

# UASB 反应器酸化后的状态及恢复研究

刘 敏, 任南琪, 王爱杰, 丁 杰, 王相晶

(哈尔滨工业大学 环境生物技术研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘 要:** 进行了三组两相厌氧工艺中产甲烷相(UASB)反应器的酸化试验研究, 考察了酸化后的状态并采取了三种不同的酸化后恢复手段。结果表明, 反应器酸化后表现为 COD 去除率下降、pH 值下降、碱度值下降、产气率减少, 同时 ORP 值上升, 菌群组成也发生明显变化; 在恢复过程中用贮留的产甲烷相出水快速置换反应器中含有高浓度有机酸的污水, 是反应器酸化后的快速恢复手段; 工程运行中 COD 的常规监测有利于防止反应器的酸化; 反应器气体产量可作为工程运行的指示性参数。

**关键词:** 酸化; 恢复; COD 常规监测

**中图分类号:** X703; S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 1166(2003)02 - 0007 - 04

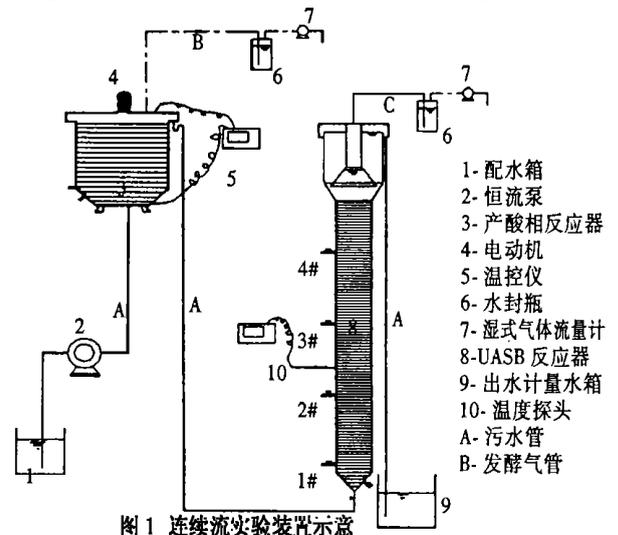
**Acidification State and Recovery Experiment of UASB Reactor / LIU Min, REN Nan-qi, WANG Ai-jie, DING Jie, WANG Xiang-jing / ( Research Center of Environmental Bio-technology, Harbin Inst. of Tech., Harbin 150090, China)**

**Abstract:** Acidification experiments on the UASB reactor were conducted, which studied acidification states and the recoveries. Three kinds of remedy methods were adopted for the recovery. Results indicated that after the reactor acidification happend, it behaved as COD removal ability failure, the pH dropped, alkalinity declined, the gas production rate reduced, ORP raised, and microbial community changed. Displacing the acidified fermenting liquor with stored effluent from methenogenic-phase reactor could solve the problem effectively. Routine measurement of COD could observe the the happening of acidification in time and biogas production rate can be used as indicative parameter in practical.

**Keywords:** acidification; recovery; routine measurement of COD

高浓度有机废水厌氧处理工艺是一种经济高效的水处理技术, 它在废水处理过程中可以同时回收能源, 因此作为可持续发展战略强有力的技术支持在国内外得到了广泛的研究与应用。UASB 反应器就是目前最为广泛研究和应用的厌氧生物处理技术<sup>[1]</sup>。我国从 80 年代初开发和引进 UASB 处理技术后, 在国家“七五”、“八五”和“九五”几个五年计划期间持续攻关, 在高浓度有机废水厌氧处理技术方面进行了大量的开发研究<sup>[2]</sup>。研究中发现厌氧反应器能够承受很高的有机负荷, 但是在一定程度毒性物质的影响或冲击负荷条件下, 反应器会发生出水 COD 浓度增加、pH 值下降, 反应器污泥上浮或是污泥洗出等现象, 这就是常说的厌氧反应器的酸化。长期以来, 厌氧反应器的酸化已成为厌氧生物处理技术推广应用的限制因素之一。尽管目前有许多关于 UASB 工艺运用可行性和处理效率等方面的研究, 也有一些关于反应器酸化问题的报道<sup>[3,4,5,8]</sup>, 但很

少有针对性的专门研究。我们认为发展和应用各种措施防止厌氧反应器酸化的同时, 积极开发一些有效的酸化后恢复措施对于废水厌氧生物处理技术的进一步发展具有重要作用。本文对反应器酸化后的



收稿日期: 2002 - 09 - 03 修回日期: 2003 - 01 - 06

基金项目: 黑龙江省重大科技攻关项目 (GA01C201 - 01), 哈尔滨工业大学校科学研究基金资助项目 (HIT. 2001. 51)

作者简介: 刘 敏(1972 - ), 男, 在读博士生, 主要从事环境生物技术研究。

状态及恢复措施进行了初步的探讨, 以期能为工程运用提供有益的思路。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料和方法

试验装置如图 1 所示, 以高效产酸反应器 (CSTR, 发明专利号 98240801.3) 作为产酸相, 有效容积 9.8 L, 后接有效容积为 62.7 L 的产甲烷反应器 (UASB)。产酸反应器和产甲烷反应器温度分别控制在 37 和 35 , 运行中以人工配制的糖蜜废水 (补充少量的 N, P, 其 COD N P = 1000 5 1) 为底物连续进水, 水量  $Q = 50 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ , 系统负荷的提高通过分步提高进水浓度 (每次浓度提高范围在  $500 \sim 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 来实现, 每次浓度变化后根据检测结果判断反应器已达到稳态再进行下一步变化, 平均维持同一浓度时间在一周左右。

### 1.2 分析方法

COD: 重铬酸钾法; pH 值: pHS-25 型酸度计; 碱度: 中和滴定法 (以  $\text{CaCO}_3$  计); 氧化还原电位: pHS-25 型酸度 + 氧化还原电位测定装置。有机酸组成及含量用气相色谱仪 (GC-422 型) 分析: 取反应器中混合液 5 mL, 加一滴 6 M 盐酸, 高速离心 10 min (离心机为 TGL-16G; 转速为  $11000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 取上清液用甲酸酯化后测试乙醇、乙酸、丙酸、丁酸及戊酸浓度。气相色谱分析条件: 色谱配置  $2\text{m} \times 5\text{mm}$  不锈钢螺旋柱, 内装 2%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  处理过的 QDX-103 担体 (60~80 目), 载气 (氮气) 流量  $37 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 燃气 (氢气) 流量  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 助燃气 (空气) 流量  $360 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 柱温 190 , 汽化室温度 220 , 检测温度 220 。

微生物相观察采用 Olympus 荧光显微镜, 普通光学显微镜 (XS-18)

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 反应器酸化状态研究

为了探讨两相厌氧反应器中产甲烷相酸化后恢复措施, 我们进行了冲击试验研究。试验中进水 COD 浓度从  $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  开始以每周  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  步幅上升。图 2、图 3 中所示分别为整个试验期间的 UASB 反应器进出水浓度变化曲线和相应的 pH 值变化曲线。由图可以看到产甲烷相反应器有三次出水 COD 大幅度上升 (UASB 反应器处理效率低于 50%), 以及相应滞后 1~2 d 的 pH 值下降的反应器酸化阶段 (pH 值低于 5.5), 此时反应器处理能力大大降低, 挥发酸穿透污泥床层从而导致出水 COD 上升, pH 值

下降, 即可开始进行恢复试验。在 UASB 反应器酸化过程中, 出水 pH 值的变化总是滞后于出水 COD 浓度变化, 在工程运行中出水 COD 浓度常规检测可以及时反映系统的运行状态, 是优于 pH 值的工程控制参数。

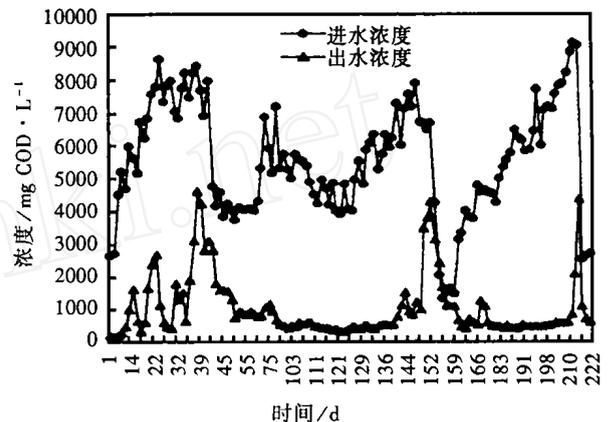


图 2 UASB 反应器进出水浓度变化

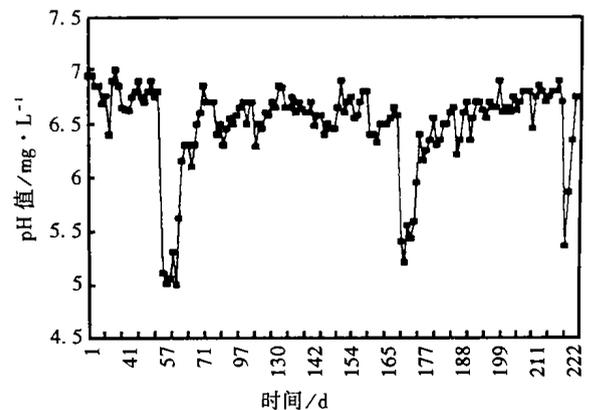


图 3 UASB 反应器出水 pH 值变化

试验过程中, 一旦产甲烷相反应器出现异常情况, 发酵气体产率很快就发生变化, 它能及时反映出 UASB 反应器的运行出现了异常, 在表征反应器异常变化的时间准确性来看, 发酵气体产率 > 出水 COD 浓度 > pH 值。发酵气体产率变化虽然很灵敏, 但却只能表征反应器有异常变化, 而不能确知是何种原因引起的。因此可以把它作为反应器运行的指示性参数, 而不能够把它作为控制参数。

反应器发生酸化后, 我们对碱度 (ALK) 进行了检测, 得到如图 4 结果, 从图中我们可以看出 UASB 反应器被酸化与恢复的过程中其碱度随时间的推移而发生变化。酸化初期总碱度 (ALK<sub>T</sub>) 相对稳定, 但碳酸盐碱度 (ALK<sub>C</sub>) 明显下降, 与总碱度之间的差值增大, 这是因为在中性环境中系统以碳酸氢盐碱度为主, 酸化期间微生物的生化作用受到强烈抑制, 挥发酸大量积累, 游离挥发酸释放的氢离子与  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{OH}^-$  结合, 碳酸盐碱度转化为其他弱酸碱

系统形成的碱度,因此碳酸盐碱度与总碱度之间的差值更大,随着时间的推移,总碱度也开始有明显下降,反应器完全酸化;在恢复初期,总碱度和碳酸盐碱度都大幅度下降,这是因为产甲烷菌逐渐恢复活性,在降解利用挥发酸的同时消耗的碱度比生成的碱度量小。随着反应器中积累的挥发酸逐渐减少,碱度的利用量也相对减少,碱度(包括总碱度和碳酸

盐碱度)趋于稳定并开始升高。当总碱度和碳酸盐碱度差值趋于稳定时,恢复期结束,反应器可以开始正常运行。另外,由碱度曲线我们可以看出,采用换水的方法进行恢复时,相当于在反应器中投入了大量的碱度,因此在相对较短的时间内碱度上升到了系统正常运行状态的碱度值(ALKi 在  $1\ 200\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$  左右,ALKc 比 ALKi 小 100 左右)。

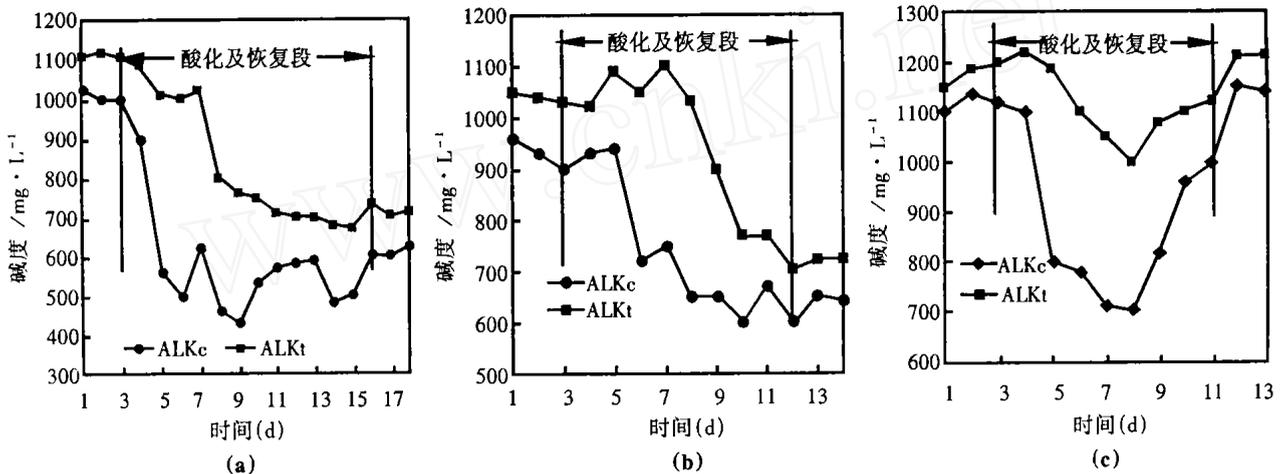


图4 三次酸化及恢复期的碱度变化

(a)第一次酸化 (b)第二次酸化 (c)第三次酸化

在第三次酸化时,我们对酸化后的 UASB 反应器不同高度的 pH 值、氧化还原电位(ORP)与正常运行时进行了比较,其结果分别如图 5 和图 6 所示。由图 7 我们可以看出,酸化后的 pH 值远远低于正常运行的 pH 值,而且也低于产甲烷细菌正常运行所需的 pH 值生态幅(6.0~8.2)<sup>[6]</sup>。由此可知 pH 值的降低既是酸化的结果,反过来它又促使反应器状态的进一步恶化。从图 8 我们可以看出,正常运行时,反应器中的 ORP 值较低,酸化后 ORP 值有较大上升,也就是说反应器中厌氧的程度发生了变化,已经不能够保证产甲烷细菌正常生存所需的厌氧状态(-300~-500 mV)<sup>[7]</sup>,产甲烷菌的活性受到抑制。

试验过程中对出水挥发酸进行了检测,发现正常运行中挥发酸以乙酸为主,同时有少量丙酸,乙醇、丁酸和戊酸几乎不出现;当反应器开始酸化,出水中丙酸含量首先上升,随后乙酸也随之上升,当出水 pH 值降至 6.0 以下时,丁酸和戊酸也开始出现,此时反应器的酸化已十分严重,发酵气产量大幅度下降最后停止产气。

在反应器酸化过程中,微生物的生态分布也发生明显的变化,污泥颜色从正常的黑色变为浅黄色,镜检发现污泥中发酵细菌数量明显上升,产氢产乙酸菌和产甲烷菌数量下降,酸化程度越深,这种变化

越明显,这与竺建荣的研究结果相似<sup>[8]</sup>。

## 2.2 酸化后的恢复措施研究

在恢复实验过程中,我们尝试了三种不同的方法。从前面的酸化后状态研究中可以看到,反应器酸化就是有机酸的积累超过了反应器的缓冲能力,作为缓冲能力的尺度,系统的恢复也就要求碱度在一定范围内得以恢复,因此在恢复试验中第一次和第二次都在进水中补充了一定量的碳酸盐碱度。

反应器第一次酸化后,采用间歇稀释进水(将产酸相出水稀释一倍,每天进水 1~2 h),在进水(产酸相出水)中加入一定量的小苏打,将 pH 值调至 7.0 左右进入产甲烷相(UASB 反应器)进行恢复,恢复期历时 13 天,UASB 反应器出水 pH 值从最初被酸化时的 5.1 回升到 6.5,气体产量明显上升,此时 UASB 反应器出水中挥发酸含量恢复到反应器正常运行水平(挥发酸总量低于  $50\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$ )。

第二次酸化后,采用降低进水浓度(系统进水浓度小于  $2000\ \text{mgCOD}\ \text{L}^{-1}$ ),同时在产酸相出水中加入一定量的小苏打,将 pH 值从 4.5 调至 7.0 左右再连续进入产甲烷相(UASB 反应器),恢复期历时 9 天,UASB 反应器出水 pH 值从最初被酸化时的 5.4 回升到 6.55,发酵气体产量明显上升,此时 UASB 反应器出水中挥发酸含量恢复到反应器正常运行水平。

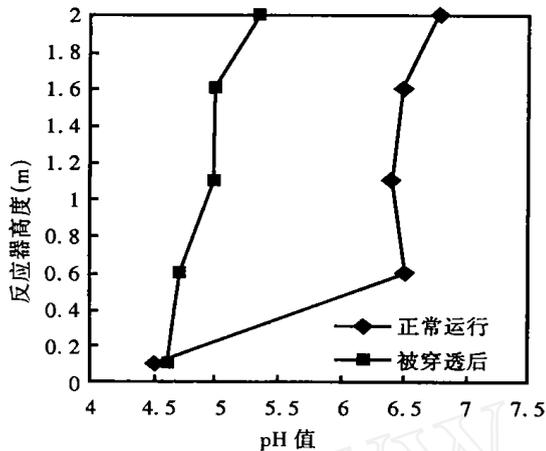


图5 酸化期间与正常运行时的 pH 值比较

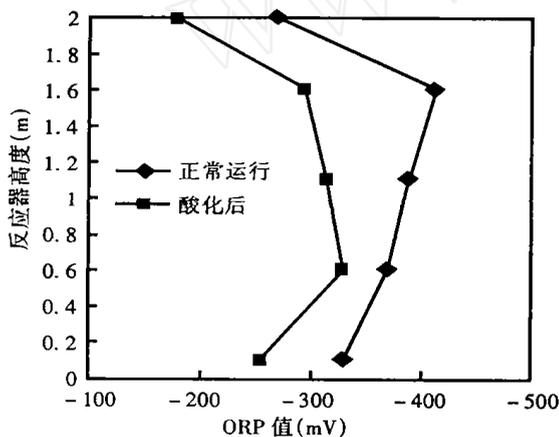


图6 酸化后与正常运行时的 ORP 值比较

第三次发生酸化后,此次我们采用换水的办法,即用贮留的产甲烷相出水置换反应器中含有高浓度有机酸的污水,然后将产酸相出水稀释4倍(不加小苏打)以正常进水流量直接进入产甲烷相。换水之前先停止进水2h,然后从3#取样口将反应器上部污水全部放出,然后注满贮留的产甲烷相出水,换水量为总容积的67%,之后连续进水。恢复期历时8天,UASB反应器出水pH值从最初被酸化时的5.35回升到6.58,气体产量上升,将产生的甲烷折算为COD可得COD回收率已达到95%以上,此时出水中挥发酸含量恢复到反应器正常运行水平。

另外,从图4可以看出,三种恢复方法中前两种尽管加了小苏打以提高碱度,但恢复过程结束时碳酸盐碱度和总碱度都比酸化前要低,而第三种方法没有加小苏打,恢复结束时碱度却得到了很好的恢复,这是因为反应器正常出水中有较高的碱度,在换水的同时相当于加入了大量的碱。在工程运行中采用这种办法既不需要额外的投资(加碱的费用),也没有加碱过量的顾虑,而碱度也得到了较好的恢复,因此这是一种较好的恢复办法。

比较上述三种恢复方法可以确定,第三种恢复方法应是比较可行的产甲烷相酸化后恢复手段。

在以前的研究中,研究者<sup>[8]</sup>认为酸化后反应器恢复正常运行的方法,一是重新接种污泥进行启动,或是排放部分酸化污泥,加入部分接种污泥以促进恢复过程,对于实际工程,这两种方法无疑是可行的,但耗资较大,而采用换水的办法将是经济可行的工程运行方案。

### 3 结论

(1)用贮留的产甲烷相出水快速置换酸化后反应器中含有高浓度有机酸的污水,是产甲烷反应器酸化后快速恢复手段。

(2)在冲击负荷影响下反应器酸化之前1~2d,出水COD浓度明显高于正常运行,工程运行中COD的常规监测有利于对反应器的运行状态进行预测,有利于防止UASB反应器发生酸化。而发酵气体产率与反应器运行状态具有很好的时间相关性,可作为工程运行的指示性参数。

(3)反应器酸化状态主要表现为COD浓度增加、挥发酸种类及含量增加、ORP值有较大上升、碳酸盐碱度与总碱度之间差值比正常情况明显增加、pH值下降,同时气体产率明显下降;另外反应器中发酵细菌数量明显上升,产氢产乙酸菌和产甲烷菌数量下降。

### 参考文献:

- [1] R E Speece. 工业废水的厌氧生物技术(李亚新译)[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2001.
- [2] 王凯军,左剑恶,甘海南,贾立敏,等. UASB工艺的理论与实践[M]. 北京:中国环境科学出版社,2000. 18~21.
- [3] R Blaszczyk, D Gardner, N Kósaric. Response and Recovery of Anaerobic Granules From Shock Loading[J]. *Wat Res*, 1994, 28: 675~680.
- [4] Raghuda Lepisto, Jukka Rintala. Extreme Thermophilic (70 °C), VFA-fed UASB Reactor: Performance, Temperature Response, Load Potential and Comparison with 35 and 55 °C UASB Reactors[J]. *Wat. Res.* 1999, 33: 3162-3170.
- [5] Herbert H P Fang, Yu You Li, Ho Kwong Chui. UASB Treatment of Wastewater with Concentrated Wixed VFA[J]. *Journal of Environmental Engineering*. 1995, 121 (2): 153-160.
- [6] 赵一章. 产甲烷菌及其研究方法[M]. 成都:成都科技大学出版社,1997.
- [7] 中国科学院成都生物研究所《沼气发酵常规分析》编写组. 沼气发酵常规分析[M]. 北京:科学技术出版社,1984.
- [8] 竺建荣. 二相升流式厌氧污泥床工艺微生物学特性的研究[D]. 北京:清华大学,1990.