

厌氧—好氧串联系统对 慢速可生物降解 COD 的去除(II) ——对不同基质 COD 的去除能力

季 民¹, 陈 红², 余 坚³, 俞宝乐³

(1. 天津大学环境工程系, 天津 300072; 2. 浙江大学, 浙江 杭州; 3. 香港科技大学)

摘 要: 分析了淀粉、纤维素和聚乙烯醇(PVA)这三种慢速可生物降解 COD 基质在高温(55℃)厌氧升流式污泥床中的降解过程机理。淀粉能够完全转化为挥发性有机酸、微生物污泥、生物气;纤维素颗粒的去除仅是被污泥床截留,而几乎不发生生化反应。少量的 PVA 基质在厌氧条件下能够被转化成有机酸。

关键词: 高温厌氧升流式污泥床;慢速可生物降解 COD;反应过程

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2002)02-

Removal of Slowly Biodegradable COD in Combined Anaerobic – aerobic Treatment System (II) : Reaction Processes in Thermophilic Upflow Anaerobic Sludge Blanket

Ji Min¹, CHEN Hong², YU Jian³, YUE Po Lock³

(1. Department of Environmental Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China; 2. Zhejiang University, Zhejiang, China; 3. The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

Abstract: The biodegradation processes of starch, cellulose and polyvinyl alcohol (PVA) which are common substrates of the slowly biodegradable COD (SBCOD) in agro – industrial wastewater was investigated in an thermophilic upflow anaerobic sludge blanket (TUASB) reactor(55℃). All starch in the influent can be converted to short chain fatty acids, biomass and biogas in the TUASB reactor. The removal of cellulose particles was based on a physical not biological mechanism. Only a little PVA can be converted to volatile fatty acids in the TUASB.

Keywords: thermophilic UASB reactor; slowly biodegradable COD; reaction process

1 前言

前文^[1](I 对不同基质 COD 的去除能力)论述了利用高温厌氧升流式污泥床(Thermophilic upflow anaerobic sludge blanket, TUASB)反应器和好氧移动床生物膜反应器串联工艺,对淀粉、纤维素和聚乙烯醇(PVA)在食品加工、造纸和纺织工业所排放的废水中 3 种常见的大分子物质、慢速可生物降解 COD (SBCOD) 的去除能力。生物反应器对难降解有机物去除能力的大小依赖于生化反应过程中底物的转化、产物的形成机理与反应速率以及微生物的降解活性。本文着重讨论这 3 种 SBCOD 基质在 TUASB 反应器中的反应机制,研究投配不同基质时, TUASB 反应

器中生物气和挥发性脂肪酸的产生规律、悬浮物去除率,以及厌氧微生物污泥的三磷酸腺苷(ATP)的含量变化。

2 试验材料和方法

试验材料、方法和进程以及高温厌氧污泥床反应器均与前文^[1]所述相同,这里仅作一些补充说明。

三磷酸腺苷(ATP)测定的标准样品、稀释缓冲剂从 Sigma 公司购得。实验室配制含有单一淀粉、PVA、纤维素的人工合成废水或者它们的双组分或三组分混合液,每升混合液中加入的无机营养物和微量元素为: 1.3 g NH₄HCO₃, 0.15 g KH₂PO₄, 0.35 g K₂HPO₄, 0.1 g MgCl₂ · 6H₂O, 0.26 g CaCl₂, 15 mg MnSO₄ · 4H₂O, 25 mg FeSO₄ · 7H₂O, 80 mg NiCl₂ · 6H₂O 和 6 mg ZnCl₂。

TUASB 反应器连续运行了 290 d, 试验过程分阶

收稿日期: 2001-03-27

作者简介: 季 民(1957—),男,天津大学环境工程系教授,主要从事水污染控制工程研究。

段加入不同基质废水^[1]。当某一种基质废水的实验完成后,将淀粉溶液重新注入系统中,以恢复污泥的活性。当运行负荷变化时,反应器达到稳定状态通常需要2—3周。在稳定状态下,取样检测厌氧污泥床的生物量、出水中挥发性有机酸的含量、生物气计量,测定厌氧污泥中每克挥发性固体(VS)中的ATP含量以及污泥床中pH值和污泥床高度变化。

化学需氧量(COD)用微量密封加热消化方法测定^[2]。取一定量的试样,稀释至0—1500 mg COD · L⁻¹,并加入到装有COD消化溶液的密封玻璃管中,将密封玻璃管放入COD反应器中,在150℃下加热消化2h,取出玻璃管冷却后,用COD分光光度计(DR/2000, HACH)在625 nm波长下测定COD值。总固体物质和挥发性固体物(VS)按标准方法测定^[2]。上述实验的两组或三组测量值之间的相对标准偏差应控制在10%以下。

水溶液中的淀粉含量用淀粉-碘络合物形成法测定^[3]。

采用 Chung 和 Neethling^[4]提出的方法从厌氧污泥中直接萃取三磷酸腺苷(ATP),萃取出的ATP用单色光210生物萤光计(Analytical Luminescence Lab., USA)测定^[5]。

厌氧反应器出水中的挥发性脂肪酸(VFA)用装有Nukol 熔硅毛细管柱(0.25 mm × 30 m, Supelco, Ballefonete, USA)的气相色谱仪(HP5890A)测定。水样先用0.2 μm膜滤器过滤并用磷酸调节pH值到3。测试时,载气(氦气)的流速控制为10 mL · min⁻¹,升温速度是10℃ · min⁻¹,汽化温度150℃—190℃。

3 试验结果和讨论

前文^[1]已经详细叙述了TUASB和MBBR串联系统对不同基质的合成废水,在不同有机负荷率下的COD去除情况,本文主要介绍TUASB反应器中各种基质转化机制。

3.1 混合基质对厌氧-好氧串联系统COD去除率分配的影响

当处理仅含淀粉的废水时, TUASB和好氧反应器MBBR各自去除的COD约占系统总COD去除率的1/2。但由图1也可见,双组分和三组分混合液中PVA的存在大大改变了这一分配比率,这时MBBR比TUASB对COD的去除率要高。好氧反应器中COD的去除可占系统总去除率的70%—80%,而厌氧反应器中COD的去除率仅占20%—30%。试验时发现,当投配PVA的混合溶液时,厌氧反应器的生物气产生量较少,而出水中剩余脂肪酸增多,这可能是因为PVA对某些微生物群落(如产甲烷细菌)产生抑制,从而导致厌氧反应器中COD去除率的下降。

图1 投配混合基质时COD去除率与系统总负荷的关系
Figure 1 Relationship between removal rate and total load in system in case of input of mixed substrate

3.2 TUASB反应器中VFA和生物气的产生

图2显示了处理单一淀粉、PVA、纤维素基质时,以及处理三组分混合液时(其组成见前文^[1]表3),厌氧反应器中生物气和VFA的形成。从图上可以看出,处理淀粉溶液时,生物气产率最大。处理单一纤维素或PVA基质溶液时,生物气产率很低,尤其是纤维素基质的生物气和VFA产率趋于零,这说明了纤维素和PVA的难生物降解性。但非常有趣的是,虽然含82%淀粉的三组分混合液生物气产率很低,却有大量VFA产生。这种现象可能是由于PVA对产甲烷细

图2 不同基质的生物气和VFA产率

Figure 2 Yields of biogas and volatile fatty acids from various substrates

菌有抑制,但少量的 PVA 对产酸菌没有抑制。VFA 在后续的好氧 MBBR 反应器为易生物降解物质,能给好氧微生物提供足够的能量来源,从而使整体处理系统达到较高的有机基质,如果没有厌氧条件下 PVA 转化为脂肪酸的过程,也就谈不上厌氧-好氧串联系统对 PVA-COD 的降解。

3.3 TUASB 反应器中去除悬浮固体的能力和微生物的活性

图 3 所示为 TUASB 反应器对单一淀粉和纤维素人工废水中悬浮固体(SS)的去除率。纤维素与淀粉都是难溶于水的物质,在配制的人工废水中均有很高的悬浮固体浓度($SS = 1\ 000\text{--}5\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),这两种基质的主要区别在于大部分淀粉颗粒可以被水解,从而被生物降解,而纤维素由于难于水解,而不能在短时间内被生物降解。在投配纤维素人工废水的试验期间,通过生物镜检可以发现,纤维素颗粒在 TUASB 反应器的污泥床中大量积聚。如图 4 所示,当单一的纤维素废水进入 TUASB 时污泥床高度逐日升高,而当处理单一的淀粉废水时,污泥床高度在一相对稳定的界面处上下波动。在厌氧条件下,单一的 PVA 难于被利用,因此 TUASB 反应器的污泥床高度(或厌氧污泥的生物量)基本维持不变

三磷酸腺苷(ATP)是活细胞代谢中贮存能量的主要化合物,它在生物污泥中的含量反映了微生物群

图 3 对淀粉和纤维素废水 SS 的去除

Figure 3 Removal rates of starch and cellulose as suspension solids in sewage

图 4 投配不同基质条件下污泥床的高度变化

Figure 4 Variation of height of sludge bed with different input of substrates

图 5 基质种类对厌氧污泥的 ATP 含量和生物气产率的影响

Figure 5 Effects of substrates on contents of ATP and yields of biogas in anaerobic sludge

落的生物活性。图 5 给出了投配不同基质时, TUASB 反应器中污泥颗粒的 ATP 含率和生物气产率。投配单一淀粉基质时,污泥中 ATP 含量最高($0.135\ \text{mg ATP} \cdot \text{g}^{-1}\ \text{VSS}$),生物气产率也最大。

由于纤维素和 PVA 的难降解性,测得的污泥 ATP 含率分别只有 0.015 和 $0.04\ \text{mg ATP} \cdot \text{g}^{-1}\ \text{VSS}$ 纤维素 COD 的去除率高实际上是由于污泥床对纤维素颗粒的截留和沉积作用。大量纤维素颗粒在污泥床中的存在,进一步降低了污泥中的 ATP 含量,从而使得它比投配 PVA 基质时更低。当投配三组分混合溶液时,由于纤维素和 PVA 的综合抑制作用,使得污泥中 ATP 含率和生物气产率都受到影响。

3.4 高温厌氧反应对不同基质的水解酸化能力

TUASB 反应器中对淀粉、纤维素和 PVA 的水解酸化能力也可以通过进出水的 pH 值变化反映出来。在厌氧条件下,慢速可生物降解 COD 组分的水解和酸化产物是短链脂肪酸。如果酸化过程非常慢,产生的有机酸大部分进一步转化成甲烷,则反应器不会产生大量有机酸的积累和 pH 值明显降低的现象。如果酸化过程比产甲烷过程快,有机酸的大量积累将引起 pH 值的明显下降。图 6 显示了投配不同基质时, TUASB 和 MBBR 反应器进出水中 pH 值的变化。显然,淀粉是最易水解酸化的基质。试验中为维持 TUASB 反应器中的 pH 值在 6 以上,进水 pH 值必须调节到 11 左右。TUASB 反应器从底部到顶部的 pH 值梯度和微生物活性分布见课题组发表的其它文献^[5]。由于厌氧微生物后对纤维素和 PVA 的水解酸化作用很小,故出水 pH 值接近于进水 pH 值。纺织和造纸工业的废水通常 pH 值较高,如果 COD 的主要成分是易水解酸化的 COD,采用厌氧-好氧串联工艺,则中和加酸的费用将会有所节省。

4 结论

图 6 投配不同基质时进出水 pH 值的变化
(□:进水 pH;○:TUASB 出水 pH;△:MBBR 出水 pH)

高温厌氧污泥床反应器(TUASB)对不同种类的慢速可生物降解有机物质(SBCOD)表现出不同的去除能力和反应机理。对于易降解慢速可生物降解 COD(如淀粉),厌氧反应能够将其完全转化为有机酸、生物污泥和生物气;对于降解速率很慢的 COD 组分(如纤维素颗粒),在厌氧反应器中很难被微生物转化。在试验过程中纤维素颗粒在污泥床中不断积累,虽然反应器表现出较高的 COD 去除率,但生物气和 VFA 的产率以及污泥的 ATP 含量均趋于零。PVA 对产甲烷细菌有抑制,但少量的 PVA 对产酸菌没有抑制。厌氧发酵过程可以为好氧阶段微生物提供降解 PVA 所需要的碳源和能源(VFA)。TUASB 反应器中 COD 的去除很大程度上依赖于产甲烷细菌的作用,产甲烷细菌会受到某些慢速基质(如 PVA)抑制,从而影响反应器的 COD 去除率。厌氧-好氧串联系统可以减少这种不利作用,因为在厌氧阶段产生的大量 VFA 可以在好氧阶段被完全去除。

参考文献:

- [1] 季 民,陈 红,等. 厌氧-好氧串联系统对慢速可生物降解 COD 的去除(I)——对不同基质 COD 的去除能力[J]. 农业环境保护, 2002, 21(1):52-55.
- [2] Greenberg A E, Clesceri L S and Eaton A D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th edition, American Public Health Association, Washington, DC. 1992.
- [3] San Pedro D C, Mino T and Matsuo T. Evaluation of rate of hydrolysis of slowly biodegradable COD (SBCOD) using starch as substrate under anaerobic, anoxic and aerobic conditions[J]. *Water Science and Technology*, 1994, **30**(11): 191-199.
- [4] Chung Y C and Neethling J B. ATP as a measure of anaerobic sludge digester activity[J]. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1988, **60**(1): 107-112.
- [5] Yu J, Chen H, Ji M and Yue PL. Distribution and change of microbial activity in combined UASB and AFB reactors for wastewater treatment [J]. *Bioprocess Engineering*, 2000, **22**(4): 315-322.