

固定载体卧式厌氧反应器处理糖蜜废水的快速启动

李杰 张冬冬 袁旭峰 朱万斌 程序 王小芬 崔宗均*

(中国农业大学 农学与生物技术学院 生物质工程中心 北京 100193)

摘要: 为高效处理高浓度有机废水而设计了固定载体卧式厌氧反应器 R1 和 R2, 它是厌氧折流板反应器(ABR)的改进, 以活性炭纤维作为生物膜载体固定并充当反应器的折流板, 在实验室规模上对 R1 和 R2 处理糖蜜废水进行快速启动运行。HRT 和 ORL 是影响 R1 和 R2 稳定高效运行及启动的 2 个重要工艺参数。实验证明: HRT 为 2 d 时, 反应器运行最佳。在第 30 天时, R1 的 COD 去除率达到 84.88%, R2 达到 81.72%。随着进水 ORL 由 1.25 kg/(m³·d)提升到 10 kg/(m³·d), 沼气容积产气率由 0.35 L/(L·d)逐渐增加到 4.98 L/(L·d)。进水 pH 值为 3.9-4.5 之间, 整个启动运行过程中, 未调节 pH 值, R1 和 R2 的出水 pH 值均在 6.7-7.6 之间, 2 个反应器均有较强的抗酸能力, R1 的 pH 波动更为平缓。在整个实验过程中, 污泥流失量小, 没有发生堵塞现象, 在处理酸性高浓度有机废水时, 2 个反应器均表现出较强的抗负荷冲击能力。

关键词: 固定载体厌氧反应器, 活性炭纤维, 启动, 运行特性

Start-up of fixed carrier anaerobic reactor treatment to molasses wastewater

LI Jie ZHANG Dong-Dong YUAN Xu-Feng ZHU Wan-Bin CHENG Xu
WANG Xiao-Fen CUI Zong-Jun*

(Center of Biomass Engineering, College of Agronomy and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: To efficiently treat high concentration organic wastewater, we designed fixed carrier anaerobic reactor R1 and R2. They are improvement of anaerobic baffle reactor (ABR). Its baffles were made from active carbon fiber, quick start-up of R1 and R2 is proceeded to treat molasses wastewater in a laboratory-scale. The hydraulic retention times (HRT) and organic loading rate (OLR) are important technical parameters which affect stable efficient operation and start-up of reactor. The results indicated when HRT is 2 d, reactors show the optimum operation. In the operation of 30 d, COD removal efficiency of R1 could reach the 84.88%, R2 could reach 81.72%. Biogas production rate increased from

基金项目: 国家“十一五”支持计划项目(No. 2008BAD4B01, 2008BAD4B17, 2007BAD75B07)

* 通讯作者: Tel: 86-10-62731857; 邮箱: acuijzj@cau.edu.cn

收稿日期: 2011-01-05; 接受日期: 2011-02-23

© 中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 <http://journals.im.ac.cn>

0.35 L/(L·d) to 4.98 L/(L·d), with influent organic loading rate (OLR) raised from 1.25 kg/(m³·d) to 10 kg/(m³·d). In the two reactors, the pH value of effluent wastewater was between 6.7 to 7.6 and the pH value of influent wastewater was between 3.9 to 4.5. During the whole experimental period, the pH value of influent wastewater was not adjusted, which proved two reactors have strong ability to resist acid. The pH value of R1 fluctuated more gently. The reactors with less sludge losing and no clogging phenomenon showed the strong ability to treat acidic high concentration organic wastewater and to resist high shock loading during the whole running processes.

Keywords: Fixed carrier anaerobic reactor, Activated carbon fibers, Start-up, Operation characteristic

随着经济发展、城镇化和人民生活水平的提高,工业高浓度有机废水、城镇生活污水处理产生的污泥及城乡生活垃圾越来越多,形成严重的环境污染问题。与此同时,能源日趋紧张。

厌氧废水处理是一种低成本的废水处理技术,它是把废水处理和能源回收利用相结合的一种技术。与之对应研制出多种结构的高效厌氧反应器并进行试验研究,这些反应器应当具备以下条件:在正常运行状况下活性污泥在反应器内有足够的停留时间;厌氧微生物和废水能充分接触;活性污泥具有较强的缓冲及适应能力等^[1]。研究表明,各种不同材料作为厌氧反应器微生物附着的载体能将大量厌氧微生物固定,使反应器内持有较高浓度的活性污泥,从而有效提高反应器的运行性能^[2]。

升流式厌氧污泥床(UASB)反应器普遍被认为是高效厌氧反应器,但是它也有限制因素:絮状污泥颗粒需要消耗很长时间来形成,形成的污泥生物膜容易受水质停留时间和有机容积负荷的影响而不稳定^[3];厌氧折流板反应器能够延长水流在反应器内的流动距离和时间,增加污水与活性污泥的接触而提高产沼气效率,但当污泥沉积较多时容易增加水流阻力,当水流较快时仍然避免不了活性污泥的流失^[4]。另一方面,目前的大部分厌氧反应器都以上下水流为主的塔式反应器不利于寒冷季节保温,如果在保证厌氧产气效率的基础上能够将反应器做成卧式结构,将会降低工程成本,大大提高保温性能和寒冷季节的产气效率。

本研究以活性炭纤维作为固定生物膜载体,设计了2种卧式厌氧反应器 R1 和 R2,能够很好地解决以上问题,实验在中温、连续进料条件下处理进水 pH 值为 4.3 左右的酸性高浓度糖蜜废水,评价了

固定载体厌氧反应器(R1 和 R2)的运行性能,为开发高效处理高浓度有机废水的沼气发酵技术,拓展厌氧生物处理的应用范围,降低运行管理成本提供依据。

1 材料与方法

1.1 反应器结构

实验所用的固定载体卧式厌氧反应器是传统 ABR 反应器的改进,由灰色 PVC 塑料板制成,有效容积 15 L,反应器 R1 长×宽×高为:400 mm×150 mm×250 mm;反应器平均分为4个隔室,每5 cm 设置一个折流板,折流板是由碳纤维膜包裹不锈钢丝网固定在反应器内,折流板的高度为 210 mm,温度控制在 35 °C–37 °C。实验系统装置示意图见图 1,图中上弧形箭头指示的是反应器中的水流方向,俯视的时候,水流是沿着折流板垂直方向运行的。

实验中,设计了与上面规格完全一样的反应器 R2,与 R1 做对比,反应器 R2 长×宽×高为:400 mm×250 mm×150 mm,反应器 R2 的俯视图见图 2,箭头指示的是反应器中水流的流向为水平方向,其它装置均相同。

1.2 实验材料

接种污泥从青岛可口可乐加工厂废水处理反应器中取得(种泥为长期处理含糖量较高的废水),总固体(TS)含量为 33.63%,挥发性固体(VS)含量为 6.16%。10 L 的糖蜜(垂度:70%;糖度:45%),800 g 猫粮和 90 L 的自来水配成 COD 为 100 000 mg/L 的原始糖蜜废水。然后,在实验过程中稀释成所需要的 COD 浓度并且 COD:N:P 维持在(300–500):5:1,以提供微生物的生长所需^[5]。

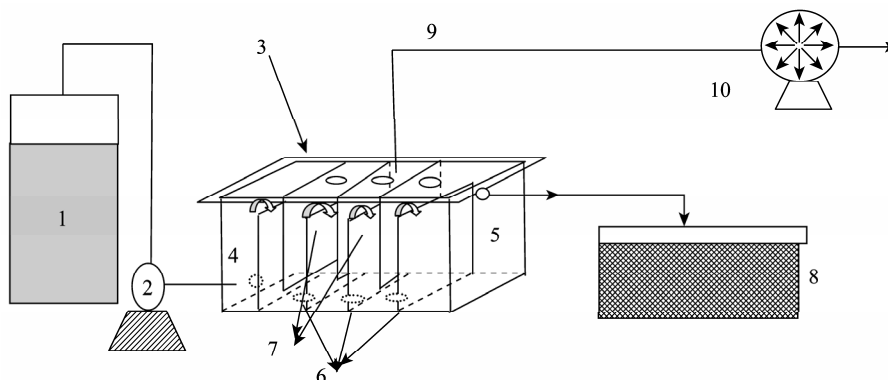


图 1 实验系统装置示意图

Fig. 1 A set of design diagram of the device for the experiment

注: 1: 进水桶; 2: 蠕动泵; 3: 固定载体卧式反应器; 4: 进水口; 5: 出水口; 6: 取样口; 7: 碳纤维膜包裹的不锈钢丝网; 8: 出水收集装置; 9: 导气管; 10: 湿式气体流量计.

Note: 1: Influent wastewater bucket; 2: Peristaltic pump; 3: Fixed carrier anaerobic reactor; 4: Infall; 5: Outlet; 6: Sampling point; 7: Active carbon fiber; 8: Effluent wastewater bucket; 9: Gas tube; 10: Gas flow indicator.

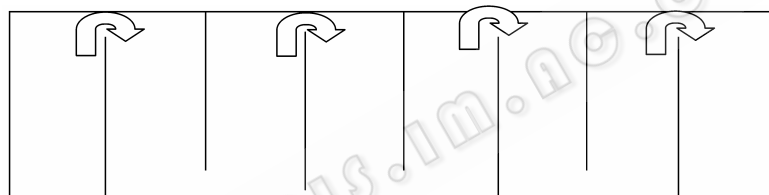


图 2 反应器 R2 的俯视图

Fig. 2 View of looking down the reactor R2

1.3 反应器的运行条件

反应器 R1 和 R2 接种污泥的量均为 4 L, 配制 COD 浓度为 5 000 mg/L 的糖蜜废水加入到反应器中, 使总体积达到反应器有效容积 15 L。将温度控制在 35 °C 的恒温状态。开始采取间歇进水, 每天进样 4-5 h, 水力停留时间(HRT)为 120 h 左右, 进水 COD 为 5 000 mg/L, 有机容积负荷(ORL)为 1 kg/(m³·d)。5 d 之后改为连续进水并逐步缩短 HRT, 增加反应器进水的有机容积负荷, 如表 1 所示。同时根据反应器内 pH 值的变化、产气量以及固定载体上生物膜的颜色变化作为判断活性污泥是否驯化成功的标志^[6]。整个实验过程中进料废水不进行任何调节, 其 pH 值通常在 4.3 左右。

生物膜成功驯化以后, 将 HRT 保持在 2 d, 用恒流泵[BT-200, 2X (1-6 800) mL/h, 双通道, 上海

沪西分析仪器厂有限公司]连续进样, 在 COD 去除率达到 80%以上, 产气率基本稳定后, 提高进水 COD 浓度以提高反应器的处理性能, 每一负荷阶段至少稳定运行 3 个 HRT, 整个过程共计历时 97 d。

1.4 测定项目和方法

1.4.1 进出水 pH 值测定: 用日本 HOBA 公司生产的 B-212 型微量 pH 计测定了每天的进出水 pH 值。

1.4.2 进出水 COD 测定: 在运行过程中, 每隔 2 d 分别取 1 次进、出水样, 用 COD 速测仪(型号 ET99731, 德国 Lovibond 公司产)按照说明书的方法进行测定。

1.4.3 产气量: 用湿式气体流量计(LML.1 型, 长春汽车滤清器有限责任公司)记录产气量。

1.4.4 污泥总固体(TS)和挥发性固体(VS): 采用重量法^[7]测定。

表 1 R1 和 R2 的运行参数
Table 1 Operating parameter of R1 and R2

运行参数 Operating parameter	运行时间(天) Operating time (d)	水力停留时间(天) HRT (d)	进水 COD Influent COD (mg/L)	有机负荷 OLR [$\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$]
45 d	15	5	5 000	1.00
	12	4	5 000	1.25
	9	3	5 000	1.67
	6	2	5 000	2.50
	3	1	5 000	5.00
10 d	10	2	4 000	2.00
12 d	12	2	6 000–8 000	3.00–4.00
30 d	30	2	10 000–20 000	5.00–10.00

2 结果与分析

2.1 进、出水 pH 的变化

pH 值对于废水的厌氧消化处理极其重要, 是反应器是否正常运行(即甲烷化厌氧消化是否正常)的标志之一, 许多研究结果和实际运行经验表明, 厌氧消化需要一个相对稳定的 pH 范围^[8]。试验中糖蜜废水配制后自然酸化后进入反应器, 进水的 pH 值在 4.2–4.5 之间, 出水 pH 如图 3 所示。实验启动初期, 如表 1 所示, HRT 为 5 d, 进水 COD 浓度为 5 000 mg/L 时, R1 和 R2 的 pH 值均在 6.5 左右, 说明反应器启动状态良好。当 2 个反应器运行 15 d 后, 出水 pH 均在 6.8–7.0 之间, R1 出水 COD 为 2 287 mg/L, R2 出水 COD 为 1 650 mg/L, COD 去除率分别为: 56.20%和 54.26%。随后逐步在进水浓度 5 000 mg/L 不变的情况下, 通过缩短 HRT 来提高反应器的负荷, 并且找到 2 个反应器最适 HRT。随后反应器 HRT 由最初的 5 d 逐步缩短到 1 d (表 1), 在运行时间第 38 天时, HRT 为 2 d, R2 的 pH 值均达到最高为 7.5, R1 在 36 d 时达到最高为 7.3。通常, 厌氧发酵适宜的 pH 范围在 6.0–8.0^[9]。在第 42 天, HRT 缩短为 1 d, R1 和 R2 的出水 pH 迅速下降, 如图 3 所示, R2 比 R1 下降得明显, R2 从 6.8 降为 6.3, R1 由 6.8 降为 6.6, 这时产气量和 COD 去除率都在下降, 出现了“过酸”现象, 细菌的生化代谢过程受到了严重抑制。

之后将 HRT 调整为 2 d, 进水浓度也调整为 4 000 mg/L, 在没有采用任何人工措施的情况下,

系统 pH 开始自然恢复, pH 很快恢复到 7.0 左右, 并且在随后的运行过程中整体上 2 个反应器一直维持在 6.8–7.6 的良好状态。pH 出水的稳定可以推断出反应器中产甲烷菌群在高效稳定地利用反应器中的挥发性有机酸。但是 R2 没有 R1 表现得相对稳定, 而且在每次提高一个负荷的时候, R1 和 R2 的 pH 都会在第一个 HRT 内小幅度下降, 之后再上升, R2 也是比 R1 表现得更为灵敏, 如图 3 所示。

2.2 进、出水 COD 及 COD 去除率的变化

如表 1 所示, 前 45 d 中, 在进水浓度不变的情况下, HRT 从 5 d 缩短为 1 d, 反应器的 COD 去除率都是先增加后下降, R2 的 COD 去除率从 56.20% 上升到 90.60% 再降为 81.60%, 相对应地 R2 从 54.26% 上升到 85.59% 再降为 66.83%, 之后发现反应器将有酸化的迹象时, 即使调整 HRT 为 2 d, 进水浓度为 4 000 mg/L, 之后运行时将 HRT 定为 2 d 不变, 浓度开始以 2 000 mg/L 的幅度提高到 10 000 mg/L, 在进水浓度为 10 000 mg/L 时, 即 ORL 为 5 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, R1 的 COD 去除率为 84.60%, R2 为 82.57%, 由于在有机负荷为 3 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时, R1 的 COD 去除率为 87.50%, R2 为 90.88%, 其它负荷条件下 COD 去除率均大于 83%, 处理效果非常好, 所以从 ORL 为 5 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 开始, 进水浓度以 2 500 mg/L 的幅度提高。

从图 4 可以看出, 在有机负荷提高的过程中, 对 R1 和 R2 的处理效果均没有很大的影响, COD 的去除率都在 80% 以上, 说明反应器内生物膜具有很高的活性, 反应器具有较强的处理和抗负荷冲击能

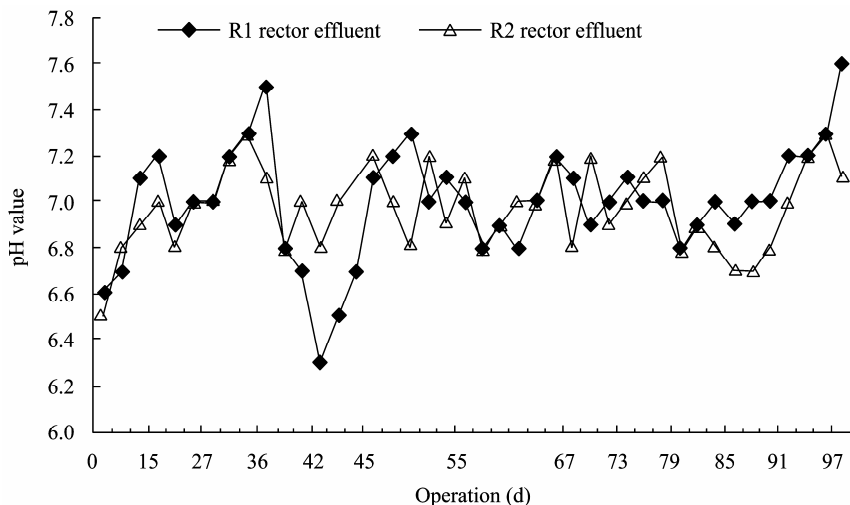


图3 出水 pH 随反应器运行时间的变化

Fig. 3 Variation of effluent pH of reactors during operation process

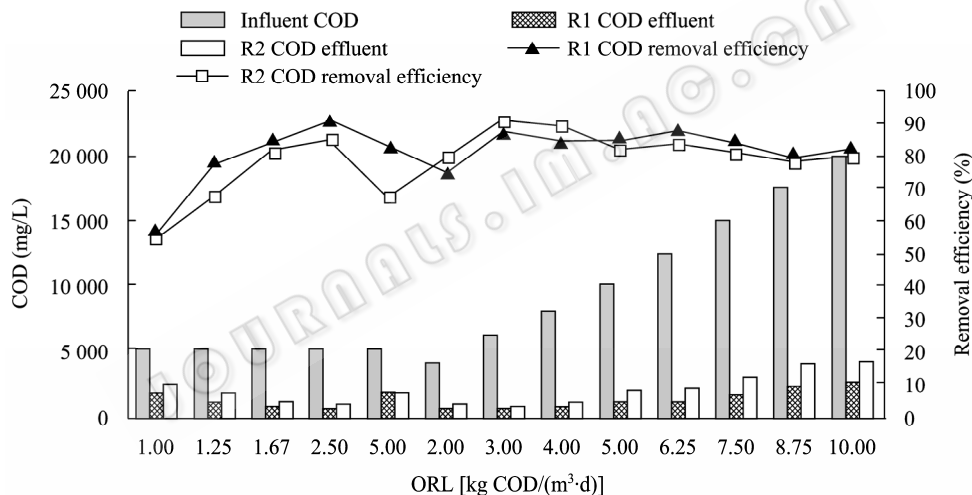


图4 不同有机负荷时 R1、R2 进出水 COD 及 COD 去除率的变化

Fig. 4 Changes of reactors influent and effluent COD and COD removal rates with different ORL

力。其中 R2 比 R1 的处理效果稍差一点,如在有机负荷 ORL 为 $7.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, R1 的 COD 的去除率为 83.61%, R2 为 81.20%; ORL 为 $10 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, R1 和 R2 的 COD 的去除率分别为 81.51%, 为 80.20%。

R1 和 R2 高的 COD 去除率主要决定于反应器中折流板上形成的固定载体生物膜,由于碳纤维具有良好的生物相容性、可快速固着微生物^[10],使活性污泥在反应器内停留时间延长,反应器内活性污泥浓度较高,厌氧微生物和废水能充分接触,从而提高了反应器的性能。由此可见,培养和保持高浓

度、高活性的足够数量的颗粒污泥是厌氧反应器发挥作用的关键所在。

2.3 产气量的变化

如图 5 所示,随着进水 ORL 由 $1.25 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 提升到 $10 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,沼气容积产气率由 $0.35 \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 逐渐增加到 $4.98 \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$,在运行的第 47 天,ORL 为 $2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,R2 的容积产气率均降到最低 $1.68 \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$,R1 最低为 $2.01 \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$,没有 R2 降得低,时间上也比 R2 晚 2 d,出现在反应器运行的第 49 天,之后二者都开始慢慢地增长。R1 和 R2 的容

产气率的最低值都发生在 pH 最低值之后, 可能是因为 pH 值最低时, 反应器内的大量挥发性有机酸积累, 尤其是像甲酸和乙酸等小分子的酸, 会导致产甲烷菌群生理活性的降低, 但是这个时刻, 小分子酸的大量存在使得产气量不会下降, 之后部分产甲烷菌群活性丧失, 产物积累, 影响到酸化菌群的活性, 使得大分子有机物也开始积累, 所以产气率会迅速下降。试验中, 由图 5 可见, R2 下降得比 R1 要迅速, R1 的稳定性比 R2 好, 说明 R1 中菌群抗有机负荷能力强。

产气量可以作为监测指标, 能够获得运行过程中反应器内微生物附着在膜载体上的动力学特征以及反应器 ORL 过高时引起微生物生理活性紊乱的信息^[11]。通常 pH 低峰值一般出现在产气量增加的前期, 这是因为挥发性脂肪酸(VFA)的积累造成 pH 值降低, 但它为甲烷菌的生长提供了充足的底物, 促进了甲烷菌的生长, 随着 VFA 不断被甲烷菌分解为甲烷, pH 值又开始升高。

2.4 污泥总固体(TS)及挥发性固体(VS)的变化

在有机负荷为 $10 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 分别取 R1 和 R2 中固定载体膜上和隔室中悬浮污泥, 与最初启动时接种的污泥比较总固体、挥发性固体含量的变化, 结果如表 2 所示, R1 和 R2 的挥发性固体均比原始污泥分别高 2.51% 和 1.19%, 虽然悬浮污泥中, R2 比 R1 污泥总固体(TS)及挥发性固体(VS)分别高 2.51% 和 1.38%, 但在固定载体膜上污泥中, R1 比 R2 总固体(TS)及挥发性固体(VS)都高 2.59% 和 1.32%, 由前面的图 3 和图 4 可以看出, R1 的总体性能比 R2 要好, 其中固定载体膜上的活性污泥贡献很大。

2.5 选择合适的 HRT

由图 6 可以看出, 在不同 HRT 时, R1 和 R2 的 COD 去除率有很大差别。在 HRT 为 1 d 时, R1 和 R2 的 COD 去除率最低, R1 为 74.35%, R2 为 66.83%。一般情况下, 在反应器启动的初期, 当进水 COD 浓度一定的时候, 缩短 HRT, 使有机负荷提高, 酸化程度加快, 产生较多的挥发性有机酸 VFA, 有利于

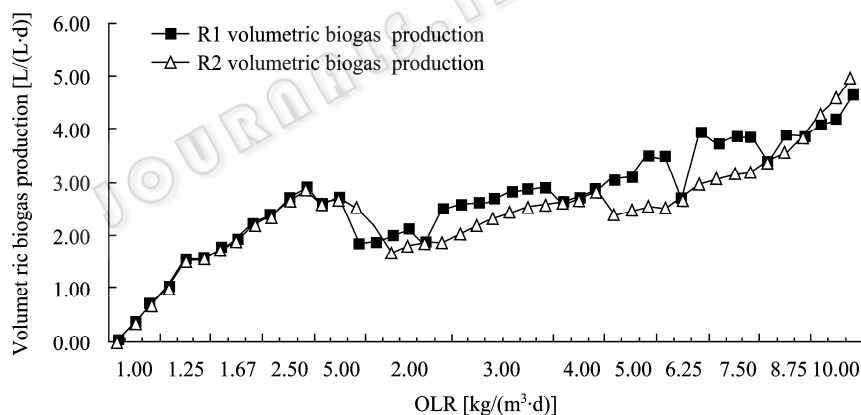


图 5 容积产气率的变化

Fig. 5 Variation of biogas production

表 2 反应器内污泥总固体(TS)及挥发性固体(VS)的变化

Table 2 Variations of sludge TS and VS in the reactors

原始污泥 Original sludge	R1 固定载体膜上污泥 R1 sludge on carbon fibers	R2 固定载体膜上污泥 R2 sludge on carbon fibers	R1 悬浮污泥 R1 suspended sludge	R2 悬浮污泥 R2 suspended sludge
33.63 (TS%)	11.75 (TS%)	9.16 (TS%)	52.33 (TS%)	54.84 (TS%)
6.16 (VS%)	8.67 (VS%)	7.35 (VS%)	7.35 (VS%)	8.73 (VS%)
27.47 (ASH%)	3.08 (ASH%)	1.82 (ASH%)	43.50 (ASH%)	46.11 (ASH%)

反应器中微生物的快速繁殖,但是 HRT 降低的程度不能过大,过度降低会导致水力负荷的过度增加,流速增加的同时也降低了污泥与基质的传质作用,降低了去除效果,另外 HRT 过低会导致活性污泥流失现象加剧,所以 HRT 的选择至关重要^[12]。由图 6 可看出, R1 和 R2 在 HRT 为 2 d 时,处理效果都很好且稳定。

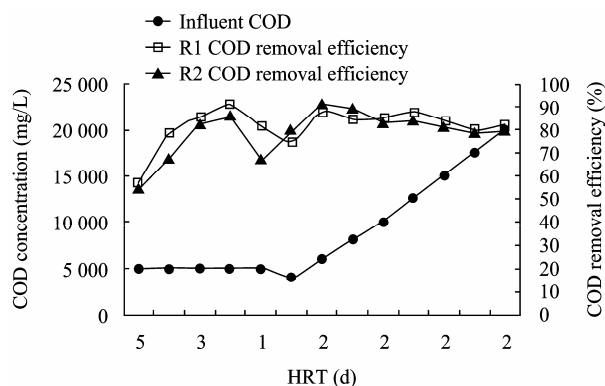


图 6 反应器 COD 去除率随 HRT 的变化
Fig. 6 Changes of reactors effluent COD removal rates with HRT

3 结论

(1) 反应器启动迅速,在运行到第 30 天时, R1 的 COD 去除率达到 84.88%, R2 达到 81.72%。

(2) 进水 pH 值为 3.9–4.5 之间,整个启动运行过程中,未经任何 pH 值调节, R1 和 R2 的出水 pH 值均在 6.7–7.6 之间,说明 2 个反应器的抗酸能力强, R1 的 pH 波动较为平缓,要优于 R2; 在 HRT 为 1 d 时, R1 和 R2 的 pH 均下降,但是仅需要 1 个 HRT 二者均开始恢复。

(3) HRT 和 ORL 是影响 R1 和 R2 稳定高效运行及启动的两个重要工艺参数。HRT 为 2 d 的条件下,最适合反应器的运行。

(4) 整个启动及运行中, R1 总体性能优于 R2,这是由反应器的结构决定的,即 R1 中废水的垂直流动会更有利于与反应器内固定载体膜上活性微生物接触,上面微生物大量繁殖形成生物膜,比 R2 固

定载体膜上的挥发性固体(VS)高 1.32%,虽然悬浮污泥中, R2 比 R1 污泥总固体(TS)及挥发性固体(VS)分别高 2.51%和 1.38%。

参考文献

- [1] 裘湛, 张之源. 高速厌氧反应器处理城市污水的现状与发展[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2002, 25(1): 117–122.
- [2] 张希衡. 废水厌氧生物处理工程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [3] Bodkhe SY. A modified anaerobic baffled reactor for municipal wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2488–2493.
- [4] 徐金兰. 厌氧折流板反应器(ABR)系统的特性及调控研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学博士学位论文, 2003.
- [5] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 53–54.
- [6] Patel H, Madamwar D. Single and multichamber fixed film anaerobic reactors for biomethanation of acidic petrochemical wastewater-systems performance[J]. Process Biochemistry, 2001, 36(7): 613–619.
- [7] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 536–537.
- [8] de Beer D, Huisman JW, van den Heuvel JC, et al. The effect of pH profiles in methanogenic aggregates on the kinetics of acetate conversion[J]. Water Research, 1992, 26(10): 1329–1336.
- [9] Taconi KA, Zappi ME, French WT, et al. Methanogenesis under acidic pH conditions in a semi-continuous reactor system[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8075–8081.
- [10] 刘杰, 马兆昆. 碳纤维表面特性对反硝化菌固着化的影响[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2003, 30(2): 40–44.
- [11] Ramakrishna C, Desai JD. High rate anaerobic digestion of apetrochemical wastewater using biomass support particles[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1997, 13(3): 329–334.
- [12] 沈耀良, 孙立柱, 管闻, 等. ABR 反应器处理低浓度废水的研究[J]. 江苏环境科技, 2004, 17(4): 1–3.