

啤酒废水二相厌氧消化动力学研究

郭养浩 陈金志 潘文良 洪晓峰 曾兆勇

(福州大学轻工系生化工程教研室, 福州 350002)

摘要 本工作分阶段研究了啤酒废水厌氧消化反应特性。酸化初始速度很快, pH 下降至 4.0 以下时, 酸化产物对酸化菌代谢活性具有显著的抑制效应。系统 pH 值的大小对甲烷化过程中底物降解速率、产气速率和产气量均有显著影响。pH 6.5 以上时, 高浓度底物不构成底物抑制。底物浓度低于 500 mg/L, 甲烷化速率明显下降。合理控制预酸化程度以及甲烷化反应器的进料速率是提高厌氧消化处理效率, 维持系统稳定性的关键措施。

关键词 厌氧消化, 酸化, 甲烷化, 产气速率, 底物降解速率, 污泥颗粒稳定性

随着四个现代化步伐的加快, 实施有效的工艺技术, 进行工业或生活废水治理已成为急需解决的紧迫任务。发酵与食品行业排放的废水已构成我国自然水体的重要污染源。80 年代以来, 我国普遍采用好氧生物降解的工艺, 活性污泥法和接触氧化法是典型的处理方法。由于运行费用高, 对这些环保设施的顺利运行已构成难题。发酵与食品行业排放的废水大都是高浓度的、可生物降解的有机废水, 采用投资少, 运行费用低、并可产生新能源的厌氧消化工艺或厌氧-好氧处理工艺显然更为合理^[1]。

目前国内外最普遍使用的厌氧消化生物反应器为 UASB。这种反应器具有生物污泥浓度高, 气、液、固三相分离效果好的特点^[2,3]。厌氧消化反应由两种不同的微生物群系的连续代谢过程组成^[4,5]。酸化菌和甲烷菌的生长速度, 底物降解速度以及适宜的 pH 值均差异较大。在同一反应器内相同的物化条件下, 特别是在处理高浓度有机废水时, 酸化菌和甲烷化菌的代谢活性难以达到较优的平衡状态, UASB 对 COD 负荷冲击比较敏感。因此, 研究影响各微生物群系代谢活性的环境条件及降解反应动力学, 对于合理设计新型组合式生物反应器, 提高反应器效率是有意义的。本工作以啤酒厂洗槽水为对象, 研究高浓度废水酸化阶段和甲烷化阶段的微生物降解动力学特性, 为进一步研制组合二段式厌氧消化反应系统提供动力学依

据。

1 材料与方法

1.1 微生物菌种

酸化菌群系取自福州第一酒厂排污口。甲烷化混合菌取自福州淀粉厂废水处理站。

1.2 基质

取洗槽水 (50000—100000 mg/L COD), 补充适量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 使 COD:N:P = 120:5:1, 加水配制成不同的供试浓度的溶液。

1.3 厌氧消化实验

酸化阶段动力学研究分别在 500ml 和 5L 的玻璃容器内进行, 接种量 5%, 室温操作 (18—25℃)。

甲烷化阶段的动力学研究在 5L 玻璃容器内进行, 接种量 10%。以酸化 5d, COD 浓度为 20 000 mg/L 的物料稀释成不同试验浓度。室温 (18—25℃) 操作。气体产物用集气排水法收集。

半连续的二相厌氧消化操作在自制的 UASB 中进行, 直径 150mm, 高 2500mm。

1.4 分析方法

1.4.1 COD 浓度测定: 采用标准重铬酸钾法。

本项目由福建省自然科学基金资助
1994-09-06 收稿

1.4.2 气体成分测定: 用1904六管气体分析仪分析产气中 CO₂、CH₄、氢含量。

1.4.3 pH测定: 采用 pHS-3 精密 pH 计。

1.4.4 弱酸浓度测定: 以酚酞为指示剂, 用 0.025N 标准 NaOH 溶液滴定。

2 结果与讨论

2.1 酸化阶段的动力学研究

将酸化菌种子污泥接种于 20000mg/L COD 的物料中, 静置培养。实验结果见图 1 ab。整个酸化过程中 COD 浓度变化不大, 产气量甚少。图 1b 为酸化过程 pH 变化曲线, 酸化速度很快, 20h 后 pH 从初始 7.0 下降至 4.0, 随后 pH 缓慢下降, 最后稳定在 3.3 处。在 pH 值下降极为缓慢乃至 pH 稳定时期, 系统内的弱酸浓度(以醋酸计)仍持续增加(图 1a)。pH 值的变化不能作为酸化反应进行程度的度量。在酸化菌的作用下, 较大分子的有机物质不断地被降解为小分子量的弱酸。在低 pH 条件下, 弱酸受电离常数限制, 以分子形式存在于酸化液中。在 95h 处, 采用稀释和回调 pH 的方法使物料 pH 上升至 7.0, 此时酸化液 COD 为 10000mg/L。酸化反应继续进行。pH 值再次

迅速下降, 45h 下降至 4.0, 最后稳定在 3.5 处。而弱酸浓度则在全过程显示上升趋势。进一步表明, 尽管酸化速度很快, 但要保证酸化得比较彻底, 特别对于高浓度有机废水, 需要较长的酸化时间。

另一批 COD 浓度为 5000mg/L 的物料的酸化实验表明, 物料的 pH 值从 7.0 降至 4.0 耗时仅 20h, pH 最终稳定在 3.5, 但酸化生物降解进行至平衡点(在本实验精度范围内, 弱酸浓度不再变化)约需 130h。

甲烷菌仅能以小分子有机酸作为碳源和能源, 不能直接利用较大分子量的有机化合物。因此, 直接将工业废水导入 UASB, 在所确定的水力停留时间条件下, 若酸化反应未及时完成, 则后续的甲烷化过程也不可能充分进行。对高浓度有机废水的厌氧处理, 预酸化有利于提高整个处理系统的净化效率。

图 1a 中的虚线表示产酸速率的变化。在本实验条件下, 酸化反应在 pH5.0—7.0 之间可以最大速率 0.08—0.10g/h 进行, 在 pH4.0—4.5 间表现出一个转折点, pH4.0 以下的酸化速率仅为 0.02g/h 或更小。稀释回调 pH 之后的实验再次证实上述数据。已有报道, 在中等 COD

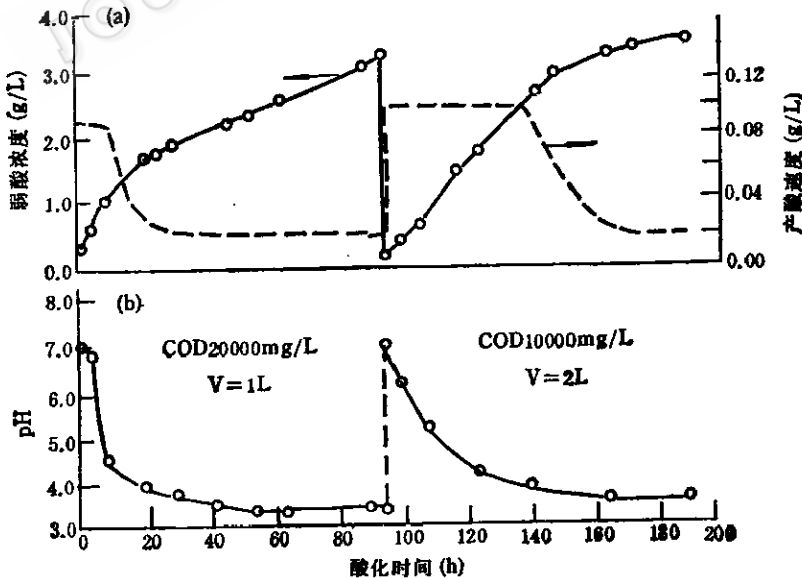


图 1 酸化过程各参数变化曲线

a. 酸化过程中不同酸化时间的弱酸浓度和产酸速率 b. 酸化过程中酸化液的 pH 变化

浓度(2000g/L)条件下的酸化过程中,未观察到底物和酸化物的抑制作用^[4]。本实验表明,在较高浓度(>5000mg/L)有机废水的酸化降解过程中,酸化物对酸化速率具有明显的抑制效应。

用二相法厌氧处理工艺时,预酸化程度应严格地根据废水特性和进水浓度进行控制,一般可控制在pH下降至3.5—4.0左右。对于COD浓度为10000—15000mg/L的啤酒废水,此时酸化率约1/2—1/4。由于存在产物抑制效应,进一步增加酸化程度将导致酸化反应器处理效率大幅度下降。

2.2 甲烷化阶段的动力学研究

分别以COD浓度1900、2800、5000和16500mg/L的酸化液为底物,考察不同底物浓度和不同pH条件下甲烷化菌的代谢活性。典型的甲烷化过程参数示于图2。实验表明,物料的pH值对于甲烷化过程中底物降解速率和

甲烷气体的生成速率均有明显的影响。初始物料pH为6.8时,代谢活性最高,经36h处理,COD去除率达85%;初始pH6.1时,去除率78%;初始pH5.6时,去除率仅为66%。pH越低,处理效率也越低。在酸浓度较高时,甲烷化菌的代谢活性受到抑制。

在初始COD浓度1900和2800mg/L的实验中,随着甲烷化时间的延长,物料的pH值由于有机酸的消耗有不同程度的回升。但在较高的COD浓度为5000mg/L和16500mg/L的实验中,都观察到pH先上升,然后在运行10h之后又下降的现象。这是由于培养初期甲烷化菌占优势,酸化物被利用导致了pH的上升,运行若干小时后,由于随酸化液进入甲烷化反应器的酸化菌大量繁殖,大量未被酸化的COD进一步被酸化的速率高于酸化物被利用的速率,因此pH下降。若反应系统内有机酸累积过多,pH长期处于5.0以下,甲烷菌的代谢活性受到严重抑制,COD降解速率和产气速率都显著下降,十多天未见恢复。曾用添加NaOH的方法,将pH回调至6.5,甲烷化菌活性又可逐步恢复,这表明酸化物对甲烷化菌活性的抑制作用至少部分是可逆抑制。

对图2数据进行处理,得到不同初始pH时的单位反应容积底物降解速率 $-ds/V \cdot dt$ (见图3a)和单位反应容积的产气速率 $dp/V \cdot dt$ (见图3b)。图3b表明,除了pH值对 $-ds/V \cdot dt$ 有显著影响之外,底物浓度是最重要的影响因素。底物浓度高有利于提高甲烷化速率。在本实验的浓度范围内(<16500mg/L)和合适的pH条件下(pH6.5—7.0)未观察到底物抑制效应。随着底物浓度的下降,单位反应容积的COD降解速率迅速减小。在较低的底物浓度区(<1000mg/L),下降趋势愈加显著。多批实验表明,在COD浓度小于500mg/L时,底物利用速率缓慢,约等于10mg/L·h,在COD浓度200—250mg/L时,底物利用速率接近于零。动力学的研究表明,厌氧消化工艺有利于处理较高浓度的有机废水,从经济观点看,厌氧处理过程排放水中COD浓度控制在500mg/L

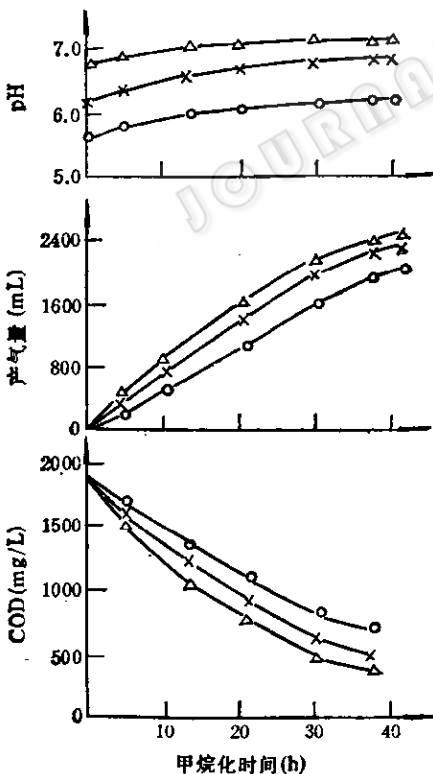


图2 甲烷化过程各参数变化曲线

初始pH值: Δ - Δ 6.8, \times - \times 6.1, \circ - \circ 5.6

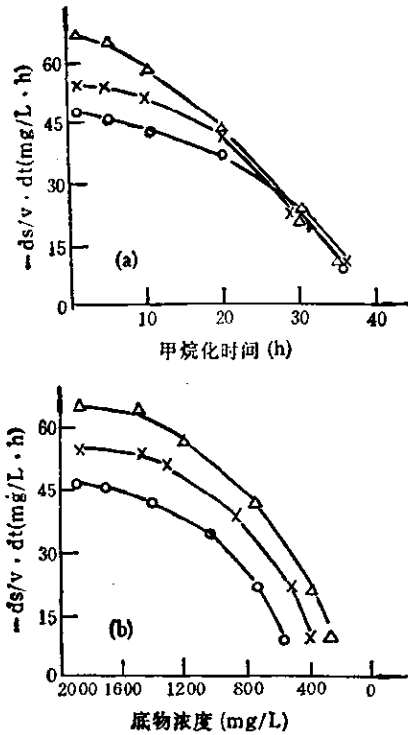


图3 不同初始 pH 时, 甲烷化过程中单位容积底物降解速率变化曲线 (a) 及其与底物浓度的对应关系 (b)
 初始 pH 值: Δ — Δ 6.8, \times — \times 6.1, \circ — \circ 5.6

以上为好, 若需进一步达到国家排放标准, 应采用厌氧-好氧组合处理工艺。

图 4a 表示甲烷化过程中单位容积产气速率的变化情况; 图 4b 则表示甲烷化过程中单位容积产气速率与底物浓度及 pH 值的关系。系统 pH 值较高时, $dp/V \cdot dt$ 的变化规律与图 3b— $ds/V \cdot dt$ 曲线相似, 底物浓度的变化对产气速率影响较大。初始 pH 值为 5.6 的实验曲线比较平缓, 可能是酸化物对甲烷化菌的代谢活性的抑制作用比底物浓度的影响更为显著的缘故。

系统的 pH 值不仅影响底物利用速率和产气速率, 对产气质量也有较大的影响。不同 pH 时, 产气中甲烷含量和单位消耗的底物的甲烷产率因子 $\Delta p/\Delta s$ 示于表 1。在合适 pH 条件下, 产气中甲烷含量高于 65%, $\Delta p/\Delta s$ 约为 0.341 ml/mg。pH 为 5.0—5.5 时, $\Delta p/\Delta s$ 仅为

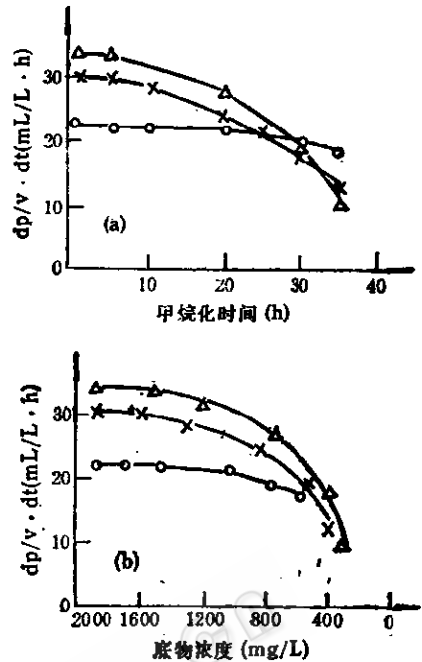


图4 不同初始 pH 时, 甲烷化过程中单位容积产气速率变化曲线 (a) 及其与底物浓度的对应关系 (b)
 初始 pH 值: Δ — Δ 6.8, \times — \times 6.1, \circ — \circ 5.6

0.243 ml/mg。这进一步说明在低 pH 值时甲烷化菌产生甲烷的活性受到抑制。

表 1 不同 pH 时的甲烷产率

pH	5.0—5.5	6.0—6.5	6.8—7.2
产气中甲烷含量(%)	40—54	60—64	65—67
$\frac{\Delta p}{\Delta s}$ (生成甲烷 mL / 消耗 COD mg)	0.243	0.318	0.341

2.3 污泥产率和污泥稳定性

酸化菌生长速度较快, 污泥产率为 0.05—0.08 kg VSS/kg COD。种子污泥原是黑色松散物, 经过 10d 的驯化, 分为二层, 上层为松散的灰白色絮状物, 下层为灰色的、沉降性能良好的颗粒污泥。

甲烷化菌生长速度缓慢, 污泥产率约为 0.01—0.02 kg VSS/kg COD。在初始底物浓度为 2000、2800 和 5000 mg/L 的厌氧消化过程中, 颗粒污泥呈黑色, 沉降性能良好。但在初始底物浓度为 16500 mg/L 的培养过程中, 发现颗粒表

(下转第 319 页)

(上接第 292 页)

面泛灰白色,十余天后,部分颗粒解体,原来基本澄清的上清液变为黑灰色悬浮液。由于污泥负荷过大导致颗粒污泥解体的现象有类似报道^[4]。

无论是在一相或二相的 UASB 中,污泥颗粒实际上是两种微生物群系共存。在一定的废水浓度和一定的进料速率条件下,两种微生物群系形成某种动态平衡,这种平衡状态决定了 UASB 的处理效率。UASB 底部污泥层中物料的流动模式接近推流式^[6]。高浓度有机废水直接流入 UASB,容易在底部形成局部负荷过高。大量未酸化的物料将导致酸化菌大量繁殖,这将改变原有的以甲烷菌为主的微生物各群系之间的动态平衡,同时严重影响颗粒污泥的稳定性,严重时可导致 UASB 操作失败。

对于高浓度有机废水的厌氧消化过程控制而言,合理地控制酸化过程进行的程度以及酸化液进入甲烷化反应器的体积流速是维持整个处理系统处于较优操作状态并维持稳定操作的关键。

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护局编.《高浓度有机废水厌氧处理技术》,北京:科学出版社,1989,185—188.
- [2] 吴唯民、胡纪革、顾夏声.环境科学学报,1986,6(1):86—95.
- [3] 刘双江、胡纪革、顾夏声.中国环境科学,1990,10(5):344—346.
- [4] 严月根、刘劲松、胡纪革.中国环境科学,1990,10(4):305—308.
- [5] Editors E. R. HALL and P. N. HOBSON. Proceeding of the 5th International Symposium on Anaerobic Digestion, 1988.
- [6] 中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 <http://journals.im.ac.cn>