

文章编号: 1006-6780(1999)06-0035-04

# 水解酸化工艺及其应用研究

沈耀良, 王宝贞

(哈尔滨建筑大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 对水解酸化工艺的特性、与混合厌氧和两相厌氧工艺的区别及其在改善废水可生化性的功效等进行了分析比较。利用厌氧折流板反应器 (ABR) 对垃圾填埋场渗滤液与城市混合废水的研究表明, 该工艺可有效地提高废水的 BOD<sub>5</sub>/COD, 明显地提高可生化性的作用, 促进废水的进一步好氧生物处理。

**关键词:** 水解酸化; 特性分析; 厌氧折流板反应器; 生物处理

中图分类号: TU911.2

文献标识码: A

## Hydrolysis-acidogenesis process and its application and study

SHEN Yao-liang, WANG Bao-zhen

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin University of Civil Engineering & Architecture, Harbin 150090, China)

**Abstract:** An analysis of the characteristics of hydrolysis-acidogenesis process, its function in improving the biological treatability of wastewater comparing to anaerobic and two-phase anaerobic processes were made in this paper. The study on the treatment of mixed wastewater of landfill leachate and municipal sewage by hydrolysis-acidogenesis process using Anaerobic Baffled Reactor (ABR) was carried out. The results showed that this process effectively increased the BOD<sub>5</sub>/COD ratio, which facilitates the further aerobic treatment of the wastewater.

**Key words:** hydrolysis-acidogenesis; characteristics analysis; anaerobic baffled reactor (ABR); biological treatment

在废水处理中, 厌氧水解酸化的主要作用是改进废水的可生化性 (即提高 BOD<sub>5</sub>/COD), 为废水的有效处理创造良好的条件。国内外已不乏此方面的研究报道<sup>[1~3]</sup>。对含有较多的难生物降解物质的废水 (如垃圾填埋场渗滤液) 而言, 为保证合并处理的效果及正常运行, 应用水解酸化-好氧生物处理工艺是有益和必要的。

### 1 水解酸化工艺的特点

水解酸化工艺与单独的厌氧或好氧工艺相比, 具有以下特点:

1. 由于在厌氧阶段可大幅度地去除废水中悬浮物或有机物, 其后续好氧处理工艺的污泥量可得到有效地减少, 从而设备容积也可缩小。有报道, 在实践中, 厌氧-好氧工艺的总容积不到单独好氧工艺的一半<sup>[4]</sup>;
2. 厌氧工艺的产泥量远低于好氧工艺 (仅为好氧工艺的 1/10~1/6), 并已高度矿化, 易于处理。同时其后续的好氧处理所产生的剩余污泥必要时可回流至厌氧段, 以增加厌氧段的污泥浓度同时减少污泥的处理量;
3. 厌氧工艺可对进水负荷的变化起缓冲作用, 从而为好氧处理创造较为稳定的进水条件;
4. 厌氧处理运行费用低, 且其对废水中有机物的去除亦可节省好氧段的需氧量, 从而节省整体

收稿日期: 1998-12-07

作者简介: 沈耀良 (1961-), 男, 哈尔滨建筑大学博士后。

工艺的运行费用;

5. 重要的是当将厌氧控制在水解酸化阶段时,可为好氧工艺提供优良的进水水质(即提高废水的可生化性)条件,提高好氧处理的效能,同时可利用产酸菌种类多、生长快及对环境条件适应性强的特点,以利于运行条件的控制和缩小处理设施的容积。

## 2 与厌氧—好氧工艺及两相厌氧处理的比较

根据有机物在厌氧处理中所要求达到的分解程度,可将其分为两种类型,即酸发酵(水解酸化)和甲烷发酵。前者以有机酸为主要发酵产物,而后者则以甲烷为主要发酵产物。酸发酵是一种不彻底的有机物厌氧转化过程,其作用在于使复杂的不溶性高分子有机物经过水解和产酸,转化为溶解性的简单低分子有机物,为后续厌氧处理中产乙酸产氢和产甲烷微生物或好氧处理准备易于氧化分解的有机底物(即提高废水的  $BOD_5/COD$ , 改善废水的可生化性)。因而,它常作为生物预处理工序或厌氧—好氧联合生化处理工艺中的前处理工序。

厌氧—好氧工艺是中、高浓度有机废水处理的适宜工艺。这是因为:

1. 厌氧法多适用于高浓度有机废水的处理,能有效地降解好氧法不能去除的有机物,具有抗冲击负荷能力强的优点,但其出水综合的指标往往不能达到处理要求;

2. 厌氧法能耗低和运行费便宜,尤其在高浓度有机废水时,厌氧法要比好氧法经济得多;

3. 好氧法则多适用于中低浓度有机废水的处理,对于高浓度且水质、水量不稳定的废水的耐冲击负荷能力不如厌氧法,尤其当进水中含有高分子复杂有机物时,其处理效果往往受到严重的影响。厌氧—好氧联合处理工艺可大大改善水质及运行的稳定性,但由于厌氧段实现了甲烷过程,因而对运行条件和操作要求较为严格,同时因原水中大量易于降解的有机物质在厌氧处理中被甲烷化后,剩余的有机物主要为难生物降解和厌氧消化的剩余产物,因而尽管其后续的好氧处理进水负荷得到大大降低,但处理效率仍较低。此外,该工艺须考虑复杂的气体回收利用设施,从而增加基建费用。而水解酸化工艺则将厌氧处理控制在产酸阶段,不仅降低了对环境条件(如温度、 $pH$ 、 $DO$ 等)的要求,使厌氧段所需容积缩小,同时也可不考虑气体的利用系统,从而节省基建费用。由于厌氧段控制在水解酸化阶段,经水解后原水中易降解物质的减少较少,而原来难以降解的大分子物质则被转化为易生物降解的物质,从而使废水的可生化性及降解速率得到较大幅度的提高。因此,其后续好氧处理可在较短的 HRT 下达到较高的处理率。两相厌氧消化工艺即是将厌氧消化中的产酸相和产甲烷相分开,以便获得各自最优的运行工况。与水解酸化过程相比,其产酸段对产物的要求是不同的(以乙酸为其产物)。

水解酸化、混合厌氧和两相厌氧由于各自的作用不同、对产物要求及处理程度的不同,对各自的运行和操作要求也不同:

1.  $E_h$  不同。在混合厌氧消化系统中,由于承担水解和酸化功能的微生物与产甲烷菌共处于一个反应器中,整个反应器的氧化还原电位  $E_h$  须严格控制在  $-300mV$  以下以满足甲烷菌的要求,因而其水解酸化菌也是在此  $E_h$  值下工作的。两相厌氧消化系统则将产酸相的  $E_h$  控制在  $-100 \sim -300mV$  之间。对水解酸化—好氧工艺而言,只要将  $E_h$  控制在  $+50mV$  下即可发生有效的水解酸化作用;

2.  $pH$  要求不同。混合厌氧处理系统中,由于控制处理效能的步骤是产甲烷,因而其  $pH$  通常控制在甲烷菌生长的最佳范围( $6.8 \sim 7.2$ )以内。两相工艺中则为控制其产物的形态而将  $pH$  严格控制在  $6.0 \sim 6.5$  之间,  $pH$  的变化将引起产物的变化而造成对产甲烷相的抑制。对水解酸化工艺而言,由于其后续处理为好氧工艺,因而对  $pH$  的要求并不十分严格,且由于水解酸化菌对  $pH$  的适应性较强,因而其适宜  $pH$  范围较宽(适宜值为  $3.5 \sim 10$ , 最优值为  $5.5 \sim 6.5$ );

3. 温度( $T$ )的不同。对于混合厌氧系统和两个系统而言,对温度的要求均严格,要么控制在中温( $30 \sim 35^\circ C$ ),要么控制在高温( $50 \sim 55^\circ C$ )。而水解酸化工艺则对温度无特殊要求,在常温下仍可获得满意的效果。研究表明,当温度在  $10 \sim 20^\circ C$  之间变化时,水解酸化反应速率变化不大,说明水解酸化微生物对低温变化的适应能力较强<sup>[5]</sup>;

4. 参与微生物种群及产物的不同。混合厌氧工艺中,由于严格控制在厌氧条件下运行,其优势微生物种群为专性厌氧菌,因而完成水解作用的微生物以厌氧菌为主。两相工艺中则因所控制的 Eh 值的不同而以不同菌群存在。如 Eh 较低时,以专性厌氧菌为主,而 Eh 值较高时则以兼性菌为主。水解酸化工艺通常可在兼性条件下运行,因而其微生物菌群多以厌氧和兼性菌的混合菌群,有时也以兼性菌为主。微生物种群的差异导致不同工艺的产物也不同。表 1 列出了不同工艺的运行工况要求。

表 1 不同厌氧工艺运行工况的比较

项目	工 艺		
	水解酸化	两相消化中的产酸段	混合厌氧消化
Eh(mV)	< +50	-100 ~ -300	< -300
pH	5.5 ~ 6.5	6.0 ~ 6.5	6.8 ~ 7.2
温度	不控制	控制	控制
优势微生物	兼性菌及部分厌氧菌	厌氧菌及兼性菌	厌氧菌
终产物	水溶性易降解有机物	乙酸及少量低碳酸	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>

### 3 水解酸化对提高废水可生化性的功效

水解酸化过程中,进出水中的 COD 和 BOD<sub>5</sub> 浓度的变化可能有以下三种情况:

1. 降低,但最大不超过 20%~30%;
2. 与原水持平(如以葡萄糖为水解酸化底物时即出现此情形);
3. 略有升高(高分子复杂有机物的水解酸化时)。

但基于实际废水中基质的复杂性、参与水解酸化过程的微生物的多样性及环境条件的多变性,上述三种情形亦可能同时兼而有之。

对含有较多难降解的高分子复杂有机物的废水而言,借助于水解酸化工艺可提高废水的可生化性,即提高废水 BOD<sub>5</sub>/COD 比。水解酸化对高分子复杂有机物的分解是通过微生物的开环酶的作用破坏多环化合物的环而实现的。环的开裂是多环物质水解过程中的速率控制步骤<sup>[6,7]</sup>。

厌氧微生物对环的开裂有两个途径:

1. 还原性代谢途径,即通过苯环加氢还原使环裂解(见图 1);

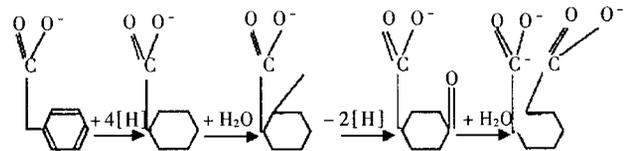


图 1 苯甲酸的还原开环途径

2. 非还原性代谢,即通过苯环加水而羟

基化。另有研究表明,对于纤维和脂类物质而言,其厌氧水解还可通过 $\beta$ -氧化途径完成<sup>[8,9]</sup>。Kluge 等人报道<sup>[10]</sup>,还原性芳香环的裂解需脱羧酶、还原酶和裂解酶的参与。而 Voger 等人则报道了多种参与厌氧芳烃裂解的酶体系,表明厌氧微生物体内具有易于诱导较为多样化的开环酶体系,这便为杂环烃及芳香烃等复杂有机物的厌氧水解和酸化提供了物质条件和客观保证,使它们易于被裂解而利于有效的生物处理<sup>[6]</sup>。

有关这方面的研究,国内外已时有报道。有研究报道,通过厌氧水解酸化后,萘的可生化性由 0.312 提高至 0.512,喹啉、吲哚、联苯和三联苯、吡啶等的可生化性均得到明显的改善<sup>[11]</sup>。余宗莲等人采用厌氧-好氧序列间歇式反应器对生物制药废水处理的研究表明,该废水经厌氧处理后,不溶性有机物被厌氧菌吸附、水解和酸化,转化为可溶性易生物降解有机物,其中有部分转化为甲烷等沼气,一部分保留在水中,从而提高出水的 BOD<sub>5</sub>/COD 比。其进水的 BOD<sub>5</sub>/COD 比为 0.338~0.386 之间,出水 BOD<sub>5</sub>/COD 比则提高到 0.601~0.622 效果明显<sup>[2]</sup>。Kupferle 等人对渗滤液与城市污水的混合废水( $V_{SH}:V_{CH}=0.5:9.5$ )的厌氧预处理研究亦表明,厌氧处理对不溶性 COD 的去除率较高(56%)而 BOD<sub>5</sub> 的去除率较低,不仅提高了出水的可生化性,而且可减少后续好氧处理系统中污泥量、需氧量,从而利于整个系统的稳定、有效和低耗运行<sup>[12]</sup>。

### 4 水解酸化工艺处理渗滤液的研究及分析

垃圾填埋场渗滤液是一种高浓度的复杂有毒有害废水,必须加以及时的处理,以防治对水环境的

污染、促进垃圾卫生填埋技术的推广应用。考虑到“中老年”的填埋场渗滤液中含有较多的难生物降解有机物及多种有害物质(如蒽、1-甲基萘、二苯并噻吩、苯乙酸乙酯、环己烷羧酸、苯丙酸、芬、对甲酚、茚烯等杂环和多环化合物等),笔者采用新型高效的 ABR 反应器对渗滤液与城市污水的混合废水的合并处理进行了水解酸化研究。研究表明,通过水解及酸化作用提高混合废水的可生化性。图 2 所示为运行期间 ABR 反应器进、出水  $BOD_5/COD$  的变化。由图可见,经 ABR 处理后,混合废水的  $BOD_5/COD$  比得到了明显的提高,当进水  $BOD_5/COD$  比较低时效果更为显著。如进水的  $BOD_5/COD$  比为 0.665 时,出水为 0.68,而进水  $BOD_5/COD$  比为 0.2~0.3 时,出水可提高至 0.4~0.6。这无疑可促进废水在好氧处理中的氧化降解效果。研究还表明,反应器的 HRT 在 13~26h 内,水解酸化作用随停留时间的延长而加强(图 3),不同条件下的实际水解酸化作用始终保持在较高的水平。

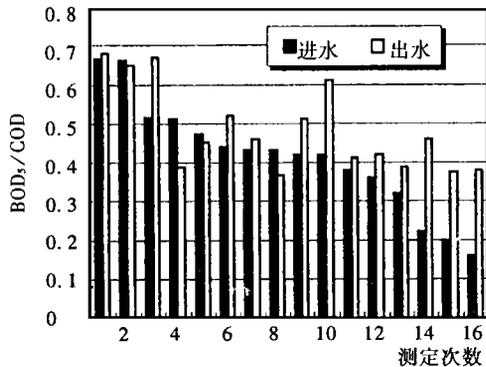


图 2 ABR 进出水  $BOD_5/COD$  的变化

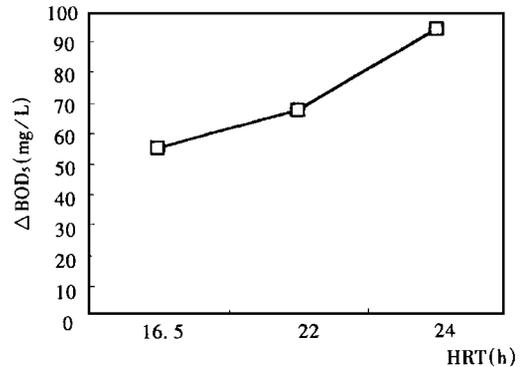


图 3 HRT 与水解酸化程度的关系

## 5 结语

水解酸化工艺在处理含有高分子复杂有机物的废水中对提高其可生化性作用明显,并具有一系列的优点。通过水解酸化工艺的处理,废水中的多种复杂有机物可得到有效的降解,其  $BOD_5/COD$  明显提高,可为废水的进一步好氧处理创造良好的条件。笔者采用 ABR 反应器作为水解酸化工艺对垃圾填埋场渗滤液与城市污水的混合废水的研究充分表明了这一点。由此可见,该工艺有着良好的应用前景,有必要作深入的研究。

## 参 考 文 献:

- [1] Ince O.. Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater[J], Water Res., 1998 (9): 2707-2713.
- [2] 余宗莲. 厌氧-好氧序列间歇式反应器处理生物制药废水的研究[J]. 环境科学研究 1998 (1): 49-52.
- [3] 陶有胜. 水解酸化-生物接触氧化工艺处理啤酒废水工程实例[J]. 环境工程, 1998 (4): 20-22.
- [4] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [5] 张希衡. 废水厌氧生物处理工程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [6] Vogel T. M. et al.. Incorporation of oxygen from water into toluene and beniene during anaerobic fermentative transformation[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1986 (2): 200-202.
- [7] Kuhn E. P.. Microbial transforamtion of sudstituted benenes during infiltration of river water to ground water[J]. Environ. Sci. Technol., 1985 (6): 961-968.
- [8] Rinzema A. et al.. Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion[J]. Water Environ. Res., 1994 (1): 40-49.
- [9] 沈耀良. 污水中潜纤维素厌氧水解的机理及动力学模型[J]. 苏州城建环保学院学报 1992 (2): 8-14.
- [10] Kluge C. et al.. Anaerobic metablism of resorcyclic acid and resorcinol in a fermentation and in a denitrifying bacterium[J]. Arch. Microbiol., 1990 (1): 68-74.
- [11] 姚君. 焦化废水中有机污染物经厌氧酸化后对好氧生物降解性能的影响[J]. 中国环境科学, 1998 (3): 276-279.
- [12] Kupferle M. J. et al.. Anaerobic pretreatment of hazardous waste leachates in public owned treatment works[J]. Water Environ. Res., 1995 (6): 910-920.