

高温厌氧 EGSB 反应器处理木薯酒精废水的启动与运行

孙佳伟, 谢 丽, 周 琪, 罗 刚

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 试验在高温(55℃)条件下用 EGSB 厌氧反应器处理木薯酒精废水。以中温厌氧颗粒污泥为接种污泥, 通过改变进水 COD 浓度调节进水容积负荷, 出水 COD 去除率可稳定在 80% 以上, pH 在 7.4 左右, 出水碱度范围为 2800~4000 mg·L⁻¹; 沼气成分中 CH₄ 含量约为 55%~61%, 平均每 kg COD 的沼气产生量为 0.256 m³; 对干燥木薯酒糟基质进行元素组成分析, 推导出模拟分子式为 C_{3.75}H₉O_{2.625}N_{0.15}S_{0.025}, 估算出沼气中理论 CH₄ 含量为 58.09%。出水 pH 随着系统 COD 去除率的变化而波动, 可以通过系统 pH 的变化来判断厌氧 EGSB 反应器的运行效果。

关键词: 木薯酒精废水; 高温 EGSB; 厌氧消化

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3700(2008)11-068-04

以木薯为原料生产酒精在我国有着较为广阔的市场, 但是在木薯酒精生产发酵过程中, 会产生大量高浓度的有机废液。该废水中含有大量的有机化合物及悬浮物, COD 高达 30000~60000 mg·L⁻¹, 并且木薯酒精发酵过程中排出的废水温度普遍在 60℃ 左右, 酸性强。如果不对其妥善处理, 会对酒精厂附近的河流、地表环境造成污染。

目前, 高浓度酒精废水的厌氧处理普遍采用 UASB 或 EGSB 厌氧反应器, 但是木薯酒精废水含有的悬浮物浓度高, 而 UASB 或者 EGSB 反应器一般要求进水悬浮固体浓度低于 5000 mg·L⁻¹。这类有机废水需要先经过固液分离或是厌氧全渣发酵, 再采用高效厌氧反应器进行处理。EGSB 反应器做为第三代厌氧处理反应器, 具有良好的传质效果和抗负荷能力, 在酒精废水治理中的应用日趋广泛。当前的研究多集中在常温或中温条件下厌氧 EGSB 反应器的启动和运行, 对于高温条件下厌氧 EGSB 的启动运行目前还未见报道。本文主要研究高温条件下, 厌氧 EGSB 处理木薯酒精废水的启动与运行特性, 考察 COD 的去除效果、产气效能和反应器的酸碱平衡能力, 以便为工程设计提供理论依据。

1 试验装置与方法

1.1 试验用水和接种污泥

试验用水取自江苏某木薯酒精厂的酒糟出水, 废糟液有机物和悬浮物浓度较高, 且酸性较大。多次监测平均结果显示, 废液总 COD 浓度 60000 mg·L⁻¹, 悬浮物含量约为 42000 mg·L⁻¹, 总氮浓度 800 mg·L⁻¹, 总磷约 400 mg·L⁻¹, pH 为 4.0 左右。废水的 C:N:P 基本上能够满足厌氧消化 200:5:1 的要求。研究中厌氧 EGSB 的进水模拟全渣厌氧发酵后的出水, 将原水静止沉淀后按比例稀释配置而成。接种污泥取自木薯酒精厂厌氧 UASB 反应器的中温颗粒污泥。颗粒污泥的 TSS 为 70 g·L⁻¹, VSS 为 42 g·L⁻¹。经过简单筛洗, 去除沙粒后接种至反应器中, 接种污泥体积占反应器总体积一半。

1.2 试验装置

厌氧 EGSB 反应器由有机玻璃制成, 试验装置如图 1 所示。反应器的反应区体积为 5 L, 反应区高度为 860 mm, 内径 86 mm, 三相分离器体积为 2.5 L。恒温水浴循环控制反应器内温度为 55℃。反应器的内循环由蠕动泵控制, 从反应器上部引出, 再泵入反应器

收稿日期: 2008-05-23

基金项目: 拜耳可持续发展基金; 上海市科委资助项目 (062307038)

作者简介: 孙佳伟 (1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事污水处理理论与技术研究

联系电话: 13524577726; E-mail: terrysun686@163.com。

底部, 初始循环比为 10:1, 稳定运行后调整为 15:1。反应器内部的上升流速即主要由循环流量来控制, 初始流速为 $0.91 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, 稳定运行后调整为 $1.32 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, 在此流速下, 污泥床膨胀, 内循环中有明显絮状污泥存在。试验中通过调节进水的 COD 浓度来控制进水负荷。产生的沼气经由水封后通过排水集气法测定体积。

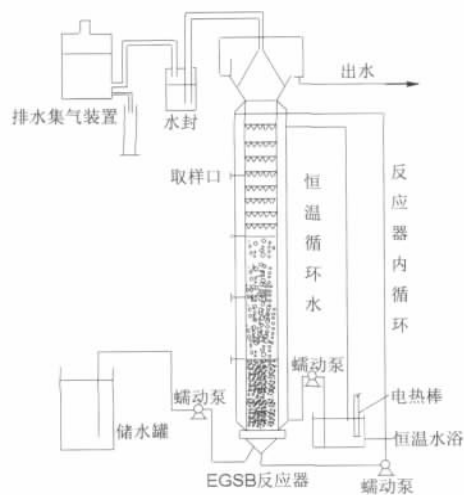


Fig.1 Schematic Diagram of EGSB Equipment

1.3 试验方法

反应器接种颗粒污泥后, 将稀释后 COD 约为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的原水通过蠕动泵注入反应器内, 注满后静置, 并打开恒温水浴升温。静置 24 h 后, 测得反应器最上层取样口处 pH 为 7.3 左右, 此后连续进水, 起始进水 COD 浓度为 $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 负荷约为 $3 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, 启动期严密关注 COD 去除率、产气量、出水 pH 以及碱度的变化。若出现酸化征兆, 则停止进水一段时间后再启动进水, 同时在进水中补充碳酸氢钠, 控制进水的 pH 在 6.4 左右, 以维持反应器内的 pH, 保证出水呈碱性。出水 COD、pH 和碱度稳定后, 逐步提高进水负荷, 每次提高约 $2 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

1.4 分析方法

试验中各项指标均采用标准方法测定。液体样品在 $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min, 上清液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定溶解性 COD 和碱度。COD 用重铬酸钾法测定; 碱度通过酸碱指示剂滴定法确定; pH 由 pH 计测定 (英格 620 型 pH 计); 产生的沼气成分使用气相色谱分析 (岛津 GC-14B-TCD); 产气量采用饱和 NaCl 溶液排水集气法测定; 木薯酒精糟干燥基质的元素组成分析采用有机元素分析仪 (Elementar, Vario EL III) 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 COD 去除率的变化

开始启动时, 原水静沉后稀释至进水 COD 浓度为 $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HRT 设定在 10 h, 此时 COD 容积负荷约为 $3 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。待系统运行稳定后, 逐步减少原水的稀释比, 提高进水 COD 浓度。图 2 显示了高温厌氧 EGSB 启动和运行过程中 COD 的去除率随容积负荷的变化。

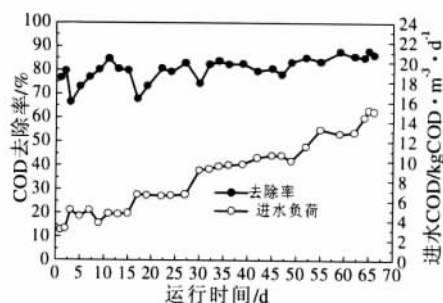


图2 EGSB 启动及运行过程容积负荷及 COD 去除率的变化
Fig.2 Change of OLR and COD removal efficiency during start-up and operation of EGSB

启动初期, COD 的去除率有明显波动, 且对于负荷变化较敏感, 当进水 COD 负荷由 $3 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 提高至 $5 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, COD 去除率由 80% 降至 66%, 随后逐步趋于稳定, 经过 20 天左右的运行, 负荷提高至 $6.5 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, 系统 COD 去除率稳定在 80% 左右。以 $2 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 左右的幅度逐步提高进水 COD 负荷, 进水 COD 浓度为 $6000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, 负荷达到 $14 \sim 15 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, COD 去除率可稳定维持在 80% 以上。

2.2 产气量的变化

由图 3 可知, 高温条件下, 厌氧 EGSB 反应器的沼气产量随容积负荷的增加以较快的速率增长, 在此过程中, 并没有出现产气量突然下降的情况。研究表明容积负荷提高至 $14 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 后, 反应器

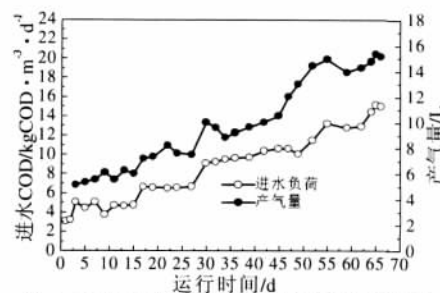


图3 EGSB 启动与运行过程中产气量的变化
Fig.3 Change of biogas production during start-up and operation of EGSB

仍能正常运行,产气量稳定在 $14 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 或以上,未出现产气量受抑制的现象,这表明高温厌氧 EGSB 污泥活性较高,能够适应更高的容积负荷并稳定地运行。对沼气成分组成进行气相色谱分析,研究发现随着运行的稳定和负荷的增加,沼气中甲烷的含量不断上升,稳定在 55%~61% 的范围之内。

为进一步探求 COD 负荷与反应器产气量的关系,将不同负荷下单位反应器体积的日产气量和对应的 COD 去除负荷作图,如图 4 所示。图中各点呈线性关系,直线拟合后得到斜率为 0.256,由此可以推算出,平均每去除 1 kg COD 的沼气产生量约为 0.256 m^3 。

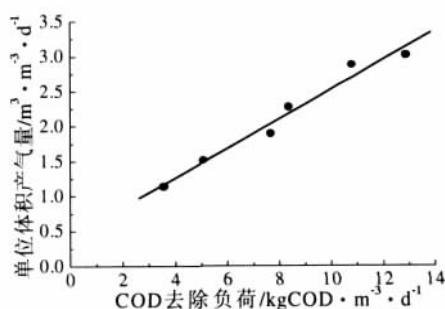
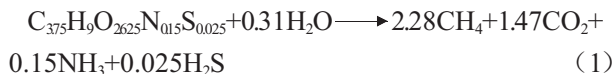


图4 单位体积沼气产量与 COD 去除负荷的关系

Fig.4 Correlation between biogas production and OLR

对木薯酒糟的元素组成进行分析,得到干燥后基质中各元素的组成比例 C 为 45%,H 为 9%,O 为 42%,N 为 2.1%,S 为 0.82%,推导出基质的模拟分子式为 $\text{C}_{3.75}\text{H}_9\text{O}_{2.625}\text{N}_{0.15}\text{S}_{0.025}$ 。若认为基质中的碳水化合物全部厌氧分解转化为 CH_4 和 CO_2 ,蛋白质和含硫物质转化为 NH_3 和 H_2S ,根据这一结果,可写出反应器木薯酒糟厌氧反应的化学反应方程式为:



根据式(1),可以计算出木薯酒糟废液经过厌氧处理后,理论上产生的沼气中 CH_4 含量为 58.09%,与实际测定的 CH_4 含量 55%~61%较为接近。同时可以推算出木薯酒糟废液的产气量约为 $0.889 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 木薯酒糟, 1 kg 木薯酒糟基质 $\text{C}_{3.75}\text{H}_9\text{O}_{2.625}\text{N}_{0.15}\text{S}_{0.025}$ 相当于 1.6057 kgCOD ,估算出理论沼气产生量为 $0.554 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}\text{COD}$ 。与理论值相比,实测值得到的结果偏小,这可能与有机物未能充分厌氧降解有关。

2.3 出水 pH 和碱度特征

产甲烷菌的活性在酸性环境中会受到抑制,因此对于厌氧反应器而言,防止酸化是一个关键问题。启动初期,由于水解酸化反应较强,有机酸大量生

成,容易引发酸化现象,因而需要特别关注。系统的 pH 和碱度能够及时反应出厌氧消化的处理效果,任何因素引起的处理效率下降都能从 pH 和碱度的波动中及时发现。如图 5 所示,启动初期,出水 pH 值和碱度波动较大,特别是前 5 d, pH 降至 7.0 以下,碱度也下降到 $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此情况下,通过增加进水中碳酸氢钠以平衡反应器内的有机酸,进水 pH 上调至 7.0 再进水,出水 pH 逐步稳定。出水碱度基本稳定,波动范围为 $2800 \sim 4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但对于负荷的提高引起去除率波动,出水 pH 的反应较为敏感的,因此密切关注出水 pH 的变化,就能及时了解反应器的运行状况。图 6 显示了出水 pH 与 COD 去除率的关系,可以看出,启动和运行期,出水 pH 随着系统 COD 去除率的变化而波动,启动初期 COD 去除率由 80% 降到 65%,出水 pH 则由 7.8 降低至 6.5;随着 COD 去除率的提高,出水 pH 也随之提高。pH 的变化与 COD 去除率的变化保持一致,这也与郭晓燕和张振家在中温条件下得到的研究结果一致^[2],可以通过系统 pH 的变化来判断厌氧 EGSB 反应器的运行效果。

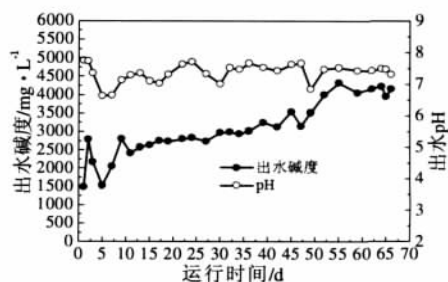


图5 EGSB 启动与运行过程中出水 pH 与碱度的变化
Fig.5 Change of pH and alkalinity with running time during start-up and operation of EGSB

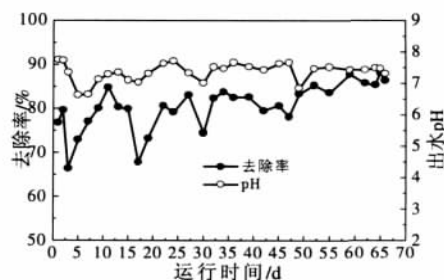


图6 出水 pH 与 COD 去除率关系
Fig.6 Relationship of pH value and COD removal efficiency

3 结 论

厌氧 EGSB 反应器在高温 (55°C) 条件下处理木薯酒精废水,接种污泥为中温厌氧颗粒污泥,通过改变进水 COD 浓度调节进水容积负荷,提升幅度为

2~5 kgCOD·m⁻³·d⁻¹。启动运行期间, 反应器处理效果较好, 出水 COD 去除率可稳定在 80%以上, pH 在 7.4 左右, 出水碱度范围为 2800~4000 mg·L⁻¹。

运行过程中, 进水负荷可达 14~15 kgCOD·m⁻³·d⁻¹, 产气量达到 14 L·d⁻¹, 沼气成分中 CH₄ 含量约为 55~61%。产生的沼气体积与 COD 去除负荷呈正相关关系, 直线拟合可以推算出平均每 kg COD 的沼气产生量为 0.256m³。

对干燥木薯酒糟基质进行元素组成分析, 推导出模拟分子式为 C_{3.75}H₉O_{2.625}N_{0.15}S_{0.025}。根据这一结果, 可以估算出理论上 CH₄ 含量为 58.09%, 与实测值较

为一致。但实测沼气产生量较理论值小, 可能与基质未能充分厌氧分解有关。

启动和运行期, 出水 pH 随着系统 COD 去除率的变化而波动, 可以通过系统 pH 的变化来判断厌氧 EGSB 反应器的运行效果。

参考文献:

- [1] 张德清. 薯类酒精废糟液治理工程设计探讨[J]. 给水排水, 1999 (07):34-36.
- [2] 郭晓燕, 张振家. EGSB 反应器处理米酒废水的启动方法研究[J]. 环境污染与防治, 2004(02):107-109.

START-UP AND OPERATION OF EGSB TREATING CASSAVA ALCOHOL WASTEWATER UNDER THERMOPHILIC CONDITION

SUN Jia-Wei, XIE Li, ZHOU Qi, LUO Gang

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Cassava alcohol wastewater, a type of harmful organic wastewater with no toxicity, containing plenty of organic and suspended compounds was treated by EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) reactor under 55℃ in the experiment. With inoculation of mesophilic granular sludge, the COD removal rate stayed over 80%, pH about 7.4 and alkalinity ranged from 2800 to 4000 mg·L⁻¹ in the effluent. Biogas production volume was 0.256 m³ per COD with 55%~61% CH₄ in it. The simulated molecular formula of dry cassava waste was estimated as C_{3.75}H₉O_{2.625}N_{0.15}S_{0.025} leading to the theoretic concentration of CH₄ in biogas of 58.09%. pH value fluctuated with COD removal rate, which indicated the operation condition of the system.

Keywords: cassava alcohol wastewater; EGSB under thermophilic condition; anaerobic digestion

(上接第 67 页)

- [4] Hao O, Huang J. Alternating aerobic-anoxic process for nitrogen removal: process evaluation [J]. Wat Environ Res., 1996, 68(1): 83-93.
- [5] 马勇, 彭永臻. 应用在线传感器实现前置反硝化工艺生物脱氮的过程控制[J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(3): 408-413.
- [6] 邓媛, 刘威, 李小明, 等. PH-ORP 监控在亚硝酸型生物脱氮过程中的应用[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 97-100.

APPLICATION OF ORP IN CAST PROCESS

WANG Hui-zhen¹, ZHANG Ya-jun¹, CHEN Peng¹, LI Cai-bin², SUN Zhao-qian²

(1. Department of Urban Construction Engineering, Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;

2. Jinyuan Environmental Protection Co Ltd., Beijing 100101, China)

Abstract: DO, ORP and other water quality parameters of different reaction stages in anaerobic selector and main reactor of CAST system have been studied. The results indicated that ORP was mainly affected by DO in main reactor and there were clear correlativity between ORP and COD, between ORP and TP respectively in anaerobic selector. Finally a test of three phases aeration with ORP control was set up and the feasibility of using ORP as control parameter of CAST process was affirmed.

Keywords: oxidation reduction potential; auto control; CAST process

实现污水资源化, 提高再生水利用率