



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113087333 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(21) 申请号 202110329191.6

(22) 申请日 2021.03.27

(71) 申请人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72) 发明人 戴晓虎 丁燕燕 武博然

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司

31225

代理人 蒋亮珠

(51) Int. Cl.

C02F 11/04 (2006.01)

C02F 11/06 (2006.01)

C02F 11/00 (2006.01)

C02F 11/127 (2019.01)

C02F 11/122 (2019.01)

C01B 25/45 (2006.01)

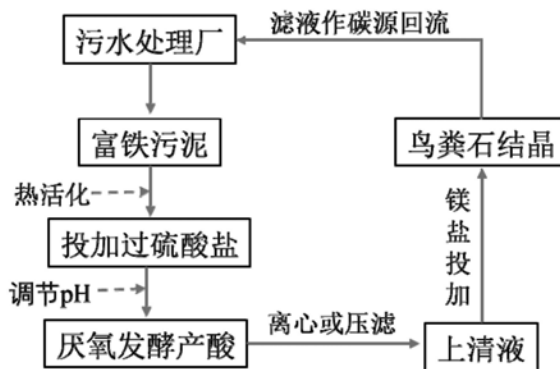
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,该工艺包括以下步骤:(1)采用热活化过硫酸盐预氧化工艺对剩余污泥进行预处理;(2)将步骤(1)得到的预处理污泥冷却至室温,调节pH,进行厌氧发酵产酸;(3)将步骤(2)得到的厌氧发酵污泥进行固液分离;(4)向步骤(3)得到的滤液中加入镁盐,并调节pH,过滤得到鸟粪石结晶的沉淀进行磷回收,剩余滤液作为碳源回流至污水处理厂。与现有技术相比,本发明克服了现有各种技术无法同时满足污泥厌氧资源化过程中磷高效释放及高附加值回收的要求;过硫酸盐预氧化既可以强化污泥厌氧释磷;又可以裂解污泥,强化污泥厌氧发酵产酸。



1. 一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,该工艺包括以下步骤:

(1) 采用热活化过硫酸盐预氧化工艺对剩余污泥进行预处理;

(2) 将步骤(1)得到的预处理污泥冷却至室温,调节pH,进行厌氧发酵产酸;

(3) 将步骤(2)得到的厌氧发酵污泥进行固液分离;

(4) 向步骤(3)得到的滤液中加入镁盐,并调节pH,过滤得到鸟粪石结晶的沉淀进行磷回收,剩余滤液作为碳源回流至污水处理厂,完成同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺。

2. 根据权利要求1所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,所述的剩余污泥为生物除磷的活性污泥和铁盐强化除磷的化学污泥的混合污泥。

3. 根据权利要求1所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,所述的剩余污泥含固率为2-4%,pH=6.5-7.5。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,步骤(1)中过硫酸盐的投量使混合物中摩尔比S:Fe=(0.5-2):1;热活化温度为70-80°C,时间为1.5-2.5h。

5. 根据权利要求1所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,步骤(2)中采用氢氧化钠溶液调节预氧化后的剩余污泥pH=6.8-7.2,所述的氢氧化钠溶液的浓度为1-2M。

6. 根据权利要求1或5所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,步骤(2)中厌氧发酵的条件是:将预处理污泥和接种泥按TS质量比为1:(0.5-1)混合,温度为33-37°C,时间4-7天。

7. 根据权利要求6所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,所述的接种泥为富含硫酸盐还原菌的驯化污泥。

8. 根据权利要求1所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,步骤(3)中所述的固液分离采用压滤或离心的方式。

9. 根据权利要求1所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,步骤(4)中所述的镁盐为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$,加入镁盐后使滤液中Mg/P摩尔比为(1.2-1.4):1。

10. 根据权利要求1所述的一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,其特征在于,步骤(4)中采用氢氧化钠溶液调节预氧化后的剩余污泥pH=8-10,所述的氢氧化钠溶液的浓度为1-2M。

一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及污泥资源化技术领域,具体涉及一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺。

背景技术

[0002] 磷是所有生物必须的营养元素之一。全球人口增长和集约化耕作方式导致磷矿的消耗量平均以每年2%以上的速度增长。作为不可再生资源,磷矿的长期稳定供应成为全人类值得关注的问题之一。我国是人口大国,截止2020年,我国的磷矿储量仅剩32亿吨,不到世界储量的5%,然而每年的磷矿消耗量达世界水平的50%。不均的资源分布和巨大的开采需求使得我国磷资源短缺迫在眉睫,磷回收成为解决磷资源匮乏的重要手段。

[0003] 我国污水处理厂进水的磷浓度一般为4-5mg/L,为了防止富营养化,出水浓度控制在0.5mg/L以下,因此,90%以上的磷转移到污泥中。2020年中华人民共和国生态环境部第二次全国污染源普查公报显示,2017年我国水中污染物总磷的削减量(即转移到污泥中的量)为21.75万吨,相当于磷肥产量的6.64%。因此,作为放错了地方的资源,污泥成为磷回收的主要来源。

[0004] 在污泥厌氧转化过程实现磷回收成为经济、可持续的发展方向。然而,作为国际上最常用的污泥处理方法之一的厌氧消化技术,存在磷释放效率低的问题。近年来,研究发现硫酸根在硫酸根还原菌的作用下生成的硫离子与Fe-P沉淀发生置换反应能有效增加Fe-P的溶出,因此硫酸根的投加可以明显提高污泥厌氧消化过程中磷的释放,但是对产甲烷的抑制作用限制了该技术的推广应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,用于开发污泥厌氧消化过程磷高效释放及高附加值回收技术,实现污泥厌氧资源回收最大化。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 本发明提供了一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,通过向污泥中投加过硫酸盐、热活化预处理,裂解污泥促进有机物水解强化污泥厌氧发酵产酸,同时预氧化产生的硫酸根协同硫酸盐还原菌增加了污泥磷的溶出,提高污泥磷的有效回收,具体如下:

[0008] 一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,该工艺包括以下步骤:

[0009] (1) 采用热活化过硫酸盐预氧化工艺对剩余污泥进行预处理;

[0010] (2) 将步骤(1)得到的预处理污泥冷却至室温,调节pH,进行厌氧发酵产酸;

[0011] (3) 将步骤(2)得到的厌氧发酵污泥进行固液分离;

[0012] (4) 向步骤(3)得到的滤液中加入镁盐,并调节pH,过滤得到鸟粪石结晶的沉淀进行磷回收,剩余滤液作为碳源回流至污水处理厂,完成同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的

资源化工艺。

[0013] 进一步地,所述的剩余污泥为生物除磷的活性污泥和铁盐强化除磷的化学污泥的混合污泥。

[0014] 进一步地,所述的剩余污泥含固率为2-4%,pH=6.5-7.5。

[0015] 进一步地,步骤(1)中,对所述污泥进行热活化过硫酸钠预氧化处理,一方面能有效破解污泥,强化厌氧产酸,另一方面过硫酸盐氧化产生大量的硫酸根强化厌氧释磷,过硫酸盐的投量使混合物中摩尔比S:Fe=(0.5-2):1;热活化温度为70-80℃,时间为1.5-2.5h,在此条件下,过硫酸根完全氧化为硫酸根。

[0016] 进一步地,步骤(2)中,过硫酸盐预处理后的污泥pH下降至3-6,为了保持后续厌氧发酵过程中硫酸盐还原菌等微生物的活性,采用氢氧化钠溶液调节预氧化后的剩余污泥pH=6.8-7.2,所述的氢氧化钠溶液的浓度为1-2M。

[0017] 进一步地,步骤(2)中厌氧发酵的条件是:将预处理污泥和接种泥按TS质量比为1:(0.5-1)混合,即接种泥中总固体和预处理污泥中总固体的质量比为1:(0.5-1),温度为33-37℃,时间4-7天。

[0018] 进一步地,所述的接种泥为富含硫酸盐还原菌的驯化污泥。

[0019] 进一步地,步骤(3)中所述的固液分离采用压滤或离心的方式。

[0020] 进一步地,步骤(4)中所述的镁盐为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$,加入镁盐后使滤液中Mg/P摩尔比为(1.2-1.4):1。

[0021] 进一步地,步骤(4)中采用氢氧化钠溶液调节预氧化后的剩余污泥pH=8-10,所述的氢氧化钠溶液的浓度为1-2M。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0023] (1) 本发明强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺通过控制污泥厌氧发酵产酸解决了现有技术产甲烷抑制的问题;

[0024] (2) 本发明克服了现有各种技术无法同时满足污泥厌氧资源化过程中磷高效释放及高附加值回收的要求。过硫酸盐预氧化既可以产生大量的硫酸根,协同硫酸盐还原菌有效增加Fe-P的溶出,强化污泥厌氧释磷;又可以裂解污泥、促进有机物水解,强化污泥厌氧发酵产酸;

[0025] (3) 与现有过硫酸盐强化污泥厌氧发酵产酸的研究相比,本发明仅需投加微量的化学药剂,具有重要社会环境效益和广阔的市场应用前景。

附图说明

[0026] 图1为本发明的方法流程图。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0028] 一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,通过向污泥中投加过硫酸盐、热活化预处理,裂解污泥促进有机物水解强化污泥厌氧发酵产酸,同时预氧化产生的硫酸根协同硫酸盐还原菌增加了污泥磷的溶出,提高污泥磷的有效回收,具体如下:

[0029] 一种同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺,如图1,该工艺包括以下步

骤:

[0030] (1) 采用热活化过硫酸盐预氧化工艺对剩余污泥进行预处理;其中,剩余污泥为生物除磷的活性污泥和铁盐强化除磷的化学污泥的混合污泥,含固率为2-4%, $\text{pH}=6.5-7.5$;对所述污泥进行热活化过硫酸钠预氧化处理,一方面能有效破解污泥,强化厌氧产酸,另一方面过硫酸盐氧化产生大量的硫酸根强化厌氧释磷,过硫酸钠的投量使混合物中摩尔比 $\text{S}:\text{Fe}=(0.5-2):1$;热活化温度为 $70-80^\circ\text{C}$,时间为 $1.5-2.5\text{h}$,在此条件下,过硫酸根完全氧化为硫酸根;

[0031] (2) 将步骤(1)得到的预处理污泥冷却至室温,过硫酸盐预处理后的污泥 pH 下降至 $3-6$,为了保持后续厌氧发酵过程中硫酸盐还原菌等微生物的活性,采用浓度为 $1-2\text{M}$ 氢氧化钠溶液调节预氧化后的剩余污泥 $\text{pH}=6.8-7.2$,进行厌氧发酵产酸;厌氧发酵的条件是:将预处理污泥和接种泥按 TS 质量比为 $1:(0.5-1)$ 混合,温度为 $33-37^\circ\text{C}$,时间 $4-7$ 天;接种泥为富含硫酸盐还原菌的驯化污泥;

[0032] (3) 将步骤(2)得到的厌氧发酵污泥进行固液分离;固液分离可采用压滤或离心的方式;

[0033] (4) 向步骤(3)得到的滤液中加入镁盐 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使滤液中 Mg/P 摩尔比为 $(1.2-1.4):1$,并采用浓度为 $1-2\text{M}$ 的氢氧化钠溶液调节预氧化后的剩余污泥 $\text{pH}=8-10$,过滤得到鸟粪石结晶的沉淀进行磷回收,剩余滤液作为碳源回流至污水处理厂,完成同步强化污泥厌氧产酸和磷回收的资源化工艺。

[0034] 实施例1

[0035] 本实施例所用的污泥为苏州某污水处理厂生物除磷的活性污泥与铁盐强化除磷的化学污泥的混合污泥,其总固体(TS)和挥发性固体(VS)分别为 2.51% 和 1.59% , $\text{VS}/\text{TS}=63.34\%$;驯化的接种泥具有稳定还原硫酸根的能力,其中 $\text{TS}=2.50\%$, $\text{VS}/\text{TS}=44.51\%$ 。

[0036] 向污泥中投加 $0.125\text{mmol}/\text{gTS}$ 的过硫酸钠,此时摩尔比 $\text{S}:\text{Fe}=0.5$,在 80°C 的高温摇床震荡 2h ,冷却至室温,污泥 pH 由 6.8 降至 5.4 ,用 1M 的氢氧化钠调节污泥 pH 至 7.0 。预氧化后的污泥与接种泥按 TS 质量比 $2:1$ 混合进入厌氧发酵罐,在 37°C 水浴、 $100\text{r}/\text{min}$ 搅拌条件下开展批次实验。

[0037] 实验过程中每日测定挥发性脂肪酸(VFAs)和溶解性磷的含量。

[0038] 对比例1

[0039] 与实施例1的不同之处在于,不投加过硫酸盐热活化预处理,采用等量的污泥和接种泥在相同的条件下厌氧发酵。

[0040] 实验过程中每日测定挥发性脂肪酸(VFAs)和溶解性磷的含量。

[0041] 与对比例1相比,实例1在厌氧发酵4天后沼液中磷的含量提高了 67% , VFAs 产量提高了 9 倍,其中 90% 以上的磷以鸟粪石结晶的形式回收,剩余富含 VFAs 的滤液回流至污水处理厂补充脱氮除磷所需的碳源,具体如下表:

	PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	VFA (mg COD/L)	P 的回收
[0042] 对比例 1	100	40	-
实施例 1	167	400	回收后残余~12 mg/L, 即~155 mg/L 的磷被回收

[0043] 究其原因,对厌氧产酸而言,有机物水解是污泥厌氧消化的限速步骤;热活化过硫酸盐预氧化,破解污泥,加速有机物水解,促进厌氧产酸。对磷释放而言,一方面,热活化过硫酸盐预氧化在破解污泥水解有机物的同时,促进了有机磷的水解释放;另一方面,在过硫酸盐氧化过程中产生大量的硫酸根离子,硫酸根在厌氧过程中被硫酸盐还原菌还原为S²⁻,与污泥中Fe-P发生置换反应,促进磷的释放。

[0044] 实施例2

[0045] 实验所用的污泥为某污水处理厂铁盐强化除磷的一级污泥,其中TS=2.46%,VS=1.53%,VS/TS=62.20%;驯化的接种泥具有稳定还原硫酸根的能力,其中TS=2.50%,VS/TS=44.51%。

[0046] 向污泥中投加0.3mmol/g TS的过硫酸钠,此时摩尔比S:Fe=2,在80℃的高温摇床震荡2h,冷却至室温,污泥由6.5降至4.5,用1M的氢氧化钠调节污泥pH至7.0。预氧化后的污泥与接种泥按TS质量比2:1混合进入厌氧发酵罐,在37℃水浴、100r/min搅拌条件下开展批次实验。

[0047] 实验过程中每日测定挥发性脂肪酸(VFAs)和溶解性磷的含量。

[0048] 对比例2

[0049] 与实施例2的不同之处在于,不投加过硫酸盐热活化预处理,采用等量的污泥和接种泥在相同的条件下厌氧发酵。

[0050] 实验过程中每日测定挥发性脂肪酸(VFAs)和溶解性磷的含量。

[0051] 对比例3

[0052] 与实施例2的不同之处在于,热活化过硫酸盐预处理后,冷却后不调节污泥pH,与接种泥混合在同等条件下厌氧发酵。

[0053] 与对比例2相比,实施例2在厌氧发酵4天后沼液中磷的含量提高了80%倍,VFAs产量提高了16倍,其中90%以上的磷以鸟粪石结晶的形式回收,剩余富含VFAs的滤液回流至污水处理厂补充脱氮除磷所需的碳源,详见下表:

	PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	VFA (mg COD/L)	P 的回收
[0054] 对比例 2	100	40	-
实施例 2	180	700	回收后残留~15 mg/L, 即~160 mg/L 的磷被回收
对比例 3	<140	<700	-

[0055] 究其原因,因为预处理后体系pH降低至4.5左右,酸性条件不利于后续硫酸盐还原菌的生存,继而影响还原菌还原硫酸根生成硫离子的速率,导致Fe-P释放效率低。基于此,本申请需要调控pH为中性,再进行厌氧发酵。

[0056] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

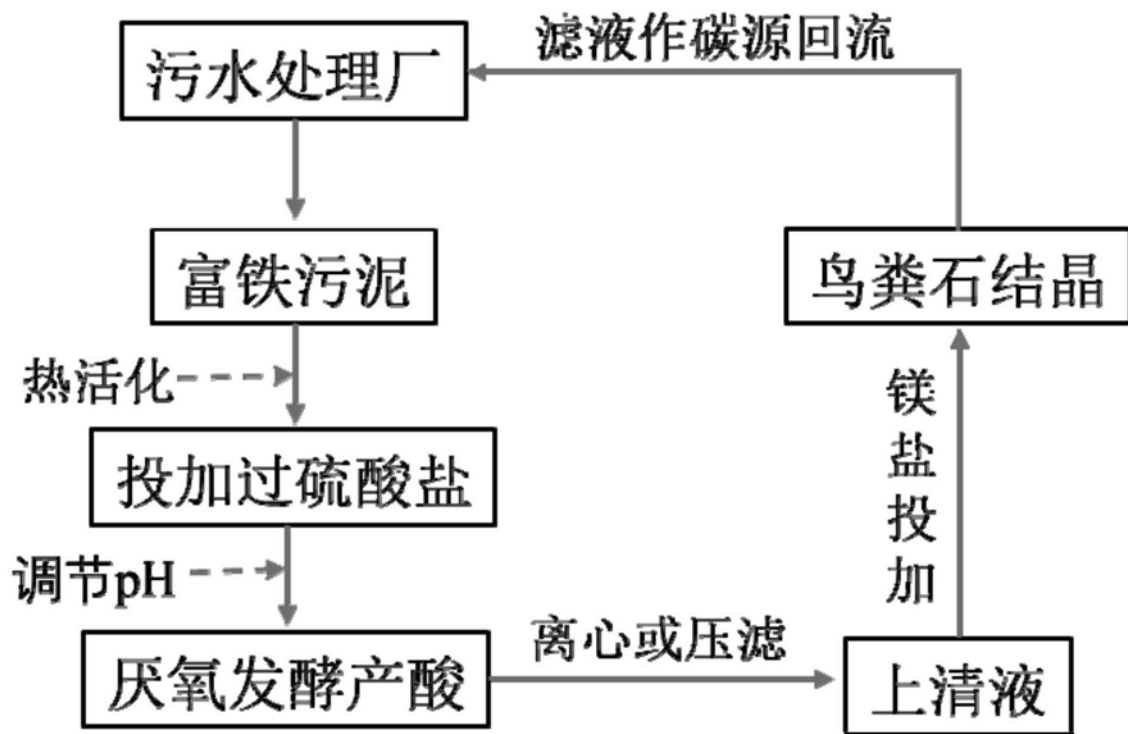


图1