

剩余污泥厌氧发酵混合物提高低 C/N 污水处理效果

刘 晔, 王淑莹^{*}, 袁 悦, 何岳兰, 彭永臻

(北京工业大学北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心,
北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124)

摘要: 为了避免剩余污泥厌氧发酵液利用时泥液难分离的问题, 探讨了直接将发酵混合物用作外加碳源处理低碳氮比 (C/N) 污水的可行性。为此, 首先对比了酸性 (pH 值=4.0±0.2)、中性 (不控 pH 值)、碱性 (pH 值=10.0±0.2) 条件下长期运行的剩余污泥厌氧发酵混合物的特性; 其次, 分别考察了碱性厌氧发酵混合物的不同投加量 (0、10、20、30、50、100、200 mL), 在反硝化及释磷过程中的利用。结果表明: 碱性条件下溶解性化学需氧量 (soluble chemical oxygen demand, SCOD) 和短链脂肪酸 (short-chain fatty acids, SCFAs) 产量要远高于酸性和中性条件的, 其中 C/N 比和 C/P 比分别高达 18.9 和 57.0, 更适合作为外加碳源利用。反硝化过程中, 当初始 NO₃⁻-N=(15.0±0.5) mg/L 时, 最佳投加量为 30 mL, 此时 NO₃⁻-N 去除率为 100%; 释磷过程中, 最佳投加量为 20 mL, 此时最大净释磷量为 22.8 mg/L。剩余污泥碱性厌氧发酵混合物用作外加碳源是可行的, 既解决了碳源不足及剩余污泥处理的双重问题, 又简化了传统发酵液利用时泥液分离的操作步骤, 适用于处理低 C/N 比乡镇生活污水。

关键词: 污水; 污泥; 发酵; C/N

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.08.029

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-08-0206-06

刘 晔, 王淑莹, 袁 悦, 何岳兰, 彭永臻. 剩余污泥厌氧发酵混合物提高低 C/N 污水处理效果[J]. 农业工程学报, 2016, 32(8): 206—211. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.08.029 <http://www.tcsae.org>

Liu Ye, Wang Shuying, Yuan Yue, He Yuelan, Peng Yongzhen. Anaerobic fermentation mixture from waste activated sludge under alkaline condition improving treatment effect of wastewater with low C/N [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(8): 206—211. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.08.029 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

随着中国农村城市化进程的不断推进, 农村地区的乡镇型污水处理厂迅速发展。在污水生物处理过程中, 较高的溶解性化学需氧量 (soluble chemical oxygen demand, SCOD) 有利于生物脱氮除磷过程的进行^[1]。研究表明, 聚磷菌和反硝化菌对碳源的竞争致使碳源不足是导致污染物去除率低的关键因素^[2]。而低碳氮比 (C/N) 乡镇生活污水的处理过程中, 由于碳源不足, 氮和磷的去除受到限制, 致使污染物大量残留在水体中, 引起严重的富营养化现象^[3-4]。因此, 实际污水处理厂通过投加外加碳源, 如乙酸钠、甲醇等以提高进水 SCOD 浓度, 但这一操作将导致污水处理厂运行费用大大提高。不仅如此, 在污水处理厂运行过程中, 剩余污泥 (waste activated sludge, WAS) 作为活性污泥法处理污水的必然产物, 因其实际产量大、处置费用高、处理难度大、占

地面积大, 在农村地区很难得到有效地处理, 对环境造成污染^[5]。

然而, 剩余污泥中含有大量的有机物质, 这可能使之成为一种价优且高效的碳源用于污水脱氮除磷系统^[6-7]。1990 年以来, 厌氧污泥发酵工艺因其可产生短链脂肪酸 (short-chain fatty acids, SCFAs), 受到广泛关注^[8-9]。已有研究表明 SCFAs 作为优质碳源, 相比乙醇等单一碳源更易被微生物利用^[10]。在促进剩余污泥厌氧发酵产 SCFAs 的方法中, 酸碱控制被认为是一种简单高效的处理方法, 尤其在碱性条件下, 更易产生 SCFAs 并使其累积, 从而获得较高的产酸量, 同时大大降低剩余污泥产量^[11-12]。因此, 利用剩余污泥碱性厌氧发酵产生的 SCFAs 进行反硝化和释磷, 能够解决碳源不足以及剩余污泥处理的双重问题。适用于低 C/N 比乡镇生活污水的处理, 具有广泛的应用前景。

在此基础上, 学者对剩余污泥碱性厌氧发酵产物的利用情况进行探讨, 现有研究通常将发酵产物进行分离取其上清液后进行利用^[13-16], 例如将发酵混合物在转速 4 000 r/min 下离心 10 min 后取上清液利用或将发酵混合物经处理后提高脱水性再过滤利用。然而, 在实际操作过程中污泥发酵上清液需要经过长时间沉淀或高速离心获得, 操作困难且能耗较大。为避免以上缺点, 本研究对碱性条件 (pH 值=10.0±0.2) 下长期运行的剩余污泥厌氧发酵混合物直接用作外加碳源供污水脱氮除磷系统利

收稿日期: 2015-09-19 修订日期: 2016-02-22

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2015ZX07218001); 北京市教委资助项目; 北京工业大学第 13 届研究生科技基金 (ykj-2014-10781)
作者简介: 刘 晔, 女, 北京西城, 主要研究方向: 污水污泥处理新理论和新技术。北京 北京工业大学北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心, 100124。Email: liuye0307@emails.bjut.edu.cn

※通信作者: 王淑莹, 女, 黑龙江大庆, 博士生导师, 主要研究方向: 污水污泥的生物处理法和过程控制。北京 北京工业大学北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心, 100124。Email: wsy@bjut.edu.cn

用的可行性进行评估，探讨了其对反硝化效率、硝化效率、释磷量、SCOD 利用率等的影响，并对碱性条件下长期运行的剩余污泥厌氧发酵混合物的最佳投加量进行考察。简化操作步骤，以期为该工艺在低 C/N 比乡镇生活污水处理中的推广应用奠定基础。

1 试验材料与方法

1.1 污水污泥来源及化学性质

污水取自北京工业大学某家属小区实际低 C/N 比污水，性质见表 1。剩余污泥取自上述实际污水为处理对象的中试 SBR 反应器，室温下淘洗 3 次沉淀后使用，浓缩后的污泥主要成分如表 2。

表 1 试验用污水化学性质
Table 1 Characteristics of wastewater

参数 Parameters	平均值±标准偏差 Average±standard deviation
溶解性化学需氧量 Soluble chemical oxygen demand/(mg·L ⁻¹)	155.3±27.4
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	56.4±12.8
NO ₂ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	0.2±0.1
NO ₃ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	0.4±0.2
PO ₄ ³⁻ -P/(mg·L ⁻¹)	6.0±2.1

表 2 试验用发酵前剩余污泥化学性质

Table 2 Characteristics of waste activated sludge (WAS) for fermentation after settling

参数 Parameters	平均值±标准偏差 Average±standard deviation
pH 值 pH value	7.4±0.2
总悬浮固体 Total suspended solid/(mg·L ⁻¹)	7345.8±372.1
挥发性悬浮固体 Volatile suspended solid/(mg·L ⁻¹)	6603.8±333.2
溶解性化学需氧量 Soluble chemical oxygen demand/(mg·L ⁻¹)	25.6±12.7
总化学需氧量 Total chemical oxygen demand/(mg·L ⁻¹)	9732.6±283.5
短链脂肪酸 Short-chain fatty acids/(mg·L ⁻¹)	21.3±4.7

1.2 试验装置及方法

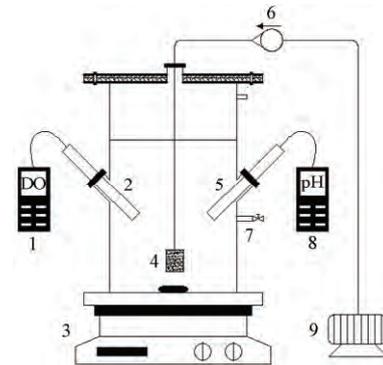
1.2.1 不同 pH 值条件下厌氧发酵混合物长期驯化

采用 5.0 L 的半连续厌氧发酵反应器，分别对上述剩余污泥进行厌氧发酵，通过投加 5 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液，控制 pH 值在酸性 (pH 值=4.0±0.2)、中性 (不控 pH 值)、碱性 (pH 值=10.0±0.2)，温度控制在(30.0±0.5)℃，污泥停留时间 (sludge retention time, SRT) 为 8 d^[17]，稳定运行 90 d 以上。

1.2.2 不同投加量碱性厌氧发酵混合物对脱氮除磷的影响试验

1) 碱性厌氧发酵混合物对反硝化和硝化的影响试验
批次试验所用装置为有效体积为 1.5 L 的小型 SBR 反应器，如图 1 所示，反应器两侧分别固定 pH 值和 DO 探头，瓶盖开 1 个小孔，用于固定曝气头。反应过程中温度为室温 ((25±1)℃)，反应器底部配有磁力搅拌装置，在反硝化阶段控制转速为 250 r/min；硝化阶段控制转速为 300 r/min，溶解氧为(1.0±0.2) mg/L。7 组反应器分别编号为 SBR₁、SBR₂、SBR₃、SBR₄、SBR₅、SBR₆、SBR₇，从实验室的脱氮除磷 SBR 反应器中取底泥经过蒸

馏水淘洗 3 遍，消除底泥中 SCOD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P 对试验的影响，调节 MLSS=(6000±100) mg/L。向 7 组反应器中分别投加 0.5 L 底泥和 0.5 L 实际污水 (化学性质见表 1)，随后投加 NaNO₃ 溶液，调节 NO₃⁻-N=(15.0±0.5) mg/L，同时分别向 SBR₂、SBR₃、SBR₄、SBR₅、SBR₆、SBR₇ 中投加碱性条件 (pH 值=10.0±0.2) 下长期运行的剩余污泥厌氧发酵混合物 10、20、30、50、100、200 mL，SBR₁ 作为空白。试验前，每个反应器用 N₂ 曝气 10 min 以消除溶解氧的影响。各 SBR 反应器首先进行厌氧搅拌，运行时间为 60 min，之后进行好氧曝气，运行时间为 180 min。



1.DO 检测仪 2.DO 探头 3.磁力搅拌器 4.曝气头 5.pH 探头 6.转子流量计 7.取样口 8.pH 检测仪 9.曝气装置
1.DO detection 2.DO probe 3.Magnetic stirrer 4.Aeration head 5.pH probe 6.Rotameter 7.Sampling port 8.pH detection 9.Aeration device

图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

2) 碱性厌氧发酵混合物对释磷过程的影响试验

批次试验所用装置为去除曝气装置的上述 SBR 反应器，反应器一侧固定 pH 探头，反应过程中温度为室温 ((25±1)℃)，反应器底部配有磁力搅拌装置，转速为 250 r/min。7 组反应器分别编号为 SBR₁、SBR₂、SBR₃、SBR₄、SBR₅、SBR₆、SBR₇，其中 SBR₁ 中投加 0.5 L 底泥 (处理方法同上) 和 0.5 L 实际污水作为空白，SBR₂、SBR₃、SBR₄、SBR₅、SBR₆、SBR₇ 中分别在 SBR₁ 的基础上，投加碱性条件 (pH 值=10.0±0.2) 下长期运行的剩余污泥厌氧发酵混合物 10、20、30、50、100、200 mL。试验前，每个反应器用 N₂ 曝气 10 min 消除溶解氧的影响。各 SBR 反应器进行厌氧搅拌，运行时间为 120 min。

1.3 分析方法

总悬浮固体 (total suspended solid, TSS)、挥发性悬浮固体 (volatile suspended solids, VSS) 采用质量法检测。pH 值、DO 采用 WTW pH/Oxi340i 检测仪检测。总化学需氧量 (total chemical oxygen demand, TCOD)、溶解性化学需氧量 (SCOD) 采用 5B-3(B)型 COD 快速检测仪检测。NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P 采用美国 LACHAT 公司 QuikChem8500Series2 流动注射分析仪检测。SCFAs 采用 Agilent7890A 气相色谱仪检测，FID 检测器，色谱柱型号及尺寸：30 m×0.53 mm×0.001 mm，N₂ 为载气，载气流量为 20 mL/min，进样口和检测器分别维持在 220 和 250℃，烘箱起始温度为 80℃，最后升

温至 240℃, 进样体积为 2 μL。试验中检测到的 SCFAs 包括乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸和异戊酸, 将它们的摩尔浓度分别乘以比例系数 1.07、1.51、1.82、1.82、2.04、2.04 转化为 COD 浓度后的加合计为总的 SCFAs 浓度^[8,18]。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 值条件下的剩余污泥厌氧发酵混合物化学性质的比较

由表 3 可以看出, 在碱性和酸性条件下, 剩余污泥厌氧发酵过程中产生了更多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, 其中不同 pH 值条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 产生量的排序为: 碱性 > 酸性 > 中性, 不同 pH 值条件下 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 产生量的排序为: 酸性 > 碱性 > 中性。同时, 在碱性和酸性条件下剩余污泥厌氧发酵过程中也溶出了更多的 SCOD 以及呈现出更高

的 SCFAs 产量, 其排序均为: 碱性 > 酸性 > 中性, 且在碱性条件下剩余污泥厌氧发酵产生的 SCOD 以及 SCFAs 要远高于其他条件下的值, 碱性条件下剩余污泥厌氧发酵混合物的 C/N 比和 C/P 比分别高达 18.9 和 57.0。这与现有研究结论类似, 在碱性 pH 值条件下, 既可以为脱氮除磷系统提供较多的 SCOD 和 SCFAs, 又可以避免系统 N、P 负荷过高^[19-20]。分析原因为: 碱性条件有利于微生物胞外聚合物的分解和污泥的解体, 从而获得更多的发酵产酸基质, 同时碱性条件还可以促进有机物的水解, 使 SCOD 含量升高, 最终增加 SCFAs 的产量^[21-22]。另外, 碱性条件下可有效抑制产甲烷菌的活性, 使 SCFAs 不会继续转化为甲烷 (CH_4), 从而累积, 呈现出较高的 SCFAs 产量^[23-24]。因此, 剩余污泥碱性 (pH 值=10.0±0.2) 厌氧发酵混合物更适合作为外加碳源进行利用。

表 3 不同 pH 值条件下长期运行的剩余污泥厌氧发酵混合物的化学性质

Table 3 Characteristics of long-term culture anaerobic fermentation products from WAS under different pH conditions

pH 值 pH value	溶解性化学需氧量 Soluble chemical oxygen demand SCOD/(mg·L ⁻¹)			短链脂肪酸 Short-chain fatty acids SCFAs/(mg·L ⁻¹)			$\text{NH}_4^+\text{-N}$ /(mg·L ⁻¹)			$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ /(mg·L ⁻¹)			C/N	C/P
	最小值 Min.	最大值 Max.	平均值 Avarage	最小值 Min.	最大值 Max.	平均值 Avarage	最小值 Min.	最大值 Max.	平均值 Avarage	最小值 Min.	最大值 Max.	平均值 Avarage		
	酸性 (4.0±0.2)	563.4	988.1	778.9	88.5	143.7	114.2	108.4	139.7	123.9	51.0	71.2		
中性 (不控)	298.6	405.1	352.2	32.9	76.2	58.1	18.2	39.3	26.9	7.9	19.3	14.4	12.9	24.5
碱性 (10.0±0.2)	2538.3	4160.3	3428.5	1330.2	1815.3	1521.4	163.5	259.9	181.4	47.9	83.0	60.1	18.9	57.0

2.2 不同投加量碱性厌氧发酵混合物对脱氮除磷过程的影响

2.2.1 碱性厌氧发酵混合物对反硝化和硝化过程的影响

有机碳源在反硝化过程中作为电子供体, 被用于合成细胞及产能。可用碳源一般分为 3 类: 外加碳源、原水碳源和内源碳源^[25]。图 2a, b 给出了不同投加量的碱性条件 (pH 值=10.0±0.2) 下长期运行的剩余污泥厌氧发酵混合物, 作为外加碳源在反硝化阶段的利用情况以及对硝化阶段的影响, 图 2c, d 给出了对应的 SCOD 变化情况。

从图 2a 可以看出, 初始投加 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为 (15.0±0.5) mg/L。在反硝化过程中, 反应初期由于易被利用的有机物含量较高, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度呈直线下降, 反应后期由于有机物浓度的限制, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的还原速率逐渐降低并趋于平缓。当厌氧发酵混合物的投加量为 30、50、100 mL 时, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在 30 min 内全部被还原; 继续提高投加量至 200 mL 时, 反应时间延长, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在 40 min 内全部被还原; 而当投加量为 20 mL 时, 在反应结束时 (60 min) 仍有少部分 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 未被还原, 剩余量为 0.4 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率为 97.3%; 当继续减少投加量, 发现反硝化过程不能完全进行, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率分别为 69.3% ($V_{\text{发酵混合物}}=0$ mL) 和 85.2% ($V_{\text{发酵混合物}}=10$ mL), 这与碳源不足有关^[26]。

图 2c 为反硝化过程中对应的 SCOD 利用情况, 随着 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的减少, SCOD 逐渐下降, 当不断增加厌氧发酵混合物投加量由 0 至 200 mL 时, SCOD 利用率先增大后减小, 分别为 26.9%、41.8%、46.5%、42.1%、44.8%、27.9%、12.6%。另外还可以看出, 当投加量 ≤ 30 mL 时,

在反应初期, SCOD 随着反硝化的进行下降很快, 这是由于原水及发酵混合物中易被利用的有机物首先被反硝化菌消耗; 随着反应进行, SCOD 下降速率减慢, 这是因为反应后期, 大部分为难被利用的有机物, 在被反硝化菌利用的过程中速率较慢。而当投加量提高至 50 和 100 mL 时, SCOD 随反硝化的进行持续降低, 这可能因为当投加量超过 50 mL 时, 易被利用的有机物含量较多, 除被反硝化菌消耗外, 聚磷菌同时释磷, 储存内源碳源^[27]。

随后进行硝化反应, 图 2b 中, 由于发酵混合物中含有 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 随着发酵混合物投加量的增加, 系统中初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 值不断增加, 从 34.6 mg/L 增加至 74.3 mg/L, 与此同时, 引入了更多的 SCOD, 从 80.7 mg/L 增加至 667.0 mg/L (图 2c), 在反硝化结束时, SCOD 剩余量从 59.0 mg/L 上升为 583.1 mg/L。随着硝化反应的进行, SCOD 不断减小并趋于稳定, 同时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 剩余量逐渐减少。当发酵混合物投加量 ≤ 30 mL 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率较高, 在投加量为 20 和 30 mL 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率最高, 为 0.293 mg/(L·min); 提高投加量至 50 mL 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率明显变慢, 为 0.244 mg/(L·min); 继续提高投加量 ≥ 100 mL, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除受到明显抑制, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率分别为 0.109 (100 mL) 和 0.004 mg/(L·min) (200 mL)。这是因为反硝化结束后, 较高的 SCOD 剩余影响了硝化反应的进行, 过量的 SCOD 优先用于异养菌的生长, 异养菌在与硝化菌对溶解氧的竞争中占优势, 导致硝化效果不好。另外, 随着硝化反应的进行, SCOD 不断消耗, 最终在不同投加量 (由 0 mL 增加至 200 mL) 情况下, SCOD 剩余量 (图 2d) 分别为 47.8、45.5、53.2、

67.2、61.4、106.2、154.1 mg/L。从出水效果及运行成本上综合考虑，用于反硝化反应阶段的外加碳源，可以认为当初始 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为 $(15.0 \pm 0.5) \text{ mg/L}$ 时，这种碱性厌氧发酵混合物的最佳投加量为 30 mL。

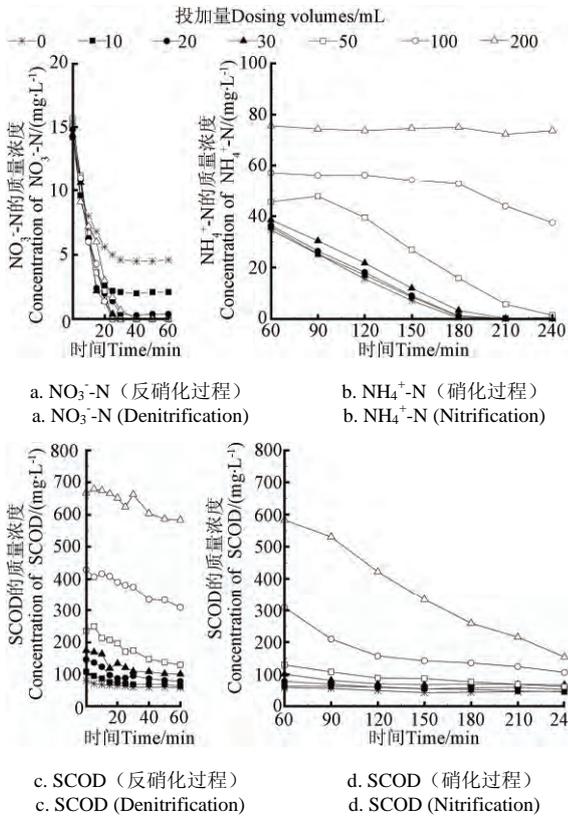


图 2 不同投加量碱性厌氧发酵混合物对反硝化和硝化过程 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、溶解性化学需氧量 (SCOD) 的影响
Fig.2 $\text{NO}_3^- \text{-N}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ and soluble chemical oxygen demand (SCOD) during denitrification and nitrification processes adding different volumes fermentation mixture with pH=10

2. 2. 2 碱性厌氧发酵混合物对释磷过程的影响

图 3 给出了 7 种不同投加量情况下，释磷过程的 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 变化曲线。随着发酵混合物投加量的增加，系统中初始 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量增加，同时，各系统中 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量随着反应进行不断增加。当发酵混合物的投加量 $\leq 30 \text{ mL}$ 时，反应 30 min 内，释磷速率呈直线上升，在 30 min 后，呈缓慢上升，而当投加量 $\geq 50 \text{ mL}$ 时，初始 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量明显增多，释磷量和释磷速率下降。

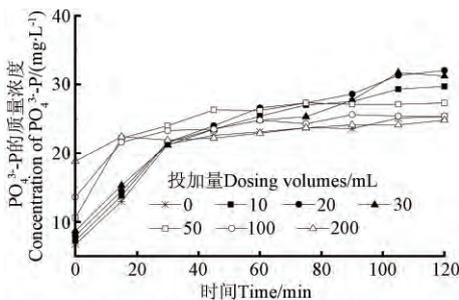


图 3 不同碱性厌氧发酵混合物投加量对释磷的影响
Fig.3 Phosphorus release process adding different volumes fermentation mixture with pH=10

图 4 给出了释磷过程中 SCOD 的利用量、剩余量以及净释磷量，即净释磷量=释磷量-随发酵混合物引入的磷含量。随着发酵混合物投加量的增加，初始 SCOD 含量增大，SCOD 利用率呈现先增大后减小的规律，当投加量为 20 mL 时，SCOD 利用率最大，为 53.0%。同时，随发酵混合物投加量不断增加，净释磷量同样呈现先增大后减小的规律，分别为 18.5、22.6、22.8、20.5、12.9、5.1、-5.9 mg/L，可以看出，当投加量为 20 mL 时，净释磷量最大，为 22.8 mg/L。而当提高投加量至 200 mL 时，净释磷量出现负值，这主要是因为当微生物体内的糖原耗尽时，过量的 SCOD 浓度将会导致系统不再释磷^[28]，同时在投加量为 200 mL 时，初始磷含量过多，为 18.8 mg/L，其中随发酵混合物引入的磷含量为 12.0 mg/L，从而导致净释磷量为负。由此，从出水效果及运行成本上综合考虑，用于释磷反应阶段的外加碳源投加时，可以认为这种厌氧发酵混合物的最佳投加量为 20 mL。

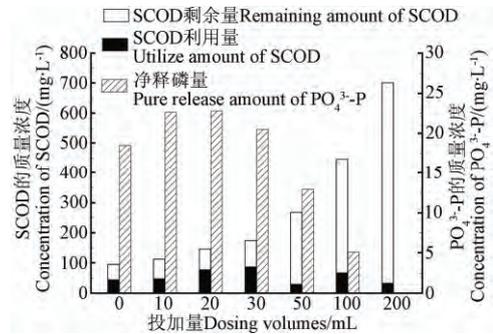


图 4 释磷阶段的净释磷量及 SCOD 利用情况
Fig.4 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ and SCOD in phosphorus release process

3 结 论

1) 碱性 (pH 值=10.0±0.2) 较酸性和中性条件下长期厌氧发酵产生更多的溶解性化学需氧量 (SCOD) 以及短链脂肪酸 (SCFAs)，C/N 和 C/P 分别高达 18.9 和 57.0，更适合作为外加碳源利用。

2) 剩余污泥碱性厌氧发酵混合物在反硝化过程中可作为外加碳源被微生物利用，当初始 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为 $(15.0 \pm 0.5) \text{ mg/L}$ 时，剩余污泥发酵混合物的最佳投加量为 30 mL。此时，SCOD 利用率为 42.1%， $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除率为 100%；当投加量 $\geq 50 \text{ mL}$ 时，初始 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量增加，硝化过程受到明显抑制。

3) 剩余污泥碱性发酵混合物在释磷过程中可作为外加碳源被微生物利用，最佳投加量为 20 mL。此时，SCOD 利用率为 53.0%，净释磷量为 22.8 mg/L；当投加量 $\geq 50 \text{ mL}$ 时，初始 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量明显增多，净释磷量和释磷速率下降。

发酵混合物的直接利用，既解决了反硝化和释磷过程中碳源不足及剩余污泥处理的双重问题，又简化了传统发酵液碳源利用时的沉淀、离心等操作步骤。

[参 考 文 献]

[1] Wu Changyong, Peng Yongzhen, Wan Chunli, et al. Performance and microbial population variation in a

- plug-flow A²O process treating domestic wastewater with low C/N ratio[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86: 461–467.
- [2] Soares A, Kampas P, Maillard S, et al. Comparison between disintegrated and fermented sewage sludge for production of a carbon source suitable for biological nutrient removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 733–739.
- [3] 沈东升, 刘新文, 龙焰. 农村小城镇生活和工业综合污水的达标处理工艺技术研究[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(5): 135–139.
Shen Dongsheng, Liu Xinwen, Long Yan. Process and technology for treating domestic and industrial composite wastewater in small town for meeting the discharging standard[J]. *Transactions of the Chinese Society Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2006, 22(5): 135–139. (in Chinese with English abstract)
- [4] Dubber D, Gray N F. The effect of anoxia and anaerobia on ciliate community in biological nutrient removal systems using laboratory-scale sequencing batch reactors (SBRs)[J]. *Water Research*, 2011, 45(6): 2213–2226.
- [5] Canales A, Pareilleux A, Rols J L, et al. Decreased sludge production strategy for domestic waste-water treatment[J]. *Water Science and Technology*, 1994, 30(8): 97–106.
- [6] Yuan Hongying, Chen Yinguang, Zhang Huaxing, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (VFAs) from excess sludge under alkaline conditions[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(6): 2025–2029.
- [7] Wang Dongbo, Zeng Guangming, Chen Yinguang, et al. Effect of polyhydroxyalkanoates on dark fermentative hydrogen production from waste activated sludge[J]. *Water Research*, 2015, 73: 311–322.
- [8] Yuan Q, Sparling R, Oleszkiewicz J A. VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(4): 603–607.
- [9] Chen Yinguang, Liu Kun, Su Yinglong, et al. Continuous bioproduction of short-chain fatty acids from sludge enhanced by the combined use of surfactant and alkaline pH[J]. *Bioresour Technology*, 2013, 140: 97–102.
- [10] 唐玮, 彭永臻, 霍明昕, 等. 剩余污泥发酵同步反硝化系统污泥减量及反硝化性能[J]. *化工学报*, 2012, 63(4): 1258–1263.
Tang Wei, Peng Yongzhen, Huo Mingxin, et al. Sludge reduction and denitrification capacity of waste activated sludge anoxic fermentation and denitrification system[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2012, 63(4): 1258–1263. (in Chinese with English abstract)
- [11] Yuan Yue, Peng Yongzhen, Liu Ye, et al. Change of pH during excess sludge fermentation under alkaline, acidic and neutral conditions[J]. *Bioresour Technology*, 2014, 174: 1–5.
- [12] 苏高强, 彭永臻, 汪传新, 等. 污泥类型对污泥碱性发酵的影响[J]. *化工学报*, 2011, 62(12): 3492–3497.
Su Gaoqiang, Peng Yongzhen, Wang Chuanxin, et al. Effect of the type on sludge alkaline fermentation[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2011, 62(12): 3492–3497. (in Chinese with English abstract)
- [13] Gao Yongqing, Peng Yongzhen, Zhang Jingyu, et al. Biological sludge reduction and enhanced nutrient removal in a pilot-scale system with 2-step sludge alkaline fermentation and A²O process[J]. *Bioresour Technology*, 2011, 102: 4091–4097.
- [14] 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[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 6164–6170.
- [15] Cao Shenbin, Wang Shuying, Peng Yongzhen, et al. Achieving partial denitrification with sludge fermentation liquid as carbon source: The effect of seeding sludge[J]. *Bioresour Technology*, 2013, 149: 570–574.
- [16] Tong Juan, Chen Yinguang. Recovery of nitrogen and phosphorus from alkaline fermentation liquid of waste activated sludge and application of the fermentation liquid to promote biological municipal wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(12): 2969–2976.
- [17] Yuan Yue, Wang Shuying, Liu Ye, et al. Long-term effect of pH on short-chain fatty acids accumulation and microbial community in sludge fermentation systems[J]. *Bioresour Technology*, 2015, 197: 56–63.
- [18] Miron Y, Zeeman G, van Lier J B, et al. The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems[J]. *Water Research*, 2000, 34(5): 1705–1713.
- [19] 高永青, 张晶宇, 彭永臻, 等. pH值对剩余污泥水解酸化溶出物的影响[J]. *北京工业大学学报*, 2011, 37(1): 139–145.
Gao Yongqing, Zhang Jingyu, Peng Yongzhen, et al. The characteristics of activated sludge hydrolysis and acidification products at different pH[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2011, 37(1): 139–145. (in Chinese with English abstract)
- [20] Vlyssides A G, Karlis P K. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion[J]. *Bioresour Technology*, 2004, 91(2): 201–206.
- [21] Liao B Q, Allen D G, Droppo I G, et al. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability[J]. *Water Research*, 2001, 35(2): 339–350.
- [22] Ma Huijun, Chen Xingchun, Liu He, et al. Improved volatile fatty acids anaerobic production from waste activated sludge by pH regulation: Alkaline or neutral pH?[J]. *Waste Management*, 2016, 48: 397–403.
- [23] Chen Yinguang, Jiang Su, Yuan Hongying, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs[J]. *Water Research*, 2007, 41(3): 683–689.
- [24] Jankowska E, Chwialkowska J, Stodolny M, et al. Effect of pH and retention time on volatile fatty acids production during mixed culture fermentation[J]. *Bioresour Technology*, 2015, 190: 274–280.
- [25] 吴代顺, 桂丽娟, 侯红勋, 等. COD、MLSS、pH值及污泥驯化对脱氮除磷的影响[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(13): 117–120.
Wu Daishun, Gui Lijuan, Hou Hongxun, et al. Effect of COD,

- MLSS, pH and sludge acclimation on nitrogen and phosphorus removal[J]. *China Water and Wastewater*, 2012, 28(13): 117–120. (in Chinese with English abstract)
- [26] 王少坡, 彭永臻, 王淑莹, 等. 温度和污泥浓度对短程内源反硝化脱氮的影响[J]. *环境科学与技术*, 2005, 28(4): 85–86, 103.
- Wang Shaobo, Peng Yongzhen, Wang Shuying, et al. Effects of temperature and MLSS on endogenous denitrification via nitrite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 28(4): 85–86, 103. (in Chinese with English abstract)
- [27] 罗固源, 张瑞雪, 王丹云, 等. SUFR 系统进水 COD 浓度对反硝化除磷的影响[J]. *重庆大学学报: 自然科学版*, 2005, 28(1): 121–125.
- Luo Guyuan, Zhang Ruixue, Wang Danyun, et al. Effect of the influent concentration of COD on denitrifying phosphorus removal in the spiral up-flow reactor system[J]. *Journal of Chongqing University: Natural Science Edition*, 2005, 28(1): 121–125. (in Chinese with English abstract)
- [28] Brdjanovic D, van Loosdrecht M C M, Hooijmans C M, et al. Bioassay for Glycogen Determination in biological Phosphorus Removal Systems[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 37(4/5): 541–547.

Anaerobic fermentation mixture from waste activated sludge under alkaline condition improving treatment effect of wastewater with low C/N

Liu Ye, Wang Shuying^{*}, Yuan Yue, He Yuelan, Peng Yongzhen

(Engineering Research Center of Beijing, Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Direct discharging of high nitrogen and phosphorus concentration wastewater can bring serious eutrophication to the environment. The activated sludge process has been widely used for solving this problem. However, the process exhibits poor removal of nitrogen and phosphorus due to the shortage of carbon source, and also produces a lot of waste activated sludge (WAS) which needed to be treated and disposed. On the basis of these considerations above, anaerobic fermentation of WAS and fermentation liquid utilization processes were developed. However, fermentation liquid separation from fermented sludge was difficult and had high energy consumption. To avoid the problem of liquid-solid separation difficulty involved in traditional WAS anaerobic fermentation liquid utilization process, the feasibility of using fermentation mixture directly as external carbon source for nitrogen and phosphorus removal of wastewater treatment was discussed. Firstly, the characteristics of anaerobic fermentation mixture under the acidic (pH value of 4), neutral (pH value uncontrolled) and alkaline (pH value of 10) conditions over 90 days were compared. Secondly, biological denitrification and biological phosphorus removal processes by adding alkaline fermentation mixture of different volumes were investigated. A set of sequencing batch reactors (SBR) were respectively fed with 0.5 L seed sludge and 0.5 L wastewater, and then alkaline fermentation mixture of 0, 10, 20, 30, 50, 100 and 200 mL were added into the 7 reactors. The feasibility of using anaerobic fermentation mixture from WAS under alkaline condition as external carbon source was indicated by nitrate nitrogen (NO_3^- -N) removal efficiency and pure phosphorus release amount. Meanwhile, the influence of ammonia (NH_4^+ -N) concentration on biological nitrification process was analyzed. The results indicated that: 1) Alkaline fermentation mixture showed the best merit of reusable carbon source, with soluble chemical oxygen demand (SCOD) reaching 3428.5 mg/L corresponded to short chain fatty acids (SCFAs) accumulation of 1521.4 mg COD/L. Meanwhile, a small amount of nitrogen (C/N=18.9) and phosphorus (C/P=57.0) was released during alkaline fermentation. 2) The NO_3^- -N removal efficiency was 69.3% when the initial NO_3^- -N concentration was 15.0 ± 0.5 mg/L and the maximum pure phosphorus release amount was 18.5 mg/L in blank test. Compared with the blank test, the highest NO_3^- -N removal efficiency (100%) occurred with the optimal additive volume of more than 30 mL in biological denitrification process. The maximum pure phosphorus release amount (22.8 mg/L) occurred with the optimal additive volume of 20 mL, 4.3 mg/L higher than that of blank test. However, excessive fermentation mixture could significantly reduce the nitrification rate. The highest NH_4^+ -N removal rate was 0.293 mg/(L·min) with the optimal additive volume of 30 mL in biological nitrification process. When the additive volume was more than 30 mL (50, 100 and 200 mL), the NH_4^+ -N removal rates were 0.244, 0.109 and 0.004 mg/(L·min), respectively. Therefore, the strategy using anaerobic fermentation mixture from WAS under alkaline condition as external carbon source is feasible. It can solve the problems of carbon source lack and WAS disposal, and also simplify the process of traditional WAS anaerobic fermentation liquid utilization. This strategy is suitable for the treatment of rural domestic wastewater with low C/N ratio.

Keywords: wastewater; sludges; fermentation; C/N