

厌氧序批式反应器(ASBR)碱度需求特征研究

摘 要

厌氧生物处理是一种低成本的有机废水处理技术,但有一个运行不稳定的名声,在厌氧消化系统中形成的微生物链随运行条件的变化可能会变得不平衡,从而导致 VFA 的积累和 pH 值的下降,控制碱度与 pH 值显得非常必要。

ASBR 反应器进出料方式为间歇式,反应器内 F/M、基质的组成与数量、微生物的组成与数量、基质降解速率等均随时间而变化,碱度需求量也随之变化。因此,碱度作为一个关系系统稳定运行的指标,在这个反应过程必须引起足够的重视。本文的研究目的是通过研究 pH、VFA 和碳酸氢盐碱度在时间序列上的变化规律及碱度需求特征,为 ASBR 运行减少碱度投加提供理论依据。

以脱脂奶粉为底物,并补充厌氧微生物生长所需的营养盐和碱度,在中温条件下(35℃),启动停止运行 40d 的 ASBR 反应器。启动后将底物逐步转换成葡萄糖。在 5gCOD/(L·d)~17.5gCOD/(L·d)六个容积负荷下,COD/BA 在 1:1.0~4.8:1 范围内,对 38 种工况进行了试验研究,所有工况均采用瞬时进水法。得出如下结论:

(1)由 ASBR 工艺特性所决定,ASBR 对碱度的需求比连续流反应器情形下理论计算值小得多。COD/BA=4.8:1 这个比例比理论计算节约了

4.24 克，减少了 38%。ASBR 进水最小碱度需求量为 $0.21\text{CaCO}_3/\text{gCOD}$ 。

(2)在最小碱度条件下运行的 ASBR，投加的 BA 仅为 $1388\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ 。在最小碱度工况下运行过程中碳酸氢盐碱度范围 $262\sim1367\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ ， $262\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ 是碱度最小值条件下的 BA 底线值。

(3)同一负荷下，随 COD/BA 比值的增大，整个反应过程中 VFA 浓度相应地变大；当 COD/BA 比值一定时，整个反应过程中 VFA 浓度随有机负荷的增大而相应地变大。因此 COD/BA 比值愈大，有机负荷愈高，反应器酸化的危险性就愈大。丙酸盐与乙酸盐比值的最大值随有机负荷的增大而增大，本试验中丙酸盐与乙酸盐比值在 $0\sim19$ 之间反应器能正常运行。

(4)在一个反应周期内，VFA 浓度先增大，在 1h 左右达到最大，随着反应的进行又逐渐变小；pH、TA、BA 与 VFA 浓度变化相反，先减小在 1h 左右达到最小，然后随着反应的进行又逐渐变大；产气中 CO_2 所占百分比范围为 $58\%\sim41\%$ 。

(5)ASBR 处理以葡萄糖为底物的人工合成废水，采用瞬时进水法，有机负荷 $5\sim15\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ ，COD 去除率达 95%以上；中性 pH 条件下最高有机负荷 $17.5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ ，但当有机负荷为 $17.5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 且在低碱度条件下时，反应器内丙酸积累严重，出水 COD 升高，反应器内颗粒污泥变成絮状。

关键词：厌氧序批式反应器，碱度，pH 值

THE DEMANDING FEATURES OF ALKALINITY IN ANAEROBIC SEQUENCING BATCH REACTOR

ABSTRACT

Anaerobic digestion is cost-effective as a way in wastewater treatment but has a reputation for instability. The relationship between the populations of bacteria forming the food chain in anaerobic digestion may become unbalanced if operational conditions vary, leading to accumulation of volatile fatty acids (VFA) and a drop in pH. Thus control items such as alkalinity and pH are important.

ASBR was intermittent in the influent and effluent style, F/M, the composition and amount of substrate, the composition and amount of microbe and the degradation velocity of substrate varied with react time, so the demanding for alkalinity also varied. So alkalinity was regarded as a factor in connections with system's stabilization and need enough recognition. The aim of this paper was to study the various profile law of pH, VFA, BA and the demanding traits of alkalinity which could offer theoretic laws for ASBR in reducing alkalinity operations.

First, the ASBR that has been halted for 40 days was start-up, and it was

operated at mesophilic conditions(35 °C) and was fed nonfat dried milk(NFDM) as substrate with minerals and alkalinity. After start-up the substrate of ASBR was transferred from NFDM to glucose. All studied 38 cases have been studied and all the cases have adopted the rapid filling mode, when OLR ranged from 5gCOD/(L·d) to 17.5gCOD/(L·d), the ratio of COD/BA was from 1:1 to 4.8:1. The following conclusions were drawn from the study:

(1) Because of ASBR's trait, the demanding doses of alkalinity in ASBR was less than that in continuum case theoretically. When the ratio of COD/BA was 4.8:1, the reducing dose of alkalinity was 4.24g, reduced by 38% than theoretically. The minimum demanding dose was 0.21gCaCO₃/gCOD.

(2) Under the minimum demanding of ASBR condition, the adding dose of BA was only 1388mgCaCO₃/L. Under the least alkalinity case, the value of BA was from 262 CaCO₃/L to 1367 CaCO₃/L, 262 mgCaCO₃/L was the bottom line in minimum alkalinity case.

(3) Under the same OLR condition, when the ratio of COD/BA augmented the concentrations of VFA increased accordingly. When the ratio of COD/BA was invariable, the concentrations of VFA increased accordingly to the value of increasing OLR. So the higher of the ratio of COD/BA and the value of OLR were, the higher of the possibility of acidification in reactor is. The maximum of the ratio of HPr/HAc would increased with the value of

increasing OLR. In this test the ASBR can operate normally when the ratio of HPr/HAc was from 0 to 19.

(4) During one cycle, the concentration of VFA first increased, which reached maximum in about 1h, and then fell down in the continuing process; pH、TA、BA's profile was just opposited to VFA, they had their minimum in 1h, and then went up gradually; the percent of CO₂ ranged from 58% to 41% in the gas product.

(5) The ASBR was fed a synthetic substrate consisting of glucose as the sole carbon source, as great as 95% COD removal were observed, when adopting rapid filling mode, when the OLR was 5~15gCOD/(g·d). Under neutral pH condition, the maximum of OLR was 17.5gCOD/(L·d), but under lower alkalinity condition, when OLR was still 17.5gCOD/(L·d), HPr in ASBR accumulated seriously, the COD of effluent hoisted, the sludge transformed from granule to flocculent.

KEY WORDS: anaerobic sequencing batch reactor (ASBR), alkalinity, pH value

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 白生云 日期： 06.4.25

关于学位论文使用权的说明

本人完全了解太原理工大学有关保管、使用学位论文的规定，其中包括：①学校有权保管、并向有关部门送交学位论文的原件与复印件；②学校可以采用影印、缩印或其它复制手段复制并保存学位论文；③学校可允许学位论文被查阅或借阅；④学校可以学术交流为目的，复制赠送和交换学位论文；⑤学校可以公布学位论文的全部或部分内容（保密学位论文在解密后遵守此规定）。

签 名： 白生云 日期： 06.4.25

导师签名： 李 钢 日期： 06.5.10

第一章 引言

1.1 课题的提出及研究意义

随着工业的飞速发展和人口的不断增加,能源、资源和环境等问题日趋严重,能源的短缺变得更加突出。而厌氧生物法作为一种既节能又产能的废水处理工艺,经过各国学者的不断研究已取得了长足的发展。厌氧生物法不仅可以处理高浓度有机废水,而且能处理中等浓度的有机废水,还成功地实现了处理低浓度废水的可行性,为废水处理方法提供了一条既有效、简单,又费用低廉的,且符合可持续发展原则的治理废水途径。

厌氧生物技术的优点^[1, 2]:

- 1、厌氧废水处理可作为把环境保护、能源回收与生态良性循环结合起来的综合系统的核心技术;
- 2、无尾气污染,好氧处理中许多挥发性的有机物,如丙烯酸和多种氯化溶剂,在生物降解前往往会由于曝气从废水中吹脱出来而产生大气污染,厌氧系统却不存在这一问题;
- 3、剩余污泥的处置费用低和设施所占空间小,其处置费用仅相当于好氧系统的10%;
- 4、厌氧方法对营养物的需求量小,补充氮、磷所需要的费用低;
- 5、厌氧废水处理设备负荷高,占地少,运行简单,由于利用生物膜或颗粒污泥使生物固定化以及不需要氧的传递,不会发生二沉池运行失当;
- 6、无好氧过程中表面活性物质的起泡问题并能有效处理好氧生物中生物不可降解物质;
- 7、由于氯化有机物可以厌氧生物转化,因此毒性程度大幅降低;
- 8、厌氧方法的菌种在饥饿条件下内源分解速率明显降低,使得生物体转变为保

存其生存能力的冬眠状态,因此多数反应器长期停工之后也很容易重新启动。它的这一特性为其间断的或季节性的运行提供了有利条件。

ASBR 即厌氧序批式反应器(Anaerobic Sequencing Batch Reactor)是 20 世纪 90 年代由美国 Iowa 州立大学民用建筑系 Richard R. Dague 教授等,将 SBR 工艺应用于厌氧生物处理,提出并发展的一种新型高效厌氧反应器^[3]。ASBR 同其它高效厌氧反应器如 60 年代末 Mc Catry 发明的厌氧滤器(AF)及 70 年代 Lettinga 提出的目前已广泛应用的上流式厌氧污泥床(UASB)反应器一样,能够使污泥在反应器内的停留时间(SRT)大为延长,污泥浓度(活性生物团量)大为增加,从而大大提高了厌氧反应器的负荷和处理效率,不但使废水在反应器内的停留时间(HRT)大大缩短,反应器容积得以大幅度缩小,而且使厌氧系统的稳定性和对不良因素(例如有毒物质)的适应性大为增强,是水污染防治领域一项有效的新技术,因此,ASBR 法近年来成为新的研究热点^[4]。

在所有厌氧处理的探索研究中,碱度被看作是一个主要因素。厌氧消化体系的酸碱性及其缓冲能力是影响系统运行状况的重要因素,在有微生物活动的液体厌氧系统中,为适应敏感的产甲烷菌对 pH 值的要求,通常把 pH 值控制在 6.5~7.8 范围内,pH 值除受进水 pH 影响外,还取决于代谢过程中自然建立的缓冲平衡。厌氧废水处理是一种低成本的废水处理技术,但有一个运行不稳定的名声,在厌氧消化系统中形成的微生物链随运行条件的变化可能会变得不平衡,从而导致 VFA 的积累和 pH 值的下降,因此为了稳定、高效的运行控制碱度与 pH 值显得非常必要^[5]。

ASBR 进出料方式为间歇式,与连续进料方式的工艺相比,反应器内 F/M、基质的组成与数量、微生物的组成与数量、基质降解速率等均随时间而变化,碱度需求量也随之变化。因此,碱度作为一个关系系统稳定运行的指标,在这个反应过程必须引起足够的重视。

1.2 研究目的及研究内容

1.2.1 研究目的

通过试验研究 ASBR 在时间序列上 pH、VFA 和碳酸氢盐碱度的变化规律及碱度

需求特征，提出碱度最小需求量为减少碱度需要的工程设施提供理论依据。

1.2.2 研究内容

- 1、研究 ASBR 在时间序列上 pH、VFA 和碳酸氢盐碱度的变化规律；
- 2、提出 ASBR 反应器的最小碱度需求量；
- 3、考察不同碱度条件下的最高容积负荷。

第三章 文献综述

2.1 厌氧生物处理技术的发展与沿革

2.1.1 厌氧生物处理技术发展阶段的划分

厌氧生物处理技术是对普遍存在于自然界的微生物过程的人为控制与强化,是处理有机污染废水的有效手段,但由于人们对参与这一过程的微生物的研究和认识不足,致使该技术在过去的100年里发展缓慢,其原因主要有:(1)厌氧生物处理技术是一种多菌群、多层次的厌氧发酵过程,种群多、关系复杂、难以弄清楚;(2)有些种群之间呈互营共生性,分离鉴定的难度大;(3)厌氧条件下培养分离和鉴定细菌的技术复杂。随着科学技术发展和分离鉴定技术水平的提高,原来限制该技术发展的瓶颈已被打破,该技术的优越性更加突现出来。其发展过程大致经历了三个阶段^[6]:

第一阶段(1860—1899年):简单的沉淀与厌氧发酵合池并行的初期发展阶段。这个发展阶段具有以下特点:

- 1、把污水沉淀和污泥发酵集中在一个腐化池(septic tank, 俗称化粪池)中进行,亦即以简易的沉淀池为基础,适当扩大其污泥贮存容积,作为挥发性悬浮生物固体液化的场所。

- 2、处理对象为污水、污泥。

- 3、精确设计和建造的化粪池至今仍在无排水管网地区以及某些大型居住或公用建筑的排水管网上使用着。

第二阶段(1899—1906年):污水沉淀与厌氧发酵分层进行的发展阶段。这个发展阶段具有以下特点:

- 1、在处理构筑物中,用横向隔板把污水沉淀和污泥发酵两种作用分隔在上下两室分别进行,由此形成了所谓的双层沉淀池(two story tank)。

- 2、当时的污染指标仍以悬浮固体为主,但生物气的能源功能已为人所认识,并

开始开发利用。

第三阶段(1906—2001 年): 独立式营建的高级发展阶段。这个发展阶段具有以下特点:

1、把沉淀池中的厌氧发酵室分离出来, 建成独立工作的厌氧消化反应器。在此阶段中开发的主要处理设施有普通厌氧消化池和 UASB、厌氧接触工艺、两相厌氧消化工艺、AF、AFB 及本课题研究的 ASBR 等。

2、把有机废水和有机污泥的处理和生物气的利用结合起来, 即把环保和能源开发结合起来。沼渣的综合利用也被当作重要任务提到了议事日程。

3、处理对象除 VSS 外, 还着眼于 BOD 和 COD 的降低以及某些有机毒物的降解。

2.1.2 三代反应器的特点

废水厌氧生物处理技术发展到今天已取得了很大的发展, 已开发出的厌氧反应器种类很多, 按时间先后和负荷不同可将厌氧反应器大致分为第一、二、三代反应器:

厌氧反应器的构型与其用途有十分密切的关系。厌氧法最早用于处理粪便污水。1881 年法国工程师 Louis Mouras 设计了一种称为自动净化器(Automatic scavenger)的池子来处理粪便污水, 当时得到了很高的评价, 后人把这一发明认为是人工厌氧处理废水的开端。1895 年, Donald Cameron 设计了一种所谓的腐化池(Spetic tank), 这是废水厌氧处理法的重要发展。在此后数十年中, 人们所开发、设计的厌氧装置如 1896 年英国的厌氧消化池、1904 年德国的 Imhoff 的霍夫池(Imhoff tank)以及 20 世纪 40 年代澳大利亚的连续搅拌、可加温的厌氧消化池等, 这些早期的厌氧消化反应器可以称为第一代厌氧反应器。第一代厌氧反应器以厌氧消化池为代表, 属于低负荷系统。在本质上, 第一代反应器中微生物(即厌氧污泥)与废水或废料是完全混合在一起的, 污泥停留时间(SRT)与废水停留时间(HRT)是相同的, 因此在反应器里污泥浓度较低, 处理效率也较低。废水在反应器内要停留几天到几十天之久, 占地面积大, 基建与管理费用昂贵。致使厌氧技术在废水处理领域很长时间未受人们的重视, 只是用于污泥的消化。而好氧生物处理长期占据废水处理领域的主导地位^[7]。

随着经济的快速发展环境污染和能源紧张问题日益严重, 厌氧处理工艺作为一种

低能耗的有机废水生物处理方法,得到人们越来越广泛的重视。好氧处理工艺的成功,使人们认识到有机物迅速降解有赖于高的微生物量,因此保持系统内有足够的微生物量是生物处理技术的核心。Schroepfer 首先提出把好氧活性污泥法流程引入厌氧处理工艺,1955 年他与合作者开发了厌氧接触工艺(Anaerobic Contact Process)。该工艺是在连续搅拌反应器的基础上于出水沉淀池增设了污泥回流装置,结果提高了消化池内的污泥浓度,缩短了水力停留时间,并获得了良好的处理效果。厌氧接触工艺使厌氧污泥在反应器中的停留时间第一次大于水力停留时间,是厌氧处理技术的一个重要发展,并被认为是现代高速厌氧反应器的开端。

人们对于厌氧发酵理论研究的也日益深入,使厌氧技术的发展有了理论指导。人们认识到高效厌氧处理系统必须满足的两条原则是:(1)能够保持大量的厌氧活性污泥和足够长的污泥龄;(2)保持废水和污泥之间的充分接触。为了满足第一条原则,可采用固定化(生物膜)或培养沉淀性能良好的颗粒污泥的方式来保持厌氧污泥,从而在采用高的有机负荷和水力负荷时不发生严重的厌氧活性污泥的流失。依照第一条原则,在 20 世纪 70 年代末人们成功的开发了各种新型的厌氧工艺,例如,厌氧滤池(AF)、上流式厌氧污泥床(UASB)、厌氧流化床(AFB)等。这些反应器的共同特点是将固体停留时间和水力停留时间相分离,固体停留时间可以长达上百天之久。这使得厌氧处理高浓度污水的停留时间从过去的几天或几十天可以缩短到几小时或几天。属于高负荷系统这一系列厌氧反应器被称为第二代厌氧反应器。

高效厌氧处理工艺不仅应该实现污泥停留时间和平均水力停留时间的分离,而且应该保证废水和活性污泥之间的充分接触。厌氧反应器中污泥与废水的混和,首先取决于布水系统的设计,合理的布水系统是保证固液充分接触的基础。同时,反应器中液体表面上升流速、产生沼气的搅动等因素也对污泥与废水的混和起着重要的作用。例如,当反应器布水系统等已经确定后,如果在低温条件下运行,或在启动初期(只能在低负荷下运行),或处理较低浓度有机废水时,由于不可能产生大量沼气的较强扰动,因此反应器中混和效果较差,从而出现短流。如果提高反应器的水力负荷来改善混和状况,则会出现污泥流失。这些正是第二代厌氧生物处理反应器,特别是 UASB

的不足。

为解决这一问题,自 20 世纪 90 年代初在国际上第三代反应器相继出现。主要包括^[8]:厌氧颗粒污泥膨胀床反应器(Expanded Granular Sludge Blanket, EGSB)、内循环 (Internal Circulation Reactor, IC) 反应器、升流厌氧污泥床过滤器(Upflow Anaerobic Sludge Bed-filter, UBF)、厌氧折流板反应器(Anaerobic Baffle Reactor, ABR)、厌氧膜生物系统(Anaerobic Membrane Biosystem, AMBS)和分级“多相”厌氧反应器(Stage Muti-phase Anaerobic, SMPA)以及厌氧序批式反应器(Anaerobic Sequencing Batch Reactor, ASBR)等。第三代厌氧反应器的共同特点是:(1)微生物以颗粒污泥固定化方式存在于反应器中,反应器单位容积的生物量更高;(2)能承受更高的水力负荷,并具有较高的有机污染物净化效能;(3)具有较大的高径比,一般在 5~10 以上;(4)占地面积小;(5)动力消耗低。这些反应器多是在 UASB 的基础上进行改良而开发出来的(如 EGSB、IC 等),且大部分尚处于开发阶段,没有生产规模。

第二代、第三代高效厌氧反应器普遍具有高效、耐冲击负荷、能处理多种废水等特点,同时是也存在各自的一些缺点,例如:AF 易引起反应器的堵塞,且需要大量的填料,使成本大量增加;UASB 内易出现短流,进水悬浮物浓度高时会引起堵塞,初次启动耗时长,对水质和负荷的变化变敏感,需要合理的三相分离器等;AFB 内部的流态化难以保证,需大量的回流水来保证其高的上升速度,能耗加大、成本增加;EGSB 需要培养颗粒污泥、启动时间较长,采用出水循环使污泥膨胀、动力消耗高;IC 反应器启动时间较长,反应器内平均剪切速率较高,颗粒污泥的强度相对较低;UBF 填料价格昂贵等等。

2.2 ASBR 的特征与研究和应用现状

九十年代,美国 Dague 等人将好氧生物处理的 SBR 工艺用于厌氧生物处理,开发了厌氧序批式活性污泥法(Anaerobic Sequencing Batch Reactor),简称 ASBR(美国专利号: 5,185,079)^[9]。ASBR 工艺对于克服厌氧污泥流失问题是一种具有创新性的解决办法,除此之外,还因为投资省,操作灵活,能够生成颗粒污泥,具有较高的去除

效率和工艺稳定性等优点而越来越引起人们的重视。

2.2.1 ASBR 的工作原理^[10]

顾名思义, ASBR 就是一种以序批间歇运行操作为主要特性的处理工艺, 与好氧 SBR 工艺相似, 所有反应均在一个池中完成, 其工艺流程可分为典型的四个阶段, 即进水期, 反应期, 沉降期和排水期, 如图 2-1 所示。

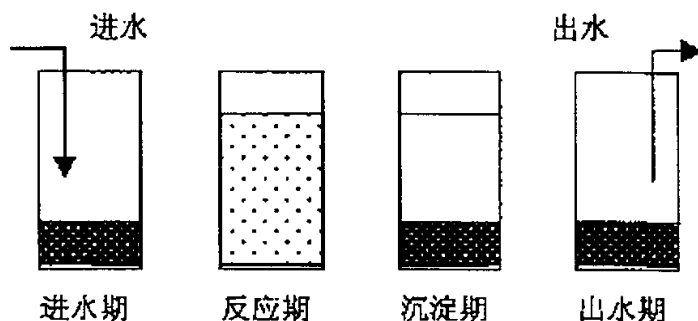


图 2-1 ASBR 操作周期和四个阶段

Figure 2-1 Anaerobic sequencing batch reactor and its phases

进水期向反应器加入底物, 底物浓度迅速升高, 代谢速率增到最大。进水容积取决于预先设计的水力停留时间 HRT、有机负荷 OLR 及污泥沉降性能; 反应阶段, 是有机物转化为生物气最重要的阶段, 反应时间的长短与底物特征与浓度、出水要求、污泥浓度及废水温度; 沉降阶段, 停止搅拌, 进行泥水分离, 此时反应器起澄清池的作用, 沉降时间因污泥沉降特性而异, 典型的沉降时间为 10~30min。混合液悬浮固体浓度 MLSS、食料与生物量比 F/M 是影响生物团沉降速率及待排上清液水质的重要可变因素。排水阶段, 固液分离后进入排水阶段, 排水时间由每次循环排水体积和排水速率决定。排水结束后反应器进入下一个循环。

2.2.2 ASBR 的特征^[4, 11, 12, 13]

1、能形成颗粒污泥, 处理能力强

ASBR 中高效的生物絮凝作用有利于厌氧颗粒污泥的形成。颗粒污泥中厌氧微生物邻近程度远小于絮状体污泥。厌氧消化成功的关键在于反应器中保持多种微生物之

间的平衡,特别是能够保持低氢分压。从热力学上考虑,产乙酸菌把长链挥发酸转化为乙酸的反应只有在氢分压低于 $101.325 \times 10^{-3} \text{ kPa}$ 情况下才能发生,这说明利用 CO_2 和 H_2 的产甲烷菌对产乙酸菌关系重大。厌氧颗粒污泥中不同菌种之间邻近的共生关系有利于厌氧消化过程的顺利进行,中间产物及 H_2 及时被不同菌种消耗掉可以使反应继续进行,这是颗粒污泥在机理上的优势。絮状体污泥尽管也发生 H_2 及中间产物的转化,但颗粒污泥中的微生物固定在颗粒上,使中间产物所需传送的距离远远要近于离散的絮状污泥。Mecart 和 Smith^[12]发现颗粒污泥与分散的絮状体污泥相比较,前者的氢分压低, H_2 利用速率快, Thiele 等人对比研究了颗粒污泥与悬浮污泥运行的情况,结果发现以乙醇为基质时,颗粒污泥较悬浮污泥的基质转化率高 75%,以甲酸为基质时,在颗粒污泥中基质转化速率为 $0.275/\text{min}$,这充分证明颗粒污泥中厌氧微生物邻近度近于絮状体污泥,可以提高污泥活性。由于在 ASBR 中形成了颗粒污泥,使处理效果好,运行稳定,能够处理高浓度有机废水。

2、序批间歇的进水方式提供了关键的动力学特性

对任何给定的进水浓度来讲,ASBR 在进水结束时 F/M 处于最高值,这为微生物的代谢活动和基质转化速率提供了强大的驱动力。而在反应末期,底物浓度及 F/M 降到最下限,又为生物絮凝和生物分离提供了理想的条件。

3、ASBR 能获得高效的生物絮凝,固液分离效果好

F/M 是影响厌氧生物絮凝的重要因素,在 F/M 比值较低时,厌氧反应器中生物絮凝效果好且沉降迅速,出水悬浮物较低。在连续流完全混合式反应器中,微生物周围的底物浓度(F)是常量, F/M 是定值,基质的降解处于稳态。与之相反,ASBR 能够在沉淀期获得最低的 F/M 值和最小的产气量,因此从固液分离效果讲,ASBR 法的间歇操作模式比其它厌氧法的连续操作模式优越。加之 ASBR 反应器在沉淀时没有进出水流的干扰,可以避免短流的出现,是一种理想的静态沉淀,故固液分离效果好,易获得澄清出水。

4、工艺简单,易于设计运行

同传统的厌氧工艺相比,ASBR 法的主体工艺设备,只有一个(或几个)间歇反应

器,此反应器集混合、反应、沉降等功能于一体,不需额外的澄清沉淀池,不需要液体或污泥回流装置。同 UASB 和 AF 相比,ASBR 是序批式进水,无需复杂的布水系统,也就不会产生所谓的断流、短流的影响。所以具有工艺简单、结构紧凑,占地面积少等优点。

5、耐冲击负荷,适应性强

完全混合式反应器比推流式反应器的耐冲击负荷以及处理有毒或高浓度有机废水的能力强。ASBR 反应器在反应期内本身的混合状态属典型的完全混合式,加之反应器内有较高 MLSS 浓度,进而使 F/M 值降低,因此具有反应推动力大、耐冲击负荷及适应性强的优点。有研究证明采用 ASBR 法对间歇排放且流量与水质波动较大的废水,对连续排放的高浓度和低浓度废水,对一些有毒废水如苯酚废水等通过单、并或串联的方式进行处理,均能取得很好的处理效果。

6、温度影响小,适应范围广

ASBR 法受温度的影响小,能在 5~65℃ 范围内处理各种高浓度和低浓度有机废水,从而打破了常规厌氧法只能 18℃ 以上处理高浓度有机废水(COD>1000mg/L)的局限,扩充了厌氧法处理废水的适用范围,为在低温与常温下廉价处理工业及城市生活污水提供了可能性。

2.2.3 ASBR 的研究与应用现状

自 20 世纪 90 年代美国 Dague 教授提出 ASBR 以来,对 ASBR 法的研究主要有以下几方面:

2.2.3.1 ASBR 的设计方法、操作要点及工艺特性

ASBR 反应器的形状(高径 h:d 比)可根据不同的需要灵活设计。粗短的反应器能达到较高的污泥浓度,高细的反应器能保留更快沉降的颗粒,其沉降速度明显大于粗短的反应器,且高细的反应器形成颗粒较快,颗粒粒径大。ASBR 反应器最优高径比为 5.6 左右^[10]。HRT 是衡量 ASBR 反应器运行能力大小的一个标志,也是工程中最重要的设计参数。HRT 可根据反应器容积、废水种类、出水水质要求等而灵活变化,它可以从几小时(6h)变化到几天(6d)^[5, 14]。ASBR 反应器的搅拌方式,可选择机械搅拌、

液循环搅拌或气循环搅拌。其中气循环搅拌可作为首选方式。就搅拌时间来说, 间歇搅拌(2min/h 或 3min/h)比连续搅拌优越, 前者 CH_4 气产量比后者大^[10]。搅拌强度要轻柔, 不能太剧烈, 否则会削弱厌氧生物絮凝。

2.2.3.2 ASBR 快速启动

1、控制运行方式对污泥颗粒化的影响

Sung 和 Dague^[15]以假设的平衡条件控制 ASBR 运行, 由于低 OLR(有机负荷)、长 HRT(水力停留时间)的稳定运行方式不利于颗粒污泥的生成, 启动 300d 后才观察到污泥颗粒化现象。1996 年 Wirtz 和 Dague 对 ASBR 进行加速污泥颗粒化的专题研究, 以 $1.0\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 为初始负荷, 按照在不抑制系统的前提下尽快增加 COD 负荷控制运行策略, 将 ASBR 启动缩短到 4 个月。COD 负荷是反应器强化程度的函数, 保持 ASBR 反应器在低 HRT 下运行是为了洗出沉降性差的生物体, 保留大而密实的生物体, 从而有效选择颗粒污泥, 在高 OLR 下运行则是为了高效地产生大量的微生物体。

2、投加辅助填料的强化作用

颗粒污泥最初的形成可能是从微生物对惰性物质、无机沉淀物(Lettinga et al. 1993; Mahoney et.al.1987 年)的生物吸附和粘附作用开始^[4]。Wirtz 和 Dague 为达到人工强化颗粒污泥产生的效果, 向 ASBR 中投加 PAC(粉末活性炭)、GAC(颗粒活性炭)、硅砂和石榴石添料。由于活性炭表面具有以 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{C}$ 等官能团, 在酸性条件下会成为带电中心, 使活性炭的表面有正电荷区域存在, 在静电引力作用下细胞粘连在活性炭表面或因活性炭正电荷的中和作用而互相粘连, 而且活性炭在自身周围形成一个基质浓缩圈, 吸引更多的微生物, 增加细菌相互碰撞粘连的机会^[16]。与未投加载体的反应器相比, PAC 和 GAC 将 ASBR 污泥颗粒化的进程分别缩短了 1 个月和 1.5~2 个月。

3、投加絮凝的促进作用

Wirtz 和 Dague 在 ASBR 启动前两个月投加阳离子有机聚合物和氯化亚铁絮凝剂, 其中阳离子聚合物对生物絮凝体颗粒化的强化作用最为突出, 该反应器在启动后 30d

于是就出现了污泥颗粒,几乎所有生物絮凝体在 60d 完成了污泥颗粒化,并在 $6\text{g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 有机负荷下取得了超过了 95%COD 去除率,将启动进程缩短了 3 个月。由于阳离子聚合物带有正电荷,能够与带负荷的细菌细胞中起到静电吸引和吸附架桥的作用,并通过连续絮凝机理创造了大量的生物聚集体,因此加强了生物絮凝作用、加快了颗粒的形成^[15]。

2.3.3.3 温度对 ASBR 的影响

温度不仅影响微生物的生存和筛选竞争,而且影响反应速率。在实际设备运行中,维持一定的温度与能源消耗和处理成本有很大关系,大多数高效厌氧反应器主要为中温消化。

1、低温对 ASBR 的影响

厌氧微生物一直被认为适宜于中温或高温工艺,但近年来的研究证明 ASBR 具有低温下处理有机废水废料的可行性。Dague^[15]在 35°C 和 25°C 时分别用 ASBR 处理动物排泄物,由于 25°C 下的 ASBR 具有更的 SRT 值,补偿了较低的代谢速度,因而获得高效的去除效果,两组 ASBR 获得了相同的 VS 去除率和 COD 去除率。不同温度下培养的颗粒污泥在形状、密实程度及其微生物菌种等方面有所不同^[17]。ASBR 中以脱脂奶粉为基质、 $5\sim 25^{\circ}\text{C}$ 下培养出的颗粒污泥中,除了 5°C 反应器的颗粒污泥有成层结构现象外,污泥的微结构无太大的差别,这证实了颗粒结构在很大程度上取决于底物种类的假设。所有温度下的颗粒污泥主要由甲烷丝菌属微生物组成,低温下颗粒污泥的 SMA(比产甲烷活性)略低于中温条件下。甲烷产量测定值表明,低温下的颗粒污泥中存在嗜温菌和能在中温生长的嗜冷菌。生物降解乙酸盐与丙酸盐混合物的颗粒污泥,其比产甲烷活性远小于降解单独乙酸盐的情况,污泥平均粒径随温度降低逐渐减小^[18]。

Dagua 等(1995 年)用 ASBR 在 $35\sim 15^{\circ}\text{C}$ 范围内处理 COD 为 $1000\sim 4000\text{mg}/\text{L}$ 的合成废水, HRT 取值在 $48\sim 12\text{h}$ 。HRT 短导致 OLR 提高,产生了更多分散的微生物体,而过高的水力负荷引起出水中污泥的大量流失,造成反应器内污泥浓度减小、出水水质变差、中间产物的积累、VFA(挥发性有机酸)浓度上升;温度低使液体的粘性

增大,生物固体沉降速度减小,同时由于污泥浓度的下降也会引起 VFA 浓度的上升。尽管如此,ASBR 仍然能够在低温和短 HRT 条件下处理低浓度废水:在 15℃、HRT 为 12h、进水 COD 为 400mg/L 时,COD 去除率均在 80%以上,且 VFA 浓度也只有 30~50mg/L;在 HRT 为 48h、24h 时,COD 去除率在 90%以上,VFA 浓度仅为 10mg/L。Dague 和 Banik 发现 ASBR 在 25~50mg/L 处理低浓度废水(COD=600mg/L)时仍保持了高效去除有机物的固有特征。即使在 5℃、HRT=6h 下,BOD₅ 的去除率仍达 75%;在 20~25℃时,不同 HRT 的 COD 和 BOD₅ 去除率均在 90%以上;所有运行条件下的 SRT 均大于 25d。随着温度的降低或 OLR 的增加,出水中悬浮物浓度趋于增高,但出水造成的生物固体流失量不足以影响反应器的正常运行^[17]。

2、两温度段 ASBR 系统

Dague(1996 年)等以脱脂奶粉为合成基质,在高温(55℃)、中温(35℃)段的 HRT 分别取为 6h、12h,在 22gCOD/(L·d)负荷时取得 95%的 SCOD 去除率和 90%TCOD 去除率。Dagba(1997 年)对高温—中温 ASBR 和中温—中温 ASBR 两种工艺处理制酪场废水作了对比,高温—中温系统的 VS 去除率比中温—中温系统高 26%~50%,产气量也较大,且在高温——中温 ASBR 系统出水中没有检测出粪便大肠菌。系统性能取决于 HRT 和 OLR,在 HRT 为 3d、6d 时反应器获得 13~18d 的 SRT。Zhang (2000 年)评价了 ASBR 厌氧处理在粪便存贮单元对臭气的控制作用。粪便存贮装置上空的气体分析表明,未经处理的粪便具有强烈的恶臭,在气体中测出高浓度的硫化氢和硫醇;经过两段温度 ASBR 系统处理后的粪便被有效地控制了臭气的发生,且高温—中温系统的 VS%比中温——中温系统高出 6%~15%,有利于对粪便的杀菌作用。但高温反应器消耗更多的热能。

2.3.3.4 ASBR 处理有机废水废物

1、ASBR 处理市政污泥

Duk^[19]以试验室规模的中温 ASBR 处理市政污泥,HRT 采用 10d,相应的有机负荷为 0.8~1.5gVS/(L·d)。启动期间 ASBR 中生物固体迅速积累,固体浓度是完全混合反应器中的 2.6 倍,有机物去除率恒定在 90%以上。证明了 ASBR 具有处理含有可

沉固体物质市政污泥的潜力。

2、ASBR 处理动物排泄物

在 35℃、25℃、20℃下运行的 ASBR 处理动物排泄物结果表明^[3, 20], ASBR 对 VS 的去除率在 55%~60%之间, BOD₅ 去除率为 81%~86%, TCOD 最高去除率达 83%, SCOD 最大去除率 93%, 甲烷产率在 0.48LCH₄/gVS 以上。当反应器中乙酸浓度高达 5500mg/L、氨氮浓度高达 3700mg/L、2470mg/L^[20, 21]时, 对 ASBR 性能无不利影响, 产气速率继续上升。ASBR 中高速的厌氧生物转化过程使有机物稳定化, 有效地减轻了污物对环境的污染程度, 成功消除了臭气。

Bernet^[22]用 ASBR(35℃)—SBR(20~22℃)工艺处理养猪场废水, SBR 进水由原水 and 好氧 SBR 回流液组成, 在进水期、反应期完成反硝化脱氮和产甲烷过程。ASBR 对进料组分很敏感, 当含氮氧化物(NO_x⁻)浓度较高时, 有机物首先作为电子供体进行反硝化, 此时生物气中测出高浓度的氮气, 随后 NO_x⁻ 浓度降低, 有机物主要被产甲烷菌降解, 伴随产生的生物气中氮气含量下降。ASBR 中的脱氮率取决于回流比, TOC 去除率 81%~91%, TKN 去除率 85%~91%。

3、ASBR 处理垃圾渗滤液

ASBR 在无需预处理和外部 pH 调节下能高效地预处理垃圾渗滤液^[23], ASBR、UASB(上流式厌氧污泥床)、AHFB(厌氧复合床)在中、低有机负荷运行时表现出相近的性能; 在高负荷率阶段, UASB 优于 ASBR、ASBR 优于 AHFB^[23, 24]。在进水 COD 为 3800~15900mg/L、污泥负荷 0.2~1.9gCOD/(L·d)、HRT 为 10~1.5d、35℃下运行的 ASBR 中, COD 去除率为 64%~85%; 去除的 COD 中有 83%转化成甲烷, 产甲烷速率随 COD 负荷的增加而上升; 最大产甲烷率 1.85LCH₄/(L·d)发生在最大负荷投配时; 同一负荷时, 较高的产甲烷速率对应于较高的污泥浓度^[25]。建议 ASBR 进水期有机负荷投加率不应超过 3gCOD/(gVSS·d)^[24]。

4、ASBR 处理屠宰场废水

Sung 和 Dague^[26]通过处理屠宰场废水的尝试证明了 ASBR 系统处理屠宰场废水

的可行性和有效性。Masse^[27]用 4 组 42L 的 ASBR 处理屠宰场实际废水, 分别讨论了 ASBR 在 30℃、25℃和 20℃下运行性能。进水 COD 浓度从 6908mg/L 变化到 11500 mg/L, 有机负荷在 2.07~4.93kgCOD/(m³·d)之间, 在所有温度下的 COD 去除率均在 92%以上, 悬浮物平均去除率为 80%~96%。由于悬浮物降解效率随温度而降低的缘故^[27], 去除的 COD 甲烷转化率随温度降低而减小, 相应于 30℃、25℃、20℃时分别为 90.8%、88.7%、84.2%, 但生物气中甲烷含量随温度降低而提高(从 74.7%变化到 78.2%)。30℃、25℃、20℃下反应器的平均产甲烷活性为 0.37、0.34、0.12gCH₄-COD/(gVSS·d), 高度的转化率表明大多数溶解性和悬浮物有机物已被降解。

5、ASBR 用于焦化废水的预处理

启动成功的 ASBR 经过焦化废水几个月的驯化后, 对于 COD 浓度为 416~1304mg/L 的进水, COD 去除率可达到 30%~40%^[12], 几乎接近焦化废水厌氧处理可能达到的最大处理效率(该试验中颗粒污泥对焦化废水的 BMP(Biochemical Methane Potontial)测定值为 41.9%)。

2.3 厌氧消化工艺的碱度需求

碱度(ALK)标志着某一反应体系在一定范围内对[H⁺]变化的中和能力^[28]。在厌氧处理系统中, 微生物发酵往往产生大量的 H₂CO₃ 和挥发酸(VFA), 需要系统中有适宜的碱度来中和, 以防止 pH 值下降, 维持厌氧微生物的活性。在有微生物活动的液体厌氧系统中, CO₂ 通常超过其它弱酸, 必须有足够的碳酸氢盐碱度中和它。在中性 pH 条件下挥发酸盐也是碱度, 虽然它们可能是碱度的主要组成部分, 但是不能中和多余挥发酸。因此厌氧系统在 pH 值范围运行时, 系统中的碱度主要是碳酸氢盐碱度^[29]。

2.3.1 厌氧微生物的适宜 pH 值

pH 值是影响厌氧消化过程的重要因素, 许多研究结果和实际运行经验表明, 厌氧消化需要一个相对稳定的 pH 值范围, 一般来说, 对于以产甲烷为主要目的厌氧过

程来说, 为 6.5~7.5。如果生长环境的 pH 值过高(>8.0)或过低(<6.0), 产甲烷菌的生长代谢和繁殖就会受到抑制, 并进而对整个厌氧消化过程产生严重的不利影响。这是因为在厌氧体系中, 其他非产甲烷菌如发酵细菌对 pH 值得变化不如产甲烷菌敏感, 在 pH 值发生较大变化时, 这些细菌受到的影响较小, 它们能继续将进水中的有机物转化为脂肪酸等, 导致反应器内有机酸的积累、酸碱平衡失调, 使产甲烷菌的活性受到更大抑制, 最终导致反应器运行的失败。因此, 在厌氧生物处理过程中, 应特别注意反应器内 pH 值的控制, 一般应维持在甲烷菌的最适范围内, 即 6.5~7.5(最佳 6.8~7.2)之间。为维持这样的 pH 值, 在利用厌氧工艺处理某些工业废水时, 就需要碱度来调节反应器内的 pH 值。研究表明, 厌氧消化体系中的 pH 值(或酸碱平衡)是体系中 CO_2 、 H_2S 在气液两相间的溶液平衡、液相内的酸碱平衡及固液相间离子溶解平衡等综合作用的结果, 而这些又与反应器内发生的生化反应直接有关。因此, 分析和研究厌氧消化过程中酸碱平衡的实质和 pH 值的控制技术, 对于选择和设计生物处理工艺、调试和运行厌氧生物处理装置等都有重要的指导意义^[7]。

一般认为, pH 值对微生物的影响主要表现在以下几方面: (1)各种酶的稳定性均与 pH 值有关; (2)pH 值直接影响底物的存在状态, 其对细菌细胞膜的透过性就有所不同。例如 pH<7 时, 各种脂肪酸多以分子状态存在, 易于透过带负电的细胞膜; 而当 pH>7 时, 一部分脂肪酸电离成带负电的酸根离子, 就难于透过细胞膜了。(3)透过细胞膜的游离酸在细胞内重新电离, 改变胞内 pH 值, 影响许多生化反应的进行及 ATP 的合成^[6]。

不同的厌氧微生物类群的适宜 pH 值范围实际上是各不相同的。产酸细菌所能适应的 pH 值范围较宽, 一般来说, 其最适宜的 pH 值在 6.5~7.5 之间, 此时, 其生化反应的能力最强。但是, pH 值略低于 6.5 或略高于 7.5 时, 产酸细菌仍有较强的生化反应能力。产甲烷细菌所能适应的 pH 值范围较宽, 一般认为其最适宜 pH 值为 6.8~7.2, 实际经验表明, 当 pH 值在 6.5~7.5 之间, 产甲烷菌均有较强的活性。不同的甲烷菌所要求的最适 pH 值也各不相同, 例如: 厌氧反应器中几种常见的中温甲烷菌的最适 pH 值分别是: 嗜甲酸产甲烷杆菌(*Methanobacterium formicicum*)6.6~7.8, 布氏

甲烷杆菌(*Methanobacterium bryantii*) 6.9~7.2, 巴士甲烷八叠球菌(*Methanosarcina barkeri*) 6.7~7.2, 等等。因此, 一般可以认为, 中温产甲烷菌的最适 pH 值为 6.8~7.2。但是也有许多甲烷菌是生长在偏酸或偏碱的极端环境中的, 如: 从泥炭沼泽中分离到的一株氢营养型产甲烷菌, 能在 pH=5.0 的条件下生长, 甚至在 pH 值下降到 3.0 时, 还能产生甲烷; 伊斯帕诺拉产甲烷菌(*Methanobacterium espanolac*) 的最适 pH 值为 5.6~6.2; 等等。自然界中还存在着一些在偏碱环境中生长的甲烷菌, 如嗜碱甲烷菌(*Methanobacterium alcaliphilum*), 其最适 pH 值为 8.1~9.1, 织里嗜盐甲烷菌(*Methanohalophilus zhilinae*) 的最适 pH 值则高达 9.2, 等等^[30]。

2.3.2 厌氧消化体系中的酸碱平衡

厌氧消化体系的 pH 值是由体系中的酸碱平衡所控制的, 因此很有必要对厌氧消化体系中的酸碱平衡进行分析和研究。

厌氧消化体系的酸碱性及其缓冲能力是影响系统运行状况的重要因素, 在有微生物活动的液体厌氧系统中, 为适应敏感的产甲烷菌对 pH 值的要求, 通常把 pH 值控制在 6.5~7.8 范围内, pH 值除受进水 pH 影响外, 还取决于代谢过程中自然建立的缓冲平衡。厌氧反应器内 VFA 和 CO₂ 不断地生成和利用, VFA 浓度和 CO₂ 分压直接影响着体系的 pH 值; 另外, 原水有机物中的氮、磷及分解形成的氨和磷酸, 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; 还有原水中含有的钙、镁、铁、锰等金属离子进入消化液后能与碳酸、磷酸的阴离子形成微溶性化合物, 影响弱酸的电离平衡。

碱度是指液体中所含能接受质子的物质的总量, 它反映了体系中和酸的能力, 控制着 pH 值 (碱度增加 1 倍可将 pH 提高 0.3 单位), 也是液体中存在其它酸时缓冲 pH 值能力的指标。中性 pH 条件下厌氧系统中, 总碱度由碳酸氢盐碱度和挥发酸盐碱度组成, 消耗碳酸氢盐碱度的主要酸度物质是 H₂CO₃ 和 VFA。当厌氧反应器中出现 VFA 积累, 但有足够的碳酸氢盐碱度储备时, 发生如下中和反应:



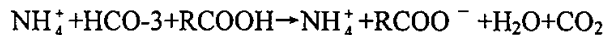
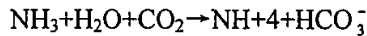
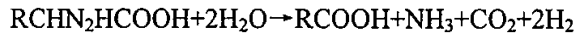
如果 H_2CO_3 和 VFA 的浓度超过了体系中可利用的碱度，反应器有可能酸化，严重抑制产甲烷菌的活性，一旦产甲烷作用减缓或停止，VFA 进一步的积累导致反应器运行失败。碳酸氢盐碱度宜介于 $1000\sim 5000\text{mg/L}$ 之间，在 $2500\sim 5000\text{mg/L}$ 时能为消化液提供较大的缓冲容量，使消化液具有良好的 pH 稳定性^[6]。

2.3.3 厌氧反应器中碱度来源

厌氧反应器中的碱度有三方面的来源：原废水存在的碱性物质、生化反应中产生的碱性物质（前两者可称为固有碱度）、以及向废水中人工投加的碱性物质。

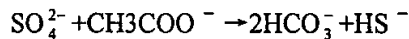
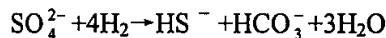
来源于大量利用苛性钠（ NaOH ）或碳酸钠（ Na_2CO_3 ）生产工艺的工业废水，或是含有很大碱度的生物脱氮工艺的出水，这类废水中的碱度在厌氧消化中可以被利用。

废水中的某些有机化合物在生物代谢中释放出阳离子，使废水中碱度增加。消化液中能够形成碱性物质的主要是氨氮，它是蛋白质、氨基酸等含氮有机物在发酵细菌脱氨基作用下形成的，氨与 CO_2 反应生成的碳酸氢氨构成了消化液的缓冲能力，当有 VFA 积累时，两者发生中和反应生成脂肪酸铵和 CO_2 ：



生物降解含氮有机物产生的碱度与释放出的铵离子数量成正比，废水中含氮有机物成份的 COD 浓度增加 1 倍，就会使生物降解过程中产生的碱度也增加 1 倍，但氨有一定毒性，浓度不宜超过 1000mg/L 。

含有硫酸盐或亚硫酸盐的废水在还原菌作用下还原反应时也可产生碱度，碱度的增加量几乎等于硫酸盐的还原量：





厌氧处理糖、有机酸、醛、酮和酯等碳水化合物废水时，体系中几乎不存在固有碱度。所以在厌氧处理液这种不含固有碱度、或是固有碱度不足的废水时，需要向反应器中投加必需的碱度，碱度投加量的大小直接关系到厌氧工艺的经济可行性。

2.3.4 影响厌氧反应器中碱度变化的因素

2.3.4.1 挥发酸 VFA 对碱度的影响

有机污染物转化为挥发酸的速率取决于降解的难易程度：糖类和简单有机物降解性好，能很快转化为挥发酸，容易造成 VFA 积累；难降解有机物生物降解过程中水解作用是速率限制步骤，通常挥发酸浓度很低。

消化液碱度随 VFA 浓度的增加而减小，其变化规律受氨、磷、酸、钙、其它离子含量及气相 CO_2 分压的影响。系统中 VFA 浓度提高将消耗碳酸氢盐碱度并增加 CO_2 浓度，使 pH 下降，但产甲烷菌的作用会产生碳酸氢盐碱度，使 pH 回升。VFA 通常不应大于 2000~3000mg/L，否则会使厌氧发酵过程受阻。

2.3.4.2 CO_2 分压对碱度的影响

沼气中的 CO_2 约占 15%~50%，形成的分压为 0.15~0.50atm。反应器内溶解 CO_2 （即 H_2CO_3 ）的浓度主要取决于 CO_2 分压，高 CO_2 分压导致高浓度 H_2CO_3 ，需要很大碱度进行中和，在 pH=7、t=35℃、0.3atm CO_2 分压时，中和 H_2CO_3 所需的碳酸氢盐碱度为 2180mg/L。也就是说，反应器中的 pH 值随 CO_2 分压的增加而减少， CO_2 分压增加 1 倍可使 pH 值降低 0.3 单位^[2]。

2.3.4.3 温度对碱度的影响

温度与碳酸氢盐离解常数 K_1 、 CO_2 亨利常数 K_H （与 CO_2 的溶解度成反比）有关，温度升高， K_1 有所减小，但 K_H 显著增加。 CO_2 溶解度降低，使中和 H_2CO_3 所需的碱度大大减少。60℃时水中 CO_2 的溶解度仅为 35℃时的 1/2，由计算可知，60℃运行时用于缓冲 CO_2 溶解度所需的碱度仅是 35℃时的一半。所以，高温运行对于减少碱度的投加费用是有益的。

2.3.4.4 反应器深度对碱度的影响

厌氧反应器不同深处对碱度的需求量不同。

首先，反应器进水口一般位于底部，由于推流式反应器进水口处基质浓度高，易形成挥发酸积累。

第二，反应器中水流流速相对缓慢，可近似看作流体静力状态，按静水压强分布规律知，水中某点的静压力为：

$$P_A = P_0 + \rho h$$

由此可见，反应器底部的 CO_2 分压大于顶部的 CO_2 分压。如果反应器中 CO_2 含量相同，反应器液面 CO_2 分压是 1atm，则深 10.4m 处的 CO_2 分压达 2atm。按 CO_2 分压增加 1 倍可使 pH 值降低 0.3 单位的规律推知，沿反应器高度，pH 值从底到顶递增，反应器深 10.4m 处的 pH 比液面处低 0.3 单位^[2]。

第三，当碳酸氢盐碱度中和反应器底部的挥发酸时，产生了很多的 CO_2 ，所以进口处 CO_2 和 H_2CO_3 比顶部高的多。

2.3.4.5 基质种类和基质浓度对碱度的影响

基质种类、基质浓度对 VFA 浓度和固有碱度的大小有重要的影响。

进水中含氮有机物和硫酸盐、亚硫酸盐在生物代谢过程中可使废水中的碱度增加。废水中这些成分的 COD 浓度与所产生的碱度有直接关系。废水浓度越低，厌氧消化过程中产生固有碱度的可能性越低。

因为转化和积累的挥发酸浓度不会超过进水 COD，所以可以认为进水 COD 浓度就是 VFA 浓度的最大积累值。高 COD 碳水化合物废水才有可能导致反应器内 VFA 高浓度的积累。

低 COD 浓度废水产生的 VFA 浓度低，所以低浓度废水厌氧消化系统中消耗的碱度主要用于中和气相 CO_2 所产生的 H_2CO_3 。

2.3.4.6 反应器构型对碱度的影响

CSTR 反应器中 VFA 浓度保持均匀一致，在运行良好的 CSTR 系统中 VFA 浓度较低。推流式反应器水流为非稳态流，进口处 VFA 产生速率大于产甲烷菌代谢速率，

VFA 会发生积累,用于暂时中和 VFA 的碳酸氢盐碱度大约是进水 COD 值的 1.2 倍。同时,进水口处中和 VFA 产生的 CO_2 又增加了碱度的消耗。所以,与完全混合连续式反应器相比,推流式反应器对碱度的需求量较高。

2.3.5 厌氧生物处理过程中 pH 值及节约投加碱度的控制技术

为了保持厌氧反应器中的 pH 值稳定在适宜的范围内,就必须采取一定的措施对反应器的运行状况进行调节和控制。在实际运行中,主要通过以下几种方法来调节和控制厌氧反应器内的 pH 值:

2.3.5.1 投加致碱或致酸物质

在进水中或直接在反应器中加入致碱或致酸物质,是最直接的调控厌氧反应器内 pH 值的方法^[30]。实际运行中所使用的致碱物质主要有 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaOH 、以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。这种方法要消耗化学药品,从而增加了运行费。而且,对现场操作人员来说,应在废水中加入多少致碱物质不好掌握。

2.3.5.2 出水回流

一般情况下,厌氧反应器的出水碱度会高于进水碱度,所以采用出水回流的方法来控制反应器内 pH 值,同时出水回流还可起稀释作用。有研究表明,采用该法来控制反应器内 pH 值,回流比一般应控制在 5~20 之间^[30]。

2.3.5.3 出水吹脱 CO_2 后回流

有研究者发现,出水的是主要的酸性物质,把出水的 CO_2 经吹脱去除后再回流,是一种更好的调控厌氧反应器内 pH 值的方法。但在采用该法时,由于一般均采用空气进行吹脱,所以回流会含有一定的溶解氧。出水回流中可能代入的溶解氧也会对反应器的运行产生一定的不利影响^[30]。

2.3.5.4 在反应器中培养耐酸的甲烷颗粒污泥

有研究表明,在许多自然生境中存在着多种最适生长环境耐酸条件的甲烷菌。在厌氧体系中,碱度的作用主要是提供体系保持中性 pH 所需要的缓冲能力。当在厌氧反应器中培养出耐酸产甲烷颗粒污泥后,不再需要在中性 pH 下运行,也就无需投加过多的外源碱度。因此,如果能在厌氧反应器中培养出耐酸产甲烷颗粒污泥,在处理

酸性或低碱度有机废水时,将厌氧反应器直接控制在酸性条件(如 $\text{pH}=6.0$)下运行,可以节省投加碱度的费用^[31, 32]。如果在普通厌氧反应器中设法提高其污泥中耐酸产甲烷菌的比例,则可以提高其抵抗酸化的能力,提高运行的稳定性^[33, 34]。

2.3.6 几种厌氧消化工艺关于碱度的研究情况

随着经济的快速发展以及城市的迅猛增容,环境污染和能源紧张问题变得越来越严重,废水的厌氧生物处理工艺以其独特的技术优势受到人们的广泛关注。尽管碱度被认为是维持厌氧反应器稳定运行的重要条件,但专门针对性的研究还是非常罕见的。下面对几种高效厌氧消化工艺碱度的研究情况作一介绍。

2.3.6.1 AF 厌氧滤池

厌氧滤池是 20 世纪 60 年代末由美国 McCarty 等在 Coulter 研究基础上发展并确立的第一个高速厌氧反应器。传统的好氧生物系统一般容积负荷在 $2 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下。而在 AF 发明之前的厌氧反应器一般容积负荷也在 $4 \sim 5 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下。但 AF 在处理溶解性废水时负荷可达到 $10 \sim 15 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。因此 AF 的发展大大提高了厌氧反应器的处理速率,使反应器容积大大减少^[1]。

已证明稳定运行的 AF 对 pH 值得变化有一定承受能力,据报道,AF 系统 pH 值低至 5.4 并维持 12h 后仍能很快恢复。Genung 等的中试表明,在处理酸性废水时,当进水 pH 值低至 3 并持续 8h,对出水的 pH 值并没有影响。虽然 AF 有较好的抗 pH 值变化的潜能,废水仍需要足够的缓冲能力,以免 pH 急剧下降使系统失败。低温下反应器内 pH 值波动较小^[1]。

Reyes 等^[35]在试验室规模下,研究了用多级 AF——5 级固定床串联反应器处理低浓度生活污水,试验采用 1、3、5 级上向流,2、4 级下向流。成功地处理了富含微生物污染物、COD 为 1000 mg/L 的生活污水,与曾报道过的相比,处理过程中 pH 值保持在一个较高的水平 pH 值为 8 左右。

Francisco Omil 等^[36]采用 AF+SBR 处理有原料乳厂排放的废水,经 AF 预处理的出水再经 SBR 处理后,出水 COD 小于 200 mg/L ,TN 小于 10 mg/L 。在试验过程中,不添加营养物质,在处理水进入 AF 反应器之前,每立方米加入 $50\% \text{ NaOH} 1.5 \text{ L}$ 。投

加碱主要有三个目的：(1)中和酸性物质，将进入 AF 反应器的废水 pH 值维持在 7~9；(2)保持 $1.5\text{gCaCO}_3/\text{L}$ 高碱度水平以确保在硝化过程中 pH 正常；(3)加快了脂肪的分解 (breakdown)，从而提高了反应器对富含脂肪废水的可降解性。所以碱度起了至关重要的作用。在该工艺投入实际运行中，碱度及 VFA/TA 的比值随时间的变化如图 2-2 所示。

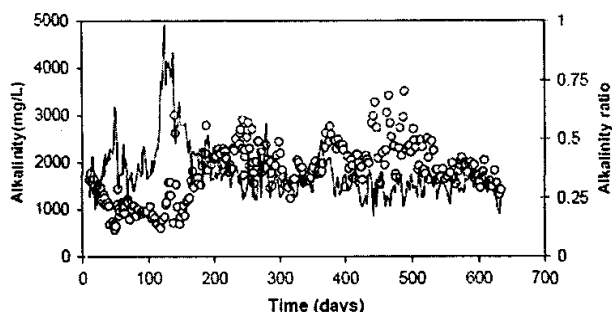


图 2-2 碱度及 VFA/TA 的比值随时间的变化

Figure 2-2 Variation of TA and alkalinity ratio

2.3.6.2 两相厌氧消化(Two-phase treatment process)

厌氧消化可以采用一相或两相消化方式。一相消化是使产酸和产甲烷在一个反应器中进行，两相消化是使产酸和产甲烷分开，通常用两个反应器^[2]。

在产酸相，pH 值作为发酵过程中的非生物因子之一，不但影响微生物的生理活性，更重要的是决定发酵类型。陈晓蕾等人的研究发现，控制进水负荷恒定为 $8\text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，在用化学物质通过调节进水碱度来控制反应器中的 pH 值分别为 4.2、5.0 和 6.3 的三套系统中，运行 1 个月左右后分别形成了稳定的乙醇型、丙酸型和丁酸型及相应得顶级群落，这说明产酸相发酵类型的形成可以通过控制启动时的 pH 值，使进行不同类型的种群一开始就在适宜的环境生态因子下成长繁殖，并在与其他种群的竞争中处于优势地位，很快占据生态地位并成为优势种群，形成相对稳定的发酵类型。任南琪和刘艳玲等人也曾在运行中用 NaOH 和 HCL 等化学物质试图控制反应器中的 pH 值，发现无论是启动还是正常运行阶段，NaOH 和 HCL 的投加对反应器中的

pH 值调节效果很差,一方面少量 NaOH 和 HCL 一进入反应器就很快被稀释和中和,起不到调节 pH 值得作用;另一方面高浓度的 Na^+ 和 Cl^- 对产酸发酵菌有毒害作用,大量投加会严重影响微生物的生理活性,尤其是 HCL,对微生物的毒害作用更大,试验中曾用调节进水的 pH 值在 4.0 左右,试图控制反应器中的 pH 值,持续 3d 后导致反应器的产气量锐减,微生物活性完全受到抑制,甚至造成部分微生物死亡流失;毒性解除后经过 20d 的正常运行,反应器的产气量和微生物活性仍很低,难以恢复到原来的水平。 Na_2CO_3 可加强反应器内的碳酸氢盐缓冲系统,从而缓解因挥发脂肪酸 VFA 产生而导致的 pH 值下降,所以通过调节进水碱度可以控制反应器的 pH 值^[37]。

秦智等^[38]通过试验考察了产酸相“过酸状态”后恢复的控制对策,对降低负荷和调节碱度这两种控制措施的恢复效果进行了分析,结果表明,通过冲击负荷使产酸相反应器出现过酸状态后,将 COD 有机负荷从正常的 $15 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 降低到 $5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,运行 18d 仍未能使反应系统的 pH 值得到有效恢复。当进水碱度调节在 $500 \sim 600 \text{ mg/L}$ 时,系统 COD 有机负荷维持在 $9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下,运行 10d 后过酸状态得到了基本恢复。因此,在反应系统出现过酸状态时,应在降低系统有机负荷的同时加强对进水碱度的调节,这一措施要比仅仅降低有机负荷更有利于系统的迅速恢复。过酸状态的恢复过程较缓慢,因此在冲击负荷期通过碱度的调节将系统的 pH 值维持在正常的范围内,从而避免“过酸状态”的发生也具有重要的意义。

刘敏等^[39]进行了三组两相厌氧工艺中产甲烷相(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。

为了探讨两相厌氧反应器中产甲烷相酸化后恢复措施,他们通过进行冲击负荷试验将反应器酸化。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 1~2h),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 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。第二次酸化后,采用降低进水浓度(系统进水浓度小于 $2000 \text{ mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$),同时在产酸相出水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。第三次发生酸化后,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 2 h,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。反应器酸化后对碱度(ALK)的检测结果如图 2-3 所示。

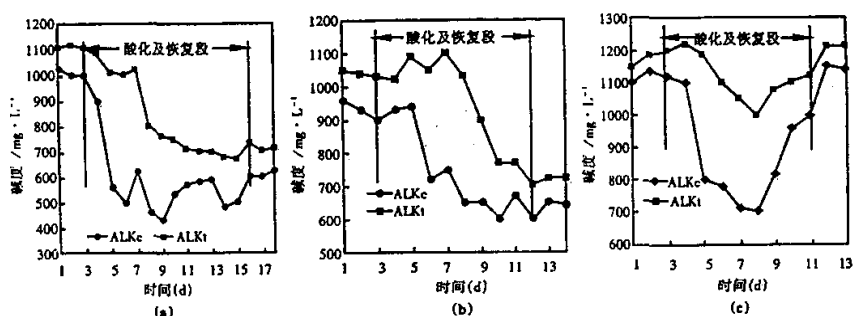


图 2-3 三次酸化后及恢复期的碱度变化

(a) 第一次酸化; (b) 第二次酸化; (c) 第三次酸化

Figure 2-3 Variation of alkalinity after thrice acidification state and recovery period

(a) the first acidification; (b) the second acidification; (c) the third acidification

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(T ALK)相对稳定,但碳酸盐碱度(B ALK)明显下降,与总碱度之间的差值增大,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(T ALK 在 $1200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,B ALK 比 T ALK 小 100 左右)。

此外,有报道说在两相厌氧处理的第一步产酸阶段最佳的 pH 值范围为 4~6.5。对于其后的产甲烷相最佳 pH 值范围为 6.5~8.2。因为两相的最佳 pH 值范围如此明显的不同,由此可见相分离使每一相都保持了他们各自最佳的调节,是总体运行效率会更高,这种假设似乎是合理的^[40]。

2.3.6.3 UASB(上流式厌氧污泥床反应器)

碱度影响 UASB 污泥的颗粒化,主要表现在两个方面:一是对颗粒化进程的影响,主要表现在对颗粒分布及颗粒化速度的影响;二是对颗粒物泥产甲烷活性(SMA)的影响,主要表现在通过 pH 值(即通过碱度的缓冲作用使 pH 值较小)使得产甲烷菌呈不同的生长活性。在一定范围内,进水碱度高的反应器污泥颗粒化速度快,但颗粒污泥的 SMA 低;进水碱度低的反应器其污泥颗粒化慢,但颗粒污泥的 SMA 高。因此,在污泥颗粒化过程中 进水碱度可以适当偏高(但不能使反应器的 $\text{pH}>8.2$,这主要是因为此时产甲烷菌会受到严重抑制)以加速污泥的颗粒化,使反应器快速启动;而在颗粒化过程基本结束时,进水碱度应适当偏低以提高颗粒污泥的 SMA^[41]。

Plans 等^[2]发现用 UASB 处理碳氢化合物时,当 NH_4^+ 转化成有机氮形成颗粒时失去碱度(如果阴离子为 HCO_3^-)。随着 VFA 的产生引起 VFA 的累积使酸度增加而碱度减少,这使产酸作用和产甲烷作用在下部活性区域实现部分相分离。 NH_4^+ 的减少和 VFA 的增加使 pH 下降。在颗粒污泥床的上部活性区域内 VFA 转化为甲烷,因此酸度降低,又有碱度产生, pH 值升高。

从进水到出水总的效果是系统中损失掉相当小的一部分净碱度。因此,碱度的作用主要是在 H_2 高浓度区域控制 pH 的下降,进水补充的碱度最终在出水中排掉。处理碳氢化合物废水时碱度需要量是 $1.2\sim 1.6\text{gCaCO}_3/\text{gCOD}$,这个量足以使 pH 保持在 6.6 以上^[2]。

Goodwin 等^[42]在试验室规模下, 用 UASB 反应器处理麦芽威士忌酒酿酒厂排放的废水, 当 $OLR=5.46 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 运行稳定时, 碱度稳定在 2000mg/L 以上。Punal and Lema^[43]在生产规模下研究了 UASB 处理鱼罐头厂(fish-canning)排放废水的启动和运行, 运行稳定时, 总碱度(Total Alkalinity)在 $3\sim 4\text{gCaCO}_3/\text{L}$, 整个过程 VA/TA 大于 0.3。Gonzalez^[44]在试验室规模下, 以蔗糖厂副产品——蔗糖蜜(Sugar Cane molasses)为底物, 目的是通过控制碱度与微量营养素在 UASB 中培养颗粒污泥, 在启动阶段, 通过添加 NaOH 比 NaCO_3 为 1 比 3 的混合物将碱度:COD 控制在 1.06(与 Souza et al., 1992; Moosbrugger et al., 1993 推荐的一致), 从而使 pH 值维持在 7.3。在这种情况下运行 30d 后, 颗粒污泥平均粒径达 3.1mm。当不加 NaOH 时碱度:COD 降到 0.78 出水 pH 值仍旧不变, 在接下来的试验中将 Na_2CO_3 减少 25%, 碱度:COD 降到 0.37~0.40, 在这种情况下 pH 降到 7.0, 并不影响正常运行。还有报道碱度:COD 为 0.5 时出水 pH 降到 6.6, 该推荐值被认为厌氧消化过程的底线。

2.3.6.4 厌氧颗粒污泥膨胀床 EGSB

厌氧颗粒污泥膨胀床(Expanded Granular Sludge Bed, 简称 EGSB)是在 UASB 基础上开发研制的第三代高效厌氧反应器, 因其负荷高、耐低温、耐毒物冲击而受到普遍关注^[45]。

在 EGSB 厌氧消化过程中, 由于含氮物质的铵解、硫酸盐的还原等作用, 厌氧出水碱度要高于进水碱度。同时反应器进水处有机物首先进行水解、酸化产生挥发性有机酸(VFA)和 CO_2 , 这样在水解产酸作用和 CO_2 的溶解的共同作用下, 使得厌氧反应器底部进水处的 pH 值降低, 为维持反应器的正常运行, 需要大量的碱度中和 VFA 和 CO_2 。随着产甲烷过程的进行, 反应器出水处 VFA 浓度大大减少, 同时碱度增高。可见, 在厌氧反应器中, 进水处碱度含量低, 但需求量大。所以 EGSB 在处理水回流过程中, 底部较低 pH 值被处理水较高的 pH 值稀释中和, 减轻了局部 pH 值过低的情况。同时, 由于厌氧消化体系的缓冲作用, 较低的回流比即可使整个反应器有较均匀的 pH 值分布。江瀚等^[46]在 EGSB 试验运行中, 以葡萄糖为底物, 当回流比为 3 的情况下, 在 COD_C 进水浓度 5000mg/L , COD_C 有机负荷 $20\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 条件下, 在不单

独投加至碱物质, 在原水碱度 $[\text{CaCO}_3]$ 仅为 800mg/L 时, 出水碱度 $[\text{CaCO}_3]$ 1800mg/L 左右, 反应器上、下部 pH 值之差始终 < 0.3 , 反应器内 pH 值分布均匀, 反应可长期、稳定运行。可见, EGSB 处理水回流的运行方式, 对调节 pH 值, 改善系统 pH 值环境分布有着积极的作用。

如前所述, 培养耐酸产甲烷颗粒污泥, 在处理酸性或低碱度有机废水时, 可以节省碱度投加费用。凌雪峰^[47]等采用中性颗粒污泥接种, 运行一个 3.1L 的 EGSB 反应器共 345d , 通过逐步降低 pH 值, 获得了耐酸的产甲烷颗粒污泥并实现厌氧反应器在低 pH、低碱度条件下的稳定运行。在 pH 6.0 , 进水 COD 3000mg/L , COD 容积负荷 $5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时, 反应器的 COD 平均去除率为 95.0% , 出水总碱度(以 CaCO_3 计) 仅为 328.5mg/L , 每 g 去除 COD 的沼气产量为 372.2mL , 沼气中甲烷含量约为 57.6% ; 在进水 COD 4000mg/L , COD 容积负荷 $7.5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时, COD 平均去除率为 90.9% , 出水总碱度仅为 404.8mg/L , 每 g 去除 COD 的沼气产量为 446.3mL , 甲烷含量约为 55.9% 。但在本试验中, 反应器出水碱度随其内部 pH 的下降而相应下降, 最低时仅为 186.6mg/L 。EGSB 反应器在 pH $6.0\sim 6.1$ 的范围内共运行 112d , 表明在低 pH、低碱度下实现稳定的产甲烷过程是可行的^[47]。

2.3.6.5 厌氧序批式反应器 ASBR

关于 ASBR 这个尚处于试验研究阶段的高效厌氧消化工艺, 专门对碱度的研究目前尚未报道过, 大部分都是通过投加适量的 NaHCO_3 来维持适宜的 pH 范围。有文献等曾报道过 ASBR 运行时要求混合液具有一定的 pH 缓冲能力, 启动初期颗粒污泥没有形成时, 对 pH 值极为敏感, 一旦 pH 值低于 7.0 产气不活跃。把 pH 值调为 $7.0\sim 7.5$ 时, 产气明显增加, 说明进水碱度对形成的颗粒污泥作用很关键, 特别在低温时, 混合液粘滞性大, 使生物气泡附着于污泥上不容易释放, 当附着的生物气泡越集越多时, 容易造成污泥上浮使污泥大量流失。出现这种情况时不应增加污泥负荷, 而应加入适当碱度使生物气泡释放出来, 使沉降性能变好。操作稳定时, 适于增大负荷, 此时颗粒污泥生长加快, 当颗粒污泥形成并稳定一段时间后, 操作适当时不易解体。此时碱度可比启动阶段有所降低, 但要保持足够的碱度, 处理以碳水化合物为主的废水

时，进水碱度与 COD 之比应大于 3^[12]。

第三章 试验工作

3.1 试验设备与工艺流程

3.1.1 试验设备

1、ASBR 反应器：采用有机玻璃加工制作，圆柱形，有效容积 6L，上部留有 2L 的气室，在不同高度设有进水口、出水口及取样口，具体尺寸和形式如图 3-1 所示。数量：1 个。

2、恒温箱：试验采用中温发酵（35~37℃），ASBR 反应器置于自制的矿棉绝热恒温箱内，用两台同型号温控仪（上海医用仪表厂，WMXK-01 型，控温范围 0~50℃）串联控温，以免其中一台失灵导致温度上升过高。数量：1 个。

3、进水瓶：采用 5L 下口瓶，海绵保温，出口用胶皮管与 ASBR 反应器进口相连。预热至 35℃的基质溶液作为高位进水瓶直接进水。数量：1 个。

4、气泵：采用养鱼加氧泵，海利电磁式空气压缩机，型号：AC0-208。为保证无空气泄露，采用有机玻璃制的密封体将其封闭。数量：1 个。

5、时间控制器：型号：DHS-S 型数显时间继电器，欣灵电气股份有限公司。数量：1 个。

6、湿式气表：型号：LMF-1 型，容量 2L，长春汽车滤清器有限责任公司。数量：1 个。

7、转子流量计：ZQL-6 型，量程：0.04~0.4m³/h。数量：1 个。

8、储气瓶：5L 低口瓶，数量：1 个。

9、储气袋：5L 橡胶袋，数量：1 个。

10、气液分离瓶及水封瓶：采用 1~2L 的集气瓶，数量：2 个。

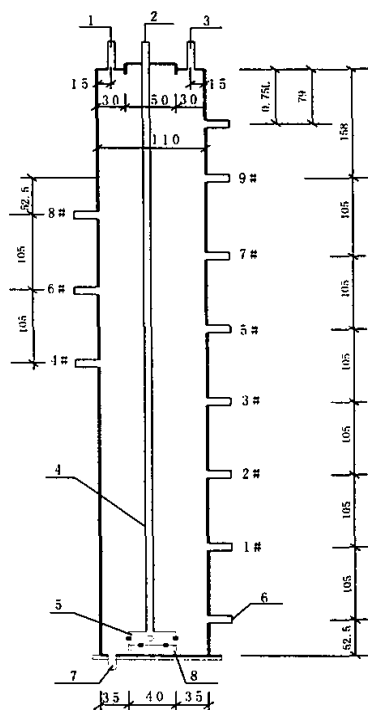


图 3-1 ASBR 反应器构型及尺寸

Figure 3-1 configure and dimensions of ASBR

1-微量元素入口 2-进气口 3-排气口 4-进气管 5-布气装置 6-进水口
7-排空口 8-支承 1#~9#为取样/排水口

3.1.2 工艺流程

1、试验采用的 ASBR 反应器及相应的进水、搅拌、测气系统如图 3-2 所示:

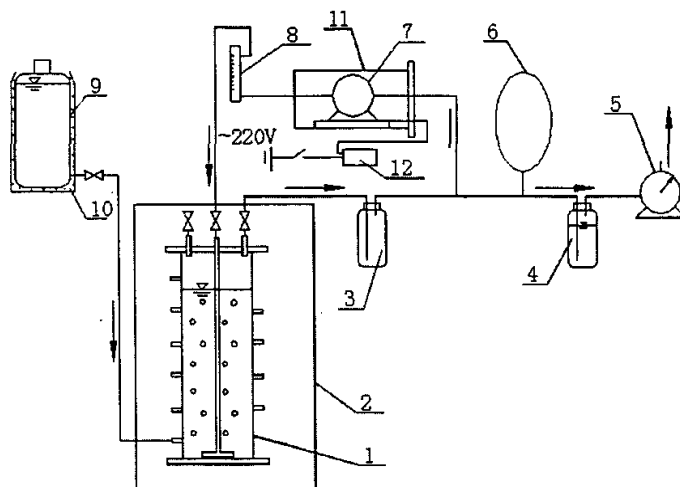


图 3-2 试验设备与流程图

Figure 3-2 The equipment and flow char of the test

- 1-ASBR 反应器 2-恒温箱 3-气液分离瓶 4-储气瓶 5-湿式气表 6-储气袋 7-气泵
8-转子流量计 9-高位进水瓶 10-保温材料 11-有机玻璃密封体 12-时间继电器

3.2 试验过程设计

3.2.1 反应器运行模式

进水阶段：人工配制的废水通过高位进水瓶从反应器底部进入，由于底部进水本身有混合作用，此时无需搅拌。一般在 2~3min 左右，可看作是瞬时进水；

反应阶段：进水完毕后，从微量元素注射口注入微量元素，注意注入微量元素时避免带入空气，然后合上时间继电器电源，气泵输送来自储气瓶、气室以及气袋的气体至反应器底部，进行搅拌，为了避免过强过频繁的搅拌会剪碎污泥絮体，影响颗粒污泥形成，采用间歇搅拌。在该阶段，有机物转化为生物气，经由气体管道、湿式气表排出，由产气量可方便直观地掌握反应器的运行状态。本试验每个反应周期为 6h，采用间歇搅拌方式，每 1h 搅拌一次，每次搅拌 5min，将转子流量计调至 300mL/min 控制曝气时的流量；

沉淀阶段：预定时间最后一次搅拌后，关闭时间继电器电源，然后进入沉淀阶段；

沉淀时间一般在 10~30min;

排水阶段: 打开排水管, 利用储气袋中的气体维持反应器内的压强, 使处理后的水顺畅地排出反应器, 排水体积 3L。

3.2.2 废水配置及常量、微量元素的投加

实验进水采用人工合成废水, 以葡萄糖作为碳源, 并补充必要的 N、P、S、K 等营养和缓冲物质。进水成分见表 3-1^[48]。

为了确保系统不因缺乏其它无机营养而受到抑制, 实验中, 向反应器中投加一定的常量元素 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+}) 和微量元素 (Co、Ni、Mo、Zn、Mn)。投加标准见表 3-2。为避免和进水中的阴离子尤其是 S^{2-} 离子形成沉淀, 这些金属离子均直接向反应器中投加, S^{2-} 在反应开始 2h 时后加入。

表 3-1 进水成分

Table 3-1 Composition of influent

成 分	投加量 (mg/gCOD)
葡萄糖	1087 ^a
NH ₄ CL	89.2 ^b
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	13.1 ^b
KH ₂ PO ₄	6.7 ^b
Na ₂ S·9H ₂ O	30 ^c
NaHCO ₃	适量

a: 该值通过实测获得;

b: COD:N:P:S=300:7:1:1.2;

表 3-2 常量和微量元素的投加标准

Table 3-2 Amounts of nutrient elements and trace metals fed into the reactor			
元素名称	投加标准 (mg/L 反应器 · d)	化合物形式	投加量 (mg/L 反应器 · d)
Fe	4	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14.22
Mg	12	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	101.5
Ca	20	CaCl_2	55.5
Co	0.1	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.4
Ni	0.2	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.8
Mo	0.1	$\text{MoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.23
Zn	0.1	ZnCl_2	0.32
Mn	0.1	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.36

3.2.3 温度

温度是影响微生物活性的重要因素，实验中温度控制在 35~37℃ 范围内，这也是厌氧中温发酵的最适温度。

3.2.4 试验阶段划分

第 1 阶段反应器内污泥活性恢复，更换底物类型；

第 2 阶段研究 ASBR 在时间序列上 pH、VFA 和碳酸氢盐碱度的变化规律及碱度需求特征。

3.2.5 测试项目与方法

实验阶段所监测的水质指标、工艺参数以及相应的测定方法：

- 1、COD：CTL-12 型 COD 快速测定仪；
- 2、pH：MLSS：滤纸烘干称重法；
- 3、MLVSS：滤纸烘干灼烧称重法。
- 4、温度：水银温度计。
- 5、沼气产量：湿式气表。
- 6、总碱度：溴甲绿-甲基红指示剂滴定法；
- 7、pH：pHS-3C 型精密 pH 计，上海精密科学仪器有限公司；精密 pH 试纸 5.5~

9.0、6.9~8.4;

8、乙酸、丙酸和丁酸的浓度 (VFA 测定)

测定仪器采用 GC-122 型气相色谱仪色谱柱: 填料采用 401 强极性有机载体, 80~100 目。表面涂 2% 磷酸, 工作温度不超过 210℃, 老化温度不超过 225℃。柱体采用 $\phi 4\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 2000\text{mm}$ 的不锈钢柱。测定系统: FID (氢离子火焰检测器)。测定方法: 标准曲线法 (外标法)。系统参数工作站: 采用 TL-9900 系列色谱工作站。

N_2 、 H_2 和空气流速: 30ml/min、30ml/min 和 300ml/min (1:1:10);

温度设定: 柱温为 196℃, 汽化室和离子室温度均 210℃;

(1) 标准曲线的绘制

配置不同浓度的乙酸、丙酸、丁酸溶液, 进样后根据各物质在不同浓度下所对应的峰面积如表 3-3 所示, 根据峰面积和浓度关系选择曲线形式为“直线”, 得到三种物质的校正曲线形式如图 3-3。

表 3-3 各物质在不同浓度下所对应的峰面积表

Table 3-3 Summit areas of HAc, HPr and HBu of different concentrations

组分名	校正点	保留时间 (min)	峰面积 ($\mu\text{v} \cdot \text{sec}$)	浓 度 (mg/L)
乙酸	1	2.980	3324041	1238.8
乙酸	2	2.955	1639254	619.4
乙酸	3	2.933	837778	309.8
乙酸	4	2.955	414506	154.85
乙酸	5	2.938	308618	77.425
乙酸	6	2.938	173243	38.713
丙酸	1	6.499	5300977	814.4
丙酸	2	6.503	2636200	407.2
丙酸	3	6.459	631436	203.6
丙酸	4	6.395	331862	101.8

丙酸	5	6.426	162721	50.9
丙酸	6	6.555	84451	25.45
丁酸	1	11.747	2083023	407.6
丁酸	2	11.927	1079426	203.8
丁酸	3	11.875	542177	101.9
丁酸	4	11.570	224570	50.95
丁酸	5	11.474	224882	25.475
丁酸	6	11.473	121753	12.738

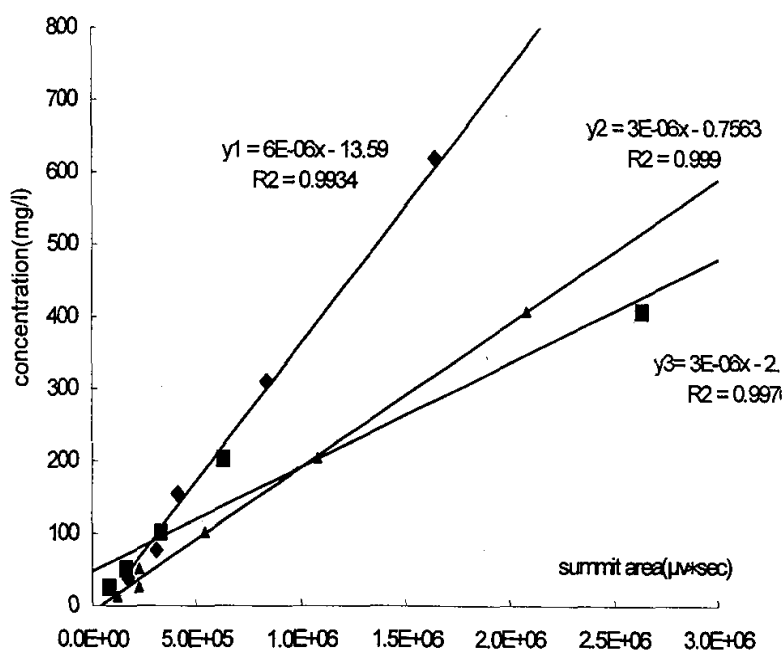


图 3-3 乙酸、丙酸、丁酸校正曲线及各自方程、相关系数

Figure 3-3 Liner equitations and their related coefficients of HAc, HPr and HBu

(2) 水样中 VFA 的测定:

从反应器中取出水样,用磷酸酸化至 pH=3 以下,用微量进样器注入 2ml 待测样,根据标准曲线得出三种物质的浓度。典型的色谱图如图 3-4 所示。

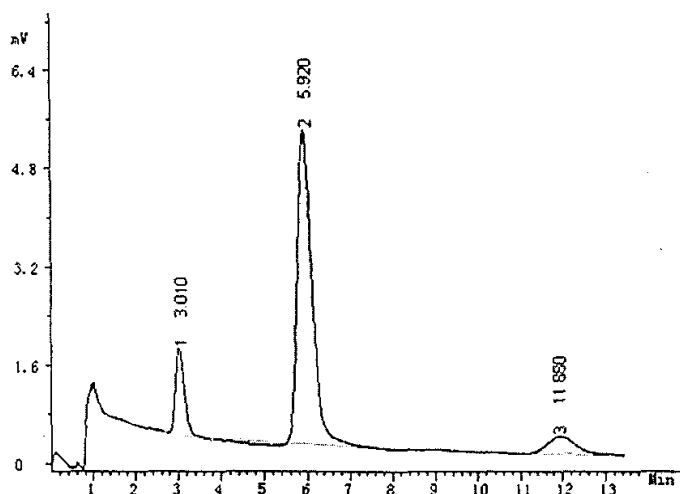


图 3-4 水样 VFA 分析气相色谱图

Figure 3-4 Gas chromatogram of VFAs of sample with FID

图 3-4 列出各类物质的峰号及保留时间, 其中 1 号峰为乙酸峰、2 号峰为丙酸峰、3 号峰为丁酸峰、1 号前面的峰为空气峰。

9、沼气组分: 测定采用 GC122 型气相色谱仪, 测定系统: TCD (热导池)。测定方法: 校正因子归一法。

系统参数:

柱温: 70℃; 电流: 60mA; 载气: N_2 气; 流速: 30ml/min; 填料: 碳分子筛; 工作站: 采用 TL-9900 系列色谱工作站。

测定过程:

在用 N_2 气作为载气时, 各物质相对 N_2 的校正因子分别为:

H_2 : 0.09, CH_4 : 1; CO_2 : 1.3138。

沼气中其他气体, 如 H_2S 、 N_2 等为微量气体, 可忽略不计。从而各物质的百分含量计算公式为:

$$H_2\% = \frac{0.09S_{H_2}}{0.09S_{H_2} + S_{CH_4} + 1.31S_{CO_2}} \quad (3-1)$$

$$\text{CO}_2\% = \frac{1.31S_{\text{CO}_2}}{0.09S_{\text{H}_2} + S_{\text{CH}_4} + 1.31S_{\text{CO}_2}} \quad (3-2)$$

$$\text{CH}_4\% = \frac{S_{\text{CH}_4}}{0.09S_{\text{H}_2} + S_{\text{CH}_4} + 1.31S_{\text{CO}_2}} \quad (3-3)$$

式中： S_{H_2} — H_2 所对应的峰面积；

S_{CH_4} — CH_4 所对应的峰面积；

S_{CO_2} — CO_2 所对应的峰面积。

进样，根据各物质的峰面积计算各自百分含量。典型的色谱图如图 3-5 所示。

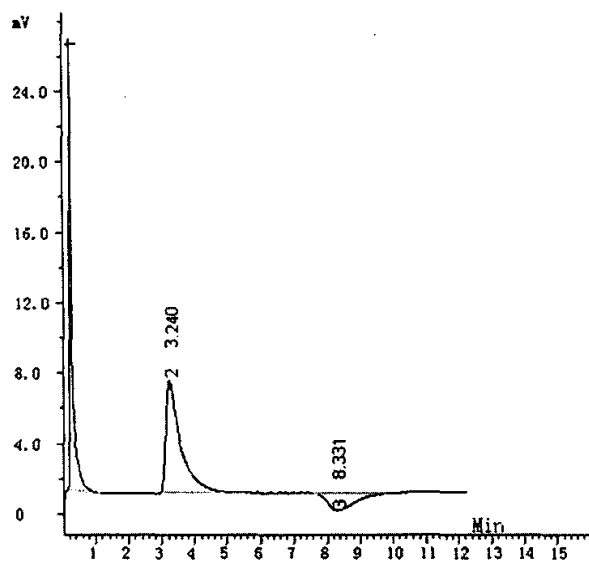


图 3-5 沼气组分分析气相色谱图

Figure 3-5 Gas chromatogram of sludge gas of sample with TCD

图 3-5 中 1 号峰为 H_2 、2 号峰为 CH_4 、3 号峰为 CO_2 。各自的保留时间 (min) 如图中所示。

3.3 试验过程

3.3.1 污泥活性的恢复

本试验启动的是停止运行了 40 天左右的颗粒化 ASBR 反应器。启动时仍采用与 ASBR 快速启动时性质相同的废水(以脱脂奶粉为底物、利用 NaHCO_3 调节碱度、添加必要的营养物),以上一周 COD 的去除率为依据,尽可能快地提高负荷,将容积负荷(VLR)提高到预定值^[49]。

当有机负荷 OLR(本论文除特别说明外有机负荷均指容积负荷(VLR)为 $5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$)时,活性恢复阶段结束,将底物由脱脂奶粉逐渐转变葡萄糖,并将常量和微量元素的投加量调整为如表 3-1、3-2 所列标准。

3.3.2 碱度需求特征研究阶段的试验设计

试验研究的容积负荷(OLR,单位 $\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$)分别为:5、7、7.5、10、12.5、15、17.5 和 20.0,在每一负荷下先将 COD(单位, mg/L)与碳酸氢盐碱度 BALK(单位, mgCaCO_3/L)的比值调整到 2:1,待运行稳定后开始取样测定,通过分析所测定数据,若仍有升高 COD/BALK 的潜力,则通过减少投加碳酸氢钠的量将 COD 与 BALK 的比值升高,待运行稳定后再取样测定。依此,完成该负荷下的研究,接下来将容积负荷升高到下一设计值,按同样的方法进行研究,直到 OLR 为 $17.5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 。为了叙述方便,将特定负荷下,特定 COD 与 BALK 的比值,称为一种工况,试验研究的所有工况见表 3-4。

OLR 为 $5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 时的每一工况,进水前取上清液,进水,从进水时开始计时,分别在 0.25h、0.5h、1h、2h、4h、6h、8h、10h 取样测定。在调整 HRT 后,同样进水前取上清液,进水,从进水时开始计时,分别在 0.25h、0.5h、1h、2h、3h、4h、5h、6h 取样测定。

3.3.3 ASBR 反应器的操作

试验采用瞬时进水法(进水时间 t_f 比反应时间 $t_r < 0.1$)^[50],进水时间为 2~3min,每个周期处理水 3L。OLR 为 $5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 时,ASBR 的运行周期为 10h,每天进排水两次。通过 OLR 为 $5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 时的数据分析可知 6 小时 COD 去除率已达 95%以上,

于是，从 OLR 为 7.5gCOD/(L·d)开始，运行周期调整为 6h，每天进排水 3 次。此外，整个过程污泥保持颗粒状。

3.3.4 测试指标

试验过程中测定所取进水样的 pH 值、总碱度，上清液以及各时刻所取样的 pH 值、总碱度、COD、VFA，及相应时刻的产气量与气体组成。由总碱度与 VFA 的量计算出碳酸氢盐碱度。每周测一次反应器的 MLSS 及 MLVSS。

表 3-4 试验研究的所有工况

Table 3-4 All operation conditions of the test

	OLR	葡萄糖	NaHCO ₃	COD	碱度	COD: 碱度	HRT(d)		
1	5	15	15	4600	2976	2 : 1	1		
2									
3			10		1984	3:1	1		
4									
5	7.5	16.3	12.6	5000	2500	2:1	2/3		
6			8.4		1676	3:1	2/3		
7	10	21.8	17.5	6667	3472	2:1	2/3		
8							2/3		
9			12.5		2480	2.5:1	2/3		
10							2/3		
11			10		1984	3.4:1	2/3		
12							2/3		
13			8		1587	4.2:1	2/3		
14							2/3		
15			7		1389	4.8:1	2/3		
16							2/3		
17			16.9		3333.3	2:1	2/3		
18			13.44		2666.7	2.5:1	2/3		
19			29.13		22.5	6667(4L)	3333.5	2:1	2/3
20			25.5		43	6667(3.5L)	6667	1:1	2/3
21	12.5	27.2	21	8333.3	4167	2:1	2/3		
22							2/3		
23			14		2778	3:1	2/3		

24							2/3
25			10.5		2083	4:1	2/3
26							2/3
27	15	32.61	25.2	10000	5000	2:1	2/3
28							2/3
29			16.8		3333.3	3:1	2/3
30							2/3
31			12.6		2500	4:1	2/3
32							2/3
33	17.5	38.043	29.4	11667	5833.5	2:1	2/3
34							2/3
35			19.4		3890	3:1	2/3
36							2/3
37			14.7		2900	4:1	2/3
38							2/3

第四章 试验结果

为了避免厌氧消化的不稳定,通常的办法是使反应器在比该工艺所能处理的最高有机负荷低的多的有机负荷下运行^[51]。本试验对这些指标进行了测试。

区分碳酸氢盐碱度(Bicarbonate alkalinity, BA)和总碱度(Total alkalinity, TA)是很重要的,碳酸氢盐碱度(BA)指总碱度(TA)减去 VFA 当量碱度(由中和 VFA),若 VFA 以乙酸表示,则碳酸氢盐碱度为^[2]:

$$B\ ALK = \text{总碱度} - (0.83)(0.85)(VFA)$$

式中 0.85 = 滴定到 pH=4.6 时中和 85%的 VFA

0.83=CaCO₃ 当量/HAc 当量(50/60)

VFA 当量碱度是由中和 VFA 引起的碱度,本论文 VFA 当量碱度是由 VFA 浓度折算而来的,简称 VA,单位与碱度单位一致为 mgCaCO₃/L。

4.1 碱度、pH 值及 CO₂%随反应时间的变化规律

由上一章可知,整个试验过程反应周期有 10h 和 6h 两种。

4.1.1 反应周期为 10h 运行工况下的变化规律

以 OLR=5gCOD/(L·d), COD/BA=2 时,这种工况为例。各时刻 VFA, 总碱度 TA, 碳酸氢盐碱度 BA, VA/TA, pH, CO₂ 百分比, 随反应时间的变化曲线见图 4-1 至图 4-3。

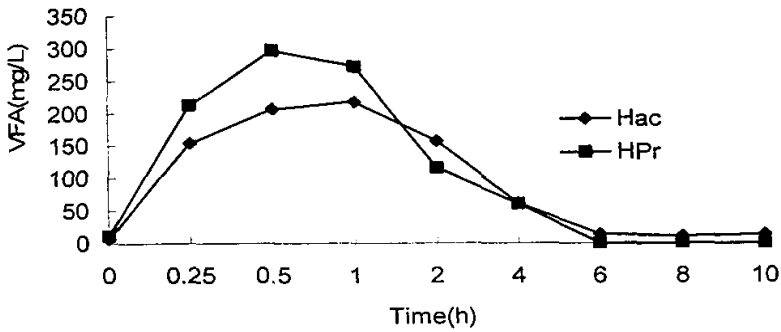


图 4-1 VFA 浓度随反应时间的变化图

Figure 4-1 Variation of the VFA during a typical 10-hour cycle

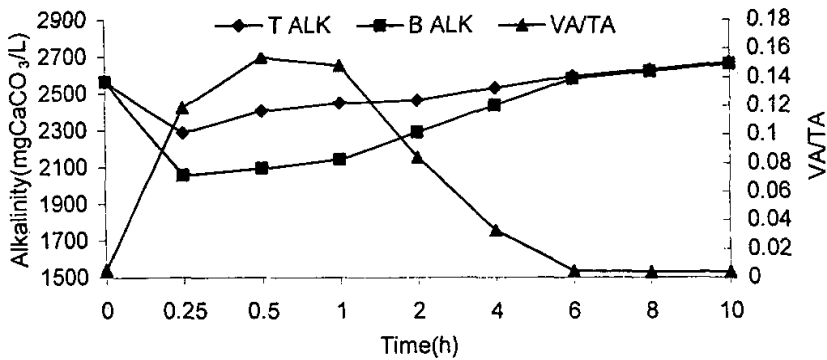


图 4-2 碱度、VA/TA 随反应时间的变化图

Figure 4-2 Variation of TA/BA/VA:TA during a typical 10-hour cycle

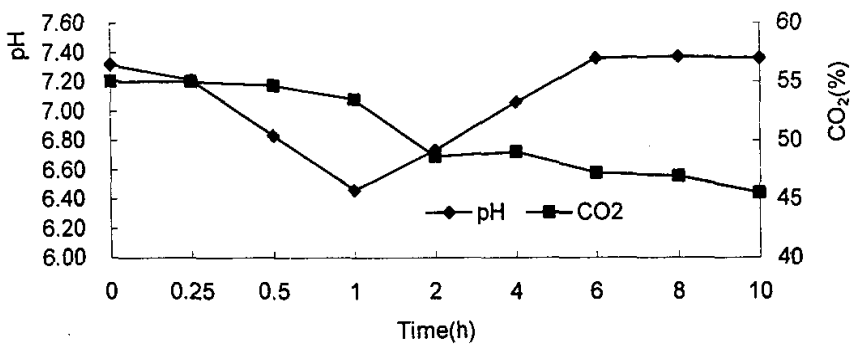


图 4-3 pH、CO₂%随反应时间的变化图

Figure 4-3 Variation of pH / CO₂% during a typical 10-hour cycle

从图 4-1 可以看出, VFA 浓度在很短的时间内升到最高, 然后逐渐降低。当反应 0.5h 时, 丙酸浓度达到最大为 296 mg/L, 乙酸浓度在 1h 时达到最高为 216 mg/L, 一直到 4h 时乙酸、丙酸浓度降到 60 mg/L 左右, 10h 时丙酸为 0, 乙酸浓度也非常低为 13mg/L。这个过程可以解释为: 将易酸化底物葡萄糖按瞬时进水法进入反应器内, 这样反应器内的底物浓度瞬间大增, 致使产酸强度增加, 由于酸化菌产 VFA 的速率大于被甲烷菌利用的速率, 导致挥发酸的浓度增高, 随着时间的推移, 底物浓度逐渐降低, 产酸强度减弱, 产气速率相对较快, 所以挥发酸浓度降低。

从理论上分析在一个稳定的一步反应器(即酸化与产甲烷在同一个反应器中进行)中, 处理以葡萄糖为底物的废水时, 丁酸应该作为中间产物出现, 但图中整个过程没有丁酸。对此笔者认为可能是, 由于颗粒化缩短了各菌种之间的距离, 使整个生物降解过程中产生的丁酸还没来得及进入液相就被转化为乙酸。

此外, 0.25h 时乙酸已达到 154mg/L、丙酸 212mg/L, 可见底物酸化速率非常快, 这也是选择葡萄糖为底物的原因之一, 选择这种酸化速率快的底物来研究该工艺的碱度需求特征——在最不利底物情况下进行研究, 这样对于处理其他类型底物废水投加碱度更具参考意义。

图 4-2 表明, 在 0~0.25h 时总碱度和碳酸氢盐碱度均骤减, 由图 4-1 可知这期间生成的大量 VFA, 以乙酸为例将发生如下反应 $\text{HCO}_3^- + \text{HAC} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{AC}^-$, 从而消耗大量的碳酸氢盐碱度, 所以碳酸氢盐碱度降低。同时产甲烷时, 以乙酸为例 $\text{AC}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$ 发生此反应而生成碳酸氢盐碱度。因此在产甲烷强度比产酸强度相对弱时, 碳酸氢盐碱度减少, 而产甲烷强度比产酸强度强时, 生成碳酸氢盐碱度比消耗的多而使碳酸氢盐碱度增加。因此随着反应得进行, 碳酸氢盐碱度逐渐回升。此外, 上面两个以乙酸为例的反应方程式表明: 消耗碳酸氢盐的摩尔数与生成 VFA 的摩尔数相同, 这样可以推出总碱度在整个过程应该基本保持不变, 而图中总碱度的变化曲线与理论分析相悖。究其原因, 认为在测挥发酸时注入色谱仪的样中损失了一部分挥发酸盐, 因为注入色谱仪的样必须是没有杂质的, 所以在进样前必须用离心机

或滤纸将泥水混合液彻底分离，以获取进样，这样极易造成颗粒污泥里残留有挥发酸盐，至少少量碳酸氢盐，而且残留的量与 VFA 浓度有一定的关系，因此在挥发酸浓度高时，总碱度 TA 比真实值小的多，挥发酸浓度高时，总碱度 TA 接近真实值。此外，从图 4-2 可知，该工况下 VA/TA 值最高为 0.154 时反应能够顺利进行。

图 4-1VFA 与图 4-2 碳酸氢盐碱度的变化是对图 4-3 的最好诠释。由于

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}, \text{ 也就是说厌氧反应器中的 pH 值主要取决于} [\text{CO}_2] \text{ 和 } [\text{H}_2\text{CO}_3] \text{ 的}$$

相对大小。反应器中有机酸高时，引起 $[\text{HCO}_3^-]$ 下降而 $[\text{CO}_2]$ 增高，这样从式中可知，pH 降低。值得一提的是，从图中我们可以看到 pH 值最低时，低于产甲烷菌所要求适宜 pH 范围的下限 6.5，但并没有由此而引发该反应器的酸化，主要原因可能是：该试验底物为葡萄糖，属碳水化合物类型，处理此类废水时形成的颗粒污泥，产酸菌在外层，甲烷菌在内层，所以短时间的 pH 偏低不会影响处在稳定环境的甲烷菌。

4.1.2 反应周期为 6h 运行工况下的变化规律

以 $\text{OLR}=7.5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ ， $\text{COD}/\text{BA}=2$ 工况为例。各时刻 VFA，总碱度 TA，碳酸氢盐碱度 BA，VA/TA，pH， CO_2 百分比，随反应时间的变化曲线见图 4-4 至图 4-6。

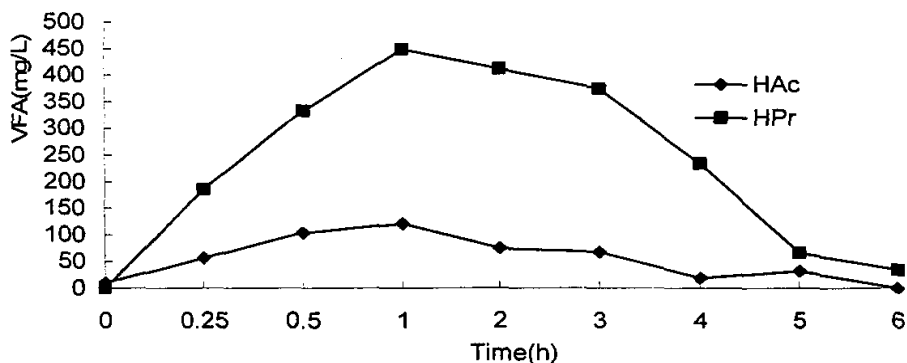


图 4-4 VFA 浓度随反应时间的变化图

Figure 4-4 Variation of VFA during a typical 6-hour cycle

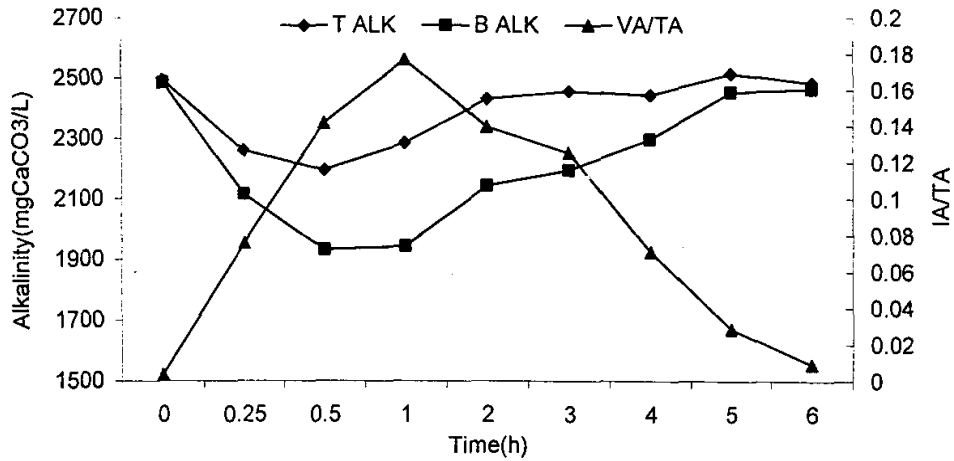


图 4-5 碱度、VA/TA 随反应时间的变化图

Figure 4-5 Variation of TA/BA and VA:TA during a typical 6-hour cycle

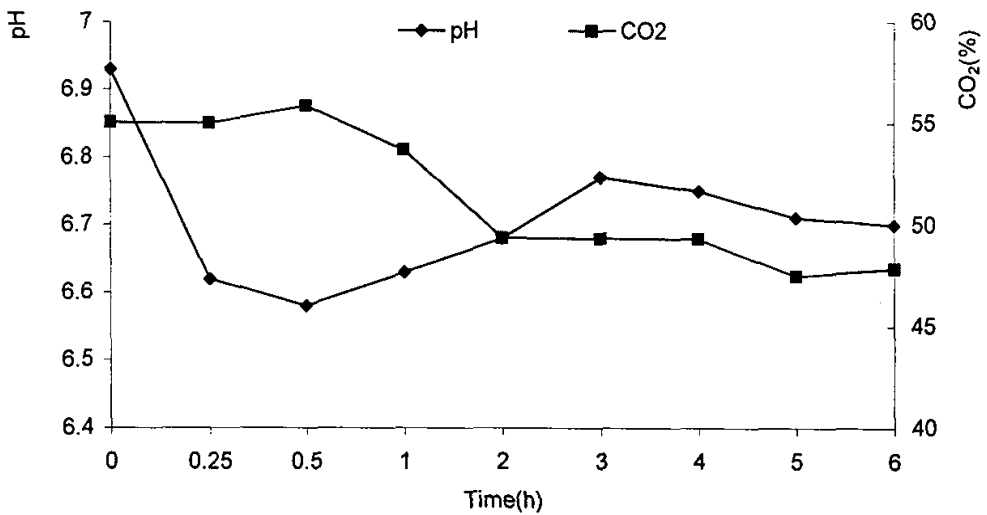


图 4-6 pH、CO₂%随反应时间的变化图

Figure 4-6 Variation of pH / CO₂% during a typical 6-hour cycle

从图可以看出缩短反应周期后，除了 VFA，总碱度 TA，碳酸氢盐碱度 BA，VA/TA，pH，CO₂ 百分比各时刻的值不同外，各测试指标随时间的变化趋势与 OLR=5gCOD/(L·d)基本相同，在这里不再赘述。对于其他工况亦如此，不再一一列出。

4.2 VFA 随反应时间的变化规律

4.2.1 同一负荷下的 VFA

现以 $OLR=12.5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 为例。该负荷下乙酸(HAc)和丙酸(HPr)浓度随 COD/BA 不同在一个反应周期的变化见图 4-8、图 4-9。

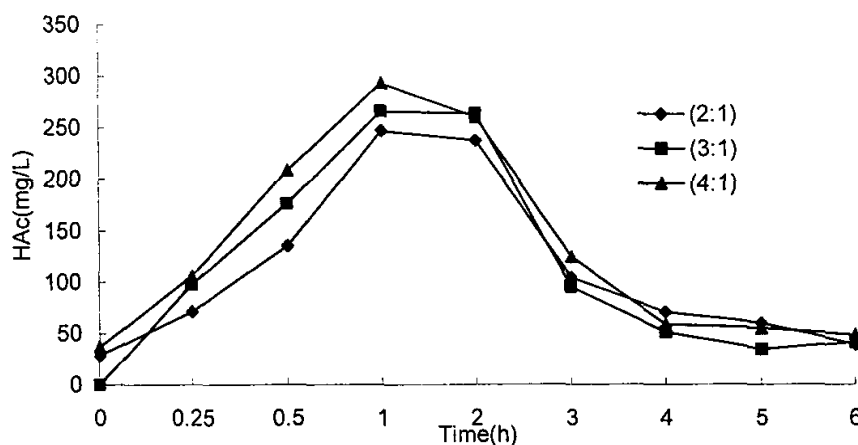


图 4-8 不同 COD/BA 时乙酸随时间的变化过程

Figure 4-8 Variation of HAc with the different COD/BA value during a typical 6-hour cycle

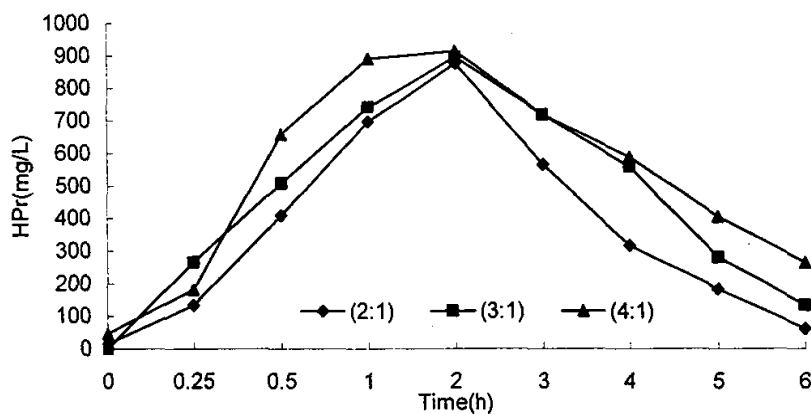


图 4-9 不同 COD/BA 丙酸随时间的变化过程

Figure 4-9 Variation of HPr with the different COD/BA value during a typical 6-hour cycle

图 4-7、4-8 表明, 随 COD/BA 的增大各时刻挥发酸的浓度也相应地增高。从图中可以看出: COD/BA 为 2、3、4 时乙酸浓度均在 1h 达最高, 分别为 247mg/L、266mg/L、293mg/L; 丙酸浓度在 2h 时达到最高, 分别为 874mg/L、894mg/L、913mg/L; 在大部分时刻 COD/BA 为 2 时的浓度曲线最高, COD/BA 为 3 时的浓度曲线次之, COD/BA 为 4 时的浓度曲线最低, 也就是说随 COD/BA 的增大乙酸累积量增大。因此, 某一负荷下 COD/BA 越小反应酸化的可能性就越大。

分析其原因可能是: 在某一负荷下 COD 浓度保持一定, 增大 COD/BA 也即意味着降低 BA, 由 $\text{pH} = \text{p}K_1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$ 可知, BA 越低 pH 值也越低。此外, BA 值是缓冲强度的一个量度, 越低的 BA 缓冲能力也就越弱, 越易导致 pH 的波动。所以对于对 pH 值变化敏感的甲烷菌来说, BA 下降无疑将导致甲烷菌活性不同程度的降低。

由于丙酸盐浓度的升高对甲烷菌有抑制作用, 这种抑制作用不论是对产生 VFA 的微生物还是对分解 VFA 的微生物都是有害的。所以这里应特别关注丙酸浓度。从图 4-8 可知丙酸浓度最高达到 900mg/L 左右, 但因为反应器 pH 保持在 6.5~7.5 之间, 所以未离解的游离态丙酸浓度非常低, 这样最具毒性物质的浓度就很低。从试验运行来看, 丙酸浓度达 900mg/L 左右时, 该工艺仍旧正常运行。可见在以密实颗粒污泥为主的反应器内, 由于微生物共生体内的邻近程度高, 对主要以离子态存在的丙酸代谢能力强、忍耐性强。

4.2.2 相同 COD/BA 不同有机负荷下的 VFA

以一个反应周期为 6h, COD/BA=2 的运行工况为例。该情形下不同有机负荷下乙酸(HAc)和丙酸(HPr)浓度随反应时间的变化见图 4-10、图 4-11。

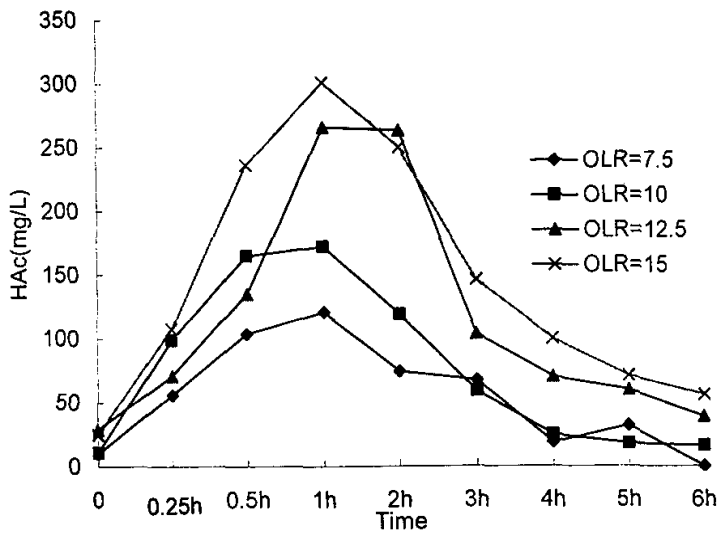


图 4-10 不同有机负荷下乙酸随反应时间的变化过程

Figure 4-10 Variation of HAC with the different organic loading rate(OLR) value during a typical 6-hour cycle

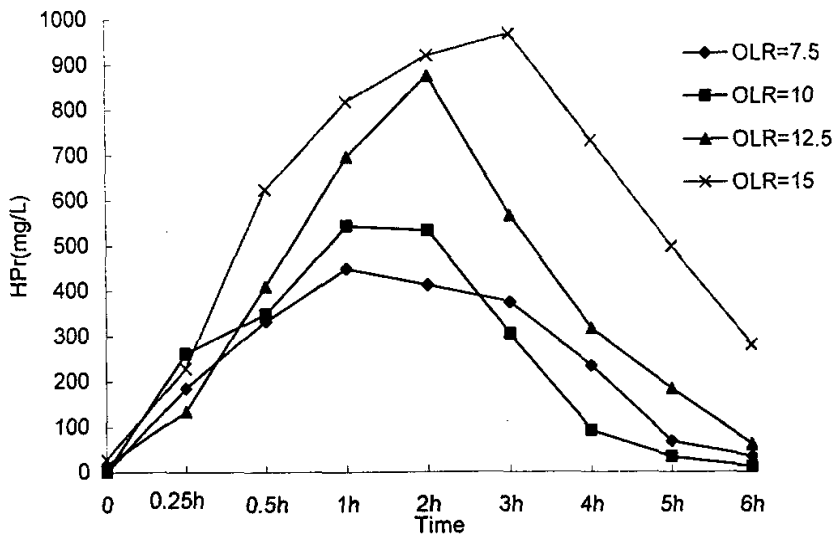


图 4-11 丙酸随反应时间的变化图

Figure 4-11 Variation of HPr with the different organic loading rate(OLR) value during a typical 6-hour cycle

从图 4-9、4-10 可以看出,随着有机负荷的增大,大部分时刻挥发酸的浓度也相应地增高。本试验是通过增加 COD 浓度来增大有机负荷的,所以有机负荷高对应的 COD 浓度就大,这样瞬时进水后底物浓度随有机负荷的增大而增高。高的底物浓度致使酸化强度与产甲烷强度增加,由于酸化速率比产甲烷速率快,因此有机负荷高时, VFA 累积量大。

可见,有机负荷越高对碱度的需求就越大,反应器发生酸化的可能性也越大。

4.2.3 丙酸与乙酸的比值

丙酸盐和乙酸盐浓度比,可作为评价反应器因有机负荷引起运行失灵的敏感而可靠的警示物。以 $OLR=15\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 为例,不同 COD/BA 下的丙酸与乙酸(摩尔浓度比)的比值见下图。

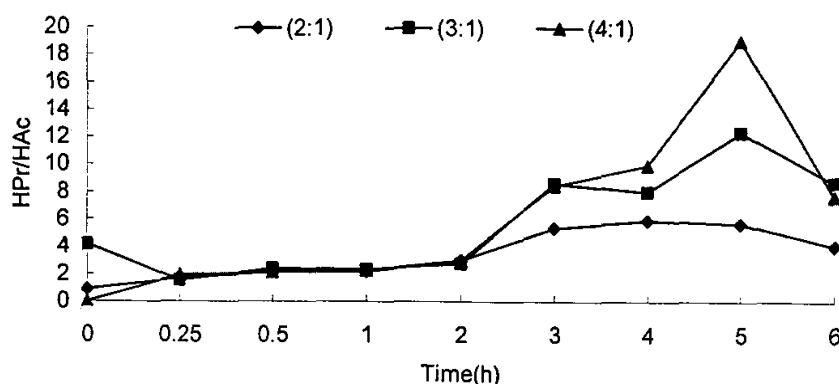


图 4-12 丙酸与乙酸比随反应时间的变化图

Figure 4-12 Variation of HPr/HAc with the COD/BA value during a typical 6-hour cycle

因为图中比值为摩尔比,所以丙酸与乙酸比与丙酸盐与乙酸盐比相同。从图中可以看出,该反应器在负荷为 $15\text{ gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 时, COD/BA 分别为 2、3、4 时,对应的丙酸盐与乙酸盐摩尔浓度比最大值依次为 6、12、19。可见随着 COD/BA 的增大,丙酸盐与乙酸盐浓度比的最大值也增大,也意味着丙酸越易积累。从试验可知该工艺处理以葡萄糖为底物的人工合成废水时,丙酸盐与乙酸盐摩尔浓度比在 0~19 之间反应

能正常运行。

4.3 碱度的需求特征

4.3.1 反应器的运行效果

在 $OLR=10gCOD/(L \cdot d)$ 时,采取逐步降低投加碳酸氢盐量的方法来提高 COD/BA,如表 3-4 所示在六种工况下做了研究。该负荷下进水 COD 浓度为 $6667mg/L$,不同工况下出水 COD 及 COD 去除率见图 4-13。

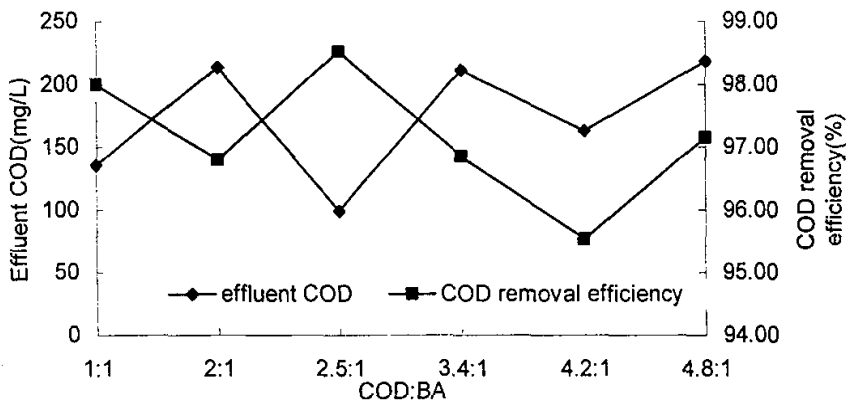


图 4-13 不同 COD/BA 时的出水 COD、COD 去除率

Figure 4-13 COD in effluent and COD removal efficiency with the COD/BA value

从图 4-11 中可以看出,该负荷下随 COD/BA 不同 COD 的变化规律不明显,但该负荷下所有 COD/BA 情况下,COD 去除率总能保持在 95%以上。本试验就是在保证 COD 去除率的前提下进行的。

4.3.2 碱度的变化规律

该负荷下所有工况,一个反应周期内碱度、VA/TA 随 COD/BA 不同的变化见图 4-14 至图 4-20。

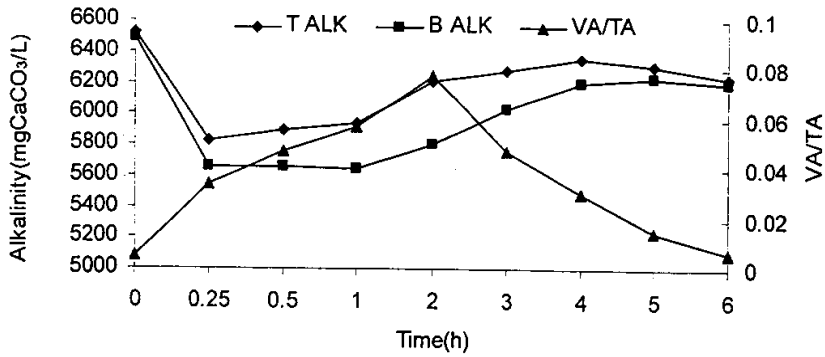


图 4-14 碱度、VA/TA 变化图 (COD/BA=1)

Figure 4-14 Variation of alkalinity and VA/TA (COD/BA=1)

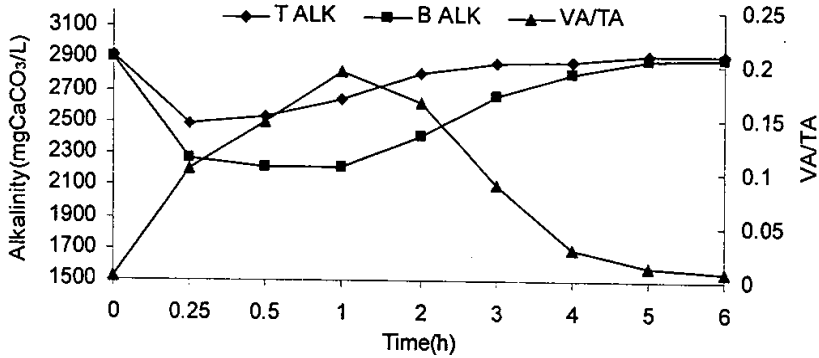


图 4-15 碱度、VA/TA 变化图 (COD/BA=2)

Figure 4-15 Variation of alkalinity and VA/TA (COD/BA=2)

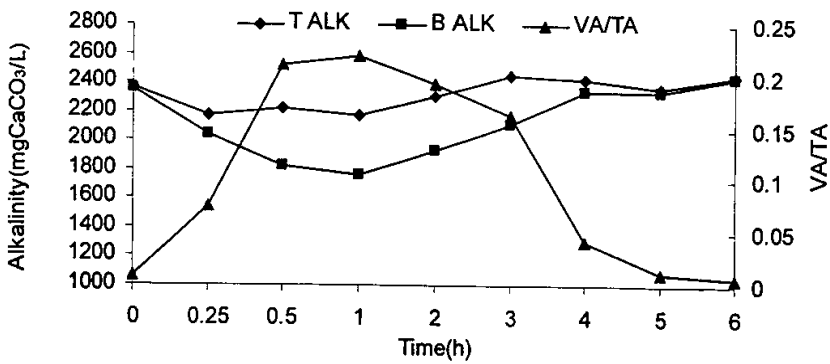


图 4-16 碱度、VA/TA 变化图 (COD/BA=2.5)

Figure 4-16 Variation of alkalinity and VA/TA (COD/BA=2.5)

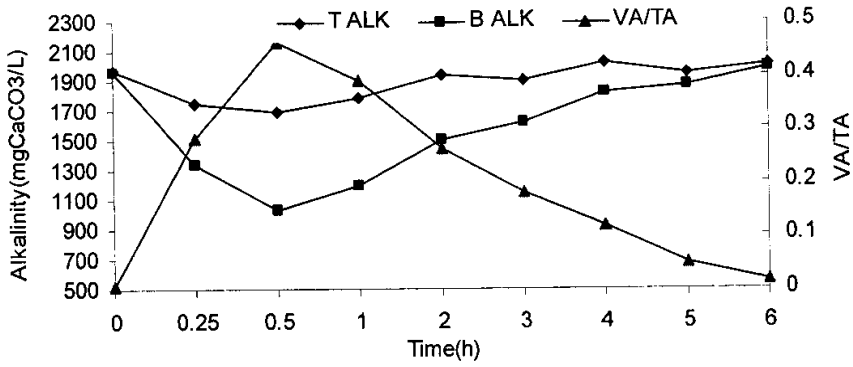


图 4-17 碱度、VA/TA 变化图 (COD/BA=3.4)

Figure 4-17 Variation of alkalinity and VA/TA (COD/BA=3.4)

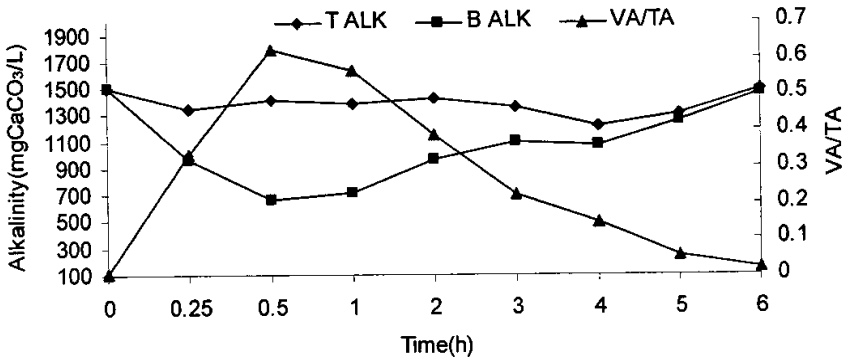


图 4-18 碱度、VA/TA 变化图 (COD/BA=4.2)

Figure 4-18 Variation of alkalinity and VA/TA (COD/BA=4.2)

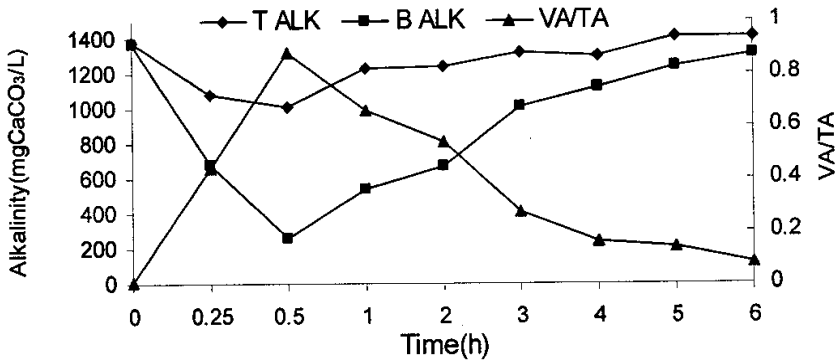


图 4-19 碱度、VA/TA 变化图 (COD/BA=4.8)

Figure 4-19 Variation of alkalinity and VA/TA (COD/BA=4.8)

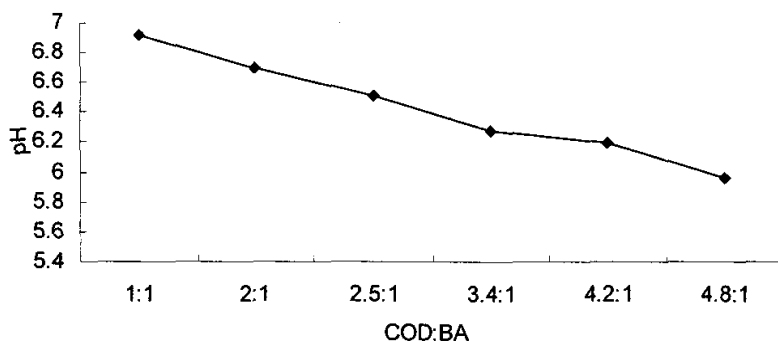


图 4-20 pH 随 COD/BA 不同变化图

Figure 4-20 Variation of pH with the value COD/BA

图 4-14 到 4-19 表明, 所有 COD/BA 情况下, TA、BA、VA/BA 随反应时间的变化规律都一样: TA、BA 先减小然后随着反应的逐渐回升, 反应结束时 TA、BA 恢复到反应开始时的 TA、BA; VA/BA 则随着反应的进行先是逐渐升高, 在 1h 左右升到最高, 而后随反应的进行又逐渐降低。

从图 4-14 到 4-19 中可以看出, 在 $OLR=10\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$, COD/BA=1 时反应器的 BA (单位, mgCaCO_3) 的范围 5645~6492; COD/BA=2 时反应器的 BA (单位, mgCaCO_3) 的范围 2211~2907; COD/BA=2.5 时反应器的 BA (单位, mgCaCO_3/L) 的范围 1766~2436; COD/BA=3.4 时反应器的 BA (单位, mgCaCO_3/L) 的范围 1031~1980; COD/BA=4.2 时反应器的 BA (单位, mgCaCO_3/L) 的范围 668~1530; COD/BA=4.8 时反应器的 BA (单位, mgCaCO_3/L) 的范围 262~1367。综上可知, 在该负荷下, 反应器中 BA 的范围为 262~6492, 反应器运行稳定, COD 去除率达 95% 以上。这比 Hawkes 等^[62]提出 1000~3000 这个范围要大得多, 值得注意的是比下限 1000 小很多。因此就投加碱度这方面 ASBR 工艺具有明显的优势。

从图 4-14 到 4-19 中可以看出, VA/BA 这个指标在 0~0.88 这个范围内反应器可以正常运行, 但从图中可知随 COD/BA 的不同整个程 BA 的值范围很大, 所以, 以 VA/TA 可作为监控参数。

从图 4-20 可知, 反应过程中 pH 最小值随 COD/BA 的增大而减小, 从 COD/BA=3.4

时开始,反应过程中最低 pH 值为 6.2 小于甲烷菌适宜 pH 值的下限 6.5; COD/BA=4.2 时,最低 pH 值为 6.2; COD/BA=4.8 时,最低 pH 值为 5.96。可见该反应器在 pH 低于 6.5 时,反应器并没有由于低于甲烷菌适宜的 pH 值下限,而导致甲烷菌活力丧失殆尽产酸菌大量繁殖,引起反应器系统“酸化”的严重后果,相反反应正常运行。浅析其原因可能有:(1)该试验底物为葡萄糖,属碳水化合物类型,处理此类废水时形成的颗粒污泥,产酸菌在外层,甲烷菌在内层,所以在短时间的 pH 偏低不会影响处在稳定环境的甲烷菌;(2)随着 COD/BA 的降低反应器最低 pH 逐渐降低,这样反应器内可能获得了耐酸的产甲烷颗粒污泥,从而该反应器在低 pH、低碱度下能稳定运行。

4.3.3 经济分析

厌氧处理系统以其剩余污泥量少这一极大优点引起人们足够重视。但厌氧处理许多工业废水时,投加碱度是一项主要花费,接近生成甲烷的价值或好氧处理中供给氧气的费用,尤其是对于低浓度废水,极易超过所产甲烷效益。下面对该工艺就碱度方面在理论上及与其它厌氧工艺作个比较。

4.3.3.1 理论分析

首先做一个理论计算,计算该负荷所有工况下要保持反应器内 pH=6.8 时所需的碳酸氢盐碱度,以及要投加的碳酸氢钠的量。本试验采用葡萄糖为底物理论上沼气中 CH₄、CO₂ 各占 50%,但由于厌氧序批式反应器自身的特点,从 4.1.1 中可知产气中气体组成随反应时间不同在 50%左右波动。为方便起见,在计算中近似认为 CO₂ 整个反应过程都占 50%。

低 pH 值状况是两种酸度即 H₂CO₃ 和挥发性脂肪酸(VFA)引起的,它们是在微生物反应中产生的。这些酸需要投加碱度进行中和,使微生物活性不被 pH 值的降低所抑制。所以将理论计算分为两步进行:

1、不同离子强度下二氧化碳所需碱度的理论计算

由文献可知^[2]: 离子强度=0.0 时, $[H^+] = 6.2 \times 10^{-4} [P_{CO_2} / B \text{ ALK}]$; 离子强度=0.1 时, $[H^+] = 9.4 \times 10^{-4} [P_{CO_2} / B \text{ ALK}]$; 离子强度=0.2 时, $[H^+] = 12.8 \times 10^{-4} [P_{CO_2} / B \text{ ALK}]$ 。

计算根据溶解固体浓度的不同，水中离子强度大致在 0.0~0.2 之间变化，从这三个公式中可以看出，离子强度为 0.0、0.1、0.2 时计算 $[H^+]$ 的系数分别为 0.00062、0.00094、0.00128。所以可以用离子强度为横坐标 x 轴，系数为纵坐标 y 轴拟合直线如下图。

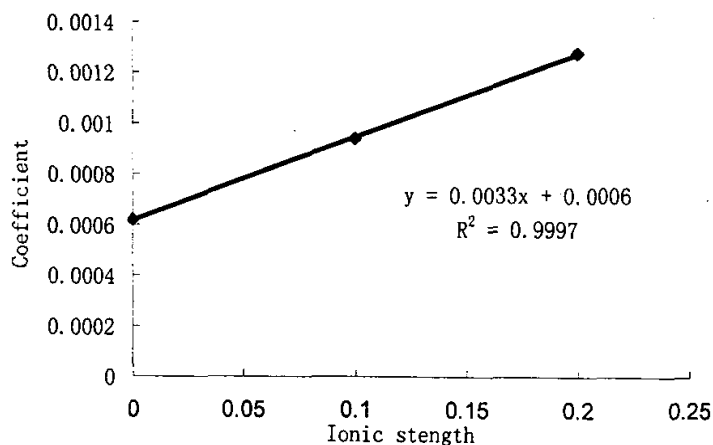


图 4-20 离子强度与系数关系图

Figure 4-20 The connection between coefficient and ionic strength

从而可以得知在 0.0~0.2 之间离子强度与系数的线性关系：系数 $y=0.0033x+0.0006$ 。关于离子强度主要是由溶解性固体碳酸氢钠引起的，所产生的离子强度等于质量浓度除以摩尔质量浓度。

2、VFA 所需碱度

乙酸消耗的碳酸氢盐碱度=测出的乙酸浓度 $\times 50/60$ ；丙酸消耗的碳酸氢盐碱度=测出的丙酸浓度 $\times 50/74$ ；丁酸消耗的碳酸氢盐碱度=测出的丁酸浓度 $\times 50/88$ 。乙酸、丙酸、丁酸消耗的碳酸氢盐碱度和为 VFA 消耗的碱度。估算碳酸氢盐碱度时，取 VFA 消耗碱度的最大值。

根据反应器消化液中离子强度、50%的 CO_2 分压以及 VFA 浓度得到各工况下理论计算所需要 BA 见表 4-1：

表 4-1 理论所需 BA

Table 4-1 Demand value of BA theoretically

COD:BA	碳酸氢钠浓度 (g/L)	离子强度	系数	中和CO ₂ 所需的BA (mgCaCO ₃ /L)	VFA消耗碱度 (mgCaCO ₃ /L)	理论投加碳酸氢钠量 (g)
1	12.3	0.15	0.001	3416	481	14.26
2	5.6	0.07	8E-04	2590	511	11.35
2.5	4.5	0.05	8E-04	2448	478	10.71
3.4	3.3	0.04	7E-04	2306	776	11.28
4.2	2.7	0.03	7E-04	2223	872	11.33
4.8	2.3	0.03	7E-04	2182	890	11.24

注：估算 VFA 消耗碳酸氢盐碱度时取整个过程的最大值。

由表 4-1 可知，理论上要保持反应器的正常运行，各工况下至少要投加如表中所列的碳酸氢钠量。从表 3-4 中可知，在不同工况时实际投加的碳酸氢盐量。表 4-2 为试验投加与理论需求比较。

表 4-2 实际投加量与理论需求比较

Table 4-2 Comparison of value of the input practically and theoretically

COD:BA	1:1	2:1	2.5:1	3.4:1	4.2:1	4.8:1
理论投加量(g)	14.26	13.15	10.71	11.28	11.33	11.24
实际投加量(g)	36.857	16.875	13.44	10	8	7
节约量(g)	-22.6	-3.725	-2.73	1.28	3.33	4.24

从表 4-2 中可见在该负荷下，最多可以比理论上少投 4.24g 碳酸氢钠，即按 COD/BA=4.8 投加碱度反应正常运行。

4.3.3.2 与其它厌氧工艺相比

对于厌氧工艺专门研究碱度的比较少，所以对各工艺专门报道的就更为少见。有文献报道在厌氧反应器中，pH 值、碳酸氢盐碱度及 CO₂ 之间有一定的比例关系，操作合理的厌氧反应器的碱度一般在 2000~4000mg/L 之间，正常范围为 1000~5000mg/L。从上一节的分析可知，采用 ASBR 处理以碳水化合物为底物的废水时，碱度下限比其小的多。

也有文献报道：在 UASB 反应器处理碳氢化合物废水时碱度需要量是 1.2~1.6gCaCO₃/gCOD，这个量足以使 pH 保持在 6.6 以上，进水碱度的最小需求量为 1.2gCaCO₃/gCOD；与 UASB 这个投加量相比，笔者在试验中采用 COD/BA=4.8 这个

投加比例投加碱度反应器能正常、稳定运行。也就是进水碱度需求量为 $0.21\text{gCaCO}_3/\text{gCOD}$ 。

EGSB 主要采用处理水回流的运行方式减少碱度投加量, 调节 pH 的作用; 也有通过培养耐酸产甲烷颗粒污泥, 来减少该工艺在处理酸性或低碱度有机废水碱度投加费用。而 ASBR 工艺为了保留生物量, 在排水阶段并不将水排空, 一般排 50%, 这样进水必须首先被稀释, 这一稀释作用提高了 ASBR 工艺的抗冲击能力并减小了对碱度的需求。从这个角度说明 ASBR 碱度需求小是该工艺的运行方式决定的。笔者在试验中也发现低于甲烷菌适宜 pH 下限时反应也能正常运行, 表明耐酸产甲烷颗粒污泥存在的可能性。

可见, 与其它反应器相比, ASBR 工艺在节约碱度、降低运行费用方面具有一定的优势。

4.4 ASBR 工艺采用瞬时进水时的最高容积负荷

在完成 $\text{OLR}=15\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 的研究后, 将负荷提高到 $17.5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 。在 $\text{OLR}=17.5\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 低碱度时, 一个周期内挥发酸随反应时间的变化见图 4-21, 丙酸盐和乙酸盐浓度比见图 4-22; 储备有效碱度碳酸氢盐碱度 BA 随反应时间的变化见图 4-23。

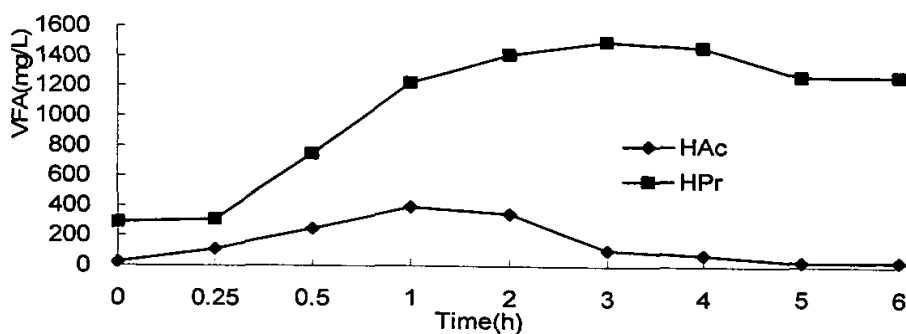


图 4-21 VFA 浓度随反应时间的变化图

Figure 4-21 Variation of VFA during a typical 6-hour cycle

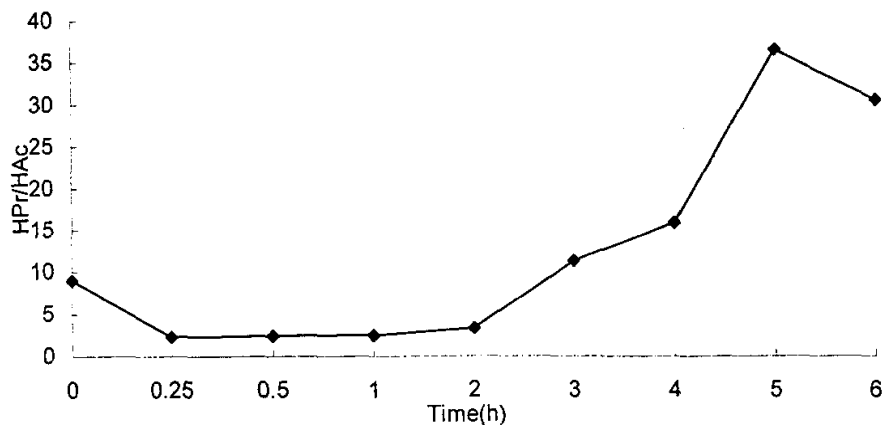


图 4-22 丙酸盐和乙酸盐浓度比随反应时间的变化图

Figure 4-22 Variation of VFA with the Proionic/Acid value during a typical 6-hour cycle

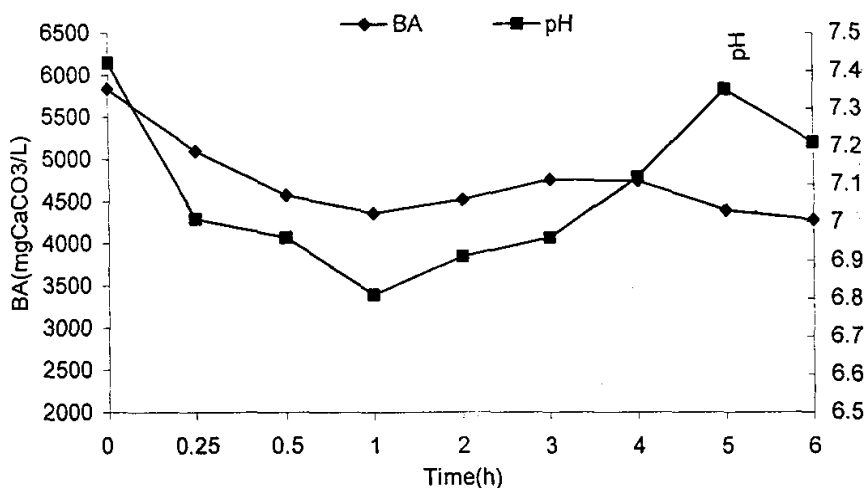


图 4-23 BA、pH 随反应时间的变化见图

Figure 4-23 Variation of BA/pH during a typical 6-hour cycle

从图 4-21 可以看出，乙酸随反应时间的变化与反应器正常运行时的变化曲线一致——乙酸浓度先升到最高而后又逐渐将低。正常情况下，丙酸也应如此变化，但从图中明显看到丙酸浓度在很快(1h)从 0min 时的 290mg/L 升高到 1222mg/L, 2h 上升到 1413mg/L, 3h 上升到 1502mg/L, 4h 为 1465, 5h 下降到 1271, 6h 时基本与 5h 时的

相同为 1274；从图 4-22 中可以看出，整个反应过程丙酸盐和乙酸盐浓度比逐渐升高，在 5h 时最高为 36，在 6h 仍为 30。与 $OLR=15gCOD/(L \cdot d)$ 相比较，最高丙酸盐和乙酸盐浓度比较其高很多，而且达到最高后下降不明显处于停滞状态；图 4-23 表明，在该工况运行时，碳酸氢盐碱度充足，最低为 $4822mgCaCO_3/L$ ，而且整个过程 pH 保持在甲烷菌适宜的范围，最低时为 6.81；此外随着时间的推移发现污泥由颗粒状变成絮状。可见，该负荷下采用瞬时进水法，丙酸累积现象严重，反应器无法正常运行。

理论上可能造成厌氧工艺出水高 VFA 主要原因有^[2]：(1)缺乏微量元素限制；(2)毒性损害了代谢能力；(3)动力学上超负荷；(4)单级 CSTR 反应器；(5)传质限制；(6)水力断流；(7)缺乏氮、磷营养；(8)由于 H_2 浓度高从热力学角度不利丙酸的转化。

对照以上可能原因笔者认为极有可能是由未离解丙酸造成该工况运行失败。因此很有必要计算一下可能对微生物产生抑制的未离解丙酸浓度，各时刻的未离解解丙酸浓度见下表。这里提示一下，由第 3 章测 VFA 的方法可知，测出的丙酸浓度为离解丙酸和未离解丙酸浓度的总和。

表 4-3 游离态丙酸浓度
Table 4-3 Concentrations of free HPr

时间	0	0.25h	0.5h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
浓度	1	2	6	14	13	12	8	4	6

从表中可见，未离解丙酸在一小时达到最高为 $14mg/L$ ，随着反应的进行逐渐降低，但 6h 时仍为 $6mg/L$ ，而且从图 4-21 和图 4-22 可知：反应 6h 时丙酸浓度高达 $1274mg/L$ 、乙酸浓度仅为 $34mg/L$ ，丙酸与乙酸浓度比 6 时高达 30，所以可以推测出未离解的丙酸不论是对产生 VFA 的微生物还是对分解 VFA 的微生物都是有害的。

第五章 讨论与分析

5.1 ASBR 碱度需求的讨论与分析

厌氧处理废水时,投加碱度是一项主要花费。本试验研究该工艺的碱度需求特征,为该工艺实际运行减少碱度投加提供理论依据。此外选择易酸化碳水化合物葡萄糖为底物无疑更具参考意义。

从试验研究可知,在以下几方面有突破:

McCady 建议的碱度(CaCO_3)应维持在 2000~5000mg/L 的范围内,如果反应器内的碱度(CaCO_3)小于 1000mg/L 时,就会导致 pH 值的下降^[53]。而本试验 ASBR 反应器正常运行时,反应器内碳酸氢盐碱度最小仅为 262mg CaCO_3 /L,可见比 McCarty 提出的下限要小的多。一般认为,对于以碳水化合物为主的废水,进水碱度:COD>1:3 是必要的^[54]。本试验在有机负荷为 10gCOD/(L·d)时,最大投加 COD:碱度值为 4.8,即碱度:COD 为 1:4.8,小于 1:3。

与其它高效厌氧工艺相比。如据文献报道 UASB 反应器处理碳酸氢盐化合物废水时碱度最小量为 1.2g CaCO_3 /gCOD^[2]。笔者在试验中采用 COD/BA=4.8 这个投加比例投加碱度反应器能正常、稳定运行,即该工艺进水碱度需求量为 0.21g CaCO_3 /gCOD;EGSB 在处理水回流过程中,底部 pH 值较低,江瀚等在 EGSB 试验运行中,以葡萄糖为底物,当回流比为 3 的情况下,在 COD_{Cr} 进水浓度 5000mg/L, COD_{Cr} 有机负荷 20g/(L·d)条件下,在不单独投加至碱物质,在原水碱度[CaCO_3]仅为 800mg/L 时,出水碱度[CaCO_3]1800mg/L 左右,反应器上、下部 pH 值之差始终小于 0.3,反应器内 pH 值分布均匀,反应可长期、稳定运行。可见,EGSB 处理水回流的运行方式,对调节 pH 值,改善系统 pH 值环境分布有着积极的作用。但采用回流的运行方式,消耗动力,运行费用高。

综上所述 ASBR 在碱度需求方面较其它厌氧工艺有优势。那么 ASBR 反应器之所以能在如此低的碱度下运行, 分析原因可能有以下几点:

1、颗粒污泥的形成成为甲烷菌营造了稳定的环境, 颗粒污泥具有高活性, 其高活性使得反应器中 VFA 的代谢加快, 从而 VFA 不容易积累, 而且在代谢 VFA 的同时生成碳酸氢盐碱度。生成的碳酸氢盐碱度可以中和酸化阶段产生的 VFA, 保持 pH 在甲烷菌适宜的范围, 这样又为甲烷菌营造了良好的环境, 可见整个运行过程形成良性循环。

2、ASBR 为序批式反应器, 从整个处理过程来看, ASBR 对于时间来说是理想的推流式处理过程, 但从 ASBR 反应器本省的混合状态而言, 它保持了典型的完全混合特性。与其它厌氧工艺将高碱度废水排出不同, ASBR 整个反应结束才进入排水阶段, 这样在反应过程中生成的碳酸氢盐碱度可以被进一步利用。可以起到回流水所起的作用, 节省碱度投加。ASBR 排水阶段一般排 50%, 因而废水进入 ASBR 后立即与保留的混合液混合, 使进水得到良好的稀释, 削弱了对碱度的高峰需要。所以由工艺特性决定, ASBR 就减少碱度投加有一定的优势。

3、ASBR 在一个反应周期 pH 先降低再升高, 这样有利于使污泥驯化成对 pH 变化适应能力很强的污泥, 因此当反应器出现暂时低于甲烷菌适宜 pH 下限时, 反应仍旧正常运行, 没有出现 VFA 累计导致反应器酸化的后果。从 $OLR=10gCOD/(L \cdot d)$ 的数据结果可知, 随着 COD/BA 的降低反应器最低 pH 逐渐降低, 这样反应器内可能获得了耐酸的产甲烷颗粒污泥, 因此实现了该反应器在低 pH、低碱度下稳定运行的可能性。

5.2 ASBR 反应器监测参数的选用

ASBR 反应器的运行过程是由微生物生命活动完成的生物化学过程, 因此反应器的运行从根本上讲必须满足微生物对环境条件的需求, 这些环境条件应尽量接近微生物的最佳生长条件, 同时应力求避免大的波动。在实际运行中, COD、VFA、pH、

碱度、产气组成以及产气率都是监测反应器运行正常与否的重要指标。本课题研究 ASBR 的碱度需求特征, 对碱度方面的监测考虑如下几个参数:

1、碳酸氢盐碱度(BA)

总碱度包括挥发酸盐碱度和碳酸氢盐碱度两部分。从试验中可以看到, ASBR 反应器反应过程总碱度变化不大, 所以从该指标对反应运行状况监测意义不大。

由于 BA 是能够中和多余游离 VFA 的碳酸氢盐碱度。在厌氧工艺中, 管理者对 pH 值降到 6.2~6.5 的安全阈值前可利用的储备碱度十分感兴趣, 这也可从另一方面可以解释, 即可以叫做 VFA 浓度增加能够被忍耐的限度, 在此限度内在 pH 降到安全阈值之前能保持处理过程不被中断。储备碱度仅指碳酸氢盐碱度的储备。在反应过程中储备碱度可以中和 VFA, 高 CO_2 分压导致的高 H_2CO_3 浓度来保持 pH, 因此碳酸氢盐碱度可作为理想的监控参数。

2、丙酸盐和乙酸盐浓度比值

文献中已报道过^[55], 丙酸盐和乙酸盐浓度比作为反应器因有机负荷引起运行失灵的敏感而可靠的警示物, 在任何运行参数发生变化之前, 丙酸浓度和乙酸盐浓度之比立即增加。

ASBR 反应器为序批进料、出料的反应器, 在一个反应周期内各指标不恒定, 从上一章试验结果中可知, 该参数在整个过程中各时刻的变化幅度比较大, 但从该反应器能正常运行负荷可以看出该参数在 0~19 范围内变化。当反应器在高 OLR 低碱度条件下运行失败时, 该参数很高而且下降缓慢, 反应结束时该值仍很高。由此可见, 若在运行过程中丙酸盐和乙酸盐浓度比值居高不下则预示着反应器运行可能会出现问題, 所以该参数作为监测参数有一定的参考价值。

3、综合参数 VA/TA 的选用

被用于监测厌氧反应器的综合参数据有 VFA/TA、IA/TA、VA/BA 及 VA/TA。VFA/TA 尽管是一个综合参数, 并且包括很多的假设, 在厌氧反应器通常使用它作为控制参数, 但该参数相对不灵敏, 有时易使人产生误解^[2]; 根据滴定终点的不同可分为 PA 和 IA, 滴定终点为 5.75 时消耗的碱度当量为 PA, 然后再滴定至 4.3 时消耗的

碱度当量为 IA。有文献报道当 IA/PA 小于 0.3 表明系统稳定运行^[56]。要得到该参数在选择指示剂及滴定过程方面都有一定的难度；一般说，当 VA/BA<0.4 时，反应器具有足够的缓冲能力，挥发性有机酸浓度的增加不致引起反应器中 pH 值很大的波动；当 VA/BA=0.4~0.8 时，反应器的缓冲能力有限；而当 VA/BA>0.8 时，反应器的缓冲能力极小，挥发性有机酸浓度的微小增加，都会造成反应器中 pH 值得急剧降低。

由于 TA=VA+BA，因此 VA/TA 值的大小也反应出储备碱度的状况，从试验可知 ASBR 反应器正常运行 VA/TA 介于 0~0.88，因此 VA/TA 可以作为监测 ASBR 运行状况的监测参数。

5.3 有机负荷

对于厌氧反应器由于其高污泥浓度，所以厌氧反应器容积负荷比好氧法要高得多，单位反应器容积的有机物去除量也因此高得多。

不同的底物和运行策略会导致最高有机负荷的不同。本试验探索了以葡萄糖为底物，采用瞬时进水法 ASBR 所能达到的最高有机负荷从试验中可以得知，在有机负荷为 15gCOD/(L·d)和最小碱度投加条件下，COD 去除率达 95%以上。当有机负荷为增大到 17.5gCOD/(L·d)且低碱度条件下时，采用瞬时进水法，ASBR 反应器无法正常运行。可见，以葡萄糖为底物，采用瞬时进水法，中性 pH 值条件下运行的 ASBR 所能达到的最高有机负荷 17.5 gCOD/(L·d)。

5.4 t_F/t_R 对运行效果的影响

ASBR 工艺过程是一个非稳定过程，反应器中有机物浓度是时间的函数。在 ASBR 运行过程中的沉淀和排水时间一般是固定的且时间很短，进水时间与反应时间才是工艺运行的主要参数，其比值影响 ASBR 工艺的处理效率。

厌氧反应器的不稳定性通常表现为挥发性脂肪酸 VFA 浓度急剧增高，用 COD 去除率来表征工艺性能有很大局限性，所以采用出水 COD 和 VFA 浓度作为 ASBR

反应器性能的评价指标更为合理。Kennedy 等人 1991 年在加拿大的试验研究中发现, 反应器内 VFA 的浓度变化与 t_F/t_R 值有密切联系^[37]。根据 Kennedy 等试验数据绘制的 VFA 浓度与 t_F/t_R 的关系曲线表明: 进水时间 t_F 很短时, 反应器内 VFA 浓度会骤然增高, 但是很快地降低到零; 若进水时间持续较长时, VFA 浓度则是缓慢地下降, 而且不能降低到零。从而得到这样的结论: (1) 在较低负荷下, t_F/t_R 越小则越有利于甲烷的产生, 也越有利于反应器的稳定运行; (2) t_F/t_R 越小则 VFA 浓度最大值会越高, 要求碳酸氢盐碱度也越大, 运行费用越高。要兼顾这两点需在试验中找出最佳的 t_F/t_R 。

以上的试验结果是在负荷较低的条件得到的。但是当负荷较高时如快速进水, 由于挥发性脂肪酸 VFA 产生速率高于其被甲烷菌消耗的速率, 使反应器内 VFA 大量积累, 负荷高于某一值时, 甲烷化能力急剧下降。进水时间长, 尽管反应速度慢, 但中间产物 VFA 的及时消耗有利于 ASBR 顺利进行。李亚新等人^[58]对进水时间与反应时间之比对 ASBR 工艺的影响作了试验研究, 以 12h 为周期, 由试验数据可见 $OLR \leq 5 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时, t_F/t_R 对 COD 去除率影响不大, 而当 $OLR > 5 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$, t_F/t_R 对 COD 去除率影响较大。所以通过改变 t_F/t_R 值, 可以提高 ASBR 的最高有机负荷。

由以上分析和试验数据不难看出: 进水时间和负荷率之间存在相互制约的关系, 即在低负荷时 t_F/t_R 对反应影响较小, 高负荷情况 t_F/t_R 造成的影响大。在低负荷条件下, 进水过程也可以增加底物浓度, 从而增大生化反应速率, 提高反应器效率。因此, 在不产生浓度抑制的情况下, 进水时间越短越好。但在高负荷条件下, 由于酸化过程和甲烷化过程的矛盾使得抑制物快速积累, 进水过程的延长可以减小过程中抑制物的积累程度, 使厌氧过程得以顺利进行。而且, 在某一负荷下进水时间存在一个最佳值, 此时反应器的效率最高。因此可以把 t_F/t_R 对反应最高负荷的影响和改变 t_F/t_R 对碱度需求作为下一个阶段的研究对象。

第六章 结论与建议

6.1 结论

通过对试验结果的讨论分析,可得出如下结论:

1、由 ASBR 工艺特性所决定, ASBR 对碱度的需求比连续流厌氧工艺情形下理论计算值小得多,若按 $COD/BA=4.8:1$ 这个比例比理论计算节约了 4.24 克,减少了 38%。据文献报道 UASB 反应器处理碳酸氢盐化合物废水时碱度最小量为 $1.2CaCO_3/gCOD$, 笔者在试验中采用 $COD/BA=4.8$ 这个比例投加碱度时反应器能正常、稳定运行。也就是 ASBR 进水最小碱度需求量为 $0.21CaCO_3/gCOD$ 。

2、 $OLR=10gCOD/(L\cdot d)$ 的 COD/BA 最大值为 $4.8:1$, 此时投加的 BA 仅为 $1388mgCaCO_3/L$, 在最小碱度工况下运行过程中碳酸氢盐碱度范围 $262\sim1367mgCaCO_3/L$, 这是碱度最小值条件下的 BA 底线值。

3、同一负荷下,随 COD/BA 比值的增大,整个反应过程中 VFA 浓度相应地变大;当 COD/BA 比值一定时,整个反应过程中 VFA 浓度随有机负荷的增大而相应地变大。因此 COD/BA 比值愈大,有机负荷愈高反应器酸化的可能性就愈大。丙酸盐与乙酸盐比值的最大值随有机负荷的增大而增大,本试验中丙酸盐与乙酸盐比值在 $0\sim19$ 之间反应器能正常运行。

4、在一个反应周期内, VFA 浓度先增大,在 1h 左右达到最大,随着反应的进行又逐渐变小; pH、TA、BA 与 VFA 浓度的变化规律则相反,先减小在 1h 左右达到最小,然后随着反应的进行又逐渐变大;产气中 CO_2 所占百分比在 $58\%\sim41\%$ 之间波动。

5、ASBR 处理以葡萄糖为底物的人工合成废水,采用瞬时进水法,有机负荷 $5\sim15gCOD/(L\cdot d)$, COD 去除率达 95% 以上;中性 pH 条件下最高有机负荷

17.5gCOD/(L·d)，但当有机负荷为 17.5gCOD/(L·d)且在低碱度条件下时，反应器内丙酸积累严重，出水 COD 升高，反应器内颗粒污泥变成絮状。

6.2 建议

因时间和条件限制，试验尚有许多不足之处，需要对下述几方面作进一步研究和探讨：

- 1、研究采用纯 CH_4 气搅拌 ASBR 对碱度的需求特征，并进行技术经济分析；
- 2、通过改变进水时间与反应时间比(t_p/t_R)，研究 ASBR 碱度需求特征，以及处理的最高有机负荷。

参考文献

- [1]贺延龄. 废水的厌氧生物处理. 北京:中国轻工业出版社, 1998
- [2]Speece R E 著, 李亚新译. 工业废水的厌氧生物技术. 北京:中国建筑工业出版社, 2001
- [3]Dague R R. Anaerobic activated sludge. *Water Poll. Control Fed.*, 1996, 38(2): 220~226
- [4]孙剑辉, 王海燕. ASBR 法研究进展与展望. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1, (1): 84~90
- [5]WILCOX S J, HAWKES D L, HAWKES F R, *et al.* A neural network based on bicarbonate monitoring to control anaerobic digestion. *Wat. Res.* 1995, 29(6): 1465~1470
- [6]张希衡等. 废水厌氧生物处理工程. 北京:中国环境科学出版社, 1996
- [7]许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理. 北京:高等教育出版社, 2000
- [8]赵文玉, 吴振斌. 新型厌氧反应器的发展及应用. *四川环境*, 2002, 21(1): 32~36
- [9]李亚新, 田扬捷. 高负荷厌氧新工艺—厌氧序批式反应器. *中国给水排水*, 2000, 16(9): 24~26
- [10]Sung S S, Dague R R. Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Wat. Environ. Res.* 1995, 67(3): 294~301
- [11]岳秀萍, 李亚新, 曹京哲. ASBR 研究进展. *环境科学与技术*, 2004, 27(3): 94~97
- [12]李亚新, 李玉瑛. 厌氧生物处理新工艺—厌氧序批式反应器. *工业用水与废水*, 2002, 33 (1): 4~6
- [13]倪国, 况武, 缪应祺. 厌氧序批式活性污泥工艺的研究及进展. *环境科学动态*, 2003, 3(1): 37~39
- [14]Dugba P N, Ruihong. Treatment of dairy wastewater with two-stage ASBR system

thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*, 68, 1999, 225~233

- [15]Dague R R, Surya Pidaparti. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of swine wastes[C]. 46th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings. 1992
- [16]郭晓磊, 胡勇有. 低浓度污水厌氧污泥颗粒化促进技术而究[J]. 给水排水, 2002, 18(4): 33~38
- [17]Dague R R, Banik G C, Blis T G. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of dilute wastewater at psychrophilic temperature. *Wat. Environ. Res*, 1998, 70(2): 155~160
- [18]Ndon U J, Dague R R. Effect of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater. *Wat. Res*, 1997, 31(10): 2455~2466
- [19]Hur, Joon Moo, Chung, Tai Hak. Digestion of municipal sludge by anaerobic sequencing batch reactor. *Water science and Technology*, 1994, 30(12-1): 23~28
- [20]Zhang R H, Yin Y, Sung S. et al. Anaerobic treatment of swine waste by the anaerobic sequencing batch reactor. *Transactions of the ASAE*, 1997, 40(3): 761~767
- [21]Masse DI, Droste RL, Kennedy KJ. *et al.* Potential for the Psychrophilic anaerobic treatment of swine manure using a sequencing batch reactor[J]. *Canadian Agricultural Engineering*, 1997, 39(1): 25~33
- [22]Bernet NN, Delgcnés JC, Akunna P. *et al.* Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater[J]. *Wat. Res*, 2000, 34(2): 611~619
- [23]Timur H, Ozturk I. Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter[J]. *Wat. Sci. Tech.* 1997, 36(6 — 7): 501~508
- [24]Kennedy KJ, Lentz E M. Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket(UASB)reactors[J]. *Wat. Res*, 2000, 34(14): 3640~3656

- [25]Timu H, Iozturk. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate[J]. Wat. Res, 1999, 33(15): 3225~3230
- [26]Damon M, Sung S, Dague R R. ASBR treatment of beef slaughterhouse wastewater[C]. Proceedings of the Industrial Waste Conference, 1997
- [27]Masse DI, Masse L, Effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors[J]. Bioresource Technology, 2001, 76(2): 91~98
- [28]张顺泽. 讨论废水碱度对活性污泥的影响[J]. 化工环保, 1994(1): 17~19
- [29]RICHARDL M. Anaerobic digestion of short chain or ganic acids in an expand granular sludge bed reactor[J]. Wat. Res, 200, 36(9): 2433~2438
- [30]胡纪萃, 周孟津, 左剑恶等. 废水厌氧生物处理理论与技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003
- [31]Jain S R, Mattiasson B. Acclimatization of methanogenic consortia for low pH biomethanation process [J]. Biotechnology Letter, 1998 , 20 (8): 771~775
- [32]Matsumoto A, Sakamoto M, Noike T. A new operation of carbohydrate containing wastewater treatment in an anaerobic fluidized bed system [J]. Wat.Sci.Tech. , 1992, 26 (9~11): 2453~2456
- [33]Savant D V, Shouche Y S, Prakash S. Methanobrevibacter acididurans sp.nov., a novel methanogen from a sour anaerobic digester[J]. International Journal of systematic and evolutionary microbiology ,2002, 52: 1081~1087
- [34]Lens P N L, Korthout D, Van Lier J B. Effect of the liquid upflow velocity on thermophilic sulphate reduction in acidifying granular sludge reactors[J]. Environmental Technology , 2001, 22: 183~193
- [35]Reyes O, Sanchez E, Rovirosa N, Borja R, Cruz M. et al. Low-strength wastewater treatment by a multistage anaerobic filter packed with waste tyre rubber.Bioresource Tech- nology70(1999)55~60
- [36]Francisco Omil, Juan M. Garrido, Belen Arrojo, Ramon Mendez. Anaerobic filter reactor

- performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. *Wat. Res.*, 2003, 37: 4099~4108
- [37]任南琪, 王爱杰等. 厌氧生物技术原理与应用. 北京:化学工业出版社, 2004
- [38]秦智, 任南琪, 李建政, 闫险峰. 产酸相反应器的过酸状态及其控制. 哈尔滨工业大学学报. 2003, 21(2):1105~1108
- [39]刘敏, 任南琪, 王爱杰, 丁杰, 王相晶. UASB反应器酸化后的状态及恢复研究. 中国沼气, 2003, 21(2): 7~10
- [40]Alexiou I E and Anderson G K. Pre-Acidification:Concepts,Guidelines and Parameters for Application," Proc.7th International Symposia on Anaerobic Digestion-South Africa, p.668, 1994
- [41]曹刚,徐向阳,冯孝善.碱度对UASB污泥颗粒化的影响.中国给水排水,2002, 18, (8): 13~16
- [42]Goodwin J A S, Finlayson J M, Low E W. A further study of anaerobic biotreatment of malt whisky distillery pot ale using an UASB system.*Bioresource Technology* 78 (2001): 155~160
- [43]Punal A and Lema J M. Anaerobic treatment of wastewater from a fish-canning factory in a full-scale upflow anaerobic sludge blanket(UASB) reactor. *Wat.Sci.Tech.* , 1999, 40(8): 57~62
- [44]Gonzalez J S, Rivera A, Borja R, Sanchez E.Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity:COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses.*International Biodeterioration&Biodegradation* 41(1998)127~131
- [45]Van Lier J B. New perspective in anaerobic digestion. *Sci. &Tech.* , 2001, 43 (1):1~18
- [46]江瀚, 石宪奎, 倪文. 厌氧颗粒污泥膨胀床原理特征分析. 环境工程, 2005, 23(3): 19~34

- [47]凌雪峰, 左剑恶, 顾夏声. pH6.0酸性条件下产甲烷EGSB反应器的运行研究. 环境工程, 2004, 25(1): 57~61
- [48]田扬捷. 厌氧序批式反应器(ASBR)污泥颗粒化及工艺特性研究. 硕士[学位论文], 太原, 太原理工大学图书馆, 2001
- [49]李林永. 厌氧序批式反应器(ASBR)的快速启动研究. 硕士[学位论文], 太原, 太原理工大学图书馆, 2004
- [50]Bagley D M, Broodkorb T S. Modeling Microbial Kinetics in an Anaerobic Sequencing Batch Reactor Model Development and Experimental Validation. Wat. Environ. Res, 1999, 71(2): 1320~1331
- [51]Jantsch T G, Mattiasson B. An automated spectrophotometric system for monitoring buffer capacity in anaerobic digestion processes. Wat. Res., 2004, 38: 3645~3650
- [52]Hawkes F FR, Guwy A G, Rozzi A. and Hawkes D L. A new instrument on on-line measurement of bicarbonate alkalinity. Wat. Res., 1993(27): 167~170
- [53]McCady. Determination of trace sulfide in turbid by gas dialysis/ion chromatography. Anal Chem, 2000,60(3):216
- [54]竺建荣等. 胞外多聚物在厌氧颗粒污泥形成过程中的作用. 中国沼气, 2001, 11(3):5~10
- [55]Marchaim U, and Krause C. Proionic to Acid Ratios in Overloaded Anaerobic Digestion. Biores, Technol., 1993, 43:195
- [56]Cristina M N V Almeida, Rui A S Lapa, Jose L F C Lima. Automatic flow titrator based on a multicommutated unsegmented flow system for alkalinity monitoring in waste- waters. Analytica Chimica Acta 438 (2001): 291~298
- [57]Kennedy J K, Sancher A W, Hamoda F M, *et al.* Performance of anaerobic sludge blanket sequencing batch reactors, Research J. WPCF. Vol 63 Jan./Feb., 1991, 75~83
- [68]李亚新, 田扬捷. 厌氧序批式反应器(ASBR)工艺特性初探. 给水排水, 2002, 28(7):23~26

致谢

三年的硕士学习过程中,李亚新老师正直的人品,严谨的学风,时刻感染着我,并将一直激励我在今后的工作中不断进步。从论文的选题到论文的定稿,自始至终得到李老师的悉心指导和关照,在此谨向导师深表诚挚的谢意!

岳秀萍老师平易近人的品格,严谨的治学态度使我受益匪浅。试验及论文的完成无不凝聚着岳老师的心血。同时,在生活上也得到了岳老师及家人的关照。在此论文完稿之际,特向岳老师及其家人表示衷心的感谢。

本论文的试验部分是由刘晓强和我共同完成,实验开始时师兄李林永给予了指导和帮助,试验期间还得到了宋秀兰老师和苏冰琴老师的帮助,在此向他们表示由衷的感谢。

感谢所有给予我关心、帮助和鼓励的老师和同学们!

攻读硕士学位期间发表的论文

- [1]白生云, 李亚新. CAST 工作原理与设计计算. 山西建筑, 2005, 31(13):1~3