

分段组合式厌氧反应器预警性能

季军远, 郑平, 张吉强, 陆慧锋

浙江大学环境工程系, 杭州 310058

摘要: 采用模拟有机废水, 研究了分段组合式厌氧反应器 (Compartmentalized anaerobic reactor, CAR) 的预警性能。试验结果表明: 高效厌氧反应器的运行稳定性低于常效厌氧反应器。在高效工况下, 进水的化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 浓度的小幅提升 (平均相对标准偏差为 8.08%) 可引起出水 COD 浓度 (平均相对标准偏差为 32.95%) 和出水挥发性脂肪酸 (Volatile fatty acids, VFA) 浓度 (平均相对标准偏差为 40.46%) 的大幅增加。容积负荷饱和度和 VFA 饱和度与反应器工况密切相关, 可用于厌氧反应过程的预警。常负荷工况下 (容积负荷饱和度和 VFA 饱和度低于 0.89 与 0.40), 反应运行性能稳定; 满负荷工况下 (容积负荷饱和度和 VFA 饱和度趋近 1), 反应运行性能波动增大; 超负荷工况下 (容积负荷饱和度和 VFA 饱和度超过 1), 反应运行性能恶化。

关键词: 厌氧反应器, 分段组合反应器, 高负荷, 工况预警

Performance of early-warning of compartmentalized anaerobic reactor

Junyuan Ji, Ping Zheng, Jiqiang Zhang, and Huifeng Lu

Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

Abstract: Early-warning of compartmentalized anaerobic reactor (CAR) was investigated in lab-scale. The performance stability of CAR at high loading rate was worse than that at common loading rate. At high loading rate, the fluctuation of effluent chemical oxygen demand (COD) concentration and volatile fatty acids (VFA) concentration was larger than that of influent COD concentration. The average relative standard deviation of effluent COD concentration and VFA concentration was 32.95% and 40.46% respectively, while that of influent COD concentration was 8.08%. The saturation of volumetric loading rate (S_{VLR}) and VFA (S_{VFA}) could be used to alarm the performance of anaerobic reactors. The working performance was good when the CAR was operated at normal organic loading rate (OLR), in which S_{VLR} and S_{VFA} were below 0.89 and 0.40 respectively. The fluctuation of performance became larger when the CAR was operated at OLR near saturation, in which S_{VLR} and S_{VFA} were close to 1. The performance of CAR was deteriorated when the S_{VLR} and S_{VFA} were more than 1.

Received: January 5, 2011; **Accepted:** April 27, 2011

Supported by: National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (No. 2009AA06Z311), Major Scientific and Technological Specialized Project of Zhejiang Province (No. 2010C13001).

Corresponding author: Ping Zheng. Tel/Fax: +86-571-88982819; E-mail: pzheng@zju.edu.cn

国家高技术研究发展计划 (863 计划) (No. 2009AA06Z311), 浙江省重大科技专项 (No. 2010C13001) 资助。

Keywords: anaerobic reactor, compartmentalized anaerobic reactor, high loading rate, performance early-warning

厌氧消化技术具有无需供氧、产生沼气、减排污泥等诸多优点^[1-5],已在环境和能源工程中广泛应用。厌氧反应器是厌氧消化技术的核心载体,高效厌氧反应器的研发推动了厌氧消化技术的发展^[6]。若以工程上已实现的最高容积有机负荷(OLR)为标准,可将OLR大于40 kg COD/(m³·d)的厌氧反应器称为超高效厌氧反应器,超高效厌氧反应器的研发将进一步推动厌氧消化技术的发展。

厌氧消化技术为混菌发酵技术,其对有机物的转化过程主要由水解产酸菌群、产氢产乙酸菌群、产甲烷菌群协作完成^[7-9]。各菌群的生长和代谢性能不同,转化过程容易失衡。高效厌氧反应器在高速度下运行,需要高反应推动力,各反应物(包括中间产物——挥发性有机酸(VFA))浓度较高。但是,VFA具有生物毒性并可降低反应液pH,一旦超过临界浓度,可强烈抑制厌氧消化过程中的产甲烷作用而引发反应系统酸败。

在高效厌氧反应器运行过程中,厌氧消化性状和效能呈现规律性变化,探明厌氧反应器性状与效能之间的关系,可为厌氧反应器工况提供早期预警,从而保证厌氧反应器的高效稳定运行。本文研究了自主研发的分段组合式厌氧反应器(Compartmentalized anaerobic reactor, CAR)的预警性能。

1 材料与方法

1.1 模拟废水

本研究采用模拟废水,其组成成分为蔗糖、乙

醇、NH₄Cl、NaHCO₃、营养液、微量元素溶液I、II(表1)等物质^[10],微量元素溶液I、II加入量均为1 mL/L,NaHCO₃加入量根据出水pH值调节。

1.2 接种污泥

接种颗粒污泥取自浙江某造纸厂的IC厌氧反应器,SS为51.0 g/L,VSS为40.3 g/L,VSS/SS为0.72。

1.3 试验系统

本研究所采用的试验系统如图1所示,厌氧反应器呈圆柱状,内径为5 cm,高度为120 cm,反应区容积2 L。反应器由布水区、反应区和三相分离区组成。反应区各段之间以分隔板隔开,但以分隔板上的连通管沟通。反应区各段产生的沼气分别收集,均接入三相分离区上部的气室内,通过气室集中外排。反应器工作温度为(30±1)℃。

1.4 分析项目及方法

COD:重铬酸钾法^[11];SS、VSS:重量法^[11];pH:玻璃电极法;挥发性脂肪酸:比色法^[12];气体流量:BSD 0.5型湿式气体流量计测定法。

2 结果与分析

2.1 厌氧反应器的运行性能

2.1.1 常效厌氧反应器的运行性能

在常效反应器运行过程中,设定初始水力停留时间(HRT)为7 h,初始进水COD浓度为(2 886±187) mg/L。保持HRT恒定,以等步幅增加进水COD浓度的方式逐步提高反应器容积负荷,

表1 营养液的物质组成^[10]

Table 1 Composition of nutrient solution

Compound	Concentration (mg/L)	Compound	Concentration (mg/L)
Yeast extract	1 200	MgSO ₄	220
Beef extract	1 200	KH ₂ PO ₄	7 540
Tryptone	3 600	Trace elements I	a
CaCl ₂	220	Trace elements II	b

a: trace elements I (mg/L): EDTA 5 000, FeSO₄ 5 000; b: trace elements II (mg/L): EDTA 15 000, H₃BO₄ 14, ZnSO₄·7H₂O 430, MnCl₂·4H₂O 990, CuSO₄·5H₂O 250, NaMoO₄·2H₂O 220, NiCl₂ 199, NaSeO₄·10H₂O 210.

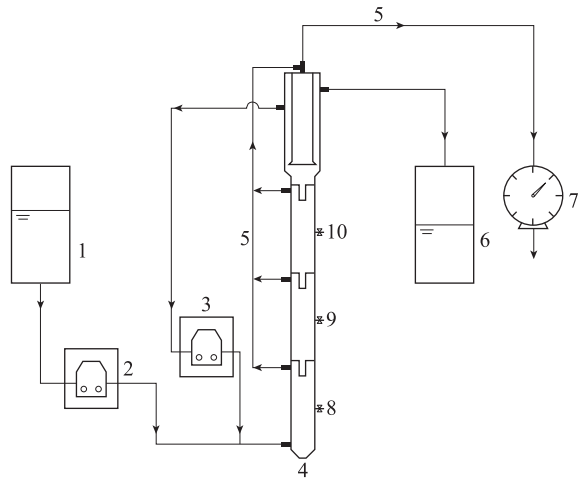


图1 分段组合式厌氧反应器系统

Fig. 1 Schematic diagram of CAR. 1: influent tank; 2: peristaltic pump; 3: recirculation pump; 4: anaerobic reactor; 5: biogas; 6: effluent tank; 7: wet gas meter; 8,9,10: sampling ports I, II, III, respectively.

运行结果见图 2~4。由图可知, 进水 COD 浓度由 $(2\ 886\pm 187)$ mg/L 增至 $(11\ 595\pm 373)$ mg/L 时, 反应器容积负荷由 (9.90 ± 0.58) g COD/(L·d) 增至 (39.75 ± 1.28) gCOD/(L·d), 容积去除率由 (9.52 ± 0.58) g COD/(L·d) 增至 (39.12 ± 1.24) g COD/(L·d), 容积产气率由 (4.87 ± 0.18) L/(L·d) 增至 (19.02 ± 0.62) L/(L·d); 出水 COD 浓度由 (111 ± 26) mg/L 增至 (184 ± 39) mg/L, COD 去除率由 $(96.18\pm 0.77)\%$ 升至 $(98.41\pm 0.32)\%$, 出水 COD 浓度低于其他厌氧反应器处理同类废水的文献报道值^[13-14]; 出水 VFA 浓度由 (38.57 ± 2.25) mg/L 升至 (70.89 ± 8.51) mg/L, 出水 VFA 浓度低于临界抑制浓度^[15]; 出水 pH 保持在 7.51 左右, 适宜厌氧消化作用。

COD 是有机物数量的度量指标, COD 浓度可以指示反应系统对有机物的去除状况; VFA 是厌氧消化过程的中间产物, VFA 浓度可以指示反应系统中 VFA 的产生和转化状况; 以出水 COD 和 VFA 浓度作为指标, 可以评估厌氧反应器的运行工况。常效运行过程中 CAR 的稳定性评估结果见表 2。从相对标准偏差看, 出水 COD 浓度 (平均相对标准偏差为 24.57%) 和出水 VFA 浓度 (平均相对标准偏差为

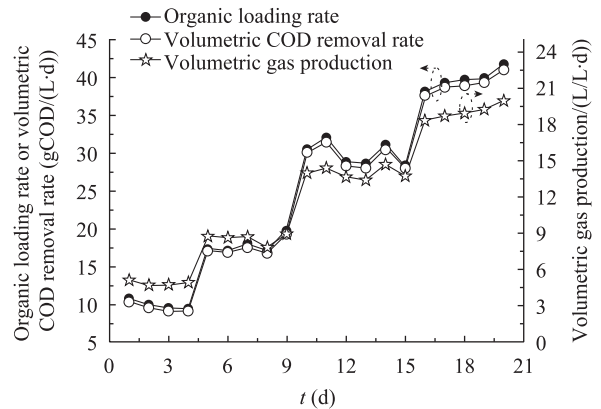


图2 常效运行过程中的容积负荷、容积去除率和容积产气率

Fig. 2 Organic loading rate, volumetric COD removal rate and volumetric gas production at common loading rate.

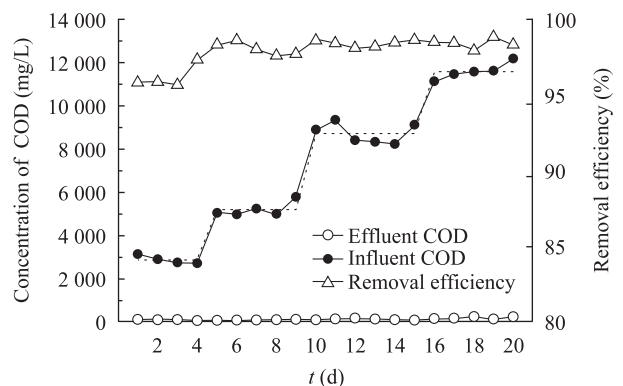


图3 常效运行过程中的进出水 COD 浓度及 COD 去除率

Fig. 3 Influent and effluent COD concentration and COD removal efficiency at common loading rate.

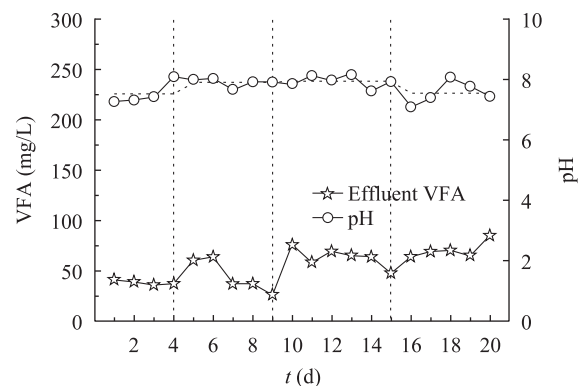


图4 常效运行过程中的出水 pH 与挥发性脂肪酸浓度

Fig. 4 Effluent pH and volatile fatty acids (VFA) concentration at common loading rate.

表 2 基质浓度波动对常效厌氧反应器稳定性的影响

Table 2 Effect of substrate concentration fluctuation on performance stability at common loading rate

Series	I	II	III
Influent COD concentration (mg/L)	4 181.0±1 255.8	7 134.0±1 875.4	10 033.0±1 548.4
Difference	3045.0	4360.0	3935.0
Relative standard deviation (%)	30.0	26.3	15.4
Effluent COD concentration (mg/L)	87.0±24.4	122.0±27.5	159.0±36.7
Difference	64.0	90.0	121.0
Relative standard deviation (%)	28.0	22.5	23.1
Effluent VFA concentration (mg/L)	42.26±12.12	55.24±15.62	66.91±9.45
Difference	37.35	42.68	37.34
Relative standard deviation (%)	26.68	28.29	14.12

23.03%)基本上与进水 COD 浓度(平均相对标准偏差为 23.92%)的增幅同步,但相对于进水 COD 浓度的大幅提升(最大标准偏差为 1 875.38 mg/L),出水 COD 浓度和出水 VFA 浓度的变幅较小(最大标准偏差分别为 36.70 和 15.62 mg/L),表明在常效运行过程中 CAR 具有良好的稳定性。

2.1.2 高效厌氧反应器的运行性能

在反应器达到高效 OLR 标准(OLR=40 g COD/(L·d))后,仍保持 HRT 恒定,继续以增加进水 COD 浓度方式提高容积负荷,运行结果见图 5~7。由图可知,进水 COD 浓度由 (11 595±373) mg/L 提升至 (29 300±200) mg/L,容积负荷由 (39.75±1.28) g COD/(L·d) 增至 (100.46±0.69) g COD/(L·d),容积去除率由 (39.12±1.24) g COD/(L·d) 增至最大容积去除率 (84.35±1.58) g COD/(L·d),容积产气率由 (19.02±0.62) L/(L·d) 增至最大产气率 (57.00±0.56) L/(L·d);出水 COD 浓度由 (184±39) mg/L 增至 (4 700±342) mg/L, COD 去除率则由 (98.41±0.32)% 降至 (83.96±1.22)%;出水 VFA 浓度由 (70.89±8.51) mg/L 增至 (3 323.71±330.24) mg/L,出水 pH 由 (8.14±0.07) 降至 (7.65±0.05)。进水 COD 浓度进一步提升至 (32 367±252) mg/L 时,尽管容积负荷增至 (110.97±0.86) g COD/(L·d),但容积去除率降至 (82.19±2.16) g COD/(L·d),容积产气率降至 (56.47±0.66) L/(L·d);出水 COD 浓度剧增至

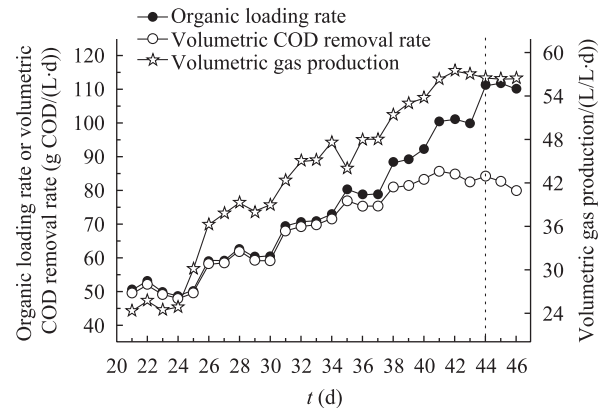


图 5 高效运行过程中的容积负荷、容积去除率和容积产气率

Fig. 5 Volumetric loading rate, volumetric COD removal rate and volumetric gas production at high loading rate.

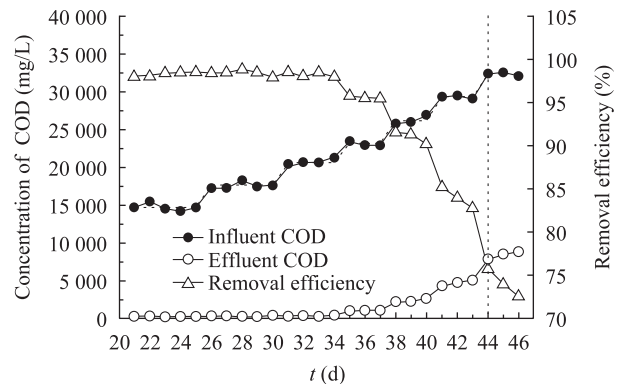


图 6 高效运行过程中的进出水 COD 浓度及 COD 去除率

Fig. 6 Influent and effluent COD concentration and COD removal efficiency at high loading rate.

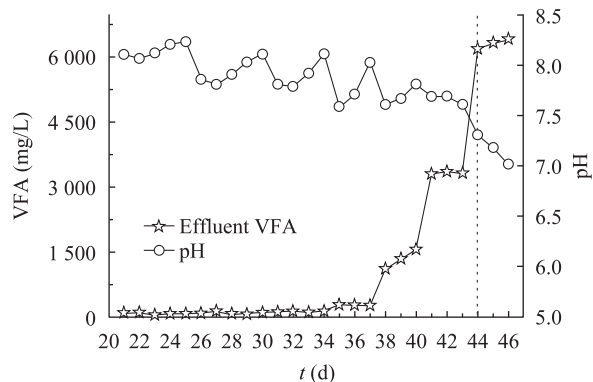


图 7 高效运行过程中的出水 pH 与挥发性脂肪酸浓度
Fig. 7 Effluent pH and VFA concentration at high loading rate.

(8 393±479) mg/L, COD 去除率降至 (74.06±1.58)%; 出水 VFA 浓度跃升至 (6 304.18±231.78) mg/L, 出水 pH 降至 (7.16±0.15)。

高效运行过程中 CAR 的稳定性评估结果见表 3。从相对标准偏差对比可知, 出水 COD 浓度 (平均相对标准偏差为 32.95%) 和出水 VFA 浓度 (平均相对标准偏差为 40.46%) 的波动幅度大大高于进水 COD 浓度 (平均相对标准偏差为 8.08%) 的提升幅度。相对进水 COD 浓度的提升 (标准偏差 1 347.14~1 745.51 mg/L), 出水 COD 浓度和出水

VFA 浓度的变幅较大 (标准偏差分别为 48.83~1 986.87 mg/L 和 21.07~1 634.01 mg/L)。这组结果表明高效运行过程中 CAR 的稳定性减弱。

2.2 厌氧反应器的预警性

2.2.1 厌氧反应器的负荷饱和度

进水浓度和进水流速 (或 HRT) 是厌氧反应器的常用操作参数, 两者的联合效应可用容积负荷反映。容积去除率和容积产气率是厌氧反应器的主要效能指标, 反应器的综合效能可用这两个效能指标表征。建立厌氧反应器容积负荷与容积效能之间的关系, 可为厌氧反应过程提供预警。厌氧反应器容积负荷与容积去除率和容积产气率的关系见图 8。当容积负荷达 (100.46±0.69) g COD/(L·d) 时, 容积去除率和容积产气率达最高值, 分别为 (84.35±1.58) g COD/(L·d) 与 (57.00±0.56) L/(L·d)。以最大容积去除率和最大容积产气率作为效能指标, 可根据图 8 关系曲线确定厌氧反应器的最大容积负荷。

若以承担容积负荷 (VLR) 与最大容积负荷 (VLR_m) 之比来定义容积负荷饱和度 (S_{VLR}), 则可将 S_{VLR} 小于 1、等于 1 和大于 1 的工况分别称为常负荷、满负荷和超负荷工况。容积负荷饱和度与容积效能的关系如图 9 所示。当容积负荷饱和度为

表 3 基质浓度波动对高效厌氧反应器稳定性的影响

Table 3 Effect of substrate concentration fluctuation on performance stability at high loading rate

Series	I	II	III	IV	V	VI	VII
Influent COD concentration (mg/L)	13 152±1 691	16 150±1 577	18 968±1 685	21 731±1 347	24 668±1 746	27 758±1 736	30 833±1 692
Difference	4 335	4 130	4 065	3 200	3 940	3 750	3 500
Relative standard deviation (%)	12.8	9.8	8.9	6.2	7.1	6.3	5.5
Effluent COD concentration (mg/L)	214±49	262±48	314±71	640±353	1 682±748	3 508±1 279	6 480±1 987
Difference	157	162	216	732	1 640	2 570	3 690
Relative standard deviation (%)	22.9	18.3	22.6	55.2	44.5	36.5	30.7
Effluent VFA concentration (mg/L)	67.5±21.1	82.8±23.0	100.3±22.4	181.4±83.0	800.4±600.8	2 328.7±1 099.1	4 814.0±1 634.0
Difference	64.0	82.8	61.4	179.4	1 301.6	2 246.8	3 104.5
Relative standard deviation (%)	31.3	27.8	22.3	45.8	75.1	47.2	33.9

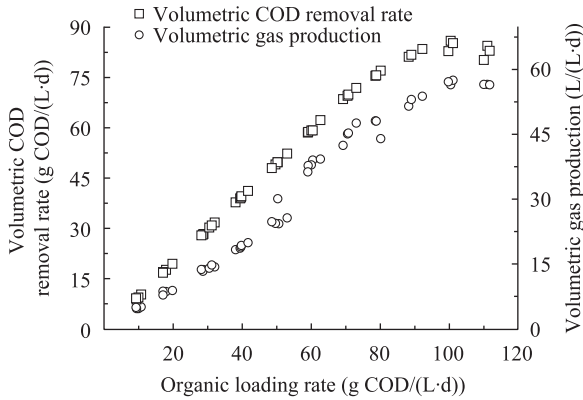


图 8 容积去除率、容积产气率与容积负荷关系
Fig. 8 Relationship between volumetric COD removal rate, volumetric gas production and volumetric loading rate.

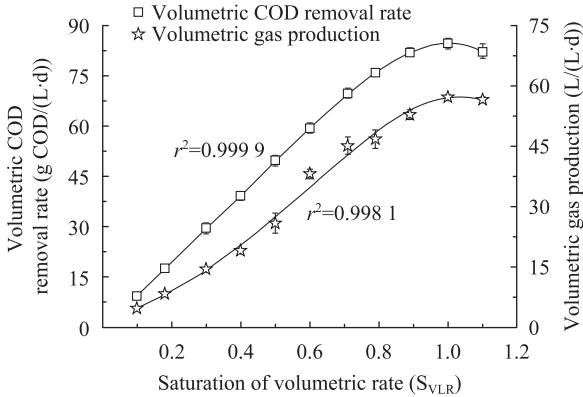


图 9 容积去除率、容积产气率与容积负荷饱和度关系
Fig. 9 Relationship between volumetric COD removal rate, volumetric gas production and saturation of volumetric loading rate (S_{VLR}).

0.1 ≤ S_{VLR} < 1 时，容积去除率和容积产气率逐渐提高；容积负荷饱和度为 $S_{VLR}=1$ 时，容积去除率和容积产气率达到最大；容积负荷饱和度为 $S_{VLR}>1$ 时，容积去除率和容积产气率降低。容积负荷饱和度与 COD 去除率和出水 COD 浓度的关系如图 10 所示。容积负荷饱和度为 0.1 ≤ S_{VLR} ≤ 0.7 时，COD 去除率相对稳定，出水 COD 浓度小幅度增高；容积负荷饱和度为 0.7 < S_{VLR} ≤ 0.89 时，COD 去除率小幅降低，出水 COD 增幅变大；容积负荷饱和度为 0.89 < S_{VLR} ≤ 1 时，COD 去除率大幅降低，出水 COD 浓度大幅升高；容积负荷饱和度为 $S_{VLR}>1$ 时，COD 去除率急剧降低，出水 COD 浓度急剧升高。

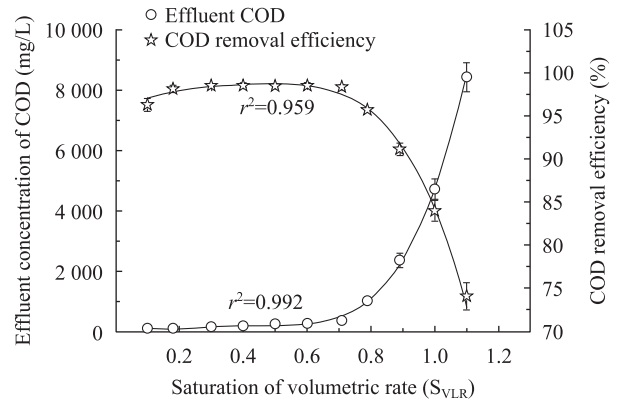


图 10 出水 COD 浓度、COD 去除率与容积负荷饱和度关系
Fig. 10 Relationship between effluent COD concentration, COD removal efficiency and saturation of volumetric loading rate (S_{VLR}).

2.2.2 厌氧反应器的 VFA 饱和度

VFA 是厌氧消化过程的中间产物，提高 VFA 浓度可以加速中间产物的转化速度，但是 VFA 具有生物毒性，高 VFA 浓度又会抑制厌氧消化菌的代谢活性。若以最大容积去除率和容积产气率作为效能指标，可确定厌氧反应器的最大允许 VFA 浓度。若以瞬时 VFA 浓度 (VFA) 与最大允许 VFA 浓度 (VFA_m) 之比来定义 VFA 饱和度 (S_{VFA})，则可用 VFA 饱和度指示常负荷、满负荷和超负荷时的反应器工况特征。VFA 饱和度与容积效能的关系如图 11 所示。当 VFA 饱和度 < 1 时，容积去除率和容积产气率逐渐提高；VFA 饱和度为 1 时，容积去除率和容积产气率达到最大；VFA 饱和度超过 1 时，容积去除率和容积产气率降低。VFA 饱和度与 COD 去除率和出水 COD 浓度的关系如图 12 所示。当 VFA 饱和度 0.01 ≤ S_{VFA} < 0.03 时，COD 去除率相对稳定，出水 COD 浓度小幅增高；VFA 饱和度 0.03 ≤ S_{VFA} < 0.40 时，COD 去除率略有降低，但出水 COD 浓度增幅较大；VFA 饱和度 0.40 ≤ S_{VFA} < 1 时，COD 去除率大幅降低，出水 COD 浓度成倍增加；VFA 饱和度 $S_{VFA} \geq 1$ 时，COD 去除率急剧降低，出水 COD 浓度急剧升高，反应器功能失稳。

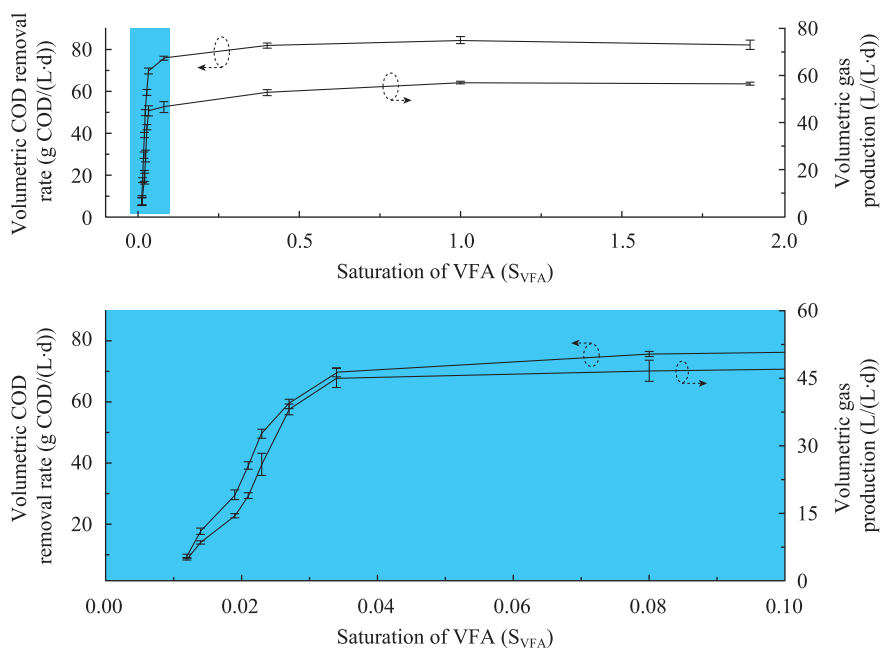


图 11 容积去除率、容积产气率与挥发性脂肪酸饱和度关系

Fig. 11 Relationship between volumetric COD removal rate, volumetric gas production and VFA saturation (S_{VFA}).

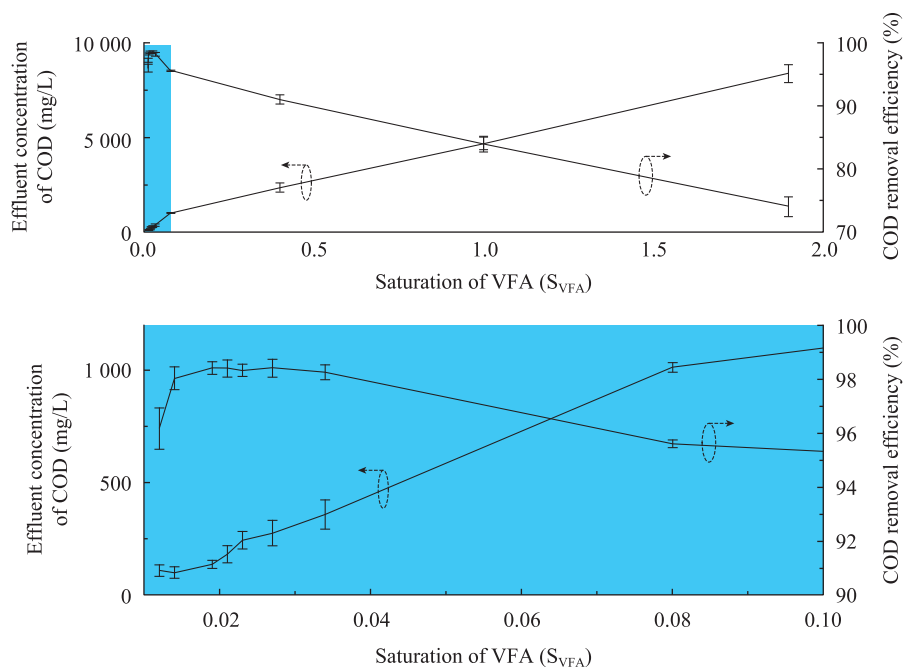


图 12 出水 COD 浓度、COD 去除率与挥发性脂肪酸饱和度关系

Fig. 12 Relationship between effluent COD concentration, COD removal efficiency and VFA saturation (S_{VFA}).

3 结论

分段组合式厌氧反应器高效运行稳定性低于常效运行稳定性。在常效工况下,进水 COD 浓度的提升(平均相对标准偏差为 23.92%)基本上与出水 COD 浓度(平均相对标准偏差为 24.57%)和出水 VFA 浓度(平均相对标准偏差为 23.03%)的增大同步,而在高效工况下,进水 COD 浓度的小幅提升(平均相对标准偏差为 8.08%)可引起进出水 COD 浓度(平均相对标准偏差为 32.95%)和出水 VFA 浓度(平均相对标准偏差为 40.46%)的大幅增加。

高效厌氧反应器的负荷饱和度和 VFA 饱和度具有预警性。容积负荷饱和度和 VFA 饱和度分别低于 0.89 与 0.40 时(即常负荷工况),反应运行性能稳定;容积负荷饱和度和 VFA 饱和度趋近 1 时(即满负荷工况),反应运行性能波动增大;容积负荷饱和度和 VFA 饱和度超过 1 时(即超负荷工况),反应运行性能恶化。

REFERENCES

- [1] Demirel B, Yenigun O, Onay TT. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem*, 2005, 40(8): 2583–2595.
- [2] Cavinato F, Fatone D, Bolzonella et al. Thermophilic anaerobic digestion of Cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresour Technol*, 2010, 101(2): 545–550.
- [3] Sanchez E, Borja R, Travieso L, et al. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggyery waste. *Bioresour Technol*, 2005, 96(3): 335–344.
- [4] Rodriguez DC, Belmonte M, Penuela G, et al. Behaviour of molecular weight distribution for the liquid fraction of pig slurry treated by anaerobic digestion. *Environ Technol*, 2011, 33(4): 419–425.
- [5] Ge HQ, Jensen PD, Batstone DJ. Increased temperature in the thermophilic stage in temperature phased anaerobic digestion (TPAD) improves degradability of waste activated sludge. *J Hazard Mater*, 2011, 187(1/3): 355–361.
- [6] Seghezzi L, Zeeman G, van Lier JB, et al. A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresour Technol*, 1998, 65(3): 175–190.
- [7] Zheng P, Feng XS. *Biotechnology for Wastes Treatment*. Beijing: Higher Education Press, 2006.
郑平, 冯孝善. 废物生物处理. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [8] Krakat N, Westphal A, Schmidt S, et al. Anaerobic digestion of renewable biomass—thermophilic temperature governs population dynamics of methanogens. *Appl Environ Microbiol*, 2010, 76(6): 1842–1850.
- [9] Weiland P. Biogas production: current state and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2010, 85(4): 849–860.
- [10] Zheng P, Xu XY, Hu BL. *Novel Biological Nitrogen Removal: Theory and Technology*. Beijing: Science Press, 2004.
郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术. 北京: 科学出版社, 2004.
- [11] China Bureau of Environmental Protection. *Methods for Monitor and Analysis of Water and Wastewater*. 4th ed. Beijing: China Press of Environmental Science, 2002.
国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Science. *Normal Analysis for Biogas Fermentation*. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1984.
中国科学院成都生物研究所. 沼气发酵常规分析. 北京: 北京科学技术出版社, 1984.
- [13] Chen JW, Tang CJ, Zheng P, et al. Performance of lab-scale SPAC anaerobic bioreactor with high loading rate. *Chin J Biotech*, 2008, 24(8): 1413–1419.
陈建伟, 唐崇俭, 郑平, 等. 实验室模拟高负荷 SPAC 厌氧反应器运行. *生物工程学报*, 2008, 24(8): 1413–1419.
- [14] Wang CH, Zheng P, Chen JW, et al. Kinetics analysis of spiral automatic circulation anaerobic reactor. *J Zhejiang Univ: Agric Life Sci*, 2009, 35(2): 222–227.
汪彩华, 郑平, 陈建伟, 等. SPAC 厌氧反应器的动力学特性研究. *浙江大学学报: 农业与生命科学版*, 2009, 35(2): 222–227.
- [15] Barber WP, Stuckey DC. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review. *Water Res*, 1999, 33(7): 1559–1578.