

气动厌氧流化床处理 高浓度有机废水的研究

林荣忱 古建国

(天津大学土木工程系)

摘要 本文针对目前厌氧流化床研究中存在的一些问题,首次采用气动厌氧流化床处理高浓度有机废水,并就有机物去除的数学模式以及影响因素作了探讨。当载体选用经过强化处理的固定化微生物颗粒时,试验结果表明,对进水COD浓度为10,000mg/L左右的人工污水,当容积负荷为20kgCOD/m³·d时,COD去除率可达85%,进而确定在温度、水力停留时间、进水COD浓度、容积负荷四个因素中,温度对COD去除率影响最大,容积负荷影响最小。

厌氧流化床是产生于70年代末期的一种新型厌氧生物处理装置,它的主要特点是床中微生物浓度高,传质条件好,所以,应用中容积负荷大,处理效率稳定,对高浓度有机废水是一种理想的处理装置。目前,由于普通厌氧流化床多采用天然载体,水力流化,因此,存在着运转能耗高,启动历时长,在处理高浓度有机废水时,需定期对载体进行人工脱膜等一系列问题^[1]。针对上述缺点,笔者尝试开发新型气动流化床处理高浓度有机废水,并对有机物的去除规律及影响因素进行了研究。

一、试验设计

(一) 气动厌氧流化床工作原理及装置设计

气动厌氧流化床工作原理如图1所示,向流化床中填充一定量的载体,加水至设计水位,当提升气体进入流化床后,沿中心管上升,使中心管内液体视密度下降,在中心管内外流体间产生静压差,在此静压差的作用下,装置中的流体及载体开始循环流动。当提升气体产生的搅拌强度满足一定要求时,气动厌氧流化床内填充的载体完全处于悬浮状态。

本试验中,气动厌氧流化床呈圆柱形,内径10cm,总高度1.5m,有效高度1.2m,有效容积8.0L。床中其它部件尺寸根据试验结果

确定如下:中心管长度1.0m,内径2.8cm,进气喷嘴孔径0.3cm,喇叭口倾角60°,上部导流筒内径7.0cm。

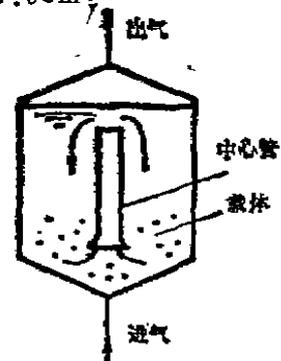


图1 气动厌氧流化床工作原理

(二) 载体选择

气动厌氧流化床中的载体采用海藻酸钙凝胶包埋厌氧微生物制得,并对其进行了相应的强化处理,以提高颗粒的机械强度和化学稳定性。载体粒径 $d = 2.5\text{mm}$ 左右,堆密度 $\rho = 1.04\text{g/cm}^3$,与普通天然载体(石英砂、无烟煤、陶粒等)相比,这种固定化载体颗粒具有两个显著特点:一是生物浓度高,二是自身密度小。所以,采用这种人工载体,可望进一步提高床中的有机负荷,同时,降低运转能耗及启动历时。

(三) 人工污水配制

在本试验中,原水采用人工配制。人工污水配方如表1中所示。对应进水COD为12000mg/L。

(四) 试验流程

表1 人工污水配方^[2]

成份	浓度 (mg/L)
葡萄糖	11700
NH ₄ HCO ₃	3770
K ₂ HPO ₄	125
MgCl ₂ ·6H ₂ O	100
FeSO ₄ ·7H ₂ O	25
MnSO ₄ ·4H ₂ O	15
CuSO ₄ ·5H ₂ O	5
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.125

试验流程如图2所示。两个气动厌氧流化床平行设置于一木制保温箱内。进水采用高位水箱,每个装置出水口设置一出水水封,防止气体外漏。提升气体为厌氧发酵产生的沼气(试验开始时用氮气提升,逐步用反应产生的沼气取代氮气),采用气体压缩机进行闭路循环,并定期释放多余气体。

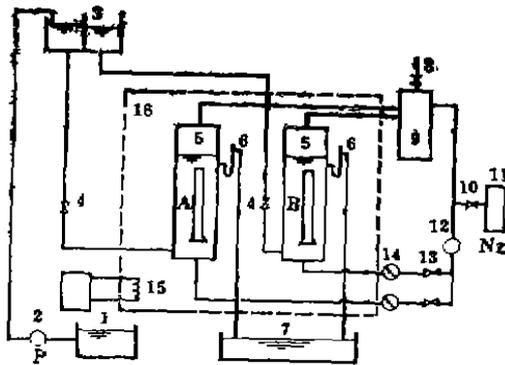


图2 气动厌氧流化床试验流程

- 1—原水水箱; 2—磁力泵;
- 3—高位进水水箱; 4—进水水量调节阀;
- 5—厌氧流化床; 6—出水水封;
- 7—出水水箱; 8—排气阀;
- 9—气体稳压罐; 10—氮气进入阀;
- 11—高压氮气罐; 12—气体压缩机;
- 13—气体控制阀; 14—转子流量计;
- 15—温控及加热设备; 16—保温箱。

二、气动厌氧流化床的运行

气动厌氧流化床运行主要分两个阶段,即厌氧微生物活性恢复阶段和正常试验运行

阶段。在试验开始时,分别于两个床中填入一定量的固定化载体。运行中,需注意下面三个问题:

1.控制适宜的气提量。为避免因气提量过大而加剧载体磨损及增加能量消耗,气提量以保证载体充分流化即可。实测最佳气提量为0.19~0.21m³/h。

2.控制适宜的pH值。由于厌氧处理效果受pH值影响强烈,本试验中,严格控制床内混合液pH=6.8~7.2,并选用石灰水作为pH调节剂。

3.改变运行温度时应缓慢进行,防止厌氧发酵的两个阶段失控。

试验工作共持续三个多月,其中第一阶段历时半个月左右。在整个运行期间,定期取床内载体进行观察,没有发现载体有明显的破裂与磨损现象,说明固定化载体具有良好的机械强度及化学稳定性。试验结果如表2所示。其中,出水的pH值及COD、挥发性有机酸、总碱度含量均经离心分离后测定。

三、气动厌氧流化床中有机物去除规律及影响因素

(一) 有机物去除规律

为便于数学推导,对本试验装置作如下假设:

- 1.气动厌氧流化床为均相生化反应器;
- 2.流化床中流态为完全混合型;
- 3.有机物在床中反应区得以去除,进水有机物处于溶解状态。

(1) 确定有机物去除动力学公式

有机物在反应器中的去除可如图3所示。对进出反应器的有机物建立物质平衡方程,可得下面的有机物去除速率表达式:

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{S_0 - S_e}{t} \dots\dots\dots (1)$$

式中 $-\frac{ds}{dt}$ ——流化床反应区单位体积内有机物去除速率;

表2 气动厌氧流化床运行结果

序号	进水水量 Q (L/d)	运行天数 (d)	pH		COD (mg/L)			出水中挥发性有机酸 VFA* (mg/L)	出水中总碱度 TA** (mg/L)	出水中 SS (mg/L)	容积负荷 N _v kgCOD/m ³ ·d	运行温度 θ(°C)	备注
			进	出	进水	出水	去除率 η (%)						
1	8.0	8	7.3	7.4	7261	536	92.6	368	2534	130.8	7.26	35	床A: 载体填加量为3L, 实测微生物浓度 X _{固化} =41.3g/L X _{悬浮} =3.4g/L
2	8.0	7	7.5	7.5	9647	787	91.8	359	3058	142.6	9.65	35	
3	8.0	8	6.9	7.0	11858	648	94.5	420	2735	249.7	11.86	35	
4	8.0	7	6.6	6.9	13446	921	93.2	687	2117	146.5	13.45	35	
5	20.0	6	7.3	7.0	9429	1694	82.0	817	1884	—	23.57	30	
6	18.0	6	7.4	7.0	9925	2850	71.3	903	1714	507	22.33	25	
7	18.0	9	7.2	6.8	9655	3881	59.8	866	1690	437	21.72	20	
8	13.0	8	7.2	7.1	9249	1176	87.3	726	2497	255.3	15.03	35	床B: 载体填加量为 3.2L, 实测微生物浓度 X _{固化} =52.6g/L X _{悬浮} =2.3g/L
9	16.4	7	7.0	6.8	9352	925	90.1	477	2126	172.4	18.70	35	
10	17.5	8	6.9	7.0	9443	1256	86.7	351	2538	275.5	20.66	35	
11	20.0	7	7.4	6.9	9839	1823	18.5	532	1963	268.1	24.60	35	
12	18.5	6	7.2	7.0	10621	2345	77.9	891	2087	238.8	24.60	35	
13	25.0	5	7.0	6.7	7515	2108	72.0	1231	1886	—	23.48	35	
14	27.0	2	7.4	6.7	7342	1953	73.4	1131	2107	—	24.80	35	
15	21.0	7	7.3	7.0	7255	924	87.3	794	1574	254.0	17.00	35	
16	15.0	7	7.1	7.0	9004	1341	85.1	943	1886	—	16.90	35	
17	13.0	3	7.2	7.1	11351	1219	89.3	703	2326	307.3	18.50	35	
18	15.0	6	7.3	7.1	9429	1326	85.9	533	2121	—	17.68	30	
19	13.0	6	7.4	7.1	9925	2145	78.4	737	1892	359	16.13	25	
20	13.0	9	7.2	7.0	9655	2443	74.7	752	1870	285.2	15.69	20	

*以CH₃COOH计 **以CaCO₃计

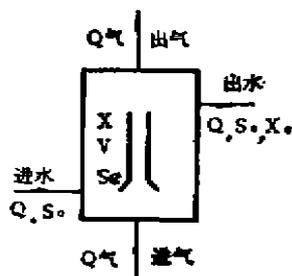


图3 气动厌氧流化床去除有机物示意

S₀—进水中有机物浓度
S_e—出水中有机物浓度

t—水力停留时间, $t = \frac{V}{Q}$ 。

在确定动力学公式时,选择常见的5个不同公式,根据床B在35℃条件下运行数据,分别进行曲线拟合,并用离差平方和表示误差大小,所得结果如表3中所示。

显见, Lawrence公式较好地描述了气动厌氧流化床中的有机物去除效果。即气动厌氧流化床中有机物去除公式为:

表3 有机物去除动力学公式的确定

序号	公式名称	表达式	参数数值	误差: $\sum_{i=1}^{10} \left[\left(\frac{ds}{dt} \right)_{测} - \left(\frac{ds}{dt} \right)_{计} \right]^2$
1	Lawrence ^[3]	$-\frac{ds}{dt} = \frac{K \times S}{K_s + S}$	$K = 0.06 \text{ mg/mg} \cdot \text{h}$	5.14×10^4
2	Gran ^[3]	$-\frac{ds}{dt} = K_1 \times \left(\frac{S}{S_0} \right)^n$	$K_s = 285.64 \text{ mg/L}$ $K_1 x = 913.6 \text{ mg/L} \cdot \text{h}$	5.47×10^4
3	零级反应 ^[3]	$-\frac{ds}{dt} = KX$	$n = 0.1141$	6.68×10^4
4	一级反应 ^[3]	$-\frac{ds}{dt} = K_1 X S$	$Kx = 706.75 \text{ mg/L} \cdot \text{h}$ $K_1 x = 0.434 \text{ h}^{-1}$	34.49×10^4
5	二级反应	$-\frac{ds}{dt} = K_2 X S^2$	$K_2 x = 2.12 \times 10^{-4} \text{ L/mg} \cdot \text{h}$	173.1×10^4

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{kxs}{k_s + s} \dots\dots\dots (2)$$

式中 k——最大比底物利用率, θ 为 35℃ 时, $k = 0.06 \text{ mg/mg} \cdot \text{h}$;
 k_s ——饱和常数, $\theta = 35^\circ\text{C}$ 时, $k_s = 285.64 \text{ mg/L}$;
 s ——床中有机物浓度 (mg/L);
 x ——床中反应区微生物浓度 (mg/L)。

(2) 有机物去除数学模式

a. 进出水有机物浓度 S_0 、 S_e 与床中微生物浓度 x 及水力停留时间 t 之间关系

将上述式 (2) 代入式 (1) 中, 并由假设条件 b 可知: $S = S_e$, 整理得:

$$S_0 = \frac{KXS_e}{K_s + S_e} + S_e \dots\dots\dots (3)$$

在 $\theta = 35^\circ\text{C}$ 条件下, 上式中 $K = 0.06 \text{ mg/mg} \cdot \text{h}$, $K_s = 285.64 \text{ mg/L}$ 。

b. 生物固体停留时间 θ_c 与床中微生物浓度 X 及有机物利用速率 $\left(\frac{dS}{dt} \right)_u$ 之间关系

生物固体停留时间 θ_c 是生物处理系统的重要控制参数, 对本试验来说, 定义 θ_c 如下式 (4) 所示:

$$\theta_c = \frac{(X)_{\tau}}{Q \cdot X_s} \dots\dots\dots (4)$$

式中 $(X)_{\tau}$ ——床中活性生物总量;
 Q ——流化床出水量;
 X_s ——流化床出水中悬浮物含量。

根据上述式 (1) (2) (4), 求得稳定状态下, 动力学参数 θ_c 、 X 、 $\left(\frac{dS}{dt} \right)_u$ 之间关系符合下式^[3]:

$$\frac{1}{\theta_c} = Y_{\tau} \frac{\left(\frac{ds}{dt} \right)_u}{x} - k_d \dots\dots\dots (5)$$

式中 Y_{τ} ——微生物实际产率系数;
 K_d ——衰减系数;

$\left(\frac{ds}{dt} \right)_u$ ——有机物利用速率,

$$\left(\frac{ds}{dt} \right)_u = - \frac{ds}{dt}$$

采用床 B 在 35℃ 下运行数据, 可得:
 $Y_{\tau} = 0.032$, $K_d = 0.002 \text{ d}^{-1}$ 。

(二) 有机物去除的影响因素

大量的研究结果及生产实践表明: 对任何一种厌氧生物处理装置来说, 影响有机物去除率的因素都很多, 如温度、进水浓度、有机负荷、水力停留时间及生物固体停留时间、pH 值以及挥发性有机酸含量、总碱度含量、毒物及抑制性物质浓度等。下面主要探讨水力停留时间、进水浓度、容积负荷、

温度四个因素对气动厌氧流化床中有机物去除率的影响。

1. 进水浓度的影响

关于进水浓度的影响试验,分两种情况进行,结果如图4所示。其一是水力停留时间基本恒定($Q = 8L/d$, 对应 $t = 24h$), 改变进水浓度, 测定其相应的COD去除率, 得曲线(I); 其二是容积负荷基本恒定($Nv_1 = 16.9 \sim 19.0 kg COD/m^3 \cdot d$, $Nv_2 = 23.5 \sim 24.8 kg COD/m^3 \cdot d$), 测定其不同进水浓度下的COD去除率, 得曲线(II)(III)。

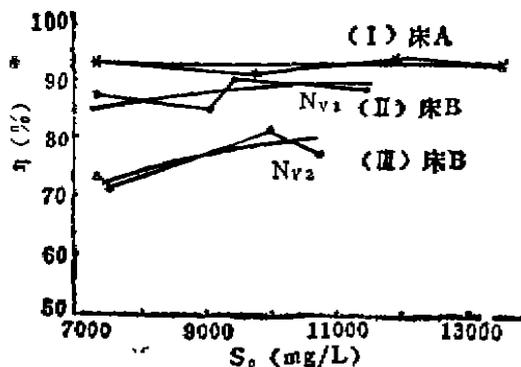


图4 进水浓度与COD去除的关系

由曲线(I)可知:当水力停留时间较长且保持恒定时,床中COD去除率较高,即使改变进水浓度,COD去除率亦基本不变。这种情况下,由于水力停留时间长,床体容积负荷低,所以COD去除率高且相对稳定。而曲线(II)(III)则表明:当床体容积负荷基本恒定时,提高进水浓度,可相应提高其COD去除率。容积负荷水平不同,进水浓度对COD去除率的影响程度不同,当容积负荷较高时,影响显著。

2. 水力停留时间的影响

不同试验条件下,水力停留时间对COD去除率的影响如图5所示,其中 $t \leq 9.6 \sim 10.37h$ 所得结果对应的试验条件是床体容积负荷基本恒定, ($Nv = 23.48 \sim 24.80 kg COD/m^3 \cdot d$),而 $t \geq 9.6 \sim 10.37h$ 所得结果对应的试验条件则是进水浓度基本保持恒定

($S_o = 9000 \sim 11000 mg/L$)。

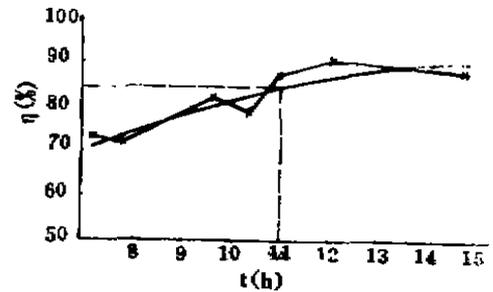


图5 水力停留时间与COD去除率的关系

显见,在容积负荷或进水浓度基本保持恒定的条件下,增大水力停留时间,COD去除率均上升。由试验结果可知:对进水浓度 $S_o = 10000 mg/L$ 左右的人工污水,当COD去除率为85%时,对应的水力停留时间约为11.0h。这一结果说明气动厌氧流化床的处理效率远高于普通厌氧生物处理装置。

3. 容积负荷的影响

容积负荷对COD去除率的影响试验也分两种情况进行。第一是水力停留时间保持恒定($Q = 8.0L/d$, 对应 $t = 24h$),容积负荷的变化通过改变进水浓度来实现;第二是进水浓度基本保持恒定, ($S_o = 9000 \sim 11000 mg/L$),通过调节进水水量来改变容积负荷,测定其相应COD去除率。所得结果如图6中所示。

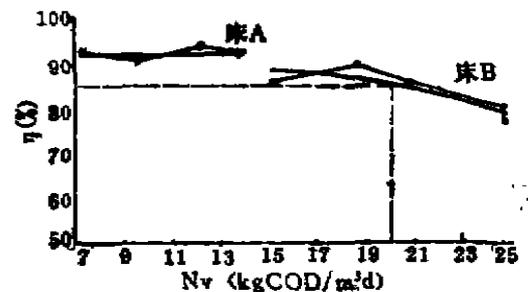


图6 容积负荷与COD去除率的关系

分析图6可知:在水力停留时间较长且恒定的条件下,COD去除率较高,受容积负荷影响较小,而当进水浓度恒定时,COD

去除率随容积负荷增大而减小。对进水浓度 $S_0 = 10,000 \text{ mg/L}$ 左右的人工污水, 当COD去除率为85%时, 容积负荷 N_v 可达 $20 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ 。

另由上述图4可知: 不同的容积负荷水平对应不同的COD去除率, 在两个确定的容积负荷水平下, COD去除率之间的差值随进水浓度的增大而减小。

4. 温度的影响

一般情况下, 温度对厌氧生物处理装置的处理效果影响较大。本研究中, 选择温度 $\theta = 35^\circ\text{C}$ 、 30°C 、 25°C 、 20°C 进行试验, 并尽量维持各温度下进水浓度及床内有机负荷保持恒定。所得试验结果如图7所示。

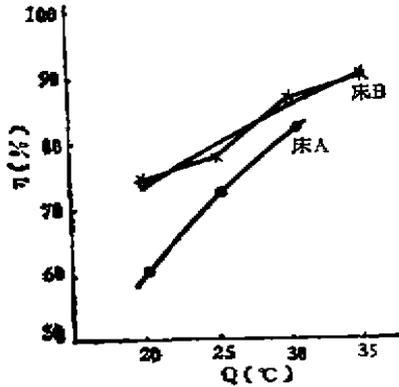


图7 温度与COD去除率的关系

显而易见, 当温度降低时, COD去除率下降, 处理效率降低。而比较图中两条曲线可知: 在进水浓度基本恒定的条件下, 容积负荷不同, COD去除率受温度影响程度不同, 容积负荷越大, 影响越显著。

从理论上讲, 温度变化时, 引起生化反应动力学参数 k 、 k_s 发生变化, 导致处理装置的效率亦变化。基于Arrhenius公式, 我们采用下面的式子表征温度对动力学参数 K 、 K_s 的影响:

$$\begin{cases} k_\theta = k(35^\circ\text{C}) \cdot 10^{m(35-\theta)} \\ (k_s)_\theta = k_s(35^\circ\text{C}) \cdot 10^{n(35-\theta)} \end{cases} \dots\dots (6)$$

根据床B在不同温度下运行结果, 求得 $m = -0.020$, $n = -0.112$, 代入式(6)得:

$$\begin{cases} K_\theta = 0.06 \times 10^{-0.020(35-\theta)} \\ (K_s)_\theta = 285.64 \times 10^{-0.112(35-\theta)} \end{cases} \dots\dots (7)$$

将式(7)代入式(3), 整理得到包含温度因素的有机物去除数学模式:

$$S = \frac{0.06 \times 10^{-0.020(35-\theta)} \cdot k \cdot S_0 \cdot t}{285.64 \times 10^{-0.112(35-\theta)} + S_0} + S_e \dots\dots (8)$$

(三) 影响因素关联分析

为了确定上述四个因素各自对COD去除率影响的强弱程度, 采用灰色系统理论(4), 基于床B的运行结果, 对上述四个因素作以关联分析, 求得 θ , S_0 , t , N_v 各自对COD去除率的关联度 r_1 、 r_2 、 r_3 、 r_4 分别为:

$$\begin{aligned} r_1 &= 0.8381 & r_2 &= 0.8257 \\ r_3 &= 0.7051 & r_4 &= 0.5876 \end{aligned}$$

即对COD去除率来说, 温度影响最强烈, 进水浓度次之, 容积负荷影响最小。与此相应的各因子取值范围分别是 $S_0 = 7200 \sim 11350 \text{ mg/L}$, $t = 7.11 \sim 14.77 \text{ h}$, $N_v = 15.0 \sim 24.80 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$, $\theta = 20 \sim 35^\circ\text{C}$ 。

四、结论

经过试验研究, 初步得到以下结论:

(一) 采用气动厌氧流化床、固定化厌氧微生物载体处理高浓度有机废水是一种切实可行的方法。

(二) 气动厌氧流化床中有机物去除动力学公式可用Lawrence公式表达, 并由此得到床中有机物去除的数学模式:

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{0.06 \times 10^{-0.020(35-\theta)} \cdot x \cdot S_0}{285.64 \times 10^{-0.112(35-\theta)} + S_0}$$

$$S_0 = \frac{0.06 \times 10^{-0.020(35-\theta)} \cdot x \cdot S_0 \cdot t}{285.64 \times 10^{-0.112(35-\theta)} + S_0} + S_e$$

(下转第13页)

可以看出,在标准状态下,虽然丙酸转化为甲烷的反应自由能为负值,但丙酸转化为乙酸的反应标准自由能为正值;按照化学热力学的观点,这个反应在标准状态下不能自发进行;要想使反应自发进行,必须降低体系内 H_2 的分压,因此丙酸的降解反应依赖于乙酸的甲烷化和氢合成甲烷过程,因此厌氧过程中丙酸不容易降解,丙酸的积累是厌氧反应器有机酸积累的主要原因。

六、结论

(一)用两相厌氧系统处理造纸黑液,在水力停留时间为2.2~2.7天,进水COD浓度为20890~32144mg/L,有机负荷7.65~13.45kgCOD/m³·d时,COD去除率为61.7%~69.7%,BOD₅去除率为88.9~91.0%;产气率为0.39~0.55L沼气/gCOD去除;沼气中甲烷含量为61.5%~66.6%;出水pH为7.00~7.42,挥发性有机酸浓度为301~589mg/L(以乙酸计)。从运行过程看,工艺稳定,受进水水质的影响小。

(二)基于厌氧消化的基本原理而发展的两相厌氧消化系统应用于造纸黑液,解决了造纸黑液厌氧处理之前必须的预处理问题。由于造纸黑液的水质复杂,两相厌氧系统不可能也没有必要绝对地将产酸和产甲烷过程分开,从功能上讲,产酸反应器起到预处理黑液的作用,产甲烷反应器起到稳定有机物,厌氧产甲烷的作用。

(三)两相厌氧系统处理造纸黑液,对酸化以后的废水不需要进行中间调节,不影响下一阶段产甲烷反应器的运行。

(四)对废水中各种有机酸的气相色谱分析结果表明,丙酸是构成厌氧系统中有机酸积累问题的主要原因。

参 考 文 献

- (1)江曼麓,轻工环保,(2),15~17(1986)
- (2)钱泽澍,沼气发酵微生物学,浙江科技出版社,(1985)
- (3)G.G MorriS, et al, Water Pollution Control 83(4), 514~520(1984)
- (4)S.Ghosh, et al, Water Research, 19(9), 1083~1088(1985)

(上接6页)

(三)气动厌氧流化床中,采用固定化厌氧微生物载体时,厌氧微生物的实际增长系数 $Y_T = 0.032$,衰减系数 $K_d = 0.002d^{-1}$ 。

(四)4在35℃条件下,对进水浓度为10,000mg/L左右的人工污水,当容积负荷为20kgCOD/m³·d时,COD去除率可达85%。

(五)在本试验条件下,就温度、进水浓度、水力停留时间、容积负荷四个因素来

说,温度对COD去除率影响最大,进水浓度次之,容积负荷影响最小。

参 考 文 献

- (1)北川神夫等,PPM,17(9)30~36(1986)
- (2)野池建也,月刊下水道,7(5)16~23(1984)
- (3)拉里·D·贝尔菲尔德,废水生物处理过程设计,中国建筑工业出版社,北京,(1984)
- (4)邓聚龙,灰色系统基本方法,华中工学院出版社,武汉,19~24(1987)