

(2)

P-11

污水厌氧消化体系中的 pH 及其测定

隋 军 王宝贞
(哈尔滨建筑工程学院)

X832
X132

摘 要

分析厌氧消化体系的酸碱平衡发现,由于 CO_2 分压的影响,体系中的 pH 与出水的 pH 不同,据此,设计了封闭测 pH 的装置。通过试验证明:在体系外测得的 pH 值高于体系中的 pH;厌氧消化体系内是偏酸性的,即 $\text{pH} < 7$;并且,稳态消化液的 pH 随 CO_2 含量增高而下降, CO_2 含量对酸化的消化液 pH 基本没有影响。

1 前言

pH 是厌氧消化体系的一个重要控制指标,消化体系中的产甲烷菌对 pH 的变化非常敏感。pH 在 6.8~7.2 时产甲烷菌的活性最高,超出此范围活性随之下下降;当 pH 低于 6.2 时,产甲烷菌的生长则明显被抑制,而产酸菌的活性仍很旺盛,常导致 pH 降至 4.5~5.0。这种酸性状态对甲烷菌是有毒害作用的;较高的 pH 对甲烷菌的生长、代谢也有抑制作用,但毒性不如 pH 低时大。如果在一段时间内 pH 很低,将会导致甲烷菌的大量死亡,即使 pH 恢复到正常范围,厌氧消化的处理能力也不易恢复,而经碱性抑制后只要恢复中性,甲烷菌很快即可恢复活力。

消化体系中的 pH 是否与出水 pH 相一致,这是以往的消化理论和实验所没有考虑的问题。分析厌氧消化体系中的化学平衡知道,体系中的 pH 值大小(或酸碱平衡)是体系中 CO_2 在气、液相间的平衡,液相内的酸碱平衡及固、液相间的离子溶解平衡等综合作用的结果。厌氧体系中起主要缓冲作用的重碳酸根,来源于 CO_2 溶解而形成碳酸的电离,在没有其它酸碱物质的封闭体系中, CO_2 溶解平衡体系应显酸性($\text{pH}=4$)^[1]。在真实的厌氧消化体系中不但

有 CO_2 的酸性,而且还有一定量的有机酸存在,虽然在进水中一般都含有一定量的碱性物质,蛋白质等在厌氧分解时也能产生一定量的氨,但其量都是有限的,不足以完全中和有机酸和 CO_2 的酸性。那么,厌氧消化体系中的 pH 是否也象其出水那样处于中性? 或这二者 pH 是否相同?

分析厌氧消化体系的环境条件与实测 pH 的环境条件发现,二者的 CO_2 分压有很大的不同。正如所知的体系 pH 值受碳酸浓度影响,而碳酸浓度受体系 CO_2 分压控制。消化体系 CO_2 分压取决于沼气中 CO_2 含量,在稳定运行的消化体系中, CO_2 含量一般在 15~40% 范围,因此可近似认为厌氧消化体系 CO_2 分压为 0.15~0.4atm。而在测定 pH 时是将水样取出置于空气中,并在搅拌条件下测定,也即测定 pH 时待测液中碳酸浓度是与空气中 CO_2 分压相平衡,而此时 CO_2 分压为 3.3×10^{-4} atm,因此,即使待测液中碳酸处于过饱和状态也要远远小于消化体系中的碳酸浓度。因此可见,在空气中测得的 pH 必定要高于消化体系中的 pH 值,一般方法测得的出水 pH 值也不等于反应器体系中的 pH 值。根据上述分析,设计了以下实验进行验证。

2 实验设备及分析方法

为防止测 pH 时 CO_2 分压变化, 设计了大气封闭的测定 pH 装置, 见图 1。测定 pH 时先将该装置充满相应的沼气, 再由进水排气法采样测定 pH; 在测定体系与沼气中的平衡过程的 pH 变化时, 先装入水样再由进气口通入相应的沼气曝气, 溢出的沼气由排气口引出, 经一定时间后使水样中碳酸与沼气中 CO_2 达到平衡, 即可读得在该 CO_2 分压下的 pH, 或用记录仪记录这一变化过程。利用上述装置对实验室处理精蜜废水的二套厌氧反应器体系内 pH 进

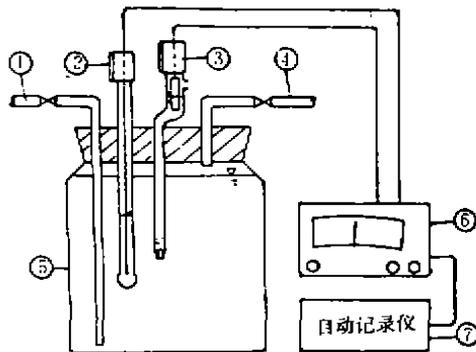


图 1 对大气封闭的测定 pH 装置

1. 进气管 2. 玻璃电极 3. 甘汞电极 4. 排气管
5. 玻璃瓶 6. pH 计 7. 自动记录仪

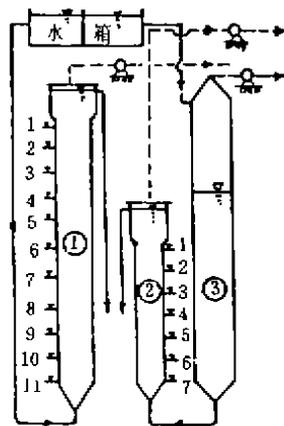


图 2 厌氧反应器系统示意图

1. I#UASB 2. II#UASB 3. 下向流厌氧反应器
行测定, 反应器 I# 为单独的 UASB 系统; 另一套由下向流厌氧反应器与 II#UASB 串联组成, 见图 2, 测定的 I# 及 II#UASB 均处于稳定

的厌氧状态, 其甲烷和 CO_2 含量见表 1、2, 下向流厌氧反应器处于酸化状态, 出水 pH 在 5 左右。

试验中采用的分析方法: $\text{NH}_4\text{-N}$ ——纳氏试剂比色法; 沼气成分及含量——气相色谱法^[2]; 有机酸成分及含量——气相色谱法^[2]; pH——pH 计测定。

3 实验结果及讨论

3.1 厌氧消化体系内的 pH

表 1 I#UASB 体系内与沼气平衡的 pH

实验号	CH ₄ %	CO ₂ %	取 样 口 号							
			1#	3#	4#	6#	7#	9#	10#	11#
1	70	29	6.76	—	6.79	—	6.62	—	5.42	—
2	62	35	6.45	6.50	6.52	6.53	6.07	5.68	—	5.08
3	58	40	6.32	—	6.35	—	6.28	4.95	—	4.95

表 2 I#UASB 体系内与沼气平衡的 pH

实验号	CH ₄ %	CO ₂ %	取 样 口 号						
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
1	66	31	6.86	—	6.72	—	—	6.50	—
2	58	35	6.58	—	6.50	—	6.50	6.25	6.35
3	58	40	6.45	—	6.40	—	6.46	6.25	5.82

利用图 1 装置, 对图 2 中的 I#、II#UASB 反应器各取样口处 pH 进行测定, 同时测定各反应器当时的沼气成分和含量, 测定结果见表 1 及表 2, 由表 1、2 中的沼气含量可见二反应器均处于稳定的厌氧状态, 同时用一般方法测定的各反应器出水 pH 均 >7 也说明了这一点, 由此实验结果可得结论:

① 稳定运行的厌氧消化体系内全部为偏酸性的, 即 $\text{pH} < 7$ 。

② UASB 反应器由上至下 pH 逐渐降低。

③ 当反应器所产沼气中 CO_2 含量升高时, 上部取样口处的 pH 值下降。

3.2 对大气封闭与开放所测得 pH 的比较

为比较利用上述方法测得 pH 与用一般方法测得 pH 的差别, 又将用图 1 装置采样测过 pH 的水样, 再利用常规方法即对大气开放且在搅拌条件下测其 pH 值。结果由表 3、4 可见, 用常规方法测得的 pH 值的确大于体系内在 CO_2 平衡条件下的 pH, 并且在反应器上部这种

差别较大,常规法测得的反应器上部 pH 与出水 pH 相近;而在反应器下部这种差别较小,即在体系内 pH 很低的情况下,CO₂ 分压对 pH 的影响较小。

表 3 I[#]UASB 对大气封闭及开放测得 pH 的比较

试验号	取样口号	1	3	4	6	7	9	11
1	封闭测定 pH	6.32	—	6.35	—	6.28	4.95	4.95
	开放测定 pH	7.70	—	7.75	—	7.15	5.15	5.10
2	封闭测定 pH	6.45	6.50	6.52	6.53	6.07	5.68	5.08
	开放测定 pH	7.15	7.15	7.02	7.05	—	—	5.5

表 4 II[#]UASB 对大气封闭及开放测得 pH 的比较

试验号	取样口号	1	3	5	6	7
1	封闭测定 pH	6.45	6.40	6.46	6.25	5.82
	开放测定 pH	7.65	7.75	8.0	6.3	5.80
2	封闭测定 pH	6.58	6.50	6.50	6.25	6.35
	开放测定 pH	7.0	6.95	6.95	6.65	6.85

3.3 对大气开放时 pH 的变化

为进一步验证取样后在空气中 pH 值上升的现象,利用封闭测 pH 装置取样后再对大气开放,在不搅拌的情况下测其 pH 随时间的变化,结果见表 5、6。可见曝露于空气中 30min 后的消化液即可提高 0.3 个 pH 单位,从这一结果看,由反应器内直接取出的消化液置于空气中时,由于含有菌体还在继续进行消化、有 CO₂ 气泡不断涌出,因此,其 pH 变化不是很快,但却无法读取稳定的 pH 值,若经搅拌或过滤后测定 pH 值,则其值有大幅度上升。

表 5 II[#]UASB 1[#]取样口对大气开放的 pH 变化

时间 (min)	0	5	7	11	15	20	30	60	90	120	150
pH	6.3	6.4	6.46	6.48	6.50	6.5	6.6	6.72	6.85	6.91	7.00

表 6 I[#]UASB 1[#]取样口对大气开放的 pH 变化

时间 (min)	0	5	10	15	20	25	30	60	90
pH	6.55	6.67	6.80	6.82	6.84	6.85	6.84	6.90	6.90

3.4 反向实验

曝露于空气中的厌氧消化液(或出水)的 pH 值,由于 CO₂ 溢出而上升,那么将该 pH 已升高的消化液用相应的沼气再曝气就应恢复其原始的(或体系内的)pH 值,图 3 即为将 I[#]、II[#]UASB 及下向流反应器出水,置于封闭测

pH 装置内用各自的沼气曝气时测得的 pH 随时间的变化曲线,可见对于稳定运行非酸化的反应器出水,用沼气曝气确能使其 pH 值下降,但对于起酸化作用的反应器出水(或有机酸浓度很高,即使在空气中 pH 也很低的水样),用沼气曝气时 pH 值基本不变,这与 3.2 中的结果相符。

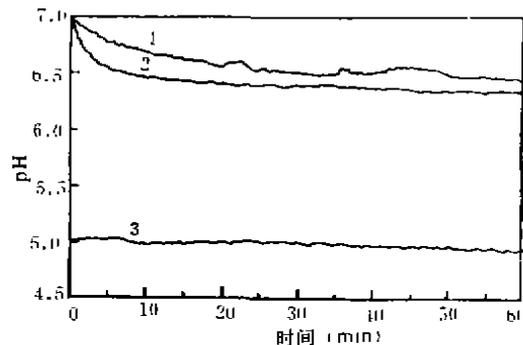


图 3 反应器出水用沼气曝气时 pH 变化过程线

测定条件: 1. I[#] 出水; Pco₂ = 0.28 (atm); 有机酸 = 0; NH₃-N = 96 (mg/L)
 2. II[#] 出水; Pco₂ = 0.35 (atm); 有机酸 = 137 (mg/L); NH₃-N = 28 (mg/L)
 3. 下向流出水; Pco₂ = 0.49 (atm); 有机酸 = 907 (mg/L); NH₃-N = 63 (mg/L)

4 结语

经以上分析及实验证明,曝露于空气中并在搅拌条件下测定厌氧消化液(或其出水)pH 时,由于 CO₂ 溢出,所测得值高于体系内的 pH 值;对于沼气中含 30~40% CO₂ 的稳定运行的厌氧反应器,其体系内一般是偏酸性的,通常 pH < 7; 稳定运行的 UASB 体系内 pH 从上至下逐渐降低,且上部 pH 随 CO₂ 含量增加而降低;当反应器内处于酸化状态时,体系内 pH 基本不受 CO₂ 分压影响。

5 参考文献

1. (瑞士)W. 斯塔姆、(美)J. J. 摩尔根《水化学》科学技术出版社, P137
2. 郝天文“对厌氧处理中有机酸、气体及处理效果相互关系的研究”哈尔滨建筑工程学院硕士学位论文(1987)