两相厌氧处理湿式氧化后剩余污泥的研究

杨晓奕　蒋展鹏

（清华大学环境科学与工程系，北京　100084）

摘要　针对工业废水剩余污泥可生化性差、处理费用高等问题，以石油化工废水剩余污泥为研究对象，进行了湿式氧化后两相厌氧处理的研究。即剩余污泥经温和的湿式氧化预处理后，有机物从微生物体内释放出来并转移到液相，上清液采用两相厌氧处理。系统研究了两相厌氧中 COD_{Cr}、产气量、BOD_5、N、SO_4^{2-} 的变化，以及水力停留时间对处理效率的影响，对影响两相厌氧的主要因素进行了分析。

关键词　石油化工废水　剩余污泥　湿式氧化　两相厌氧

Study on two-phase anaerobic treatment of waste activated sludge after wet air oxidation treatment

Yang Xiao-yi, Jiang Zhan-peng

(*Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Composed wet air oxidation (WAO) and two-phases anaerobic digestion process was studied to treat waste activated sludge (WAS) producing from petrochemical wastewater treatment plant, which was poor biodegradable and expensive to dispose. A majority of organic compounds from waste activated sludge were released out into liquid after WAO pretreatment, which could be feasible treated by two-phase anaerobic digestion. The change of COD_{Cr}, biogas production, BOD_5, N, SO_4^{2-} and hydraulic retention time were considered in two-phase anaerobic process.

Keywords: Petrochemical wastewater; Waste activated sludge; Wet air oxidation; Two-phases anaerobic Treatment

2001 年我国废水总排放量为 428.4 亿 m^3，产生约 1 800 万 t 的干污泥，现正以每年 7% 左右的速度增长，其中约 70% 属工业废水污泥，其余为城市污水污泥。本研究以石油化工剩余污泥为研究对象，提出了石油化工剩余污泥湿式氧化后两相厌氧处理的工艺流程，使污泥的处理既可以无害化、稳定化，又可以减量化。

传统的剩余污泥湿式氧化(WAO)技术[1~3]，由于工艺条件(高温、高压)苛刻，设备投资和运行费用较高，操作复杂，限制了在工业中的应用。湿式氧化用于污泥消化的预处理[4]，要选择一个比较温和的条件(中温、中压)，目的是使微生物的细胞壁破裂，有机物从微生物体内释放出来并转入到液相，蛋白质、脂肪等难生物降解大分子有机物分解成小分子物质，生物可降解性得到明显提高。

剩余污泥湿式氧化后上清液采用厌氧处理可回收甲烷。由于废水中溶解氧、氧化还原电位较高，甲烷菌是绝对的厌氧菌，要求氧化还原电位低于 -300 mV[5]，为此采用两相厌氧消化工艺。上清液首先进入酸化反应器，发酵细菌、酸化菌是兼性菌，对溶解氧、氧化还原电位都有较强的忍受能力，并且可通过硫化细菌的作用消耗溶解氧、降低氧化还原电位，然后使可生化性得到进一步改善的废水进入产甲烷反应器中，在其中得到良好的甲烷化，厌氧消化效率得到大大提高。

1　试验部分

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.1 试验流程

剩余污泥湿式氧化处理后，气固液分离，上清液进入两相厌氧系统（见图 1）。产酸反应器（A－UASB）和产甲烷反应器（M－UASB）均为 UASB 型，体积比 1∶1.3，反应温度均为 35 ℃。

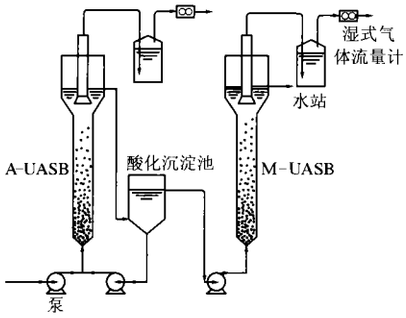

图 1 两相厌氧试验流程

试验启动过程以葡萄糖和乙酸钠（1∶4）配水为主，随着试验的进展，配水将逐步被 WAO 上清液所代替。根据微生物的需求，按 COD_{Cr}∶N∶P＝200∶5∶1 用磷酸二氢钠补充磷。并投加微量元素 Ni、Co、Mo 浓度分别为 0.1 mg/L，0.05 mg/L，0.05 mg/L。

1.2 试验污泥和接种污泥

试验用化工剩余污泥是污水处理厂采用纯氧曝气在处理烯烃、塑料、氯碱等生产废水过程中产生的剩余污泥，化工剩余污泥经湿式氧化（温度 200 ℃，压力 2～3 MPa，反应时间 60 min）预处理的上清液为两相厌氧生化试验用水，水质情况见表 1。

化工剩余污泥经 24 h 重力浓缩后放入两密闭容器内。一个只加入葡萄糖，用于接种产酸反应器；另一个加入葡萄糖和乙酸钠（1∶4），用于接种产甲烷反应器。30 d 后将其分别接种于产酸反应器和产甲烷反应器。接种污泥基本性状及接种情况见表 2。

表 1 化工污泥及其湿式氧化上清液的性质

成分	原污泥	WAO 上清液
pH	6.5～7.5	6～6.8
COD_{Cr}/mg/L	28 100～31 000	10 900～15 781
CODs（溶解性 COD）/mg/L	556.5～630.8	10 218～12 028
BOD_5/mg/L	1 228～1 470	6 096～6 404
BOD_5/COD_{Cr}	0.05～0.09	0.55～0.59
VSS/%	38.5～52.5	10.1～15.5
TN/mg/L	2 180.2	1 430.7～1 811.9
NH_3－N/mg/L	25.3	434.6～702.4
TP/mg/L	211.9	14.9～20.4
SO_4^{2-}/mg/L	39.9	1 548.5～1 866.2
碱度（以 $CaCO_3$ 计）/mg/L	–	2 269～2 409.6

表 2 两相厌氧接种污泥基本性状

反应器	MLSS /g/L	MLVSS /g/L	VSS /%	接种浓度 /gMLSS/L	$U_{max\cdot CH_4}$ /mL/(gMLSS·d)
A-UASB	95	56	58.9	20.5	65.6
M-UASB	125	76	60.8	16.5	145.5

2 试验结果与讨论

2.1 COD_{Cr}去除情况

两相厌氧在启动、稳定运行、抗冲击和恢复阶段 COD_{Cr}的变化情况见图 2，COD_{Cr}去除率的变化情况见图 3。

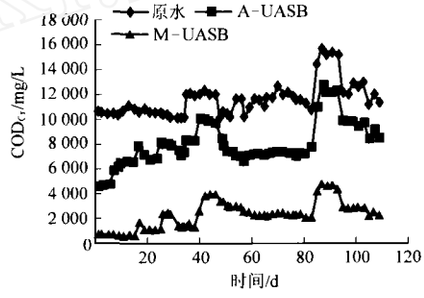

图 2 COD_{Cr}的变化情况

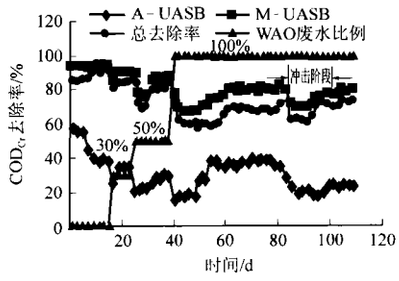

图 3 COD_{Cr}去除率的变化情况

第 1～15 天，试验用水为葡萄糖和乙酸钠配水，第 7 天，配水中加入硫酸亚铁，目的一是让厌氧系统具有抗硫酸根冲击能力，在产酸相中驯化硫酸根还原菌，二是抑制产酸反应器中甲烷菌的生长使分相更完全，此时厌氧系统 COD_{Cr} 去除率 93.9%～95.1%。

第 16～24 天，WAO 废水比例 30%。在改变水质最初 2 天，A－UASB 和 M－UASB COD_{Cr}去除率都略有下降，但 2 天之后就基本恢复，稳定后 COD_{Cr} 总去除率 88.8%～90.7%。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

第 25～39 天，湿式氧化出水比例 50%。A－UASB 和 M－UASB COD_{Cr}去除率下降明显，持续 6 d 后 COD_{Cr}去除率逐渐升高，然后稳定在 84.2%～85.5%之间。

第 40～84 天，湿式氧化出水比例 100%。两厌氧反应器 COD_{Cr}去除率下降持续长达 14 d，此后 COD_{Cr}去除率开始逐渐上升，COD_{Cr}总去除率 77.8%～81.5%，出水 COD_{Cr} 2 000～2 580 mg/L。

第 85～95 天，冲击阶段。为考察两相厌氧系统受冲击状况，人为改变湿式氧化反应温度(150 ℃～175 ℃)，WAO 上清液 COD_{Cr}升高到 14 445.7～15 718.0 mg/L，厌氧出水 COD_{Cr}升至 4 140～4 800 mg/L，COD_{Cr}去除率下降。

第 95～109 天，恢复阶段。恢复原湿式氧化温度，厌氧反应器在冲击后的第 4 天，COD_{Cr}去除率即恢复到 78.6%，并一直稳定在 77.3%～80.3%之间。说明两相厌氧反应器受冲击后能较快地恢复其活性。

2.2 气体组分和产气率变化情况

试验用水为葡萄糖和乙酸钠配水阶段，A－UASB 产气量 12.2 L/d，M－UASB 产气量 15.8 L/d。加入硫酸亚铁后，A－UASB 产气量 8.55 L/d，M－UASB 产气量为 19.6 L/d。A－UASB 产气量明显下降，但总产气量增加，说明加入硫酸根可加快两相厌氧的分相。

WAO 上清液比例 30%，总产气量平均为 22 L/d；WAO 上清液比例 50%，总产气量平均为 21.2 L/d；WAO 上清液比例 100%，总产气量在 17.7～18.3 L/d 之间。

从图 4 可以看出，产甲烷反应器对总产气量贡献大，说明两相厌氧分相较好，产酸反应器主要完成对难生物降解有机物的分解作用，有机物的甲烷化主要是在产甲烷反应器中完成的。

图 5 说明了产气量与 COD_{Cr}去除率的相关关系。总产气量的变化能较好地反映厌氧系统 COD_{Cr}的去除状况。实际运行过程中，可通过产气量的变化来观察厌氧的运行情况。

废水中 COD_{Cr}主要由有机物构成，其去除多少是决定沼气产量的主要因素，有机物的去除量与废水的成分和浓度、厌氧消化系统的工况等因素有

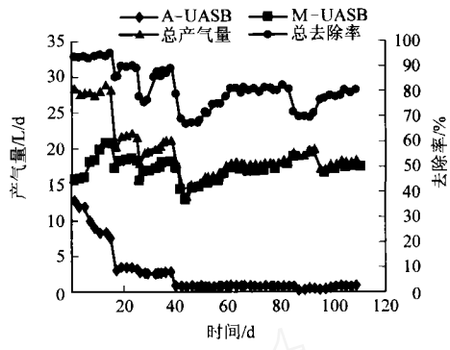

图 4 产气量变化情况

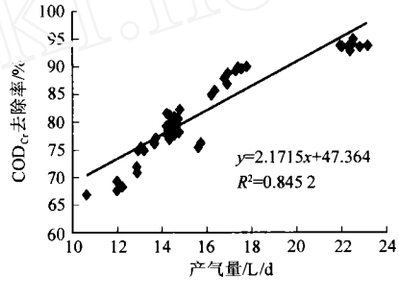

图 5 产气量与 COD_{Cr}去除率的关系

关。有机物越易生物降解、浓度越大，去除量也越多，沼气产量也就越大。在稳定运行阶段 15 d 平均产气率为 0.438 $m^3/kgCOD_{Cr}$。

厌氧消化过程中产生的气体是一种混合气体，其中主要成分是 CH_4 和 CO_2，不同基质其 CH_4/CO_2 不同；除 CH_4 和 CO_2 外，沼气中还含有其他气体，如 H_2、N_2、H_2S、CO 等。本试验中产甲烷反应器中厌氧消化气体中 CH_4 含量平均为 65.7%。见表 3。

表 3 厌氧消化气体主要成分

成分	CH_4/%	CO_2/%	CO/%	H_2/%	N_2/%
1	64	32.1	1.1	0.7	2.1
2	67.8	28.7	0.9	0	2.6
3	66.6	29.1	1.3	0.5	2.5
4	64.4	31.8	0.5	1.3	2
平均	65.7	30.43	0.95	0.63	2.3

2.3 氮元素的变化情况

剩余污泥经 WAO 处理后，上清液中仍有大量含氮有机物未分解，其 NH_3/TN 为 0.2～0.4，经产酸相后 NH_3/TN 比值升高到 0.55，再经 M－UASB 中 NH_3/TN 升高到 0.94，说明两相厌氧对有机氮有很好的分解转化作用，将其几乎全部转化为无机氮

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 4　厌氧过程中 NH_3-N, TN 的变化情况

阶　段	项　目	1	2	3	4	5	6	平均
原水	NH_3-N/mg/L	434.6	583.3	597.4	532.5	560	652.9	560.1
	TN/mg/L	1 562.7	1 465.6	1 558.8	1 430.7	1 492.8	1 588.9	1 516.6
	NH_3-N/TN	0.28	0.4	0.38	0.37	0.38	0.41	0.37
A-UASB	NH_3-N/mg/L	680	760	753	847.7	841.1	768	774.8
	TN/mg/L	1 473.4	1 431	1 469	1 388	1 434.6	1 356	1 425.3
	NH_3-N/TN	0.46	0.53	0.51	0.61	0.59	0.57	0.55
M-UASB	NH_3-N/mg/L	816.6	858	903.2	920	1 044.3	945.5	914.6
	TN/mg/L	874.5	900.6	987	988.6	1 088.3	995.7	972.5
	NH_3-N/TN	0.93	0.95	0.92	0.93	0.96	0.95	0.94

(见表 4)。

A-UASB 反应器对氮的利用较少,总氮变化不大。M-UASB 对氮的利用较高,这可能与大部分 COD_{Cr} 在产甲烷反应器中被去除有关,出水 TN 为 813～1 088 mg/L。

2.4　硫元素的变化情况

表 5 为厌氧稳定运行阶段硫元素的变化情况。A-UASB 反应器 SO_4^{2-} 去除率 50%,M-UASB 仅为 22.7%,说明两相厌氧分相较好,大部分硫酸根还原菌存在于产酸反应器中。由于在酸化池中加入硫酸亚铁,生成硫化铁沉淀,同时又由于 M-UASB 反应器中硫酸根还原菌较少,M-UASB 出水硫化物较低。铁是微生物必须的活性元素,废水中含有一定浓度的 Fe^{2+},有利于颗粒污泥的生成。

表 5　厌氧过程中硫元素的变化

阶　段	项　目	1	2	3	4	5	6	平均
原水	SO_4^{2-}/mg/L	698.5	758.4	678.6	658.6	598.8	818.3	701.9
	S^{2-}/mg/L	9.6	3.2	5.6	0	4.8	7.8	5.2
A-UASB	SO_4^{2-}/mg/L	432	459	379.2	356.7	179.6	299.4	351
	S^{2-}/mg/L	96.4	86.7	64.2	83.3	102.8	98.9	88.7
M-UASB	SO_4^{2-}/mg/L	360	399.2	279.4	244	145	199.6	271.2
	S^{2-}/mg/L	12.8	3.21	0	0	25.7	28.9	11.8

2.5　水力停留时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

水力停留时间为 184 h, COD_{Cr} 平均去除率 82.1%;水力停留时间为 92 h, COD_{Cr} 平均去除率 78.1%(见表 6)。厌氧过程中有机物的去除主要发生在气化阶段,当水力停留时间较短即负荷过高时,甲烷菌受到酸的抑制,降低了气化效率,有机物去除率降低;当水力停留时间较长时,有机物去除率就相对较高。但是过分延长水力停留时间,必然会增加反应器的体积,从而增大占地面积,增加投资。

表 6　水力停留时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

阶　段	项　目	HRT = 92 h 5 次平均	HRT = 184 h 5 次平均
原水	COD_{Cr}/mg/L	12 244.1	12 497.9
A-UASB	COD_{Cr}/mg/L	8 092	7 637.2
	COD_{Cr}去除率/%	33.5	38.7
M-UASB	COD_{Cr}/mg/L	2 847.2	2 237.1
	COD_{Cr}去除率/%	67	70.7
COD_{Cr}总去除率/%		78.1	82.1

3　影响因素及分析

3.1　pH 和碱度

剩余污泥湿式氧化出水 pH 5.7～7,产酸菌对 pH 适应范围较宽 5.5～7.5,A-UASB 不需调节 pH。由于硫酸盐还原和含氮有机物的分解都会引起 pH 升高,在酸沉池加入 HCl,控制 M-UASB 出水 pH 6.8～7.5。

污泥中的蛋白质等有机物在酸化段经水解发酵细菌的作用会产生大量氨氮化合物,即酸化过程本身有碱度产生,且湿式氧化出水原有碱度为 2 000～3 000 mg/L(以 $CaCO_3$ 计),因此,本试验过程中不需额外补充碱度。

3.2　水力停留时间

两相厌氧通常采用动力学分相技术,即缩短酸化段的水力停留时间。由于工业废水污泥成分复杂,虽然经湿式氧化处理改善了其可生化性,但难生物降解物质以及蛋白质、纤维素等大分子物质依然存在,且湿式氧化后废水的氧化还原电位和溶解氧都较高,所有这些原因都要求适当延长酸化段的水力停留时间,鉴于本试验中 A-UASB 和 M-UASB

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

体积比为1:1.3。故在配水中加入硫酸盐,利用硫酸盐还原菌对甲烷菌的抑制作用,使产酸反应器中甲烷菌的生长受到抑制来进行分相。

3.3 酸化段回流比

产酸反应器虽为UASB反应器,但产酸菌本身不易形成颗粒污泥,污泥易流失。因此增设酸沉池,一方面可回流污泥,另一方面回流也增强了废水的酸化水解,但回流比过大势必会增加运转费用,选择回流比100%。

3.4 SO_4^{2-} 的影响

COD_{Cr}/SO_4^{2-} 比值和进水负荷是决定硫酸盐抑制作用的主要因素[6,7],决定着硫酸盐还原细菌和甲烷还原细菌之间的基质竞争关系,该比值越小,硫酸盐还原细菌的竞争愈明显,基质产甲烷率越低。剩余污泥湿式氧化出水 COD_{Cr}/SO_4^{2-} 比值8~10,可采用两相厌氧削弱硫酸根的影响。

在酸性阶段去除硫酸盐有以下优点[7~9]:一是硫酸盐还原细菌特别是不完全氧化型硫酸盐还原细菌本身就是一种产酸菌,它可代谢常规产酸菌的某些中间产物如乳酸、丙酮酸、丙酸等,将其进一步降解为乙酸,故在一定程度上有利于提高产酸相的转化率,使产酸类型向乙酸型发展,有利于后续的产甲烷反应;二是发酵性细菌比产甲烷菌能忍耐较高的硫化物浓度,所以产酸作用可以与硫酸盐还原作用同时进行,不会影响产酸过程;三是由于产酸相反应器处于弱酸状态,生成的硫化物主要以硫化氢形式存在,有利于硫化物的去除;四是硫酸盐还原作用与产甲烷作用分别在两个反应器内进行,避免了两种菌之间的基质竞争,硫酸盐还原的终产物硫化物,在酸化池中与 $FeSO_4$ 生成FeS沉淀,可不与产甲烷菌直接接触,不会对产甲烷菌产生毒害作用,沼气中未检测出硫化氢,回收利用方便。

4 结论

(1)剩余污泥湿式氧化预处理后采用两相厌氧处理工艺是适宜的,COD_{Cr} 平均去除率78.1%,产气率为0.438 $m^3/kgCOD_{Cr}$,系统运行稳定,抗冲击能力强。

(2)$FeSO_4$ 的加入不仅增加污泥活性,而且与硫化物生成硫化铁沉淀,导致出水硫化物降低,沼气中未检测出硫化氢,气体中 CH_4 含量较高,平均为65.7%。

参考文献

1 Jamesc, Harding. Sludge disposal by wet air oxidation at a five MGD plant. J WPCF, 1965, 37(8):1134~1147

2 Teletzke G H, Hoffman C A, et al. Components of sludge and its wet air oxidation products. J WPCF, 1967, 39(6):994~1005

3 L E Somnzer. Wet air oxidation: effect on sludge composition. J WPCF 1977, 11:2219~2225

4 杨晓奕,蒋展鹏. 湿式氧化—两相厌氧消化处理剩余污泥. 中国给水排水, 2003, 19(4):48~51

5 闵航. 厌氧微生物学. 杭州:浙江大学出版社, 1993

6 竺建荣,胡纪萃,顾夏声. 二相厌氧消化工艺硫酸盐还原细菌的研究. 环境科学, 1997,(6):42~44

7 杨景亮,左剑恶,胡纪萃. 两相厌氧工艺处理含硫酸盐有机废水的研究. 环境科学, 1995,(3):8~11

8 Hang Sik Shin, Jin Young Jung, et al. Phase-separated anaerobic toxicity assays for sulfate and sulfide. Water Environment Research, 1995, 67(5):802~806

9 杨晓奕,蒋展鹏. 单相厌氧与两相厌氧处理腈纶废水的研究. 工业用水与废水, 2002,(2):21~24

@电话:(010)62772987

收稿日期:2004-04-15

包头市南郊污水处理厂扩建工程启动

2004年10月26日,内蒙古包头市最大的BOT投资项目——包头市南郊污水处理厂扩建工程在包头市九原区麻池镇沃土壕村厂区内举行了奠基开工仪式。

包头市南郊污水处理厂系统服务于昆都仑区和青山区的一部分,目前污水量已达9.81万 m^3/d,但仅有4.5万 m^3/d 的一级污水处理厂运行,大量未经处理的城市污水直接排入市区水体,造成市区环境恶化,直接危及包头市的饮用水源,危害人民身体健康。因此扩建包头市南郊污水处理厂、建设污水回用及排水管网工程已是当务之急。国投资源发展股份有限公司以BOT方式运作了该工程。

据悉,南郊污水处理厂改扩建工程利用德国政府贷款,项目总投资3.2亿元人民币,一期污水处理能力10万 m^3/d,二期污水处理能力将达20万 m^3/d,并能同时生产中水5.5万 m^3/d,是包头市最大的污水处理工程,该项目预计2006年10月完工并投产。南郊污水处理厂项目的成功实施和运营,将会改善该地区水体环境质量,从根本上解决包头市城市污水污染问题,缓解包头市用水紧张的局面。 (国 水)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net