

高温/中温两相厌氧消化反应中有机酸的变化

13

44-47

赵庆良 王宝贞

G·库格尔

(哈尔滨建筑大学, 哈尔滨 150001)

(联邦德国尼尔斯河水管会)

X/92.03

摘要 为了深入考察高温/中温两相厌氧消化反应器系统用以处理混合基质(分别同时处理污泥与其他高浓度有机废物)时有机酸的变化特性,采用蒸馏-滴定法测定挥发有机酸总量,并在系统达到相对稳定时,用色质联机确定有机酸的组成及各自含量。研究表明,混合基质经高温消化后挥发有机酸含量有所增加,平均在 3346—5529 mg/L,进一步经中温消化且系统达到稳定后其含量平均为 43—433 mg/L;乙酸、丙酸、丁酸和戊酸是进料混合基质和高温消化后基质中主要的有机酸种类。

关键词 高温/中温, 厌氧消化, 有机酸。

食品工业, 废水处理

随着城市污水和工业废水处理程度的不断提高,越来越多的污泥有待于得到有效的处理,以防止造成二次污染。另一方面,随着工业发展和人民生活水平的提高,涌现出越来越多的加工业诸如食品加工、屠宰场与肉类加工及罐肠加工等,无疑将产生大量的高浓度有机废物,若直接排至城市污水管道,既增加污水处理厂的有机负荷和运行难度,又增加建厂造价及运转费用。为了将污泥和不同种类高浓度有机废物一并进行消化处理,并缩短传统的污泥消化工艺所需的较长停留时间,采用高温/中温两相厌氧消化反应器系统,使产酸菌与产甲烷菌均生长在较佳的环境条件中。由于有机酸是厌氧消化反应过程中有机物分解时产生的重要中间产物,大部分甲烷气都是由有机酸的进一步分解而产生的,故这里着重讨论有机酸的变化情况。

1 试验设施与方法

本试验研究采用的是高温/中温两相厌氧消化处理的中试规模试验设施,即产酸相(兼灭活病原菌)的高温消化作为第一段消化反应器(有效容积为 0.65 m³,停留时间为 2.5 d,温度控制在 75±1℃),而产甲烷相的中温消化作为第二段反应器(有效容积为 1.95 m³,停留时间为

10 d 或 14 d,温度控制在 37±0.5℃)。2 个反应器的中心轴上装有螺旋桨搅拌器进行机械搅拌混合。待处理的混合基质是由联邦德国 GOCH 污水处理厂二沉池剩余污泥和各不同加工厂的高浓度有机废物所组成,先后用于本试验研究的有马铃薯加工废物(主要含碳水化合物),屠宰场的猪血(主要含蛋白质)和罐肠加工废物(主要含脂类)。基质投配采用半连续形式,即污泥和高浓度有机废物每日分别由储泥罐和废物罐每隔 8 h 分 3 次由泵再经流量计计量投配至高温消化反应器,经其消化的一级消化污泥在容器储存 15—30 min 再由泵经流量计计量投配至中温消化反应器,经其消化的二次消化污泥经容器后排至地面污泥井,再由泵抽至室外污泥堆放场,整个过程均自动进行,试验流程见图 1。按照污泥与其他高浓度有机废物的投加比例情况,本试验研究分为 4 个系列连续进行,试验进程及各系列持续时间如图 2 所示,只有在系列 3-2 中混合基质在中温消化反应器中的停留时间为 14 d,其余皆为 10 d。

在本试验研究中,有机酸的测定采用 2 种方式,第一种方式是用蒸馏-滴定法^[1]测定挥发性有机酸(VFA)的含量,每周进行 2 次,测定

收稿日期: 1995-09-18

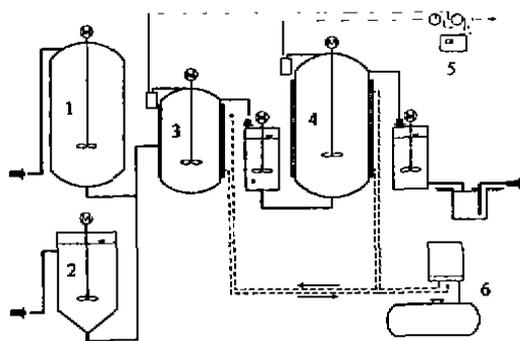


图1 高温/中温两相厌氧消化中试试验流程
1. 污泥储存罐 2. 有机废物储存罐 3. 高温消化 4. 中温消化 5. 气表与 CH_4 测定装置 6. 加热装置与丙烷器罐

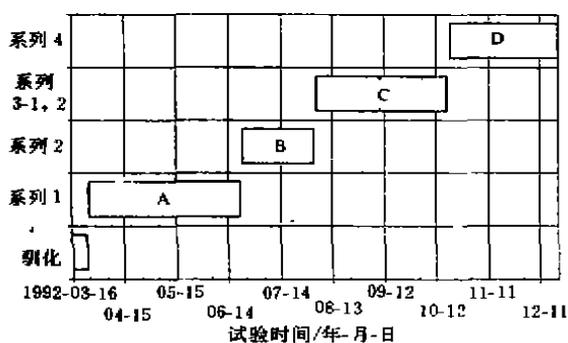


图2 厌氧消化试验进程

- A. 50%污泥+50%马铃薯废物 B. 80%污泥+20%马铃薯废物 C. 90%污泥+10%猪血
D. 90%污泥+10%罐肠加工废物

样品包括污泥与各高浓度有机废物的比例组合样, 高温消化后基质和中温消化后基质. 另一种方式是用 GC-MS 法, 当高温/中温两相厌氧消化系统相对于各试验系列达到稳定运行状态后, 采集 3 个样品(同第一种方式), 首先进行预处理, 即取一定量的样品加入丙酮并高速搅拌, 过滤后加入戊烷, 然后加入氯化钠的酸溶液进行相分离, 戊烷用旋转蒸发器将样品浓缩至 1 ml, 然后进行色谱-质谱联机分析. 由此可具体了解混合基质经第一段高温消化和第二段中温消化以后有机酸的组成及各自含量.

2 试验结果

2.1 挥发性有机酸含量的变化

将用蒸馏-滴定法测定的挥发性有机酸(VFA)含量(以 mgHAc/L 表示)的分析结果绘制成曲线, 结果示于图 3. 从图 3 可以看出: 混合基质经高温消化后的 VFA 的平均浓度, 在系列 1 和 2 中与其在进料混合基质的浓度相差不多, 分别为 3746 mg/L 和 4369 mg/L ; 在系列 3 中大幅度升高, 平均为 5529 mg/L ; 而在系列 4 中比其在进料混合基质的浓度略高, 平均为 4121 mg/L . 经高温消化后的基质进一步经中温消化后, VFA 的浓度大幅度降低, 在稳定状态下其平均浓度介于 $43\text{--}433 \text{ mg/L}$. 有资料表明^[2,3], 运行良好的厌氧消化反应器, VFA 的浓度通常应小于 500 mg/L , 最好是低于 300 mg/L . 挥发酸的浓度在 $200\text{--}400 \text{ mgHAc/L}$ 通常认为是正常的良好消化^[4]. 从这些观点来看, 高温/中温两相厌氧消化系统基本处于满意运行状态.

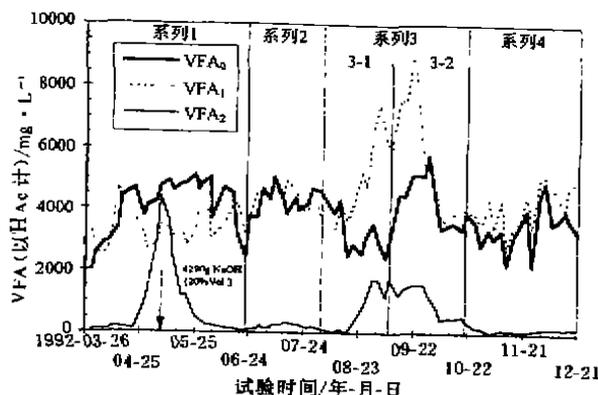


图3 挥发性有机酸的浓度变化曲线

在系列 1 中, 因 04-12 及 04-23 2 天停电而发生加热干扰, 再则是 04-27 因更换投配污泥至中温消化反应器的流量计而只投配马铃薯加工废物, 致使中温消化反应器消化后基质的 VFA 的浓度逐渐升高, 达到 4397 mg/L , 但是在向反应器系统中投加碱后, 经过 10 d 后 VFA 浓度降低至常态, 并保持相对稳定. 而在系列 3-1 中, 由于系统接受混合基质的有机负荷逐渐增高, 因而经中温消化后基质的 VFA 浓度也逐渐增加, 高达 1712 mg/L , 当延长中温消化反应器的水力停留时间至系列 3-2 中的 14 d 后, 尽

管有机负荷仍在增加,但是反应器中VFA的浓度下降至433 mg/L。由此可见,投加碱或适当延长HRT(或减少负荷)是恢复中温消化反应器正常运行的弥补措施。

2.2 有机酸各组分及含量的变化

在各试验系列运行达相对稳定时,将混合基质、高温消化和中温消化后基质的3个样品进行GC-MS的有机酸检测分析,结果见表1。从表1中可以看出,乙酸、丙酸、丁酸和戊酸是进料混合基质和经高温消化后基质中的主要有机酸种类,其次是软脂酸和硬脂酸。当混合基质经高温消化2.5 d以后,复杂的有机物水解

并产酸,因而大部分有机酸呈浓度增加趋势,而当进一步经中温消化10 d或14 d(系列3-2)后,C2至C18酸的所有有机酸的浓度均大幅度降低,这表明了在中温消化反应器内以这些有机酸作为基质的甲烷菌进行了有效的甲烷发酵与产气过程。一般来讲,碳水化合物、蛋白质和脂肪等复杂有机物的厌氧代谢分解要经过酸性和碱性发酵两个阶段,最后产生主要由甲烷和二氧化碳组成的沼气^[5]。就上述3种化合物的分解速度而言,碳水化合物是有机物中最易分解的,分解速度为最高,脂肪次之,蛋白质为最低。

表1 各试验系列中混合基质消化前后酸的变化对比/mg·L⁻¹

样 品	系 列 1						系列 3-1		
	06-03			06-16			09-09		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
C2 酸(乙酸)	3052	993		1495	427		2921	5685	1626
C3 酸(丙酸)	8078	7967	191	2874	1620	174	1838	2875	955
C4 酸(丁酸)	8272	9864	3906	4200	7910	1964	1724	1712	49
C5 酸(戊酸)	4254	1289	33	400	504	25		547	536
C6 酸(己酸)	44	30	1	53	20	1		13	10
C7 酸(庚酸)	2	2		1	1			4	3
C8 酸(辛酸)	1	1		0	0			1	1
C9 酸(壬酸)									
C10 酸(癸酸)	2	3			1				7
C11 酸(十一酸)									
C12 酸(十二酸)	7	16	0	5	4	1		12	13
C13 酸(十三酸)									
C14 酸(十四酸)	36	34	0	12	13	1		32	40
C15 酸(十五酸)	23	32	1	9	6	1			5
C16 酸(十六酸)	131	362	4	117	67	5	9	36	61
C17 酸(十七酸)		33							
C18 酸(十八酸)	87	519	3	57	86	3	4	15	21

样 品	系列 3-2			系列 4					
	10-08			12-03			12-16		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
C2 酸(乙酸)	2719	2328	600	3986	4412	442	2910	3730	559
C3 酸(丙酸)	1720	2302	89	2425	2591	45	1909	2285	68
C4 酸(丁酸)	598	1142	20	1363	1349	8	968	1000	3
C5 酸(戊酸)	249	1674		1669	1198	2	583	645	4
C6 酸(己酸)		5		11	20	0	11	9	0
C7 酸(庚酸)	2	2		0	5	0	2	2	
C8 酸(辛酸)	1			1	1		1	1	
C9 酸(壬酸)					0		0	0	
C10 酸(癸酸)				2	3		3	5	
C11 酸(十一酸)				2	2	0	5	0	0
C12 酸(十二酸)	28	15		7	9	0	11	14	0
C13 酸(十三酸)				5	3		1	3	0
C14 酸(十四酸)	132	113		59	62	1	126	111	1
C15 酸(十五酸)	20	20		43	39	2	5	12	0
C16 酸(十六酸)	853	580	32	316	226	17	1138	1178	31
C17 酸(十七酸)				26	12	1	7	8	0
C18 酸(十八酸)	276	327	34	221	111	16	326	296	33

A. 进料混合基质 B. 高温消化后基质 C. 中温消化后基质

由表 1 可知,在系列 1 处理污泥与马铃薯加工废物中,由于碳水化合物含量相对较高,且其分解速度又快,在其贮存未投入高温消化池前已大部分水解与产酸,故在 06-03 和 06-16 的 2 次检测中发现高温消化后基质中乙酸、丙酸和丁酸的浓度都比进料混合基质中相应各酸的浓度为低,这意味着进料基质中的这些酸在高温反应器中即得以分解,这也是在系列 1 中在高温反应器里测得较大量气体的原因;基质进一步经中温消化后,乙酸未检出,丙酸分别降至 191 和 174 mg/L,而丁酸浓度却异常高,这有可能是由于丁酸转化成乙酸、甲烷和二氧化碳较慢的缘故。在系列 3 用于处理污泥和猪血的试验中,表现出了高温消化产酸而中温消化产气,再对比系列 3-1 和系列 3-2 发现,当停留时间由 10 d 延长至 14 d 后,中温消化后基质中由原来可检测出 13 种有机酸到只能检测出 5 种有机酸,这进一步说明了适当延长中温消化反应器的停留时间可以使酸分解产甲烷更有效,尤其是在投加猪血负荷较高时,适当延长停留时间可避免有机酸在产甲烷反应器中累积。在系列 4 用以处理污泥和罐肠加工废物的试验中,亦表现出了高温消化反应器水解与产酸、中温消化反应器酸进一步分解有机物而产气的过程,最终消化基质中乙酸的浓度为 442—559 mg/L,而其他有机酸的含量均较低。由于油脂的主要成分是多高级脂肪酸甘油酯的混合物,而油脂组成中常见的饱和脂肪酸为十二酸(月桂酸)、十四酸(豆蔻酸)、十六酸(软脂酸)和十八酸(硬脂酸),因而在整个试验系列中均检测出以上各有机酸,但尤以投加罐肠加工废物的系列 4 检测出上述各有机酸平均浓度为最高。在各试验

系列中混合基质经高温消化后乙酸和丙酸浓度多超过 2000 mg/L,但似乎并未对中温消化反应器造成任何抑制作用^[6],这与文献中结论不太一致^[7]。

3 试验结论

对高温/中温两相厌氧消化反应器系统用以处理混合基质时有机酸变化特性的研究结果表明,高温消化后有机酸含量增加,中温消化后有机酸被分解去除而产生沼气,采用蒸馏-滴定法测定的挥发性有机酸总量,在系统达到相对稳定时最终消化基质中含量为 43—433 mg/L;通过采用 GC-MS 法确定有机酸的组成及各自含量发现,乙酸、丙酸、丁酸和戊酸是进料混合基质和高温消化后基质中主要的有机酸种类,而其他酸含量相对较少。

参 考 文 献

- 1 Arnold E Greenberg, Lenore S Clesceri and Andrew D Easton. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th Edition, Washington D. C., 1992; 5-42, 5-44
- 2 Walter Triaberl. Leitfaden für den Betrieb von Kläranlagen. ZFGW-Verlag GmbH, Frankfurt/Main-W13, 1965; 171
- 3 顾夏声. 废水生物处理教学模式. 北京:清华大学出版社, 1982; 121
- 4 Leslie C P Grady, Henry C. Lim 著;李献文,杨西昆等译. 废水生物处理理论与应用. 北京:中国建筑工业出版社, 1989; 531
- 5 井出哲夫编著;张自杰等译. 水处理工程理论与应用. 北京:中国建筑工业出版社, 1982; 288
- 6 赵庆良,王宝贞, G·库格尔. 中国给水排水. 1995, 11(2), 14
- 7 Manson A J, Earle R L and Larsen V F. Water Research, 1991, 25(12), 1549