

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.11.018

化工生化剩余污泥稳定化研究

杨宇宁, 桑军强, 秦冰, 赵锐, 高峰
(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 化工企业在生产过程中不可避免地产生大量生化剩余污泥,相较于市政剩余污泥,此类污泥含有更多的有机物,更加难处理。为此,利用自主研发的剩余污泥稳定化处理技术,对华南某化工厂的生化剩余污泥开展工业侧线试验,取得了较好的效果。在稳定剂/MLVSS=0.70、反应温度为175℃、反应时间为2h的最佳处理条件下,化工生化剩余污泥的稳定化率可达到66%以上,减量率达到98.9%以上,泥饼含水率在60%以下;污泥脱水液pH呈中性,BOD₅/COD在0.3以上,属于易生化处理的污水,且该股水量较少,可直接送至污水厂进行处理。

关键词: 化工企业; 生化剩余污泥; 稳定化; 泥饼含水率

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)11-0104-05

Stabilization of Biochemical Excess Sludge from Chemical Wastewater Treatment Process

YANG Yu-ning, SANG Jun-qiang, QIN Bing, ZHAO Rui, GAO Feng
(Sinopec Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

Abstract: Chemical enterprises inevitably produce a large amount of biochemical excess sludge in the production process. Compared with municipal excess sludge, this kind of sludge contains more organic matter and is more difficult to treat. Therefore, the industrial sidestream test of biochemical excess sludge from a chemical plant in South China was carried out and good results were obtained by using the self-developed excess sludge stabilization technology. Under the optimal treatment conditions as follows: stabilizer to MLVSS ratio of 0.70, reaction temperature of 175 °C and reaction time of 2 h, the stabilization rate of the excess sludge was more than 66%, the reduction rate was more than 98.9%, and the moisture content of the mud cake was less than 60%. The pH of sludge dewatering liquid was neutral, and BOD₅/COD was above 0.3, indicating that the sludge dewatering liquid was easily biodegradable. In addition, the volume of the sludge dewatering liquid was small, which could be directly discharged to the wastewater treatment plant.

Key words: chemical enterprises; biochemical excess sludge; stabilization; moisture content of mud cake

与市政剩余污泥相比,石油化工企业产生的生化剩余污泥性质复杂,浓缩困难,脱水和处理难度大,成为困扰炼化企业可持续发展的环保难题。化工剩余污泥常含有微生物抑制成分,传统的污泥消化工艺^[1]处理效果不佳。化工生化剩余污泥中有机

污染物的积累和分布并不稳定,有机污染物一直处于一个动态变化的状态^[2],因为吸附等作用导致污泥中的有机污染物成分复杂,难以处理。中国石化石油化工科学研究院(简称石科院)通过十几年的探索,开发出一种化工生化剩余污泥稳定化技术,并成

功开展了工业侧线试验。该技术通过破坏生化剩余污泥的胶体结构,将有机物转移到液相中,实现污泥的减量化和稳定化,大幅度提高污泥沉降性能;将污泥中的大分子有机物分解成小分子有机物,提高其可生化性,为污泥的最终处置创造有利条件。笔者以中南某化工厂生化剩余污泥为原料,采用石科院自主研发的剩余污泥稳定化技术,开展工业侧线试验。

1 工艺流程及试验方法

1.1 工艺流程

石科院研发的化工生化剩余污泥稳定化技术工艺流程如图1所示。生化系统浓缩池污泥排口与污泥稳定化装置污泥进口管连接,浓缩污泥经螺杆泵进入换热器,与加入的污泥稳定剂一同升温,然后进入反应器进行反应,产物进入分离器进行固液分离,分离出的残留固相经过脱水,再由螺杆外输装车,上清液则经管道输送至污水处理系统,与污水混合后进行生化处理。该装置为撬装式,运输和安装都十分方便,具有操作简单、管理方便的特点,并且装置运行自动化程度高,主要工艺参数全部采用自动控制。

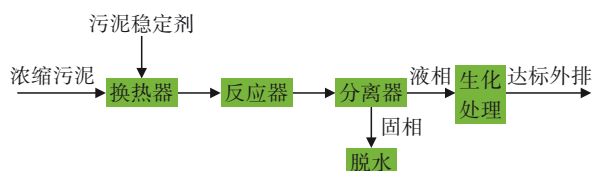


图1 污泥稳定化技术工艺流程

Fig.1 Flow chart of sludge stabilization technology

1.2 试验材料

以中南某化工厂生化剩余污泥为原料,该浓缩池污泥 pH 值为 6.8~7.5, MLSS 为 13 109~17 103 mg/L, MLVSS 为 8 509~11 315 mg/L, 毛细吸水时间 (CST) 为 272~295 s。吴春旭等人^[3]选取我国南北方地区各 5 座典型的污水处理厂,对污泥基本性质进行分析,结果显示市政剩余污泥的 MLVSS/MLSS 为 35.44%~60.11%,主要集中在 35.44%~50.01%。化工生化剩余污泥的 MLVSS/MLSS 在 65%~68% 之间,与市政剩余污泥相比有机物含量更高,这是由于化工厂废水的 COD 浓度较高,剩余污泥吸附了大量有机物^[2]。这导致化工剩余污泥的脱水更加困难, CST 较市政剩余污泥更大。

1.3 试验方法

3月1日—12日:工艺流程优化;3月13日—26日:开车试运行;3月27日—6月3日:连续工业侧线试验。连续工业侧线试验期间主要考察稳定剂用量、反应温度、反应时间对化工生化剩余污泥稳定化率、减量率、泥饼含水率的影响。

1.4 分析项目与方法

MLSS、MLVSS:参照《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221—2005);pH:玻璃电极法;CST:CST测定仪;COD:重铬酸盐法;BOD₅:稀释与接种法。

剩余污泥稳定化率 = $(MLVSS_{\text{反应前}} - MLVSS_{\text{反应后}}) / MLVSS_{\text{反应前}}$; 剩余污泥减量率 = $(\text{剩余污泥质量}_{\text{反应前}} - \text{剩余污泥质量}_{\text{反应后}}) / \text{剩余污泥质量}_{\text{反应前}}$ 。

2 结果与讨论

2.1 化工剩余污泥的基本性质

侧线试验期间,每天监测化工生化剩余污泥的基本性质,结果如图2所示。可以看出,化工剩余污泥浓缩池出泥含水率维持在 98.5% 左右, MLVSS/MLSS 维持在 65% 左右,且从 3月27日起,浓缩池污泥性质基本稳定,故从 3月27日开展连续工业侧线试验。

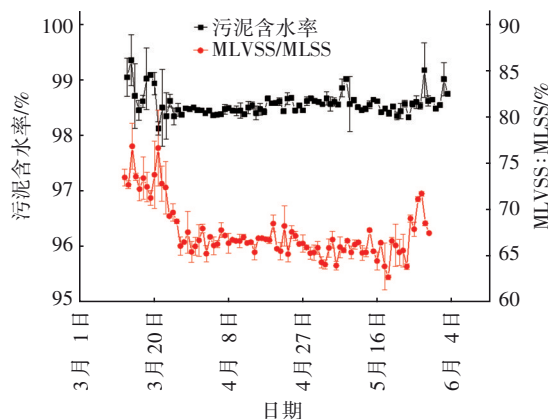


图2 侧线试验期间污泥基本性质

Fig.2 Basic properties of sludge during sidestream test

2.2 稳定剂用量对化工污泥处理效果的影响

2.2.1 对 MLVSS/MLSS 的影响

在反应温度为 180 °C、反应时间为 2 h 的条件下,考察不同稳定剂用量对化工污泥 MLVSS/MLSS 的影响,重点监测浓缩池出口剩余污泥与储罐中反应后剩余污泥的 MLVSS/MLSS,结果如图3所示。可以看出,反应前剩余污泥的 MLVSS/MLSS 稳定在 70% 左右,而反应后污泥的 MLVSS/MLSS 大幅下降。

当稳定剂用量为0时,反应后污泥的MLVSS/MLSS在40%左右,这说明单纯的热处理可以破坏污泥结构,使污泥中的有机物含量降低^[4],将一部分不溶性的大分子有机物分解成可溶性的小分子有机物,进而使得污泥MLVSS降低^[5];当稳定剂用量/MLVSS=0.35时,反应后污泥的MLVSS/MLSS在30%左右,这说明稳定剂和热处理可协同降低污泥中的有机物含量;当稳定剂用量/MLVSS继续提高到0.38~0.63时,反应后污泥的MLVSS/MLSS可降至25%左右,污泥中的有机物含量被进一步降低;当稳定剂用量/MLVSS提高到0.70~0.95时,反应后污泥的MLVSS/MLSS降至20%左右。以上数据表明,使用稳定剂后,反应后污泥的MLVSS/MLSS可以从40%降至20%,稳定剂在降低污泥中有机物含量上起关键作用。

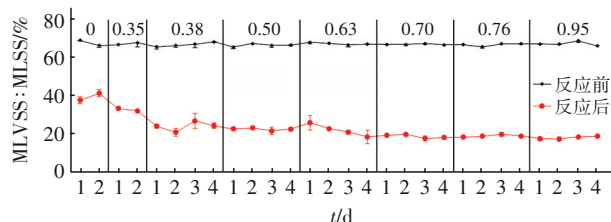


图3 稳定剂用量对化工污泥MLVSS/MLSS的影响

Fig.3 Effect of stabilizer dosage on MLVSS/MLSS of chemical sludge

2.2.2 对化工污泥稳定化率的影响

在反应温度为180℃、反应时间为2h的条件下,考察稳定剂用量对污泥稳定化率的影响,结果如图4所示。可知,污泥稳定化率均值随稳定剂用量的增加而升高,在不加入稳定剂的条件下,污泥稳定化率可以达到41%,这说明仅通过高温,污泥中有40%左右的有机物可以直接被分解成溶于水的小分子有机物进入液相^[5];当稳定剂用量/MLVSS从0提高到0.35时,污泥稳定化率均值从41%提高到51%,这说明投加稳定剂可以提高污泥稳定化率;当稳定剂/MLVSS从0.35提高到0.38时,污泥稳定化率均值从51%提高到63%;当稳定剂/MLVSS继续提高到0.63时,污泥稳定化率变化不大;当稳定剂/MLVSS继续提高到0.70时,污泥稳定化率提高到70%以上;当稳定剂/MLVSS从0.70提高到0.95时,污泥稳定化率变化不大,稳定在70%以上,最高可达到73%。以上说明,投加稳定剂后,反应后污泥稳定化率可以从41%提高至73%,稳定剂在提高

污泥稳定化率上起关键作用。

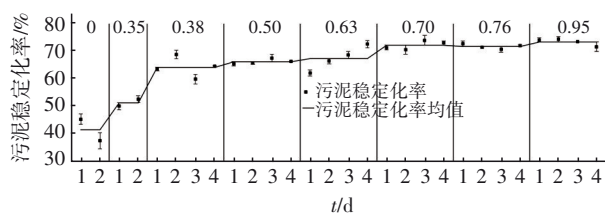


图4 稳定剂用量对化工污泥稳定化率的影响

Fig.4 Effects of stabilizer dosage on chemical sludge stabilization rate

2.2.3 对化工污泥减量率的影响

污泥减量率是评价污泥处理效果的关键指标,影响剩余污泥减量率的因素主要是进反应器污泥质量和压滤机出口污泥质量,其中进反应器污泥质量与污泥流量有关,压滤机出口污泥质量与泥饼含水率有关。在反应温度为180℃、反应时间为2h的条件下,稳定剂用量对污泥减量率的影响如图5所示。可以看出,增加稳定剂用量可以降低泥饼含水率,当不使用稳定剂时,泥饼含水率均值在67%左右,相较于生化剩余污泥直接压滤后的含水率80%有大幅度降低,这是由于热水解可以改善污泥的脱水性能^[6];当投加稳定剂后,泥饼含水率可降至60%以下,污泥减量率稳定在98.5%以上,且随着稳定剂用量的增加而升高,这是由于稳定剂可以进一步提高反应后生化剩余污泥的脱水性能。稳定剂的作用是促进热水解进一步分解污泥中的胞外聚合物,从而释放出污泥中的毛细水和吸附水,大幅度降低泥饼含水率。

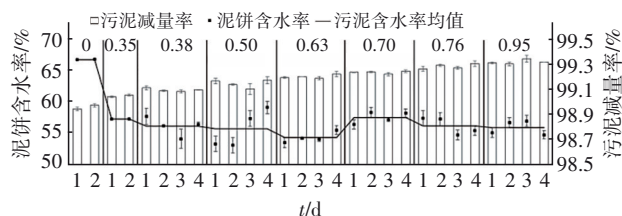


图5 稳定剂用量对化工污泥减量率的影响

Fig.5 Effect of stabilizer dosage on reduction rate of chemical sludge

综上,确定最佳稳定剂用量为稳定剂用量/MLVSS=0.70。

2.3 反应温度对化工污泥处理效果的影响

2.3.1 对MLVSS/MLSS的影响

在最佳稳定剂用量的条件下,考察反应温度对化工污泥MLVSS/MLSS的影响,结果如图6所示。

可以看出,反应前污泥的 MLVSS/MLSS 均在 60%~70% 之间,而经过稳定化处理后,污泥的 MLVSS/MLSS 均在 20%~30% 之间。当反应温度从 160 °C 提高到 180 °C 时,反应后污泥的 MLVSS/MLSS 略有下降,这说明提高温度对反应后污泥 MLVSS/MLSS 的降低作用不明显。该结果与生化剩余污泥直接热水解的结果一致,随着温度的提高,反应后污泥的 MLVSS/MLSS 略有下降^[7]。

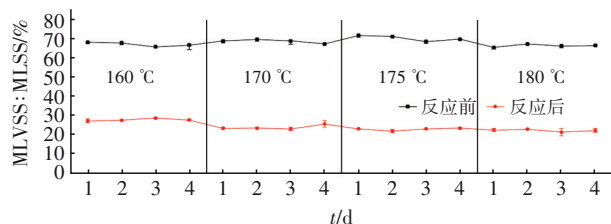


图6 反应温度对化工污泥 MLVSS/MLSS 的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature on MLVSS/MLSS of chemical sludge

2.3.2 对化工污泥稳定化率的影响

在最佳稳定剂用量条件下,反应温度对化工污泥稳定化率的影响见图7。当反应温度从 160 °C 升高到 170 °C 时,污泥稳定化率明显提高,这说明升高温度有助于提高污泥稳定化率;当反应温度在 170~180 °C 之间变化时,污泥稳定化率变化不大。

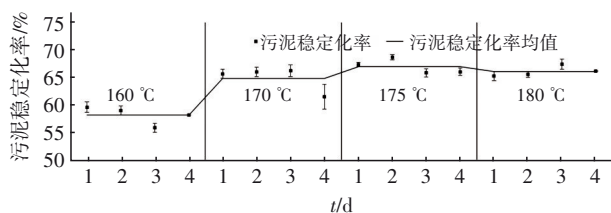


图7 反应温度对化工污泥稳定化率的影响

Fig.7 Effect of reaction temperature on chemical sludge stabilization rate

2.3.3 对化工污泥减量率的影响

在最佳稳定剂用量的条件下,反应温度对化工污泥减量率的影响如图8所示。可以看出,在反应温度从 160 °C 提高到 180 °C 的过程中,污泥减量率略有升高,这说明提高反应温度有助于提高污泥减量率。当反应温度在 160~170 °C 之间时,泥饼含水率在 60% 以上,继续提高反应温度,泥饼含水率进一步降低,当反应温度达到 175 °C 时,泥饼含水率降至 60% 以下。王治军等人利用热水解得出相似结果^[7]。

综上,确定最佳反应温度为 175 °C。

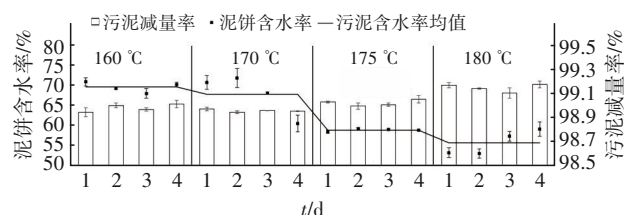


图8 反应温度对化工污泥减量率的影响

Fig.8 Effect of reaction temperature on chemical sludge reduction rate

2.4 反应时间对化工污泥处理效果的影响

2.4.1 对 MLVSS/MLSS 的影响

在最佳稳定剂用量和反应温度条件下,考察不同反应时间对化工污泥 MLVSS/MLSS 的影响,结果如图9所示。可以看出,随着反应时间的缩短,反应后污泥的 MLVSS/MLSS 略有升高,但均在 30% 以下,这说明在反应时间为 1.5 h 以上时,该技术可大幅度降低污泥中的有机物含量。

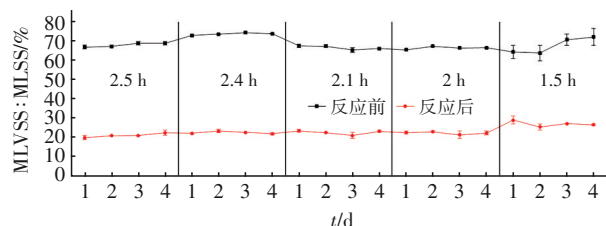


图9 反应时间对化工污泥 MLVSS/MLSS 的影响

Fig.9 Effect of reaction time on MLVSS/MLSS of chemical sludge

2.4.2 对化工污泥稳定化率的影响

在确定稳定剂用量和反应温度的条件下,不同反应时间对化工污泥稳定化率的影响如图10所示。可以看出,随着反应时间的缩短,污泥稳定化率略有下降,这说明延长反应时间可提高污泥稳定化率;但同时发现,反应时间在 2~2.5 h 范围内变化时,污泥稳定化率变化不明显,均在 60% 以上。

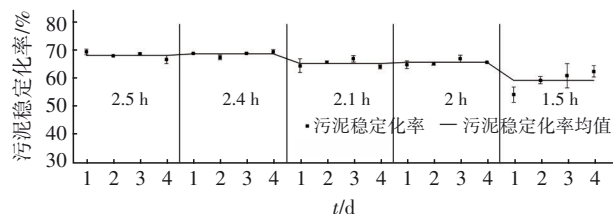


图10 反应时间对化工污泥稳定化率的影响

Fig.10 Effect of reaction time on chemical sludge stabilization rate

2.4.3 对化工污泥减量率的影响

在确定稳定剂用量和反应温度的条件下,不同

反应时间对化工污泥减量率的影响如图11所示。可以看出,随着反应时间的缩短,泥饼含水率不断升高,当反应时间在2 h以上时,泥饼含水率均值在60%以下;当反应时间为1.5 h时,泥饼含水率均值大于60%。污泥减量率随反应时间的降低变化不大,均保持在98%以上,这是由于污泥含水率在60%左右时,再继续小幅度(5%)降低含水率对污泥减量效果影响不大。

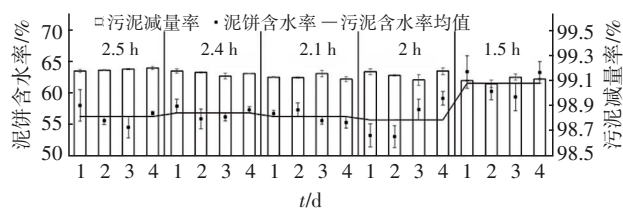


图11 反应时间对化工污泥减量率的影响

Fig.11 Effect of reaction time on chemical sludge reduction rate

综上,确定最佳反应时间为2 h。

2.5 最佳条件下生化污泥的处理效果

在最佳处理条件下,即在稳定剂/MLVSS=0.70、反应温度为175℃、反应时间为2 h的条件下,化工生化剩余污泥的稳定化率可达到66%以上,减量率达到98.9%以上,处理后泥饼含水率在60%以下;污泥脱水液pH呈中性,BOD₅/COD在0.3以上,属于易生化处理的污水,且该股水量较少,可以直接送至污水厂进行处理。

3 结论

石科院自主研发的剩余污泥稳定化技术可有效处理化工生化剩余污泥,污泥稳定化率可达到66%以上,污泥减量率可达到98%以上,处理后泥饼含水率在60%以下。最佳处理条件如下:稳定剂/MLVSS=0.70,反应温度为175℃,反应时间为2 h。

参考文献:

- [1] 曹秀芹,陈爱宁,甘一萍,等. 污泥厌氧消化技术的研究与进展[J]. 环境工程, 2008(S1): 215-219.
CAO Xiuqin, CHEN Aining, GAN Yiping, *et al.* New development of anaerobic digestion technology of sewage sludge [J]. Environmental Engineering, 2008 (S1): 215-219 (in Chinese).
- [2] 魏长河. 化工废水处理污泥中有机污染物累积与分布特征[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2015.

WEI Changhe. The Accumulation and Distribution Characteristics of Organic Pollutants in Sludge during Chemical Industrial Wastewater Treatment [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2015 (in Chinese).

- [3] 吴春旭,唐明悦,张鸿涛,等. 我国不同地区市政污泥理化性质及其对脱水性能的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 271-278.

WU Chunxu, TANG Mingyue, ZHANG Hongtao, *et al.* Effect of the physicochemical properties of municipal sludge from different areas in China and their influence on dewatering performance [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15 (1): 271-278 (in Chinese).

- [4] 肖本益,阎鸿,魏源送. 污泥热处理及其强化污泥厌氧消化的研究进展[J]. 环境科学学报, 2009, 29(4): 673-682.

XIAO Benyi, YAN Hong, WEI Yuansong. State of the art of thermal sludge pretreatment and its enhancement for anaerobic sludge digestion [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(4): 673-682 (in Chinese).

- [5] YANG Y, LI H, LI J. Variation in humic and fulvic acids during thermal sludge treatment assessed by size fractionation, elementary analysis, and spectroscopic methods [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2014, 8(6): 854-862.

- [6] 王治军,王伟,李芬芳. 污泥热水解技术的发展及应用[J]. 中国给水排水, 2003, 19(10): 25-27.

WANG Zhijun, WANG Wei, LI Fenfang. Development and application of thermal hydrolysis technology for sludge treatment [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(10): 25-27 (in Chinese).

- [7] 王治军,王伟. 污泥热水解过程中固体有机物的变化规律[J]. 中国给水排水, 2004, 20(7): 1-5.

WANG Zhijun, WANG Wei. Transformation regularity of organic solids in sludge thermal hydrolysis process [J]. China Water & Wastewater, 2004, 20 (7): 1-5 (in Chinese).

作者简介:杨宇宁(1987-),男,黑龙江肇东人,硕士,工程师,主要从事化工环境污染治理等工作。

E-mail: yangyuning.ripp@sinopec.com

收稿日期:2021-06-28

修回日期:2021-07-21

(编辑:刘贵春)