

污泥稳态厌氧消化过程的控制

张宗城 顾士龙

(天津市环境保护科学研究所)

污泥中温厌氧消化的温度幅动允许值较宽,约 ±2.8℃,易达到均匀搅拌,能耗少。尽管两阶段厌氧消化设施有一系列优点,但投资、运行费昂贵。因此,单阶段中温厌氧消化仍成为污泥消化的主流^[1]。各国的研究目标集中在稳态运行的条件控制以及消化效率的提高方面。

英国 Brade C. E. 等^[2,3] 着重于提高运行效率方面的研究,提出运行条件控制指标和限值。McCarty, P. L.^[4]、Zoetemeyer, R. J.^[5] 以及 Hansford, G. B.^[6] 等人通过模型实验探讨稳态厌氧消化的条件控制,减弱抑制、中毒因素,提高消化器效率和产气率。条件控制的机理是复杂的,目前仍没完全探明。以单一因素决定限值在理论和实践中都并不完善。De Walle, F. B. 等^[7,8]认为污泥中固体密度的增加会减小接触表面积,影响沼气生成,含干固体量由 64%降到 1%,产气率会增加 670%;McCarty, P. L.^[4]认为弱碱性介质中 1500—3000mg/LNH₃-N 对甲烷菌有抑制作用,一旦达到 3000mg/L 时,不管在任何 pH 值下都会有中毒作用。

污泥厌氧消化分为成酸(液化)和成气(气化)两阶段,两者要求不同的条件。但

整个厌氧消化过程中控制条件又必须是恒定的。除消化器起动状态外,在运行过程中保持污泥负荷量、温度、搅拌程度的恒定,且在 没有死体积的条件下,对消化器中酸碱度的控制,增强缓冲能力来确定负荷限值、停留时间,减弱添加剂及消化过程生成物对甲烷菌的抑制作用和中毒作用是污泥稳态厌氧消化条件控制的关键。

一、实验方法

污水处理厂一沉池污泥和剩余活性污泥以约为 2:1 的配比混和,用孔径 3mm 的筛去除该混合污泥中的粗渣。通过离心机浓缩,制取含干固体(DS)分别为 3%、6% 和 9% 的三种污泥,对它们进行厌氧消化前的成份检查(表 1)。

三种不同 DS 含量的混合污泥中的营养物质符合厌氧消化要求(即 N > 2.5%, P > 0.5%)^[9],K 值表示污泥中重金属含量,由下式给出^[10]:

$$K = \{ [Zn]/65.4 + [Ni]/58.7 + [Pb]/207.2 + [Cd]/112.4 + [Cu]/63.6 \} / DS$$

这三种污泥 K 值都未超过限值 $85 \times 10^{-3} \text{mol/kg DS}$ 。卤代烃中的限值以氯仿及三氯乙烯

表 1 混合污泥厌氧消化前的成份检查

污 泥	项 目	固体有机物中 含氮量(%)	固体有机物中 含磷量(%)	K 值 (mol/kg DS)	卤代烃 (mg/kg DS)		干固体中阴离子 型洗涤剂(%)
					氯 仿	三氯乙烯	
3% DS		3.41	0.72	60×10^{-3}	6.36	4.35	0.72
6% DS		3.86	0.78	56×10^{-3}	6.28	4.43	6.79
9% DS		3.54	0.73	51×10^{-3}	6.74	4.41	0.84

最严,分别为 15 和 20mg/kgDS^[11,12], 阴离子型洗涤剂含量未达到抑制限值 1.5%^[13]. 经成份检查,三种混合污泥中有害物质的浓度都未达到对甲烷菌起抑制作用的程度,它们可用于厌氧消化.

消化器 10L, 隔绝空气,处于 35°C 恒温池中,消化器内搅拌器转速 300 周/min,污泥流速恒定,使其停留时间分别为 8、11、15、20、25d. 消化沼气经酸洗, CaCl₂ 吸收水份, 30% NaOH + 70% CaO 吸收 CO₂, 收集

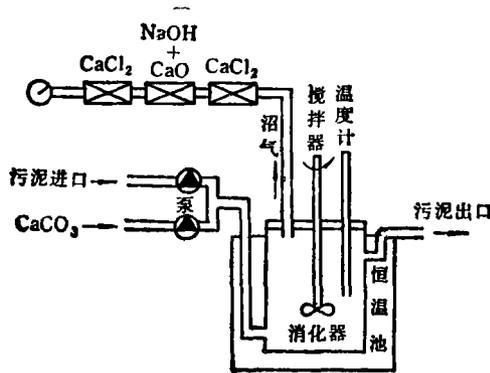


图 1 污泥厌氧消化实验装置示意图

CH₄ (图 1).

实验过程中氨氮 (NH₃-N) 和挥发性酸 (VA) 分析采用连续流自动分析仪.

二、实验结果和讨论

不同干固体浓度污泥的厌氧消化结果如表 2 所示.

由表 2 可知停留时间 15—20d 时,产气率可达最高,尤以 15d 更为经济、有效.此时,污泥中所含的有机物负荷量可达 4.5kg/m³·d, 仍能保持稳态运行.同时,挥发性酸的含量急剧下降,这是厌氧消化效率最高的阶段(图 2). De Walle F. B. 等人^[7,8]认为含水量减小会降低产气率.但实验证明干固体含量由 3% 增到 9% 时,产气率并不发生明显变化,仍保持在 565—597ml/gOS 水平.其原因是恒温厌氧消化条件下,溶解氧浓度与干固体含量呈线性关系.当停留时间达到 15—20d 时,厌氧菌繁殖速率很大,干固体含量的增大使污泥中溶解氧浓度降低,有利于厌氧菌繁殖;而 De Walle, F. B. 等人解释

表 2 污泥的稳态厌氧消化

干固体量	停留时间 (d)	生污泥			消化污泥				产气率 (ml/gOS)
		含干固体量 DS(%)	含固体有机物量 OS(%)	OS/DS (%)	含干固体量 DS(%)	含固体有机物量 OS(%)	OS/DS (%)	挥发性酸 VA (mg/l)	
3% DS	25	3.02	2.09	69.2	1.97	1.16	58.9	5	541
	20	3.14	2.15	68.5	2.07	1.18	57.0	7	597
	15	3.08	2.30	74.7	2.23	1.24	55.6	8	574
	11	3.10	2.45	79.0	2.01	1.31	65.2	46	524
	8	3.18	2.50	78.6	1.92	1.40	72.9	197	508
6% DS	25	6.07	4.11	67.7	3.90	2.28	58.5	8	518
	20	6.06	4.25	70.1	4.04	2.41	59.7	8	565
	15	6.20	4.40	71.0	4.12	2.51	60.9	9	547
	11	6.14	4.46	72.6	4.10	2.62	63.9	75	542
	8	6.23	4.75	76.2	4.17	2.54	60.9	506	516
9% DS	25	9.41	6.54	69.5	6.40	3.71	58.0	11	481
	20	9.21	6.34	68.8	6.33	3.79	59.9	18	574
	15	9.14	6.21	67.9	6.17	3.61	58.5	21	565
	11	9.31	6.64	71.3	7.12	4.61	64.8	184	490
	8	9.18	6.19	67.4	6.45	4.22	65.4	641	471

的固体密度是另一相反的影响因素。正反因素的综合使产气率基本保持恒定，而生污泥中干固体含量由 3% 增到 9% 使消化器利用率提高三倍。污水处理厂欲消化的混合污泥仅含 3% 左右干固体物，即使在贮泥池经自然沉降脱水，也仅达 4% 左右。为了得到 9%

DS 混合污泥可采用机械脱水增稠工艺，所添加的聚凝剂 ZAT(商号)对污泥稳态厌氧消化的限值测得为 0.14kg/kg DS，此时产气率降至 400ml/g OS，沼气中 CH₄ 体积百分比下降 10%。由此可见，小于限值剂量聚凝剂的应用使机械脱水优于自然沉降脱水，能保证 9% DS 混合污泥的制得。

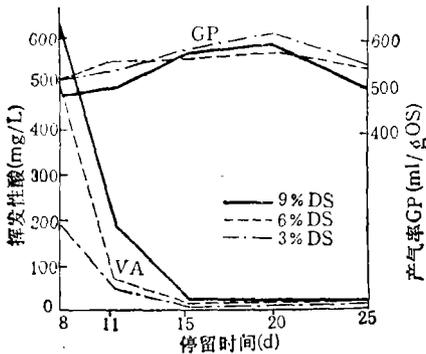
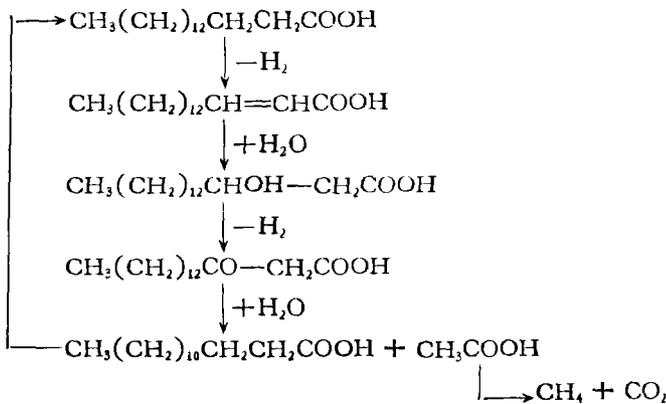


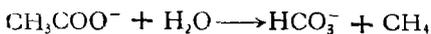
图 2 污泥厌氧消化中挥发性酸和产气率变化

由图 2 可见成酸阶段的基本结束发生在第八天，成气阶段占主导地位，挥发性酸含量急剧下降，以至降到限值 5—10mg/L，它是衡量厌氧消化完全程度的指标。Novak, J. T. 和 Carlson, D. A.^[14] 用脂肪酸降解率来衡量污泥厌氧消化过程质量高低，但脂肪酸在此过程中变化不甚明显，且产生乙酸过程中需多次脱氢、水合或水解。例如软脂酸的厌氧消化反应如下：

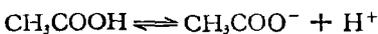


在成酸阶段，pH 值有所下降，脂肪酸不易发生脱氢反应。到成气阶段时，pH 值稍有上升，脂肪酸易发生脱氢反应，但此刻挥发性酸浓度急剧下降，比脂肪酸更容易说明沼气生成的程度。

由图 2 还可见，挥发性酸浓度下降时，产气率并没受很大影响。挥发性酸中主要是乙酸。在成气阶段，70% 甲烷由乙酸离子水解而成^[15]：



乙酸在 35℃ 时的电离常数为 1.73×10^{-5}



当挥发性酸浓度达 1650mg/L 时，非电离挥发性酸为 30mg/L，此时甲烷菌中毒，消化器酸化^[16]。

厌氧消化器中 pH 缓冲能力是一个重要控制条件。NH₄HCO₃—NH₄Ac 是主要缓冲溶液。蛋白质降解产物 NH₃ 与乙酸水解产物 HCO₃⁻、沼气中 CO₂ 水溶生成的 HCO₃⁻：

$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$$
 生成 NH₄HCO₃；NH₃ 与乙酸生成 NH₄Ac，组成 NH₄HCO₃—NH₄Ac 缓冲溶液。

三种不同 DS 浓度污泥厌氧消化所产沼气中 CH₄ 与 CO₂ 体积比例基本恒定（表

表 3 消化气体中 CH₄ 和 CO₂ 体积比例

停留时间 (d)	污 泥 干 固 体 含 量					
	3% DS		6% DS		9% DS	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
25	69.4	30.6	70.3	29.7	71.1	28.9
20	68.8	31.2	69.6	30.4	70.5	29.5
15	67.2	32.8	68.5	31.5	69.0	31.0
11	66.0	34.0	67.7	32.3	67.7	32.3

3). CH₄ 在沼气中的体积百分比随 DS 浓度增大、消化时间增长而提高。

对 9% DS 污泥于第八天注入 NH₄OH, 使 NH₃-N 浓度达 3000mg/L, 而产气率仅下降到 480ml/gOS, 沼气中 CH₄ 体积百分比仅下降 8%, 到第二十天时基本恢复到原产气状况(表 4), 没发生中毒反应. McCarty,

表 4 3000mg/LNH₃-N 对消化沼气的影响

停留时间(天)	NH ₃ -N (mg/L)	产气率 (ml/gOS)	CH ₄ 在沼气中的体积(%)
8	3000	512	66
11	2750	480	58
15	2500	524	61
20	1800	556	67
25	1040	518	69

P. L.^[4]认为 3000 mg/LNH₃-N 在任何 pH 值条件下都可起到中毒作用。但实验证明 3000mg/LNH₃-N 仅起抑制作用, 当厌氧消化进行到第八天时, 成酸阶段达高潮, 氨氮浓度提高可防止乙酸迅速产生导致的 pH 值急剧下降, 防止了挥发性酸对甲烷菌的抑制作用。且消化器 pH 缓冲能力较强, 没发生 pH 值急剧上升。

乙酸使 pH 值急剧下降(图 3), 尤其在成酸阶段后期, 乙酸浓度迅速增长可使 pH 值降至适宜甲烷菌的 pH 值范围, 即 6.9—7.2 以下, 加入一定碱量可以防止这种趋势。

污泥稳态厌氧消化过程中, CO₂ 在沼气中的体积百分比应为 30—35%, 由碳酸氢盐—CO₂(g)—pH 关系可知(图 4), 当 pH = 6.9—7.2 时, 碳酸氢盐碱度应为 1500—3500

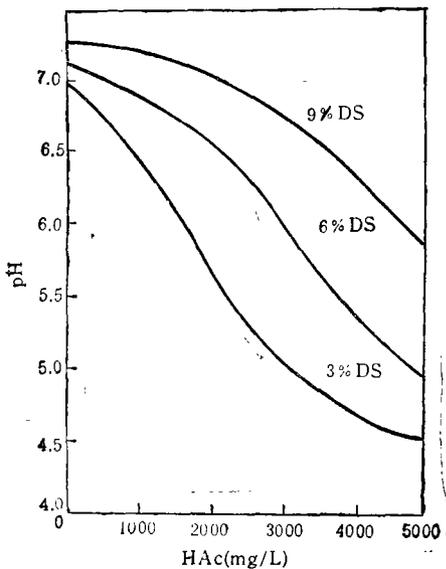


图 3 乙酸对消化器 pH 值的影响

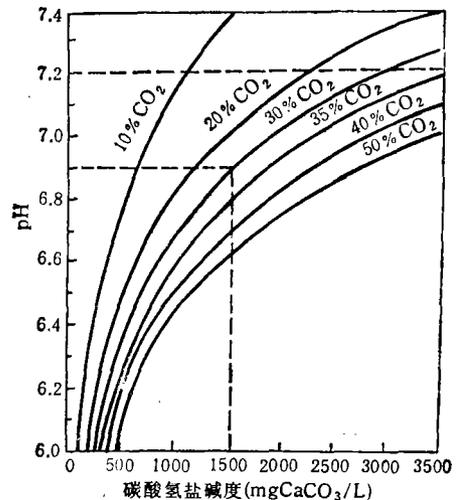


图 4 碳酸氢盐对消化器 pH 值的影响

mgCaCO₃/L, 由实验可知, 0.02gCaCO₃/gOS 的添加可防止挥发性酸对甲烷菌的抑制作用, 而且可以起到激励作用^[17]。

三、结 论

1. 在恒温、充分搅拌和污泥负荷量恒定条件下, 满足厌氧消化条件的污泥, 其停留时间以 15—20d 为宜, 尤以 15d 更为经济。成酸阶段到第 8—10d 基本完成, 迅速的成气阶段可在 5—7d 内完成。

2. 污泥的干固体含量由 3% 提高到 9%, 产气率仍保持在 565—597ml/g OS 范围内, 单位时间产气量和消化器利用率可提高 3 倍。

在处理工艺上可在消化器前加机械脱水装置。聚凝剂 ZAT 对污泥稳态厌氧消化的限值为 0.14kg/kg DS, 污泥消化前的脱水可降低消化污泥脱水成本。

3. 从厌氧消化过程中挥发性酸的生成机理和模型实验来看, 它比脂肪酸更能说明厌氧消化的程度, 可作为污泥厌氧消化指示组份。

4. 控制消化器 pH 值的缓冲溶液是 NH₄HCO₃-NH₄Ac, 3000 mg/LNH₃-N 并未使甲烷菌中毒, 仅起抑制作用。

5. 0.02g CaCO₃/gOS 的添加可防止成酸

阶段挥发性酸对甲烷菌的抑制作用, 提前成气阶段, 缩短厌氧消化停留时间, 有机物负荷限量可达到 4.5kg/m³d。

参 考 文 献

[1] Gosh, S. et al., *J. of WPCF*, 50(10), 2388(1978).
 [2] Brade, C. E., Noone, G. P., *WPC*, 80(3), 70 (1981).
 [3] Bruce, A. M., Lockyear, C. P., *WPC*, 81, (3), 425 (1982).
 [4] McCarty, P. L., *Publ. Works*, 95(1), 91(1964).
 [5] Zoetmeyer, R. J. et al., *Water Res.*, 16(5), 633 (1982).
 [6] Hansford, G. B., *Water Sani.*, 8(2), 167(1982).
 [7] De Walle, F. B. et al., *Biotechnology and Bioengineering*, 18(2), 212(1976).
 [8] De Walle, F. B. et al., *J. of Env. Eng. Div.*, 101 (EE4), 745(1975).
 [9] Department of Environment, *Notes on Water Pollution*, (64), 1(1974).
 [10] Mosey, F. E., *WPC*, 75(1), 10(1975).
 [11] Swanwick, J. D., Foulkes, M., *WPC*, 70(1), 43 (1971).
 [12] Department of Environment, *Notes on Water Pollution*, (53), 1(1971).
 [13] Bruce, A. M., Swanwick, J. D., Ownsworth, R. A., *WPC*, 68(2), 254(1969).
 [14] Novak, J. T., Carlson, D. A., *J. of WPCF*, 42(11), 1932(1970).
 [15] Heinrich, F. K., KARL, W., *Applied and Environmental Microbiology*, 36(1), 1(1978).
 [16] Kroecker, E. J. et al., *J. of WPCF*, 51(4), 710 (1979).
 [17] Kugelman, I. J., McCarty, P. L., *J. of WPCF*, 37(1), 97(1965).

(收稿日期: 1987 年 8 月 14 日)

苏 州 河 的 水 质 特 征

郑 英 铭 高 建 群

(河海大学环境水利研究所)

苏州河又名吴淞江, 是黄浦江的主要支流, 横贯上海市区 17 公里多, 是一条感潮河流。自五十年代中期开始, 沿河工业发展迅速, 人口密度剧增。据不完全统计, 苏州河

接纳的污水量达 80—90 万吨/天。这些大量未经处理废水的排入, 加上河道潮流的顶托和回荡, 以及灌溉使用上游净水径流, 导致了苏州河水质日趋恶化, 水质黑臭天数逐年增

A Study on Residual Dynamic of the Acaricide Peropal in Apples

Wang Ke'ou (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

In this paper, residual levels and degradation rates of the acaricide Peropal, tri(cyclohexyl)-(1,2,4-triazol-1-yl) tin, in apples have been studied. 250—500 ppm solutions of tested acaricide were sprayed to the test trees at Beijing and Dalian orchards for 1—4 times. After 14 days of the last spray, residues in the apples were at 0.05—0.16 ppm. The half-life was about 14 days in the apples, about 20 days in soil under the fruit trees respectively.

Method for gas-chromatographic determination of Peropal and its major degraded product (tricyclohexylhydroxytin) has been established. The procedures are: first to convert the residues into their bromides, then to follow reaction with Grignard reagents quantitatively, last to determine the yielded tricyclohexyl-methyltin with GC-FPD. (See pp. 2—6).

Start-Up of Upflow Sludge Blanket Reactor and Sludge Granulation under Two-Phase Anaerobic Digestion

Yan Yuegen and Qian Yi (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Start-up of sludge blanket reactor and granulation of sludge are investigated, with highly active and poorly settleable sludge as seed and glucose as substrate, under two-phase mesophilic anaerobic digestion (the acid phase is an upflow reactor of 4.71 without three phase separator within it and methane phase is a typical tower-shaped UASB reactor of 12.31). Requirements for the cultivation of granules are presented. And physicochemical properties of the cultivated granules are analysed systematically. It is shown that the granules are well settleable and highly methanogenic, with settling velocity of 97.1% of granules $> 2\text{mm/s}$ and methanogenic activity of 811.2 ml CH_4 STP/gVSS.d and 2.73 g COD/gVSS.d. The reactor can retain large amounts of granules with its concentration of 56g VSS/L, resulting in a high treatability, up to 80kg COD/ m^3 .d with soluble COD removal of 75—80%. (See pp. 6—11).

Acclimatization and Application of the Granular Sludge in an Upflow-Anaerobic-Sludge-Blanket (UASB) Reactor

Chen Jian and Lun Shiyi (Fermentation Engineering Department, Institute of Light Industry, Wuxi, Jiangsu Province)

In this paper, the acclimating techniques, the nutritional conditions and the environmental factors about the First Start-up granular sludge in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor have been studied. The Second

dary Start-up process has been discussed, too. The results show that the anaerobic sludge can be granulated within 65 days in the laboratory by controlling the sludge loading, when it is seeded with conventional digested sludge and cultivated in synthetic waste water. The granulation process will be shortened for 17 days if 6.2% matured granular sludge is added to the seed. In addition, it only takes 10 days for the granular sludge cultivated in synthetic wastewater to be adapted to treat industrial wastewater while increasing its concentration. (See pp. 11—15).

Control over the Process of Steady Anaerobic Digestion

Zhang Ahongcheng (Tian Research Institute of Environmental Protection, Tianjin)

Steady performance of anaerobic digestion of sludge has been made under moderate temperature at one stage, in which detention time was shortened to 15—20 days. However 15 days are available with a view of economic efficiency. 9% dry solid of sludge can be taken when polyelectrolyte ZAT is added into sludge and then dewatered mechanically. Volatile acid satisfactorily indicates the velocity and extent of acidation and of producing methane. The pH value in digestion process depends mainly on buffer of $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_4\text{Ac}$, and 3000 ppm $\text{NH}_3\text{-N}$ will not poison methanogenic bacteria. If 0.02g $\text{CaCO}_3/\text{g OS}$ is added to feed sludge, detention time will be shortened and inhibition of volatile acid is avoidable. Control over the process will keep the rate of producing gas constant, and availability of the digester will increase three times. (See pp. 16—20).

The Characteristics of Water Quality in the Suzhouhe River, Shanghai

Zheng Yingming and Gao Jianqun (Institute of Environmental Hydrology, Nanjing College of Water Conservancy, Nanjing)

The Suzhouhe River that flows across Shanghai urban districts, is a badly polluted river and is affected by tides. This paper introduces the natural circumstances of hydrology, meteorology, tides and sediments of the river, and water quality monitoring system as well. Water quality features including oxygen-balance factors, nutrients, physicochemical parameters toxicants, time of black foul smell etc. have been described and analysed. On this basis the paper stresses the effect of tides on water quality and the ultimate oxygen demand in the river. (See pp. 20—26)

Effect of Carbon Monoxide Pollution on Woody Plants

Zhang Youbiao, Huang Huiyi and Zhang Chuenxing and Wang Yuying (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang)