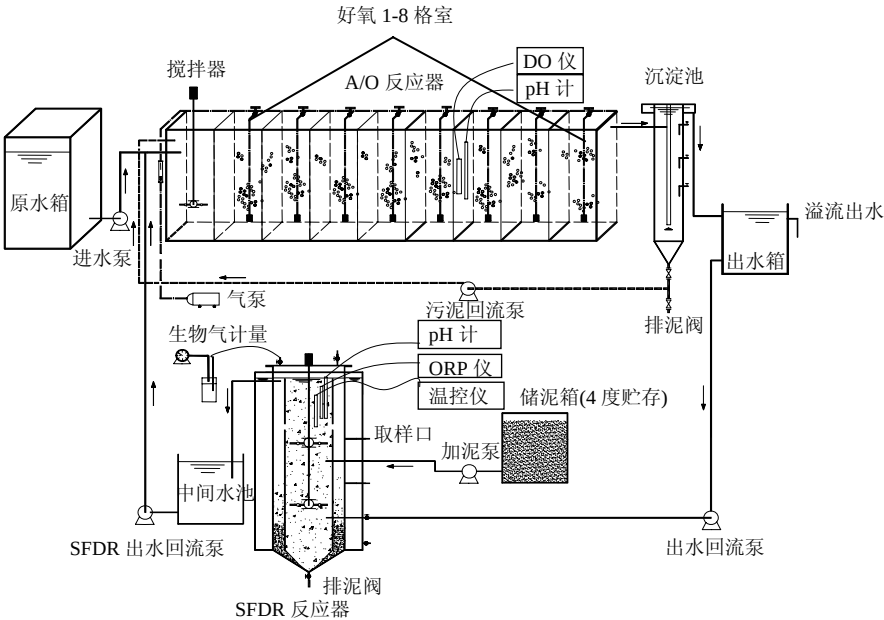


图1 污泥消化液“A/O+SIFEDEN”处理系统

Fig.1 “A/O+SIFEDEN” treatment system for digested sludge liquid

污泥消化液、沉淀池回流污泥及 SIFEDEN 原消化液和 SIFEDEN 出水中的有机物,进行回出水同时进入 A/O 反应器的缺氧区,在该区利用流污泥中 $\text{NO}_x\text{-N}$ (主要为 $\text{NO}_2\text{-N}$)的反硝化.在

好氧区通过短程硝化进行高浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的氧化,A/O 反应器出水仍含有较高浓度的 $\text{NO}_x^-\text{-N}$, 剩余的 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 在 SIFEDEN 中利用污泥发酵产生的 VFA 完成脱氮.沉淀池出水进入到出水池溢流出水.

1.2 试验用水水质及初沉污泥性状

试验用水为北京某污水厂污泥消化液,水质如下:COD 100~300mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 200~600mg/L, 碱度 1000~1800mg/L(以 CaCO_3 计),pH 值 7.0~7.8. 试验用初沉污泥取自高碑店污水厂初沉池,泥质如下:TSS 22665mg/L, VSS 17225mg/L, TCOD 22577mg/L, SCOD 788mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 74.64mg/L, VFA440mg/L(以乙酸计).

1.3 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定;硝酸盐采用麝香草酚分光光度法测定;亚硝酸盐采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定; pH 值、DO 及温度采用 pH 计、DO 测定仪及温度探头 (德国 WTW 340i)测定;碱度采用酸碱指示剂滴定法测定;产气量采用湿式气体流量计计量测定.

2 结果与讨论

2.1 A/O 反应器中氮的变化规律

在 A/O 反应器污泥回流比 50%,SIFEDEN 出水回流比为 100%的运行条件下,A/O 反应器中氮素典型的变化规律见图 2.原水中的高浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在 A/O 反应器进行硝化,硝化菌将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,随着 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的不断氧化, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度快速增长, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度增长缓慢,出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 达 105mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 7.5mg/L.A/O 反应器中游离氨(FA)浓度随硝化反应的进行呈逐渐降低趋势,好氧 1 格室的 FA 浓度在 2.5mg/L 左右,随着硝化反应进行, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低, pH 值下降,导致在好氧 3 格室 FA 浓度降低到 0.75mg/L 左右,对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 氧化菌(NO_B)基本不会产生抑制作用,由于 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 氧化反应不消耗碱度,不受碱度限制,且 A/O 反应器后段格室 FA 浓度很低,NO_B 底物浓度很高,因此非常适合 NO_B 活性的发挥,将积累的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 氧化为

$\text{NO}_3^-\text{-N}$,但从图 2 中可以看出, A/O 反应器中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的产生主要发生在前段格室,后段格室中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度基本没有升高.有关污泥消化液短程硝化形成维持影响因素的研究见参考文献[12].

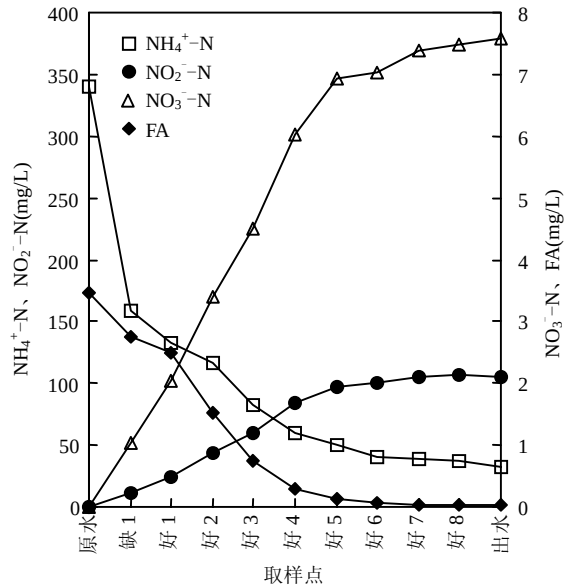


图 2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、FA 沿程变化
Fig.2 Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、FA in flow path

在原水 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 仅为 0.54 的条件下,A/O 反应器出水总氮 TN 的去除率达到了 53%,分析其原因如下:首先,SIFEDEN 出水 COD 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度分别为 100~150mg/L、30~50mg/L,该出水按照 100%的回流比回流到 A/O 反应器提供了反硝化碳源,同时稀释了进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度;其次,A/O 反应器完成的是短程硝化反应,与全程硝化比较,可节省 40%左右的有机碳源.

2.2 初沉污泥的减量化和稳定化

从图 3 中可以看出,随着 SIFEDEN 的运行,颗粒状有机物不断被水解酸化,使得 SIFEDEN 中 SS 浓度与 VSS/SS 比值都随之降低,SIFEDEN 中 SS 浓度从 13g/L 逐渐降低到 8.5g/L,VSS/SS 比值从 0.5 逐渐降低到 0.39,说明存在于固态颗粒污泥中的有机物不断被水解酸化.初沉污泥经

SIFEDEN 处理后固态物质减量的比例为 35%, 污泥中有机成分的去除率为 49%,这说明利用污泥发酵同步反硝化技术,不但可以开发污泥内碳源实现污水脱氮,同时污泥也得到减量化和稳定化.因此 SIFEDEN 具有同时实现污水脱氮和污泥减量的双重效果.

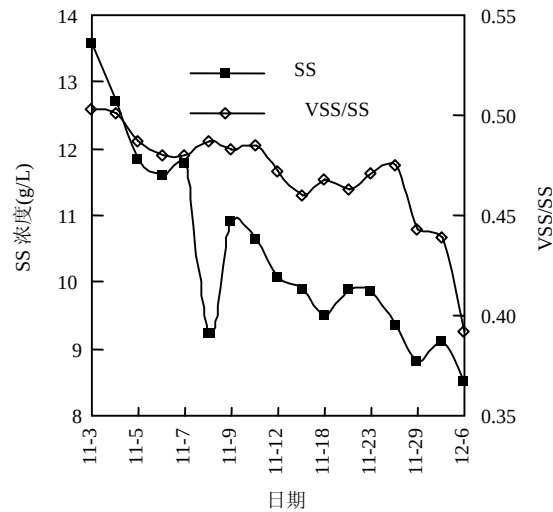


图3 一个周期内 SS 与 VSS/SS 变化曲线

Fig.3 Variation of SS and VSS/SS during a cycle

当 SIFEDEN 中 SS 为 8.6g/L,VSS/SS 比值在 0.4 左右时,初沉污泥发酵产生的 VFA 减少,不足以完成彻底的反硝化,导致出水出现 NO_x^- -N. 传统污泥中温厌氧消化处理 VSS 降低 40%左右,由于各方面因素的限制,VSS 难于进一步降低.而在 SIFEDEN 系统中 VSS 降低了 49%,说明在发酵产酸菌与反硝化菌的共生系统中,也同样能达到污泥减量化和稳定化,且反硝化菌的产能系数要高于产甲烷菌,反硝化可以回收碱度,使反应器在偏碱性条件下运行,污泥处置效果得到加强^[13-14].

2.3 系统对 NH_4^+ -N 和 TN 的去除规律

由图 4 可知,当 SIFEDEN 出水不回流时,A/O 出水 NH_4^+ -N 的平均浓度为 110mg/L;回流比为 1:1 时,A/O 出水 NH_4^+ -N 的平均浓度为 62mg/L;回流比提高到 1:2 时,A/O 出水 NH_4^+ -N 的平均浓度为 9mg/L.随着 SIFEDEN 出水回流比的提高,A/O 与 SIFEDEN 反应器出水的 NH_4^+ -N 显著降

低,当回流比提高到 2:1 时,系统的硝化率接近 100%.

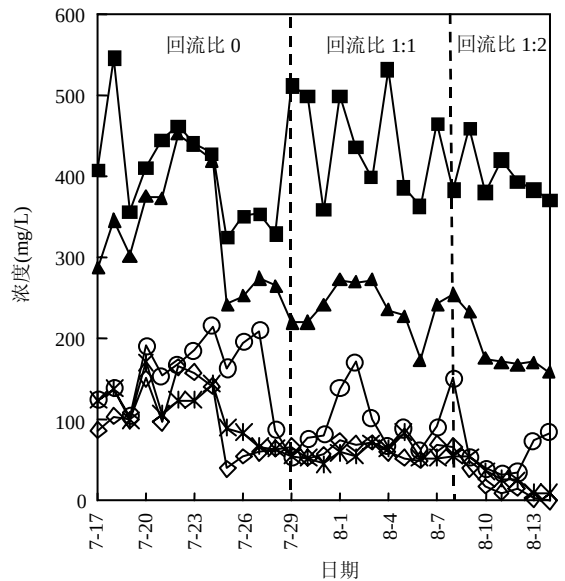


图4 氮素在系统中的变化规律

Fig.4 Variation of nitrogen in the flow path

■ 进水氨氮 ◇ A/O 出水氨氮 ▲ A/O 出水 TN
× SIFEDEN 出水氨氮 ○ SIFEDEN 出水 TN

对上述结果分析如下:一方面,污泥消化液的碱度/ NH_4^+ -N 比值为 3.5~6.0, NH_4^+ -N 完全硝化碱度缺乏.因此,在没有 SIFEDEN 出水回流时,A/O 反应器的硝化率为 80%左右.

SIFEDEN 中发生了高效的污泥发酵同步污水反硝化反应,结果 SIFEDEN 出水碱度提高,当回流比提高到 2:1 时,含有大量碱度的回流水补充了 A/O 反应器碱度的不足,同时也为 A/O 反应器的缺氧区提供了部分有机碳源,使硝化率提高到了接近 100%.另一方面,含有高浓度 NO_x^- -N 的 A/O 反应器出水,进入到 SIFEDEN 反应器完成反硝化,产生碱度并促进污泥发酵.

在没有 SIFEDEN 出水回流、回流比为 1:1、回流比为 2:1 的 3 种不同条件下,SIFEDEN 出水 TN 的平均浓度分别为 163,105,53mg/L,相应的 TN 去除率平均值分别为 60%,74%,87%.增大回流比后,TN 去除率提高的主要原因为 A/O 反应器的硝化率提高,而后在 SIFEDEN 反应器中完

成高效反硝化.这说明在污泥消化液旁侧脱氮系统中, A/O 反应器的短程硝化和 SIFEDEN 反应器中的同步污泥发酵和消化液脱氮密切相关.

2.4 系统 pH 值的变化规律

图 5 描述了 A/O+SIFEDEN 系统 pH 值的变化规律.在 9 月 20 日到 10 月 1 日期间,进水 pH 值为 7.79~8.60,A/O 反应器缺氧区的 pH 值在 7.58~8.21 之间,系统出水(SIFEDEN 进水)pH 值在 6.13~6.90,SIFEDEN 出水在 7.24~7.70 之间,比 SIFEDEN 进水平均提高了 0.88.此阶段 SIFEDEN 采用每天投加污泥和排泥的运行方式,排泥带走了反硝化产生的碱度,导致碱度未得到有效的回收,因而 SIFEDEN 出水 pH 值仅提高 0.88,此阶段缺氧区 pH 值略低于进水 pH 值,主要是污泥回流、SIFEDEN 出水回流以及缺氧区反硝化综合作用的结果.

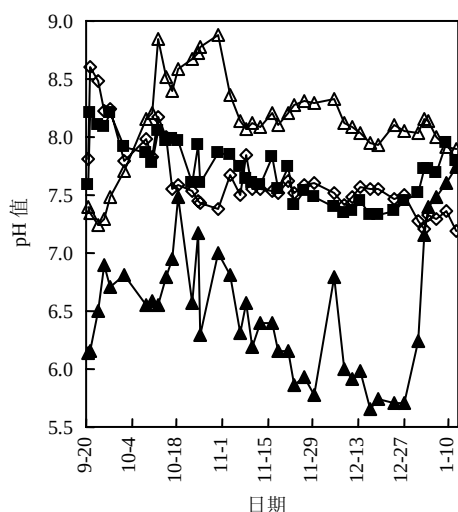


图 5 A/O+SIFEDEN 系统 pH 值变化

Fig.5 Variation of pH A/O+SIFEDEN system

—▲— SIFEDEN 进水 —△— SIFEDEN 出水
—◇— 原水 —■— 缺氧区

在 10 月 8 日到 10 月 30 日之间,进水 pH 值保持在 7.38~8.18,系统出水 pH 值为 6.3~7.49,缺氧区的 pH 值为 7.60~8.05,SIFEDEN 出水 pH 值为 8.16~8.88,比 SIFEDEN 进水平均提高了 1.78.在此阶段,SIFEDEN 运行方式改变为污泥一次投加,由于在 SIFEDEN 发生了反硝化,有效地回收

了碱度,导致此阶段 SIFEDEN 出水 pH 值很高,平均值在 8.58 左右.此阶段缺氧区 pH 值略高于进水 pH 值,是回流的 SIFEDEN 出水 pH 值较高,同时 SIFEDEN 出水较高浓度的 COD 使缺氧区反硝化率提高共同作用的结果.

在 11 月 3 日到 12 月 30 日期间,进水 pH 值为 7.42~7.85,系统出水 pH 值为 5.66~6.81,缺氧区的 pH 值为 7.32~7.84,SIFEDEN 出水 pH 值为 7.93~8.37.在此阶段,SIFEDEN 进水流量降低,反硝化产生的碱度减少,导致 SIFEDEN 出水 pH 值低于上一阶段,平均值在 8.15 左右.SIFEDEN 进水 pH 值也低于上一阶段,这是由于在此阶段,A/O 反应器处于过曝气状态造成的.缺氧区和系统出水 pH 值都表现出逐渐下降的趋势,这是因为在 SIFEDEN 中随着污泥发酵反应的不断进行,发酵底物不断被消耗,污泥发酵速率不断下降,SIFEDEN 出水中有机物浓度不断降低,缺氧区反硝化反应进行程度更加不完全,回收碱度少,导致在缺氧区和系统出水 pH 值有一定的降低.

在 12 月 31 日到 1 月 12 日之间,进水 pH 值保持在 7.19~7.36,虽然进水 pH 值较低,但原水中碱度变得充足,系统出水 pH 值在 6.25~7.75 之间,缺氧区的 pH 值为 7.52~7.95,SIFEDEN 出水 pH 值为 7.90~8.15.在此阶段,SIFEDEN 出水 pH 值与上一阶段基本相当,由于原水碱度充足,导致系统出水 pH 值有较大幅度的提高,原水 COD 浓度和回流污泥 pH 值升高,使得缺氧区 pH 值有所升高,由 7.5 左右升高到 7.7 左右.

3 结论

3.1 污泥消化液为低 C/N 比废水,单独 A/O 工艺的 TN 去除率仅为 10%左右.在“A/O+SIFEDEN”组合系统中,当 SIFEDEN 出水回流比为 2:1 时,系统出水 TN 浓度和 TN 去除率分别为 53mg/L、87%.

3.2 在实验条件下, SIFEDEN 反硝化率可达 100%左右,同时回收了反硝化过程中产生的碱度,使 A/O 反应器的硝化效率由 80%提高到 99%左右.

3.3 SIFEDEN 中污泥发酵和消化液脱氮形成

了良好的互惠关系:污泥发酵为反硝化菌提供 VFA 完成高效的短程反硝化,同时反硝化消除了 VFA 累积,通过回收碱度,提高了混合液的 pH,有利于提高污泥发酵效率,使污泥 MLVSS 去除率达到 50%左右.

参考文献:

- [1] Gil K I, Choi E. Nitrogen removal by recycle water nitrification as an attractive alternative for retrofit technologies in municipal wastewater treatment plants [J]. *Water Science and Technology*, 2004, 49(5/6):39-46.
- [2] Ahn Young-Ho, Choi Hoon-Chang. Autotrophic nitrogen removal from sludge digester liquids in upflow sludge bed reactor with external aeration [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(9): 1945-1950.
- [3] Wett B, Rauch W. The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater [J]. *Water Res.*, 2003, 37(1):1100-1110.
- [4] Fux C, Siegrist H. Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitrification/anammox: environmental and economical considerations [J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(10):19-26.
- [5] Fux C, Lange K, Faessler A, et al. Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite-SBR or SHARON [J]. *Water Science and Technology*, 2003, 48(8):9-18.
- [6] Sliemers A O, Derwort N, Campos Gomez J L, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor [J]. *Water Research*, 2002, 36:2475-82.
- [7] van Dongen U, Jetten M S M, van Loosdrecht M C M. The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(1): 153-60.
- [8] 郝晓地,仇付国, van der Star W R L, et al. 厌氧氨氧化技术工程化的全球现状及展望 [J]. *中国给水排水*, 2007, 23(18):15-19.
- [9] Mulder A, van Graaf A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1995, 16(3):177-184.
- [10] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, 50(27):589-596
- [11] 廖德祥,吴永明,李小明,等.亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺处理高含氮废水的研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27(9):1776-1780.
- [12] 韩晓宇,张树军,甘一萍,等.以 FA 与 FNA 为控制因子的短程硝化启动与维持 [J]. *环境科学*, 2009, 30(3):168-173.
- [13] Zhang Peng, Chen Yinguang, Zhou Qi. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH [J]. *Water Res.*, 2009, 43(15):3735-3742.
- [14] Chen Yinguang, Jiang Su, Yuan Hongying, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. *Water Res.*, 2007, 41(3):683-689.

作者简介:张树军(1970-),男,黑龙江伊春人,高级工程师,博士,主要从事高氨氮废水生物脱氮及污水内碳源开发研究.发表论文 20 余篇.

关于《中国环境科学》网上投稿的通知

《中国环境科学》编辑部为提高稿件处理的网络化水平和采编工作的效率,及时让作者了解稿件的处理情况,自 2008 年 3 月 1 日起已开通网上投稿查稿系统,请登陆网址: <http://www.zghjks.com.cn> 点击“作者在线投稿”进行注册后再按要求投稿,点击“作者在线查稿”进行查询.本刊不再接受纸件投稿和电子版稿件的 E-mail 投稿.特此通知.

《中国环境科学》编辑部