

文章编号 1000-5013(2000)04-425-07

含硫酸盐有机废水对两相 UASB 反应器影响因素

樊国锋^① 杨顺德^② 孙剑辉^③ 杨玉杰^①

(^① 华侨大学环境保护设计研究所, 泉州 362011; ^② 泉州市环境保护科学技术研究所, 泉州 362000;

^③ 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453002)

摘要 研究 $\text{SO}_4^{2-}/\text{COD}$ 值、水力停留时间、COD 值等因素对两相 UASB 反应器的日产气量、单位产气量、甲烷体积分数、COD 去除率、相对产甲烷率等方面的影响。实验结果表明, 酸化相对上述因素的变化比较敏感, 产甲烷则非常稳定。此外, 细菌本身的特性对反应器的正常运行有重要影响。

关键词 两相 UASB, 硫酸盐, 有机废水

中图分类号 X 780.33

文献标识码 A

高效厌氧反应器(如 UASB)开发以来, 厌氧生物处理工艺已经应用于许多工业废水的处理, 但废水中高浓度硫酸根的影响仍然制约着它的广泛应用。

1 实验方法与设备

1.1 实验设备

实验所用 UASB 反应器用有机玻璃制成。产酸相有效体积为 7.08 L, 其中反应区为 4.57 L, 高 93 cm, 内径 7.9 cm, 三相分离器区为 2.59 L, 沿反应器高度设 5 个取样口。产甲烷相有效体积为 28.75 L, 其中反应区 20.91 L, 高 176 cm, 内径 12.3 cm。三相分离区 7.84 L, 反应器设 9 个取样口。两个反应器置于同一恒温箱内, 温度控制在 $(35 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。实验装置与工艺流程如图 1 所示。

1.2 实验基质

以蔗糖为基质, 根据需要配成不同的 COD 值。氮以尿素的形式加入, 磷以 KH_2PO_4 的形式加入, 且使 $\text{COD} : \text{N} : \text{P} = 200 : 5 : 1$ ^[1]。 SO_4^{2-} 以 Na_2SO_4 的形式加入, 并加入适量的微量元素^[2]。

1.3 测试项目和方法

用标准方法测定 COD 值, pH 值与 SO_4^{2-} , H_2S 和硫化物的含量^[3]。用滴定法测定挥发酸

(VFA)^[6]. 用惠普 5890 型气相色谱仪测定挥发酸组分. 用 SQL-2 型湿式气体流量计测定气体流量, 用 QF1903 型气体分析器测定气体组分.

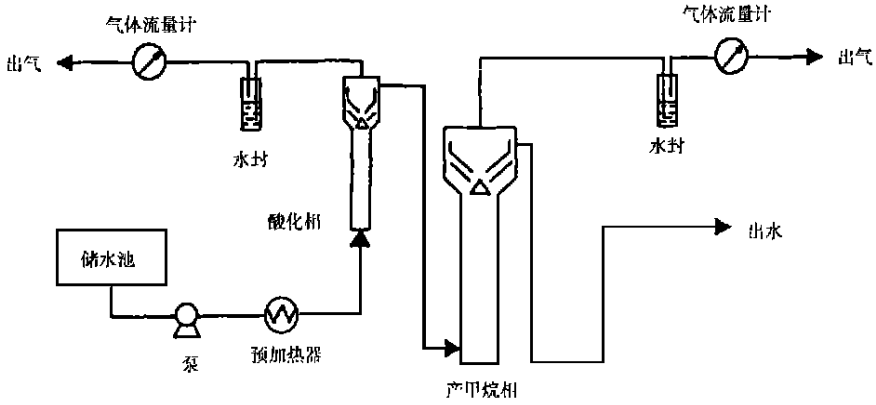
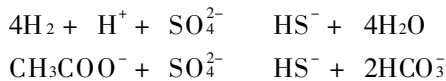


图 1 工艺流程图

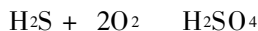
1.4 实验方法

控制进水 COD 为 $8\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 研究水力停留时间(t) 分别为 24 h, 16 h, 12 h, 进水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{COD}$ 值(K) 分别为 0.066 7, 0.1, 0.2, 0.5 和 1.0 时, 两相 UASB 反应器的运行效果. 在 t 为 12 h 时, 取进水 COD 为(A) $5\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和(B) $8\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 做一组对照实验. 比较两相 UASB 反应器在处理含 SO_4^{2-} 有机废水时, 进水 COD 值的变化对其运行效果的影响. 用醋酸锌溶液吸收沼气中的 H_2S 气体, 然后用碘量法滴定, 计算气体中 H_2S 体积分数. 由于硫化物干扰 COD 的测定, 废水先用硫酸酸化、水浴加热、搅拌, 除去硫化物后再测定 COD 值. 实验数据均为各条件下反应器达到稳态时, 所测 5 d 数据的平均值. 相对产甲烷率以相同 t 的条件下, 进水不含 SO_4^{2-} 时的产甲烷率为 100%, 不同进水 K 值时的产甲烷率与之相比得到. 相对产甲烷率 95% 为基本无抑制, 80% ~ 90% 之间为轻度抑制, 60% ~ 80% 为中度抑制, < 60% 为严重抑制. 酸化率指水解为低级脂肪酸的基质占整个基质的百分率.

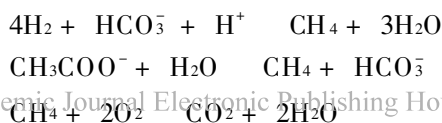
在含硫酸盐有机废水中, 为了确定硫酸盐还原菌(SRB)和产甲烷菌(MPB)在利用基质上的关系, 引入电子流比的概念^[6]. 厌氧反应器中, 基质电子流(以 COD 表示) 通常分别被 SRB 和 MPB 利用, 因此可以根据 SRB 和 MPB 的电子流比来评价它们的竞争关系. 被 SRB 利用的电子流为



产生的 H_2S 的 COD 由方程式得出, 即



也就是说, 降解 1.0 mol 的 SO_4^{2-} 需要 64 g 的 COD. 用于 SRB 的电子流 = SO_4^{2-} 的物质的量 $\times 64(\text{g}) = a$. 被 MPB 利用的电子流为



由上列反应式可知,产生 1 mol 的 CH_4 所需的 COD 同样为 64 g. 用于 MPB 的电子流= 产生的 CH_4 的物质的量 $\times 64(\text{g}) = b$. 因此,用于 SRB 的电子流比 $k_{\text{SRB}} = a/(a+b)$, 用于 MPB 的电子流比 $k_{\text{MPB}} = b/(a+b)$. SRB 占的电子流比越大,说明在竞争基质时,SRB 越占优势. 同理,MPB 占的电子流比越大,MPB 在竞争基质时越占优势.

2 结果与讨论

2.1 进水 K 值的影响

2.1.1 进水 K 值对 COD 去除率的影响 图 2 为进水 K 值与 COD 去除率(η_{COD})的关系图.

图中曲线 1~3(总去除率)的 $t(\text{h})$ 分别为 24, 16, 12; 曲线 4~6(产甲烷相)的 $t(\text{h})$ 为 24, 16, 12; 曲线 7~9(酸化相)的 $t(\text{h})$ 为 24, 16, 12. 从图可以看出,在酸化相中, COD 去除率随进水 K 值的增大而减小, 产甲烷相正好相反. 整个两相系统的 COD 去除率几乎不变.

2.1.2 进水 K 值对日产气量、单位产气量的影响 图 3, 4 分别为进水 K 值对酸化、产甲烷相的影响. 图中曲线 1~3(日产气量 V)的 $t(\text{h})$ 分别为 24, 16, 12; 曲线 4~6(单位产气量 V' , 即去除每克 COD 所产生的气体量)的 $t(\text{h})$ 为 24, 16, 12. 由图 3, 4 可知, 随着进水 K 值的增大, 对于酸化相, 日产气量(V)逐渐减少.

当 $t(\text{h})$ 为 24, 16 时, 单位产气量随 K 值的增大开始略有增加, 而后又呈下降趋势. 当 t 为 12 h 时, 单位产气量随 K 值的增大而减小. 而对于产甲烷相, 日产气量、单位产气量都比较稳定, 只有在进水 $K = 0.5, t = 12 \text{ h}$ 时, 单位产气量才有明显降低.

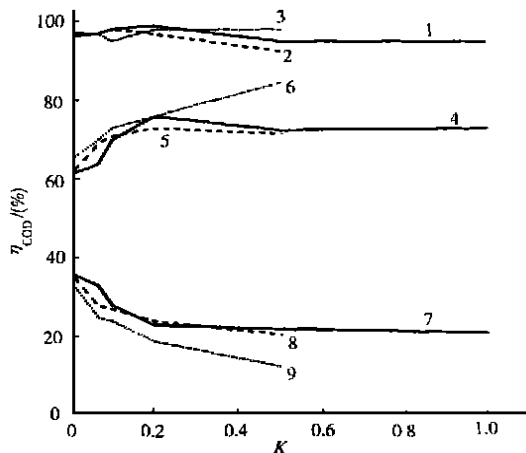


图 2 K 值对 COD 去除率的影响

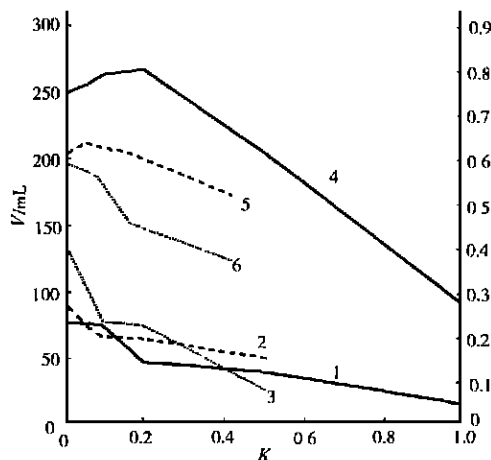


图 3 K 值对酸化相的影响

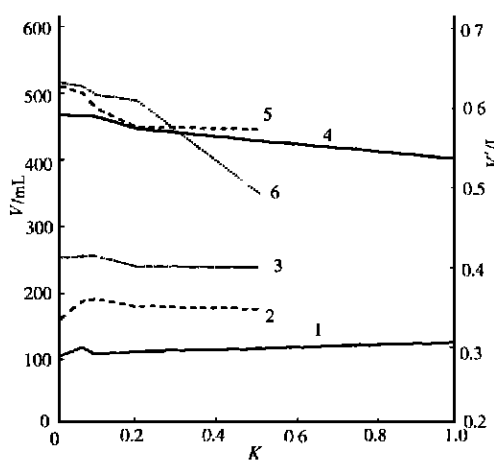


图 4 K 值对产甲烷相的影响

2.1.3 进水 K 值对甲烷体积分数、相对产甲烷率的影响 进水 K 值对甲烷体积分数(φ_{CH_4})、相对产甲烷率的影响,如图 5 所示. 图中曲线 1~3(产甲烷相)的 $t(\text{h})$ 分别为 24, 16, 12; 曲线 4~6(酸化相)的 $t(\text{h})$ 为 24, 16, 12. 从图可知,对于产甲烷相,产气中的甲烷体积分数随 K 值的增大而减小. 在酸化相中,当 K 0.2 时,产气中的甲烷体积分数基本不变;当 $K < 0.2$ 时,甲烷体积分数才有明显变化. 不同进水 K 值和 t 条件下的相对产甲烷率见表 1. 由表 1 可以看出,酸化相中, t 为 24 h, 16 h 时,即使在进水 $K = 0.0667$ 时,也产生中等程度的抑制作用,其余条件下均产生严重的抑制作用. 产甲烷相中,当进水 $K = 0.1$ 时, SO_4^{2-} 对产甲烷过程无抑制作用,少量的 SO_4^{2-} 对产甲烷过程还有促进作用^[6]. 当进水 $K = 0.5$, $t = 12$ h 时,对产甲烷过程

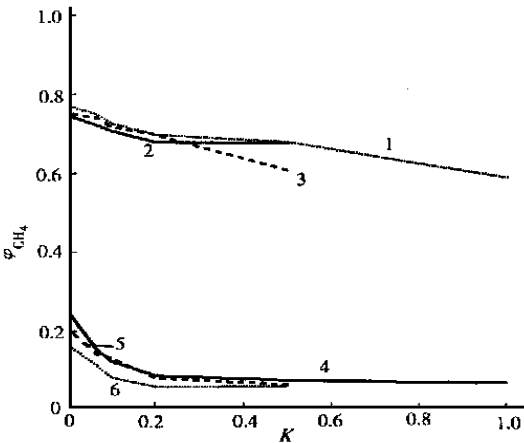


图 5 K 值对甲烷体积分数的影响

产生中等程度的抑制作用,其余实验条件下产生轻度抑制作用. 由表 1 还可以看出, $t = 16$ h 时的相对产甲烷率大于 $t = 24$ h 时的值, $t = 12$ h 时相对产甲烷率值最小. 文 [7] 的研究表明,

表 1 不同条件下的相对产甲烷率(%)

K	酸化相			产甲烷相		
	$t = 24$ h	$t = 16$ h	$t = 12$ h	$t = 24$ h	$t = 16$ h	$t = 12$ h
0.066 7	68.32	72.17	35.34	97.24	101.47	104.15
0.100 0	52.19	58.51	28.37	101.50	110.48	98.25
0.200 0	37.30	39.80	16.74	98.70	93.01	89.57
0.500 0	25.17	27.50	12.11	83.53	88.65	63.64
1.000 0	10.40	—	—	81.03	—	—

减小 t (增加有机负荷) 将增大对 MPB 的抑制作用,这与本实验结果不太一致.

2.1.4 进水 K 值对酸化相中挥发酸影响 不同的 t , 酸化相中挥发酸浓度随进水 K 值的变化见表 2. 由表可知,进水 K 值变大时,基质的酸化程度变小. 这是因为 SO_4^{2-} 浓度较小时,不完全氧化型的 SRB 充当产 H_2 、产乙酸菌的作用^[7,8],将较高级的脂肪酸转化为 H_2 和乙酸,并将 SO_4^{2-} 还原为硫化物. 当 SO_4^{2-} 浓度高时,就会对酸化相中的产酸菌产生抑制作用,从而降低挥发酸浓度. 当进水 $K = 0.0667$ 时,随 t 的减小,挥发酸浓度增大. 当进水 $K = 0.1$ 时,随 t 的减小,挥发酸浓度逐渐减小.

表 2 酸化相中的挥发酸浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)随 K 值变化

t	0	0.066 7	0.100 0	0.200 0	0.500 0	1.000 0
24	48.20	58.01	58.19	41.34	33.31	26.17
16	56.12	61.56	35.17	35.82	33.54	—
12	54.08	67.22	33.61	24.29	19.61	—

别为 24, 16, 12; 曲线 4~6(丙酸)的 $t(\text{h})$ 为 24, 16, 12; 曲线 7~9(正丁酸)的 $t(\text{h})$ 为 24, 16, 12. 与已由图可知, 随进水 K 值的增加, 乙酸的质量分数逐渐增加, 丙酸、正丁酸的质量分数减小. 这有的报道相符^[9].

2.2 进水 COD 值的影响

进水 COD 值对两相 UASB 反应器的影响见表 3、4. 在对照实验中, 单位产气量(V)、相对产甲烷率(σ)随 K 值的增大而减小. 进水 COD 值较小时, 两者受 K 值的影响较大. 较小的进水 COD 值产生的气体中, 甲烷体积分数较高, 但均随 K 值的增大而降低. 当 $K=0.0667$ 时, SO_4^{2-} 的加入有利于基质的酸化; 而当 $K=0.1$ 时, 酸化率(η_{H})急剧下降. B 组所受的影响较大. 由表 4 可知, 只有在 $K=0.5$ 时, B 组的单位产气量和相对产甲烷率才有明显的降低. 其余情况下, 进水 COD 值的变化对产甲烷相影响很小.

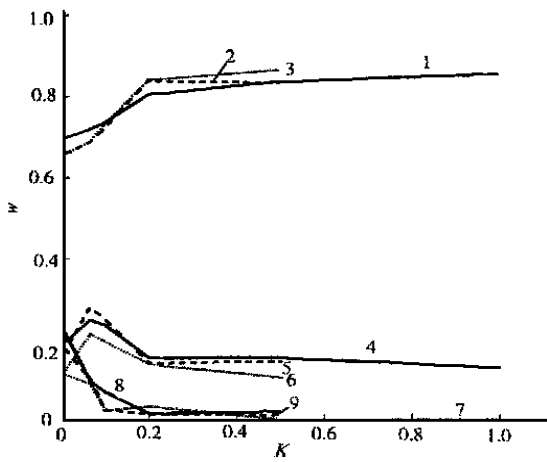


图 6 K 值对挥发酸组份的影响

表 3 COD 值对酸化相的影响

K	V/mL		Q_{CH_4}		$\sigma/(\%)$		$\eta_{\text{H}}/(\%)$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0.000 0	617.7	593.7	0.324	0.165	100.0	100.0	77.3	81.6
0.066 7	472.4	573.9	0.180	0.113	42.6	35.3	87.9	90.8
0.100 0	414.8	561.2	0.185	0.083	38.4	28.4	57.2	47.1
0.200 0	144.5	456.5	0.092	0.060	6.7	16.7	39.9	30.2
0.500 0	40.8	374.3	0.086	0.061	1.9	12.1	32.7	20.5

表 4 COD 值对产甲烷相的影响

K	V/mL		Q_{CH_4}		$\sigma/(\%)$		$\eta_{\text{H}}/(\%)$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0.000 0	626.2	631.1	0.729	0.741	100.0	100.0	96.0	95.0
0.066 7	615.6	625.0	0.742	0.779	100.0	104.2	97.0	98.0
0.100 0	608.3	614.3	0.699	0.748	93.4	98.3	97.0	97.0
0.200 0	632.9	608.2	0.684	0.689	94.7	89.6	95.0	98.0
0.500 0	639.0	492.3	0.638	0.604	89.3	63.6	97.0	98.0

2.3 影响 SRB 和 MPB 竞争基质的因素

在不同条件下, 酸化相和产甲烷相电子流分配情况分别如表 5、6 所示. 表中 $t_{\text{A}}, t_{\text{B}}$ 为样品 A、B 的水力停留时间.

从表 5 可以看出, 酸化相中, 随着进水 K 值的增大, SRB 所占的电子流比迅速增大. 即与 MPB 相比, 进水 K 值的增大将使 SRB 在竞争基质时占有优势. 从表 6 可以看出, 产甲烷相中, 虽然 SRB 所占的电子流比也随着进水 K 值的增大而增大, 但它始终都居于次要地位. 即使在进水 $K=1$ (进水 SO_4^{2-} 浓度为 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, SRB 所占的电子流比也只有 0.197 1.

在相同进水 K 值时, SRB 所占的电子流比随 t 的减小而增加. 文 [10] 中实验则表明, 在与 MPB 竞争基质时, 较长的 t 对 SRB 有利.

同一进水 t 和 K 值, 不同 COD 值时, 产甲烷相中的 SRB 所占电子流比变化不大. 酸化相中, 当 $K=0.1$ 时, 较高的 COD 值对 SRB 有利; 当 $K=0.2$ 时, 较低的进水 COD 值有利于 SRB 竞争基质. 当进水 $K=1, t=16\text{ h}$ 时, 产甲烷相有大量泡沫从出气孔溢出, 且间断“暴气”. 出水有粘性, 颜色变暗, 有大量污泥流出. 出水 COD 值升高, 产甲烷相日产气量减少. 反应器

表 5 不同条件下酸化相电子流分配情况

K	$t_{\text{B}}=24\text{ h}$		$t_{\text{B}}=16\text{ h}$		$t_{\text{B}}=12\text{ h}$		$t_{\text{A}}=12\text{ h}$	
	k_{SRB}	k_{MPB}	k_{SRB}	k_{MPB}	k_{SRB}	k_{MPB}	k_{SRB}	k_{MPB}
0.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	1.000 0
0.066 7	0.317 1	0.682 9	0.385 4	0.614 6	0.433 2	0.566 8	0.375 7	0.624 3
0.100 0	0.403 6	0.596 4	0.419 8	0.580 2	0.561 6	0.438 4	0.509 2	0.490 8
0.200 0	0.581 0	0.419 0	0.598 6	0.401 4	0.617 0	0.383 0	0.821 1	0.178 9
0.500 0	0.654 2	0.345 8	0.661 3	0.338 7	0.770 6	0.229 4	0.921 1	0.078 9
1.000 0	0.765 2	0.234 8	-	-	-	-	-	-

表 6 不同条件下产甲烷相电子流分配情况(%)

K	$t_{\text{B}}=24\text{ h}$		$t_{\text{B}}=16\text{ h}$		$t_{\text{B}}=12\text{ h}$		$t_{\text{A}}=12\text{ h}$	
	k_{SRB}	k_{MPB}	k_{SRB}	k_{MPB}	k_{SRB}	k_{MPB}	k_{SRB}	k_{MPB}
0.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 0	1.000 0
0.066 7	0.000 0	1.000 0	0.000 0	1.000 0	0.000 7	0.999 3	0.000 3	0.999 7
0.100 0	0.002 8	0.997 2	0.021 1	0.978 9	0.021 6	0.978 4	0.000 7	0.999 3
0.200 0	0.083 4	0.916 6	0.083 2	0.916 8	0.101 7	0.898 3	0.082 3	0.917 7
0.500 0	0.159 4	0.840 6	0.170 1	0.829 9	0.181 5	0.818 5	0.185 4	0.814 6
1.000 0	0.197 1	0.802 9	-	-	-	-	-	-

内原来的颗粒污泥变成絮状物, 且都位于三相分离区, 致使实验被迫停止. 经分析, 是因为随着进水 SO_4^{2-} 浓度的提高, SRB 大量繁殖, SRB 的附着成球能力较弱^[11], 导致颗粒污泥解体, 污泥沉降性能变差. 污泥被产生的气体带到三相分离区, 堵塞出气孔, 积聚在反应器内的气体达到一定压力时突然释放出来, 产生“暴气”现象. 污泥从出水孔大量流失, 反应器内污泥浓度变小, 导致 COD 去除率降低, 出水 COD 值升高.

3 结束语

在本实验条件下, 进水 K 值、基质在反应器中的 t 和进水 COD 值对两相 UASB 反应器酸化相的单位产气量、相对产甲烷率、产气中甲烷体积分数及反应器中的挥发酸浓度影响较大, 产甲烷相则比较稳定, 整个反应器的 COD 去除率不受影响. 当进水 $K=1, t=16\text{ h}$ 时, 由于颗粒污泥解体, 沉降性能变差, 致使实验失败.

参 考 文 献

1 申立贤. 高浓度有机废水厌氧处理技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991. 51~52

2 Harada H, Uemura S, Momonoi K. Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing

- bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate[J]. Wat. Res., 1994, 28(2): 355 ~ 367
- 3 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 101 ~ 145
 - 4 金儒霖, 刘永岭编. 污泥处置[M]. 第 1 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 301 ~ 302
 - 5 Isa Z. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion microbiological aspects[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1986, 51(3): 580 ~ 587
 - 6 Mizuno O, Li Y Y, Noike T. Effects of sulfate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulfate reduction for butyrate[J]. Wat. Sci. Tech., 1994, 30(8): 45 ~ 54
 - 7 Choi E, Rim J M. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment[J]. Wat. Sci. Tech., 1991, 23: 1259 ~ 1264
 - 8 刘燕. 硫酸根对有机废水厌氧生物处理的影响[J]. 环境科学, 1992, 13(5): 50 ~ 52
 - 9 Van Den Heuvel J C, Beeftink H H. Kinetic effects of simultaneous inhibition by substrate and product[J]. Biotech. Bioeng., 1988, 31: 718 ~ 724
 - 10 Alphenaar P A. The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high sulfate concentration[J]. Bioresource Technology, 1993, (43): 249 ~ 258
 - 11 竺建荣. 二相 UASB 工艺微生物学特性的研究[D]: [学位论文]. 北京: 清华大学生物工程系, 1990. 1 ~ 5

Effect of Sulfate-Carrying Organic Wastewater On Two-Phase UASB Reactor

Fan Guofeng^① Yang Shunde^② Sun Jianhui^③ Yang Yujie^①

(① Inst. of Environ. Protect. & Design, Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou;

② Inst. of Environ. Protect. Sci. & Tech., 362000, Quanzhou;

③ College of Chem. & Environ. Sci., Henan Normal Univ., 453002, Xinxiang)

Abstract Regarding the effect of sulfate-carrying organic wastewater on two-phase UASB reactor, a study is devoted to the effects of $\text{SO}_4^{2-}/\text{COD}$ value, hydraulic retention time, COD on gas production, gas production rate, methane content, COD removal rate and relative rate of methane production of two-phase UASB reactor. As shown by experimental results, the phase of acidification is fairly sensitive to the changes of above-mentioned factors while the phase of methane production is quite stable. The property of bacteria themselves exerts important influence over the normal operation of reactor

Keywords two-phase UASB reactor, sulfate, organic wastewater