

各位领导、专家及同行好！

2018年第九届中国城镇污泥处理处置技术与应用高级研讨会

污泥好氧发酵和厌氧消化过程物质转化机理研究

**Organic Transformation Mechanism and Characteristics of the Products
of Sludge Stabilization Treatment**

唐建国，梅晓洁

上海市城市建设设计研究总院（集团）有限公司

4月16日 河北·保定

城镇污水处理厂污泥稳定化产物特性及物质转化机理研究

Organic Transformation Mechanism and Characteristics of the Products of Sludge Stabilization Treatment in Municipal Wastewater Treatment Plant

主要内容

- 1 污泥处理处置现状与需求分析
- 2 污泥处理处置技术路线的选择
- 3 污泥稳定化处理产物特性分析
- 4 污泥稳定化过程物质转化机理解析
- 5 污泥稳定化产物出路的几点思考

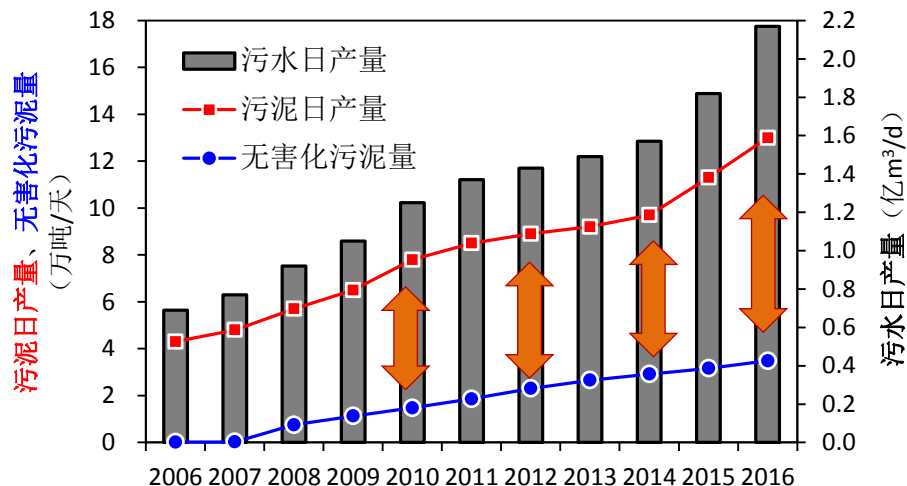


1. 污泥处理处置现状与需求分析



1. 污泥处理处置现状与需求分析

- 根据2016年国家住建部统计，我国日均污泥产量约13.0 万立方米（以含水率80%计），而污泥无害化处置设施规模仅为3.74万立方米，**处置率尚不足30%**。
- “十三五”城镇污水处理及再生利用设施建设共投资约5644亿元。其中，新增污水处理设施投资1506亿元，新增或改造污泥无害化处理处置设施投资294亿元，长期的**“重水轻泥”**导致污泥严重“积压”。



- 南北**泥质差异大**；合流制地区，污泥含砂量高、有机物含量低；
- **标准规范制度严格**，未经稳定化处理的污泥不允许进入土地；对重金属和持久性有机物的要求愈加严格。

1. 污泥处理处置现状与需求分析

- **资源紧缺**：污泥是氮、磷资源和有机质的载体（每千克干物质中含24 g磷化合物、44 g氮化合物），**从污泥中回收磷已是大势所趋**，德国已实施强制磷回收。
- **能源价格上涨**：高能耗处理工艺将受到限制，**向污泥要能源亦是大势所趋**。污泥厌氧消化产生的沼气是清洁的生物质能源——降解1kg有机质产生0.7标立方米沼气，1标立方米沼气可发2.3度电。
- **土壤有机质流失**：化肥的使用导致土壤有机质流失，近50年内土壤有机碳的损失量为380亿吨，**腐殖质损失**量比1万年农业文明以来平均腐殖质损失高约24.3倍。
- **碳排放量控制严格**：受全球气候变化的影响，**碳足迹分析**已成为比选和评价污水处理和污泥处理处置工艺技术路线的重要方法。

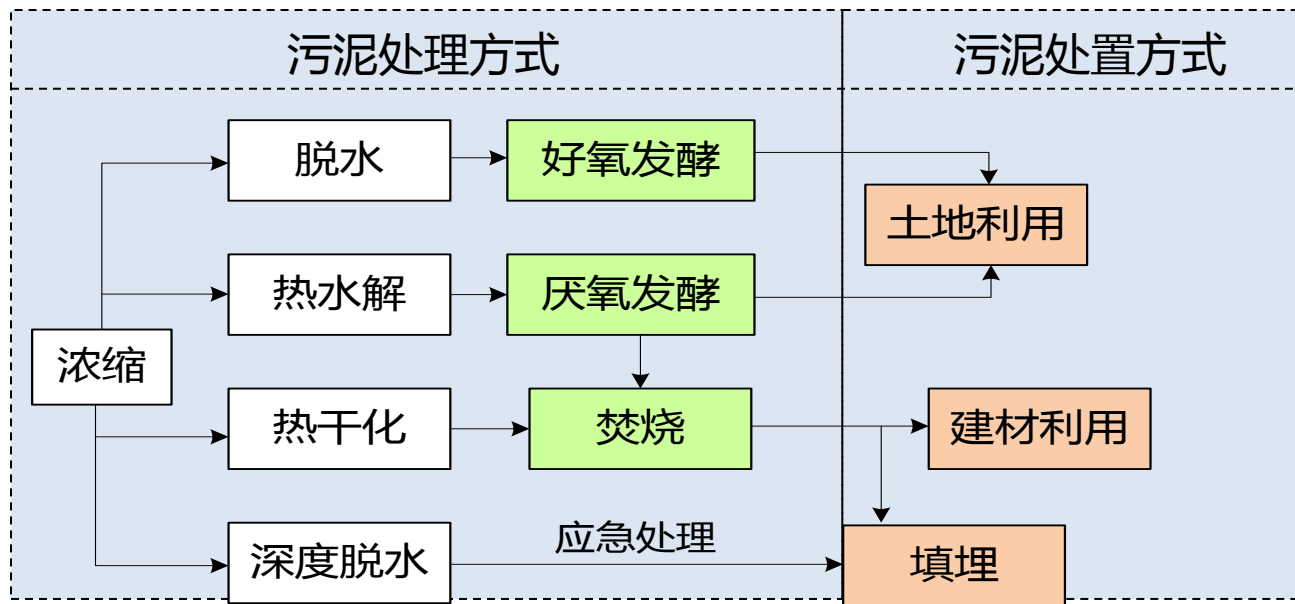
2. 污泥处理处置技术路线的选择



2. 污泥处理处置技术路线的选择

- 污泥处理与处置的关系：**处置决定处理，处理（产物）必须满足处置要求。**
- 处理的是原生污泥，处置的是处理后产物。

三条主流技术路线：



特别强调：

- 1、应急不能够替代主流；
- 2、土地利用概念在我国太宽泛，缺少与后续衔接；
- 3、焚烧不低碳。

2. 污泥处理处置技术路线的选择

产物资源化利用是最高尚的目标

污泥处置方式的选择：

- 选择污泥处理处置技术路线的核心是选择适合当地条件的处置方式和能够满足其产物处置要求的处理工艺。
- 为了确保处置的畅通，一个地区至少有应急情况下的处置方式，如焚烧的灰渣，再**用于建材**；或者厌氧消化、高温好氧发酵的有机土用于**园林绿化**不畅通时，**填埋**应是备用的处置方式。
- 污泥处置方式的选择实际上是围绕**有益物质利用**和**有害物质影响**这对矛盾展开的。
- 世界各国相关技术发展和进步也都是以弱化这一矛盾为目标，着力改善处理技术。
- 世界各国经处理后的污泥产物，大多以循环利用为主要处置方式。只有在污泥循环利用风险过大时，才考虑经焚烧处理，灰渣进行填埋。

2. 污泥处理处置技术路线的选择

国际上污泥循环利用情况

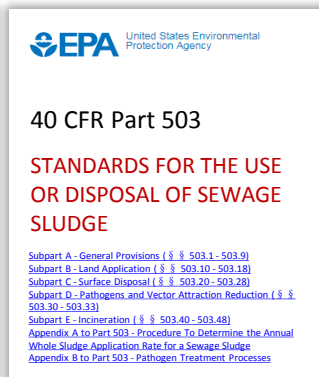
- 美国：60%农业利用
- 英国：79%土地利用
- 丹麦、挪威：70%以上
- 法国：50%农业利用
- 澳大利亚：55%农业利用
- 奥地利：部分地区支持农用
- 荷兰、比利时：禁止农用
- 德国：2017年8月出台污泥法

(AbfKlärV)，强制磷回收，减少土地利用，但仍有30%农用和景观用

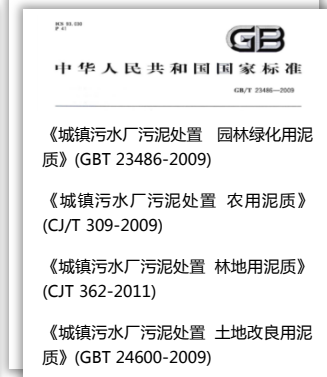
欧盟 (1986)



美国 (1993)



我国(2009-2011)



土地利用是世界多国鼓励和常用的污泥处置方式



2. 污泥处理处置技术路线的选择

污泥处理工艺的选择：

- **目的**：保证处理产物在环境中得到安全消纳，这种消纳就是处置。
- **原则**：以减量化为基础，**以稳定化为核心**，以资源化利用为目标，以对环境总体影响最小为宗旨。
- **稳定化含义**：稳定化处理后的产物不再腐败发臭，而不腐败发臭的根本在于**微生物对产物发生作用是缓慢的**。
- **稳定化处理工艺**：厌氧消化、好氧发酵、干化焚烧、热解（碳化）

处置的是稳定化处理产物

2. 污泥处理处置技术路线的选择

污泥处理工艺的选择：

最基本和重要的处理工艺

参数	干化焚烧	碳化	厌氧消化	好氧发酵
作用原理	通过高温破坏污泥中的有机物和细菌、病原体	污泥中的有机质在加热和无氧条件下发生裂解，转化为生物能源	利用厌氧微生物使污泥和有机物转化为生物能源	利用好氧微生物使有机物/污泥矿化、腐殖化
优点	处理效率高、占地小、无需长期贮存	不产生二噁英、固化重金属、高能量利用率和低能量损失	产生沼气能源，污泥稳定化处理后可土地利用、回收磷矿资源	处理成本低(60-80元/吨)，发酵产物可作园林绿化养殖土和土壤改良剂
缺点	投资及处理成本高(250-350元/吨)，且产生烟气、灰飞、二噁英等有害物	投资及处理成本高(300-400元/吨)，热解产物的利用受限制	投资及处理成本较高(150-250元/吨)，存在H ₂ S的释放	发酵过程有臭气、气溶胶、病毒的散发，环境影响差
适用场合	占地紧张、经济发达大城市，或作应急处理方案	经济发达、能源紧缺的国家或地区	经济相对发达，资源能源紧缺的城市或地区	土地资源丰富、土壤沙化、经济欠发达的地区
处置方式	建材利用	作低级燃料利用	土地利用或干化焚烧后建材利用	土地利用

2. 污泥处理处置技术路线的选择

存在问题：

1. **国内外尚缺少衡量稳定化程度的统一标准**，国内衡量稳定化的相关标准是有机物降解率，但是采用有机物降解率衡量稳定化程度是不合理的。第一，没有真正理解稳定化的内涵；第二，没有发现稳定化处理后的产物是什么。

表 5 污泥稳定化控制指标

稳定化方法	控制项目	控制指标
厌氧消化	有机物降解率 (%)	>40
好氧消化	有机物降解率 (%)	>40
好氧堆肥	含水率 (%)	<65
	有机物降解率 (%)	>50
	蠕虫卵死亡率 (%)	>95
	粪大肠菌群菌值	>0.01

不充分&不合理，比如有机物含量不一样，同样降解40%能说明什么问题？

2. 稳定化处理一方面是有机物的降解（多糖、蛋白质等的分解过程），另一方面是**有机物向有机质的合成**（多糖、蛋白质等分解的中间产物向对土地、植物、微生物有益、稳定、有价值物质的腐殖酸转化的过程）。**但这一过程尚未揭示。**

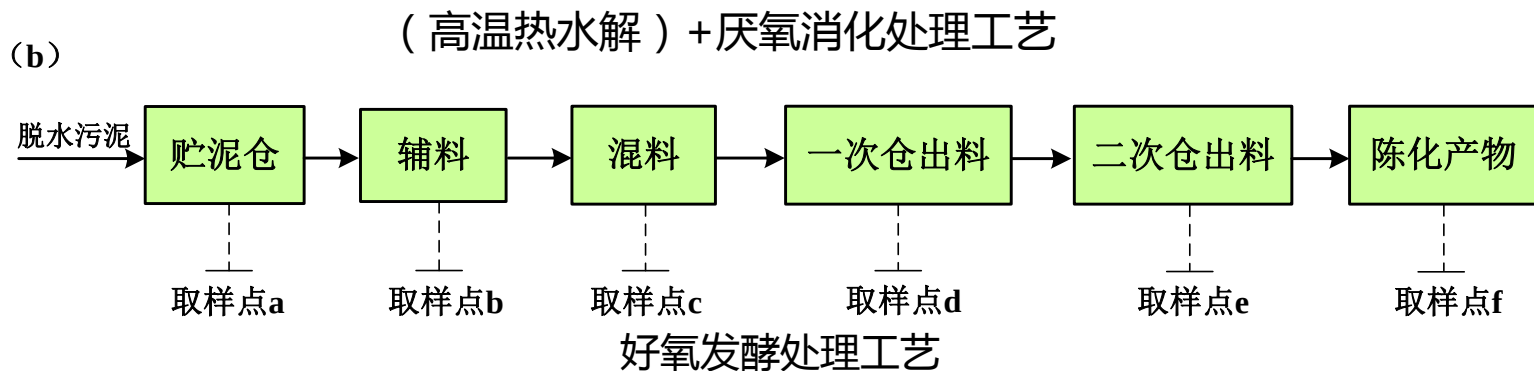
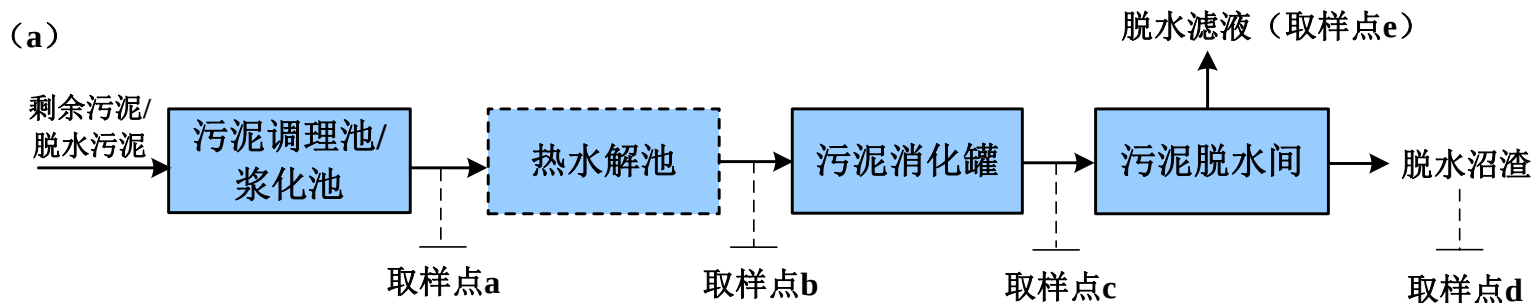
3. 污泥稳定化处理产物特性分析



3. 污泥稳定化处理产物特性分析

污泥样本来源：

试验的污泥样本来自于全国十多家污水处理厂的污泥处理工程、城市污泥处理处置中心以及典型污泥处理工程。分别选5家为厌氧消化处理工艺，5家为好氧发酵处理工艺讨论



3. 污泥稳定化处理产物特性分析

各厂的进泥泥质：

厂名	处理工艺	含固率 (%)	含水率 (%)	有机物含量 (%)
A1	厌氧消化	5.3	94.7	48.3
A2	厌氧消化	16.0	84.0	59.1
A3	厌氧消化	15.3±0.8	84.7±0.8	69.7
A4	厌氧消化	17.1±0.9	82.9±0.9	61.5
A5	厌氧消化	10.8	89.2	40.3
B1	好氧发酵	14.9±2.5	85.1±2.5	73.5±1.5
B2	好氧发酵	23.9	76.1	35.4
B3	好氧发酵	26.8	73.2	36.9
B4	好氧发酵	24.9	75.1	65.9
B5	好氧发酵	18.9±1.3	81.1±1.3	66.1±0.2

3. 污泥稳定化处理产物特性分析

稳定化处理产物：厌氧消化出泥、好氧发酵陈化产物

➤ 有机质组成：多糖、蛋白质、腐殖质等

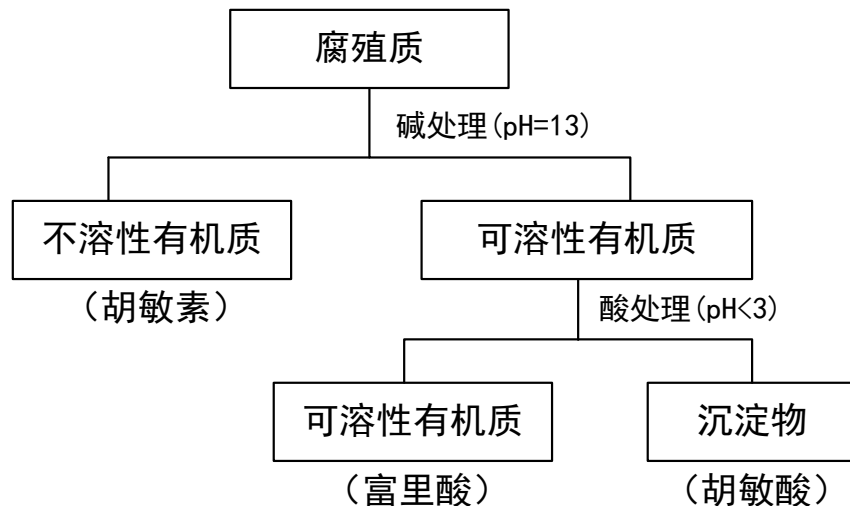
➤ 腐殖质的分类

富里酸：既溶于酸，也溶于碱

胡敏酸：溶于稀碱而不溶于稀酸

胡敏素：既不溶于酸也不溶于碱

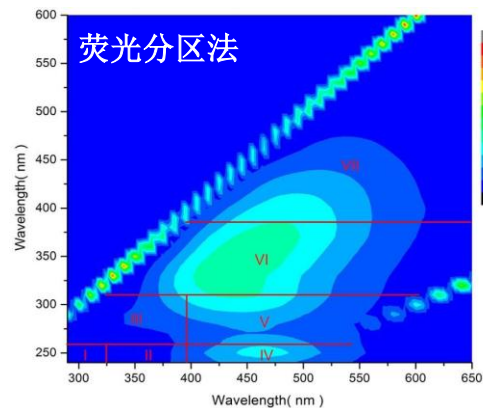
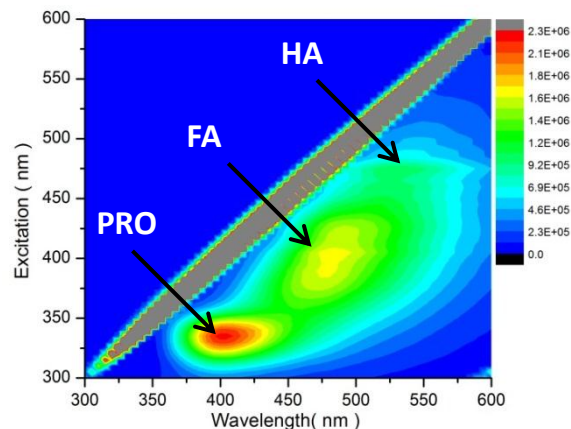
➤ 腐殖酸的分级提取：焦磷酸钠碱溶酸析法



3. 污泥稳定化处理产物特性分析

三维荧光光谱表征蛋白质和腐殖酸

- 对于荧光光谱，通过荧光区域整合法（Fluorescence Regionalization Integration, FRI）进行分析；
- 在FRI法的基础上，参考Muller等的方法，借助Origin和ImageJ软件对光谱图进行半定量分析；
- **荧光稳定化指数**（Fluorescence Stabilization Index, FSI），反映了**复杂有机物与简单有机物含量的比值**，也在一定程度上反映了物料中易生物降解组分（蛋白质类物质）的减少和复杂、稳定组分（腐殖质类物质）的增加。



4 污泥稳定化过程物质转化机理解析



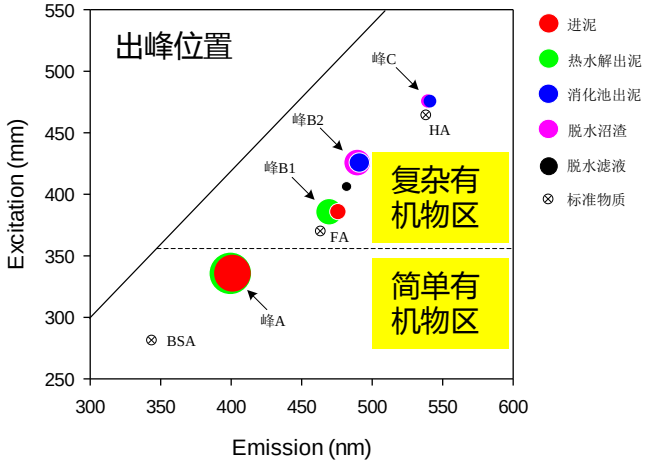
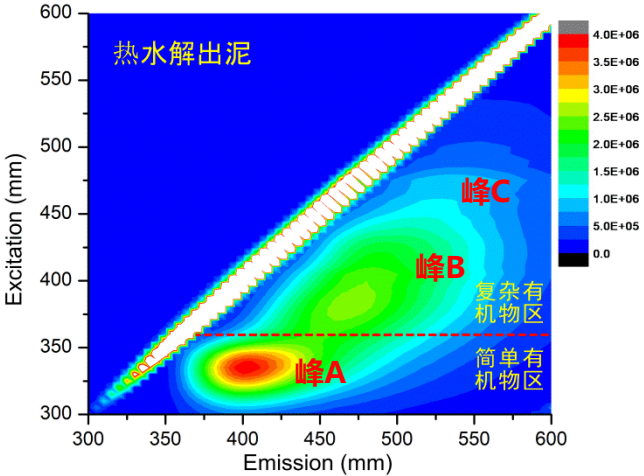
4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

厌氧消化过程有机物的转化机理

- 荧光图谱获得的信息有：
- 峰A代表具有荧光特性的类蛋白质物质；
- 峰B代表类富里酸物质和腐殖化中间产物；
- 峰C代表类胡敏酸物质
- 其中，类蛋白质物质在简单有机物区出峰

类富里酸、腐殖化中间产物和类胡敏酸在复杂有机物区出峰

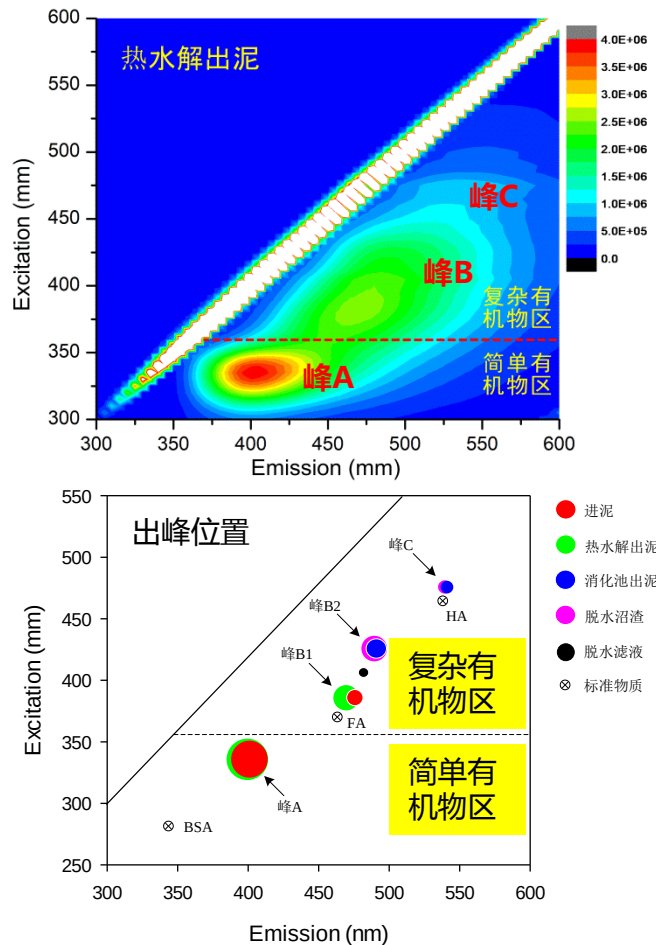
取样点	峰A		峰B		峰C	
	Ex/Em	FI	Ex/Em	FI	Ex/Em	FI
原泥	335/400	3.62E+06	385/475	1.51E+06	-	-
热水解	335/400	3.96E+06	385/470	2.52E+06	-	-
消化出泥			425/490	2.23E+06	475/540	1.47E+06
脱水沼渣			425/490	2.57E+06	475/540	1.46E+06



4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

厌氧消化过程有机物的转化机理

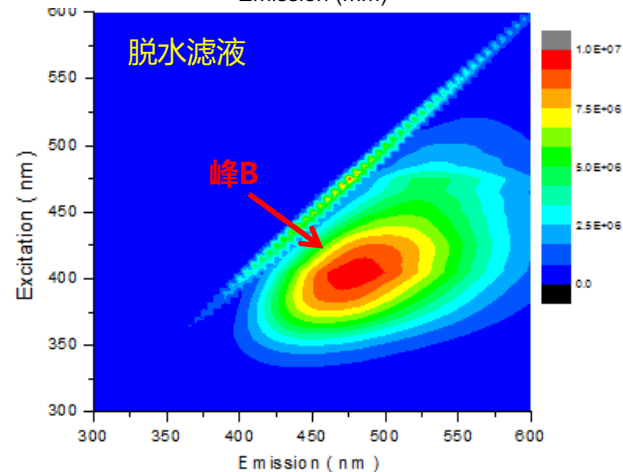
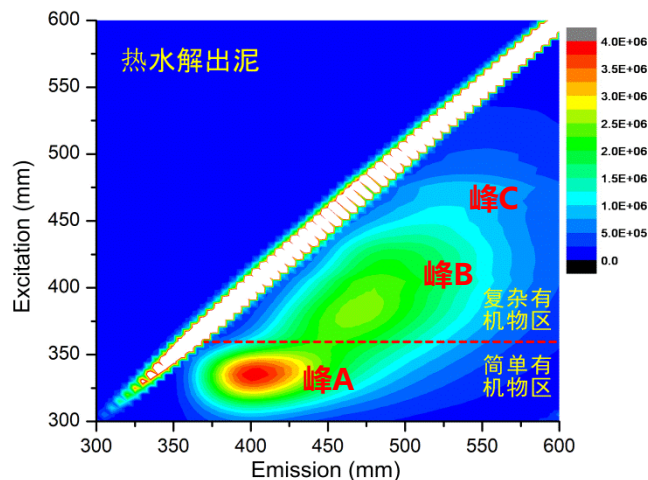
- (1) 在进泥和热水解出泥中，样品中的荧光物质为蛋白质类和富里酸类物质，热水解后富里酸荧光峰增强，说明**热水解促进了简单有机物向富里酸的转化**；与化学结果分析一致。
- (2) 在消化出泥和脱水沼渣中，荧光物质发生变化，类蛋白荧光峰消失，类富里酸荧光峰发生偏移，同时出现类胡敏酸荧光峰，说明**在厌氧消化过程，类蛋白质被降解，类富里酸物质逐渐转化、聚合成类胡敏酸物质**；



4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

厌氧消化过程有机物的转化机理

- (3) 消化出泥和脱水沼渣中仍存在一定量的腐殖化中间产物，说明腐殖化程度尚不完全；
- (4) 热水解前后，荧光稳定化指数变化不大；厌氧消化后，荧光稳定化指数显著增加 ($FSI = 7.45$)，板框脱水后，因游离的腐殖酸物质被脱水滤液带走，FSI指数降至5.36；
- (5) 在**脱水滤液中**，**荧光物质主要为腐殖化中间产物**，且在脱水过程，这些腐殖化中间产物随脱水液带走。



4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

好氧发酵过程有机物的转化机理 以B4厂为代表

- 发酵过程蛋白质减量显著，多糖减量明显但不彻底，这主要是由于辅料的加入，引入的多糖（以纤维素为主）所致；
- 经过发酵和陈化后，腐殖酸增量28.0%；从腐殖酸组分上来看，经过一次发酵、二次发酵和陈化，富里酸含量减少，胡敏酸含量增加，说明好氧发酵过程也是富里酸转化、聚合成胡敏酸的过程，且**陈化是重要的腐殖化过程**。

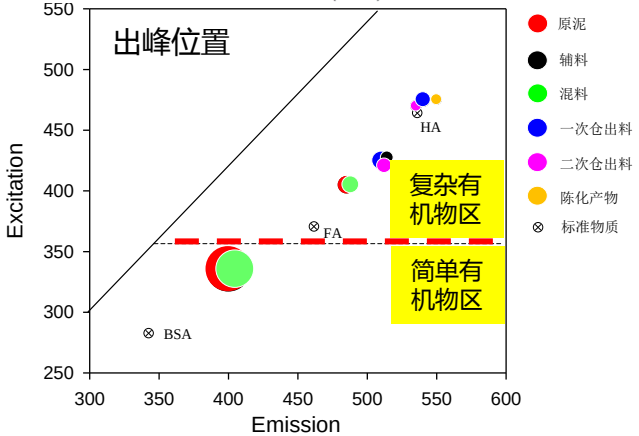
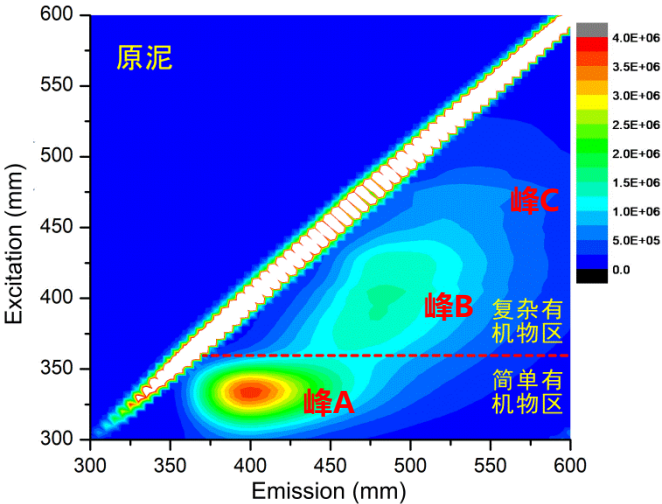
4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

好氧发酵过程有机物的转化机理

- 荧光图谱获得的信息有：
 - 峰A代表具有荧光特性的类蛋白质物质；
 - 峰B代表类富里酸物质和腐殖化中间产物；
 - 峰C代表类胡敏酸物质
 - 其中，类蛋白质物质在简单有机物区出峰

类富里酸、腐殖化中间产物和类胡敏酸在复杂有机物区出峰

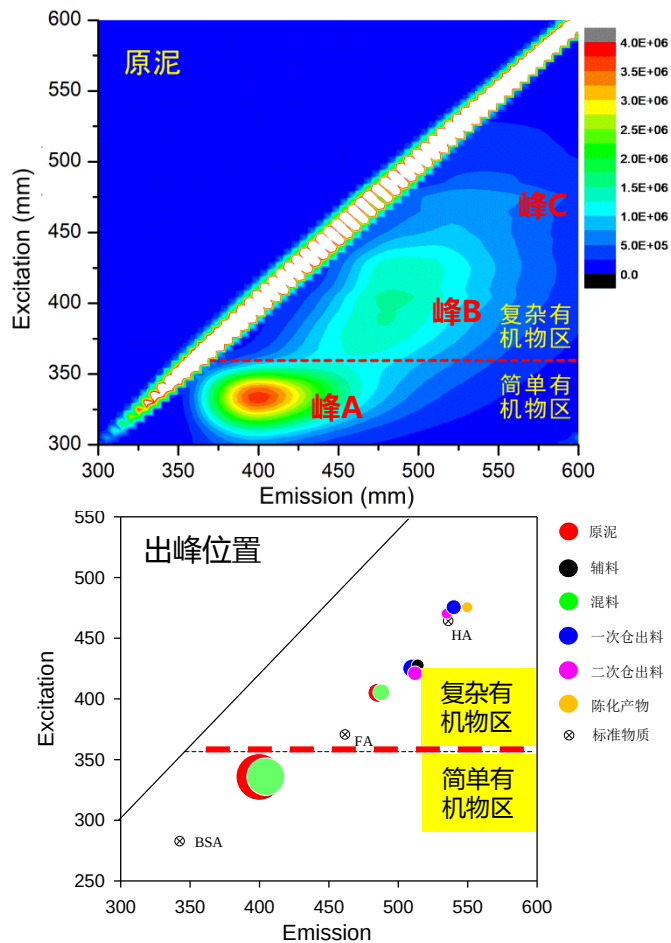
取样点	峰A		峰B		峰C	
	Ex/Em	FI	Ex/Em	FI	Ex/Em	FI
原泥	335/400	4.20E+06	405/485	1.66E+06		
辅料			425/510	1.03E+06		
混料	335/400	3.38E+06	405/485	1.47E+06		
一次仓			425/510	1.69E+06	475/540	1.42E+06
二次仓			425/510	1.30E+06	470/535	1.13E+06
陈化					475/550	1.02E+06



4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

好氧发酵过程有机物的转化机理

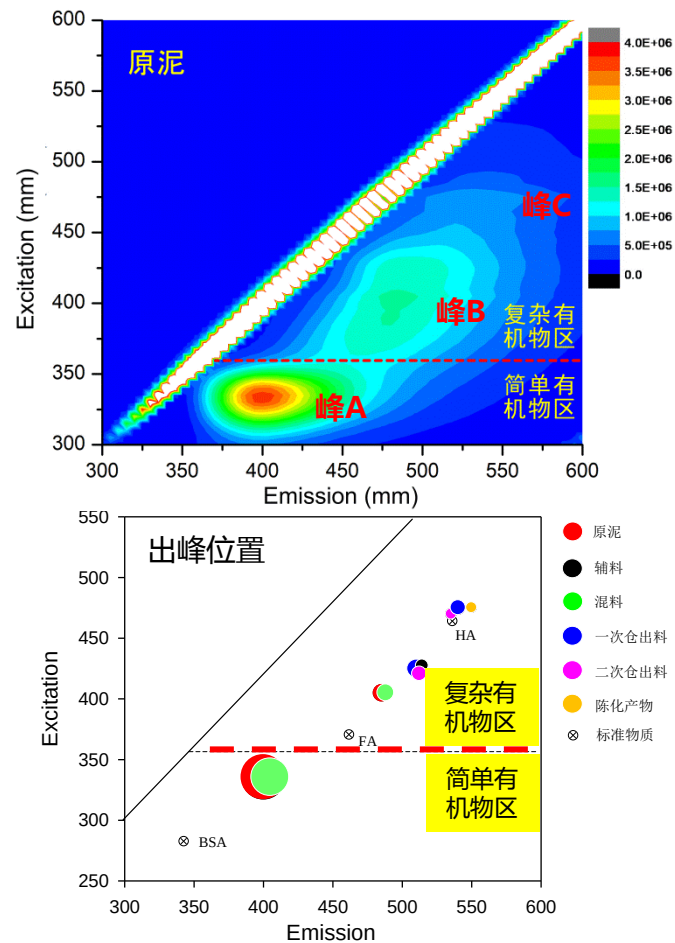
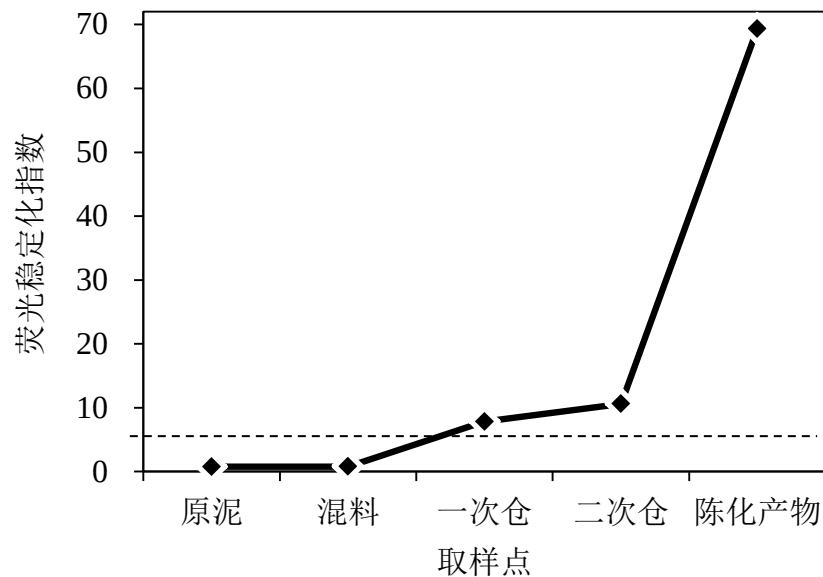
- (1) 污泥经过一次发酵后，类蛋白荧光峰消失，腐殖化中间产物的荧光峰发生偏移，说明**在一次发酵过程，类蛋白质物质被降解，并转化为腐殖化中间产物（富里酸）**；
- (2) 二次发酵后，富里酸峰减弱，胡敏酸峰增强，说明二次发酵是有机物腐殖化的过程，但产物中仍有大量中间产物，说明**在发酵时间内，腐殖化程度尚不完全**；
- (3) 在陈化过程，富里酸峰进一步减弱，胡敏酸峰显著增强，经过长时间的陈化后，只剩下类胡敏酸荧光峰，说明**陈化对腐殖化过程的充分进行非常有必要**；



4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

好氧发酵过程有机物的转化机理

- (4) 荧光稳定化指数分析显示, 经过**好氧发酵后**, **荧光稳定化指数增加**, 陈化后, FSI指数激增至69.3。

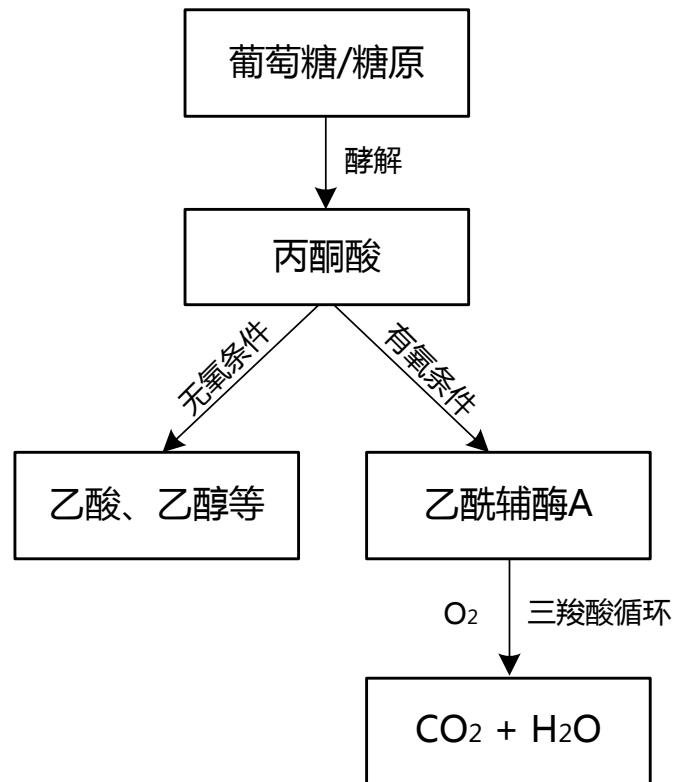


4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

污泥稳定化过程多糖、蛋白质等物质的分解原理

多糖的降解过程

- 无氧条件下：葡萄糖或糖原通过EMP（己糖二磷酸途径）、HMP（己糖磷酸途径）或ED途径（2-酮-3-脱氧-6-磷酸葡萄糖酸途径）酵解为丙酮酸，然后丙酮酸在厌氧条件下被各功能厌氧微生物经不同代谢途径形成多种短链脂肪酸代谢产物。
- 有氧条件下：丙酮酸在有氧条件下先转化为乙酰辅酶A，再进入三羧酸循环，氧化成 CO_2 和 H_2O 。

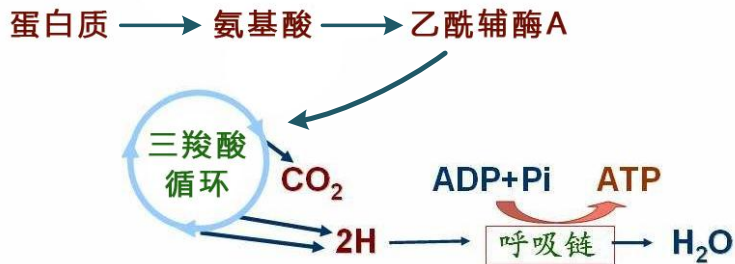
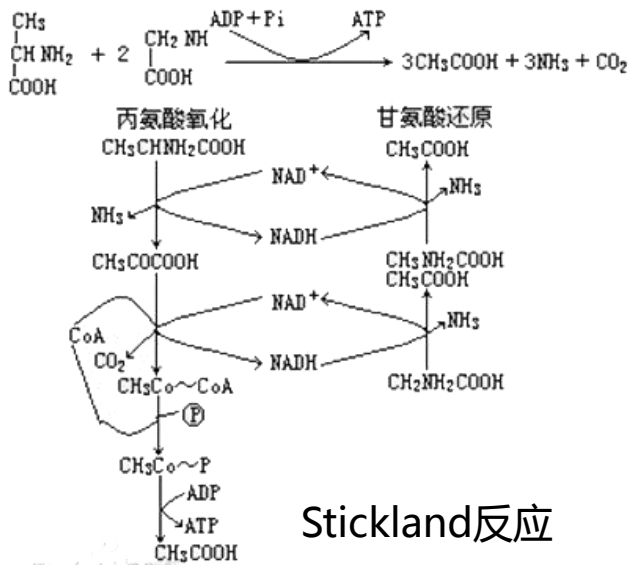


4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

污泥稳定化过程多糖、蛋白质等物质的分解原理

蛋白质的降解过程

- 无氧条件下：蛋白质水解为氨基酸，一种氨基酸作为氢的供体，进行氧化脱氨，另一种氨基酸作氢的受体，进行还原脱氨，两者偶联进行氧化还原脱氨。
- 有氧条件下：蛋白质水解为氨基酸，氨基酸脱氨基生成乙酰辅酶A，再进入三羧酸循环，氧化为 CO_2 和 H_2O 。



4. 污泥稳定化过程物质转化机理解析

污泥稳定化过程腐殖酸类物质的合成原理

➤ 用多酚合成理论解释污泥在稳定化过程中腐殖酸类物质的合成原理

细菌在一定条件下（长泥龄、高温等）发生细胞裂解，胞内多糖物质和胞外游离的有机碳化合物在氧化酶的作用下，被微生物转化为酚类，一部分酚类直接聚合成腐殖酸类物质，一部分酚类在多酚氧化酶的作用下转化成醌类和酮酸，再与氨基化合物反应，缩合成多环体系，即富里酸，最后聚合成胡敏酸和腐黑物。

污泥的稳定化处理过程不仅是简单有机物（蛋白质、多糖等）降解的过程，也是复杂、稳定的大分子有机物（富里酸、胡敏酸等）合成的过程。

5. 污泥稳定化产物出路的几点思考



5. 污泥稳定化产物出路的几点思考

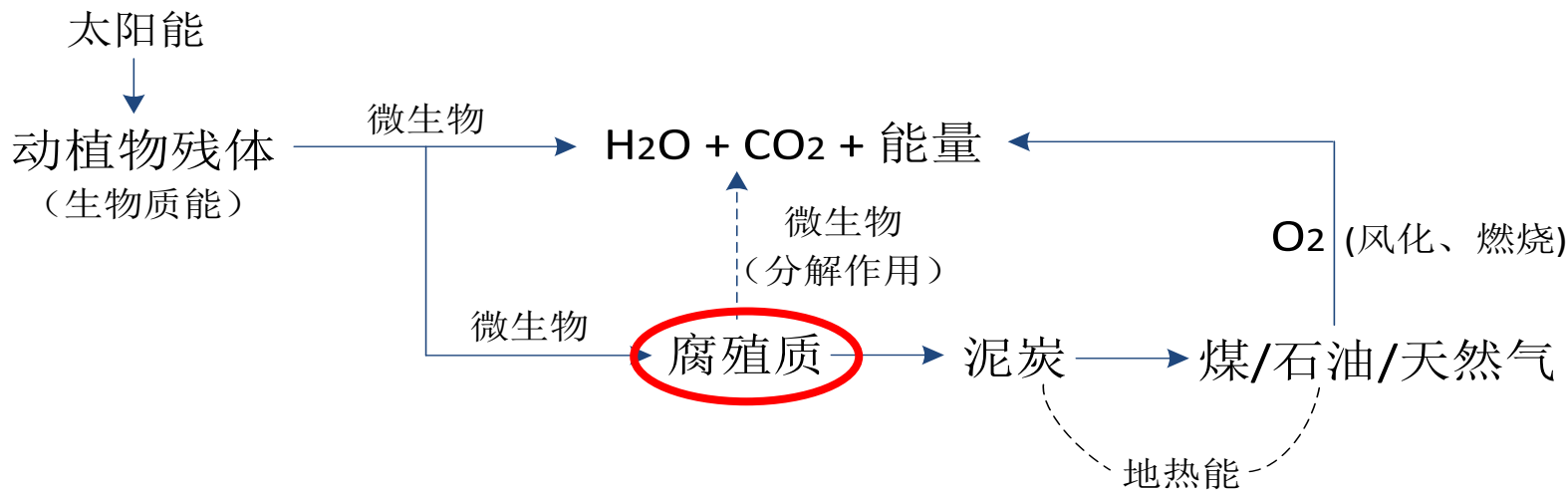
1、腐殖酸（胡敏酸、富里酸）对土壤生态的作用

- **土壤结构的稳定剂**：腐殖酸的胶体性能改善土壤的团粒结构，使土壤吸水量增大，透气性增强，孔隙度和持水量增加，有助于提高土壤的保水、保肥能力，从而改善作物的土壤环境。
- **土壤的改良剂**：腐殖酸含有较多的活性基团，盐基交换容量大，能够吸附土壤中更多的可溶性盐，同时阻碍较大数量的有害阳离子，降低土壤盐浓度和酸碱度，达到酸碱平衡，从而起到改良盐碱土壤的作用。
- **重金属的固定剂**：腐殖酸含有多种类的活性基团，与重金属离子、放射性核素以及芳香化合物等物质发生吸附、离子交换、氧化还原、络合螯合等各种物理化学反应，对转化和降解污染物，净化土壤环境起重要作用。
- **微量元素的溶解剂**：腐殖酸可以与中、微量元素发生螯合反应，生成溶解性好、可被植物吸收和利用的螯合物，从而有利于植物对其吸收和利用。
- **植物养料的仓库**：腐殖酸虽不能被植物吸收利用，但在固定、储存营养元素方面有重要作用。

5. 污泥稳定化产物出路的几点思考

2、腐殖酸在地球化学中的重要性

- 在碳循环中，腐殖酸是动植物残体回归自然生态系统的中间介质，是能量交换的载体，也是化石能源（煤、石油、天然气）形成的前驱物。
- 污泥的稳定化过程，实现了微生物残体向腐殖酸的转化，加速了腐殖酸在地球化学中的碳循环。



5. 污泥稳定化产物出路的几点思考

3、稳定化产物中的重金属含量

污泥中含有重金属是不可避免的，特别是监管部门没有真正按照第一类污染物管理要求实现车间排口的源头管理时，现在污泥中重金属含量降低只能够寄希望于地区的产业结构调整；但是**重金属含量用总量来衡量，是不科学的**；重金属有六种形态，稳定化处理过程是重金属形态转化的过程，由活跃的离子态转化为稳定的残渣态是不争的事实，特别是与胡敏酸络合的重金属；标准的不科学，就导致对事物认知的偏差。

5. 污泥稳定化产物出路的几点思考

3、稳定化产物中的重金属含量



5. 污泥稳定化产物出路的几点思考

4、稳定化产物出路的多样性

沼气、沼渣和沼液是厌氧消化的三大产物。

- 沼气的热电联产已实现产业化（1标立方米沼气可发2.3度电）；
- 沼渣富含有机质、腐殖酸、微量营养元素、多种氨基酸和酶类等，能起到改良土壤的作用，故也称之为“有机碳土”，有重要的土地利用潜力。但由于对稳定化程度判定方法的不科学、污泥土地利用标准的不合理，以及对污泥稳定化处理产物的“恐惧”，使其进入土地系统受阻。
- 沼液，富含液态腐殖酸、无机氮磷、微量营养元素等，其速效营养能力强，养分可利用率高，是多元的速效复合肥料。

5. 污泥稳定化产物出路的几点思考

4、稳定化产物出路的多样性

创新处理产物出路：产物土地利用是污泥产物资源化利用最大的载体，没有合适的利用方式，土地利用在我国就是空话，加之某些不科学、不合理、不作为的一刀切管理模式，导致产物园林绿化都举步维艰；迫不得已才有了“移动森林”、“移动草坪”、行道树的“缓释肥料棒”等产品的出现，尽管它们有不足，但是它们为产物有效用于园林绿化起到了推进作用，不要求全责备；而且将处理产物提升到产品，对做污泥处理的企业而言有了新的盈利点：要赢利，就要把产品做好，产品做好了，政府主管部门监督管理不就省事了吗！

感谢大家聆听

让我们携手把我国污泥处理处置事业做好！

唐建国，梅晓洁

上海市城市建设设计研究总院 总工程师

4月16日 河北·保定



上海市城市建设设计研究总院
SHANGHAI URBAN CONSTRUCTION DESIGN & RESEARCH INSTITUTE