

有毒物冲击负荷对厌氧折流板反应器的影响

戴友芝¹,施汉昌²,钱易² (1.湘潭大学环境工程系,湖南 湘潭 411105; 2.清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要: 在 16.2L 厌氧折流板反应器(ABR)中,以五氯酚钠配水进行了毒物冲击负荷试验.当进水 COD 为 1100~1200mg/L,HRT 为 24h 时,连续两天投加五氯酚钠 17.72、17.48mg/L,再以 1~2mg/L 连续进水.结果表明,ABR 具有较强的抗毒物冲击能力,反应器后段 COD 去除率在第 6d 可基本恢复到冲击前水平,整个系统活性恢复约需 4 周.冲击负荷后系统微生物依次经历明显被抑制的阶段及其代谢活性恢复的阶段.用 COD 去除率比值和 COD_{vfa} 与 COD_{fil} 值可以表征系统恢复的历程.

关键词: 厌氧折流板反应器; 厌氧消化; 五氯酚钠; 毒物冲击负荷

中图分类号: X5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2000)01-0040-05

The effect of toxic organic compound shock load on anaerobic baffled reactor: DAI You-zhi¹, SHI Han-chang², QIAN Yi² (1.Department of Environmental Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*. 2000,20(1): 40~44

Abstract: A 16.2L anaerobic baffled reactor (ABR) with five compartments, was used to examine the effect of toxic organic compound shock load, the shock load was formed by a feed containing pentachlorophenol sodium (PCP-Na) 17.72, 17.48 mg/L in the first two days then back to 1~2 mg/L in the other days. The reactor was operated at $35 \pm 1^\circ\text{C}$, 24h HRT for 1 month. The 1100~1200mgCOD/L of influent synthesized by glucose, urea and KH_2PO_4 was continuously feed. It was found that the compartmentalized ABR could bear the toxic shock load. The PCP-Na and COD of the effluent returned to normal in 1 week after the shock. The recovery of the whole system activity required about 4 week. The concentration change of PCP-Na in effluent follows first orders reaction with respect to recovery time. The microbes underwent, in turn, an activity-inhibited period and activity recuperated period after the shock load. The activity of acid formation bacteria recovered more quickly than methanogenic bacteria. The microbial activity in the back section recovered more quickly than in the front section of the reactor.

Key words: anaerobic baffled reactor; anaerobic digestion; pentachlorophenol sodium; toxic shock load

厌氧折流板反应器(ABR)是 McCarty 和 Bachmann 等人于 1982 年提出的一种新型高效厌氧反应器^[1]. ABR 中有纵向隔板将反应器分隔成多格,使其形成多组升流式和降流式相间的厌氧污泥床反应器(图 1).文献[2~5]对它的工艺特性和有机冲击负荷(葡萄糖基质)的研究表明,ABR 在单格反应室内,水力特性接近于完全混合式,而在整体流程中则近似于推流式;ABR 对无毒有机物冲击负荷表现出良好的稳定性能.而有毒有机物冲击负荷对 ABR 的影响目前尚未见报道.本文在 ABR 反应器中,进行了 2 次五氯酚钠(五氯酚钠属剧毒、难降解有机物)冲击

负荷试验,在此基础上着重考察了第 2 次冲击负荷对反应器各格的影响.

1 试验装置与工艺流程

试验用厌氧折流板反应器由有机玻璃制成,长、宽、高分别为 418、160、410mm,有效容积 16.2L. ABR 分为 5 格反应室,每室由一个升流室和一个降流室组成,另加沉淀室,每格顶部设有取样口.整个反应器安置在恒温水槽内,其温

收稿日期: 1999-05-19

基金项目: 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金资助

度通过 WMZK-01 型温度控制仪控制在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 。其试验工艺流程如图 1 所示。

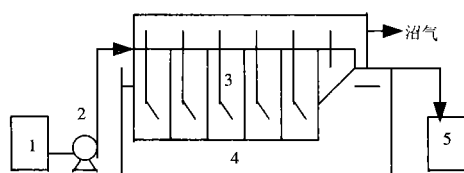


图 1 ABR 试验流程

Fig.1 ABR configuration and flow scheme

1.进水箱 2.蠕动泵 3.ABR 4.恒温水槽 5.出水箱

2 试验方法

试验用水为人工配水,以葡萄糖为碳源,尿素和磷酸二氢钾分别为氮源和磷源(比例为 $\text{COD:N:P}=200:5:1$),投加定量五氯酚钠(PCP-Na)。

2.1 接种污泥

反应器接种污泥取自北京有机化工厂深井曝气回流污泥(约 2/5)、北京焦化厂 AO 工艺回流污泥(约 2/5)和北京啤酒厂 UASB 装置中的厌氧污泥(约 1/5)。沉淀 1d,倒去上清液,混合后放入反应器,污泥浓度约 11gVSS/L 。经 40d 培养,污泥产甲烷活性较好,COD 去除率稳定在 90%以上。

2.2 试验方法

在 ABR 系统进行第 2 次冲击负荷试验。进水以葡萄糖为基质、COD 基本稳定在 $1100\sim 1200\text{mg/L}$,HRT 约为 1d,连续两天进水 PCP-Na 冲击负荷浓度为 17.72 、 17.48mg/L ,而后以 $1\sim 2\text{mg/L}$ 连续进水,进行自然恢复。试验考察了 ABR 各格反应室上清液 COD、PCP-Na、挥发性脂肪酸(VFA)、碱度的变化以及各格活性污泥性能及其对 PCP-Na 的吸附情况。

2.3 分析项目及方法

COD 采用标准重铬酸钾测定法,SS 和 VSS 采用重量法,PCP-Na 浓度用美国产 HP1050 液相色谱仪,Supelco ODS 反相柱 LC18 测定^[6],挥发酸采用气相色谱仪测定^[7],碱度采用化学滴定法^[7],厌氧污泥活性采用史氏发酵管测定^[8]。

3 试验结果与讨论

3.1 各格上清液 COD 的变化

冲击后各格上清液 COD 变化见图 2。从图 2 可以看出,冲击后的第 4~7d(以开始投加 PCP-Na 冲击负荷为第 1d,以投加 PCP-Na 冲击负荷之前为第 0d,以下同),各格 COD 均达较高值,相应此时段出水 COD 达较高值。第 7d 后,各格 COD 开始逐渐降低,但降低到冲击前的平衡值所需时间不一致:在第 19d,第 1 格 COD 浓度仍为其冲击前平衡值的 2.46 倍,第 2 格 COD 浓度为其冲击前平衡值的 2.66 倍,第 3、4、5 格基本达其平衡值。冲击后各格上清液 COD 去除率与冲击前 COD 去除率的比值(称为去除率比)见表 1。

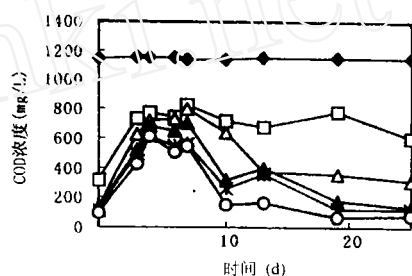


图 2 各格上清液 COD 的变化

Fig. 2 COD variation in each compartment supernatant

◆ 进水 COD □ 第 1 格 ▲ 第 2 格
▼ 第 3 格 * 第 4 格 ○ 第 5 格

表 1 各格上清液 COD 去除率比

Table 1 COD removal ratio in each compartment supernatant

格数	天 数(d)							
	3	4	6	7	10	13	19	25
1	0.51	0.45	0.48	0.38	0.52	0.57	0.45	0.65
2	0.24	0.13	0.06	0.05	0.20	0.80	0.94	0.85
3	—	0.62	1.27	1.45	6.07	—	5.75	6.62
4	0.55	0.79	1.21	1.64	1.26	0.88	2.36	—
5	2.02	—	1.51	—	6.86	8.78	6.91	5.94

表 1 中数据更能表征有毒物冲击对各格的影响。冲击后第 3、4、5 格的 COD 去除率在第 6d 开始恢复,且比冲击前有所提高,一方面表明有毒物冲击对第 3、4、5 格生物活性危害甚小,另一方面由于 1、2 格去除率降低,使 3~5 格有机

负荷相应加大,相应 COD 去除率有所增大.但由于第 1、2 格去除率低,因此其 COD 值仍达不到冲击前的平衡值.第 2 格 COD 去除率在第 13d 恢复到冲击前的 80%以上,第 1 格在第 25d 才恢复到冲击前的 65%左右,表明有毒物冲击对第 1、2 格影响较大.由于后面格的去除效率对前面格有补偿作用,因而能较快地恢复出水水质.

另外,各格上清液 COD 浓度按格顺序依次递减,表明 ABR 流态接近于推流式.

3.2 各格上清液 PCP-Na 变化

冲击后各格上清液 PCP-Na 浓度的变化见图 3,最高浓度约出现在第 3d,第 1~5 格浓度依次为 14.2、7.75、5.26、4.35、3.44mg/L;冲击后的第 4d 各格上清液 PCP-Na 浓度仍为 2.44~3.19mg/L,因而使出水连续 2d 超过稳态进水浓度;随后各格 PCP-Na 浓度迅速降低,第 4、5 格在第 6d 已降为 1.18、0.74mg/L;第 7d 仅第 1、2 格大于 1mg/L;第 10d 各格均低于 1mg/L,第 5 格上清液未检出;第 19d 仅第 1 格 PCP-Na 为 0.5mg/L,其余各格均未检出.由图 3 可知,冲击负荷后各格上清液 PCP-Na 浓度 $S(\text{mg/L})$ 与恢复时间 $t(\text{d})$ 的关系可用指数函数来拟合(适用于第 3d 以后),拟合方程列于表 2.由表 2 可知,在恢复过程,各格 PCP-Na 的厌氧生物降解动力学基本符合一级反应关系,第 1 格相关性较差是因为在冲击过程中,第 1 格污泥活性受影响较大.

表 2 各格上清液 PCP-Na 浓度与恢复时间的关系
Table 2 The relation of PCP-Na concentration in each compartment supernatant with recovery time

格数	拟合方程	相关系数
1	$S=5.5616e^{-0.1272t}$	$R=0.83$
2	$S=13.305e^{-0.3021t}$	$R=0.98$
3	$S=11.237e^{-0.3198t}$	$R=0.98$
4	$S=7.1886e^{-0.2878t}$	$R=0.93$
5	$S=18.795e^{-0.5301t}$	$R=0.98$

3.3 各格上清液挥发酸变化

在厌氧生物处理过程中,对于葡萄糖一类易水解物质的降解,主要依靠产酸菌和产甲烷菌两

大类微生物联合作用完成.VFA 是其重要中间产物,其含量能较好地反映厌氧微生物的活性.若 VFA 浓度高,表明产酸菌较活跃;若 VFA 浓度低,表明产酸菌不活跃,或产酸菌与产甲烷菌达到平衡,产生的挥发酸能较完全地被产甲烷菌利用.有毒物冲击后定期测定反应器各格上清液 VFA 的浓度及组成,乙酸占挥发酸总量的 90%以上.图 4 为各格上清液乙酸的变化情况.将 VFA 浓度换算为 mgCOD/L ,以符号 COD_{vfa} 表示,实测结果(测定方法同 COD_{filt})为每毫克乙酸相当于 0.875mg COD、每毫克丙酸相当于 1.272 mg COD、每毫克丁酸相当于 1.563mgCOD,换算结果列于表 3.表 3 中 COD_{filt} 表示上清液经过滤后测得的溶解性 COD.将 COD_{vfa} 与 COD_{filt} 进行比较,当 $\text{COD}_{\text{vfa}} \approx \text{COD}_{\text{filt}}$ 时,若 COD_{filt} (COD_{vfa}) 值低,表明产酸菌与产甲烷菌基本平衡,活性均较好;若 COD_{filt} (COD_{vfa}) 值高,表明系统产酸菌较活跃,而产酸菌与产甲烷菌失去平衡;当 COD_{filt} 远大于 COD_{vfa} ,表明产酸菌与产甲烷菌活性均较差,首先是产酸菌活性差,使系统对有机物降解差;当 COD_{vfa} 大于 COD_{filt} ,可视为分析误差.

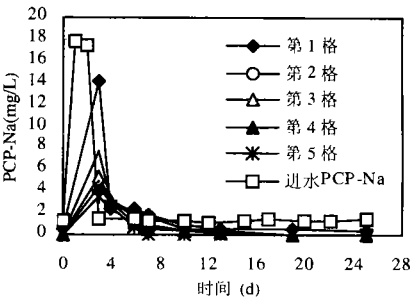


图 3 各格上清液 PCP-Na 浓度变化
Fig. 3 Variation concentration of PCP-Na in each compartment supernatant

由图 4 和表 3 可知,冲击后的第 2d、3d 各格均出现 COD_{filt} 远大于 COD_{vfa} ,表明在此时段整个系统产酸菌与产甲烷菌活性均较差,受毒物抑制明显;冲击后的第 6d 测定结果表明,第 1、2 格产酸菌与产甲烷菌活性仍较差,第 3、4、5 格产酸菌已恢复,而产甲烷菌未能恢复;第 9d 第 1、

2 格产酸菌已恢复,产甲烷菌未能恢复,第 3、4、5 格产酸菌与产甲烷菌活性均达到恢复;第 19d 第 3、4、5 格 COD_{filt} 依次降为 182.2、124.4、73.3mg/L,表明产酸菌与产甲烷菌已达平衡,第 2 格 $COD_{filt}(COD_{vfa})$ 有所降低,产甲烷菌开始恢复;第 25d COD_{vfa} 与 COD_{filt} 数据表明,第 1 格产甲烷菌开始恢复,第 2 格产酸菌与产甲烷菌已达平衡,微生物活性基本恢复,第 3、4、5 格微生物活性稳定正常。

试验结果表明,有毒物冲击过后,系统依次经历了产酸菌与产甲烷菌明显被抑制阶段及其代谢活性恢复阶段.在恢复过程中,由于反应器各格受冲击影响程度不同,故微生物恢复的进程不一,后段比前段先恢复,产酸菌比产甲烷菌先

恢复,最后整个系统产酸菌与产甲烷菌趋于平衡。

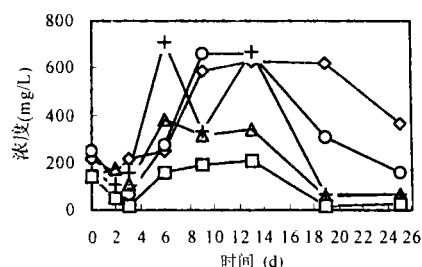


图4 各格上清液乙酸的变化

Fig. 4 Acetic acid variation in each compartment supernatant

—◆— 第1格 —○— 第2格 —+— 第3格
—△— 第4格 —■— 第5格

表3 各格上清液 COD_{vfa} 与 COD_{filt} 比较

Table 3 The comparison of COD_{vfa} with COD_{filt} in each compartment supernatant

天数	1*		2*		3*		4*		5*	
	COD_{vfa}	COD_{filt}	COD_{vfa}	COD_{filt}	COD_{vfa}	COD_{filt}	COD_{vfa}	COD_{filt}	COD_{vfa}	COD_{filt}
冲击前	234.9	317.8	124.1	131.5	107.4	104.3	121.3	120.5	111.3	98.1
2	142.1	728.6	135.9	625.5	116.7	522.3	151.2	483.6	49.8	425.6
3	221.5	780.7	74.0	719.2	157.2	681.8	104.8	609.6	21.2	609.6
6	224.8	835.1	241.4	808.5	674.9	710.1	412.4	553.2	—	545.2
9	682.9	723.4	635.8	638.3	311.8	313.8	280.1	260.6	171.3	154.3
12	662.9	684.2	632.4	363.1	632.3	400.0	340.9	352.6	152.8	168.4
19	690.1	782.6	368.5	351.1	148.3	182.2	103.3	124.4	22.3	73.3
25	569.2	616.6	295.3	308.3	111.8	158.3	82.5	137.5	29.9	83.3

注: * ABR 的格数

3.4 各格污泥对 PCP-Na 的吸附

为了解冲击后各格污泥对 PCP-Na 的吸附和降解,以甲醇为解吸剂(萃取剂)解吸各格污泥中的 PCP-Na.取各格污泥先经 3000r/min 离心 35min,而后倒去上清液、称重.之后以每克湿污泥加入 2mL 甲醇,充分搅拌后再经 3000r/min 离心 35min,上清液以 0.45 μ m 滤膜过滤,最后,用 HP1050 液相色谱仪测定滤液 PCP-Na 浓度,结果见图 5.图 5 表明,在 ABR 中,活性污泥对 PCP-Na 有较强的吸附能力,分析 PCP-Na 的去除历程是先经污泥吸附而后进行生物降解.由于纵向隔板将反应器的各格分隔开,污泥对 PCP-Na 的吸附主要在反应器的第 1、2 格,第 3、4、5 格污

泥承受的有毒物浓度较小,这是反应器后段处理效果恢复较快的主要原因。

3.5 各格活性污泥性能

在冲击负荷前和冲击负荷后的第 5、15、26d 分别测定了反应器各格污泥的产甲烷活性(以 mLCH₄/gVSS·d 计).4 次测定结果表明,有毒物冲击主要对第 1、2 格污泥活性影响较大,对后续各格污泥活性影响甚小.试验发现,冲击时第 1 格污泥中有很多乳白色凝胶状物,有的聚成一团,这可能是有毒物引起细胞组织的损伤物与胞外聚合物,约 15d 后开始逐渐减少,成分分散,系统恢复正常后,该白色凝胶状物基本消失。

在恢复期,后 3 格的污泥活性比未受冲击

时稍有增大,这可能是由于第 1、2 格受冲击后基质降解量减少,而使后面 3 格有机负荷相应增大所致。

冲击后第 1 格活性污泥量减少 30%左右,减少原因可能是第 1 格污泥吸附的有毒物较多,由此改变污泥性质,使部分污泥上浮。同时,由于有毒物存在,第 1 格污泥衰减死亡率比增殖产率高,建议实际运行中可从后续格或沉淀格回流部分污泥以补充第 1 格污泥量和活性,加速恢复进程。

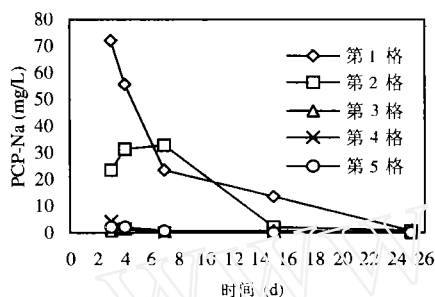


图5 各格污泥解吸剂中的 PCP-Na 浓度

Fig.5 PCP-Na concentration in extraction phase of sludge in each compartment sludge

随着恢复运行时间的延长(约 45d)反应器内形成了较整齐的颗粒污泥层,颜色为黑色,污泥颗粒粒度从第 1~5 格逐级减小,与基质浓度的递减相一致。采用日立 S-570 扫描电镜观察发现,第 1 格污泥颗粒轮廓分明,大都近似椭圆形,粒径在 0.5~1.0mm。颗粒污泥表面以丝状菌、球菌为主,杂以短杆菌、链球菌,颗粒污泥内部主要是竹节杆状菌。第 5 格颗粒污泥粒径在 0.03~0.3mm,形状不规整,且有部分絮状污泥,以竹节杆状菌为主。

4 结论

4.1 ABR 具有较强的抗毒物冲击能力。当 PCP-Na 冲击浓度约 17.5mg/L, HRT 为 1d 时,反应器后段 COD 去除率在第 6d 可基本恢复到冲击前水平,整个系统活性恢复约需 4 周。冲击负荷后各格上清液 PCP-Na 浓度变化与恢复时间的关系基本符合一级反应关系。各格上清液

COD 的去除率比值表征在恢复期,第 3、4、5 格的去除效率对 1、2 格有补偿作用,可保证出水水质。

4.2 ABR 系统经 PCP-Na 冲击负荷后,微生物依次经历明显被抑制的阶段及其代谢活性恢复的阶段。反应器后段微生物活性比前段先恢复,产酸菌比产甲烷菌先恢复,最后达到整个系统产酸菌与产甲烷菌的平衡。

4.3 用 COD 去除率比值和 COD_{vfa} 与 COD_{fil} 值可以表征系统恢复的历程。

4.4 PCP-Na 的去除历程是先经污泥吸附而后进行生物降解,厌氧污泥对五氯酚具有较强的吸附能力。由于纵向隔板将反应器的各格分隔开,冲击负荷主要影响反应器的前段,而对后段危害甚小。

参考文献:

- [1] Bachmann A, Beard V L, McCarty P L. Comparison of fixed-film reactors with a modified sludge blanket reactor [A]. In fixed-film biological processes for wastewater treatment [C]. Noyes Data Corp., NJ, 1983.
- [2] Grobicki A, Stuckey D C. Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor [J]. Wat. Res., 1992, 26(3): 371-378.
- [3] Nachaiyasit S, Stuckey D C. The effect of shock loads on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR). 1. step changes in feed concentration at constant retention time [J]. Wat. Res., 1997, 31(11): 2737-2746.
- [4] Nachaiyasit S, Stuckey D C. The effect of shock loads on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR). 2. step changes in feed concentration at constant retention time [J]. Wat. Res., 1997, 31 (11): 2747-2754.
- [5] 郭 静,李清雪,马华年等. ABR 反应器的性能及水力特性研究 [J]. 中国给水排水, 1997, 13(4): 17-19.
- [6] 张文悦,陈宜宜. 高效液相色谱法测定厌氧废水处理液中的氯酚的含量 [J]. 环境污染与防治, 1994, 16(6): 33-35.
- [7] 中国科学院成都生物研究所. 沼气发酵常规分析 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1984. 43-48.
- [8] 俞毓馨, 吴国庆, 孟宪庭. 环境工程微生物检验手册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 182-186.

作者简介: 戴友芝(1956-), 女, 湖南湘潭人, 湘潭大学环境工程系副教授, 主要从事水处理教学与科研等方面的工作。发表论文 20 余篇。