

rCAA 处理高无机灰分工业废水的污泥减量化效果

魏振龙^{1,2}, 孔秀琴¹, 梁鹏³, 邢新会²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 清华大学化学工程系 工业生物催化教育部重点实验室, 北京 100084; 3. 北京首创清源环境科技有限公司, 北京 100085)

摘要: 研究了好氧/厌氧反复耦合固定生物反应器(rCAA)处理高无机灰分工业废水的污泥减量化效果。结果表明,反应器中SS和COD存在线性关系,SS的堆积提高了污泥的产率系数,采用周期性清理rCAA反应器底部淤泥的方式进行处理,能有效降低反应器的污泥产率,同时提高和稳定出水水质;各厌氧仓的污泥溶解作用以及好氧仓内异养菌和自养硝化菌对基质和DO的竞争关系直接影响反应器的出水氨氮浓度。

关键词: 高无机灰分工业废水; 好氧/厌氧耦合反应器; 原位污泥减量化

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0072-05

Reduction of Sludge from Treatment of High Ash Content Industrial Wastewater Using a Fixed-bed Reactor with Repeated Coupling of Aerobic and Anaerobic Process

WEI Zhen-long^{1,2}, KONG Xiu-qin¹, LIANG Peng³, XING Xin-hui²

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Industrial Biological Catalysis < Ministry of Education >, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Beijing Qingyuan Water Environmental Technology Co. Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract: Performance of a pilot plant fixed-bed reactor with repeated coupling of aerobic and anaerobic process (rCAA) in the treatment of industrial wastewater with high ash content was investigated. A linear relationship between suspended solids (SS) and COD along the flow direction was observed in the rCAA reactor. Through periodical discharge of sludge from the bottom of the rCAA reactor, the sludge production of the rCAA reactor was controlled to a low level, and the quality and stability of effluent was improved as well. Study of changes in $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentrations along the components of the rCAA reactor revealed competitions between heterotrophic bacteria and autotrophic nitrifying bacteria. This competition, together with the disintegration of sludge in anaerobic components, was shown to be very important to the quality of the effluent.

Key words: high ash content industrial wastewater; repeated coupling of aerobic and anaerobic process; in-situ sludge reduction

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAJ21B01-03)

通信作者: 邢新会 E-mail: xhxing@tsinghua.edu.cn

近些年具有低细胞产率特征的技术被引入到污水处理过程中,产生多种污泥减量化技术^[1]。好氧-厌氧反复耦合固定生物反应器(rCAA)是其中一种高效的污泥减量化工艺,但在工程层面的影响因素和运行特性尚未完全掌握。

当原水中无机灰分的比重相当高时,对于生物膜的生长非常不利,容易造成反应器底部淤泥堆积,导致污泥产率增大。针对此类型的水质,笔者利用固定填料并具有好氧-厌氧解耦联的生物膜反应器,采用周期性清理淤泥的方法来提高出水水质。同时,研究了导致各好氧仓内硝化能力发生变化的原因。试验结果对 rCAA 反应器处理特殊工业废水具有重要意义。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置

试验装置示意图见图 1。

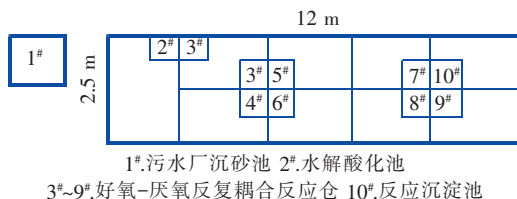


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of pilot-scale rCAA reactor

反应器的长×宽×高为 12 m×2.5 m×3 m,对边长进行 5 等分,各仓的多孔微生物载体^[2]填充率为 100%,HRT 为 24 h,处理规模为 96~100 m³/d。水解酸化池和 rCAA 反应器的接种污泥取自临沂市罗庄区第二污水处理厂缺氧段和好氧段的沉淀污泥,试验原水为该污水厂沉砂池出水(污水厂进水中生活污水和工业废水的比例为 2:8),其 COD 为 300~700 mg/L、BOD₅ 为 150~200 mg/L、NH₄⁺-N 为 10~30 mg/L、TN 为 20~40 mg/L、TP 为 1~5 mg/L、SS 为 100~300 mg/L、pH 值为 6~8、VSS/SS 值为 0.20~0.30。分别在 2#~9# 仓中取样进行分析。

1.2 水质分析方法

氨氮:纳氏试剂比色法,COD:标准重铬酸钾法,BOD₅:生物接种法,DO:PCM800 型溶氧仪,SS 和 MLSS:重量法。

1.3 污泥的驯化

污泥驯化期间逐渐调整进水量直至设计值,待

每个进水量所对应的出水指标相对稳定后进行下一阶段的培养,直至设计水量下系统运行稳定。

1.4 污泥产率计算

以 n 天为一个清理周期。清理淤泥量:清理时,间隔一个时间段采集适量混合水样,记录自吸泵的恒定流量 Q_p 和清理时间 h_p ,测定每个混合水样的污泥浓度,取平均值 $S_{\text{均值}}$,则 n 天清理淤泥量(kg)为:

$$\text{MLSS}_{\text{总}} = S_{\text{均值}} \times Q_p \times h_p \quad (1)$$

SS 总量和 COD 总量:日处理量为 V ,在 n 天内,测定每天采集瞬时水样的 SS 和 COD 浓度,取平均值 $SS_{\text{均值}}$ 、 $\text{COD}_{\text{均值}}$,则 n 天内出水 SS 总量(kg)和消耗的 COD 总量(kg)分别为:

$$\text{SS}_{\text{总}} = \sum_i^n (SS_{i\text{均值}} \times V) \quad (2)$$

$$\text{COD}_{\text{总}} = \sum_i^n (\text{COD}_{i\text{进水均值}} - \text{COD}_{i\text{出水均值}}) \times V \quad (3)$$

则污泥产率 γ [kg/(kg·d)] 为:

$$\gamma = (\text{MLSS}_{\text{总}} + \text{SS}_{\text{总}}) / \text{COD}_{\text{总}} \quad (4)$$

2 结果与分析

反应器采用好氧-厌氧沿各仓交替的方式启动,启动期间好氧仓不限制 DO 浓度,意味着理论上好氧仓的 DO 浓度接近饱和、厌氧仓的 DO 浓度接近于零。图 2、3 为反应器启动完成后的运行情况。可以看出,温度为 15~25℃ 时对 COD 和 NH₄⁺-N 的去除几乎没有影响,说明生物膜上面的微生物形态和生理特性比较稳定。冯权等^[2]描述了在实验室条件下,rCAA 反应器中生物膜的生长情况,此处将不再赘述。以下主要在工程层面上研究 rCAA 反应器工艺特性。

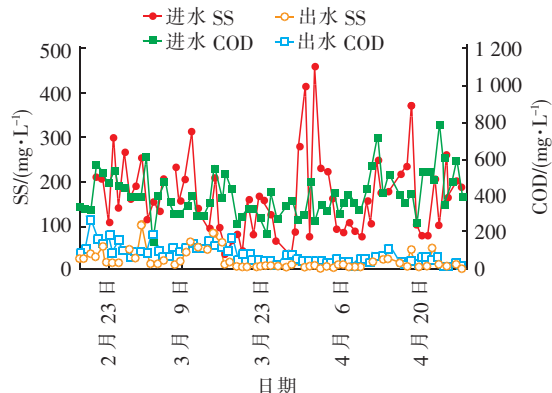
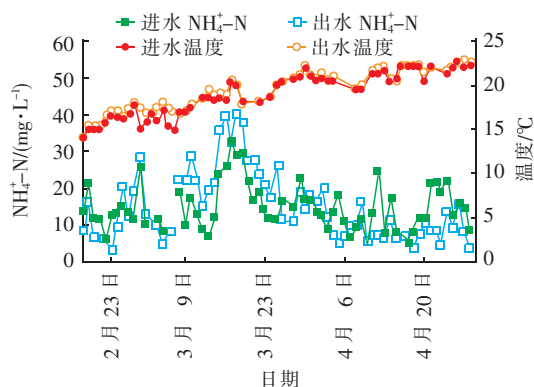


图 2 进水和出水 COD、SS 浓度的变化情况

Fig. 2 Change of COD and SS in influent and effluent of pilot-scale reactor

图3 进出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的变化情况Fig. 3 Change of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in influent and effluent of pilot-scale reactor

2.1 污泥产率

表1为一段试验期内中试污泥产率的平均值(清理周期1~3对应的时间分别为3月18日—28日、3月29日—4月7日、4月8日—17日)。

表1 中试和小试反应器的平均性能和污泥产率系数

Tab. 1 Average behavior and sludge yield of lab-scale and pilot-scale reactor

项 目	中试			小试
	清理周期1	清理周期2	清理周期3	
MLSS _总 /g	31 000	55 128	53 166	5.22
SS _总 /g	4 128	13 630	13 150	
COD _总 /g	255 456	358 413	356 294	489.69
$\gamma/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	0.138	0.192	0.186	0.001 1
BOD ₅ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	136.00	197.62	249.40	176.40
COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	340	480	480	392
BOD ₅ /COD值	0.40	0.41	0.52	0.45
注: 中试清理淤泥周期为10 d;小试数据在实验室条件下测得,运行62 d,不计进出水SS,小试没有水解酸化池。				

由表1可知,清理淤泥周期1、2、3的污泥产率分别为0.138、0.192和0.186 $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{d})$,小试的污泥产率为0.001 1 $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 。可以看出,中试的污泥产率约是小试的150倍(平均值),意味着中试污泥产率的提高与实际废水水质及运行条件有很大关系。此外,还给出了清淤期间出水COD和BOD₅浓度,一般工业废水以BOD₅/COD值>0.40作为可生化性的分界点,但针对实际工业废水的研究中影响因素较多,同时,由于现场条件限制,用BOD₅/COD

值来评价废水的可生化性尽管方便,但不够严谨,虽然中试用水的BOD₅/COD值>0.40,但并不能认为其具有较好的可生化性。所以,笔者认为影响污泥产率增大另有其主要原因。

2.2 SS对污泥产率的影响

由于试验用工业废水中含无机灰分的比重较高,进水VSS/SS值=0.20~0.30,表面吸附有微生物难降解物质或抑制性物质,对生物反应会产生负面影响。图2显示反应器进出水COD和SS的变化相一致,说明有相当一部分的有机物附着在SS上,在生物膜的生长阶段,进水SS浓度高,载体上的生物膜对SS的截留较弱,出水SS值偏高,而SS中的无机成分难以被微生物利用,不仅阻碍了生物膜的物质传递,还容易造成无机絮体的堆积,导致污泥产率增大,经过一段平稳期(2月28日—3月9日左右)后,COD和SS开始升高,推测是由于生物膜表面的无机颗粒累积量过高,生物膜对SS的截留作用减弱,无机灰分影响膜内的物质运输,加上底部堆积的无机絮体上面的有机物发生脱附重新返回到水中,导致出水COD浓度逐渐升高(见图2中3月9日—23日的变化曲线)。由于rCAA机理为生化处理,其污泥减量只针对有机SS,VSS/SS值非常低则会影响污泥减量化效果。所以,认为SS的无机物含量过高是导致污泥产率升高的主要原因。

为保证出水水质稳定,根据现场条件,采用定期清理生化池底部淤泥和多孔载体截留颗粒的方式去除水中SS。首先清理3月18日之前的淤泥,再从当天清理后的时间点开始设定淤泥的清理周期(清理周期和污泥产率结果见表1)。在清理周期1中,污泥产率下降了许多,此后的两个清理周期内污泥产率有所增加并趋于平稳。根据公式(1)~(3)可知,污泥产率的增加与COD、SS和MLSS去除情况有密切关系。

2.3 清理淤泥前、后的污泥产率情况

从图2可以看出清理淤泥前、后COD的变化情况。清理之前(3月18日之前),运行初期生物膜上的微生物数量较少,在COD容积负荷急剧升高的运行日,反应器抗COD的冲击能力较弱,导致出水COD浓度升高,运行至2月26日后出水COD浓度再次稳定。但总体上看,清理淤泥之前的出水COD平均浓度较高,导致消耗的COD总量低,而无机灰分的逐渐累积和生物膜的脱落也使得清理出来的

MLSS 总量增大,导致未清理前的污泥产率较大。清理之后,从周期 1 开始出水 COD 浓度逐渐降低,在后面的两个清理周期中出水 COD 一直保持着较低浓度。表 1 显示,周期 1 的污泥产率较后两个周期的污泥产率小,主要是因为经过前期的清理之后,周期 1 中生物膜的物质传递能力逐渐恢复,抗 COD 冲击能力(包括对 SS 的截留作用)增强;周期 2 和周期 3 中,污泥产率较周期 1 有所提高,认为这不仅与进水 COD 浓度逐渐增大、营养充足、生物膜增长速度加快、部分生物膜脱落,以及进水 SS 浓度逐渐增大、多孔载体对 SS 的截留作用减弱有关(表 1 显示周期 2 和周期 3 的 MLSS_总 和 SS_总 增大),还与清理周期的设定有关。虽然设定的清理周期未必是最佳的,但是对比清理淤泥前后,出水 COD 获得了不错的效果,在清理周期内,污泥产率也较清理前低很多并且趋于稳定状态。由于前期安装的水解酸化池对出水水质改善程度不明显,说明前面所述的 BOD₅/COD 值不是影响污泥产率增大的主要因素,这主要是因为有一部分有机物附着在难水解酸化的无机固体微粒上面,所以,在后期的处理过程中不再进行水解酸化预处理。同时,对比清理淤泥前后的出水氨氮情况(见图 3)可以发现,经过清理后出水氨氮有了很大的改善,各周期中出水氨氮平均浓度比未清理前低,且出水氨氮浓度逐渐趋于稳定状态。

基于以上试验结果和分析,可以相信当原水中含无机灰分比重高的 SS 时,采用周期性清理淤泥的方法来维持 rCAA 反应器的稳定运行或许是一种比较理想的选择,这样不但可以提高出水水质和水质稳定性,还能有效降低反应器的污泥产率。

2.4 COD 沿反应仓的变化及污泥减量化机理

为探讨周期性清理淤泥过程中反应器各仓的水质变化,对各仓水质进行了测定。反应器不但进出水 COD 浓度变化情况与进出水 SS 浓度一致,而且两个指标在各仓内的变化也是一致的,说明进水 SS 是由大量的无机固体微粒以及附着在这些微粒上的难水解酸化的有机物组成。这一点也可以从前期实施的水解酸化工序的 COD 和 SS 变化得到证明,该工序段的出水 COD 和 SS 浓度增加,是因为进水颗粒物被分解成更小的颗粒以及颗粒性 COD 浓度增大。同时,前期试验还发现,与采用水解酸化预处理相比,采用周期性清理淤泥进行处理,出水水质和水

质稳定性方面的改善程度更大。

关于 rCAA 反应器的污泥减量化机理,Feng 和 Yu 等人^[3,4]进行了详细叙述,本段主要结合 COD 沿反应仓的变化规律进行简单说明:污泥产量减少的原因可以归结为在高污泥浓度和延长水力停留时间的情况下污泥的自我分解和捕食。污泥的衰减方式由细胞的溶解作用和内源呼吸作用组成,一些微生物因无法适应长时间的厌氧环境而死亡分解,释放出溶解性 COD、氨氮和磷酸盐等生物质组成成分的现象属于细胞溶解现象;同时也存在另一种现象,即污泥在衰减过程中水中的溶解性 COD、氨氮和磷酸盐等生物质组成成分的浓度低于细胞溶解现象中的浓度,这种现象主要是因为细胞的内源呼吸作用。在各个厌氧仓内出现 COD 浓度上升的现象,说明 rCAA 反应器内的细胞溶解作用大于内源呼吸作用,考虑到存在污泥的隐性增长,即厌氧环境释放的溶解性 COD 作为隐性物质,会在交替的好氧环境中被微生物吸收,按照能量耦合理论^[5],当系统为好氧-厌氧交替的形式时,系统中的表观污泥产率会减少很多。

2.5 氨氮沿反应仓的变化及去除规律

试验发现氨氮的去除主要发生在反应器的前部,中间段的硝化作用(以去除氨氮的量表示)较弱。如图 4 所示,前面的反应仓对氨氮的去除能力最强,中间的好氧仓去除能力最弱,同时,二沉池具有一定的去除氨氮能力。对于 7[#]好氧仓出现负值(-37.58 mg/L),可能是由于细胞溶解后产生的含氮有机物被微生物降解而释放出氨氮所致。

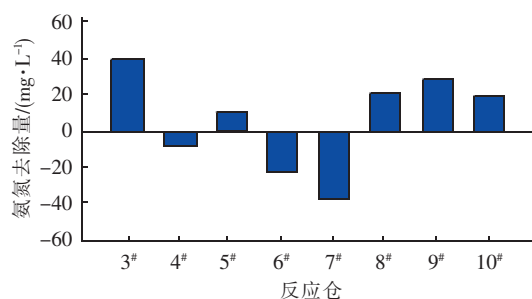


图 4 各仓去除氨氮的能力变化

Fig. 4 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal capacity in each component of pilot-scale reactor

根据图 4 计算出的各反应仓去除氨氮的能力,同时结合 COD、氨氮浓度沿各仓的变化规律以及各仓中 DO 浓度的变化情况,对氨氮的去除结果进行

如下分析:

由图4可知,3[#]好氧仓的硝化能力最强,主要是因为该仓内COD和DO充足,异养菌和自养硝化菌同时具有很好的生长代谢条件,3[#]好氧仓内COD下降最快,说明异养菌的碳化功能也充分发挥出来;4[#]仓的部分微生物在厌氧环境下发生细胞溶解后产生的有机氮通过厌氧菌的作用转化为氨氮,即发生了氨化作用,使得该仓中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度升高(COD浓度也升高);由于5[#]仓的进水为4[#]厌氧仓的出水,进水COD负荷较高,异养菌充分繁殖,占据了生物膜表面,同时消耗了水中大部分DO,而硝化菌由于生长缓慢、世代周期长,更多是生长在靠近载体的生物膜底部,生长条件劣于异养菌,得到的DO不充足(试验中5[#]仓的DO浓度相对比较分散),从而降低了好氧硝化的能力,另一方面,即使该仓具有较好的硝化能力,也可能由于4[#]厌氧仓流入的含氮有机物被降解后产生氨氮而被抵消掉,所以,5[#]好氧仓的硝化能力较低;6[#]厌氧仓内 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度升高的原因和4[#]仓一样;7[#]好氧仓去除氨氮的能力与其他好氧仓相反,对于该仓去除氨氮的能力出现负值的情况,认为一方面是前面6[#]厌氧仓带来的含氮有机物的冲击,另一方面是由于大部分COD已在前面的反应仓去除,该仓内COD负荷太低,进水营养不足,加上DO浓度过大,容易造成生物膜自身氧化分解,两方面综合起来导致该仓出水氨氮浓度升高;虽然8[#]设定为厌氧仓,但从DO的分布情况来看,是好氧和厌氧并存的,所以8[#]仓具有一定的硝化能力,该仓去除氨氮的能力为正值,说明该仓中氨氮被微生物利用的速率大于有机氮的氨化速率;9[#]好氧仓的硝化能力相对较高,主要是COD负荷已很低,硝化菌繁殖所需的DO不会受到异养菌竞争的影响,硝化菌的繁殖条件良好,数量增多,生长条件优于异养菌,从而提高了该仓的硝化能力,受6[#]和7[#]仓的冲击,9[#]仓进水氨氮浓度较高,硝化作用属于零级反应,氨氮的去除量取决于硝化菌的数量。

3 结论

① 当原水中含有大量无机灰分比重高的SS时,采用周期性清理淤泥的方式不但可以有效控制rCAA反应器的污泥产率,而且还能提高出水水质及其稳定性,是一种比较理想的方法,而添加水解酸化

预处理工序对于本次试验不是必须的。

② 各好氧仓的自养硝化菌和异养菌对基质和空间的竞争关系是影响rCAA反应器硝化功能的重要因素,当需要提高系统的脱氮能力时需要控制好各厌氧仓的溶胞作用和好氧仓的供氧量,尤其是在反应器的后半程。

参考文献:

- [1] Guo W Q, Yang S S, Xiang W S, *et al.* Minimization of excess sludge production by in-situ activated sludge treatment processes—A comprehensive review[J]. *Biotechnol Adv*, 2013, 31(8): 1386–1396.
- [2] 冯权, 毕鲜荣. 一种用于水处理和发酵的多孔微生物载体[P]. 中国专利: CN200620001112. X, 2007-07-25.
- [3] Feng Q, Yu A F, Chu L B, *et al.* Mechanistic study of on-site sludge reduction in a baffled bioreactor consisting of three series of alternating aerobic and anaerobic compartments[J]. *Biochem Eng J*, 2012, 67(1): 45–51.
- [4] Yu A F, Feng Q, Liu Z H, *et al.* Biological wastewater treatment by a bioreactor with repeated coupling of aerobes and anaerobes aiming at on-site reduction of excess sludge[J]. *Water Sci Technol*, 2006, 53(9): 71–77.
- [5] Wang J F, Zhao Q L. Mechanism on minimization of excess sludge in oxic-settling-anaerobic (OSA) process[J]. *Front Environ Sci Eng*, 2008, 2(1): 36–43.



作者简介:魏振龙(1988—),男,海南琼海人,硕士研究生,主要研究方向为水处理理论与工程。

E-mail: wzl0898@qq.com

收稿日期:2016-09-22