

有机物厌氧生物降解性研究^{*}

吴行知 师绍琪 蒋展鹏 杨宏伟 管运涛

提要 有机物生物降解性研究是生物处理技术的一个重要方面。在 ISO11734 方法的基础上建立以产气量和 COD 值变化来测试有机物厌氧生物降解性。反应液体积 600mL, 受试物浓度 100 mg/L TOC, 接种污泥浓度 5gVSS/L, 反应温度 35℃, 反应时间 30d。通过对累积净产气曲线和净 COD 值曲线的分析, 建立综合评价模型 ABI(厌氧生物降解指数), 对研究的 45 种有机物厌氧生物降解性进行定性、定量评价, 并进行分类: 当 $ABI \geq 3$, 易厌氧降解; $1 < ABI < 3$, 可厌氧降解; $ABI < 1$, 难厌氧降解。

关键词 厌氧生物降解性 产气指数 GPI COD 去除指数 CRI 综合指数 ABI

有机物生物降解性研究是有机污染治理的一个重要方面, 它是生物处理过程工艺设计的理论依据, 并有助于深入认识其在环境中的迁移转化规律, 为生产使用及向环境中排放的立法提供依据^[1]。迄今为止, 研究较多的是有机物的好氧生物降解性, 而对厌氧研究不多, 所建立的测试方法较少, 测试结果可比性差^[2], 有时甚至出现相反的结果, 严重影响了厌氧生物处理技术的发展与应用。

有机物厌氧生物降解性是指有机物在厌氧条件下被微生物利用, 在一定时间内完全降解为 CH_4 和 CO_2 的程度。底物浓度的降低、产气量的增加、微生物量的增长等都是有机物被降解的表现, 所以可通过测定这三方面参数的变化来评价其厌氧生物降解性。降解速度越快、降解程度越完全, 表明该有机物厌氧生物降解性越好。

本文通过测定 45 种有机物厌氧降解过程中化学需氧量(COD)值和产气量的变化, 建立数学评价模型、确立评价标准, 并对 45 种有机物的厌氧生物降解性进行分类研究。

1 试验

1.1 试验装置

本研究采用静置烧瓶试验。试验装置如图 1 和图 2 所示。为了不影响气体的收集, 试验采用两套平行装置, 一套为产气量参数测定, 另一套为 COD

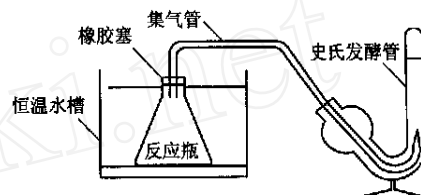


图1 试验装置1(测产气量)

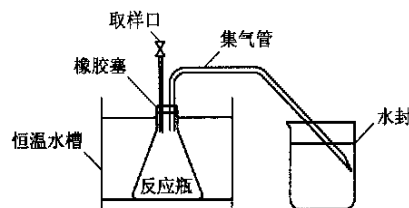


图2 试验装置2(测COD)

值测定。反应瓶体积为 650mL, 内装 600mL 反应液, 用氮气吹除反应瓶内液上空间的空气, 迅速按图 1、图 2 装配好。反应瓶置于恒温水槽中, 温度保持在 $35 \pm 1^\circ C$; 气体产量以排水法收集, 史氏发酵管中装饱和食盐水; COD 值测定采用重铬酸钾法。两组试验保持反应条件一致。

1.2 无机介质溶液

在生物反应瓶中加入无机营养盐和微量元素, 其成份和浓度如表 1 所示^[3~4]:

1.3 接种生物

采用北京啤酒厂污水处理站 UASB 反应器厌氧颗粒污泥作为接种物。

1.4 试验条件

试验中反应瓶分为内源反应瓶(只加接种物, 不

^{*} 国家自然科学基金资助项目(59778018)及清华大学科学研究基金资助项目(96-03)。

表 1 无机盐和微量元素成份和浓度

无机营养盐	浓度/ g/L	微量元素	浓度/ mg/L
KH ₂ PO ₄	0.27	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.5
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	1.12	H ₃ BO ₃	0.05
NH ₄ Cl	0.53	ZnCl ₂	0.05
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.075	CuCl ₂	0.03
MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.10	NaMnO ₄ · 2H ₂ O	0.01
FeCl ₂ · 4H ₂ O	0.02	CoCl ₂ · 6H ₂ O	1.0
Na ₂ S · 9H ₂ O	0.10	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.1

加受试物)和生化反应瓶(加入接种物和受试物)。受试物用电子天平精确称量(固体)或用微量取样器(100 μ L)精确取样(液体)。固体用无机介质溶液溶解,以溶液或乳状液加入;液体直接加入。受试物浓度统一采用总有机碳(TOC)100mg/L。接种物浓度为5gVSS/L^[3~4]。最后用无机介质溶液定容至600mL。反应初始时用1mol/L的NaOH和HCl调节反应液pH值为7.0 \pm 0.2;每天用磁力搅拌器搅拌两次,定期记录产气量与测定反应液COD值。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

研究共对45种有机物进行厌氧降解性试验,每组测定时间为30d,测定参数为产气量和COD值,结果以受试物累积净产气量(生化反应累积产气量减去内源累积产气量)及净COD值(生化反应液COD值减去内源反应液COD值)表示,并以时间为横坐标,累积净产气量、净COD值为纵坐标,作图得有机物厌氧降解曲线。本文仅列出部分有代表性的降解曲线。见图3~6(详见文献[5])。

2.2 讨论

2.2.1 有机物厌氧生物降解性定性评价和分类

根据试验结果可定性地将有机物厌氧生物降解性分为以下几类:易生物降解、无生物毒性,表现为产气量迅速上升,COD值迅速降低,反应程度深,降解率高,属于这类化合物的有正丁酸、正丙酸、乙酸钠、丁醛、正丁醇、正丙醇、乙醇、异丁醇、乙二醇、丙三醇、乙酸乙酯、琥珀酸钠、二甲胺、三甲胺等,该类有机物降解反应为近似一级反应;生物无毒性,但降解缓慢,表现为产气量上升和COD降低曲线平缓,这类化合物包括三正辛胺、吡啶、丁酮等,降解该类化合物的酶系不发达,生物降解阻力较大;降解

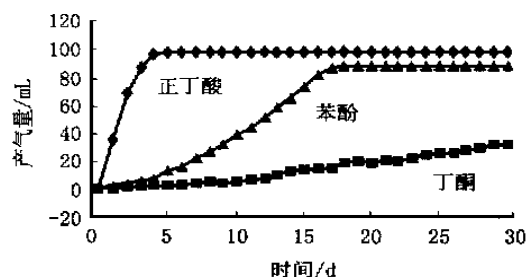


图3 正丁酸、丁酮、苯酚累积净产气曲线

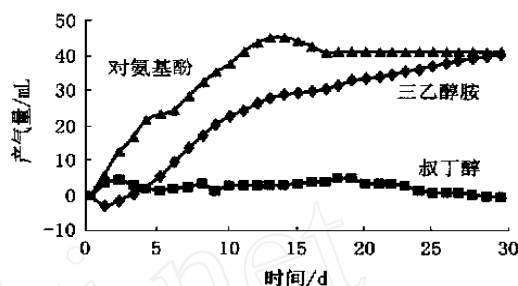


图4 三乙醇胺、叔丁醇、对氨基酚累积净产气曲线

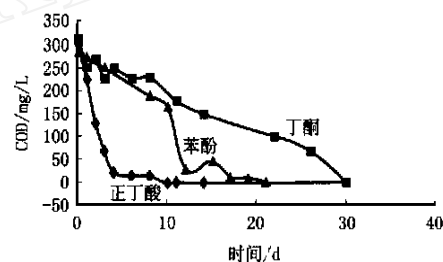


图5 正丁酸、丁酮、苯酚净COD值曲线

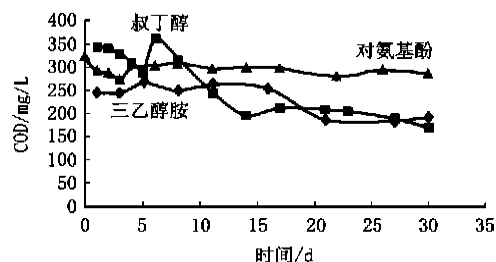


图6 三乙醇胺、叔丁醇、对氨基酚净COD值曲线

初期有生物毒性,经驯化后能降解,表现在降解曲线上为初期有迟滞期,随后迅速降解,产气量迅增,COD值降低,该类有机物有苯酚、异丙醇、邻苯二酚等,降解该类有机物的酶自然界中较少但易通过驯化诱导而产生,降解的阻力小;降解初期有毒性,驯化后能降解,但速率慢,降解曲线经迟滞期后上升缓慢,该类化合物有三乙醇胺、氯代丁烷、邻硝基苯胺、对硝基酚、甲苯、二甲苯、联苯等,该类化合物的

生物降解阻力大; 生物毒性大、难降解,甚至抑制污泥的内源呼吸,表现在几乎不产气,有的比内源的产气量还小,COD 不降低,叔丁醇、溴代丁烷、苯、对氨基苯磺酸、对氯苯酚、对溴苯酚、对硝基苯胺、间苯二胺等均属此类; 初期可降解,一段时间后不降解,如对氨基酚、邻硝基酚、邻甲酚、对甲苯磺酸、乙二胺、二乙三胺等,降解过程中产生了稳定的中间产物,或中间产物有毒性,如胺类化合物不断脱胺而使 pH 值上升,偏离了产甲烷菌的要求,产生了抑制。

2.2.2 有机物厌氧生物降解性定量评价

对于全面认识有机物厌氧降解性能仅仅定性评价是远远不够的,对其降解性进行量化是十分必要的。有机物厌氧降解典型曲线如图 7 和图 8 所示,图中 t_e 表示迟滞时间, t_b 表示试验条件下到达降解终点的时间, Q_T 、 C_T 表示理论净产气量与理论 COD 值, Q_b 、 C_b 表示实际最终净产气量与 COD 值, C_p 为反应初始实际测出的 COD 值, T 为试验截止期 30d。计算各受试物降解曲线、外框包络面积 A (即 t_e UST 和 C_p MNP C_T 的面积)与理论最大面积 A_0 (即 0 Q_T RT 和 0 C_T PT 的面积),并定义:产气指

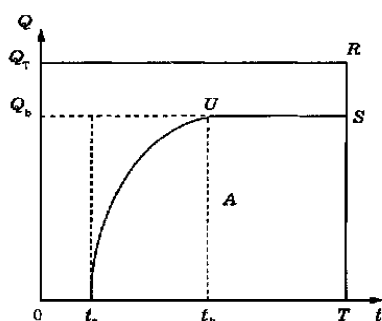


图 7 有机物厌氧生物降解累积净产气曲线

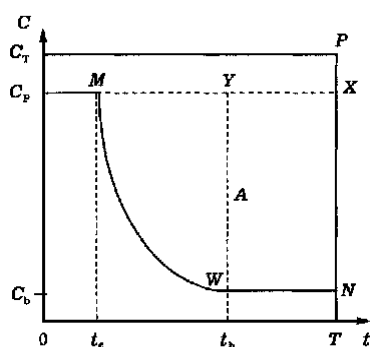


图 8 有机物厌氧生物降解性 COD 值曲线

数 (Gas Product Index) $GPI = A / A_0 = A_{t_e US T} / A_{0 Q_T R T}$; COD 去除指数 (COD Removal Index) $CRI = A / A_0 = A_{C_p MNP C_T} / A_{0 C_T P T}$;

计算所试验研究的 45 种受试物的 GPI 和 CRI, 根据试验结果和参考有关文献^[6],作如下评判标准: 当受试物的 $GPI > 45\%$ 时,认为该有机物为易厌氧降解;当 $45\% > GPI > 15\%$,可为厌氧降解;当 $GPI < 15\%$ 为难厌氧降解。当受试物的 $CRI > 75\%$ 时,认为该有机物为易厌氧降解;当 $75\% > CRI > 25\%$,为可厌氧降解;当 $CRI < 25\%$,为难厌氧降解。

假定 $t_e = 0$, $t_b = T$, $C_p = C_T$, $\frac{Q_b}{Q_T} = 1 - \frac{C_b}{C_T}$, 降解反应为理想一级反应,无迟滞期,对 GPI 和 CRI 进行数学简化得到: $GPI = 1 + \frac{1}{\ln(1 - \frac{C_b}{C_T})} = CRI$ 。可以看到此时只与降解率有关。

应用 GPI 和 CRI 模型计算结果对本研究中的 45 种有机物进行定量评价,比较两种评价模型的评价结果,发现其吻合程度仅达 64.4%。造成差别的主要原因是试验测定的固有缺陷,因为它们分别是根据产气量和底物浓度两种参数的变化来评价的。为了克服因测定参数的不同的影响,尽量避免评判的相互矛盾,建立综合评价模型是十分必要的。

由于 GPI 和 CRI 评价标准的不一致,使得 GPI 和 CRI 的数值不具有直接可比性。为了使 GPI 和 CRI 能够有效结合,首先必须将 GPI 和 CRI 标准化。因为受试物的厌氧降解性分类是依据确立的评判标准,故若以各自难降解标准指数为基准 1 (对于 GPI 为 15%,对于 CRI 为 25%),GPI 和 CRI 便可以很好地统一起来。令 $IG = GPI / 0.15$, $IC = CRI / 0.25$, 建立一个综合评价模型为: $ABI = \frac{1}{1 + \exp(IG - IC)} \times IG + \frac{\exp(IG - IC)}{1 + \exp(IG - IC)} \times IC$,并定义 ABI 为有机物厌氧生物降解性综合指数 (Anaerobic Biodegradability Index 简称 ABI)。ABI 综合考虑了 GPI 和 CRI,它一方面克服了单一指数测定中不可避免的缺陷,兼顾了另一指数的作用与影响:当两种指数差距不大时其权数基本相等,当单一指数测定由于某种原因出现偏差时,ABI 模型便可避免单一指数模型评价的盲目性;另一方面,当有机物处

表 2 ABI厌氧生物降解性综合指数评价标准

ABI 综合指数	ABI 3	3 > ABI 1	ABI < 1
厌氧生物降解性	易降解	可降解	难降解

表 3 有机物厌氧降解性不同指数评价结果

有机物	IG	IC	ABI
正丁酸	5.339(易)	3.744(易)	4.013(易)
正丙酸	3.392(易)	3.769(易)	3.545(易)
乙酸钠	4.227(易)	3.921(易)	4.051(易)
正丁醇	4.694(易)	3.763(易)	4.026(易)
异丁醇	3.932(易)	3.609(易)	3.745(易)
异丙醇	2.547(可)	2.333(可)	2.429(可)
正丙醇	3.469(易)	3.756(易)	3.592(易)
乙醇	3.173(易)	3.853(易)	3.401(易)
乙二醇	3.333(易)	3.889(易)	3.535(易)
丙三醇	4.662(易)	3.697(易)	3.963(易)
叔丁醇	0.148(难)	1.122(可)	0.415(难)
丁醛	3.883(易)	3.674(易)	3.768(易)
丁酮	0.531(难)	2.111(可)	0.800(难)
溴代丁烷	- 3.602(难)	0.933(难)	- 3.554(难)
氯代丁烷	0.410(难)	4.282(易)	0.489(难)
乙酸乙酯	3.355(易)	3.990(易)	3.575(易)
琥珀酸钠	4.465(易)	3.968(易)	4.156(易)
苯酚	3.500(易)	2.895(可)	3.109(易)
邻苯二酚	2.527(可)	3.040(易)	2.719(可)
邻硝基酚	1.120(可)	0.963(难)	1.035(可)
对硝基酚	1.700(可)	0.493(难)	0.771(难)
邻甲酚	1.500(可)	1.721(可)	1.598(可)
吡啶	1.680(可)	3.688(易)	1.918(可)
苯	0.068(难)	4.044(易)	0.142(难)
甲苯	0.391(难)	4.076(易)	0.482(难)
二甲苯	0.572(难)	3.720(易)	0.701(难)
苯乙酸	4.480(易)	3.452(易)	3.723(易)
对氯甲苯	2.809(可)	3.695(易)	3.067(易)
对甲苯磺酸	2.971(可)	0.381(难)	0.561(难)
对氨基苯磺酸	0.479(难)	- 0.269(难)	- 0.028(难)
联苯	0.984(难)	3.675(易)	1.155(可)
对氯苯酚	0.977(难)	0.536(难)	0.708(难)
对氨基酚	2.099(可)	1.260(可)	1.513(可)
对溴苯酚	0.746(难)	- 2.813(难)	- 2.714(难)
间苯二胺	- 0.145(难)	0.370(难)	0.047(难)
邻硝基苯胺	- 0.414(难)	0.013(难)	- 0.245(难)
对硝基苯胺	- 0.606(难)	- 0.256(难)	- 0.461(难)
乙胺	2.001(可)	3.453(易)	2.276(可)
乙二醇胺	1.124(可)	1.077(可)	1.100(可)
二甲胺	3.322(易)	3.482(易)	3.396(易)
三甲胺	4.030(易)	3.787(易)	3.894(易)
二乙醇胺	1.459(可)	1.004(可)	1.181(可)
二乙胺	2.479(可)	3.287(易)	2.728(可)
二乙三胺	0.974(难)	0.436(难)	0.634(难)
三正辛胺	1.931(可)	2.730(可)	2.179(可)

于易降解、可降解与难降解的边缘时,单一指数无法令人信服地说明其确切降解性,引入另一指数后的综合评价则使可信度大大提高。

根据综合评价模型计算出 45 种有机物的 ABI 厌氧生物降解性综合指数,并按表 2 所列的标准进行评价分类。表 3 列出了 45 种有机物厌氧降解性不同指数评价结果。

3 结论

本研究以 ISO11734“有机物厌氧生物降解性评价法”为基础,建立了以产气量和 COD 去除两个方面测定和评价有机物厌氧生物降解性的方法,通过对 45 种有机物的测定和评价,得出结论:

(1) 有机物厌氧生物降解性试验采用受试物浓度 TOC 100mg/L,接种污泥浓度为 5gVSS/L,反应温度 35 ± 1 ,反应时间 30d;采用平行试验,分别测定产气量和 COD 值的方法,数据结果可信度高。

(2) 以受试物厌氧生物降解曲线包络面积和理论包络面积的比值建立有机物降解指数 GPI 和 CRI 可以作为有机物厌氧生物降解性的评价指标。

(3) 根据 GPI 和 CRI 建立有机物厌氧生物降解性综合指数 ABI,ABI 全面反映了有机物厌氧降解性能,模型简单,适用性广,数据结果可靠;以 ABI 为指标,按厌氧生物降解性能可以将有机物分为三类:ABI 3,易厌氧降解;3 > ABI 1,可厌氧降解;ABI < 1,难厌氧降解。

参考文献

- 金相灿,等. 有机化合物污染化学. 北京:清华大学出版社,1990
- 俞毓馨,等. 环境工程微生物检测手册. 北京:中国环境科学出版社,1990
- ISO11734. Water quality - evaluation of the "ultimate" anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - method by measurement of biogas production,1995
- U Pagga,D B Beiborn. Anaerobic biodegradation test for organic compounds. Chemosphere,1993,27(8):1499 ~ 1509
- 吴行知. 有机物厌氧生物降解性研究与定量结构关系:[硕士学位论文]. 北京:清华大学环境科学与工程系,1999
- Daniel R Shelton, James M Tiedie. General method for determining anaerobic biodegradation potential. Applied and environmental microbiology,1984,47(4):850 ~ 857

作者通讯处:100084 清华大学环境科学与工程系

E-mail:zwp - den@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期:2000-1-20

Research on the Anaerobic Biodegradability of Organic Compounds Wu Xingzhi et al (28)

Abstract : Biodegradability of organic compounds is an important aspect in the technique of biological treatment. A method to assess the anaerobic biodegradability of organic compounds from gas product and COD value has been established and presented in this paper, this method was developed on the base of ISO - 11734 recommended routine. The test conditions are as follows: total volume of solution 600mL with TOC concentration 100mg/L, inoculum sludge concentration 5g VSS/L, test temperature 35 °C, and periodic time 30 days. An aggregate anaerobic biodegradability index (ABI) was established by analysing the curve of accumulated gas products and the curve of net COD value, and employed for assessing the anaerobic biodegradability of 45 kinds of test compounds. When $ABI > 3$, this compound will be considered easily biodegradable. When $1 < ABI < 3$ this compound will be considered partially biodegradable, and when $ABI < 1$, this compound will be considered poorly biodegradable.

Advances on Refilling of Oil Field Water in China Yang Yunxia et al (32)

Abstract : In the water injection petroleum production process, after separation of crude oil, a large amount of produced water with complicated content is produced and it is impossible to discharge the water into any water bodies or re-injected it back to the oil well directly. Along with the much oil fields in this country have been aged into medium and late period of oil production, the water content of produced petroleum increased and the requirement of water injection of oil wells also increased as well of both quantity and quality. In order to protect the environment and save the fresh water, the produced water must be disposed for re-injection. In this situation, the existing produced water treatment techniques and processes show obvious disadvantages. This article gives an overall comment on the treatment processes, chemicals and apparatus and states in detail the problems in our country's produced water treatment, which may be very important for the reconstruction of the old produced water treatment plants and construction of the new ones in this country.

Wastewater Treatment of Viscose Fiber Plant Shen Ledong (36)

Abstract : A new technology of waste water treatment for the viscose fiber plant and its operation condition are introduced in this paper. The treated water can meet the requirements of the standard for discharging. A successful example might be set up for the wastewater treatment of the same kind of industry in this country.

Design of Coal-Silt Wastewater Treatment Facility in Coal Washery Zhang Guoxia et al (37)

Abstract : Renlou Coal Washery in Shanxi Province is one of the big coal dressing facilities in this country. There are three thickening tanks in the thickening workshop of this plant namely the slime-thickening tank, the 1st and 2nd thickening tanks. The concentration of slime liquid is very high and the pipeline and other equipment were easy to clogged, this caused trouble in design. In this design this difficult was taken into consideration and responsible measures had been applied. The Renlou Coal Washery has been put into trial operation.

New Method to Treat Waste Emulsion Lu Shanzhong et al (39)

Abstract : Some processes to treat waste emulsion are presented and the mechanism and application of Ultrafiltration (UF) process are described focusing on the technical process and its automation.

Emergence Water Supply of Nonferrous Metal Processing Plant Wang Tiezhu (43)

Abstract : The importance of and the requirements of the basic facilities to the emergence water supply of nonferrous metal processing plant were described and some crux points of related measures in design and application are given with practical examples.

Water System Design of Residential Houses Zhao Li (44)

Abstract : The drinking water consumption quota and their hour variation coefficient for residential house water system were given on the basis of practical investigation and the design guideline for the developed cities in the coastal area of this country. Furthermore the attentions related to the layout and material selection of pipelines of drinking water, hot water, drainage, rainwater and condensing water of air conditioning for residential houses design are apart indicated.

On Water Systems Design of Olympic Stadium of Guangdong Province Wang Feng (47)

Abstract : The water systems design of Olympic Stadium of Guangdong Province, including the selection of material and equipment is presented. Also the experience of Sino-abroad joined design is reviewed.