

# 厌氧折流板反应器降解青霉素废水的特性研究

巩有奎, 相会强, 穆 兰

(石家庄铁路职业技术学院, 河北 石家庄 050041)

**摘要:** 利用厌氧折流板反应器对青霉素生产废水进行了试验研究。结果表明当进水 COD 为 8 g/L 时, 其 COD 去除率可达 65%。ABR 不同格室内部沿水力流程形成了由低级到高级的微生物菌谱, 其去除负荷和去除率与进水负荷呈正相关。反应器沿程 VFA 和 pH 的变化表明了其内部存在明显的两相分离现象。

**关键词:** 厌氧折流板反应器; 有机负荷; 相分离

中图分类号: X703.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0172-04

## Study on performance of anaerobic baffled reactor for treating wastewater from penicillin production

GONG You-kui, XIANG Hui-qiang, MU Lan

(Shijiazhuang Institute of Railway Engineering, Shijiazhuang 050041, China)

**Abstract:** An anaerobic baffled reactor (ABR) was used to treat penicillin production wastewater. The removal efficiency can be up to 65% while the influent COD is 8 000 mg/L. The separated cabinet in the ABR can cultivate the unique microbial to different phases along the flow. The COD removal load, COD removal efficiency and the COD load rate is proportional directly. The separation of bacteria phase can be indicated by the changing of the VFA and the pH.

**Key words:** anaerobic baffled reactor; organic load; bacteria phase separating

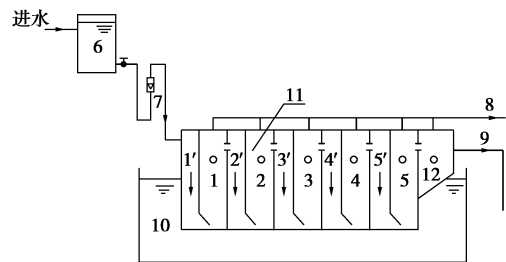
厌氧折流板反应器(ABR)是一种新型高效厌氧反应器,其构造特点是在反应器内沿水力流向设置多层隔板,将反应器分隔成若干个串联的反应室,每个反应室都是一个类似厌氧污泥床的单元。工艺特性的研究表明<sup>[1-2]</sup>:在各反应室内,水力特性接近于完全混合式,而不同格室之间则近似于推流式;ABR的推流特性使其对难降解、有毒废水的处理具有潜在的优势。青霉素生产废水的污染物主要是发酵残余营养物质,包括发酵代谢产物、残余的消沫剂、凝聚剂、破乳剂和残留的抗生素及其降解物,以及酸、碱和有机溶剂等,成分复杂。笔者首次利用 ABR 处理高浓度青霉素生产废水,并对反应器各格室的降解性能进行了分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置与材料

试样用 ABR 反应器采用厚 5 mm 的有机玻璃制成,长、宽、高为 480 mm × 160 mm × 360 mm,有效容积 11.2 L,反应器共分 5 个格室,每个格室分为一个上流室和一个下流室,其体积比为 4:1。另有一个

污泥沉降室,以防止试验过程中污泥的大量流失。每格室顶部有取样口。整个反应器安装在恒温水箱中,试验过程中控制温度为(35 ± 2)℃。工艺流程如图 1 所示。



1~5—上流室;1'~5'—下流室;6—进水箱;7—流量计;  
8—排气管;9—出水管;10—水浴室;11—ABR;12—污泥沉降室

图 1 试验装置图

试验用水取自华北制药集团生产车间,其水质如表 1 所示。试验用接种污泥取自该厂废水处理过程中的二沉池,污泥浓度 15 g/L, VSS(挥发性悬浮固体)与 SS(悬浮固体)浓度比 0.48,污泥驯化后正常运行。试验时用自来水将废水稀释至不同浓度,进

水 pH 用 NaOH 调节至 5.0~5.5。

表 1 试验用废水水质

指标	COD	BOD <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TN	NH <sub>4</sub> -N	pH
质量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	16800~ 18000	5100	4000~ 5000	412	90	2.2~2.4

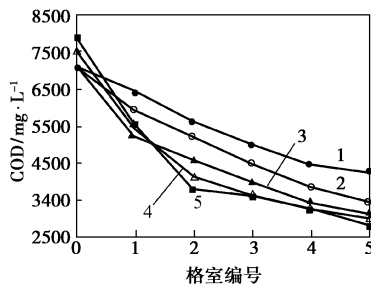
1.2 监测方法

COD 采用标准重铬酸钾测定法, VFA(挥发性有机酸)采用水蒸气蒸馏法<sup>[3]</sup>, pH 采用 pH S-3C 数字酸度计测定, 灵敏度 ± 0.01 pH 值; 碱度采用中和滴定法测定, 结果以 CaCO<sub>3</sub> 计。

2 试验结果分析

2.1 COD 降解与有机负荷的关系

由图 2 可知, 启动完成后, 反应器具有较好的运行性能。反应器有机负荷较低时, 系统的 COD 降解大都集中在 1#、2# 格室, 反应器出水 COD 小于 3 000 mg/L; 反应器总 COD 去除率 > 65%; 仅在有机负荷(COD) N<sub>v</sub> = 3.42 kg/(m<sup>3</sup>·d), 反应器 1# 格室内酸性末端发酵产物的变化和 VFA 的积累产生的较低 pH 影响到其后格室污泥的活性, 系统 COD 沿程变化较小, 反应器出水水质恶化。



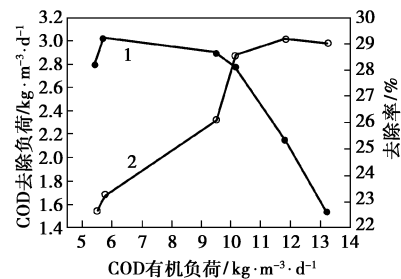
N<sub>v</sub>/kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>: 1—3.42; 2—3.12; 3—2.52; 4—2.24; 5—2.02

图 2 不同负荷下各格室 COD 变化曲线

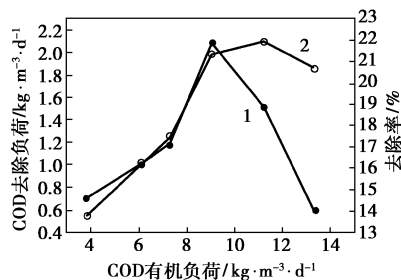
与传统厌氧反应器不同, ABR 启动结束后, 根据底物的不同, 不同格室驯化出了适应本阶段废水水质的微生物菌群。在 1# 格室内以水解酸化菌为主, 其主要作用是降解进水中的小分子有机物并将其中的复杂有机物降解为易于生物降解为简单的有机物; 2#、3# 格室首先利用 1# 格室内产生的乙酸形成甲烷, 并利用同型产氢产乙酸菌将不同的酸性发酵末端产物转化成乙酸, 1#、2#、3# 格室起到降解有机物的主要作用; 4#、5# 格室内产甲烷菌将前面格室内产生的 VFA 降解为甲烷等气体排出。在反应器的产酸反应阶段, 硫酸根还原菌将硫酸盐还原的

同时, 还可代谢常规产酸菌的某些中间产物, 如乳酸、丙酮酸、丙酸等, 可将其进一步降解为乙酸, 故在一定程度上提高了产酸相的转化率, 使产酸类型向产乙酸型发展, 有利于后续的产甲烷反应, 并且由于产酸反应器处于弱酸状态, 硫酸盐的还原产物将以硫化氢气体的形式逸出, 这样可以减轻其对产甲烷菌的毒害作用, 从而提高了 COD 的去除率, 保证了系统运行的稳定性。

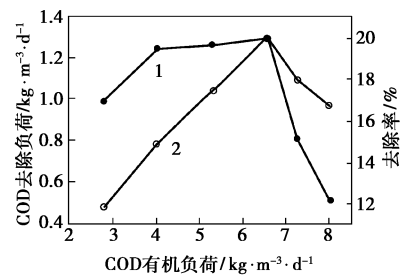
ABR 反应器内部各格室由于进水水质和微生物相的不同, 表现出了不同的降解性能。图 3 所示为不同格室的运行性能 1# 格室的产酸微生物对环境温度的适应能力较强, 随有机负荷的增加, 起去除



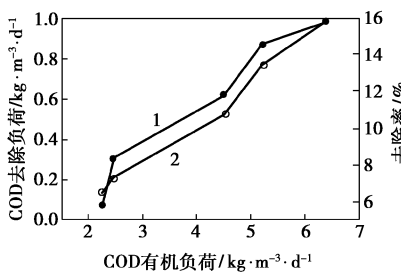
(a) 1# 格室



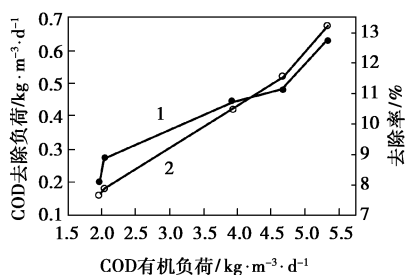
(b) 2# 格室



(c) 3# 格室



(d) 4# 格室



(e) 5# 格室

1—去除率; 2—去除负荷

图 3 不同格室容积负荷与去除负荷、去除率之间的关系

负荷和去除率逐渐增加;当有机负荷大于其临界负荷  $N_V = 11.9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时,其去除率迅速降低。与文献[4]研究结果不同,主要原因是青霉素废水含有较多生物抑制性物质,有机负荷增加,反应器内部的高氨氮及高有机酸的积累对其内部的产甲烷菌产生强烈的抑制作用,阻碍了 1# 格室去除负荷的进一步提高。

1# 格室有机负荷增加,其内部形成以丙酸、丁酸游离分子为主的酸性发酵末端产物,影响到后续格室的去除效果。2#、3# 格室去除负荷和去除率均呈先增加后减少的趋势。其临界负荷分别为  $9.075 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  和  $6.533 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。1# 格室产物的变化对 2#、3# 格室产生了较大的影响,经过 2#、3# 缓冲后,有机负荷对 4#、5# 格室的影响作用减弱,4#、5# 格室对整个反应器去除率的贡献增加,去除率随有机负荷的增加而增加,未发现临界负荷。

## 2.2 出水 VFA 与去除率的关系

厌氧处理过程中,产酸菌产生的中间产物(挥发性有机酸 VFA)是产甲烷菌利用的基础。因此 VFA 的代谢平衡是厌氧反应器运行稳定的基础。出水 VFA 的变化通常反映出两类细菌的“协作”关系。图 4 所示为出水 VFA 与反应器 COD 去除率之间的关系,可见当出水 VFA 质量浓度  $< 200 \text{ mg/L}$  时,系统的 COD 去除率可达 65% 以上。VFA 质量浓度  $> 300 \text{ mg/L}$ ,系统去除率迅速下降。出水 VFA 质量浓度  $> 500 \text{ mg/L}$ ,反应器完全酸化,其 COD 去除率仅为 35%。表明此时的产甲烷菌活性受到明显的抑制,主要原因是 1#、2# 格室内部在低 pH 条件下产生了较多游离的丙酸、丁酸分子。S.Nachaiyasit<sup>[5]</sup> 的研究结果表明:pH 较低时,在前面格室内丁酸不易向乙酸发生转化,导致在后面格室中的丙酸、丁酸的大量存在,从而影响到产甲烷菌活性。研究表明,少

量丙酸的存在对一小部分利用丙酸的微生物是有利的,但是会影响到产甲烷菌性能的发挥。因此控制 ABR 反应器出水 VFA 质量浓度  $< 300 \text{ mg/L}$ ,能够保证反应器的良好运行。

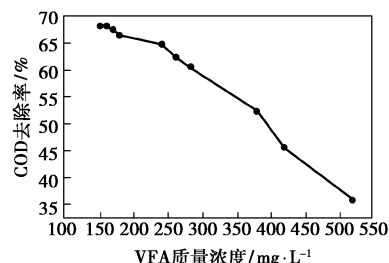
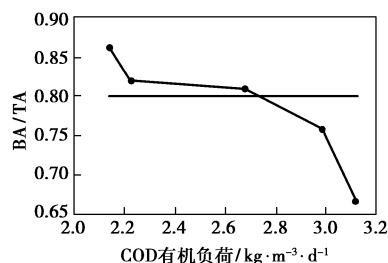


图 4 出水 VFA 质量浓度与去除率之间的关系

## 2.3 系统碱度缓冲能力变化

当缓冲指数  $BA/TA = ([\text{CaCO}_3] - 0.71[\text{VFA}]) / [(\text{CaCO}_3)] > 0.8$  时反应器具有足够的碱度缓冲能力; $BA/TA < 0.6$  时,反应器没有备用的碱度缓冲能力,应采取措施控制系统的 pH,以防止厌氧系统中 VFA 的积累所导致 pH 的大量下降,从而影响到系统的产甲烷过程<sup>[6]</sup>。

图 5 所示为反应器容积负荷和碱度缓冲能力的关系。在反应器运行过程中,其  $BA/TA$  均大于 0.6。



1—BA/TA; 2—标准曲线

图 5 有机负荷与碱度缓冲能力的关系

当  $N_V \leq 2.78 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时,反应器缓冲指数均大于 0.8,表明系统具有足够的缓冲能力;当  $N_V > 2.78 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,系统缓冲指数小于 0.8,在系统的运行过程中,需防止系统有机负荷的增加造成的碱度缓冲能力的降低对后面格室内部产甲烷菌的影响。

## 2.4 ABR 沿程 pH、VFA 浓度变化

反应器两相分离的现象可以通过反应器内各格室的 VFA 浓度变化表现出来,而反应器有机酸的积累和降解也表现在废水 pH 的变化上。图 6 为有机负荷  $N_V = 2.64 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,不同 HRT 时,反应器各格室 VFA 浓度和 pH 的变化规律,可知:

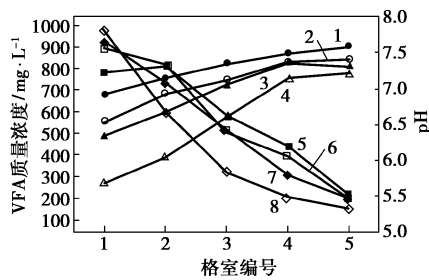


图6 不同HRT下ABR沿程VFA、pH的变化

(1)当HRT(水力停留时间) $\leq 64$ h时,其1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>格室的出水VFA变化较小,甚至出现增长。说明在前2个格室内互营共生的产氢产乙酸菌和产甲烷菌相对与发酵细菌的含量很少。该2个格室为产酸相。从3<sup>#</sup>格室开始,反应器的产甲烷作用开始显现,VFA浓度迅速降低,反应器内部产生的VFA被产甲烷菌降解为甲烷。

(2)当HRT $\geq 72$ h时,VFA的大量降解发生在2<sup>#</sup>格室内,说明此时仅在1<sup>#</sup>格室内发生酸化,1<sup>#</sup>格室作为酸化反应器存在,其余格室内的反应均可看作产甲烷阶段。

(3)pH的变化也表明当HRT较小时,除1<sup>#</sup>格室外,2<sup>#</sup>格室水解酸化产生的氨、碳酸盐等浓度的增加和一部分VFA的降解使得2<sup>#</sup>格室pH增加较快;随HRT的增加,含氮化合物等复杂有机物仅在1<sup>#</sup>发生水解酸化,其后面格室pH的增加仅是由于VFA的降解所引起的,增加幅度较小。

(4)要保证反应器良好运行,可以尽量减少反应器内的产酸相格室数,增加产甲烷相格室数,这样可以保证反应器在运行过程中具有足够的稳定出水水

质的阶段,保证反应器出水稳定。

两相厌氧处理工艺通过相的分离,不仅可以大大削弱传统工艺中因酸的积累而导致的反应器酸化问题,同时因为各相在各自适宜的条件下进行,系统的污泥比酸化活性和比产甲烷活性均高于单相工艺,从而提高了反应器运行的稳定性和处理效果<sup>[7]</sup>。

### 3 结语

利用ABR处理青霉素废水,进水COD为8000mg/L左右, $N_v \leq 3.12$ kg/(m<sup>3</sup>·d),其COD去除率可达65%,其中1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>格室起到降解有机物的主要作用;反应器不同格室内形成了适应本阶段废水特征的合理的微生物菌群,ABR反应器的水解酸化段和产氢产乙酸段存在不同的临界负荷值,污染物负荷小于该段临界负荷时,其去除负荷、去除率与进水负荷之间均存在正相关关系;反应器内部相分离的现象防止了产酸阶段酸的积累对产甲烷菌活性的抑制。

### 参考文献

- [1] Grobicki A, et al. Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor[J]. Water Res, 1992, 26(3): 371 - 378.
- [2] Bachmaann A, Beard V L, McCarty P L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor[J]. Water Res, 1985, 19(1): 99 - 106.
- [3] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [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, 2004.
- [5] Nachaiyasit S. The effect of shock loads on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR): 1. Step changes in feed concentration at constant reactor time[J]. Wat Res, 1997, 31(11): 2737 - 2746.
- [6] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [7] 王健, 沈耀良. 废水厌氧反应器工艺的未来发展方向[J]. 污染防治技术, 2002, 15(2): 13 - 15. ■

(上接第171页)

- [7] Leza L, Casinos I, Guzman G M. Graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto partially carboxymethylated cellulose: Effect of temperature[J]. Eur Polym, 1989, 25(12): 1193 - 1196.
- [8] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, et al. Modified acrylic-based superabsorbent polymers: Effect of temperature and initiator concentra-

tion[J]. Polymer, 1998, 39(15): 3459 - 3466.

- [9] El-Rafie H, Zahran M K, Hebeish A. Cellulose thiocarbonate-ferric nitrate redox system induced graft copolymerization of vinyl monomers on to cotton fabric[J]. Polymer Degradation and Stability, 1993, 42: 223.
- [10] Athawale V D, Lele V. Graft copolymerization onto starch: II. Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35: 21 - 27. ■