

两步厌氧消化器处理豆制品

杨秀山 周孟津 李维美 谢 威

(北京师范学院生物系)

(北京市太阳能所)

提 要

本文报道了用两种不同类型的两步厌氧消化器(同心圆固定膜和分离式两步厌氧消化器)处理豆制品废水的初步研究结果。同心圆固定膜和分离式两步厌氧消化器分别达到了3.0L/L·d和4.9L/L·d的产生率、5.7gCOD/L·d和10.7gCOD/L·d的有机物负荷率、38小时和28小时的水滞留期,90%左右的COD去除率,相似的甲烷含量,能保持正常运转的pH值和两种消化器均不同程度地形成颗粒污泥的运转效果。分离式两步厌氧消化器的酸化反应器达到了83gCOD/L·d的COD负荷率,3.4小时的水滞留期,保持4.8—5.0的pH值、较高的挥发酸含量的酸化效果。以上数据表明,分离式两步厌氧消化器具有较理想的处理豆制品废水效果。

关键词: 两步厌氧消化 COD 负荷率 水滞留期 COD 去除率 产气率

有机废物厌氧消化成甲烷是一复杂的生物化学过程。此过程有大量的微生物类群参与,每个类群的底物和专一性产物把这些类群联系在一起而形成稳定的微生物厌氧生态系统。其中有九个类群能在此消化系统中鉴别出^[1]。通常,人们把有机物的甲烷化作用归纳为酸化和甲烷化两个阶段,各阶段不同的微生物类群平衡着整个消化过程。由于在一步厌氧消化过程中,氢分压控制着酸化和甲烷化过程,控制氢分压和得到最大的底物利用率和甲烷产率是鉴于不同类群微生物的动力学能力和底物特异性。在高浓度有机废物的一步消化过程中,酸化和甲烷化过程的平衡相当难以控制,而由F.G.Pohland和S.Ghosh^[2]首先提出的两步厌氧消化过程,氢分压不成为此系统的主要控制因子。在两步消化的第一步(即酸化阶段)中,复杂的有机物被分解代谢,终产物主要为挥发酸(乙酸、丙酸、丁酸)、醇、CO₂和H₂;在第二步(即甲烷化阶段),挥发酸转化为乙酸、CO₂和H₂,产甲烷菌则利用这些中间代谢产物最终形成甲烷。消化阶段的分开,保证了厌氧消化动力学和运转过程的稳定控制,所以可在每个阶段保持微生物生长繁殖的最适环境^[3],而在不同阶段富集到不同的优势微生物类群。两步消化系统尤适合于对有机固体废物和中高强度有机废水的处理。

研究的目的在于用两种不同类型的两步厌氧消化器在中温(35℃)下处理豆制品废水,以调查它们在相同条件下处理同种有机废水的运转状况。从两者的COD负荷率、产气率、水滞留期和COD去除率等方面确定较好的一种消化器,使能用于较大规模的生产运转。

材料和方法

消化器:为本实验所设计的两种消化器结构为图1所示。它们均由内径为14.5cm的有机玻璃柱制成。第一种被称为同心圆固定膜两步厌氧消化器的高为200cm,此柱中央固定

装配着内径 4cm 高 196cm 的有机玻璃柱作为酸化部分, 其体积为 2.5L; 甲烷化部分的有效体积为 29.5L。总有效体积为 32L。另外, 在酸化部分上半部的外壁周围均匀固定七条, 长 100cm, 宽 2cm (孔径 40 目) 的固定膜, 经实验证明, 此膜在几种被实验的固定膜材料中有较理想的生物量附着作用。废水从酸化部分的顶部由蠕动泵输入, 然后废水以下流式进入甲烷化部分, 最后废水从甲烷化部分上部的小型固液分离器排放。第二种被称为分离式两步厌氧反应器, 此系统由分开的酸化反应器和甲烷化反应器组成。其甲烷化反应器高 100cm, 有效体积 15.8L; 酸化反应器高 100cm, 内径 5.9cm, 并在上部的 1/5 处具有以碎砖为介质的 12cm 的填充物层, 酸化反应器有效体积 2.3L, 总有效体积 18.1L。废水以上流式由蠕动泵输入酸化反应器, 经填充层后进入上流式厌氧污泥床的甲烷化反应器, 最后经小型固液分离器排出。另外, 酸化反应器所产气体经调节瓶后, 从甲烷化反应器底部 40cm 处进入。

接种物: 两种消化器的接种物取自处理猪粪的厌氧消化器絮状污泥。第一和第二种消化器的接种物浓度分别为 6.6gVSS/L 和 5.8gVSS/L。

气体成分分析使用仪器和方法: 所产气体的甲烷和二氧化碳含量用 SP2304A 型气相色谱仪 (北京分析仪器厂) 分析。使用热导检测器, 以 GDX-104 (60—80 目) 和 5A 分子筛 (60—80 目) 为载体, 氢气为载体, 载气流量为 40ml/min, 不锈钢柱内径 3mm, 柱长 2m, 检测器和柱箱温度为 40℃, 桥电流 40mA。每周测定两次。

挥发酸含量分析使用仪器和方法: 消化过程中的进水和出水挥发酸浓度用 SP2305 气相色谱仪 (北京分析仪器厂) 测定。使用氢焰离子检测器, 以 GDX-103 (60—80 目) 用 2% H_3PO_4 处理后作为载体, 以氮气, 空气作载气, 载气流量分别为 50ml/min, 50ml/min 和 600ml/min。

不锈钢柱内径 6mm, 长 2m, 检测器和柱温 380℃, 汽化室温度 200℃。待测样品经离心后 (5℃, 12000 转/min), 取上清液 3ml, 滴入 6NH₂SO₄ 并加入 0.15mlCOD、TS、SS、VS、VSS、SVL (污泥速率指数)、总氮 (凯氏氮) 和氨态氮的测定按标准方法进行。其中 COD 每周测定两次。其它项目根据需要而不定期进行测定。

废水特性: 豆制品废水取自北京豆制品六厂, 废水 COD 在 10000~20000mg/L 之间, 经一定稀释后作为进水。进料废水特性列于下表。

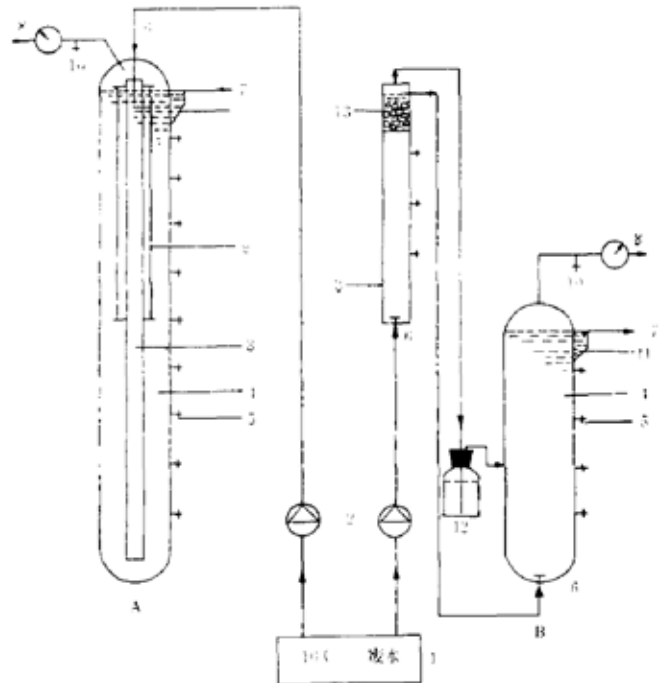


图 1 两种不同类型两步厌氧消化器图解

A 同心圆固定膜两步厌氧消化器

B 分离式两步厌氧消化器

- 1. 废水 2. 进料泵 3. 酸化部分 4. 甲烷化部分 5. 取样口
- 6. 进料 7. 出料 8. 沼气 9. 固定膜 10. 气体取样口
- 11. 固液分离器 12. 缓冲瓶 13. 碎砖填充层

进料豆制品废水特性

COD (mg/L)	平均挥发酸浓度 (mg/L)				氮 (mg/L) (凯氏氮)	氨态 氮 (mg/L)	PH
	乙酸	丙酸	丁酸	总酸			
8000~10000	230	22	83	335	733	56	3.5-4.0

结 果

运转时间与产气率、甲烷含量和 pH: 图 2 表示运转时间与产气率、甲烷含量和 pH 的关系曲线。图 2—A 为在运转期间内产气率的变化曲线，从图中可知，第二种消化器比第一种有较高的产气率，最高产气率分别为为 4.9L/L、d 和 3.0L/L、d，第二种消化器是第一种消化器最高产气率的 1.6 倍。图 2—B 为两种消化器在运转时间内的甲烷含量，在运转 50 天的时间内，两者的甲烷含量基本相同，但于 50 天运转时间以后，第二种消化器的甲烷含量低于第一种消化器的甲烷含量。这种现象的出现是由于大量悬浮固体进入消化器，造成生物量被大量冲出消化器，使污泥的 COD 负荷过高。图 2—C 的运转期间 pH 变化说明，运转 pH 保持在 7.0 左右。

COD 负荷率与产气率和 COD 去除率: 两种消化器在运转过程中 COD 负荷率与产气率、COD 去除率及第二种消化器的酸化反应器中乙酸、丙酸、丁酸和总酸含量的变化曲线如图 3 所示。从图 3—A 的 COD 负荷率与产气率的关系曲线可知，第一种和第二种消化器分别达到了 5.7gCOD/L、d 和 10.7gCOD/L、d 的最高 COD 负荷率，而最高产气率分别为 3.0L/L、d 和 4.9L/L、d，此时的 COD 负荷率分别为 5.2gCOD/L、d 和 9.1gCOD/L、d。从图 3—A 还可看出，当两种消化器的 COD 负荷为 4.0gCOD/L、d 以下时，两者的产气率相似，而当高于上述 COD 负荷率时，两种消化器的产气率相差明显，第二种消化器的产气率比第一种消化器的产气率高得多。另外，第一和第二种消化器在分别低于 5.2gCOD/L、d 和 9.1gCOD/L、d 时，产气率呈上升趋势，但在分别高于以上负荷时，产气率则下降，第一种消化器产气率下降更为明显。两种消化器的 COD 去除率在相同负荷下无较大差别 (图 3—B)。图 3—C 为第二种消化器的酸化部分的挥发酸含量 (乙酸、丙酸、丁酸和总酸)，酸化液中乙酸、丙酸和丁酸浓度分别保持在 700mg/L、600mg/L、900mg/L 左右，与进水挥发酸浓度比较，酸化部分有着较强的酸化能力。酸化部分的运转

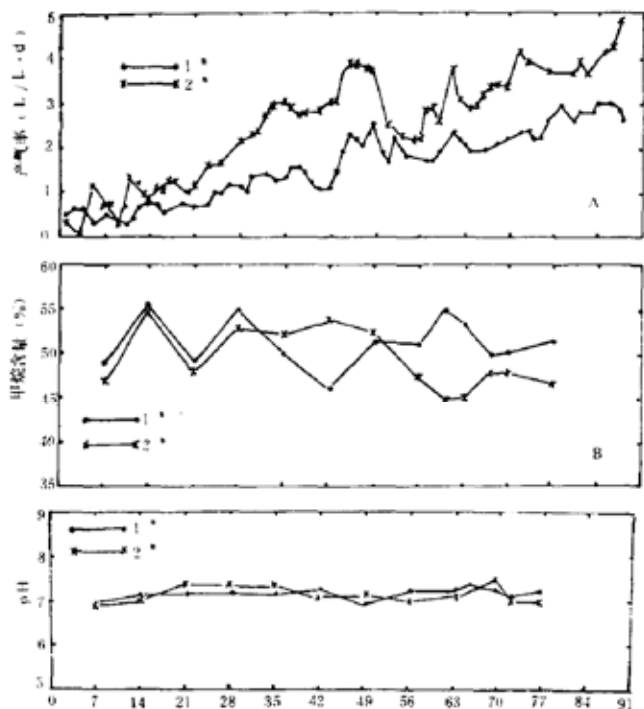


图 2 运转时间与产气率、甲烷含量和 pH 的变化曲线

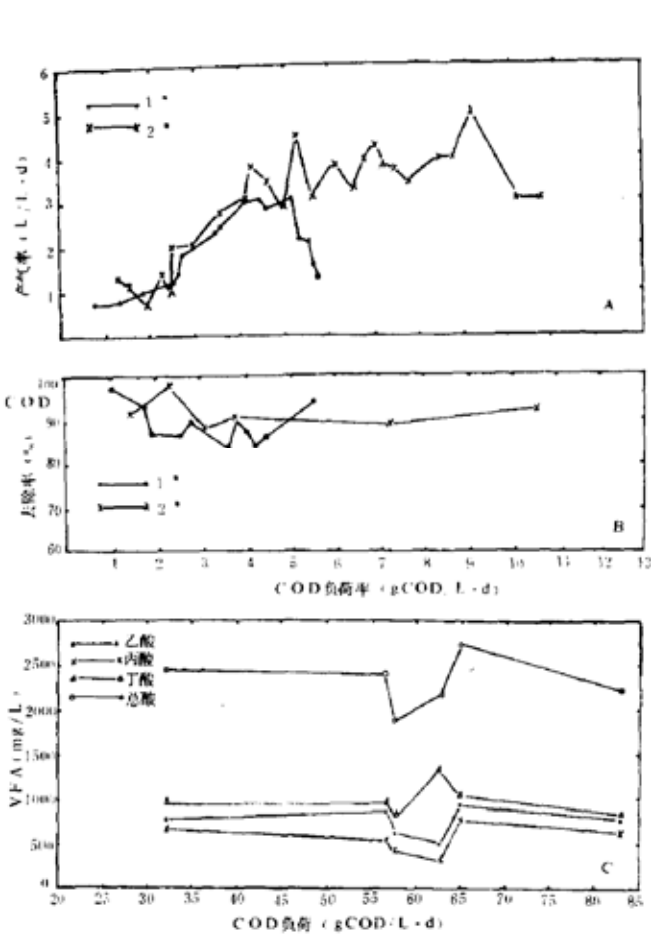


图 3 COD 负荷率与产气率、COD 去除率
和酸化部分挥发酸含量变化曲线

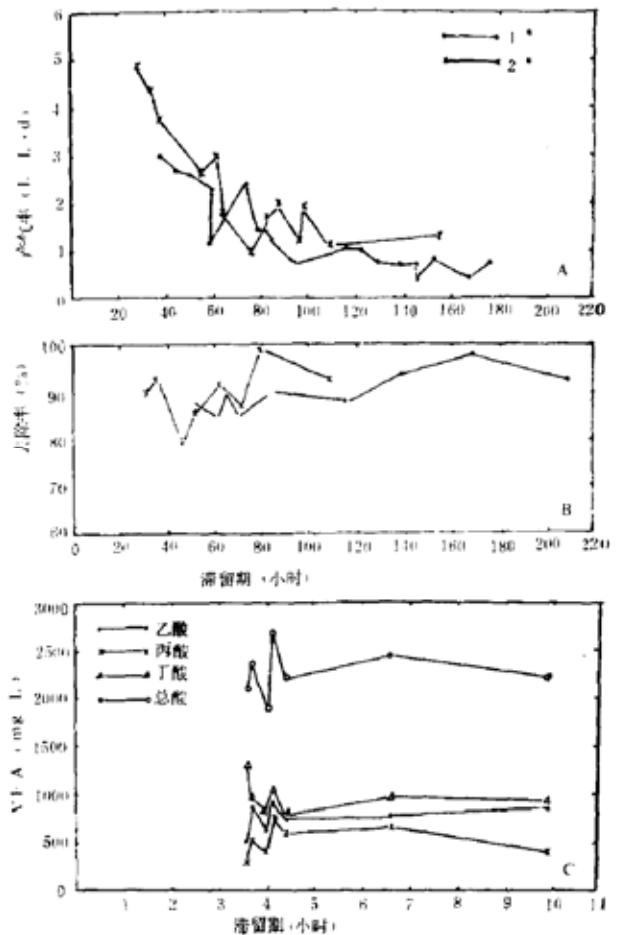


图 4 水滞留期与产气率、COD 去除率
和酸化部分挥发酸含量变化曲线

pH 稳定在 4.8—5.0 之间，酸化反应器的最高 COD 负荷为 83gCOD/L·d。

滞留期与产气率和 COD 去除率：两种消化器的滞留期与产气率、COD 去除率及酸化反应器中挥发酸浓度关系如图 4 所示。随滞留期的缩短，产气率逐渐升高（图 4—A）、第二种消化器的产气率高于第一种消化器，而 COD 去除率随滞留期的缩短而降低（图 4—B）。第一种和第二种消化器的最低水滞留期分别为 38 小时和 28 小时，在滞留期分别为 7.0 天和 3.3 天时，它们的最高 COD 去除率分别为 98%和 99%，此时的 COD 负荷率分别为 1.1gCOD/L·d 和 2.4gCOD/L·d（图 3—B）。在滞留期分别缩短到 2.2 天和 1.2 天时，COD 去除率分别为 88%和 93%，此时的 COD 负荷率分别为 4.1gCOD/L·d 和 10.6gCOD/L·d（图 3—B）。可见，第二种消化器不仅获得了较高的 COD 负荷率，较低的滞留期而且也有较高的 COD 去除效果。图 4—C 为第二种消化器的滞留期与乙酸、丙酸、丁酸和总酸的变化曲线。在酸化反应器中，在滞留期为 4.4 小时以上时，挥发酸浓度的变化较小，但当滞留期低于 4.4 小时以下时，挥发酸浓度波动较大。酸化反应器的最低滞留期达到了 3.4 小时。

讨 论

本研究着重强调了在豆制品废水的两步厌氧消化中两种消化器的产气率、甲烷含量，

COD 负荷率、水滞留期和 COD 去除率这几项有机物甲烷化过程的重要指标。第一种和第二种消化器分别达到了 3.0L/L·d 和 4.9L/L·d 的产气率, 5.7gCOD/L·d 和 10.7gCOD/L·d 的 COD 负荷率, 38 小时和 28 小时的水滞留期, 90%左右的 COD 去除率及两种消化器运转的稳定 pH。而第二种消化器的酸化反应器则达到了 3.4 小时的水滞留期和 83gCOD/L·d 的 COD 负荷率, 有较高的酸化效果。从衡量厌氧消化器是否高效的以上几项指标结果分析, 第二种消化器即分离式两步厌氧的消化器有较好的处理豆制品废水的效果。

人们对厌氧消化器性能的大量研究表明, 高效的厌氧消化器必须具备使厌氧污泥的滞留期 (SRT) 几乎独立于此系统的流动率⁽⁵⁾, 为达此目的, 人们通常于消化器内填加惰性固体介质, 以避免厌氧污泥过份洗出消化器或使微生物有效地附着于介质上以增加消化器内的生物量。研究证明, 上流式污泥床过滤器 (UBF) 系统能有效地提高消化器内污泥浓度和污泥滞留期⁽⁶⁾, 而上流式厌氧污泥床 (UASB) 在处理可溶性有机废水或豆制品废水过程中, 厌氧活性污泥被颗粒化, 具有良好的沉降性能。第二种消化器尽管运转时间较短, 但它们的厌氧污泥都不同程度地颗粒化, 这就使得两种消化器有较稳定的处理效果。

两步厌氧消化过程, 包括作为第一步的厌氧上流式过滤器和作为第二步的厌氧上流式污泥床。在此系统中, 第一步积累氢和二氧化碳, 使得此阶段连续地为第二阶段产生丙酸和丁酸, 从而保证了第二阶段的专性产氢产乙酸菌和氢消耗者的稳定库。但第一阶段产生的具有高氢分压的 ($>10^{-4}$ 大气压) 主要含有二氧化碳的气体, (80%左右), 将影响总体产气质量。在第二种消化器上采用了将第一阶段产生的气体和酸化液直接进入甲烷化反应器的方法, 结果由于高氢分压的作用, 在高 COD 负荷下, 甲烷化反应器运转的稳定性受到了影响。后来, 有选择地分别从甲烷化反应器底部的 20cm、30cm、40cm 的不同点注进酸化反应器气体⁽¹⁾。从甲烷反应器中微生物生态分布分析, 注进点的选择极为重要; 它应位于甲烷化反应器的上半部, 这种方法的采用会提高甲烷化作用⁽¹⁾。

上流式厌氧污泥床固液分离器大小的研究工作提示⁽⁷⁾, 加大两种消化器固液分离器 (0.04L) 会得到更满意的污泥滞留效果, 特别是在高 COD 负荷率、高产气率和低水滞留期时, 除了颗粒污泥沉淀性能对延长污泥滞留期所起的重要作用外, 分离器的大小和结构对增加污泥滞留期起着不可忽视的作用。⁽⁸⁾

第一种和第二种消化器分别运转了四个月和三个月, 所以需要延长稳定运转的时间, 使厌氧污泥进一步颗粒化, 以达到更高的 COD 负荷率、产气率、COD 去除率和低水滞留期, 达到消化器最高的处理豆制品废水效果。

两种消化器内污泥的活性及污泥中各厌氧微生物营养类群的计数有待进行。

参 考 文 献

- (1) Stephen R. Harper and Frederick G. Pohland, 1986. *Biotech. Bioeng.* Vol.28, Pp.585-602.
- (2) F.G. Pohland and S. Gohsh, 1971. *Environ. Lett.* 1 (4), 255.
- (3) Joan Mata-Alvarez, 1987. *Biotech. Bioeng.* Vol.30, Pp.844-851.
- (4) American Public Health Association, 1985, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* (16th ed.) Washington D.C.
- (5) Willem de Zeeuw, 1987. *Proceedings of the GASMAT-WORKSHOP,* Lunteren, The

Netherlands, 25-27, Oct.1987.P.132-145.

(6) S.R.Guiot and L.van den Berg, 1985.Biotech. Bioeng.Vol.27, Pp.800-806.

(7) M.I.Hamoda and L.van den Berg, 1984.Water Res.Vol.18, No.12, Pp.1561-1567.

(8) Hong Yucai, Gatzke Lettinga and H.Willers, 1988.Proceedings of the 5th International Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna, Italy, 22-26 May 1988.P.533-539.

A STUDY ON TWO-STEP ANAEROBIC DIGESTERS TO TREAT SOYLEAN PRODUCTS WASTEWATER

Yang Xiushan Zhou Mengjin Li Weimei Xie Wei
(*Beijing Teacher's College*) (*Beijing Solar Institute*)

ABSTRACT

This paper gives the tentative results on treating soylean products wastewater on using two different kinds of two-step anaerobic digesters—one is the concentric circles of two pipes with fixed filling film as one unit and the other is the separated two-step type. Each of them has the results of the biogas production rate at 3.0 L/Ld. and 4.9L/Ld; COD loading rate at 5.7g COD/Ld and 10.7gCOD/Ld; while the hydraulic retention time of 38 hours and 28 hours respectively. Both of them have the material dismantled rate about 90% and approximately the same methane quantity. They also can help on running at normal pH value and forming a certain extent of granular sludges inside. The separated two-step type digester has the loading rate to 83 gCOD/Ld in its first acidific stage, 3.4 hours of hydraulic retention time with the pH value at 4.8-5.0, and having higher contents of volatile fatty acids. In comparison with the data, it is known that the separated two-step anaerobic digester has better results for treating the soybean products wastewater.