厌氧消化过程中的酸碱平衡及pH 控制的研究

左剑恶 胡纪萃 陆正禹 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京, 100084)

摘 要: 本文在系统地分析了厌氧体系中所发生的各类生化反应与酸碱平衡之间的相互关系的基础上, 建立了一个可以直接根据原废水的性质和所要求的去除率来计算和预测厌氧反应器出水pH 值、碱度、脂肪酸、氨氮、重碳酸盐、硫化物以及气体的产量和组成的数学模型, 并利用实际运行的厌氧反应器的数据进行了验证。

关键词: pH 控制, 厌氧生物处理, 厌氧缓冲体系, 数学模型

pH 值是厌氧生物处理过程中的一个重要控制参数, 一般认为, 厌氧反应器的pH 值应控制在 6.5～7.5 之间[1,2]。为了维持这样的pH 值, 在处理某些工业废水时, 需要投加pH 调节剂, 因而增加了运行费用。但是, 我们知道, 厌氧消化体系中的pH 值(或酸碱平衡) 是体系中CO_2、H_2S 等在气液两相间的溶解平衡、液相内的酸碱平衡以及固液相间离子溶解平衡等综合作用的结果, 而这些又与反应器内所发生的生化反应直接相关[3,4]。因此, 有必要对厌氧消化过程中生化反应与酸碱平衡之间的相互关系进行分析研究。

本文在深入分析和研究了厌氧过程中生化反应与酸碱平衡之间相互关系的基础上, 建立了一个可直接根据进水水质计算和预测厌氧反应器出水pH 值、碱度和脂肪酸、氨氮、重碳酸盐、硫化物以及气体的产量和组成的数学模型, 并利用一个实际运行的厌氧反应器的试验数据对其进行了验证, 结果发现数学模型的预测值与实测值很接近。

1 厌氧体系中的致碱物质

通过对厌氧缓冲体系中酸碱平衡的分析可知, 厌氧体系中与酸碱平衡有关的共轭酸碱对主要有: NH_4^+/NH_3、H_2CO_3/HCO_3^-、HCO_3^-/CO_3^{2-}、H_2S/HS^-、HS^-/S^{2-}、HAc/Ac^- 等 (其中HAc 代表脂肪酸)。随着pH 值的不同, 这些共轭酸碱对在各种形态之间的分布也会发生变化。根据一个实际运行的厌氧反应器中 4 大类物质 (氨、脂肪酸、CO_2、硫化物) 的大致浓度[5], 作出厌氧体系的pC—pH 图 (pC 中的C 代表各离子的摩尔浓度, p 代表取负对数), 如图 1 所示。图中pH = 5.0 和 pH = 8.5 的两条竖虚线表示一般的厌氧体系的pH 值范围 (包括产酸相和产甲烷相)。由此可了解到处于不同pH 值时厌氧体系中主要有哪几种形式的离子存在。

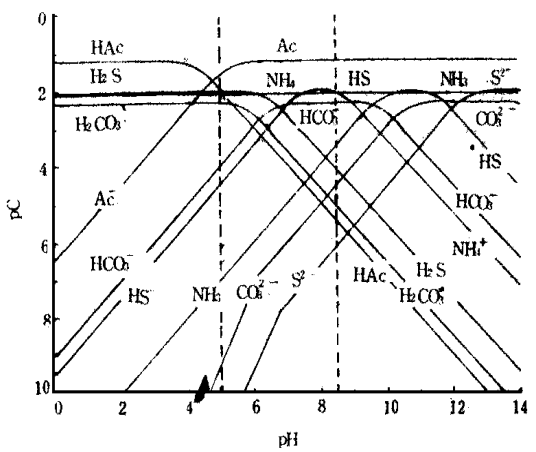

图 1 厌氧体系的pC—pH 图

实际运行过程中, 在测定厌氧体系的碱

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

度时, 所采用的滴定终点为pH = 3.8[6], 即测定体系的总碱度时, 总碱度将包括水中的[HS^-]、[HCO_3^-]、[CO_3^{2-}]、[NH_3]、[Ac^-]、[OH^-]、[S^{2-}]等, 但因为一般厌氧体系的pH范围在5.0～8.5之间(包括产酸相和产甲烷相), 则从图1可知, 上述致碱物质中OH^-、S^{2-}在此范围内浓度很小, 可以忽略不计, 因此, 可认为厌氧体系的总碱度为:

$$[Alk] = [HS^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [NH_3] + [Ac^-] \quad (1)$$

式中: [Alk]—厌氧体系的总碱度(mol/L)。

上式说明, 在厌氧生物处理过程中不能简单地认为厌氧体系的碱度就是HCO_3^-浓度。

2 厌氧消化过程中的生化反应对酸碱平衡的影响

在厌氧消化体系中, 发生着许多不同类型的生化反应, Anderson等人[3]根据各种反应的性质将其划分为4大类型, 下面将简要分析各类型生化反应对厌氧体系酸碱平衡的影响及相互关系。

2.1 硫酸盐或亚硫酸盐的还原

硫酸盐或亚硫酸盐在厌氧反应器中能被硫酸盐还原菌还原成硫化物[7,8], 其主要的反应方程式如下所示:

$$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^- + HS^- \quad (2)$$

$$4CH_3CH_2COO^- + 3SO_4^{2-} \rightarrow + 4CH_3COO^- + 4HCO_3^- + 3HS^- + H^+ \quad (3)$$

$$4H_2 + SO_4^{2-} + CO_2 \rightarrow HS^- + HCO_3^- + 3H_2O \quad (4)$$

$$3CH_3COO^- + 4HSO_3^- \rightarrow 3HCO_3^- + HS^- + 3H_2O + 3CO_2 \quad (5)$$

对以上反应方程进行分析可知: 每0.5mol SO_4^{2-}或1mol SO_3^{2-}被还原, 就会产生1mol碱度。于是有:

$$\triangle A_{SO_4^{2-}} = 2 \cdot E_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]_i$$

式中: $\triangle A_{SO_4^{2-}}$ ——硫酸盐还原引起的碱度变化 (mol/L);

$E_{SO_4^{2-}}$ ——硫酸盐的还原率 (或称去除率) (%);

$[SO_4^{2-}]_i$—进水硫酸盐浓度 (mol/L)。

2.2 氨的产生与消耗

在厌氧消化过程中氨的产生主要有以下几个来源: 甲胺的甲烷化; 氨基酸和蛋白质的发酵; 其它含氮有机物的厌氧降解等, 虽然它们的反应过程和方程式各有不同, 但其共同点则是氮的终产物是以NH_3的形式存在。由式(1)可知, 游离NH_3是厌氧体系中的一种致碱物质, 因此, 含氮有机物的降解将导致厌氧体系中碱度的升高, 而且等于所释放的氨量(应扣去其中用于细胞合成的量, 但考虑到在厌氧过程中, 污泥产率较小, 因而用于细胞合成的氨量也较少, 故忽略不计。), 即:

$$\triangle A_N = E_N \cdot [N]_i \quad (7)$$

式中: $\triangle A_N$ ——由含氮有机物的降解而引起的碱度变化 (mol/L);

E_N ——有机氮的去除率 (%);

$[N]_i$——进水中的总有机氮浓度 (mol/L);

2.3 脂肪酸的产生与消耗

当厌氧反应器超负荷运行或受到不良条件的冲击, 由于产酸菌生长较快且对环境条件不太敏感会造成脂肪酸的积累, 此时, 厌氧缓冲体系中的HCO_3^-和(或)HS^-碱度会与所产生的脂肪酸发生反应而转化为Ac^-碱度, 同时体系的pH值会下降, 但当累积的脂肪酸被产甲烷菌转化为CH_4和CO_2时, 这一变化会向反方向进行。由此可知, 脂肪酸的产生和消耗对厌氧体系的总碱度没有较大的影响, 但当其累积时, 会消耗较多的HCO_3^-而使体系pH值下降。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.4 中性含碳有机物的转化

当中性含碳有机物完全被转化为 CH_4 和 CO_2 时，不会产生和消耗碱度，但是 CO_2 的溶解会较大地影响缓冲体系的 pH 值，CO_2 的溶解度取决于温度和气相中 CO_2 的分压。

3 厌氧消化过程 pH 控制数学模型的建立

在上两节仔细分析和讨论厌氧体系中致碱物质的种类、生化反应对厌氧体系的酸碱平衡的影响的基础上，本节中我们即可以着手建立厌氧体系 pH 控制的数学模型。

3.1 建立数学模型的前提条件

厌氧消化过程 pH 控制数学模型的建立是在如下 3 个假设前提下进行的：

(1) 反应器的运行处于稳态或拟稳态；

(2) 反应器的液相是分段完全混合或完全混合的，气相是完全混合的；

(3) 除上述 4 大类生化反应外，其它生化反应对厌氧缓冲体系没有重大影响。

3.2 建立数学模型的基本原理

建立 pH 控制数学模型的基本原理如图 2 所示：

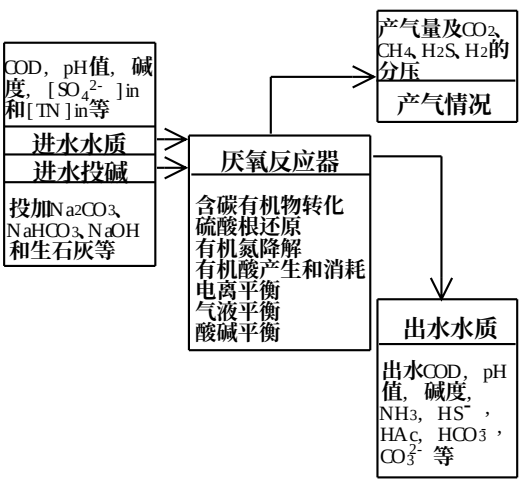

图 2 建立厌氧体系 pH 控制数学模型原理示意图

由图 2 可看出，在上述 3 个假设前提条件下，以进水水质和进水中投加致碱物质的情况作为已知条件，结合厌氧生化反应器内发生的各类生化反应以及各种物质的质量平衡、有关的酸碱平衡以及气液相间的溶解平衡等，通过一系列的较复杂的数学处理，并用 Turbo C 语言编制成计算程序，其计算框图如图 3 所示，最终即可求出：(1) 厌氧反应器的各项出水水质，包括 pH 值、碱度及其组成情况以及脂肪酸、氨氮、重碳酸盐、硫化物等；(2) 厌氧反应器的气相中各种气体的产量和分压。具体的建模过程和数学模型中的各主要方程式，由于比较繁杂，本文就不一一列出了。

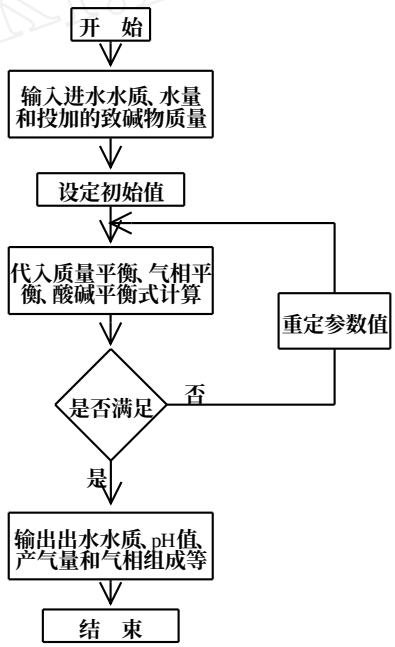

图 3 厌氧消化过程 pH 值控制数学模型的计算框图

4 数学模型的验证

将文献[5]中的第一相即硫酸盐还原相反应器在稳定运行期 (60～70 天) 中的运行数据进行整理 (将每两天数据进行平均)，列于表 1 中。

将表 1 的各种数据代入上述的数学模型进行计算，计算结果与实测值列于表 2 中。

由表 2 可知，数学模型的计算结果与实

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 硫酸盐还原相反应器的进水水质及生化去除率

运行日 (d)	COD			SO_4^{2-}			N			碱度		Na_2CO_3 投加	
	{COD} (mg/L)	[COD] (mM)	E_{COD} (%)	{SO_4^{2-}} (mg/L)	[SO_4^{2-}] (mM)	$E_{SO_4^{2-}}$ (%)	{N} (mg/L)	[N] (mM)	E_N (%)	{Alk} (mg/L)	[Alk] (mg/L)	{△IC} (mg/L)	[△IC] (mM)
62	5000	156.3	30	1000	10.42	95.5	125	8.93	100	200	2	1600	16.0
64	5500	171.9	28	1150	11.98	96.5	137.5	9.82	100	200	2	1550	15.5
66	5320	166.3	27.5	1120	11.7	97.2	133	9.5	100	200	2	1650	16.5
68	5610	175.3	29.5	1170	12.2	95.7	140.3	10.02	100	200	2	1500	15.0
70	5420	169.4	28.2	1073.3	11.2	96.5	135.5	9.68	100	200	2	1640	16.4

注: E 为去除率

表 2 数学模型的计算值及相应的实测值

运行日 (d)		出水碱度 [Alk] (mM)	出水 pH 值	Φ	出水指标			沼气成分		
					[THAc] (mM)	[TS] (mM)	[TNH_3] (mM)	CH_4 (%)	CO_2 (%)	H_2S (%)
62	计算值	60.83	6.12	0.481	40.83	8.16	8.93	5.46	84.22	8.36
	实测值	60.1	6.30	0.52	39.4	7.4	/	7.0	86.5	6.5
64	计算值	63.84	6.10	0.535	46.2	9.24	9.28	5.03	83.45	9.52
	实测值	62.5	6.28	0.51	42.5	8.1	/	5.5	85.4	9.1
66	计算值	65.22	6.15	0.446	45.0	9.47	9.5	5.47	82.78	9.57
	实测值	64.8	6.32	0.45	41.2	8.2	/	6.3	85.5	8.2
68	计算值	63.32	6.07	0.634	46.14	9.02	10.02	4.57	84.07	9.39
	实测值	65.5	6.19	0.64	43.5	8.5	/	5.0	86.5	8.5
70	计算值	64.14	6.12	0.520	45.40	8.73	9.68	5.15	83.93	8.95
	实测值	62.8	6.25	0.55	42.8	8.3	/	5.9	85.6	8.6
平均	计算值	63.47	6.11	0.523	44.71	8.92	9.59	5.19	83.69	9.16
	实测值	63.14	6.27	0.53	41.88	8.10	/	5.94	85.9	8.18

Φ= 气体产量/进水流量

测值比较接近, 说明我们建立的数学模型是基本正确的。同时也可发现, pH 值的计算值一般要比实测值小 0.1～0.2 个 pH 单位, 分析其原因, 可能是由于用 pH 计实测 pH 值时, 一般操作是将厌氧反应器的出水暴露在空气中进行测定的, 有文献[9]表明, 这种操作方法会引起实测值比反应器内的实际 pH 值略高。

5 结论

通过以上的理论分析和计算, 可以得到如下结论:

(1) 通过对厌氧消化过程中的生化反应与厌氧体系酸碱平衡之间相互关系的分析和研究, 建立了一个数学模型, 该模型可直接根据原废水的水质和所预期的生化处理效率计算出反应器出水 pH、碱度等以及气体的产量和组成, 根据预测的 pH 值可确定进水中是否要加碱及所需加的量。该模型对厌氧消化过程的运行具有指导意义。

(2) 利用实际运行的试验数据对数学模型进行了验证, 计算值与实测值基本相符, 说明该数学模型是基本正确的。

(3) 厌氧消化过程中, 硫酸盐的还原和含氮有机物的降解可增加体系的碱度, 中性含碳有机物完全转化为 CH_4 和 CO_2 时, 不会产生和消耗碱度, 但 CO_2 的产生和溶解会影响体系的 pH 值。

6 参考文献

1 顾夏声. 废水生物处理数学模式. 北京: 清华大学出版

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

社, 1993
2 郑元景等. 污水厌氧生物处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988
3 Anderson, G. k. and G. Young. pH Control in Anaerobic Treatment of Industrial Wastewater. J. Environ. Eng., 1992; 118 (4): 551～557
4 Poland, F. G. and S. Ghosh. Developments in anaerobic Treatment Processes. Biotech. Bioeng., 1971; Symp. (2): 85～106
5 左剑恶等. 含硫酸盐有机废水处理新工艺研究. 中国沼气, 1995; 13 (增刊): 1～8
6 宋仁元等译. 美国公共卫生协会等编著. 水和废水标准检验法, 第15版, 北京: 中国建筑工业出版社, 1985
7 Postgate, J. R. The Sulphate Reducing Bacteria. UK: Cambridge University Press, 1984
8 闵航等. 厌氧微生物学. 杭州: 浙江大学出版社, 1993
9 隋军. 厌氧过程中的多相过程. 哈尔滨建筑工程学院博士论文, 1991

A Study on pH Control and Acid- base Balance in Anaerobic Digestion Process

Zuo Jian'e, Hu Jicui, Lu Zhengyu, Gu xiasheng
(*Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing*, 100084, *P. R. C.*)

Abstract: Based on the systematic analysis about the relations between biochemical reactions occured in the anaerobic digester and the acid- base balances, a mathematic model was developed to calculate and anticipate the pH value, alknility, fatty acid, ammonia nitrogen, bicarbonate, sulphid, and the biogas prodution and composition in effluent of the anaerobic reactor directly according to the influent wastewater qualities and the removal efficiencies required, and the verification for the validity of the model had been done using the operational parameters of a actual anaerobic reactor.

Key Words: pH Conteol, Anaerobic treatment process, lAnaerobic Buffer System, mathematic model

第二届东盟可再生能源会议情况简介

第二届东盟可再生能源会议于1997年11月5日在泰国南部普吉府召开。参会代表共计150多人，分别来自包括东盟9国在内的26个国家。泰国政府对这次会议特别重视。11月5日，泰国副总理兼工业部长Korn先生接见了各国参会代表。11月6日，大会正式开始，由泰国科学技术环境部长Yingphan先生主持会议，泰国普吉府府长Chamnong先生致欢迎词。这次会议学术交流的内容涉及到可再生能源的各个领域，如太阳能光电技术、环境、能源政策及规划、太阳能热辐射及建筑学、风能、地热、微水电、边远地区能源供给、沼气及废弃物生物处理技术、农业用能、生物质及燃烧工艺、薪柴、水电及其它有关领域。

中国沼气学会团组成员第一天参加太阳能光电技术专业组，第二、第三天参加沼气及废弃物生物处理技术专业组的学术交流。农业部沼科所赵玉凤副研究员在大会上交流了中国沼气的研究进展情况。

中国沼气学会团组成员都准备了论文或墙报。在大会上交流两篇论文，题目是:"农村高效家用沼气池"和"利用沼气化粪池处理医院废水"。墙报交流稿9篇。

中国沼气学会团组成员在赴开会途中及开会期间严格遵守外事纪律，遵守大会的规章制度，圆满完成了在泰国普吉的学术交流任务。 (薛超群 任圣清)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net