

城市污水污泥稳定性问题和实验方法探讨

王凯军 王晓惠 李宝林

北京市水环境技术与设备研究中心

摘要:本文对污泥处理中的有关的理论问题进行了探讨,讨论了污泥、水解和液化以及污泥稳定性等概念。针对污泥处理的目的性,首先从污泥稳定化程度评价指标入手研究,对厌氧稳定性实验、污泥碱解实验和污泥液化等实验方法进行了深入的对比研究。提出液化实验这一简单可行的污泥稳定化(降解程度)指标的实验方法。

关键词: 污水污泥、稳定性、厌氧和水解

一、污泥稳定的概念和定义

从污水处理厂排出来的污泥一般是由松散的物质组成,含水率较高(95%~99%)。污泥的体积非常庞大,性质很不稳定,极易腐化,不利于运输和处置。故需及时先进行减容化和稳定化处理。使含有病原微生物、散发出恶臭的腐化物质数量减少并使其分解。稳定的方法有好氧消化、厌氧消化、污泥堆肥、热解和化学稳定等方法。

污泥处理每一步都是以减少污泥体积为主要手段,而以实现污泥的稳定化为目的。消化池是利用厌氧发酵的方法来达污泥稳定化的目的,污泥堆肥是采用好氧的方式达到稳定化的目的,焚烧法是在极端条件下取得无机物的彻底矿化。从而可知稳定化是处理工艺中的关键环节,可以说污泥处理是取得污泥稳定化为主要目的。在污水处理领域,对于污泥和污泥稳定化程度的概念是模糊的,没有明确和统一的定义和评价方法。所以,有必要明确污泥的定义和建立污泥稳定化程度评价指标,找出可行的测定污泥稳定化(降解程度)的指标。

1、污泥的定义

污泥一词也不是一个科学的定义,自然界中污泥的产生是与水体中固体物的沉积有关,所以一般称为淤泥。从这个意义上讲污泥是由可沉淀的颗粒物所构成,因此只有沉淀下来的才成为污泥;在科学界对污泥的定义也是不同的,比如在化学上和工程上对水中污染物类型的定义是不同的。化学家对水中有机物形态的定义是根据颗粒尺寸:溶解性($<0.001\mu\text{m}$)、胶体($0.001-1.0\mu\text{m}$),超胶体($1-100\mu\text{m}$)和可沉($>100\mu\text{m}$);工程上是通过可采用的分离方法来定义无机物的形态。例如用一定孔径的滤纸(如 $1-4\mu\text{m}$)或滤器过滤污水,来确定溶解性和悬浮物(污泥)浓度。因此,从工程操作上讲污泥是大于过滤器孔径(如 $1-4\mu\text{m}$)的颗粒物质,这包括化学家定义的部分超胶体和可沉物。

污泥的降解过程经历了固体的液化和水解,而对水解和液化的定义也有同样问题,虽然液化和水解两词在描述污泥甲烷化之前产生的中间产物是可互用的,但它们不是严格的同义词。水解是有明确定义的化学名词,是指复杂化合物加水分解为小分子的过程(可以用于超胶体、胶体和溶解性物质)。而液化的定义是相当任意的,液化仅涉及到将固体物质转移到液相,因此液化的对象是污泥。从工程上的定义可知,如果污泥在分解或降解过程中尺寸发生变化,当其粒径小于过滤器孔径时,就可认为已经完成了污泥分解或降解过程。本文采用 $4.4\mu\text{m}$ 的滤纸测定悬浮物浓度,所以将大于 $4.4\mu\text{m}$ 污泥颗粒转化为小于 $4.4\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的过程称为液化(或水解),在本文污泥定义下两者可互换。

2、污泥稳定化定义

污泥稳定化的含义针对污泥中有机质而言,事实上是与污泥中有机物的矿化过程相关的。所谓有机物的矿化过程(污泥的稳定化)是在一定条件下,通过物理化学或生化反应,使污泥中的有机物发生分解或降解为矿化程度较高的无机化合物,如 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 或 CH_4/CO_2 的过程。根据定义污泥的稳定化不仅与有机物含量有关,其还与是否在一定条件下有机物的分解或降解反应有关,这里所谓一定条件是指时间和环境条件。例如,在采用厌氧UASB工艺处理污水中形成的颗粒污泥,其有机质的含量有时高达90%以上,但是其在环境中是稳定的,在相当长的一段时间内不再发生(明显发生)降解反应。也可以认为它是稳定的。

评价污泥的稳定化程度有好氧和厌氧的多种测定方法，但是目前缺乏标准性和规范性。比如，以污泥中COD的量来评价污泥稳定性的情况，由于污泥的降解和增殖同时发生，对于上例所涉及的颗粒污泥可能有较高的COD值，所以此评价指标不能准确评价污泥的稳定性，其它指标也有类型问题。一般可以用污泥中有机物的减少程度或产物的生成量来衡量，在污泥厌氧消化工艺中，人们一般是采用甲烷的产量来评价污泥稳定化程度；也有采用污泥的减量来评价污泥的稳定性。但是，由于在生物反应过程中有机物的降解是与微生物的增殖同时发生，所以不能仅仅以污泥的减量来直接评价污泥稳定化过程。同时，也不宜采用污泥中有机物的比值(如MLVSS/MLSS)来衡量污泥的稳定化程度。

二、污泥稳定性的测试方法

1、污泥碱解实验研究

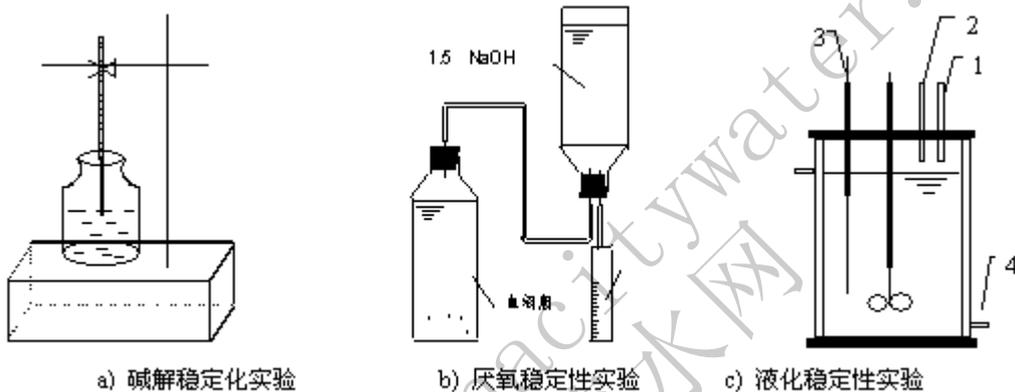


图1 污泥稳定性评价的实验装置

在强碱的条件下，各种有机物均可快速发生水解。采用碱解污泥的方法，可以在较短的时间内考察污泥中化合物分解的情况。通过碱解实验可了解污泥最大可水解的量，这间接代表厌氧条件下污泥水解最大可能程度。这一方法是物化方法，间接的反映了污泥可生物降解的量。测试是在恒温的装置(图 1a)，采用氢氧化钠试剂在厌氧条件下搅拌反应 24 小时，测定液化的COD的变化程度，被用来做为评价污泥可以达到的最大液化程度。

2、污泥厌氧稳定化实验

通过测定污泥在厌氧条件下产气来判定污泥的稳定化程度，这是污泥厌氧消化的基础。实验方法是將污泥放入 30℃的培养瓶内，在 100d的实验期间有机物得到最大程度的降解，通过测量甲烷产量了评价有机物的降解量。实验装置是在锥形瓶中加入一定量的污泥，要求其污泥浓度大约为 5gVSS/L，将锥形瓶放置于 30℃的恒温水浴箱中，每日人工摇动混合 1-2 次。污泥降解产生的气体，进入分液漏斗，漏斗中为浓度 1.5%NaOH溶液吸收气体中的CO₂，测量量筒中液体体积即为污泥产生的甲烷(CH₄)气体体积(图 1b)。

3、污泥液化和酸化实验

污泥厌氧降解实验达到稳定所需时间长(需 100d)，在实际中实用意义不大。因此需开发一种较快的评价污泥稳定性的方法。由于污泥形态产生变化反应发生在水解(酸化)阶段，而甲烷化阶段是由小分子(已不是污泥)转化为沼气的过程。也就是说污泥的降解或稳定化仅仅发生在水解阶段。所以可采用污泥液化率评价污泥稳定性，实验是用 5 升温控反应器(图 1c)。由于污泥液化时间短，可以忽略甲烷的产生，反应器是敞开并带有搅拌装置进行。

三、实验结果

实验所采用的污泥取自方庄污水处理厂初沉池排放的污泥。取 24、48 和 72 小时混合样(保持在 4℃冰箱内的)。SS 的测定采用滤纸(孔径 4.4mm)过滤, VFA 用上述的过滤液采用气相色谱法分析。COD 的分析采用微量 COD 方法, 其他全部按标准方法测定。CODt 为原污水或污泥-COD、CODd 为离心样品 COD。

1、碱解实验结果

由于污泥碱解稳定化程度与用碱量、污泥浓度和环境温度有一定的关系, 采用了正交实验的方法对需要最佳碱解条件也进行了探索。实验的设计和结果见表 1 和 2。

表 1 污泥碱解条件试验设计方案和结果

试验号	NaOH(meq/L)	污泥浓度(g/L)	试验温度(°C)	污泥碱解率(%)	NaOH/污泥(g/g)
1	1(10)	1(5)	3(35)	19.5	0.08
2	2(17.5)	1	1(35)	37.1	0.14
3	3(30)	1	2(35)	36.1	0.24
4	1	2(10)	2	20.5	0.04
5	2	2	3	36.8	0.07
6	3	2	1	38.9	0.12
7	1	3 (15)	1	9.1	0.027
8	2	3	2	27.0	0.047
9	3	3	3	41.9	0.08

从表 1 的数据分析污泥浓度与加碱量的关系, 可知存在一个加碱量的下限, 如果加碱量低于这个下限, 碱解效果就极差。比较 1 号和 9 号实验, 它们的加碱量均为 0.08g/g, 但碱解效果却相差很远, 这说明加碱量下限在 0.08g/g 附近。NaOH 剂量大于 0.08g/g 时, 经过 24h.反应后 pH 值仍在 8-9 之间, 说明加碱量是过量的。但当 NaOH 剂量不足时(4 号试验), 最终 pH 值呈中性, 说明碱已耗尽, 同时碱解率也不足, 7 号试验得到的效果更差。污泥碱解 24 小时后, 其溶解出的 CODd 占总 CODt 的范围比例与加碱量、污泥浓度有一定关系。如表所示, 每克污泥加碱量范围在大于 0.10gNaOH 时, 碱解效果较好, 一般的碱解率大于 35%。

表 2 为不同碱解时间下溶出 CODd 占总溶出 CODd 的百分数。一般来说, 用离心+抽滤方法测定的值更能代表溶解性 COD 的值。从表 2 可以看出, 污泥碱解一般发生在最初的 10 小时内, 此时的碱解速度很快, 离心后的污泥 CODd 占总溶出量的 92%以上。这个结论和 Huang 等的结论比较一致。他们采用 17.5meq/L 钠碱作水解预处理时(厌氧条件), 约 1/3 的总污泥 COD 能够在 24h.内溶解, 约 80%以上的溶解发生在最初的 8h.。

表 2

实验号		2h.	6h.	10h.	18h.
1	A/B				
2	A/B	54/54	76/65	92/81	98/82
3	A/B				

4	A/B	78/57	82/64	95/82	99/91
5	A/B	67/55	83/60	95/77	100/81
6	A/B	73/44	81/63	94/84	98/91
7	A/B				
8	A/B	66/65	81/66	92/77	99/79
9	A/B	62/57	83/64	95/76	98/87

A: 离心处理时的百分数(%); B: 离心+过滤处理时的百分数(%)

2、厌氧稳定性实验结果

为了保证实验的可靠性，进行了2组平行实验，将产气量转化为 COD_g 的值，现将污泥实验中具有代表性的几组数据列于表3。污泥降解是一个十分缓慢的过程，历时100天的污泥已处于较为稳定的状态。

表3 污泥厌氧稳定化100天实验数据(初始条件: COD_t=4911mg/L, TSS=10g/L, VSS=4.5g/L)

时间(d)	1#		2#	
	累计产气量 MgCOD-CH ₄ /L	占总 COD (%)	累计产气量 MgCOD-CH ₄ /L	占总 COD (%)
0	0	0	0	0
30	898	18.3	730	14.9
70	1265	25.7	1167	23.8
100	1310	26.7	1217	24.8

注: COD-CH₄为产气转化为COD的值

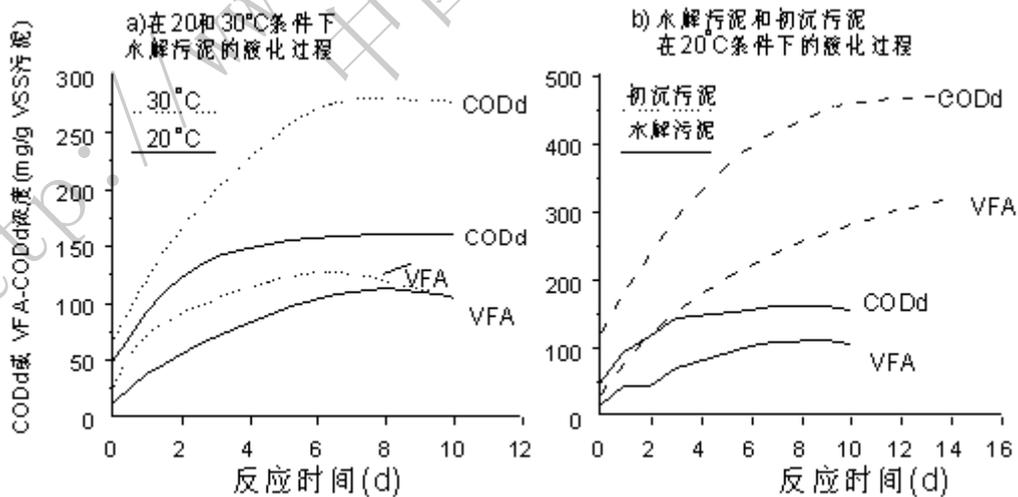


图2 不同温度下(a:水解污泥; 20和30°C)和不同污泥(b:初沉污泥; T=20°C)的污泥液化实验

再如表3所示，污泥在100天的测定时，污泥的降解率仅为25%左右，相当于有60%的有机物得到了生物降解。与污泥碱解的结论相比较，在碱解实验中污泥可以发生水解量为35%，高于厌氧稳定化实验的数据这是可以理解的，因为碱解为化学反应，实验的条件强于生物反应。另外，厌氧稳定性实验污泥中有



一部分已水解,但未完全降解转化为气体。了解污泥厌氧稳定化实验与碱解量之间的比例关系是有帮助的,这一数值为70%左右。

3、污泥液化实验结果

如图8-6a所示COD_d曲线一直呈上升趋势,在第10天左右达到最高峰,10天后曲线趋于平稳;VFA曲线也有类似趋势,但平稳期稍有滞后。实验结果表明,污泥在头10天内已达到水解酸化的高峰,此时已有35%左右的总COD转化为溶解性COD,这结果与碱解实验结论(污泥稳定化时可转化率为35%)相当,说明经10天的水解酸化污泥已基本稳定化。

从在20℃和30℃对水解污泥液化实验来看(图3a),反应产物的产生低依赖于反应时间,但更依赖于温度。在30℃时液化的COD_d明显地高于20℃。对于水解污泥在20℃和30℃条件下,经过10d的反应时间产生的溶解性COD分别为0.162和0.287kgCOD/kgVSS或分别相当于污泥-COD的13.5%和24%。从30℃的实验结果来看很明显在第6天后甲烷化反应导致了VFA的减少。在污泥液化实验中,由于不同污泥的性质不同,有些情况会产生一定程度的甲烷化。在测试中收集和测量产生的甲烷是必要的,产生甲烷可转化为VFA和COD计算。

不同污泥样品的液化实验结果来看,水解池和初沉污泥的实验结果,初沉污泥被液化的COD_d和VFA浓度均高于水解污泥(图3b),事实上即使是初沉污泥产生的VFA值也高于水解污泥的COD值。这表明污泥液化实验确实可以评价不同污泥样品的稳定化程度。可认为液化实验已经将绝大多数的污泥液化,间歇污泥液化实验提供了一种迅速而有效评价污泥稳定化程度的方法。因此可作为评价污泥稳定性的方法。

四、结论

根据污泥处理的重要性,首先从污泥、水解和液化以及污泥稳定性等概念进行了定义。针对污泥处理的目的性,首先从污泥稳定化程度评价指标入手研究,对厌氧稳定性实验、污泥碱解实验和污泥液化等实验方法进行了深入的对比研究。提出液化实验这一简单可行的污泥稳定化(降解程度)指标的实验方法。

参考文献

- 1) 许保玖(1983), 当代给水与废水处理原理讲义, 清华大学出版社
- 2) Wang Kaijun (1994) Integrated Anaerobic and Aerobic Treatment of Sewage, Ph. D thesis, Wageningen Agricultural University, the Netherlands
- 3) Lettinga, G.; Knippenberg, K. van; Veenstra, S.; Wiegant, W.(1991b). Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB): Low cost sanitation research project in Bandung/Indonesia. Internal Report, Final report. Wageningen Agricultural University, February 1991.
- 4) Huang Ju-Chang, Bill T. Ray and Huang Yaojiang(1989), Accelerated Sludge Digestion by Anaerobic Fluidized Beds: Bench-scale Study, In: Proc. Int. Conf. Water and Wastewater, pp.628
- 5) Knechtel, J.R. (1978), A More Economical Method for the Determination of Chemical Oxygen Demand, Water and Pollution Control, 166, pp.25-29
- 6) 王凯军(1996), 城市污水厌氧处理工艺与其中污泥稳定化问题研究,第四届海峡两岸环境研讨会, pp.21
- 7) 王凯军等人(1998), 第二代污泥厌氧处理工艺研究,北京市环境保护科学研究院,北京市科委研究报告