

# Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics of Sewage Anaerobic Treatment in a Water-based Paint Manufacturing Plant

Jinlong Chen

Yiermu Environmental Resources Management Consulting (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai, 200080, China

## Abstract

Based on the actual operational data of the anaerobic tower of a water-based paint factory for one consecutive year, the methane ( $\text{CH}_4$ ) emissions were calculated, and the seasonal trend and influencing factors of the greenhouse gas emissions of the anaerobic tower were analyzed. The results show that: ① The ambient temperature is the main factor affecting the methane production in anaerobic system as well as the water temperature and purification efficiency. In late winter to early summer, they are mainly affected by the lowest ambient temperature, and in late summer to early winter, they are mainly affected by the highest ambient temperature. ② The sewage treatment quantity is the secondary factor affecting the methane production. ③ The effect of pH on methane production can be ignored when its fluctuation of wastewater is small. ④ The methane production is related to the sludge discharged, but no significant correlation was found between sludge volume and the ambient temperature, the purification efficiency or sewage treatment quantity of anaerobic tower.

## Keywords

paint enterprises; anaerobic treatment of sewage; greenhouse gases; emission characteristics

## 某水性涂料厂废水厌氧处理温室气体的排放特征分析

陈金龙

伊尔姆环境资源管理咨询(上海)有限公司, 中国·上海 200080

## 摘要

基于某水性涂料厂连续1年的厌氧塔的实际运行数据核算其甲烷排放量, 并分析厌氧塔的温室气体排放的季节性变化趋势及影响因素。结果表明: ①环境温度是影响厌氧系统甲烷产生量的主要因素, 同时也影响厌氧塔水温和净化效率。在冬末至初夏, 甲烷产生量、厌氧塔水温和净化效率主要受最低环境温度的影响, 夏末至初冬主要受最高环境温度的影响。②废水处理量是甲烷排放量的次要因素。③当废水pH波动较小时, 可以忽略pH对甲烷产生量的影响。④甲烷产生量与排泥量有关, 但未发现污泥量与环境温度、厌氧塔净化效率及废水处理量有显著关联。

## 关键词

涂料企业; 废水厌氧处理; 温室气体; 排放特征

## 1 引言

在2030年前碳达峰、2060年前碳中和的时代背景下, 近年来企业对温室气体的排放与控制越来越重视。就涂料行业而言, 温室气体排放的核算范围包括化石燃料燃烧、工业废水处理、外购电力和热力间接排放等环节, 其中企业可直接管控、核算燃料、电力和热力使用环节排放的温室气体, 而废水处理环节产生的温室气体排放无法直接核算排放量。

水性涂料行业需要在切换产品时清洗设备和管道, 清洗废水的COD浓度可达60000mg/L以上, 无法直接满足废

水纳管排放标准, 须经废水处理站处理后方可纳管排放。目前涂料行业普遍使用的废水处理方案为预处理+高级氧化+生化处理, 其中生化处理包括厌氧、好氧等处理环节。氧气会抑制甲烷的产生并对产甲烷菌具有毒性, 甲烷主要在厌氧处理过程中产生。

甲烷20年水平的全球变暖潜势(GWP)是二氧化碳的84倍, 100年水平是二氧化碳的28倍。甲烷对当前经历的全球变暖的贡献率约为四分之一, 仅次于二氧化碳<sup>[1]</sup>。甲烷( $\text{CH}_4$ )是废水处理过程中产生的主要温室气体, 占人为源排放量的5%左右<sup>[2]</sup>。根据世界气象组织(WMO)的观测结果, 2020年全球平均地表甲烷浓度达到 $1889 \pm 2\text{ppb}$ , 是工业化前(1750年之前)水平的262%, 且近年大气中甲烷浓度正在持续快速增加<sup>[3]</sup>。

【作者简介】陈金龙(1989-), 男, 中国江苏扬州人, 本科, 注册环评工程师, 从事化工环保研究。

对水性涂料行业而言，对废水处理过程中甲烷的排放管控，不容忽视。因此，论文根据对某涂料厂废水处理站2023年度废水处理系统中厌氧塔逐日的实际运行情况，分析其厌氧塔的甲烷排放变化特征。

## 2 研究方法

按照《大气污染物与温室气体融合排放清单编制技术指南（试行）》中的方法进行核算：

$$E = (TOW_i - EOW_i - Si) \times EF - Ri$$

式中， $E$ ——废水厌氧处理过程产生的  $CH_4$  排放量，单位：kg；

$TOW_i$ ——企业进入废水处理设施的化学需氧量总量，单位：kg；

$EOW_i$ ——企业预处理后间接排放的化学需氧量排放量，单位：kg；

$Si$ ——工业废水处理后污泥中的化学需氧量，单位：kg；

$EF$ ——废水厌氧处理的  $CH_4$  排放因子，单位：kg/kg；

$Ri$ ——企业设施回收  $CH_4$  气体量，单位：kg。

$$EF = Bo \times MCF$$

式中， $Bo$ ——最大  $CH_4$  产生能力，单位：kg/kg；

$MCF$ —— $CH_4$  修正因子，无量纲。

由计算公式可知，甲烷排放量与厌氧塔的进口 COD 浓度、排口 COD 浓度、废水处理量、污泥排放量、甲烷回收率有关。

由于企业未设置甲烷回收装置，因此  $Ri=0$ 。 $Bo$  使用《工业其他行业企业温室气体排放核算方法与报告指南（试行）》中的缺省值：0.25kg/kg； $MCF$  使用厌氧反应器的缺省值 0.8，因此  $EF$  为 0.2kg/kg。

## 3 数据分析与讨论

### 3.1 温度变化情况

2023 年度嘉定区温度变化见表 1。

2023 年年平均温度为 17.6℃。夏季平均温度最高（27.6℃），冬季平均温度最低（6.3℃），秋季平均温度（19.4℃）略高于春季平均温度（16.7℃）。

月平均温度在 5.7℃~29.2℃，最低值出现在 1 月，最高值出现在 7 月。

日最低温度在 -5℃~29℃，最低值出现在 1 月 24 日、1 月 25 日，最高值出现在 7 月 13 日、7 月 14 日。2023 年日最高温度在 -1℃~38℃，最低值出现在 12 月 21 日，最高值出现在 7 月 12 日。

### 3.2 厌氧塔内水温变化情况

该水性涂料厂每天定时测量厌氧塔内水温，日均水温变化统计结果详见图 1。

厌氧塔内年平均水温为 27.5℃。夏季厌氧塔平均水温最高（30.9℃），冬季平均水温最低（23.8℃），秋季平均水温（29.7℃）高于春季平均温度（25.5℃）。

月平均水温为 22.7℃~32.8℃，最高值出现在 8 月，最低值出现在 2 月。

厌氧塔内最高水温为 33.6℃，出现在 8 月 18 日；最低水温为 20.0℃，出现在 2 月 25 日。

在冬末至初夏（2—6 月），厌氧塔内水温主要受日最低气温影响；在夏末至初冬（8—12 月），厌氧塔内水温主要受日最高气温影响；1 月、7 月为过渡阶段。厌氧塔内水温变化趋势总体与年气温变化相关，水温变化会对厌氧塔内微生物厌氧处理效果产生影响。

表 1 2023 年度嘉定区温度变化

单位：℃

2023 年	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月
日最高温度	0~19	6~19	9~29	12~32	16~34	23~35	28~38	23~36	21~33	18~28	9~28	-1~23
日最低温度	-5~16	-1~7	1~11	5~20	9~31	17~28	24~29	19~27	18~25	10~20	2~19	-5~13
月平均温度	5.7	6.7	12.1	16.9	21.2	25.1	29.2	28.4	25.3	19.5	13.5	6.6
季平均温度	冬季 6.3			春季 16.7			夏季 27.6			秋季 19.4		冬季 6.3
年平均温度	17.6											

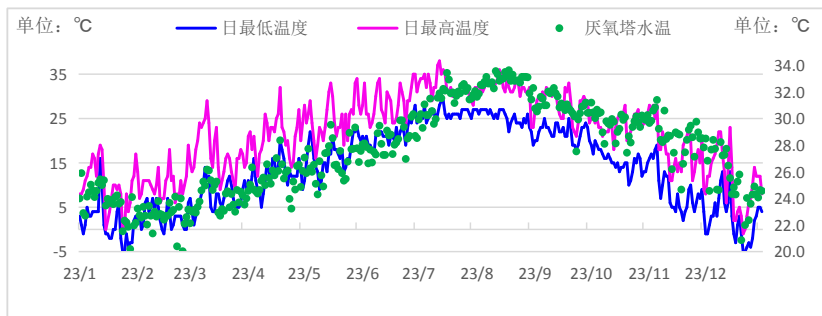


图 1 厌氧塔内水温变化情况

### 3.3 废水处理量变化情况

厌氧塔进口、排口流量每日统计，见表2。

废水处理量在冬季最少，在夏、秋季最多，与该水性涂料厂的生产负荷变化规律相符。但废水处理量的变化可能对日均、月均和季度甲烷排放量造成影响。

### 3.4 厌氧塔内废水 pH 变化情况

厌氧塔内 pH 也可能对甲烷产生量造成影响。每天定时测量厌氧塔内 pH，2023 年厌氧塔内废水 pH 统计见表3。

根据表3统计，厌氧塔中全年 pH 波动范围为 7.14~7.50，计算厌氧塔中 365 组逐日 pH 数据的变异系数：0.0005，可见 pH 的波动较小。全年厌氧塔中 pH 波动范围与参考资料中沼气发酵菌群适宜生产甲烷的 pH 区间：6.8~7.5<sup>[4]</sup> 是吻合的，厌氧塔内 pH 均处于适宜区间，因此论文忽略 pH 波动对厌氧塔甲烷排放量的影响。

### 3.5 厌氧塔进口、排口浓度变化情况

每天定时测量厌氧塔内 pH。

根据图2，2023 年厌氧塔进口 COD 日均浓度范围为 993.3~1679.3mg/L，最大值出现在 9 月 7 日，最小值出现在 1 月 10 日；进口 COD 月均浓度范围为 1114.0~1396.7mg/L，最大值出现在 9 月，最小值出现在 2 月。厌氧塔排口 COD 日均浓度范围为 358.0~949.5mg/L，最大浓度出现在 4 月 29 日，最小浓度出现在 3 月 26 日；月均浓度范围为 452.5~731.1mg/L，最大浓度出现在 4 月，最小浓度出现在 9 月。

进口 COD 日均浓度、排口 COD 日均浓度可能受到生产波动的影响，最大值、最小值出现的时间无明显规律。从月均浓度变化可见厌氧塔在 7—9 月的进口浓度高而排口浓度低，其净化效率处在全年较高水平，基于进口、排口 COD 浓度变化统计了厌氧塔的月均净化效率，详见表4。

表 2 厌氧塔废水处理量变化情况

2023 年	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	单位
月处理量	521	384	530	588	617	626	661	736	717	817	870	627	m <sup>3</sup>
季处理量	冬季 1531		春季 1734			夏季 2023			秋季 2403		冬季 1531		m <sup>3</sup>
年处理量	1143.35												m <sup>3</sup>

表 3 厌氧塔废水 pH 变化情况

2023 年	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	单位
月 pH 最大值	7.35	7.39	7.36	7.42	7.40	7.49	7.31	7.50	7.40	7.37	7.32	7.40	无量纲
月 pH 最小值	7.14	7.17	7.16	7.14	7.21	7.20	7.15	7.22	7.16	7.17	7.17	7.19	
季度 pH 区间	冬季 7.14~7.40		春季 7.16~7.42			夏季 7.15~7.50			秋季 7.16~7.40		冬季 7.14~7.40		
年度 pH 区间	7.14~7.50												

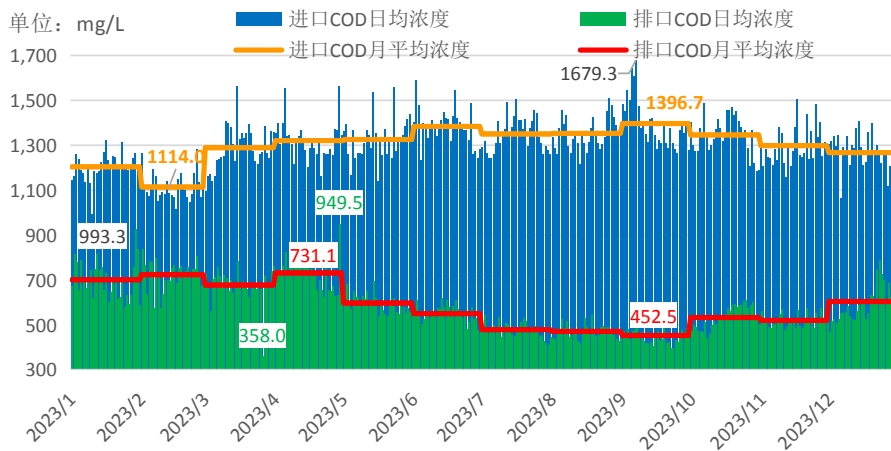


图 2 厌氧塔进口、排口 COD 浓度变化统计

表4 厌氧塔月均净化效率变化情况

2023年	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	单位
月均净化效率	41.8	35.1	47.5	44.6	55.0	60.3	64.6	65.2	67.6	60.4	60.0	52.3	%
季均净化效率	冬季 43.1		春季 49.0			夏季 63.4			秋季 62.7		冬季 43.1		%

厌氧塔的月均 COD 的净化效率在 9 月为全年最高水平 (67.6%)，6 月至 11 月平均净化效率稳定在 60% 以上；5 月、12 月平均净化效率稳定在 50% 以上；1 月、3 月、4 月平均净化效率稳定在 40% 以上；2 月净化效率为全年最低水平 (35.1%)。

从厌氧塔整体净化效率变化可见，其与厌氧塔内水温有直接关联，受到日最高、最低温度变化影响，与处理水量关联不明显。

### 3.6 厌氧塔排泥量变化情况

由于厌氧塔排泥仅在工作日进行，无法统计逐日的排泥量，因此统计月度、季度及年度排泥量。根据排泥量和参考的城镇污水处理污泥中的化学需氧量含量 (0.1kg/kg<sup>[5]</sup>)，计算厌氧塔排泥中的化学需氧量，计算结果详见表 5。

排泥量理论上与处理废水水量及厌氧塔净化效率有关，但在实际统计数据中未发现其与厌氧塔月均、季均净化效率有明显关联的变化规律；排泥量与厌氧塔月度废水处理量亦无明显关联的变化规律，与季度废水处理量变化规律相似。综合分析，厌氧塔排泥量与环境温度、厌氧塔内水温、厌氧塔净化效率及废水处理量显著的变化规律。

### 3.7 厌氧塔甲烷排放量变化情况

根据厌氧塔废水处理量、进口 COD 浓度、排口 COD 浓度、污泥中化学需氧量核算甲烷月度、季度和年排放量，详见表 6。

2023 年该水性涂料厂甲烷排放量合计 1109.5kg；季平均排放量为 277.4kg，秋季排放量最高，冬季排放量最低；月平均排放量为 92.5kg/月，11 月排放量最高，2 月排放量最低。

可见季度甲烷排放量变化趋势总体与环境温度、厌氧塔水温变化趋势吻合。月度甲烷排放量变化趋势与温度计厌氧塔水温变化趋势不完全一致，主要是受到生产负荷变化和清洗水量变化的影响。

### 3.8 单位水量甲烷排放系数变化情况

为排除该水性涂料厂生产负荷和清洗废水量波动对厌氧塔甲烷产生量的影响，根据废水处理量核算单位水量的甲烷排放系数，详见表 7。

甲烷月均排放系数的最低值出现在 2 月，最高值出现在 9 月。夏季、秋季平均排放系数高于年平均排放系数，冬季平均排放系数为全年最低，与甲烷月均、季均排放系数的增减趋势与季度的气温变化、厌氧塔水温变化趋势总体吻合。

表5 污泥中化学需氧量统计

2023年	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	单位
月度污泥中的化学需氧量	10.3	10.7	15.1	13.5	13.5	12.0	14.4	14.0	15.3	18.2	16.1	16.2	kg
季度污泥中的化学需氧量	冬季 37.2		春季 42.1			夏季 40.3			秋季 49.6		冬季 37.2		kg
年度污泥中的化学需氧量	169.2												kg

表6 厌氧塔甲烷排放量变化情况

2023年	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	单位
月排放量	50.4	27.6	61.9	66.8	87.2	101.8	112.3	127.1	131.0	129.5	132.3	81.6	千克/月
季排放量	冬季 159.6		春季 215.9			夏季 341.2			秋季 392.8		冬季 159.6		千克/季
年排放量	1109.5												千克/年

表7 单位水量甲烷排放系数变化情况

2023年	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	单位
月平均排放系数	0.0966	0.0718	0.1167	0.1137	0.1414	0.1626	0.1700	0.1726	0.1827	0.1585	0.1520	0.1302	千克/m <sup>3</sup>
季平均排放系数	冬季 0.0996		春季 0.1239			夏季 0.1684			秋季 0.1644		冬季 0.0996		千克/m <sup>3</sup>
年平均排放系数	0.1391												千克/m <sup>3</sup>

## 4 结论

甲烷产生量与环境温度及废水处理设施内水温、污泥排放量、废水处理水量有关:①环境温度是影响厌氧系统甲烷产生量的主要因素。厌氧塔水温在冬末至初夏(2月—6月)厌氧塔水温主要受环境最低温度影响,在夏末至初冬(8月—12月)厌氧塔水温主要受环境最高温度影响,整体随环境温度升降而对应升降。厌氧塔水温的升降变化,进而会影响厌氧塔的净化效率及甲烷产生量,其变化规律与厌氧塔内水温升降变化正相关。②废水处理量是甲烷排放量的次要因素。折算至单位水量甲烷排放系数后,发现排放系数月均、季均排放系数的增减趋势与季度的气温变化、厌氧塔水温变化趋势总体吻合。但实际甲烷产生量会受到废水处理量波动的影响。③pH波动较小时,对甲烷产生量的影响可忽略。④甲烷产生量与排泥量有关,但排泥量与环境温度、厌氧塔净化效率及废水处理量未发现有明显关联的变化规律。

综上,环境温度是厌氧系统甲烷产生量的主要影响因素,废水处理量为次要影响因素。若不考虑厌氧处理水量波动带来的影响,厌氧塔在夏季的甲烷排放量应为最高,占全年排放量

的30.1%;秋季占全年排放量的29.9%;春季占全年排放量的22.7%;冬季甲烷排放量最低,占全年排放量的17.3%。

考虑到碳达峰、碳中和对温室气体的管控要求,废水厌氧处理环节在达到一定规模后,应考虑收集回收甲烷或直接焚烧处理,以最大程度的环温室气体排放量,减缓对全球变暖的影响。

## 参考文献

- [1] 《综合报告:气候变化2014》联合国政府间气候变化专门委员会,2014.11.2,<https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>.
- [2] CAKIR F Y, STENSTROM M K. Greenhouse gas production: a comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology[J]. *Water Research*,2005,39(17):4197-4203.
- [3] 《2030年全球甲烷评估:基准线报告》,2022.11.4,<https://www.unep.org/resources/report/global-methane-assessment-2030-baseline-report>.
- [4] 裴占江,王大慰,张楠,等.温度对产甲烷菌群发酵性能的影响[J]. *黑龙江农业科学*,2009(5):128-129.
- [5] 郭盛杰,黄海伟,董欣,等.中国城镇污水处理行业温室气体排放核算及其时空特征分析[J]. *给水排水*,2019,45(4):56-62.