



低温条件下硬硅钙石二次粒子对 UASB 反应器污泥颗粒化的影响研究

韩剑宏^{1,2}, 倪文², 江翰²

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010; 2. 北京科技大学 环境工程系, 北京 100083)

[摘要] 研究了低温条件下硬硅钙石二次粒子对 UASB 反应器污泥颗粒化的影响规律。结果表明, 硬硅钙石二次粒子可保证厌氧初期细菌所需的碱度, 提高系统的耐缓冲能力, 有利于维持系统正常的挥发性脂肪酸浓度, 促进高浓度颗粒化污泥的形成, 提高处理效率。

[关键词] 硬硅钙石二次粒子; 上流式厌氧污泥床; 颗粒污泥

[中图分类号] X703.3 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2004)02-0086-05

上流式厌氧污泥床 (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket, 简称 UASB) 反应器是荷兰 Wageningen 农业大学的 Lettinga 等人于 1977 年研制成功的^[1], 其最大特点就是能够形成沉降性能良好、产甲烷活性高的颗粒污泥, 从而使 UASB 中含有丰富的生物菌种^[2]。颗粒化过程是单分散的厌氧微生物聚集生长成颗粒污泥的过程, 通过细菌的附属物如甲烷毛菌的菌丝或通过多聚物的粘接, 将细菌粘连到基体上。随着粘连到基体上的细菌数目的增多, 形成具有初步代谢作用、由多种微生物群系构成的聚集体。在适宜的条件下, 微生物聚集体中各种微生物竞相繁殖, 最终形成沉降性能良好、产甲烷活性高的颗粒污泥。颗粒污泥的形成有很多影响因素, 如温度和载体, 温度不仅影响 UASB 的启动与系统的稳定性, 而且对微生物及其菌群的组成、细胞的增殖、内源呼吸代谢及污泥的沉降性能等都有影响。赵惠君^[3]把产甲烷细菌生存温度范围分为: 低温 20℃左右; 中温 35~38℃; 高温 51~53℃。很多学者^[4,5]研究了在常温、中温条件下促进污泥颗粒化的方法, 但在低温条件下如何加快颗粒化进程尤为重要。为此, 本试验探讨了硬硅钙石二次粒子在低温条件下对厌氧反应器污泥颗粒化的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料

1.1.1 硬硅钙石二次粒子

硬硅钙石二次粒子 ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 是由石灰质原料和硅质原料在高温高压下水热动态合成的一种由呈纤维状、针状的晶体相互交织生成的十几

至几十微米的球形集合体, 其内部一般为中空或半中空状态, 密度为 $70 \sim 300 \text{ kg/m}^3$, 具有极大的比表面积(见图 1、图 2)。硬硅钙石二次粒子在静止的水中具有良好的沉淀性能, 但不板结, 极易松动; 在缓慢流动的水中具有良好的悬浮性; 在中性溶液中能够缓慢释放出 Ca^{2+} , 本身最终转化为 SiO_2 凝胶; 在 Ca^{2+} 释放过程中, 二次粒子内部长期保持微碱性。

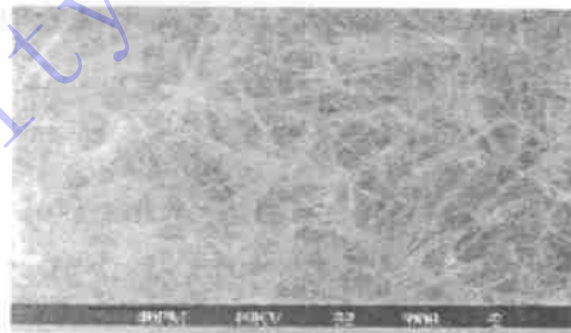


图 1 硬硅钙石纤维状晶体的 SEM 照片

1.1.2 接种污泥

接种污泥取自高碑店污水处理厂的呈絮状、未颗粒化的消化污泥, 其 VSS/SS 为 47.9%, 加入的污泥量为反应器有效体积的 45%。

1.1.3 废水

废水用自来水加葡萄糖、尿素、磷酸二氢钾人工配制, 其 COD:N:P 为 100:5:1, 无微量元素补充。

[收稿日期] 2003-05-06; [修订日期] 2003-07-26

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50172009)

[作者简介] 韩剑宏 (1969-), 女, 内蒙古自治区人, 北京科技大学副教授, 在读博士生, 主要从事水资源管理与水污染控制技术的研究。

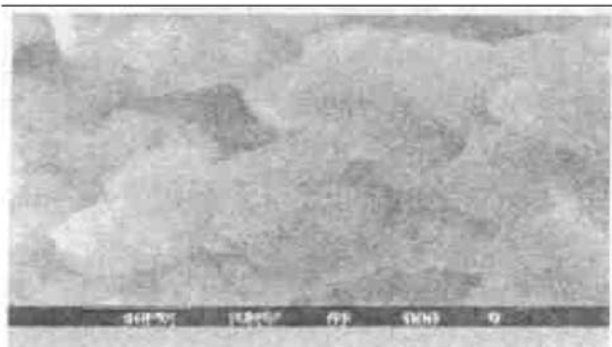


图2 硬硅钙石二次粒子毛栗状的 SEM 照片

1.2 试验方法

采用两个相同的有机玻璃管制 UASB 反应器 (1 号和 2 号), 每个反应器有效体积为 28 L, 直径 14 cm。2 号反应器中加 40 g 硬硅钙石二次粒子, 1 号反应器未加。在冬季试验, 未采取任何保温措施, 温度范围在 14~17℃。反应器接种并静置 1 d 后才开始连续进水。启动初期进水 COD 为 1 g/L, COD 容积负荷为 0.8 kg/(m³·d), 当去除率达到 80% 以上时逐步提高负荷, COD 容积负荷增加幅度为 0.5~1.0 kg/(m³·d), 改变负荷稳定运行 2~3 d 后再测量有关参数。其他运行操作条件相同。

1.3 分析方法

SS 与 VSS 的测量采用重量法; 碱度的测量采用溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法; 挥发性脂肪酸 (VFA) 的测量采用蒸馏法, COD 测量采用标准重铬酸钾法^[6]。

2 结果与讨论

2.1 硬硅钙石二次粒子对反应器运行状况的影响

两个反应器的负荷变化情况如图 3 所示。观察到的反应器运行状况如下: 运行最初出现筛选性沉淀, 其主要原因可能是, 因进水表面流速较低, 颗粒污泥床在较长时间内以“静态床”方式运行, 污泥颗粒间隙较小或污泥活性太低, 造成反应器底部产生的气体积聚在污泥床内而不能及时释放所致; 但 2 号反应器很快适应, 表现为污泥区与悬浮层界面明显, 随后有大量的气泡产生并可正常释放; 随着产气量的增大和水力负荷的提高, 悬浮层逐渐被污泥充满; 由于进水浓度和 COD 容积负荷的提高, 反应器中的产气量大大增加, 出水中的 SS 也急剧上升, 稳定一段后出水 SS 逐步下降, 但出水中 VFA 含量升高 (图 6); 运行到第 26 d 时, 2 号反应器有小粒径的颗粒污泥出现, 此时 COD 容积负荷大约在 5

kg/(m³·d), 颗粒粒径约为 0.1~0.5 mm, 而 1 号反应器到第 33 d 时才出现颗粒污泥, 粒径约为 0.05~0.3 mm; 随着反应的进行, 颗粒粒径分布范围变宽; 到第 65 d 时, 2 号反应器颗粒污泥数量增多, 大部分絮状污泥已转变成颗粒污泥, 粒径约为 1~5 mm, 此时 1 号反应器的颗粒污泥也增多, 但还有少部分絮状污泥存在, 粒径为 0.5~3 mm; 反应器不同高度处的颗粒污泥的粒径也有明显不同, 如在反应器运行后期, 2 号反应器上部主要为 1.0~1.9 mm 的小粒径污泥, 而下部则为 2.0~5.0 mm 的大粒径污泥, 而 1 号反应器上部主要为 0.5~1.0 mm 的小粒径污泥, 下部为 1.0~3.0 mm 的颗粒污泥; 污泥的活性也发生了变化, 2 号反应器的污泥活性 VSS/SS 为 83.7%, 1 号反应器的为 70.8%。

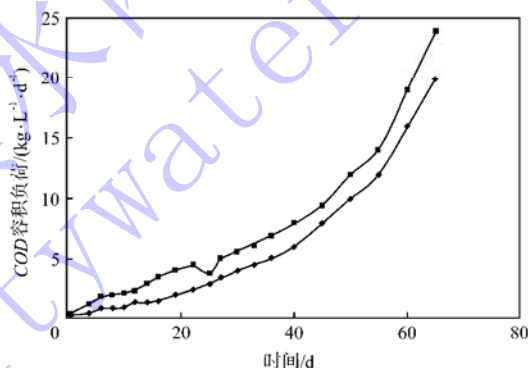


图3 COD 容积负荷随时间的变化曲线

◆——1 号反应器; ■——2 号反应器

2.2 硬硅钙石二次粒子对反应器碱度的影响

废水厌氧处理过程中的碱度系指反应器中发酵液结合氢离子的能力^[7], 通常用 CaCO₃ 质量浓度 (mg/L) 表示, 发酵液的碱度主要是由碳酸盐 (CO₃²⁻)、重碳酸盐 (HCO₃⁻) 以及部分氢氧化物 (OH⁻) 所组成。碱度反映了废水所具有的避免酸化的缓冲能力。硬硅钙石二次粒子对反应器碱度的影响如图 4 所示。在试验最初阶段, 因硬硅钙石二次粒子游离出 Ca²⁺, 二次粒子内部溶液长期呈碱性, 使 2 号反应器中始终保持较高的碱度。随反应时间的延长, Ca²⁺ 明显减少, 碱度主要依靠缓冲溶液自身来调节, 硬硅钙石二次粒子的加入较早地形成了颗粒污泥并且微生物量较多, 其缓冲能力强, 碱度高于 1 号反应器, 从而保证了甲烷菌所需的工作条件, 有利于颗粒污泥的培养。

2.3 硬硅钙石二次粒子对反应器出水中 COD 的影响

硬硅钙石二次粒子对反应器出水 COD 的影响



见图5。从该图可以看出,2号反应器出水COD去除率高于1号反应器。这是因为硬硅钙石二次粒子游离出的 Ca^{2+} 加快了污泥间的吸引、粘附和菌体增殖^[8,9],促进了多聚物间的粘接和聚集体的生长^[10,11],使COD去除率提高。在第55d时采用冲击负荷验证颗粒污泥是否完全形成,进水COD为10 g/L,其去除率略有下降,1号反应器为64%,2号则为80%,说明2号反应器有较强的抗冲击负荷的能力,这可归结为二次粒子的介入促进了颗粒污泥的形成,并作为“钙桥”将污泥缠绕在一起,使整体框架强度增高。

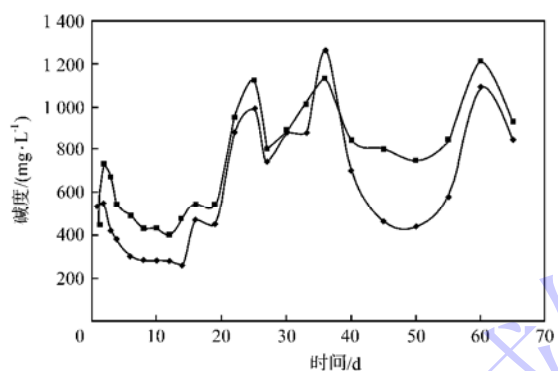


图4 碱度随时间的变化曲线
◆——1号反应器; ■——2号反应器

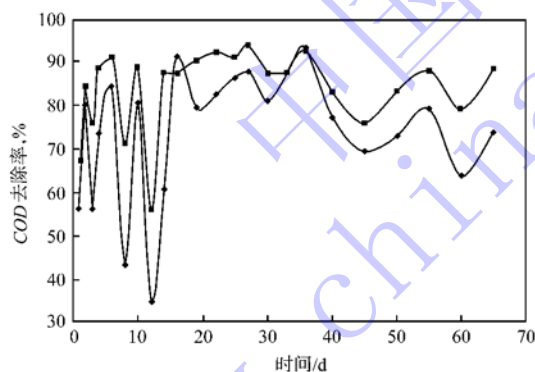


图5 COD去除率随时间的变化曲线
◆——1号反应器; ■——2号反应器

2.4 硬硅钙石二次粒子对反应器出水VFA浓度的影响

硬硅钙石二次粒子对反应器出水VFA浓度的影响见图6。图6表明,2号反应器出水VFA浓度较低且稳定性优于1号反应器。VFA是表征厌氧过程的参数。由于甲烷菌只能消化VFA,虽然大分子有机物在厌氧池内少量产酸细菌作用下也分解成VFA,但由于在反应器内停留时间的限制,这些VFA还未被甲烷细菌分解,就随水流走,造成出

水COD较高;同时厌氧池内产生较多的VFA会使系统pH偏低,不利于甲烷菌的消化,影响处理效果。硬硅钙石二次粒子的加入维持了系统的碱度,使甲烷菌处于较好的生存状态,能及时分解小分子有机物,基本上未造成有机酸的积累,使VFA保持在正常状态。在第55d时,提高了有机负荷,造成VFA浓度突然升高,但2号反应器很快适应,5d后恢复正常,而1号反应器中VFA浓度却居高不下,还需要有一段缓冲时间,表明加入硬硅钙石二次粒子对维持系统正常的VFA浓度有利。

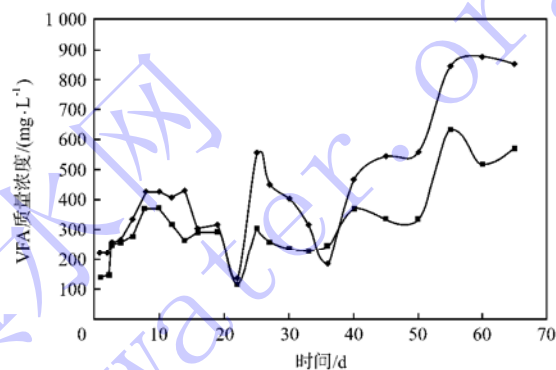


图6 VFA浓度随时间的变化曲线
◆——1号反应器; ■——2号反应器

2.5 硬硅钙石二次粒子对反应器颗粒污泥的影响

第65d从反应器底部取颗粒污泥进行观察,形状基本为球形或椭球形,表面边界清晰,污泥的颜色为黑灰相杂,以黑色为主,放置几天后变为灰白色。图7、图8分别为1号反应器、2号反应器颗粒污泥的扫描电镜照片。照片中均发现污泥表面有许多孔隙和洞穴,可认为是基质传递的通道,气体也可经此输送出去^[12,13]。直径较大的颗粒污泥往往有一个空腔,这是由于基质不足而引起细胞自溶造成的,大而空的颗粒污泥容易被水流冲出或被水流剪切成碎片,成为新生颗粒污泥的内核^[14]。2号反应器内部分颗粒污泥是以硬硅钙石二次粒子为核心生成的,菌丝围绕着硬硅钙石纤维生成致密的网架结构体,构成结构骨干;细菌种类丰富,以髦毛菌、球菌和短杆菌为主,微生物个体较大且成团状;观察到的甲烷髦毛菌有两种形态,一种是多个杆状细胞组成的丝束状,另一种是四、五个细胞组成的杆状菌。1号反应器颗粒污泥框架结构不明显,未观察到丝束状,同样有球菌和杆菌。一般认为细菌的粘连是颗粒化过程的开始阶段, Ca^{2+} 的正电荷能中和细菌表面的负电荷,从而降低细菌之间的静电排斥力,克服细菌粘连时的能垒,在自己的周围形成一个基质浓缩圈以



吸引更多的厌氧微生物^[15],增加细菌相互碰撞粘连的机会。当细菌在二次粒子表面形成微生物聚集体一段时间后,由于各种原因造成其表面强度下降,在水力冲击下会破碎形成小的聚集体^[16],成为颗粒污泥新的内核,使细菌形成最初的污泥核心,加速颗粒化的进程。颗粒污泥中 Ca^{2+} 可与 CO_2 生成 CaCO_3 晶体,增加污泥的比重,改善颗粒污泥的沉降性能。

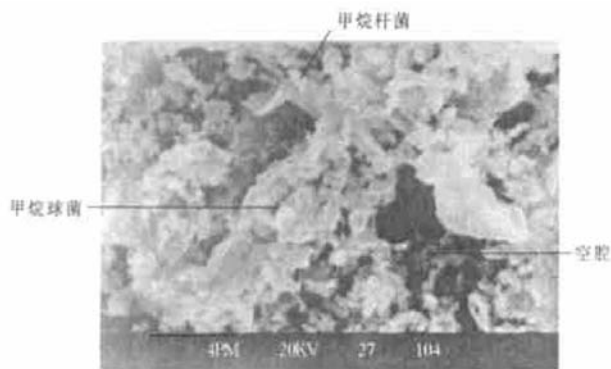


图7 1号反应器颗粒污泥的SEM照片

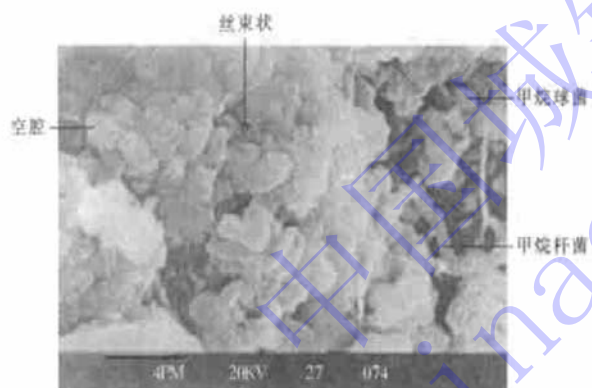


图8 2号反应器颗粒污泥的SEM照片

3 结论

a) 制约UASB反应器稳定运行的因素之一就是需要较长的时间以形成颗粒污泥。本试验研究了低温条件下硬硅钙石二次粒子对污泥颗粒化的影响。结果表明:在UASB反应器中加入硬硅钙石二次粒子可起到“凝结核”的作用,增加细菌相互碰撞粘连的机会,促进高浓度颗粒化污泥的形成,保证出水水质。

b) 硬硅钙石二次粒子可保证厌氧初期细菌所需的碱度,提高系统的耐缓冲能力,有效避免反应器的酸化,有利于维持系统正常的VFA浓度。

c) 硬硅钙石二次粒子游离的 Ca^{2+} 可为颗粒污泥的形成提供有利条件,促进聚集体的繁殖;二次粒子的纤维网有利于构造微生物的网状立体结构,加速颗粒污泥的形成。

参考文献

- 1 王靖文,黎明浩,甘雨. 上流式厌氧污泥床反应器技术的现状与发展. 工业水处理, 2001, 21(7): 12~ 15
- 2 郭晓磊,胡勇有,高孔荣. 厌氧颗粒污泥及其形成机理. 给水排水, 2000, 26(1): 33~ 38
- 3 赵慧君. 厌氧生物处理技术. 石油化工环境保护, 1996, 1: 19~ 21
- 4 周律,王宝泉,于泮池. 投加活性炭加快UASB反应器内颗粒化进程的研究. 中国给水排水, 1996, 12(5): 16~ 18
- 5 吴允,王育红,王林山等. UASB反应器中加入膨润土和聚丙烯酰胺培养颗粒污泥. 环境保护科学, 1997, 23(6): 13~ 15
- 6 国家环境保护局. 水与废水检测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 233~ 237
- 7 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
- 8 Schmidt J E, Ahring B K. Granular Sludge Formation in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors. Biotechnol. Bioeng, 1996, 49: 229~ 246
- 9 Foster C F, Lewin D C. Polymer Interaction at Activated Sludge Surfaces. Effluent Water Treat, 1972, 12: 520~ 525
- 10 Turakhia M H, Characklis W G. Activity of Pseudomonas Aeruginosa in Biofilm: Effect of Calcium. Biotechnol Bioeng, 1988, 33: 990~ 999
- 11 Mahoney E M, Varangu L, Cairns W L, et al. The Effect of Calcium on Microbial Aggregation During UASB Reactor Start-up. Water Sci Technol, 1987, 19: 249~ 260
- 12 赵一章. 高活性厌氧颗粒污泥微生物特性和形成机理的研究. 微生物学报, 1994, 34(1): 45~ 47
- 13 苏玉民. 脉冲上流式厌氧污泥床反应器的应用. 环境科学, 1996, 17(1): 50~ 53
- 14 Grotenhuis J T C. Role of Substrate Concentration in Particle Site Distribution of Methanogenic Granular in UASB Reactors. Wat Res, 1991, 25(10): 21
- 15 郭晓磊,胡勇有. 低浓度污水厌氧污泥颗粒化促进技术研究. 中国给水排水, 2002, 18(4): 19~ 22
- 16 孟春,郭养浩,石贤爱等. 水力分级作用对UASB反应器中污泥颗粒化的影响. 福州大学学报, 1997, 25(1): 114~ 118



化学沉淀与高级氧化法处理乙烯裂解废碱液的研究

余政哲, 孙德智, 史鹏飞, 李长海, 段晓东

(哈尔滨工业大学 环境科学与工程系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

[摘要] 采用化学沉淀与高级氧化(UV/H₂O₂)法去除乙烯裂解废碱液中的硫化物及有机物。考察了影响效果的各种因素。试验结果表明: 化学沉淀在反应温度为 20 ℃、反应时间为 30 min、CuO 与 Na₂S 的摩尔比为 1.45:1; 高级氧化反应温度为 40 ℃、反应时间为 120 min、H₂O₂ 的加入量(H₂O₂/COD 质量比)为 0.8 的条件下, 废碱液中 S²⁻ 的去除率可达 98% 以上, COD 总去除率可达 87%, BOD₅/COD 由处理前的 0.21 提高至 0.54。

[关键词] 乙烯裂解; 废碱液; 化学沉淀; 高级氧化; 硫化物

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2004)02-0090-05

在乙烯生产过程中, 其裂解气必须经过碱洗塔碱洗脱除酸性气体 H₂S、CO₂ 等后才能进行分离精制。在碱洗过程中, 一方面由于反应(NaOH 与酸性气体发生反应)本身消耗碱, 另一方面由于水洗段的水和塔内仪表冲洗水的稀释, 使碱洗塔循环碱液中的有效成分(主要指 NaOH)的浓度不断下降。为保持碱洗液的反应活性, 需不断从强碱段补充新鲜碱, 同时从弱碱段排出废碱, 这样就产生了废碱液。废碱液中除含有剩余的 NaOH 外, 还含有在碱洗过程中生成的 Na₂S、Na₂CO₃ 等无机盐类及硫醇等少量硫化物^[1]。目前, 处理该废碱液的方法有氧化法、中和法、沉淀法和气提法等^[2,3]。这些方法都有其局限性, 普通氧化法对废碱液的处理效果较差; 燃烧

法、气提法和中和法等生成的 SO₂、SO₃ 和 H₂S 会对环境造成二次污染^[4]; 虽然湿式空气氧化法对废碱液的处理较为彻底, 但因其运行费用较高、操作不易控制等而难于普遍推广^[5]。

近年来, 国内外都加强了废碱液的综合利用研究, 较好的方法是将废碱液中的 Na₂CO₃ 再生为 NaOH, 然后部分回用, 部分外排^[6]。但回用时存在硫化物的积累问题, 以致影响对 CO₂ 的吸收速率, 外排时存在 COD 偏高和可生化性差的问题。在已

[收稿日期] 2003-02-21; [修订日期] 2003-12-02

[作者简介] 余政哲(1965-), 男, 黑龙江省肇东市人, 博士, 高级工程师, 主要从事工业废水的处理与应用研究。

Study on the Effects of Xonotlite Secondary Particles on Sludge Granulation in UASB Reactor at low temperature

Han Jianhong^{1,2}, Ni Wen², Jiang Han²

(1. Inner Mongolia University of Science Technology, Inner Mongolia Baotou 014010, China;

2. Department of Environment, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of xonotlite secondary particles on sludge granulation in UASB reactor at low temperature were studied. The results show that putting xonotlite secondary particles into UASB reactor can maintain a proper basicity for bacteria during the starting-up stage, enhance the system resistance to shock loading, keep VFA at a normal concentration, promote the formation of high concentration granular sludge, and increase treatment efficiency.

Key words: xonotlite secondary particle; up-flow anaerobic sludge bed; granular sludge