

上流式厌氧污泥床(UASB)处理制药废水的研究

陈 玉 刘 峰 王建晨 佟健萍 周大石 马沙平

(沈阳医药工业环境保护研究所, 沈阳 110026)

(辽宁大学生物系, 沈阳 110036)

摘要 用上流式厌氧污泥床(UASB)在自然温度条件下处理 VC、SD 和葡萄糖生产废水。反应器容积 100L, 发酵温度 17—24℃, 进水 COD_{Cr} 3000—5000 mg/L, 有机负荷 3—6 kg COD_{Cr} / (m³ · d), HRT 为 18—24h, 产气率达到 0.3m³ / kg COD_{Cr}, 甲烷含量 70%, COD_{Cr} 去除率达到 90%, 取得较好的实验效果, 为厌氧处理较低浓度的制药废水找出了可行的途径。

关键词 上流式厌氧污泥床, 颗粒污泥, 甲烷八叠球菌, 总挥发酸。

制药厂生产过程中排放大量有机废水, 目前世界各国普遍重视有机废水用厌氧法处理, 该法特点是在去除有机污染物的同时又能回收生物能——沼气。和好氧法处理相比, 矿物矿化程度高, 活性污泥生产率低, 营养盐需要量少, 无需曝气充氧等。因此, 我国制药行业对抗菌素, 有机合成药等生产废水的厌氧处理, 已愈来愈被人们重视。一般均采用中温 35—45℃, 高温 45—55℃ 厌氧消化, COD 浓度高达 10 × 10⁴ mg/L, 用自然常温厌氧处理较低浓度的制药废水尚未见报道。笔者采用 UASB 在自然常温下处理 COD_{Cr} 3000—5000mg/L 的 VC、SD 和葡萄糖生产废水, 取得了比较好的实验效果。COD_{Cr} 去除率达 90% 左右, 产气率 0.3m³ / kg COD。

设有固、液、气三相分离器。分出的气体进入顶部的集气罩, 再经湿式气体流量计外排, 固液混合液进入沉淀区。颗粒污泥在重力作用下, 沿三相分离器斜壁滑落回到悬浮区, 分离器有效地滞留了颗粒污泥, 处理后的水从沉淀区上部经溢流区排出, 其流程见图 1。

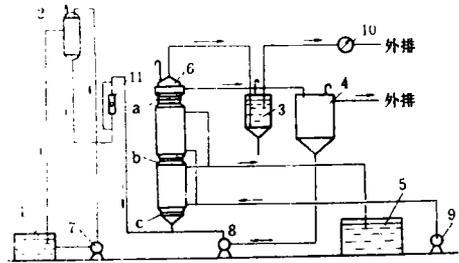


图 1 实验工艺流程

1. 配水池 2. 高位进水缸 3. 水封缸 4. 沉降池 5. 控温水槽 6. UASB 7. 柱塞泵 8. 循环泵 9. 回流泵 10. 湿式气体流量计 11. 转子流量计 a, b, c. 取样口

1 材料与与方法

1.1 实验装置

采用 UASB 在 1000L 配水槽中调配 VC、SD 和葡萄糖 3 个车间的生产废水, 使 COD_{Cr} 在 3000—5000mg/L, pH6—7, 用 JZ 柱塞式计量泵打入有效容积 80L 高位进水缸内, 再经玻璃转子流量计进入反应器, 反应器有效容积 100L, 底部为浓度较高的污泥床区, 并设有均匀布水装置, 废水经布水器进入污泥床区与颗粒污泥充分接触混合, 厌氧微生物分解消化有机物生产沼气, 在上升水流和产生的沼气泡搅动下, 使废水和颗粒污泥充分接触, 使颗粒污泥不断上下滚动, 在反应器上部形成颗粒污泥悬浮区, 悬浮区上部

1.2 实验废水水质

实验废水有 3 股: VC 精制废水, 主要含有机杂质和少量 VC, COD_{Cr} 8000—20000mg/L; SD 精制废水, 主要成分为 SD、冰醋酸, COD_{Cr} 在 10000mg/L 左右; 葡萄糖废水主要含有淀粉, COD_{Cr} 在 1000mg/L 以下。从车间取回废水, 调配 COD : N : P = 100 : 5 : 1, 再适当添加少量的 N、P 营养盐, 在配水槽内调节 COD 平均 4000mg/L

左右, pH 值调至 6—7.5。

1.3 颗粒污泥培养与驯化

颗粒污泥培养与驯化是 UASB 处理系统的关键环节。采用本厂 UASB 中温厌氧处理制药废水的颗粒污泥为接种物, 接种量 5%—10%, 以处理的废水为底物。起动运行时, 首先以中温消化 35℃ 开始, 逐步降低消化温度, 经 4 个多月颗粒污泥培养驯化, 使消化器温度过渡到自然温度 (17—24℃), 颗粒污泥逐步适应了自然常温。培养驯化颗粒污泥初期, COD 和水力负荷宜低, 分别控制在 0.6kg COD/kg VSS 和 0.25—0.3m³ 沼气/(m³·d), 稳定运行一段时间后, COD 有明显的去除效果, 产气率也显著增多, 可逐渐提高负荷。当颗粒污泥大量形成, 在反应器中下部, 呈现污泥浓度分布不同的 2 个反应区, 即污泥层和污泥悬浮层, 其间有比较明显的界限。颗粒污泥沉降性能良好, 这标志了颗粒污泥培养驯化成熟。此时, 用扫描电镜与光学显微镜观察, 颗粒污泥为多孔结构, 内部有相当大比例的自由空间, 是气体和基质交换场所, 表面有一层透明的胶状物, 其上有大量的甲烷八叠球菌, 多孔结构内部有甲烷螺菌, 甲烷杆菌, 甲烷球菌, 颗粒污泥多为圆形, 直径 0.1—1mm, 表面呈黑色。

1.4 厌氧消化工艺条件

颗粒污泥经培养驯化, 适应了自然常温环境和较低 COD 浓度, 然后转为正常运行, 其主要控制的工艺参数有:

(1) 温度 反应器温度随气温和季节的变化而变化, 一般变化在 17—24℃ 之间。

(2) pH 原水 pH 在 2—4 之间, 用 NaOH 调节至 6—7。

(3) 进水方法 采用连续进水, 连续出水, 进水量可根据进水水质, 进水负荷及反应器运行状况综合决定。

(4) COD 容积负荷 进水 COD 控制在 3000—5000mg/L 之间, 平均为 4000mg/L, COD 容积负荷控制在 3—5kg COD/(m³·d)。

(5) HRT 废水在反应器内滞留期控制在 18—25h。

1.5 测定方法与指标

每隔 2h 记录一次产气量, 每 12h 统计一次进水量和产气量, 每天测定进水 COD、pH、出水 COD、pH 和总挥发酸 (TVA), 消化温度, 定期测定 NH₃-N, P 和无机盐, BOD₅、MLSS、VSS、CH₄、CO₂、H₂S、O₂ 等。气相组分由色谱分析仪测定, 产气量由湿式气体流量计测定, 其它分析项目均按《污染源统一监测分析方法》进行分析测定^[1]。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

2.1.1 自然温度下厌氧消化效果

反应器消化温度变化范围 18—24℃, 进水 COD_c 3575—4389mg/L, 容积负荷 3.76—4.91kg COD/(m³·d), 消化效果较好, 见表 1。

表 1 自然温度下厌氧消化效果

日期 (月, 日)	消化温度 (℃)	HRT (h)	负荷 (kg COD/m ³ ·d)	进水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	产气率 (m ³ 沼气/kg COD)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ S (%)
6, 5	20.4	22.9	3.76	3944	95.74	0.243	76	18	0.31	0.067
7, 10	21.3	19.4	4.49	3886	97.5	0.281	68	11	0.41	0.037
8, 26	20.3	19.4	4.54	4175	85.97	0.441	69	14	0.25	
8, 31	21.0	25.2	4.91	4299	80.62	0.214	81	12	0.70	0.038

2.1.2 自然温度容积负荷与去除率, 产气率的关系

当消化温度不变时, 在容积负荷限度内变化, 随着容积负荷的增加, COD 去除率的变化不明显, 基本稳定在 90% 左右, 去除效果比较好, 产气率波动也不大, 保持在 0.3m³ 沼气/kg COD。

COD 容积负荷与 COD 去除率和产气率的关系变化曲线如图 2 所示。

2.1.3 自然温度下的颗粒污泥

驯化培养的颗粒污泥, 来源于本厂中温厌氧消化处理制药有机废水 UASB 反应器, 颗粒污泥已具有良好沉降性能, 接种后经长时间的培养驯

化,颗粒污泥适应了自然温度,消化作用旺盛, COD 去除率和产气率均较好,颗粒污泥一般都

衡关系。在自然温度下,处理低浓度制药废水 TVA 浓度也相对较低,通常难以形成抑制作用,但当 TVA 浓度超过 100mg/L 时,出水 pH 值明显下降 COD 值增高,因此笔者采取了控制 TVA 在 100mg/L 以下,进水 pH 用 NaOH 调节至 5—8,在整个试验过程中基本没有出现酸败现象。

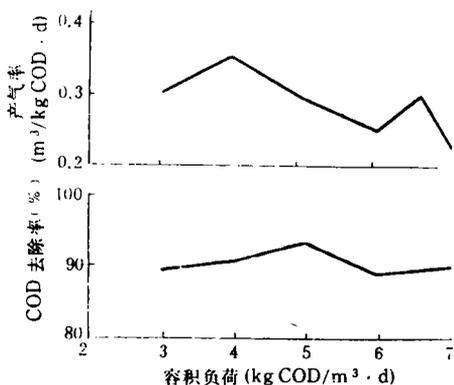


图 2 COD 容积负荷与去除率和产气率的关系

呈圆形,直径 0.1—1mm,颗粒污泥中间呈黑色,边缘颜色较浅,包有一层粘质薄膜。颗粒污泥在反应器内有明显的分层现象,各层污泥浓度有显著差别。

2.1.4 pH 与 TVA

甲烷细菌对 pH 值比较敏感,适应范围是 pH6.5—7.5,反应器的酸碱平衡除了人为因素调节外,主要取决于微生物代谢过程中建立的平

2.1.5 甲烷细菌与数量

采用 Hungate 严格厌氧分离技术分离甲烷细菌[2],并用 MPN 法计数了甲烷细菌的数量,在消化液和颗粒污泥中,分离到 3 种形态的甲烷细菌,有甲烷八叠球菌 (Methanosarcina),甲烷球菌 (Methanococcus),甲烷螺菌 (Methanospirillum)。其中以甲烷八叠球菌占优势,反应器内甲烷细菌数量达到 7.5×10⁵ 个/ml。

2.2 讨论

通过长期连续稳定运行,应用 UASB 自然温度处理较低浓度制药有机废水,工艺上是可行的。当消化温度 17—24℃,进水 COD 浓度在 5000mg/L 以下,COD 容积负荷在 6kg COD/(m³·d),COD 去除率在 90%左右,产气率 0.3m³/kg COD,甲烷含量达到 70%,其运行效果可见表 2。

表 2 UASB 反应器运行效果 10¹⁾

日期 平均	COD (mg/L)		pH		NH ₃ -N (mg/L)		P (mg/L)		无机盐 (mg/L)		BOD ₅ (mg/L)		负荷(kg C OD/m³·d)	TVA (mg/L)	COD 去 除率(%)	产气率(m³ /kg COD)	产气量 (L/D)	消化温 度(℃)	HRT (h)
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水							
一月	5944	573	5.7	7.8	69.8	11.8	23.8	6.5	319	416	3049	170	3.70	76.5	90.3	0.34	108.4	35	47
二月	3890	381	6.2	7.4	62.2	12.3	15.7	4.75	803	653	3732	104	3.40	61.2	90.2	0.29	105	34	33
三月	4019	420	6.8	7.5	66	17.1	14.2	3.15	876	743	1907	146	3.92	62	89.5	0.30	101	31	25
四月	3858	329	6.4	7.7	84.6	16.6	55.9	10.2	686	601	2466	31	3.61	57	91.4	0.26	103	27	26
五月	3944	490	6.0	7.7	79	18.1	28.4	4	833	662	3523	79	3.55	52	87.5	0.28	86.2	21.5	25.2
六月	3575	436	6.5	7.8	36	10.6	16.0	12.4	931	825	2120	151	3.92	49	87.8	0.34	95.0	20.3	22.4
七月	3576	329	6.6	7.6	42	16.7	35.6	14.0	497	336	3025	79	4.09	49	90.7	0.33	136	21.6	22
八月	4389	459	7.0	7.8	126	47.7	34.0	17	342	128	3159	104	4.42	82	89.7	0.32	99.5	23.5	19.4
九月	4299	543	6.7	7.2	59	32.9	18.0	11	540	445	3045	219	3.70	84	87.3	0.24	84.8	19.5	25.2

1) 表中数字为月平均值

在自然温度下,使装置顺利起动并能稳定运行的关键,是使颗粒污泥逐渐适应自然温度条件,试验未采取加热措施,而设备在无加热保温的条件下稳定运行,反应器内温度差变化基本在 2℃ 以内,说明反应器系统本身具有一定的温度缓冲能力。

出水 TVA 控制在 100mg/L 以下,使发酵进

行的更彻底,保证有较高的 COD_{Cr} 去除率和严防酸败的发生。

参考文献

- 1 污染源统一监测分析方法编写组. 污染源统一监测分析方法废水部分. 北京: 技术标准出版社, 1983
- 2 Hungate R E. Method of microbiology. 1969, 3(B)

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

chem., Qingdao Univ., Qingdao 266071); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 42—45

The adsorptions of cationic, disperse, reducible, neutral, active and direct dyes on bentonite are studied respectively and the decolorization effects of treating dye-containing aqueous solution by using bentonite adsorption-flocculation method and only flocculation method are compared. The decolorization rate of the former will be 40%—200% higher than that of the latter. Using 0.01% of bentonite with 0.005% of PAC can decolorize the dye-containing wastewater by 94%—100%, where in the dye consists mainly of cationic dye.

Key words: bentonite, adsorption, flocculation, treatment of wastewater, organic dye.

Treatment of Effluent Containing Cu Ions by Means of a Packed Bed Electrochemical Reactor. Xu Wenlin, Wang Yaqiong (Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 46—49

A treatment process for effluent containing Cu ions is studied by means of a packed bed electrochemical reactor which is designed using one dimensional reactor model. Experimental results show that such a process particularly suitable for the treatment of the diluent effluent and the treated water can meet the requirement of the outlet concentration $< 1 \times 10^{-6}$; the factors affecting the effluent treatment process, such as Cu ions input concentration, operation temperature, operation voltage, solution flow rate, effluent conductivity and the kind of the packed material, are also discussed. This process is economically viable and provides an effective way of removing trace metal based on the assessment of the experimental process.

Key words: effluent containing Cu ions, packed bed electrode, electrochemical reactor, wastewater treatment.

Studies on the Treatment of Pharmaceutical Wastewater with Upflow Anaerobic Sludge Blanket. Cheng Yu et al. (The Research Institute of Environmental Protection for Pharmaceutical Industry of Shenyang 110026); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 50—52

In this paper, described were some research results about the treatment of wastewater from Vitamin-C, SD and glucose production processes at a normal temperature with upflow anaerobic sludge blanket. The reactor has a volume of 100 litres, at a fermentation temperature of 17—24°C and the influent COD_{Cr} of 3000—5000 mg/L. The organic load was 3—6 kg COD/(m³·d), the hydraulic retention time (HRT) was 18—24h and the rate of gas generation reached to 0.3m³/kg COD with 70%

methane in the gas. The COD_{Cr} removal was up to 90%. All the experimental results were satisfactory. This process is found appropriate for treating the lower concentration pharmaceutical wastewater under the anaerobic condition.

Key words: upflow anaerobic sludge, blanket granular sludge, *methanosarina*, total volatile acid.

Survey on Municipal Domestic Wastes Composting Technology in Mainland China. Chen Shihe (School of Environmental Engineering, Tongji University, / Shanghai 200092); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 53—56

This article deals with a general survey on the composting technology for municipal domestic wastes in mainland China, including: (1) the history of composting technology for municipal domestic wastes; initial stage, development and research stage, and application stage; (2) studies on composting technology; microorganism characteristic in composting process, oxygen delivery mechanism, composting process, factors affecting composting process, special-purpose machinery, trial engineering of composting technology, and existing problem; (3) the trend of composting technology for municipal domestic wastes in mainland China. This article gives a detailed and complete description on the evolution, current status and prospects of composting technology for municipal domestic wastes in mainland China.

Key words: municipal domestic wastes, composting technology.

Monitoring Methods for Genetically Engineered Microorganisms in the Environment. Tong Yongyi (Institute of Microbiology and Epidemiology, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100071); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 57—60

This paper deals with the monitoring principle and methods for genetically engineered microorganisms (GEM) in the environment, including the requirements of marker system on GEM for monitoring purpose, some recently developed marker systems and the monitoring methods for environmental GEM culture method, immunological method, genetic method, bioluminescent method and application of flow cytometry.

Key words: genetically engineered microorganism (GEM), environment, monitor.

Analysis of the Reversible Mechanism of Inhibition by Synthetic Organics in Anaerobic Digestion. Bian Rulin (Department of Environmental Engineering, Xi'an Institute of Metallurgy and Construction Engineering, Xi'an 710055); *Chin. J. Environ.*