

厌氧折流板反应器处理有毒废水及其污泥特性的研究

戴友芝¹, 施汉昌², 冀静平², 钱 易² (1. 湘潭大学环境工程系, 湖南 411105; 2. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要:在 16.2 L 厌氧折流板反应器中, 处理以葡萄糖为共基质的含五氯酚钠 (PCP-Na) 有毒废水, 进水 COD 为 1100—1200 mg/L, HRT 为 1 d. 结果表明, ABR 对有毒物负荷变化的适应能力强, 当进水 PCP-Na 小于 8 mg/L 时, 出水 COD 在 80 mg/L 以下, PCP-Na 在 0.2 mg/L 以下, 运行稳定. 在有毒物低于抑制浓度下, 反应器内能形成颗粒污泥. 颗粒污泥表面为发酵产酸菌, 内部为产甲烷菌, 自身形成良好的有机质分解链. 各室微生物的组成与分布随流向逐室递变, 递变的规律与底物的降解过程相关. 污泥的产甲烷活性和沉降性能等与其微生物组成结构密切相关.

关键词:厌氧折流板反应器; 厌氧消化; 五氯酚钠; 有毒废水; 污泥特性

A study on the biodegradation of toxic organic substance and sludge characteristics in anaerobic baffled reactor

DAI Youzhi (Dept. of Environ. Eng., Xiangtan Univ., Hunan 411105)

SHI Hanchang, JI Jingping, QIAN Yi (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084)

Abstract: A 16.2 L anaerobic baffled reactor (ABR), with five compartments, was used to treat wastewater containing glucose and pentachlorophenol sodium (PCP-Na). The reactor was operated at temperature of 35 ± 1 °C, HRT of 24 h and the influent COD of 1100—1200 mg/L for 8 months. It was found that ABR was able to adapt to the variation of toxic PCP-Na load. The effluent COD and PCP-Na were reduced to below 80 mg/L and 0.2 mg/L respectively under steady state. Below PCP-Na inhibition concentration, ABR could form granular sludge. It was observed by scanning electron microscope that granular sludge surface layer was consisted of acid formation bacteria, while internal mainly contained methagans. The microbial species of sludge were different in each compartment. The methane producing formation activity and settling characteristics of the sludge were closely related to microbial composition and structure.

Key words: anaerobic baffled reactor; anaerobic digestion; pentachlorophenol sodium; toxic wastewater; sludge characteristics

厌氧折流板反应器 (ABR) 是 McCarty 和 Bachmann 等于 1982 年提出的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先升流后降流、类似厌氧污泥床的单元. 工艺特性的研究表明^[1-3]: 在各反应室内, 水力特性接近于完全混合式, 而在整个反应器中则近似于推流式; 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, 关于这方面的实验室研究目前刚刚起步. 五氯酚钠 (PCP-Na) 是一种重要的有机化工原料, 广泛用作防腐剂、杀虫剂、除草剂和杀菌消毒剂, 其性质稳定, 有剧毒、属难降解有机物. 本文用 ABR 处理含 PCP-Na 的有毒废水,

收稿日期: 1999-06-18; 修订日期: 1999-11-05

资助项目: 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金资助项目

作者简介: 戴友芝 (1957—), 女, 副教授

并对反应器各室污泥特性进行了研究.

1 材料与方法

1.1 试验装置与材料

1.1.1 试验装置与工艺流程 试验用 ABR 由有机玻璃制成,长、宽、高分别为 418、160、410 mm,有效容积 16.2 L,反应器分隔成 5 个反应室,每室由一个升流区和一个降流区组成.另加沉淀室.每室顶部设有取样口.整个反应器安置在恒温水浴槽内,温度通过 WMZK-01 型温度控制仪维持 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 其试验工艺流程如图 1 所示.

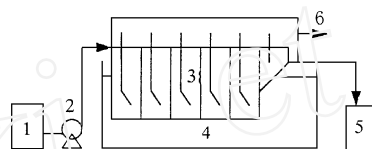


图 1 ABR 试验流程

1.1.2 试验用水 试验用水由葡萄糖、尿素和 KH_2PO_4 配制,控制 $\text{COD:N:P} = 200:5:1$,投加定量 PCP-Na.

1.1.3 接种污泥性状 反应器接种污泥取自北京有机化工厂深井曝气回流污泥(约 2/5)、北京焦化厂 A-O 工艺回流污泥(约 2/5)和北京啤酒厂 UASB 装置中的厌氧污泥(约 1/5),沉淀 1 d,倒去上清液,混合后放入反应器中,污泥浓度约 11 g (VSS)/L. 接种污泥 4/5 为好氧、絮状污泥,1/5 为厌氧颗粒污泥(大部分为 0.3 mm 以下的小颗粒).

Fig. 1 ABR configuration and flow scheme

1.2 试验方法

1.2.1 试验运行过程 本试验从 ABR 注入污泥开始,连续运行 200 多天,先后经历了污泥培养阶段、2 次有毒有机物冲击负荷阶段以及有毒物负荷递增运行阶段.各阶段运行条件如下:厌氧污泥培养阶段(1—40 d),此阶段进水未投加 PCP-Na,COD 从 800 mg/L 逐步提高到 1120 mg/L,HRT 约为 1 d;第 42—71 d 为第 1 次冲击负荷与恢复时期,进水 COD 基本稳定在 1100—1200 mg/L,HRT 约为 1 d,在第 42 和 43 两天连续以 PCP-Na 17.66、16.83 mg/L 高负荷进水,而后以 1—2 mg/L 连续进水,系统在稳态条件下逐步恢复,第 52 d 将沉淀室污泥部分回流至反应器的第 1、2 室,帮助系统恢复.第 72—90 d 为第 2 次冲击负荷与恢复阶段,第 2 次运行条件基本与第 1 次同,第 72 d、73 d 连续两天进水 PCP-Na 冲击浓度为 17.72、17.48 mg/L,第 2 次恢复期间未从沉淀室回流污泥,即进行自然恢复;第 91—218 d 为有毒物负荷递增运行阶段,进水 COD 值同上,PCP-Na 浓度逐步提高,第 91 d 至 140 d 进水 PCP-Na 浓度为 1—2 mg/L,第 141—150 d 为 4.0 mg/L 左右,第 151—152 d 为 6.74 mg/L,发现第 1 室有污泥上浮现象,第 153—175 d 进水 PCP-Na 浓度降为 4.0—4.3 mg/L,第 176—208 d 进水 PCP-Na 浓度提高到 5.7—6.0 mg/L,第 209—218 d 进水 PCP-Na 浓度提高至 8 mg/L.

1.2.2 分析项目及方法 COD 采用标准重铬酸钾测定法,PCP-Na 浓度用美国产 HP1050 液相色谱仪,Supelco ODS 反相柱 LC18 测定^[4],厌氧污泥产甲烷活性采用史氏发酵管测定^[5].污泥微生物形态采用 2.5%戊二醛和钨酸双固定、乙醇溶液梯度脱水、美国产 2424-SPI 型临界点干燥仪干燥和日产 IB-II 型喷射仪喷金等预处理,然后在日立 S-570 扫描电子显微镜观察、照相.

2 结果与讨论

2.1 处理效果

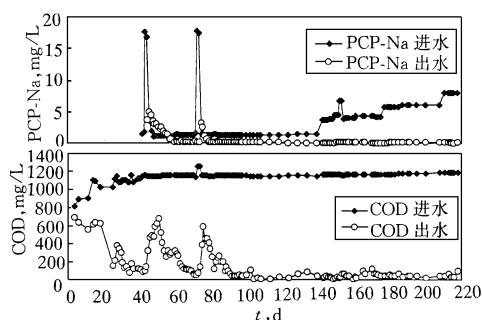


图2 进、出水 COD 及 PCP-Na 浓度

Fig. 2 COD and PCP-Na concentration in influent and effluent

和 PCP-Na 的去除率分别达到 93.8 % 和 88 % 以上。表明 ABR 受有毒有机物负荷冲击后恢复较快,这主要是因为 ABR 各室相对独立,冲击负荷主要影响反应器的前段,而对后段危害甚小,后面室的去除效果对前面室有补偿作用,从而保证了出水水质。第 91—140 d, COD 和 PCP-Na 去除率稳定在 95 % 和 96 % 以上;在毒物负荷递增运行过程中,当进水 PCP-Na 浓度小于 8 mg/L,出水 COD 均在 80 mg/L 以下,出水 PCP-Na 在 0.2 mg/L 以下,其去除率都在 96 % 以上。即使升负荷的头 2 天,第 1、2 室 COD 和 PCP-Na 去除率有所下降,但总出水很稳定,说明 ABR 能耐有毒物负荷冲击,运行稳定,处理效果好。

2.2 污泥特性

2.2.1 污泥的表观性状 反应器内的污泥由接种时的深褐色逐渐变为黑色,投加 PCP-Na 后加速了其变黑。当反应器运行 3 个月后,第 1、2、3 室开始出现颗粒污泥,约 4 个月后,污泥颗粒化程度增加,第 1 室颗粒污泥比例约为 80 % 以上,第 2 室约为 70 % 以上,第 3 室 50 % 左右,第 4 和第 5 室则较少。其主要原因是各室 COD 负荷不同,前面较高,而后面较低,在后两室菌体生长所需营养物少,污泥增长速度慢,不利于形成颗粒污泥。说明在污泥颗粒化过程中, COD 污泥负荷起着重要作用。扫描电镜观察发现,从第 1 至第 5 室污泥颗粒粒度逐级减小、而絮状污泥比例逐级增多。第 1 室污泥颗粒轮廓分明,大都近似球形,粒径在 0.5—1.0 mm (见图 4 中 a),第 2 室污泥颗粒粒径在 0.3—0.8 mm,第 4、5 室污泥则以絮状体为主。运行 200 多天后,第 1 室污泥也未能较完全地颗粒化,这可能一方面是由于水力负荷较低,在升流区的上向流速仅为 0.09 m/h,污泥沉淀于反应器底部,达不到水力分级的作用,另一方面是由于毒物的影响所致。

从图 4 中 a 颗粒污泥的外形,可观察到在颗粒表面有一些孔隙,反应底物可通过这些孔隙传递到颗粒内,颗粒内部产生的气体也由这些孔隙逸出^[6]。

2.2.2 污泥产甲烷活性 在不同时期分别测定了各室污泥的产甲烷活性(以 mL (CH₄)/(g (VSS) · d) 计),测定结果见图 3。在第 37 d,未投加 PCP-Na 时,各室污泥产甲烷活性大小依次

试验期间进、出水 COD 及 PCP-Na 浓度变化曲线如图 2 所示。第 10 d, COD 去除率达 38 %,反应器各室开始连续小量产气,随后产气增多, COD 去除率逐步提高;第 30—40 d, COD 去除率稳定在 85 %—93 %。第 1 次冲击负荷后 COD 去除率降低至 50 % 左右,出水 PCP-Na 浓度为 3—4 mg/L,经 17 d 的恢复时间出水 PCP-Na 浓度为 0.25 mg/L,经 26 d 的恢复时间出水 COD 低于 100 mg/L;第 2 次冲击后 COD 去除率降低至 60 % 左右,出水 PCP-Na 浓度为 2—3 mg/L,经 10 d 出水中 PCP-Na 浓度为 0.24 mg/L,经 18 d 出水中的 COD 浓度低于 100 mg/L,此时, COD

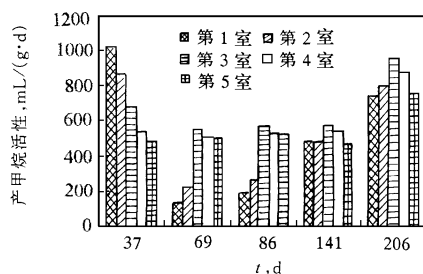


图3 各室污泥的产甲烷活性

Fig. 3 The methane producing formation activity in each compartment

为第 1 室 > 第 2 室 > 第 3 室 > 第 4 室 > 第 5 室。第 69 d、86 d 分别为受第 1 次与第 2 次有毒物冲击基本恢复后的产甲烷活性。经毒物冲击负荷后,第 1、2 室产甲烷活性降低较多,第 3、4、5 室变化较小;冲击后 2 个月第 1、2 室污泥活性有较大的提高,第 206 d 整个系统污泥活性较好,各室污泥活性大小次序为第 3 室 > 第 4 室 > 第 2 室 > 第 5 室 > 第 1 室,这可能与受毒物冲击的反应室各处于不同程度的恢复状态有关。

最大产甲烷速率从测定开始有一延迟期,前面反应室延迟期短,后面反应室延迟期长,第 1 室最大产甲烷时间段在 2—7 h,第 2 室在 3—8 h,第 3 室在 4—9 h,第 4、5 室为 5—10 h,推测这与各室微生物组成结构有关,在反应器中各室底物浓度和组成不同,而测定产甲烷活性所用底物均为葡萄糖,浓度是一致的,由于后面反应室微生物已适应了对葡萄糖中间产物的降解,而对葡萄糖的降解有一诱导适应期。

2.2.3 污泥的生物相 第 140 d 和 210 d 两次扫描电镜观察各室污泥微生物形态(两次观察结果基本一致),其结果见图 4。图 4 中 b、c、d、e、f 依次为第 1 至第 5 室污泥表面的微生物形态,第 1、2 室比较类似,以丝状菌、球菌、短杆菌为主,相互交织成网状,杂以链球菌,大部分生长在颗粒污泥中,以悬浮状态存在于液相中的量较少。对比竺建荣等拍摄的二相升流式厌氧污泥床产酸相反应器发酵细菌的形态与分布^[7],推测为发酵产酸菌。第 4、5 室较为一致,以竹节杆菌为主。图中 g、h 分别是第 1、2 室颗粒污泥内部的微生物形态,以竹节杆状菌为主。根据细菌的形态,这种竹节杆菌与赵一章、郑中华等报道的索氏甲烷丝菌(*Methanothrix soehngenii*)的形态十分相似,索氏甲烷丝菌是一种杆菌,其菌体直、两端平齐,单个菌似一节一节竹节^[8],很少单个存在,常连在一起,形成很长的丝状体,推测这种竹节状杆菌为索氏甲烷丝菌。由图 4 可知,第 1、2 室颗粒污泥内部与第 4、5 室污泥表面微生物形态基本一致,只是第 1 室颗粒污泥内部的菌体较粗壮,且排列较密集。由此认为索氏甲烷丝菌可能是中温条件下,中低负荷运行的一种重要的产甲烷菌。第 1 室颗粒污泥内部的产甲烷丝菌的直径约为第 5 室污泥表面的产甲烷丝菌的 1.2 倍,而第 4 室的产甲烷丝菌又比第 5 室的粗,这是由于产酸菌分解的底物传递到颗粒内部比传到后面反应室更容易、更迅速。

在 ABR 中,由于竖立的隔板使各反应室相对独立,第 1 室与第 5 室污泥的微生物组成与分布差异较大,各室污泥的微生物组成与分布随流向逐室递变,这与底物的降解过程相关。表明基质的浓度和种类是反应器中微生物组成与分布的重要影响因素。

2.2.4 颗粒污泥结构及其性能 从颗粒污泥的切片电镜照片可以判断,在以葡萄糖为基质时发酵产酸菌多在颗粒污泥表层(见图 4 中 b、c、d、e、f),产甲烷菌则在其内部(见图 4 中 g、h),形成良好的有机质分解链,这种结构与基质降解途径的要求是一致的,同时也能给产甲烷菌提供保护层,使产甲烷菌的生长和代谢活性不易受环境因素变化的影响。这一结果与竺建荣和 Harada 等人的报道相仿^[7,9],说明在颗粒污泥中微生物的组成和分布不是随意的,可以用一个结构模型来描述:外层主要是产酸细菌,内部主要是产甲烷细菌,自身组成良好的有机质分解链。

在第 90 d 和第 138 d 对反应器同一室、取相同污泥量,分别进行离心(在 3000 r/min 下离心 2 min)与不离心处理,在相同基质浓度、相同碱度和同一水浴温度(35 °C 等条件下,测定它们的产甲烷活性,结果发现颗粒污泥经离心处理后,产甲烷活性比不离心下降 30 %—50 %。推测这是由于离心破坏了污泥的结构,使其污泥活性降低。

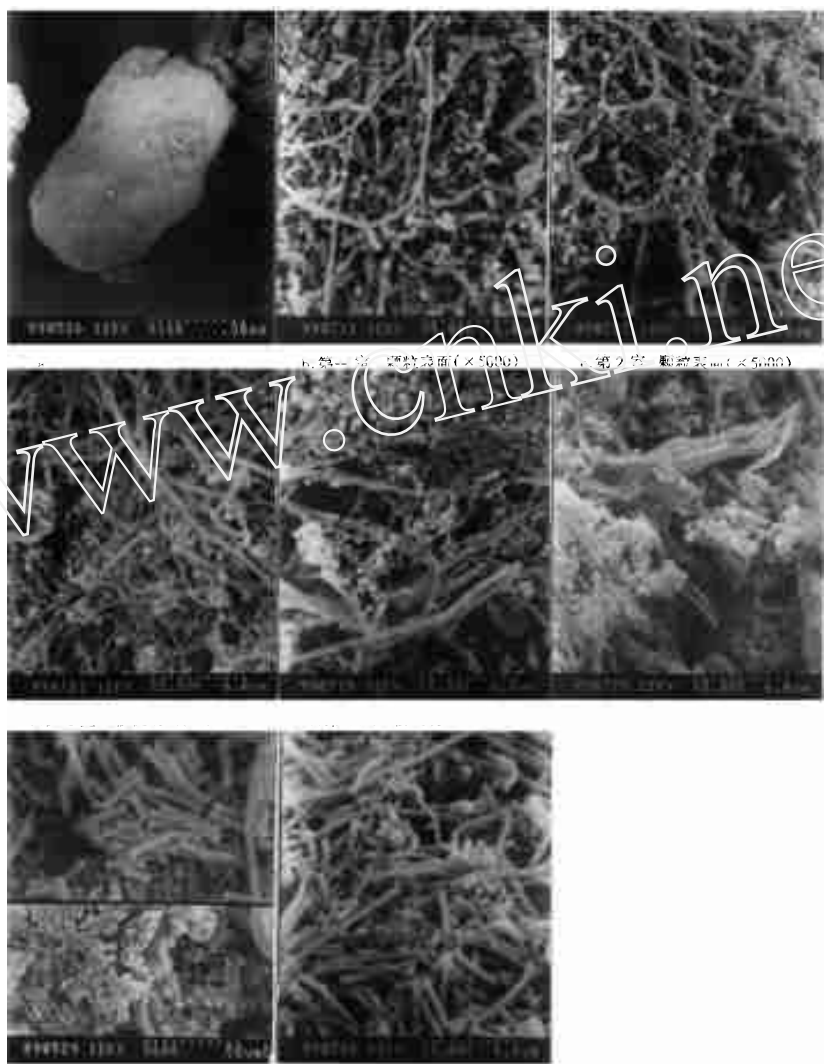


图 4 污泥颗粒和各室污泥微生物形态

a. 第 1 室污泥颗粒 b. c. d. e. f 依次为反应器第 1 室至第 5 室污泥颗粒表面微生物形态
g. h 依次为第 1、第 2 室污泥颗粒内部微生物形态

Fig. 4 Granular sludge and the microbial structure of sludge in each compartment

试验观察到,正常状态的颗粒污泥结构较紧密,沉降性能和脱气性能良好.当反应器受毒物负荷冲击影响时,反应器第 1、2 室(尤其是第 1 室)的上清液过滤速度较慢,COD 去除率降低,挥发酸浓度升高.同时污泥颗粒发生膨胀,直径增大 0.3—1.0 倍,沉降性能变差,甚至污泥上浮.这可能与颗粒污泥表面的发酵产酸细菌过度生长并分泌大量胞外多聚物有关.由于胞外多聚物的主要成分是糖醛酸、粘性较大,因此上清液过滤速度较慢.同时由于粘性物可能堵塞颗粒污泥表面的孔隙而使中间产物在颗粒污泥中的传质受到阻碍,颗粒污泥内部的产气也不易释放出,由此引起污泥颗粒膨胀、易于上浮.

3 结论

(1) ABR 在处理 COD 1100—1200 mg/L 含五氯酚钠(小于 8 mg/L)有毒废水时,运行稳定,出水 COD 在 80 mg/L 以下,PCP-Na 在 0.2 mg/L 以下;反应器在受毒物冲击负荷影响时,后面反应室的去除效果对前面反应室有补偿作用,保证了出水水质。(2) ABR 在处理有毒废水时,当五氯酚浓度低于 8 mg/L 时能形成颗粒污泥,但由于有毒有机物的影响,颗粒污泥形成时间可能较长些。(3) 根据生物相的研究判断,颗粒污泥表面为发酵产酸菌,内部主要为产甲烷菌,自身形成有机质分解链的结构。各反应室污泥的微生物组成与分布随流向逐室递变,这与底物的降解过程相关。(4) 污泥的产甲烷活性及其它性能与颗粒污泥的微生物自身链接结构密切相关。当外力或环境条件使这种链接结构的平衡发生破坏时,污泥活性明显下降,污泥的沉降性能变差,甚至发生污泥上浮。

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] Bachmann A, Beard V L, McCarty P L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor[J]. Wat Res, 1985, 19(1): 99—106
- [3] 郭静,等. ABR 反应器的性能及水力特性研究[J]. 中国给水排水, 1997, 13(4): 17—19
- [4] 张文悦,等. 高效液相色谱法测定厌氧废水处理液中的氯酚的含量[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(6): 33—35
- [5] 俞毓馨,等. 环境工程微生物检验手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 1990
- [6] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社. 1998
- [7] 竺建荣. 二相升流式厌氧污泥床工艺微生物特性的研究(博士论文)[D]. 清华大学环境工程系. 1990
- [8] 郑中华, 赵一章, 等. 产甲烷细菌的超微结构[J]. 微生物学报, 1987, 27(1): 201—205
- [9] Harada H, et al. High rate performance and its related characteristics of granular sludges in UASB reactor treating various wastewaters[C]. Proc. 5th Int. Symp. on Anaerobic Digestion. Bologna, Italy. 1988

会 讯

INTERNATIONAL WORKSHOP ON BIOSOLID MANAGEMENT AND UTILIZATION

有机废弃物管理与利用国际学术研讨会

会议通知

城乡有机废弃物污泥和畜禽粪便的处理与利用是当今国际上共同关注的热点问题。我国每年产生量大,但迄今尚无合理的处置途径。污泥和畜禽粪便的处理与处置现状不但严重制约我国污水处理事业和规模化养殖业的迅猛发展,而且已成为一种新的环境隐患。为借鉴和学习国际上高效处置与资源化利用的先进经验,首届国际“有机废弃物管理与利用”研讨会定于 2000 年 9 月 10—15 日在南京举行,会上将邀请来自美国、英国、澳大利亚、瑞士、日本、香港、台湾和国际原子能机构等发达国家和地区及国际组织的知名专家作系列讲座,并组织实地观摩考察。有兴趣者请尽快与组委会联系。

联系人: 周立祥教授 联系地址: 南京农业大学资源环境学院 邮编: 210095
(电话: 025-4395210, 传真: 025-4431492, 电子邮件: lxzhou@smtp.njau.edu.cn)