



环境科学
Environmental Science
ISSN 0250-3301, CN 11-1895/X

《环境科学》网络首发论文

题目: 我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化
作者: 董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎
DOI: 10.13227/j.hjcx.201912054
收稿日期: 2019-12-08
网络首发日期: 2020-02-13
引用格式: 董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎. 我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化. 环境科学. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.201912054>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化

董滨, 高君, 陈思思*, 杨殿海, 戴晓虎

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 我国剩余污泥厌氧转化率显著低于发达国家, 泥质是影响污泥厌氧消化性能的重要因素, 而我国剩余污泥泥质相比于发达国家的典型差异主要体现在 3 个方面, 即污泥龄长、微细砂含量高和金属离子含量高。因此, 系统性研究了泥龄、微细砂和金属离子对剩余污泥厌氧消化性能的影响, 进行量化比较, 并进行有针对性的强化研究。结果表明, 微细砂对 VS 降解率的消极影响并不明显, 而泥龄和金属离子是主要的抑制因素, 泥龄的抑制程度显著高于金属离子 ($P < 0.05$), 且随着泥龄的增加, 金属离子的抑制作用呈进一步增强的趋势, 因而总结得出长泥龄为限制我国污泥厌氧消化性能的最主要因素。经高温热水解预处理 (160 °C, 0.55 MPa, 30 min) 后, 长泥龄污泥的累积产甲烷量和 VS 降解率显著提升, 接近于泥龄为 5 d 时的值, 因此高温热水解具有突破长泥龄所致的污泥厌氧产甲烷瓶颈的潜力。

关键词: 剩余污泥; 微细砂; 金属离子; 泥龄; 厌氧消化; 热水解

DOI:10.13227/j.hjcx.201912054

Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China

DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si*, YANG Dian-hai, DAI Xiao-hu

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The anaerobic conversion efficiency of excess sludge in China is significantly lower than that in developed countries. Sludge characteristics are important factors affecting anaerobic degradability of sludge. Typical differences of excess sludge between China and developed countries are mainly reflected in three aspects. That is, long sludge age, high content of micro-sized grits, and high content of metal ions. Therefore, the effects of sludge age, micro-sized grits (represented by silica particles) and metal ions on the anaerobic digestion (AD) of excess sludge were studied systematically. And the quantified comparison and targeted enhancement research were also carried out. The results showed that the negative effect of grit in influent on VS reduction of sludge during AD was not obvious, while sludge age and metal ions were the main inhibitory factors. And the inhibition level of sludge age was significantly higher than that of metal ions ($P < 0.05$). With the increase of sludge age, the inhibition level of metal ions showed a further strengthened trend. Therefore, it could be concluded that long sludge age was the most important factor limiting the degradability of excess sludge. At the same time, with thermal hydrolysis pretreatment (160 °C, 0.55 MPa, 30 min), the cumulative methane yield and VS reduction of sludge with long sludge age (40 d) almost increased to the value of sludge with sludge age of 5 d. That is, thermal

收稿日期: 2019-12-08; 修订日期: 2020-01-18

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1900905); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07403002)

作者简介: 董滨 (1978~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为固废处理与资源化, E-mail: dongbin@tongji.edu.cn

*通信作者, E-mail: chensisi@tongji.edu.cn

hydrolysis pretreatment has the potential to break through the bottleneck of degradability of sludge cause by long sludge age.

Key words : excess sludge ; grits ; metal ions ; sludge age ; anaerobic digestion; thermal hydrolysis

自 2015 年国务院发布实施《水污染防治行动计划》^[1]以来,全国水环境质量持续改善,截止到 2018 年底,全国城镇建成运行污水处理厂 4332 座,污水处理能力 1.95 亿 $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ ^[2]。在污水处理力度和成效加强的同时,产生了大量的剩余污泥,年产量已达 4000 万 t,污泥中通常含有大量的有毒、有害和对环境产生负面影响的物质,包括有毒有害有机物、重金属、病原菌和寄生虫卵等,具有较大的二次污染风险^[2],因此对其进行无害化处理处置迫在眉睫。此外,污泥中还含有碳、氮、磷和硫等营养元素,在全球资源短缺的今天,对其进行资源回收是可持续发展的重要举措。厌氧消化在去除污泥中有机物的同时能够回收生物质能源(沼气),是目前最普遍的污泥减量化、稳定化与资源化技术之一^[3~6]。然而在我国,剩余污泥厌氧消化推广应用程度明显低于发达国家水平,主要由于我国剩余污泥的厌氧降解率(20%~50%)显著低于发达国家(50%~70%)^[3]。且经文献调研与归纳,发现我国剩余污泥的泥质与发达国家相比,在 3 个方面具有显著差异,即微细砂含量(50%~65%)高于发达国家(25%~30%)、金属离子如 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 等的含量高于发达国家、污泥泥龄(10~30 d)显著长于发达国家(5~10 d)^[7]。

目前,已有研究报道了以上因素对污泥厌氧消化性能的影响。Bolzonella 等^[8]的研究发现污泥的甲烷产率随泥龄的增加呈现减小的趋势,并将原因阐述为高泥龄下对污泥絮体的好氧生物降解程度较高,从而导致污泥中残留的有机物可生化性能下降,之后在 Xu 等^[9]的研究中将泥龄的影响机制进一步阐述为胞外有机物含量随泥龄增加而增加,其空间稳定结构使生物降解性恶化,导致净累积甲烷产量减少;吉芳英等^[10]的研究发现无机砂体积平均粒径在 100 μm 以上时,其最主要的去向是淤积在反应池底而不是通过剩余污泥排出,Dai 等^[11]的研究发现在进水中加入微细砂(3~50 μm)后,剩余污泥的净累积产甲烷量会降低降低,且发现 EPS 中蛋白质是与微细砂结合的主要物质,这种结合作用会对污泥有机质的厌氧降解造成影响;Suanon 等^[12]的研究发现金属通常通过分馏与污泥絮体中的有机物结合,之后在 Xu 等^[13]的研究中认为污泥中的有机结合金属可能是污泥絮体稳定性的基础,将会影响污泥的厌氧消化效率。然而,这些因素在不同量化条件下的影响、其影响程度的量化比较以及针对性的强化措施仍缺乏研究。

目前为止大量学者开发了一系列预处理措施如酸碱预处理^[14、15]、超声预处理^[16、17]、生物预处理^[18]、热水解预处理^[19~21]等改善有机组分的溶出性能以强化污泥的厌氧消化效率。在以上强化措施中,效果尚可且较容易工程推广的技术为高温热水解技术,尽管这一技术对污泥厌氧消化性能的强化作用得到了大量的文献报道与工程验证^[19、23、24],然而由于污泥泥质的较大差异和强化机制研究的缺乏,其对不同污泥样本的促进效率也存在着较大的差异^[20、24~26],高温热水解在突破我国剩余污泥厌氧消化瓶颈上是否具有关键性作用也亟待研究。

因此,本文旨在从污泥龄、微细砂含量和金属离子等 3 个主要差异性因素出发,通过 A/O 工艺培养的活性污泥,分别研究这 3 个因素对污泥厌氧消化性能的影响,并进行系统性的量化对比,以鉴别影响我国剩余污泥厌氧消化性能的主要因素,从源头上明晰影响我国剩余污泥厌氧转化性能的重要因素。然后,针对主要影响因素进一步探究高温热水解预处理手段对其进行改善的可行性,以期为我国剩余污泥厌氧消化性能的改善与厌氧消化技术的推广提供理论基础与数据支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 试验材料

为了排除其他影响因素的干扰，本研究使用的污泥是由模拟生活污水经 A/O 工艺培养得到的模型剩余污泥，培养过程中采用 10 个完全混合式反应装置(如图 1)，分别编号 1~10。装置有效运行体积为 10 L，运行方案为进水-厌氧 (3.5 h) -曝气 (7.5 h) -静置出水 (1 h) 模式，每天 2 个周期，每个周期 12 h (水力停留时间为 11 h)，每个周期进出水 8 L。根据所研究的影响因素设置不同条件，从而培养出不同性质的污泥供试验使用。



(a) 反应装置和 (b) 每日出泥

图 1 污泥培养反应装置与每日出泥

Fig. 1 Reactors for sludge cultivation and the discharge of sludge

(1) 不同泥龄污泥的培养

控制 1~5 号反应装置每天分别出泥 2、1、0.5、0.33 和 0.25 L，使污泥龄 (SRT) 分别为 5、10、20、30 和 40 d。所得污泥分别编号 1-1、1-2、1-3、1-4 和 1-5，经静置沉淀后去除上清液，所得污泥泥质特征见表 1。

(2) 含微细砂污泥的培养

控制 6~10 号反应装置每天均出泥 1 L，使污泥龄 (SRT) 为 10 d。其中 6 号不添加微细砂，7~10 号在第 1 d~50 d 内每日添加微细砂(以 SiO₂ 模拟，300 目，体积平均粒径为 30 μm) 1.2、2.4、3.6 和 4.8 g，第 50 ~100 d 内根据污泥的实际 VSS/TSS 值和目标值调整加砂量。所得污泥分别编号 2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、2-6、2-7 和 2-8，经静置沉淀后去除上清液，所得污泥泥质特征见表 1。

(3) 含金属离子污泥的培养

1~10 号装置中污泥培养的后期，在进水时添加金属离子 Ca²⁺、Fe³⁺、Al³⁺和 Mg²⁺，浓度的选择参考 Xu 等^[13]的研究，使 10 种模型剩余污泥中金属离子的浓度达到我国实际剩余污泥的金属离子含量，其占污泥干重的比例分别为 Ca²⁺: (3.4±0.6) %、Fe³⁺: (2.7 ±0.4) %、Al³⁺: (1.0±0.1) %、Mg²⁺: (1.0±0.2) %。不同含砂量污泥添加金属离子后所得污泥分别编号 3-1、3-2、3-3、3-4 和 3-5，不同泥龄污泥添加金属离子后所得污泥分别编号 3-6、3-7、3-8、3-9 和 3-10，经静置沉淀后去除上清液，所得泥质特征见表 1。

表 1 基质泥质、试验设计与分组

Table 1 Characteristic of substrate and the design of experiment

分组	基质	泥龄/d	TS /%	VS/TS /%	基质 VS 添加量/g	接种比
不同泥龄污泥	污泥 1-1	5	3.02±0.04	90.62±0.11	2.00	1.9
	污泥 1-2	10	4.91±0.03	88.91±0.13	2.03	1.9
	污泥 1-3	20	3.64±0.03	89.18±0.15	2.05	1.9
	污泥 1-4	30	4.07±0.07	89.46±0.17	2.07	2.0
	污泥 1-5	40	3.50±0.02	86.74±0.19	2.02	1.9
不同含砂量污泥	污泥 2-1(无砂)	10	4.00±0.05	90.46±0.21	2.02	1.9
	污泥 2-2	10	2.30±0.04	79.98±0.14	1.92	1.8
	污泥 2-3	10	3.00±0.02	69.54±0.17	1.95	1.9
	污泥 2-4	10	6.60±0.08	64.71±0.15	2.00	1.9
	污泥 2-5	10	2.00±0.02	56.03±0.21	2.03	1.9
	污泥 2-6	10	6.40±0.07	52.35±0.19	2.02	1.9
	污泥 2-7	10	6.10±0.04	44.70±0.23	2.03	1.9
	污泥 2-8	10	6.20±0.02	33.36±0.17	1.98	1.8
不同含砂量污泥 +金属离子	污泥 3-1	10	4.41±0.01	90.36±0.14	2.05	2.0
	污泥 3-2	10	2.26±0.08	79.76±0.19	2.04	2.0
	污泥 3-3	10	5.67±0.05	69.21±0.21	2.08	2.1
	污泥 3-4	10	5.24±0.12	56.45±0.13	2.04	2.0
	污泥 3-5	10	5.12±0.03	32.96±0.19	2.03	2.0
不同泥龄污泥 +金属离子	污泥 3-6	5	3.12±0.03	90.42±0.21	2.02	2.0
	污泥 3-7	10	4.87±0.05	88.81±0.12	2.04	2.0
	污泥 3-8	20	3.75±0.04	89.67±0.14	2.03	2.0
	污泥 3-9	30	4.13±0.08	89.52±0.23	2.05	2.1
	污泥 3-10	40	3.49±0.03	85.01±0.21	2.01	2.0

1.2 厌氧产甲烷试验

厌氧产甲烷试验装置为 Bioprocess 甲烷潜势仪 (AMPTSII, Bioprocess Control, Sweden), 如图 2 所示。本研究所采用的接种泥取自实验室培养的已不再产气的污泥厌氧消化反应器, 接种泥的 TS 为 (0.90 ±0.02) %, VS/TS 为 (56.99±0.21) %, 每个样品瓶中添加 200 g 接种泥, 接种泥 VS 总量为 1.06 g。



图 2 厌氧产甲烷试验装置示意

Fig. 2 Equipment for anaerobic digestion

在试验过程中,所研究影响因素为污泥龄时,使用污泥 1-1 ~ 1-5 进行厌氧产甲烷试验,设置 3 个平行样,共 15 个样本;所研究影响因素为微细砂时,厌氧产甲烷试验基质为污泥 2-1 ~ 2-8,设置 3 个平行样本,共 24 个样本;所研究因素为金属离子时,使用污泥 3-1 ~ 3-10 进行厌氧产甲烷试验,设置 3 个平行样,共 30 个样本。3 组试验接种比(基质 VS:接种泥 VS)均为 2/1,每组加入基质与接种泥之后,统一用蒸馏水将样品瓶中的混合物定容至 380 g。每次加样后充 2 min 氮气,水浴温度 37 °C。另外,设置了 2 个仅加接种泥的空白对照样本。基质性质及试验设计与分组见表 1。

1.3 热水解强化试验

将表 1 中编号 1-5 的长泥龄污泥(SRT=40 d)进行热水解预处理,试验设备采用水浴式高温高压反应釜(E500,世纪森朗,北京),装置采用电加热,容积 500 mL。将 1-5 的长泥龄污泥在 160 °C,0.55 MPa 条件下处理 30 min,计时以升至设定温度为起始时刻,以加热停止为停止时刻,得到热水解污泥 1-5,其 TS 为(3.42 ±0.01)%,VS/TS 为(85.81 ±0.12)%。按 2.2 节中的试验方案进行厌氧消化试验。所得结果与表 1 中未热水解污泥 1-5 进行对比。

2 结果与讨论

2.1 泥龄对污泥厌氧消化性能的影响

污泥 1-1~1-5 在厌氧产甲烷试验中每添加 1 g VS 的累积产甲烷量如图 3 所示,其产甲烷量与 VS 降解率如表 2 所示。

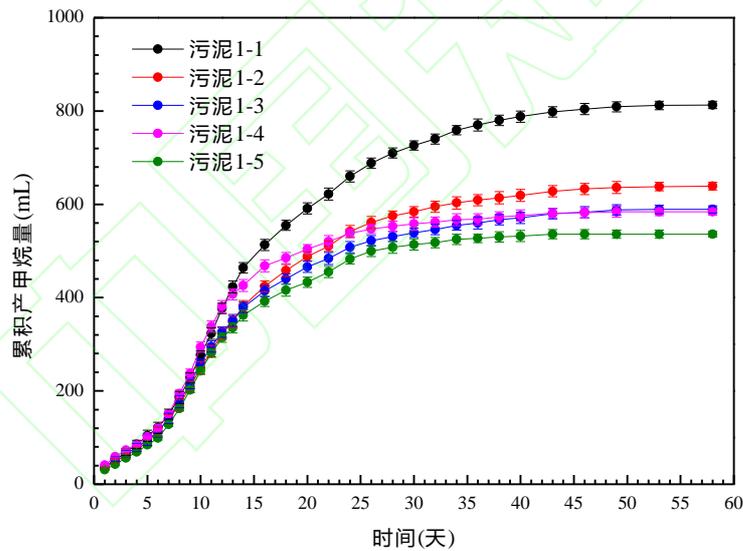


图 3 不同泥龄污泥累积厌氧产甲烷量

Fig. 3 Methane production of sludge with differed sludge age

表 2 不同泥龄污泥的产甲烷量与 VS 降解率

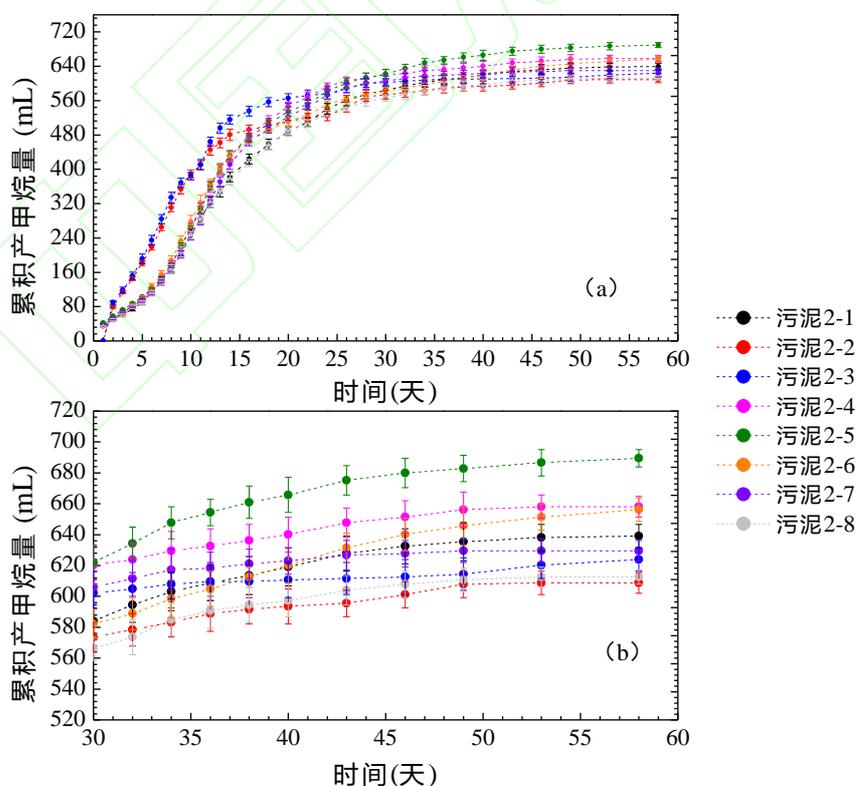
Table 2 Methane production and VS reduction of sludge with differed sludge age

分组	基质	泥龄/d	每添加 1g VS 的累积产	
			甲烷量/ mL g ⁻¹	VS 降解率/%
1	污泥 1-2	5	406.5±3.1	73.5±0.5
2	污泥 2-2	10	314.6±2.6	63.9±0.3
3	污泥 2-3	20	287.3±2.9	59.4±0.3
4	污泥 2-4	30	282.1±2.7	59.6±0.5
5	污泥 2-5	40	265.3±2.4	54.7±0.4

由图 3 和表 2 可知, 随着泥龄从 5d 增加到 40d, 每添加 1g VS 的累积产甲烷量降低了 34.7% [由 (406.5 ± 3.1) mL g⁻¹ 逐渐降低至 (265.3 ± 2.4) mL g⁻¹], VS 降解率降低了 25.6% [由 (73.5 ± 0.5) % 逐渐降低至 (54.7 ± 0.4) %]。可见, 污泥厌氧产甲烷性能随着污泥龄的增长呈下降趋势, 且从 5 d 增加到 10 d 时, 污泥厌氧产甲烷性能下降尤为明显。这一结果与 Bolzonella 等^[8]的研究趋势基本一致, 即泥龄为 5 d 时厌氧消化性能最强, 泥龄从 5 d 增加到 20 d 时厌氧消化性能显著下降 (呈指数型), 但从 20 d 增加到 40 d 时下降趋势趋于平缓。然而, 在 Bolzonella 等^[8]的研究中, 其数据来自于其调研所得的小试、中试或大型污泥处理系统的数据, 泥质之间有着较大的差异, 产气与降解率的波动较大, 本研究在同一进水条件下, 通过控制相应条件得到的污泥更适合作为研究基质, 更能合理地反映泥龄对污泥厌氧消化性能的影响。

2.2 进水中微细砂对污泥厌氧消化性能的影响

污泥 2-1~ 2-8 在厌氧产甲烷试验中每添加 1g VS 的累积产甲烷量如图 4 所示, 产甲烷量与 VS 降解率如表 3 所示。



(b) 为 (a) 的局部放大

图 4 不同含砂量污泥的累积产甲烷量

Fig. 4 Methane production of sludge with differed silica content

表 3 不同含砂量污泥的产甲烷量与 VS 降解率

Table 3 Methane production and VS reduction of sludge with differed silica content

分组	基质	VS/TS/%	每添加 1g VS 的累积产甲烷量/mL g ⁻¹	VS 最大降解率/%
1	污泥 2-1 (无砂)	90.46±0.21	316.2±2.5	64.2±0.4
2	污泥 2-2	79.98±0.14	317.4±2.7	64.5±0.5
3	污泥 2-3	69.54±0.17	320.2±3.3	65.5±0.6
4	污泥 2-4	64.71±0.15	329.4±2.4	66.0±0.7
5	污泥 2-5	56.03±0.21	339.1±2.4	69.4±0.8
6	污泥 2-6	52.35±0.19	325.4±2.7	67.1±0.7
7	污泥 2-7	44.70±0.23	310.2±3.1	64.2±0.7
8	污泥 2-8	33.36±0.17	309.5±3.0	64.0±0.5

由图 4 和表 3 所示, 随着污泥的 VS/TS 值由 (90.46 ± 0.21) % 下降到 (33.36 ± 0.17) %, 每添加 1g VS 的累积产甲烷量和 VS 降解率由 (316.2 ± 2.5) mL g⁻¹ 和 (64.2 ± 0.4) % 开始呈现出先上升后下降的趋势, 且在 VS/TS 值为 (56.03 ± 0.21) % 时达到峰值 (339.1 ± 2.4) mL g⁻¹ (+7.2%) 和 (69.4 ± 0.8) % (+8.1%)。即进水中一定范围内的微细砂添加量会使得污泥 60 天内的产甲烷量和 VS 降解率提高, 而随着 VS/TS 值从 56.03% ± 0.21% (峰值) 下降到 33.36% ± 0.17%, 污泥的累积产甲烷量和 VS 最大降解率开始下降, 但较无砂的 2-1 污泥并未明显减少, 即当进水中的微细砂添加量超过一定范围时, 这种强化作用会减弱但不会产生明显的抑制作用。

通过本试验结果可以发现, 尽管微细砂含量的不同是国内外污泥性质的主要差异之一, 但由于其为惰性物质, 在本质上并不会对污泥的厌氧消化产生明显的抑制作用。之前的研究中有发现添加微细砂抑制了污泥的厌氧消化性能, 但大多未考虑对泥龄和其他因素的控制或直接采用污水厂剩余污泥 (泥龄及其他因素不清晰) 进行研究^[11, 27]。通过 3.1 节的试验结果可知泥龄的改变会对污泥的厌氧消化性能带来显著的影响, 这会对本研究结果造成一定程度的干扰。

2.3 金属离子对污泥厌氧消化性能的影响

污泥 3-1~3-10 在厌氧产甲烷试验过程中每添加 1g VS 的累积产甲烷量如图 5 所示, 其产甲烷量与 VS 降解率如表 4 所示。

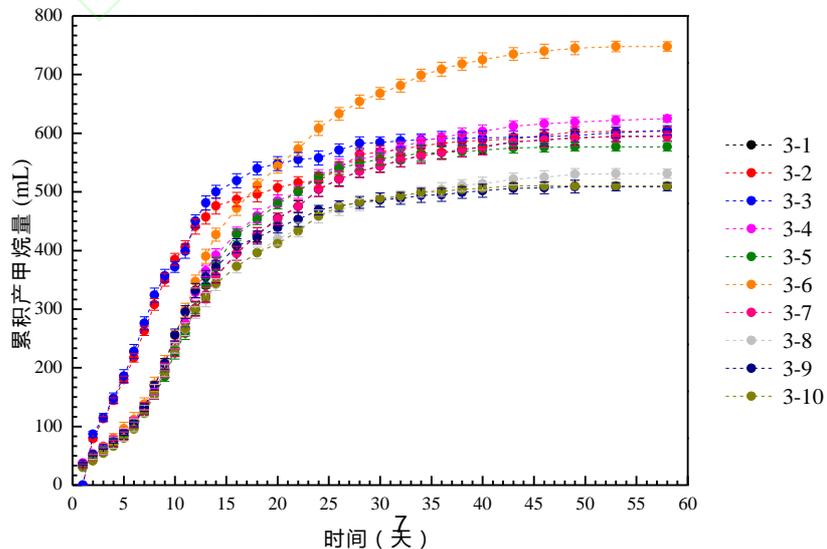


图 5 不同金属离子含量污泥的累积产甲烷量

Fig. 5 Methane production of sludge with differed metal ions content

表 4 不同金属离子含量污泥的产甲烷量与 VS 降解率

Table 4 Methane production and VS reduction of sludge with differed metal iron content

分组	基质	SRT/d	VS/TS/%	每添加 1g VS 的累积产甲烷量/ mL g^{-1}	VS 降解率/%	VS 降解率增量 ¹⁾ /%
1	污泥 3-1	10	90.36 \pm 0.14	297.6 \pm 2.8	60.3 \pm 0.3	-6.0
2	污泥 3-2	10	79.76 \pm 0.19	301.5 \pm 1.5	61.3 \pm 0.2	-5.0
3	污泥 3-3	10	69.21 \pm 0.21	300.8 \pm 2.9	61.6 \pm 0.4	-6.0
4	污泥 3-4	10	56.45 \pm 0.13	312.0 \pm 3.1	63.8 \pm 0.4	-8.0
5	污泥 3-5	10	32.96 \pm 0.19	288.5 \pm 2.6	59.7 \pm 0.3	-7.0
6	污泥 3-6	5	90.42 \pm 0.21	373.5 \pm 3.6	67.6 \pm 0.9	-8.0
7	污泥 3-7	10	88.81 \pm 0.12	297.8 \pm 2.9	60.8 \pm 0.6	-5.3
8	污泥 3-8	20	89.67 \pm 0.14	264.0 \pm 3.5	54.1 \pm 0.7	-8.9
9	污泥 3-9	30	89.52 \pm 0.23	253.8 \pm 2.1	53.6 \pm 0.3	-10.0
10	污泥 3-10	40	85.01 \pm 0.21	235.9 \pm 2.7	48.7 \pm 0.5	-11.0

1) VS 降解率增量 = $\frac{\text{添加金属离子后污泥的 VS 降解率}}{\text{未添加金属离子时的 VS 降解率}} \times 100\% - 100\%$, 负值表示金属离子造成 VS 降解率下降

由图 5 和表 4 所示, 进水中金属离子的添加对不同 VS/TS 值和不同泥龄的污泥的厌氧消化性能都有着明显的抑制作用, 这说明金属离子对污泥厌氧消化性能的抑制作用具有普遍性, 在本研究所涉及到的条件下抑制程度在 5.0%~11.0%之间。目前, 金属离子对污泥厌氧转化的影响机制已有一定数量的明确报道, 即污泥中有机结合态金属能够增加污泥关键有机质溶出的能量势垒, 与酶分子争夺污泥颗粒的表面结合位点, 从而限制其厌氧消化性能^[13]。

此外, 在本研究中污泥金属离子含量较高, 与实际剩余污泥类似的条件下, 金属离子对污泥 VS 降解率的抑制程度随着污泥 VS/TS 值的变化并未发生明显波动, 在 5.0%~8.0%之间; 而泥龄为 20~40 d (8~10 组) 时, 金属离子对污泥 VS 降解率的抑制程度却显著高于泥龄为 5~10 d (1~7 组) 时 ($P < 0.05$)。这可能是由于泥龄延长后, 污泥中的胞外蛋白质的结构变得更稳定, 内部氢键作用力变得更强, 这一变化会对金属离子与有机质之间的桥联作用有进一步的强化作用^[13]。

2.4 3 种因素对污泥厌氧产甲烷性能影响的比较

基于以上研究结果, 对污泥龄、微细砂和金属离子这 3 个影响因素对污泥厌氧消化性能影响程度进行了系统性的比较分析。对于微细砂的影响程度, 将添加不同含量微细砂的污泥样本作为试验组, 未添加微细砂的样本作为对照组; 对于泥龄的影响程度, 将泥龄为 10、20、30 和 40 d 的样本作为试验组, 泥龄为 5 d 的污泥样本作为对照组; 对于金属离子的影响程度, 将添加金属离子的污泥样本作为试验组, 未添加金属离子的污泥样本作为对照组。三种因素的影响程度均以 VS 降解率的变化率(试验组 VS 降解率/对照组 VS 降解率)表征。对比分析的结果用箱型图表征如图 6 所示。

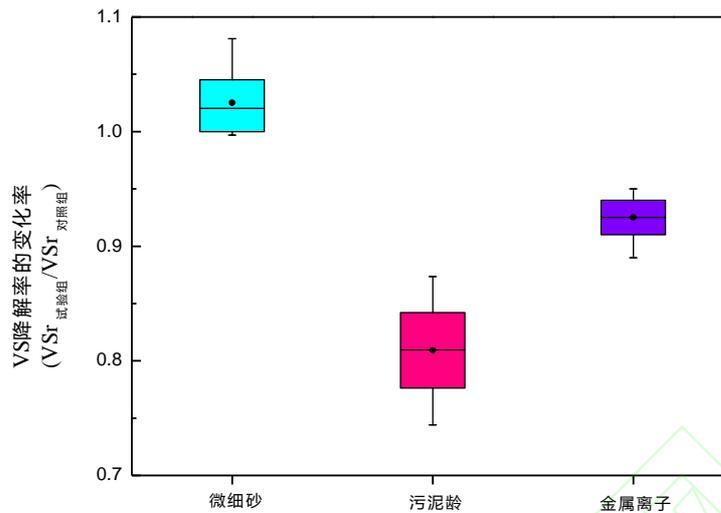


图 6 微细砂、泥龄和金属离子对污泥 VS 降解率影响的对比

Fig.6 Comparison of effects of silica particles, sludge age, and metal ions on the VS reduction of sludge during AD

由图 6 可知，微细砂对 VS 降解率的影响基本是积极的，VS/TS 值由 $(90.36 \pm 0.14) \%$ 逐渐降至 $(32.96 \pm 0.19) \%$ 过程中，VS 降解率的变化率在 1.0~1.08 之间；金属离子对 VS 降解率的影响是消极的，进水中的较高浓度的金属离子对污泥后续厌氧消化性能的影响与污泥的 VS/TS 值和泥龄没有显著的相关性 ($P > 0.05$)，当泥质发生较大变化 (VS/TS 值在 $(90.36 \pm 0.14) \%$ ~ $(32.96 \pm 0.19) \%$ 之间变化，泥龄在 5~40 d 之间变化) 时，VS 降解率的变化率在 0.89~0.95 之间 (抑制率为 5.0%~11.0%)；泥龄对 VS 降解率的影响也是消极的，泥龄从 5 d 增加到 40 d，VS 降解率的变化率在 0.87~0.75 之间 (抑制率达 13.0%~26%)。

因此，在 3 个因素中，泥龄和金属离子被鉴定为两个主要的抑制因素，且泥龄的抑制程度显著高于金属离子 ($P < 0.05$)；而随着泥龄的增加，金属离子的抑制作用呈进一步增强的趋势。综上，总结出长泥龄为限制污泥厌氧产甲烷性能的最主要因素。

2.5 热水解对长泥龄模型污泥厌氧消化性能的改善作用

污泥龄是抑制产甲烷性能的最主要因素，因而针对长泥龄污泥，采用热水解预处理手段研究其在改善污泥厌氧产甲烷性能方面的作用。

热水解前后长泥龄模型污泥厌氧消化试验中的累积产甲烷量如图 7 所示。结果显示，经热水解预处理后，每添加 1 g VS 的累积产甲烷量由 $(265.3 \pm 2.4) \text{ mL g}^{-1}$ 提升至 $(367.3 \pm 2.6) \text{ mL g}^{-1}$ ，VS 降解率由 $(54.7 \pm 0.4) \%$ 提升至 $(70.6 \pm 1.1) \%$ 。即经强化后长泥龄 (40 d) 污泥的厌氧产甲烷性能接近泥龄为 5 d 时的厌氧产甲烷性能。由此推断热水解具有突破长泥龄所致的污泥厌氧产甲烷瓶颈的潜力。

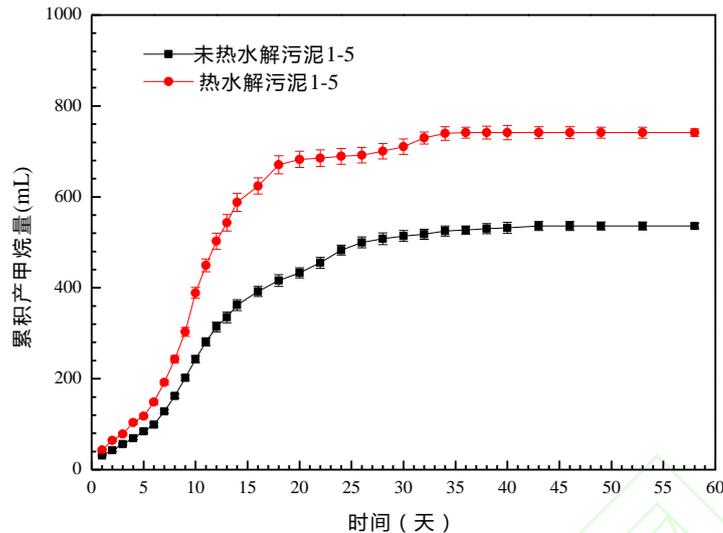


图 7 热水解前后两组污泥累积厌氧产甲烷量对比

Fig.7 Methane production of sludge 1-5 with and without thermal hydrolysis

3 结论

本文研究了泥龄、微细砂和金属离子这三类典型国内外泥质差异性因素对剩余污泥厌氧产甲烷性能的影响。结果表明，微细砂对VS降解率的消极影响并不明显，泥龄和金属离子是主要的抑制因素，通过对影响程度的系统性量化比较发现，长泥龄为限制污泥厌氧产甲烷性能的最主要因素，即对污水处理过程中较短泥龄的控制将从源头上有效改善我国剩余污泥后续的厌氧消化性能。采用高温热水解（160 °C，0.55 MPa，30 min）对长泥龄（40 d）污泥进行预处理后，其累积产甲烷量和VS降解率都有显著提高，接近于泥龄为5 d时的值，即高温热水解预处理具有突破长泥龄所致的污泥厌氧转化瓶颈的潜力，能够显著强化我国较长泥龄的剩余污泥的厌氧转化效率。

参考文献：

- [1] 国务院 关于印发水污染防治行动计划的通知 [EB/OL]. 国务院 , http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-04/16/content_9613.htm, 2015-04-16.
- [2] 生态环境部公布 2018 年度《水污染防治行动计划》重点任务实施情 [EB/OL]. 长江商报 , <http://www.changjiangtimes.com/2019/07/597847.html>, 2019-07-25.
- [3] 戴晓虎.我国城镇污泥处理处置现状及思考[J].给水排水,2012,38 (2):1-5.
- [4] Appels L, Baeyens J, Degrève J, *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, **34** (6):755-781.
- [5] Mata-Alvarez J, Macé S, Labrás P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives [J]. *Bioresource Technology*, 2000, **74** (1):3-16.
- [6] Duan 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.
- [7] 陈思思,杨殿海,庞维海,董滨,戴晓虎.我国剩余污泥厌氧转化的主要影响因素及影响机制研究进展[J].化工进展,2019-09-26, <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/11.1954.TQ.20190925.1551.017.html>
Chen S, Yang D, Pang W, *et al.* Main influencing factors and influencing mechanisms of anaerobic digestion transformation of excess sludge in China [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019-09-26,

<https://kns.cnki.net/KCMS/detail/11.1954.TQ.20190925.1551.017.html>

- [8] Bolzonella D, Pavan P, Battistoni P, *et al.* Mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge: influence of the solid retention time in the wastewater treatment process [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40** (3):1453-1460.
- [9] Xu Y, Lu Y, Dai X, *et al.* Spatial configuration of extracellular organic substances responsible for the biogas conversion of sewage sludge [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(7): 8308-8316.
- [10] 吉芳英, 何小玲, 何莉, 等. 细微泥沙对污水生化处理系统的影响及其归趋特性 [J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(3): 801-806.
- Ji Y, He X, He L, *et al.* Effect of fine sediment on wastewater treatment biochemical system and its fate characteristics [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8**(3): 801-806.
- [11] Dai X, Xu Y, Dong B. Effect of the micron-sized silica particles (MSSP) on biogas conversion of sewage sludge [J]. *Water Research*, 2017, **115**: 220-228.
- [12] Suanon F, Sun Q, Mama D, *et al.* Effect of nanoscale zero-valent iron and magnetite (Fe₃O₄) on the fate of metals during anaerobic digestion of sludge [J]. *Water research*, 2016, **88**: 897-903.
- [13] Xu Y, Lu Y, Dai X, *et al.* The influence of organic-binding metals on the biogas conversion of sewage sludge [J]. *Water Research*, 2017, **126**: 329-341.
- [14] Devlin D C, Esteves S R R, Dinsdale R M, *et al.* The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(5): 4076-4082.
- [15] Cai M, Liu J, Wei Y. Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment [J]. *Environmental science & technology*, 2004, **38**(11): 3195-3202.
- [16] 牛雨彤, 刘吉宝, 马爽, 等. 零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化[J]. *环境科学*, 2019, **40** (3): 1431-1438.
- Niu Y, Liu J, Ma S, *et al.* Enhancement for Anaerobic digestion of waste activated sludge based on microwave pretreatment combined with zero valent iron [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (3): 1431-1438.
- [17] Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, *et al.* Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization[J]. *Water Research*, 2001, **35**(8):2003-2009.
- [18] Parawira W. Enzyme research and applications in biotechnological intensification of biogas production [J]. *Critical reviews in biotechnology*, 2012, **32**(2): 172-186.
- [19] Bougrier C, Delgenes J P, Carrere H. Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, **34**(1): 20-27.
- [20] Wilson C, Novak J. Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment [J]. *Water research*, 2009, **43**(18): 4489-4498.
- [21] Chen S, Li N, Dong B, *et al.* New insights into the enhanced performance of high solid anaerobic digestion with dewatered sludge by thermal hydrolysis: organic matter degradation and methanogenic pathways[J]. *Journal of hazardous materials*, 2018, **342**: 1-9.
- [22] Donoso-Bravo A, Pérez-Elvira S, Aymerich E, *et al.* Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge [J]. *Bioresource technology*, 2011, **102**(2): 660-666.
- [23] 李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 等. 热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归[J]. *环境科学*, 2019, **40** (7): 3270-3275.
- Li H, Pei Y, Li S, *et al.* Fate of antibiotic resistance genes and virulence genes in enterococci during anaerobic digestion process of thermal hydrolyzed sludge [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(7):3270-3275.
- [24] Pilli S, Yan S, Tyagi R D, *et al.* Thermal pretreatment of sewage sludge to enhance anaerobic digestion: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, **45**(6): 669-702.
- [25] Carrere H, Bougrier C, Castets D, *et al.* Impact of initial biodegradability on sludge anaerobic digestion enhancement by thermal pretreatment[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2008, **43**(13): 1551-1555.
- [26] Bougrier C, Delgenes J P, Carrère H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples

- solubilisation, physical properties and anaerobic digestion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **139**(2): 236-244.
- [27] Duan N, Dai X, Dong B, *et al.* Anaerobic digestion of sludge differing in inorganic solids content: performance comparison and the effect of inorganic suspended solids content on degradation [J]. *Water Science and Technology*, 2016, **74**(9): 2152-2161.

