

环保与安全

高温厌氧生物技术处理有机废水

许晓菁 闻建平 董文明 王长林

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:探讨了使用高温厌氧微生物处理有机废水的机理以及温度、pH 值、有机负荷、挥发性脂肪酸、微生物载体等对有机废水处理工艺过程的影响。以上流式厌氧污泥床和厌氧流化床为例,介绍了高温厌氧生物反应器的主要类型及其特点。介绍了国内高温厌氧生物技术处理有机废水的应用现状。评述了高温厌氧生物技术存在的问题和发展趋势,提出了将中温、高温耦合技术以及阶段式系统应用于有机废水处理工艺过程中的见解。

关键词:厌氧处理;生物技术;有机废水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)09-0050-04

Treatment of organic wastewater by thermophilic anaerobic biotechnology

XU Xiao-jing, WEN Jian-ping, DONG Wen-ming, WANG Chang-lin

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The mechanism of thermophilic anaerobic treatment of organic wastewater and the influence of temperature, pH, loading rate, volatile fatty acid and the carrier on the degradation process are discussed. The main types and their characteristics of the thermophilic anaerobic reactors are introduced. And the research works in China are introduced. The trends of the development of thermophilic anaerobic biotechnologies are analyzed. And suggestions using coupling of moderate temperature and high temperature, and temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system into wastewater treatment are offered.

Key words: anaerobic treatment; biotechnology; organic wastewater

随着我国经济和社会的高速发展,环境问题日益突出,尤其是城市水环境的恶化,已经成为经济可持续发展的严重制约因素^[1]。因此,寻找高效的废水处理工艺已经成为环保工作的重中之重。生物法是处理有机废水的重要方法之一,其设备投资少、运行成本低且处理后的水质好,显示了良好的发展前景。生物法可分为好氧处理和厌氧处理两大部分。近几十年来,厌氧处理因运行费用低,能量消耗低,污泥产生量低而逐渐受到人们的关注。而高温厌氧废水处理兼有生物质降解速度快,有机负荷高,消化周期短的优点,是提高厌氧消化速率的重要途径之一^[2],尤其是对那些较高温度有机废水的处理更具有实际意义。

1 高温厌氧消化技术

1.1 微生物

一般认为,操作温度在 45℃ 或者更高则可称为高温,嗜热菌在此条件下对废水中的有机物进行消化,从而降解有机废物并通过产甲烷回收能量。高温厌氧生物反应器中的污泥与中温污泥不同,高温污泥中具有明显的优势菌群。例如,在高温处理酒精废水时,颗粒污泥中类似产甲烷丝菌属(*Methanotrix*)的细菌占有相当大的比例。此外,不同类型的细菌以微小菌落的形式随机分布在颗粒污泥中,这些微小菌落主要由产甲烷丝菌和以产甲烷短杆菌(*Methanobrevibacter*)为主的互生菌组成。

1.2 影响因素

高温厌氧生物处理技术主要有以下几个突出优

收稿日期:2003-06-02;修回日期:2003-08-13

作者简介:许晓菁(1978-),女,硕士生;闻建平(1966-),男,博士后,教授,导师,主要研究方向为环境生物工程与制药工程,通讯联系人,022-27401664, jpw@tju.edu.cn。

点:细菌生长速率高,通常细菌在 55℃ 时的生长速率是 30℃ 时的 2~3 倍,即其产甲烷活性较高;病原菌的去除率较高,经高温厌氧消化的污泥和出水可用于灌溉和施肥;剩余污泥产率低,虽然高温下细菌的生长速率高,但其衰亡速率也高,所以净污泥产率低;高温时水的黏度低,有利于处理时的混合及污泥沉降。高温厌氧消化的效果受到各种因素的影响。

1.2.1 温度和 pH 值

温度和 pH 值对高温厌氧消化工艺均有较大的影响。在高温厌氧生物反应器内微生物对温度的变化十分敏感,温度的大幅度波动会对颗粒污泥的形成产生不利的影响,一般将温度变化控制在 1~2℃ 的范围内。杜兵等^[4]在实验中证明了这种观点,他们发现,在运行期间不必严格维持温度在某一个特定值,但是一定要保证温度的连续性。54~56℃ 是高温厌氧处理酒精废水比较理想的温度。

pH 值的变化是确定反应器进料量的重要参数之一。高温厌氧处理体系中的 pH 值除了受进水 pH 值的影响外,还取决于代谢过程中建立的缓冲平衡。影响缓冲平衡的参数有挥发性脂肪酸、碱度和 CO₂ 含量。

宋吟玲等^[5]发现,高温厌氧颗粒的最适温度为 55℃,最适 pH 值为 6.5。当 pH 值为 6.5 时,45℃ 的高温厌氧颗粒污泥的活性为 55℃ 的 40%,55℃ 的高温厌氧污泥的活性在一定范围内随 pH 值升高而降低。

1.2.2 有机负荷

高负荷是高温厌氧的优势所在,而事实上高负荷对于污泥颗粒的形成具有重要作用,可使底物更多地进入颗粒污泥内部,从而允许大的颗粒污泥生长和存在。而减少反应器负荷则会导致颗粒污泥强度降低,负荷的波动会导致颗粒污泥的破碎^[3]。要使反应器可承受较高负荷,则对反应器的设计有很高的要求。

1.2.3 挥发性脂肪酸

挥发性脂肪酸浓度也是控制高温厌氧反应器正确运行的重要指标。这是因为挥发性脂肪酸的除去程度可以直接反映反应器运行状态,挥发性脂肪酸浓度的分析能够快速灵敏地反映出反应器行为的微小变化。正常情况下,底物由酸化菌发酵产生挥发性脂肪酸,再被甲烷菌转化为甲烷。当出水挥发性脂肪酸中乙酸的质量浓度低于 200 mg/L 时,反应器的运行状态较好。正常运行中,出水挥发性脂肪

酸浓度较低,出水以乙酸为主,占挥发性脂肪酸的质量分数在 90% 以上。

1.2.4 微生物载体

在一些高温厌氧生物反应器中需要加入载体,加速颗粒污泥的形成,例如厌氧滤床(AF)和厌氧流化床(AFB)。在启动阶段投加惰性颗粒可以起到初期污泥精核的作用,利用颗粒的表面性质,加快那些易于形成颗粒污泥的细菌在颗粒表面富集。一般初期加细小颗粒的体积不超过反应器体积的 2%。

1.3 反应器

在高温厌氧消化工艺中,为了达到一个较高的菌持有量,通常采用 2 种方法:厌氧菌自动固定,从而形成颗粒状污泥;微生物附着在惰性载体上。在对高温高速反应器的研究中,不必投加载体的厌氧滤床和上流式厌氧污泥床(UASB)吸引着众多科学家的兴趣。但是,如果很难实现高温菌的自动固定化,那么人们也将考虑使用填充惰性载体的反应器,例如厌氧颗粒膨胀污泥床(EGSB)和厌氧流化床^[6]。

目前,主要的较完善的高温厌氧消化反应器包括 AFB、UASB、EGSB 以及上流式和下流式固定床等。下面分别以 UASB 和 AFB 为例分别介绍 2 种类型的高温厌氧反应器。

1.3.1 上流式厌氧污泥床

UASB 具有负荷高,能耗小,无须填料和载体,有效容积率高,总运行成本低等优点^[7-8],是目前应用最广泛的高速反应器之一。UASB 用于高温厌氧条件下处理有机废水的工艺在过去的十几年中已经得到了较多的研究^[9-14]。污泥颗粒化是大多数 UASB 反应器启动的目标和成功启动的标志。影响颗粒污泥形成的因素很多,废水类型、废水前处理、pH 值、温度、有机负荷以及反应器的结构等都会对其产生一定的影响^[3]。

van Lier 等^[6]利用 UASB 高温厌氧处理蔗糖-挥发性脂肪酸混合物,在相当长的时间内反应器表现出了良好的稳定性。3 个月内反应器的 COD 负荷增加到 100 kg/(m³·d),COD 去除率增加到 90%,生物产气率约为 50 m³/(m³·d),没有出现明显的高温菌洗出现象。

Rintala 等^[15]利用容积 0.65 m³ 的 UASB 在 55℃ 下处理食品工业废水,取得了较好的效果。反应器开始启动的 COD 负荷约为 1.2 kg/(m³·d),可能是由于反应器缓冲能力的不足,接种后 35 天内 COD 去除率仅为 60%。运行 70 天后,在 COD 负荷为 4

$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下,COD 去除率达到 80%。

1.3.2 厌氧流化床

AFB 是在 UASB 基础上改良的反应器类型。在 AFB 中,由于反应器中混合充分,且生物膜的分布比较均一,所以 AFB 可以被看作连续流、全混流的均一微生物体系。AFB 依靠在惰性的填充微粒表面形成生物膜来保留厌氧污泥,而其中物质的传递和混合则依靠带有生物膜的微粒形成流化态来实现^[16]。

在高温条件下处理酒厂废水时,Pérez 等^[17]以波状塑料管和开孔的烧结玻璃珠(SIRAN)为载体。以 SIRAN 为载体的流化床的最大 COD 负荷为 $32 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,以 SIRAN 为载体的稳态固定床的最大 COD 负荷为 $23 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,以波状塑料管为载体的滤床的最大 COD 负荷为 $20 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。在此条件下,有机去除率分别为 81.5%、75% 和 50%,最大有机去除率分别为 97%、84% 和 75%。可见 AFB 比厌氧滤器的效率要高,这主要是得益于在 AFB 中微生物细胞从液体主体向表面传递,从而加强了微生物和基质的接触。

Pérez 等^[18]分析了在处理酿酒厂废水过程中影响含多孔介质的 AFB 反应器性能的过程变量,目的是检验在高温厌氧处理酒厂废水时增加有机负荷对 AFB 反应器效率的影响。这反过来对于设计合理的 AFB 过程很有用。

Pérez 等^[19]以多孔介质为载体采用高温厌氧处理酒厂废水,实验方案是确定增加有机负荷对 AFB 效率的影响。实验中 AFB 在水力停留时间为 2.55~0.37 天,COD 负荷为 $5.88 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 条件下达到稳态操作,以此评估 AFB 的处理容量。在 COD 负荷为 $5.88 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、水力停留时间为 2.25 天的初始条件下运行 AFB。COD 去除率达到了 96.5%,同时甲烷体积产率也达到 $1.08 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。超过 94 天后,在进料 COD 负荷与附着的微生物质量浓度之比为 $0.55 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,COD 负荷为 $32 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的情况下,COD 去除率达到 81.5%,同时甲烷体积产率达到 $9.0 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。另外,将处理含有抑制成分的危险废水作为 AFB 的潜在应用也有所报道^[20]。

2 国内高温厌氧处理废水的应用现状

最近 10 年中,我国高温厌氧有机废水处理技术的应用逐渐升温,已经有许多人在不同规模上对高温厌氧技术进行了研究。

王向东等^[21]以制酒废水为基质,研究了高温厌

氧消化过程的动力学行为。结果表明整个反应过程分为产酸段和产甲烷段,两者的基质降解速率和产气速率明显不同。而整个过程的动力学行为可以用 Monod 模型的修正式进行模拟。产气速率与基质降解速率之间具有明显的相关性,因此高温厌氧消化可以根据产气情况来确定系统内的微生物生长和基质降解状况。

张洪林等^[22]针对浮选渣稳定性好,脱水困难的特点,利用高温厌氧法对其进行处理。经过 1 个月的菌种驯化得到的污泥由不易脱水的物质变为易脱水物质,从而污泥水的性能得到了较大改善。经过厌氧消化的浮选渣,COD 去除率达到 32%,出料液中的成分也多为低沸点的有机物。

吴静等^[23]研究了 UASB 反应器中温、高温交替启动运行的过程以及中温和高温厌氧颗粒污泥的特性。反应器在中温下启动,串联的两级 UASB 的 COD 去除率为 77%~86%,当气温升高时,反应器进入高温启动阶段,UASB 中 COD 去除率可达到 84%~93%。UASB 反应器停产 38 天后重新中温启动,COD 去除率为 82%~96%。研究表明,由于 UASB 所处地区的季节温度差异比较大,采取中、高温交替启动和运行是可行的,既可节省废水处理系统的基建投资,又可节约运行费用。

季民等^[24]分析了淀粉、纤维素和聚乙烯醇这 3 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。少量的聚乙烯醇基质在厌氧条件下能够被转化成有机酸。

杜兵等^[4]对有效容积 2700 m^3 的 UASB 装置在高温条件下处理高悬浮物酒精废水的启动运行和形成颗粒污泥的过程进行了研究。当反应器稳定运行时,进水悬浮固体量在 10 g/L 以上,COD 负荷可达 $7 \sim 12 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,水力停留时间为 2~5 d,COD 去除率达 90% 以上,出水 COD 质量浓度小于 5 g/L ,悬浮固体质量浓度小于 2.5 g/L 。

3 存在问题及发展趋势

高温厌氧技术作为一种较新的废水处理技术具有许多优点,但也存在一定问题。高温处理有机废水的主要优势是其更高的负荷潜力,但传统设计的高温处理系统因为许多生物的和物理的因素而受到

限制。例如,若 COD 负荷超过 $50 \sim 60 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,那么在单级污泥床中菌的停留则变得至关重要。在高温条件下,由于液体黏度较低且偶尔会发生不稳定的高温聚集,使得污泥容易分散洗出。

高温消化的另一个缺陷是出水中挥发性脂肪酸含量高。由于高温产甲烷污泥对较低浓度的中间产物有较高的敏感性,所以在高负荷单级反应系统中挥发性脂肪酸的含量很容易升高,以至于高负荷单级系统必须有较低的负荷,这一点与高温处理有机废水的主要优势相违背^[6]。

克服自身存在的缺点,充分发挥其优势,是高温厌氧技术的基本发展趋势。Welper 等^[25]将中温和高温厌氧处理技术结合起来,充分发挥 2 种厌氧处理的优点,取得了不错的成果。他们利用温度分段厌氧系列间歇反应器(ASBR)在实验室规模中处理高强度工业废水。实验中以无脂肪奶粉作为模拟废水,在 COD 负荷为 $22 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 的情况下,可溶 COD 去除率达 95%,总 COD 去除率达 90%。该系统由 2 个在不同温度下操作的反应器组成,前一个反应器在 55°C 下运行,后一个在 35°C 下运行。由于在高温下微生物的代谢速度快,第一阶段去除了大部分有机负荷,第二阶段则去除剩余的有机负荷、悬浮固体以及挥发性脂肪酸。水力停留时间为 18 h(前者 6 h,后者 12 h)。该系统的优点在于结合了高温处理反应速度快和中温处理具有较高质量出水的优点,同时将高温处理中通常有臭味和中温处理中处理速度低的缺点降低到最小。

单级污泥反应器存在一定的缺陷,在高负荷条件下可能导致一些分散的甚至颗粒状污泥的严重洗出。针对这一问题,目前已经有人尝试开发一种可以使产生的气体顺利排出的阶段式反应器^[26]。在废水含有高浓度悬浮颗粒或者高浓度可溶性非酸化有机物质时,阶段式系统的优势将更加明显。

目前,对于高温厌氧处理废水的动力学方面的研究虽然已有报道^[21,27],但是相对其越来越广泛的应用来说还比较欠缺,今后必须加强这方面的研究才能适应该技术的快速发展。而对微生物的生理生化特征及代谢行为的研究,将有利于找到适合某些特定污水的微生物种群;同时可以尝试将新方法、新材料应用于高温厌氧反应器中。

参考文献

[1] 斯托弗. 水危机——寻找解决淡水污染的方案[M]. 北京:科

学出版社,2000.

- [2] 郑元景,沈水明,沈光范. 污水厌氧生物处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1988.
- [3] 王瑞明,马霞,关凤梅,等.[J]. 环境科学与技术,2002,25(4):45-47.
- [4] 杜兵,齐文钰,申立贤,等.[J]. 中国沼气,1999,17(2):14-17.
- [5] 宋吟玲,沈耀良.[J]. 苏州城建环保学院学报,2000,13(4):76-79.
- [6] van Lier J B, Rebac S, Lettinga G. [J]. Wat Sci Tech, 1997, 35(10): 199-206.
- [7] Agrawal I. K, Jayadevan Je Yabalasingham, Harada Hideki, *et al.* [J]. J Ferment Bioeng, 1997, 83(1): 91-95.
- [8] Lettinga G, van Velsen A F M, Hobma S W, *et al.* [J]. Biotechnol Bioeng, 1980, 22: 699-734.
- [9] Harada H, Uemura S, Chen A C, *et al.* [J]. Bioresource Technology, 1996, 55(3): 215-221.
- [10] Fang H H P, Chung D Wai-Chung. [J]. Wat Sci Tech, 1999, 40(1): 77-84.
- [11] Fang H H P, Lau I W C. [J]. Wat Sci Tech, 1996, 34(5-6): 445-452.
- [12] Quarmby J, Forster C F. [J]. Enzyme and Microbial Technology, 1995, 17(6): 493-498.
- [13] Souza M E, Fuzaro G, Polegato A R. [J]. Wat Sci Tech, 1992, 25(7): 213-222.
- [14] Dinsdale R M, Hawkes F R, Hawkes D L. [J]. Wat Res, 1997, 31(1): 163-169.
- [15] Rintala J A, Lepistö S S. [J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(2-3): 279-285.
- [16] Borja R, Sánchez E, Weiland P. [J]. Process Biochemistry, 1996, 31(5): 477-483.
- [17] Pérez M, Romero I. I, Sales D. [J]. Wat Res, 1998, 32(3): 559-564.
- [18] Pérez M, Romero I. I, Sales D. [J]. Biotechnol Prog, 1997, 13(1): 33-38.
- [19] Pérez M, Romero I. I, Sales D. [J]. Chemosphere, 1999, 38(14): 3443-3461.
- [20] Fox P, Suidan M T, Bandy J T. [J]. Wat Res, 1990, 24(7): 827-835.
- [21] 王向东, 谢嘉, 杨靖霞. [J]. 成都科技大学学报, 1996, (3): 43-48.
- [22] 张洪林, 李春富. [J]. 石油化工高等学校学报, 2000, (13): 19-22.
- [23] 吴静, 盛飞, 陆正禹. [J]. 环境科学, 2001, 22(5): 50-54.
- [24] 季民, 陈红, 余坚, 等. [J]. 农业环境保护, 2002, 21(2): 159-162.
- [25] Welper L L, Sung Shihwu, Dague R R. [J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(2-3): 295-302.
- [26] van Lier J B. [J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1996, 69(1): 1-14.
- [27] Pérez M, Romero I. I, Sales D. [J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 1201-1211. ■