

97.15(3)
3-7

厌氧消化体系的多相化学平衡

张旭 王宝贞 朱宏

(哈尔滨建筑大学 150001)

摘要:本文在充分分析厌氧消化体系内影响酸碱性的诸多因素和过程的基础上,建立了消化液的电荷平衡方程。通过对方程确定的pH值随有机酸浓度变化曲线的讨论,阐述了体系酸碱性的变化规律及影响体系pH值与缓冲能力的因素。

关键词:厌氧消化 电荷平衡 缓冲能力

1 引言

近几十年来,由于世界能源日趋紧张,厌氧处理技术作为一种产能的技术被广泛应用于多种有机废水的处理。但是,厌氧系统在操作和管理上的难度又限制了它的应用。这是因为厌氧体系内存在着非产甲烷菌和产甲烷菌两大类微生物群体,它们作为一个整体协调作用,才能保证发酵过程的稳定性。但是,这两大菌群对环境条件变化的敏感程度不同使得它们之间的平衡关系难以维持,因而厌氧反应器常常出现pH值下降碱度下降甚至酸化等现象,造成系统性能变坏,而人们对生产中较易出现的这些问题常常感到难以控制。由于厌氧消化体系内部存在着复杂的微生物过程和化学过程,因此,要了解系统酸碱性的变化规律,必须首先了解体系内影响酸碱性的因素和过程。

2 影响厌氧消化体系酸碱性的过程

厌氧消化体系是一个由固相、液相和气相构成的封闭体系。在这三相中存在着多样组分和它们之间复杂的生化、化学反应,存在着物质在各相间的转移。因此,厌氧消化过程是一个多相平衡反应过程,消化液的酸碱性受下述过程的影响:

(1) 非产甲烷菌将废水中的复杂有机物转化成有机酸、二氧化碳等,产甲烷菌则利用这些基质形成甲烷,因此在体系内,有机酸和二氧化碳不断地生成和被利用,其中有机酸的含量直接影响体系的pH值;

(2) 气相(沼气)中的二氧化碳溶于水,作为二元弱酸电离,在体系的酸碱平衡中起着很重要的作用;

(3) 原水有机物中的氮、磷分解生成氨和磷酸,与原水中所含的氨和磷酸一起,除部分作为营养物质被微生物摄取外,其余的在消化液中电离,参与体系的酸碱平衡;

(4) 原水中含有的钾、钠、钙、镁、铁、锰等金属离子进入消化液后,参与体系的酸碱平衡,但其作用各不相同。钙、镁、铁、锰等能与碳酸、磷酸的阴离子形成微溶性化合物,从而影响弱酸的电离平衡;其余部分其形态及浓度不发生变化,作为一个整体共同作用。

上述过程在一个封闭的系统内同时发生、相互影响、相互制约,它们的综合作用决定着消化液的酸碱性。因此可以说,体系的pH值是气/液相间的CO₂平衡、液相内的酸碱平衡以及固/液相间的溶解平衡共同作用的结果^[1]。为了定量地表示出这些过程,我们建立了消化液的电荷平衡方程。

3 厌氧消化液的电荷平衡方程

依据溶液电中性理论,溶液中阳离子总量和阴离子总量应满足电荷平衡方程,即每单位容积中阳离子所带正电荷总数必须等于阴离子所带负电荷总数。对于处理不同废水的体系,电荷平衡方程中的各项是有区别的。在此,我们只考虑一般的体系,并且为了便于方程的建立和运算,做如下必要的简化:

(1) 在有机物正常发酵时,体系中乙酸、

丙酸、丁酸的数量约占总酸量的 95%^[2], 因此只考虑这三种酸的电离。由于这三种酸的电离常数相差不大, 所以统一用乙酸的平衡式表示, 即:

$$[HAc] = [CH_3COOH] + [CH_3CH_2COOH] + [CH_3CH_2CH_2COOH]$$

(2) 磷作为微生物代谢中不可缺少的营养元素, 在厌氧系统内普遍存在, 所以在方程中除有机酸外, 只考虑碳酸和磷酸两种弱酸的电离;

(3) 天然水中镁、铁、锰的含量较少, 所以在方程中只考虑钙的微溶性化合物。根据溶度积判断^[3], 认为可能形成的沉淀为 CaCO₃、CaHPO₄和Ca₃(PO₄)₂三种;

(4) 将其余进入消化体系后浓度不发生

变化的离子用它们的总量表示, 写成 I。

通过以上分析我们确定, 消化液中参与酸碱平衡的物质为有机酸、铵、碳酸、磷酸、钙的微溶性化合物及其它离子; 阳离子为 H⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和 I, 阴离子为 OH⁻、Ac⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻和 PO₄³⁻。因此, 消化液的电荷平衡方程可以写成如下形式 (浓度单位为 mol/L):

$$[H^+] + [NH_4^+] + 2[Ca^{2+}] + I = [OH^-] + [Ac^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \quad (1)$$

根据有机酸、碳酸、磷酸、氨的电离平衡反应式和钙的溶解平衡反应式及水的自离解, 写出式 (1) 中各离子浓度的表达式, 见表 1。

表 1 多相化学平衡反应式

名称	平衡式	离子浓度表达式	备注
有机酸	$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$	$[Ac^-] = \frac{[HAc]K_A}{1 + 10^{pH - pK_A}} \quad (1-1)$	$[HAqT] = [HAc] + [Ac^-]$
碳酸	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$[HCO_3^-] = K_{A1}K_{A2}P_{CO_2}10^{pH} \quad (1-2)$	$[H_2CO_3] = CO_{2(g)} = [H_2CO_3]$ K _H ——亨利常数
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$[CO_3^{2-}] = K_{A2}K_{A1}K_{A2}P_{CO_2}10^{2pH} \quad (1-3)$	P _{CO₂} ——气相CO ₂ 分压
磷酸	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$[H_2PO_4^-] = [H_3PO_4]a_1 \quad (1-4)$	$[H_3PO_4T] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$[HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^-]a_2 \quad (1-5)$	$a_1 = (1 + \frac{[H^+]}{K_{A1}} + \frac{K_{A2}}{[H^+]} + \frac{K_{A1}K_{A2}}{[H^+]^2})^{-1}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$[PO_4^{3-}] = [HPO_4^{2-}]a_3 \quad (1-6)$	$a_2 = (1 + \frac{[H^+]}{K_{A2}} + \frac{K_{A3}}{[H^+]} + \frac{K_{A1}K_{A2}}{K_{A1}K_{A2}})^{-1}$ $a_3 = (1 + \frac{[H^+]}{K_{A3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{A1}K_{A2}} + \frac{[H^+]^3}{K_{A1}K_{A2}K_{A3}})^{-1}$
氨	$NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + H^+$	$[NH_4^+] = \frac{[NH_3]K_N}{1 + 10^{pH - pK_N}} \quad (1-7)$	$[NH_4T] = [NH_3] + [NH_4^+]$
钙的微溶性化合物	$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$[Ca^{2+}] = K_{S1}/K_{A1}K_{A2}K_{A2}P_{CO_2}10^{2pH} \quad (1-8)$	$[H_2PO_4T] = [H_2PO_4T]_0$
	$CaHPO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_0 - x \quad (1-9)$	$[H_2PO_4T] = [H_2PO_4T]_0 - x$
	$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$	$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_0 - 3y \quad (1-10)$	$[H_2PO_4T] = [H_2PO_4T]_0 - 2y$ [Ca ²⁺] ₀ ——消化液中总钙含量 [H ₂ PO ₄ T] ₀ ——消化液中磷酸盐总量
水		$[H^+] = 10^{-pH} \quad (1-11)$	
	$H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 10^{(pH-14)} \quad (1-12)$	

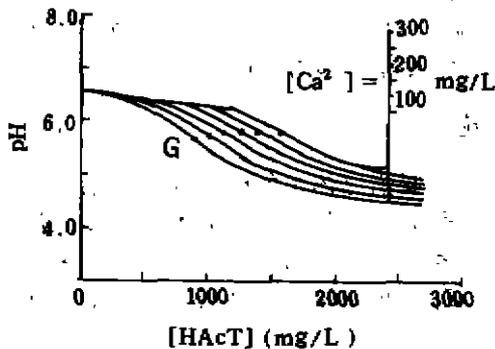
所以,消化液的电荷平衡方程为:

$$10^{-\text{pH}} + \frac{[\text{NH}_3\text{T}]}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_\text{N})}} + 2[\text{Ca}^{2+}] + I = 10^{(\text{pH} - 3)} + \frac{[\text{HAcT}]}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_\text{A})}} + K_\text{Cl}K_\text{H}P_\text{CO}_2 10^{\text{pH}} + 2K_\text{Cl}K_\text{C}_2K_\text{H}P_\text{CO}_2 10^{2\text{pH}} + [\text{H}_3\text{PO}_4\text{T}](\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3) \dots (2)$$

其中: $[\text{Ca}^{2+}]$ 应根据表 1 中式(1-8), (1-9), (1-10) 计算并取最小值; $[\text{H}_3\text{PO}_4\text{T}]$ 取备注中相应的公式计算; $[\text{HAcT}]$, $[\text{NH}_3\text{T}]$, $[\text{Ca}^{2+}]_0$, $[\text{H}_3\text{PO}_4\text{T}]_0$ 及 P_CO_2 可由化学分析法测得; I 可由原水的电荷平衡方程求得。

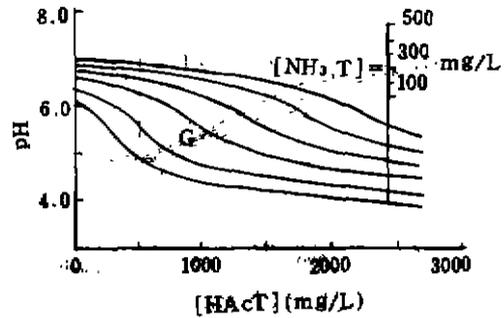
4 厌氧消化液 pH 值与有机酸浓度关系曲线

现有的厌氧发酵理论认为,要使系统运行良好,需维持消化液处于中性。在厌氧反应器运行过程中,有很多因素会引起两大菌群的不平衡,导致消化液中有机酸含量增加,从而影响体系的 pH 值。但是,由电荷平衡方程可以知道, pH 值随有机酸浓度的变化还受到消化液中铵、磷酸、钙、其它离子含量及气相 CO_2 分压的制约,因而有机酸对不同体系的 pH 值产生的影响是不同的。为了更清楚地了解 pH 值随有机酸浓度变化的规律,我们依据电荷平衡方程绘制出多组 pH 值与有机酸浓度关系曲线,见图 1 至图 5。



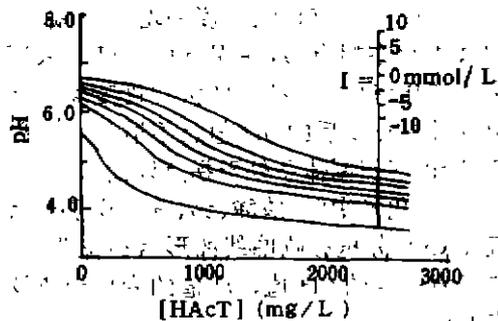
($P_\text{CO}_2 = 3 \times 10^4 \text{ Pa}$, $[\text{NH}_3\text{T}] = 200 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4\text{T}] = 50 \text{ mg/L}$, $I = 0$)

图 2 $[\text{Ca}^{2+}]$ 对 pH 与有机酸关系曲线的影响



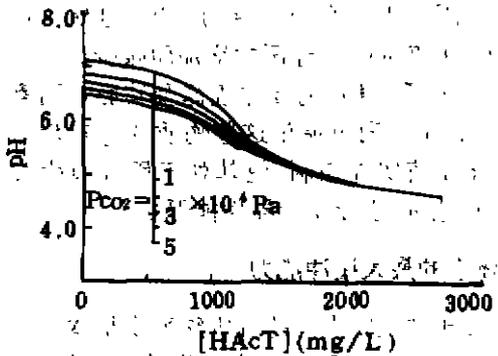
($P_\text{CO}_2 = 3 \times 10^4 \text{ Pa}$, $I = 0$, $[\text{Ca}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4\text{T}] = 25 \text{ mg/L}$)

图 1 $[\text{NH}_3\text{T}]$ 对 pH 与有机酸关系曲线的影响



($P_\text{CO}_2 = 3 \times 10^4 \text{ Pa}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{NH}_3\text{T}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4\text{T}] = 100 \text{ mg/L}$)

图 3 I 对 pH 与有机酸关系曲线的影响



($G = 0$, $[\text{NH}_3\text{T}] = 250 \text{ mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4\text{T}] = 30 \text{ mg/L}$)

图 4 P_CO_2 对 pH 与有机酸关系曲线的影响

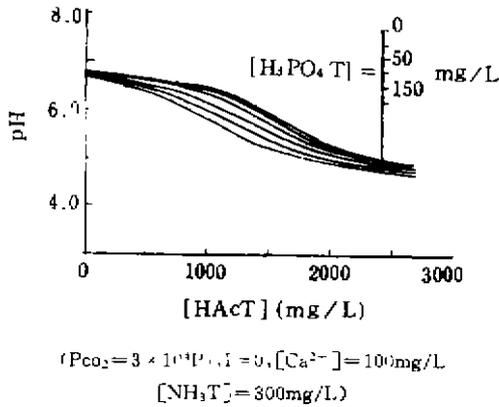


图5 $[H_3PO_4T]$ 对pH与有机酸关系曲线的影响

从图1至图5可以看出pH值随有机酸浓度变化的规律:

(1)pH值随有机酸浓度的增加而减小。在曲线中存在拐点G,在拐点处有机酸浓度的微小变化将引起pH值的大幅度变化。拐点附近及拐点以后的pH值已不适合甲烷菌生存,所以应控制体系处于拐点以前;

(2)消化液中铵、磷酸、钙、其它离子含量及气相 CO_2 分压影响曲线的形状和位置,即影响任意一点的pH值、pH值的变化趋势及拐点的位置;

(3)铵、钙、其它离子的含量增加使拐点右移,在拐点以前,相同有机酸含量对应的pH值增加。磷酸含量增加使拐点左移。在拐点以前,相同有机酸含量对应的pH值减小。 CO_2 分压几乎不影响拐点的位置,但拐点以前的pH值随 CO_2 分压的增加而减少。

了解了pH值的变化规律及其影响因素以后,就可以通过调解这些物质的量对消化液的pH值实施控制,使其处于甲烷菌生长的适宜范围,避免反应器性能恶化。

5 体系的最大缓冲能力

由于曲线拐点处的有机酸浓度是体系正常运行时所能承受的最大有机酸量,因此它反映了体系对有机酸的最大缓冲能力。利用计算机,采用“弦截法”,可求出拐点的有机酸浓度,计为 $[HAcTg]$ 。通过反复计算,发现

$[HAcTg]$ 与消化液中铵、磷酸、钙、其它离子的含量之间存在密切的关系。令:

$$I_t = [NH_3T] + 2[Ca^{2+}] + I - [H_3PO_4T]$$

则 $[HAcTg]$ 与 I_t 具有良好的线性关系,见图6。

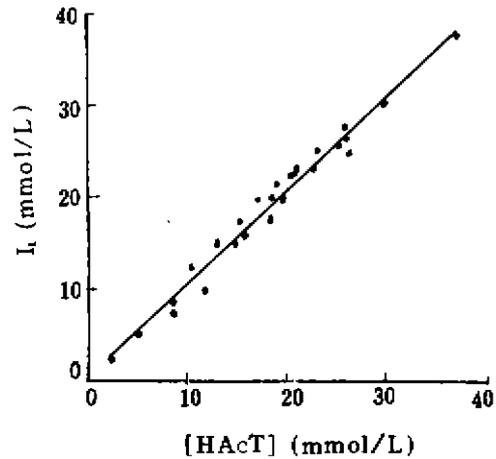


图6 $[HAcTg]$ 与 I_t 的关系曲线

因此有下式成立:

$$[HAcTg] = [NH_3T] + 2[Ca^{2+}] + I - [H_3PO_4T]$$

所以,对建立方程时所确定的体系,可以通过化学分析的手段迅速、准确地掌握体系的最大缓冲能力,并通过对实测有机酸浓度 $[HAcT]$ 与 $[HAcTg]$ 的比较,掌握体系所处的状态是否稳定以及距离酸化点的远近,并且可以通过调节这些物质的量来增加体系的缓冲能力,使体系远离酸化点。

6 结论

(1)厌氧消化体系的酸碱性受复杂的微生物过程和化学过程控制,消化液的pH值是气/液相间的 CO_2 平衡、液相内的酸碱平衡以及固/液相间的溶解平衡共同作用的结果。

(2)消化液的pH值随有机酸浓度变化的规律受铵、磷酸、钙、其它离子含量及气相 CO_2 分压的影响。

(3)pH值随有机酸浓度变化曲线存在

垃圾填埋场的厌氧降解作用及其微生物类群

杨琦 张亚雷 汪立志 王罗春 赵建夫 陆雅森

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室 200092)

X705

摘要:垃圾填埋场中微生物种类和数量与垃圾的降解有密切关系。本文综述了填埋场内垃圾降解的影响因素,分析了其中微生物种类和数量及其相互关系,提出了甲烷细菌的活性指标,得出了以下结论:在填埋场内,甲烷八叠球菌是优势菌种,辅酶 F₄₂₀ 可以作为甲烷细菌的活性指标。

关键词: 填埋场 甲烷八叠球菌

酶活性 垃圾 厌氧降解 ~~卫生填埋~~

随着经济的发展和人口的增长,全世界产生的垃圾量越来越多,垃圾成份也越来越复杂。1992年我国城市生活垃圾年人均量为440公斤,垃圾总量以每年8%~10%的速度递增,大量垃圾堆积于城郊,造成环境污染,垃圾处理成为目前环境问题中的热点问题。城市生活垃圾是人们生活的抛弃物,其成份复杂,一般分为两大类:第一类为无机物,包括玻璃、金属和炉灰等;第二类为有机物,如塑料、废纸、纤维制品和易腐物等。目前垃圾处理主要有三种方式,即卫生填埋、堆肥和焚烧。卫生填埋具有投资省、运行费用低、管理方便等特点,但要占用大量的土地;堆肥法需

要对垃圾先进行分选,且在目前产品销路也存在问题;焚烧法虽然无害化程度高,但投资也高,管理也较复杂,且要求垃圾有一定的热值。目前在我国,卫生填埋是垃圾处理的主要方式。

1 卫生填埋场垃圾的降解原理^[1]

垃圾的降解实质上是一个由多种细菌参与的多阶段复杂的生物化学过程,主要可分为以下四个阶段:

第一阶段:有机物在微生物的作用下发生水解和发酵,大分子变成小分子,如葡萄糖等。

pH值的突变点,即拐点。拐点处的有机酸浓度反映体系对有机酸的最大缓冲能力,它的值可由近似公式求得。

(4)可以通过调节铵、钙、其它离子的含量调节消化液的pH值及体系的缓冲能力,从而对厌氧消化体系实施控制。

7 主要参考文献

- 1 隋军. 厌氧消化中的多相过程. [博士论文]. 哈尔滨建筑大学图书馆 1991. 1: 3
- 2 王宝贞主编. 水污染控制工程. 北京, 高等教育出版社, 1990: 210
- 3 张世贤, 王兆英编. 水分析化学. 北京, 中国建筑工业出版社, 1988: 196 (本文收稿: 1996-11-14)

Heterogeneous Chemical Equilibrium for anaerobic System

Zhang Xu, Wang Baozeng, Zhu Hong

(Construction University of Haerbin)

Abstract: The ionizing equilibrium equations for anaerobic digesting slurry were set up based on the process and factor analysis affecting the acidity-alkalinity in anaerobic system. Discussion on pH changing with organic acid concentration in accordance with the equation expounded the factors that affected the acidity-alkalinity exchanging law and buffer capacity.

Key Word: ionizing equilibrium, Anaerobic digestion, Buffer capacity