

啤酒废水常温两相 UASB 厌氧处理

严月根 刘劲松 胡纪萃

(清华大学环境工程系)

摘要 本文研究了啤酒厂麦芽汁废水稀释液(COD 约 2000 mg/L) 常温(25℃) 两相 UASB 工艺的运行性能。结果表明: 该工艺具有很好的处理效果, 负荷可达 $18 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$, 相应水力停留时间 2.7 h, 溶解性 COD 去除率 86%(以产甲烷相计)。本文还对产酸相、产甲烷相的运行及颗粒污泥的性质作了系统研究。

一、引言

两相厌氧处理是七十年代初发展起来的一种新型废水处理工艺, 该工艺处理高浓有机废水、污水污泥及垃圾废物等效果良好^[1]。但中等浓度废水常温两相厌氧处理研究目前报道很少。本文就是研究在常温下两相 UASB 工艺处理中等浓度(约 2000 mg COD/L) 麦芽汁废水(模拟啤酒废水)的运行性能。

二、实验材料及方法

1. 实验装置

产酸相采用升流式柱, 体积 5.7 L, 产甲烷相则为典型的塔式 UASB, 体积 12.2 L, 其中反应区 9.3 L, 沉淀区 2.9 L。其工艺流程见图 1。反应器控制在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下运行。

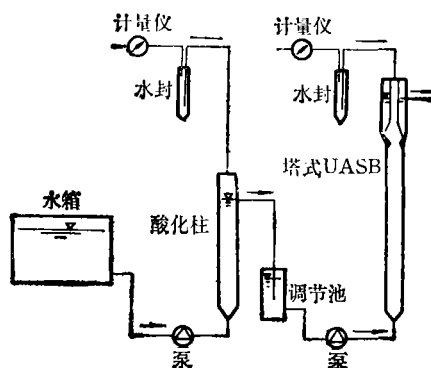


图1 实验工艺流程

2. 基质

取自北京啤酒厂糖化车间的成品麦芽汁, 主要成份为麦芽糖及少量淀粉糊精, 属易降解溶解性有机物。原液 COD 160—180000 mg/L, 低温保存。实验时将其稀释成 2000 mg COD/L (1450 mg BOD₅/L), 以模拟啤酒废水浓度。同时补充适量尿素及 KH₂PO₄, 使 COD:N:P = 200:5:1, 加 Na₂CO₃ 调节碱度至 600—800 mg/L (以 CaCO₃ 计)。还定期加 Ca²⁺ 及微量元素液。每天配水 1—2 次。

3. 种子污泥

产甲烷相种子污泥取自本实验室已停运一个半月、中温处理啤酒废水的 UASB 装置, 未经任何预处理。该污泥特点是颗粒大 (d 3~4 mm), 沉降性好, 产甲烷活性高。接种量 198.0 g VSS, 相当于 16.2 g VSS/L。对产酸相, 由于产酸菌易生长繁殖^[2], 故未接种任何污泥。

三、实验结果

(一) 二次起动

起动过程中进水浓度有波动, 一般为 1600—2500 mg COD/L, 相应酸化液 COD 1400—2200 mg/L。实验结果表明, 种子污泥虽存放一个半月, 但其性能保持良好, 反应器二次起动容易, 只需二十天负荷可达 $12 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$, 而溶解性 COD 去除在 85%

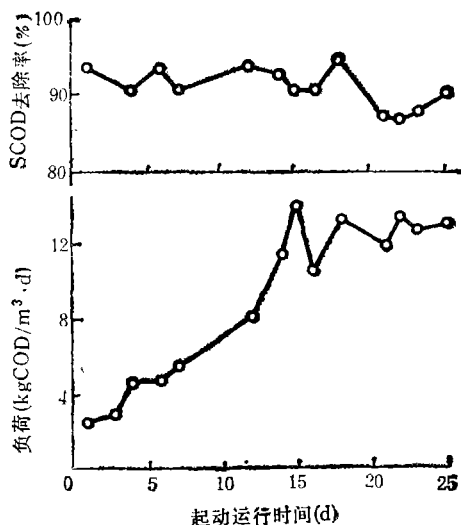


图2 两次起动运行(数据按甲烷相计)

以上(图2),产酸相在大约5h的水力停留时间下约一周后,产酸菌繁殖较多,酸化效果较好。同时也表明,冲击负荷对酸相运行不利,会导致大量沉降性差的污泥絮体流失,结果酸化效果下降,需再运行一段时间,才能达到新的稳定。

(二) 稳态条件下两相工艺的运行特性

1. 产酸相

进水浓度严格控制 2000 mg COD/L,酸相运行特性分析如下:

(1) 酸化效果

对 2000 mg COD/L 这种中等浓度麦芽汁稀释废水,基质或酸化产物(主要是有机酸)一般不会对产酸菌造成抑制^[1],因此酸化效果受水力停留时间(HRT_a)控制。图3表明, HRT_a 越长,酸化率 R_a 越高。当 $HRT_a < 4h$ 时 R_a 低,产酸相意义不大,故 $HRT_a > 4-5h$ 较适宜,此时 R_a 可达40%以上。相对于中温($HRT_a = 1.5-2h$, R_a 达40%),常温下酸化速度要慢得多。

酸化液中有机酸分布见表1。虽在不同 HRT_a 条件下 R_a 不同,但各种有机酸比例基本恒定,主要是乙酸约占45—60%;丙酸丁酸各占20—25%;戊酸只占3%左右(摩尔

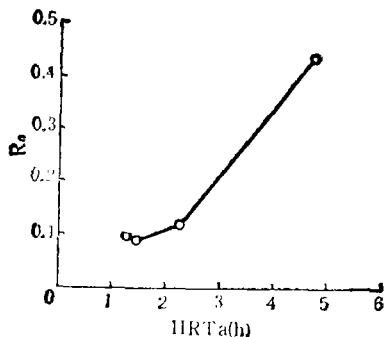


图3 酸化率随酸化时间的关系

表1 酸化液中各种有机酸的相对比例
(摩尔百分数)

阶段	水力停留时间 $HRT_a(h)$	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸
I	4.8	59.1	18.3	20.6	2.0
II	2.3	44.6	24.5	25.4	5.5
III	1.4	51.9	23.7	22.9	1.5
IV	1.25	48.6	24.0	25.2	2.2

比)。属乙酸型发酵,与高浓度废水酸化有明显差异^[1]。

虽进水 pH 较高 (pH 7.5—9.5, 碱度 600—800 mg $CaCO_3/L$),但酸化后 pH 可降至 5.6—6.2,这对产酸菌有利。同时即使酸相有部分产甲烷菌生长,其活性也会受到严重抑制,相分离效果好。酸相溶解性 COD 去除取决于 HRT_a 及其反应器内的 pH,一般在 5—20%。

(2) 酸相污泥性能

酸相污泥外观灰白色,有刺激性臭味,易形成棉絮状大块,质地松散,沉降性差。

酸相污泥在反应器中分布见图4。污泥浓度上下小,中偏低处大。这种分布较特殊,可能是其自身沉降性能差导致的结果。

2. 产甲烷相

麦芽汁废水酸化后,浓度有所降低,各稳态条件下运行参数见表2。

(1) 处理效果

颗粒污泥床反应器常温处理中等浓度(1700—1800 mg COD/L)的麦芽汁酸化液(或部分酸化液)时,具有很好的运行效果。

表 2 产甲烷相 UASB 稳态运行数据

阶段	HRT _m (h)	酸化液 COD (mg/L)	承受负荷		产气量 (L/L·d)	η_{COD} (%)	出水水质 (mg/L)		
			L_{mv} (kg COD/ m ³ ·d)	L_s (kg COD/ kg VSS·d)			SCOD	VFA	SS
I	10.1	1620—1820 (1720)	4.0—4.2	0.18—0.20	2.2	90.7—93.3	110—122 (116)	7—27	113—180
II	4.8	1640—1820 (1734)	8.0—8.5	0.37—0.40	3.9	87.4—93.4	120—204 (162)	68—90	160—208
III	3.0	1690—2170 (1830)	13.7—17.4	0.65—0.82	5.9	88.5—94.1	100—205 (150)	78—90	148—225
IV	2.7	1630—2030 (1740)	15—18.7	0.70—0.88	6.6	83.4—91.7	108—380 (226)	52—70	50—230

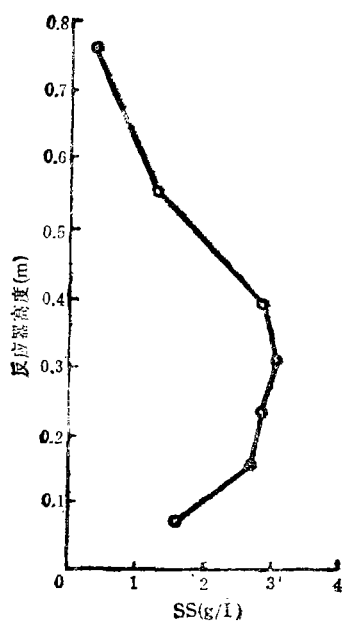


图 4 酸相污泥分布运行

条件：进水 COD 2000 mg/L HRT_a 约 1.25 h

虽溶解性 COD 去除率随水力停留时间 (HRT_m) 的减少(或负荷 L_{mv} 的增加)而减少,但曲线平缓,即使 HRT_m 2.7h, L_{mv} 18kg COD/m³·d 的条件下,溶解性 COD 去除率仍达 86%(图 5)。其原因为:污泥床反应器中截留了大量活性高、沉降性好的颗粒污泥以及相分离(麦芽汁酸化)对产甲烷相运行的促进作用。

(2) 出水水质

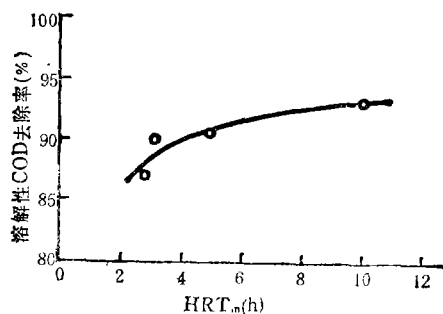


图 5 COD 去除与水力停留时间的关系

进水: 1750 mg COD/L 左右的麦芽汁酸化液

出水 SCOD、SS 及 VFA 均随 HRT_m 的减少而增加(图 6)。在 HRT_m 2.7—10 h 运行时,出水 SCOD 120—230 mg/L, SS 140—220 mg/L, VFA 20—105 mg/L。

(3) 甲烷产量及污泥产率

实验结果表明,总气体 (G_T) 及甲烷产量 (M_P) 与去除容积负荷 (L'_{mv}) 成正比,经线性回归后得:

$$G_T/L'_{mv} = 0.41L/gCOD_{去除}$$

$$M_P/L'_{mv} = 0.29L/gCOD_{去除}$$

沼气中 CH₄ 含量 70—75%, 基本与负荷无关。

实际污泥产率与污泥负荷有关,本实验中平均约 0.10 g VSS/g COD_{去除}。

(4) 污泥分布

污泥分布取决于污泥本身的物理性能(比重、脱气性及沉降性)以及反应器运行条

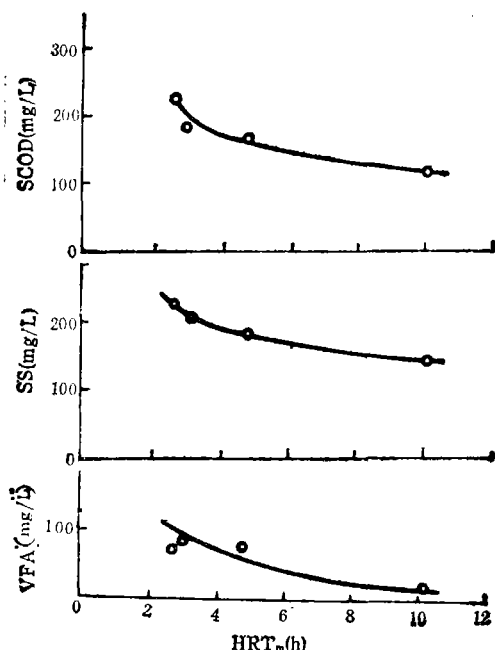


图 6 出水水质与水力停留时间的关系
进水: 1750 mg COD/L 左右的麦芽汁酸化液

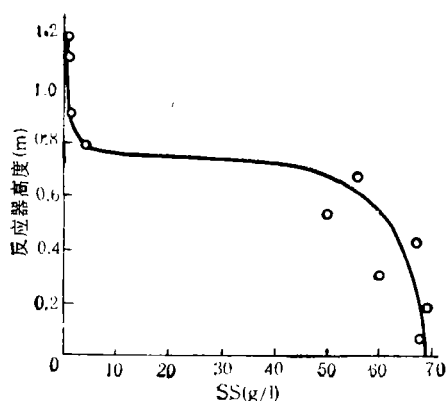


图 7 甲烷相颗粒污泥分布
运行条件: 进水 COD 约 1800 mg/l HRT₀ 2.7h
产气量 7.0 L/L · d

件。本实验发现颗粒污泥分布规则, 污泥床区浓度高, 而悬浮层区很小(图 7)。

(5) 颗粒污泥性能

颗粒污泥活性高, 常温 (25℃) 以麦芽汁酸化液为基质用间歇法测得其最大比产甲烷速率 367 ml CH₄/g VSS · d, 相当于 COD 去除率 1.24 g COD/g VSS · d。

颗粒污泥稳定性受污泥负荷及基质酸化程度的影响, 污泥负荷低、基质酸化完善时, 颗粒污泥外观黑色, 结构紧密, 形状不规则。反之, 颗粒污泥外表生长一层相对较松散的灰白色包裹层, 形状更似球形。实验发现, 长期处在这种条件下运行时, 容易引起颗粒污泥不稳定。因此, 基质酸化(相分离)有利于保持颗粒污泥稳定性, 从而增加反应器的运行稳定性。

对运行在高负荷、基质酸化不完善条件下的颗粒污泥进行扫描电镜分析发现, 颗粒污泥表面的生物群体与内部相差很大, 外表灰色层中有不少产酸菌生长, 而内部则基本上是产甲烷球菌及索氏短杆菌。因此颗粒污泥是由一定层次排列的多种生物群体组成的平衡生态系统, 相分离有利于保持此系统的稳定。

3. 实际生产中酸相反反应器的设置

实际啤酒废水排放很不规则, 故一般需设调节池以均衡水质水量, 保护后续构筑物的运行。虽常温条件下基质酸化比中温慢, 但酸化时间 (4—5h) 比调节池停留时间短, 故可适当改变调节池结构, 使酸化在调节池内进行, 不必专门设酸化装置。我们曾在啤酒废水处理工艺中设计过集酸化、调节、沉淀于一体的装置。

四、结 论

1. 两相颗粒污泥床二次起动容易, 处理 1400—2200 mg COD/L 的酸化麦芽汁, 仅需二十天, 负荷可达 12 kg COD/m³ · d, 相应水力停留时间 4.0 h, SCOD 去除率保持 85% 以上。产酸相未接种污泥, 但产酸菌生长快、易繁殖, 在水力停留时间约 5h 时, 仅需一周运行就可起动, 酸化效果良好。

2. 产酸相反应器常温处理 2000 mg COD/L 的麦芽汁废水时, 酸化时间需 4—5h (R₀ 40%), 否则, 酸化效果差, 设产酸相意义不大。酸相产生的有机酸以乙酸为主占

45—60%，丙、丁酸各占 20—25%（摩尔比），而其它有机酸很少，属乙酸型发酵。

3. 甲烷相颗粒污泥床常温处理中等浓度的麦芽汁酸化液（COD 约 1750 mg/L）时，效果显著，有机负荷可达 $18 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ ，相应水力停留时间 2.7 h，溶解性 COD 去除 86%。其原因是反应器截留了大量活性高、沉降性好的颗粒污泥，同时基质酸化给产甲烷菌提供了更适宜的基质。

4. 污泥产率随污泥负荷变化，平均约 $0.10 \text{ g VSS/g COD}_{\text{去除}}$ ，甲烷产量约 $0.29 \text{ L CH}_4/\text{g COD}_{\text{去除}}$ 。

5. 颗粒污泥活性高，常温达 $367 \text{ ml CH}_4/\text{g VSS} \cdot \text{d}$ 及 $1.24 \text{ g COD/g VSS} \cdot \text{d}$ （25℃，麦芽汁酸化液为基质）。颗粒污泥外表生长

着一定数量的产酸菌（取决于污泥负荷及基质酸化程度），而内部基本上是产甲烷菌，是一个平衡的生态系统，相分离有利于保持这种系统的平衡稳定，从而使颗粒污泥更稳定，也增加反应器的运行稳定性。

6. 啤酒废水有相当一部分来自糖化车间，因此本实验结果对啤酒废水处理有很好的实用价值。相对于好氧生物处理，啤酒废水厌氧生物处理负荷高十多倍，水力停留时间也完全可与好氧比拟，是今后的发展方向。

参 考 文 献

- [1] 严月根等，中国沼气，6(3)，8(1988)。
- [2] 严月根等，环境科学，9(5)，6(1988)。

（收稿日期：1989 年 1 月 4 日）

制药废水处理组合工艺系统研究

张仲燕 姚振淮 陈玉莉 朱蓉芬 周增桐*

（上海工业大学）

摘要 本实验所用水样为含多种水溶性有机物的制药废水，其成份为（mg/l）： COD_{Cr} 1750—3346、 BOD_5 756—1443、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 93—114、 pH 3—5。试验中采用化学法多种工艺系统和生物接触氧化-凝聚法进行了对比小试，并确定以生物接触氧化-凝聚法为最佳工艺进行扩大中试。结果表明：生物接触氧化-凝聚法工艺系统处理制药废水是一种有效的方法，只要严格控制最佳工艺条件，可获得 COD 去除率为 91—92%，BOD 去除率为 96—97% 的良好效果。

前 言

制药厂在生产过程中排放大量的工业废水。其主要特点是污染物种类多、色度高，因此治理难度较大。目前，国内外治理制药废水的方法有氧化-凝聚法，水解-活性炭吸附法和生化法等，但由于缺乏组合系统工艺条件的研究，应用效果较差。本文以生产抗生素和化学合成药为主的多种药品工厂排放废水为对象，采用化学法和生化-化学法两种系

统进行对比试验，取得了较佳的处理工艺和合理的工程设计参数，为制药厂高浓度有机废水的治理提供了经济有效的组合工艺系统。

实 验 方 法

一、废水来源与水质

废水来源于化学合成药厂排放出的混合

* 参加试验的还有马佩芳、邱剑杰等。

to determine the optimal numbers of stations for monitoring water quality in Xiamen region, Fujian Province. (See pp. 26—30)

Radiative Levels of Indoor Environment in Xia'n City

Qiang Yonggang et al. (Shaanxi Provincial Station of Sanitation and Epidemic Prevention, Xi'an)

This paper presents that the radiative levels of indoor environment in Xi'an City were investigated with a high sensitivity thermoluminescent dosimeter—LiF(Mg, Cu, P).

The radiative doses absorbed by local residents were also evaluated. The results show that average γ -radiation dose in air absorbed by the residents seems to be $9.10 \times 10^{-8} \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ and the contributive component of cosmic ray to be $2.82 \times 10^{-8} \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$. The annual effective dose equivalent and collective effective dose equivalent have been determined to be $374 \mu\text{Sv}$ and $1.36 \times 10^8 \text{ Man} \cdot \text{Sv}$. (See pp. 30—34)

Study on Treatment and Utilization of Industrial Wastewater in Dexin Copper Mine

Ni Dong (Beijing Central Engineering and Research Institute for Non-ferrous Metallurgical Industry, Beijing)

Dexin Copper Mine is one of the largest mines in the world. The industrial wastewater discharged from the mine is more than $300000 \text{ M}^3/\text{day}$. The acidic water from the mine in brown colour contains a lot of heavy metal ions, such as ferric ion and copper ion etc. The pH of acidic water is 2 or 3 while the pH of the tailing slurry and sulfur-bearing basic water discharged from the concentrator is 10 to 13. As it contains comparatively high sulphur ions, this water threatens the environment around the lower reaches of the river and causes big loss of resources.

Since Fe^{3+} in mine acidic water is ten times higher than copper ion, the addition of lime can remove Fe^{3+} in the first stage and sulphur-bearing wastewater is added to form sulphide settlings and recover copper in the second stage. In the third stage, the process with addition of basic wastewater for neutralization is adopted and through multitypes of tests, the water can be discharged out or recycled for use. At the same time, copper ion in water can be effectively recovered, thus environmental and economic benefits are achieved. (See pp. 34—39)

Ambient Two-Phase UASB Process for Treatment of Brewery Wastewater

Yan Yuegen, Liu Jingsong and Hu Jicui (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Performance of ambient (25°C) two-phase UASB process treating malting wastewater (diluted to 2000 mgCOD/L) has been investigated. It is shown that this process has a high treatability with organic loading rate of $18 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$, HRT of 2.7 h and soluble COD removal of 86% on a methane phase base. A systematic research is also done on the performance of acid- and methane-phase reactors and property of granules. (See

pp. 39—43)

Rapid Method for Spectrophotometric Determination of Sulphate in Surface Water Using Ion-Exchange Separation and the Sulphate and Chlorophosphonazo III (CPA III)- Ba^{2+} Complex Reaction

Qiu Xingchu, Liu Guoping and Zhu Yingquan (Research Institute of Environmental Science of Ganzhou Prefecture Jiangxi Province)

A rapid spectrophotometric method for determination of SO_4^{2-} in surface water is reported. It is based on the reaction of CPA III- Ba^{2+} complex with SO_4^{2-} in acidic medium in the presence of ethanol. Beer's law is obeyed up to $120 \mu\text{g}$ of SO_4^{2-} in final solution. The molar absorptivity is $6.3 \times 10^3 \text{ liters} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 500 nm, and the coefficient of variation varies from 1.85 to 3.10%. The absorbance remains stable for at least 24h and the interfering ions in separated by strongly acidic cation-exchange resin. (See pp. 51—53)

Study on the Microbial Membrane Electrode for BOD Determination

Sun Yusheng and Liu Xianmei (Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shijiazhuang)

The electrodes of four different microbial membranes have been prepared for determining BOD in wastewater. The linear response range of the electrodes is 10—60 mg/L for BOD certified reference materials. The time for reaching equilibrium is between 4 minutes (for low limit concentration) to 7 minutes (for high limit concentration). The electrodes has sustained the initial sensitivity over 20 days. Compared with the standard method for five days, the microbial electrodes prepared for determination of BOD have obtained good results. (See pp. 53—57)

Multi-Target Optimization of Environment-Economic System

Liu Youci and Ying Longgen (Department of Geography, East China Normal University, Shanghai)

Target programming as a kind of multi-target optimization technique has been found to be increasingly utilized. Taking Shanghai Taopu Chemical Industry District as a case study, the authors present three alternative schemes for reducing discharge of pollutants: (1) reduction by 5%; (2) reduction by 10%; (3) discharge in conformity with norm. Then, they set up a model of target programming for the environment-economic system of this industrial district and performed multi-target optimization simulation for the system by means of a computer. The results of optimization provide concrete approaches to rational adjustment of trade structure, which will better coordinate the two principal factors of the system, i. e. environment and economy so as to redress the existing random state of environment-economic system of the district. The system has its integral and comprehensive functions. The optimization schemes not only
(Continued on p. 83)