

70℃高温水解/厌氧/好氧/BAC 工艺处理高浓度有机废水

于宏兵^{1,2}, 黄涛¹, 林学钰¹, 吴睿¹

(1. 吉林大学水资源与环境研究所, 长春 130026; 2. 吉林省环境科学研究院, 长春 130012)

摘要: 采用 70℃高温水解酸化、高温厌氧、高温好氧、高温生物活性碳(BAC)组合工艺,对玉米深加工行业的高温工艺废水进行分相与分段处理研究,分别对 COD、VFA、氨基酸等的去除处理效果进行研究和评价,在高温条件下完成高温高浓度有机废水的处理并达到回用热水、节能目的。结果表明:组合工艺系统对高浓度有机废水 COD 总去除率达到 99.62%,VFA 和氨基酸均为 100%,出水 COD<50 mg/L,达到中水回用 COD 标准值,其中水解酸化相 COD 去除率占总去除率的 49.7%,产甲烷相占 33.7%,好氧段占 14.5%,BAC 段占 1.1%;厌氧段占 VFA 总去除的 56%,好氧段为 21.2%,BAC 段为 21.8%;厌氧段占氨基酸总去除的 34.8%,好氧段占 62%,BAC 段占 3%。其中水解酸化有机负荷达到 36.2 kg/(m³·d)。高温好氧和 BAC 组合工艺进水 COD 3 500 mg/L 条件下,COD 去除率仍能达到 95.8%。整个系统运行平稳,抗冲负荷强,各段出水 pH 均在 6.6~7.5 之间波动。

关键词: 高温(70℃);两相厌氧;好氧;BAC

中图分类号:X703.1;X792 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)06-0110-05

Extreme Thermophilic (70℃), Combining Two Phase Anaerobic / Activated Sludge / Bio Activated Charcoal for Treating Food Wastewater

YU Hong-bing^{1,2}, HUANG Tao¹, LIN Xue-yu¹, WU Rui¹

(1. Institute of Water Resources and Environment, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Jilin Academy of Environment Science, Changchun 130012, China)

Abstract: This study was conducted to investigate the performance of combining two phase anaerobic (TPA) / activated sludge (AS) / bio-activated charcoal (BAC), seeded with mesophilic sludge, for treating food wastewater at extreme temperature (70℃) to allow treated water to be reused for closed heat water circuits. The system had a total hydraulic retention time of 42h. Reactor performance was characterized by COD, VFA, pH, amino acid. An overall COD treatment efficiency of 99.62%, VFA and amino acid of 100% and pH between 6.6~7.5 were observed for the system. COD removal of acidification phase, methane phase, activated sludge and BAC was 49.7%, 33.7%, 14.5%, and 1.1%, respectively. VFA removal of methane phase, activated sludge and BAC was 56%, 21.2% and 21.8%, respectively. Amino acid removal of methane phase, activated sludge and BAC was 34.8%, 62% and 3%, respectively. COD concentration of effluent in the system was lower than 50 mg/L. An additional experiments show that activated sludge and bio-activated charcoal at 70℃ may allow COD concentration of influent up to 3 500 mg/L and COD removal was up to 95.8% at high organic loading 4.5 kg/(m³·d) with aerobic condition.

Key words: extreme thermophilic (70℃); two phase anaerobic; activated sludge; bio-activated charcoal

许多需要热源的生产企业产生大量 70℃以上高温高浓度有机废水^[1]。对这类废水的处理通常采用增加储水池的容积以降低废水的温度达到 35℃以下,这样做的结果既增加投资和运行费用同时也浪费能源。传统的厌氧处理基于厌氧菌对温度的要求通常采用常温 25℃,中温 35℃和高温 55℃^[2]。以往对 UASB 的研究主要集中在中温厌氧处理^[3]而采用 70℃高温处理及回用热水的则鲜见报道。国外曾有报道采用酸化 UASB 床处理高温废水对有机酸的去除效果进行研究,其 VFA 去除率达到 66%~75%^[4]。针对一些废水中存在的硫酸盐在厌氧过程中的对产甲烷菌的竞争抑制作用^[5,6],有研究认

为采用两相式厌氧反应器使产酸相和产甲烷相分离可以消除硫化物的影响^[7]。作者曾采用接种经长期高温驯化的厌氧污泥的水解酸化反应器对高温工艺废水进行水解酸化和 COD 去除的效果以及与此相 35℃中温,55℃高温的比较研究,其中 70℃的酸化效果和 COD 去除率明显高于 35℃和 55℃。另外采用 70℃两相厌氧处理玉米加工高温工艺废水 COD 和硫化物去除率分别达到 90%和 32.5%以上^[8],其

收稿日期:2004-11-24;修订日期:2005-01-13

基金项目:国家科技攻关专题项目(2003BA614A-10-01)

作者简介:于宏兵(1958~),男,研究员,主要研究方向为工业废水处理 and 水土污染控制。

出水 COD 达到 1 000 mg/L 以下,但上述处理均未完成废水的完全处理,出水水质尚未达到直接回用的程度,本文在原研究基础上,采用组合工艺在 70 ℃高温条件下对高温工艺废水进行处理,使其出水达到回用水的标准和直接回用热水的目的。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验水样:采自一大型玉米深加工企业的高温工艺废水进行配制,水质见表 1。

表 1 废水水质
Table 1 Wastewater quality

COD/ mg·L ⁻¹	TN/ mg·L ⁻¹	蛋白质/ mg·L ⁻¹	pH	COD/ TN
10 000	730	1 766	6.5~7.0	15:1

1.2 试验装置与方法

本试验的装置和流程如图 1 所示,水解酸化相为上升流式水解反应器,有效容积 0.3 L,温度控制在 70 ℃,HRT=3 h;厌氧反应器为上流式 UASB 反应器,有效容积 2.5 L,温度控制在 70 ℃,HRT=24 h;好氧为活性污泥法,有效容积 2.0 L,运行温度 65 ℃;接种经长期驯化的好氧污泥,VSS=2 g/L,VSS/SS=0.58,HRT=18 h;BAC 生物反应器有效容积为 0.3 L,内填加颗粒活性炭,HRT=3 h,以上各工艺串连,进水经水解酸化反应器,完成水解酸化反应的出水经固液分离进入厌氧反应,在厌氧反应器经处理出水亦进行固液分离,再进入好氧反应器,好氧出水经分离进入 BAC 反应器,总出水温度仍在 65 ℃以上。

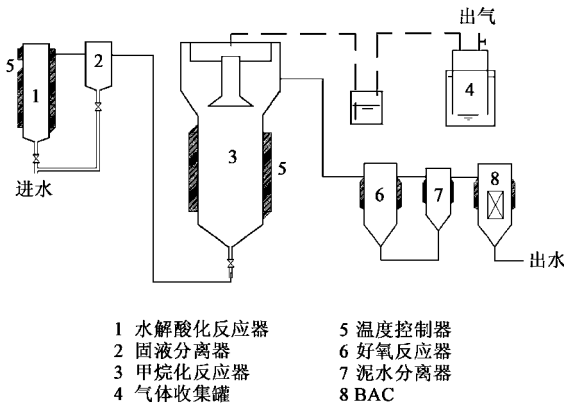


图 1 两相式超高温厌氧处理装置

Fig.1 Schematic diagram of the two-stage UASB process for food wastes

1.3 分析项目及方法

COD:重铬酸钾法;VFA:水蒸气蒸馏法;氨基酸:甲醛滴定法;pH 采用 pH2-25BC 型数字酸度计测定。

2 结果与讨论

2.1 组合工艺系统 COD 去除特征

实验中的 70 ℃高温水解酸化和厌氧部分作为独立的两相厌氧系统已运行 100 余天,后接的好氧与 BAC 则运行时间较短.2 部分组合为高温生物处理系统.进水 COD 控制在(10 000 ±400) mg/L 之间,持续 20 余天,其 COD 去除特征如图 2、图 3.进水经第一步高温水解酸化反应作用,其 COD 去除率约 47.2%,经 20 余天运行提高到 49.7%,表现为高温水解酸化反应器对 COD 去除的高效率,处理负荷可达到 36.2 kg/(m³·d).酸化反应器出水 COD 在 5 100~5 800 mg/L 之间波动,进入厌氧反应器.经产甲烷相处理其出水 COD 降至 1 656 mg/L,这个 COD 浓度对后续好氧对进水水质要求是较为理想的.产甲烷相 COD 去除率为 68.5%,两相总去除率为 84%.厌氧出水进入好氧段处理,经高温好氧处理,其 COD 出水平均为 217 mg/L,好氧平均去除率为 87.9%,其出水再经高温生物活性炭处理仅停留 3.0 h,其出水平均降至 45.2 mg/L,COD 去除率为 75.7%.整合各段去除效果,系统 COD 总去除率平均为 99.0%,最高为 99.62%.分析上述分段处理效果表明,两相式厌氧对这类废水是有较高的去除效果,其中水解酸化相处理优势明显占 COD 总除率的 49.7%,产甲烷相为 33.7%,好氧段为 14.5%,BAC 为 1.1%,系统最终出水 COD 低于 50 mg/L,基本达到中水回用 COD 标准。

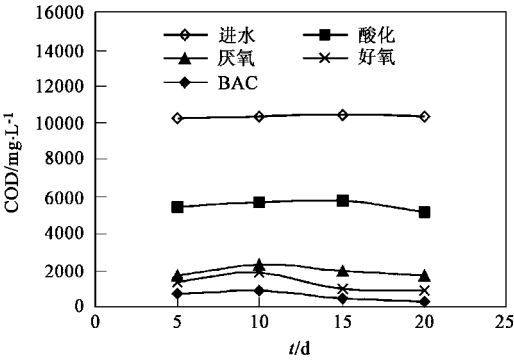


图 2 组合工艺进出水 COD 随时间变化特征

Fig.2 Change of COD of influent and effluent in each process with time

2.2 组合工艺系统 VFA 产生及去除特征

由图4、图5可见,系统进水经70℃水解酸化反应器,水解作用后产生大量有机酸,出水中VFA为2940 mg/L,酸化率(VFA/COD)为28.5%。后经厌氧处理,其中VFA参与产甲烷化反应被甲烷菌所代谢,其VFA去除率平均为52.6%,出水VFA平均为1237 mg/L,再经高温好氧处理,其VFA去除率为82.6%,其出水VFA平均为212.7 mg/L。好氧出水进入BAC活性炭生物反应器,经生物膜净化处理其VFA出水平均为24.8 mg/L, BAC经20d运行后生物相功能增强其最终出水VFA降为0,已被全部生物降解。VFA在厌氧部分被降解了56%,而在好氧段为21.2%,在BAC段为21.8%。由此可见VFA的降解贡献最大为厌氧段,好氧段和BAC段对VFA的去除几乎一致,但值得注意的是,好氧段对VFA的分段去除效率明显高于厌氧段。

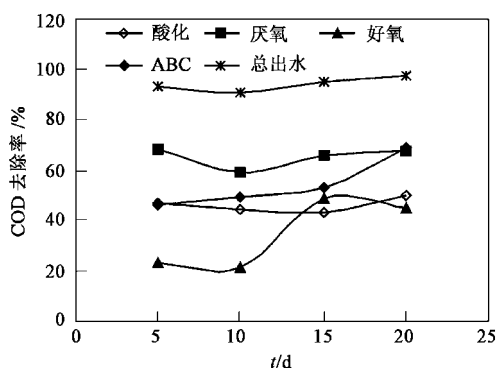


图3 组合工艺个段 COD 变化特征

Fig.3 Change of COD in each process with time

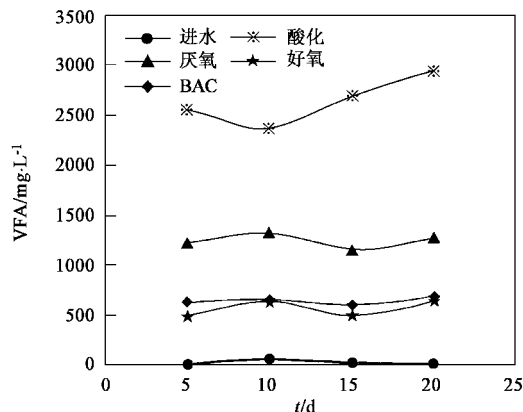


图4 组合工艺各段 VFA 变化特征

Fig.4 Change of VFA in each process with time

2.3 组合工艺系统氨基酸去除特征

该废水为玉米深加工废水,其中含有较高的蛋白质,经蛋白酶水解作用下生成大量的氨基酸,这类

碱性物质氨基酸的产生及变化均对系统的COD去除效果和pH的调节有重要的影响。由图6可见,经水解反应器作用其出水氨基酸含量增至400 mg/L,较原水中氨基酸含量增加3~4倍。然后经厌氧处理其氨基酸减少了40%,出水氨基酸浓度平均为220 mg/L。出水再经好氧处理其氨基酸得到较大幅度去除,其平均去除率为92.0%,出水中氨基酸降至15.1 mg/L。与厌氧对氨基酸去除效果比较不论是去除率和去除幅度好氧段都是最高的,表明好氧微生物对氨基酸较强的代谢作用。另外,好氧出水仅存少量的氨基酸再经BAC作用,其出水除第5d被检出含有6.3 mg/L氨基酸外,随系统运行时间延长,其出水氨基酸均被全部降解。由以上分析得出,对氨基酸的处理在好氧条件的活性污泥中和生物膜作用更为明显,而水解和厌氧主要功能是将蛋白质水解为可溶性的氨基酸,厌氧只能少量去除氨基酸。保留必要的氨基酸对平衡由于有机酸产生造成的pH下降有十分重要的作用。总体分析来看,厌氧段对氨基酸去除占总去除的34.8%,好氧段占62.0%,BAC占3%,值得指出的是BAC对氨基酸的去除受好氧段出水氨基酸数量的影响,在好氧大幅度去除的条件下,BAC只能去除其剩余的氨基酸。因此,还不能评价和比较BAC对氨基酸的处理效果。

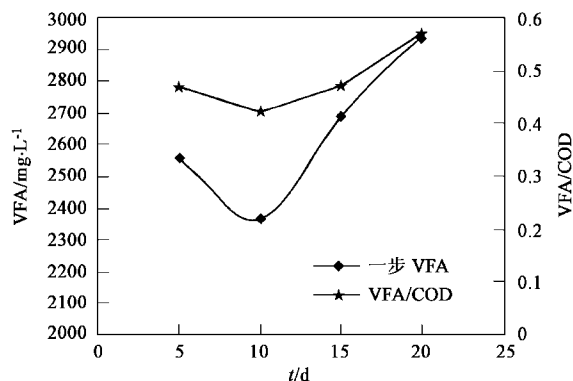


图5 水解酸化相 VFA 和 VFA/COD 变化特征

Fig.5 Change of VFA and VFA/COD in acidification process with time

2.4 组合工艺系统 pH 变化特征

系统中酸碱环境直接影响系统中各段生物活性和处理效果,而pH变化直接受被处理的水的各组分的影响。pH在6.0以下时可能对厌氧产甲烷菌和好氧菌产生抑制^[9,10]。由图7可见,系统进水调节pH为6.9~7.0之间,随反应器的运行,水解酸化相

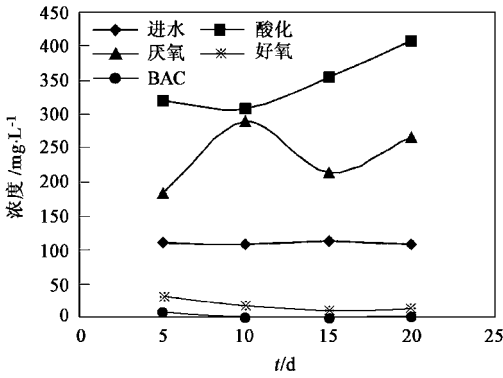


图 6 组合工艺各段氨基酸随时间变化特征

Fig. 6 Change of ammonia in each process with time

出水在第 5 d 降至 6.88, 随水解反应器效率提高, VFA 产生和 VFA/COD 的增加, pH 有所降低, 在反应器运行第 20 d 时, 其出水 pH 降到 6.67, 而这时的酸化率 (VFA/COD) 增加到 28.5 %。出水 pH 值和 VFA/COD 对后续产甲烷相是适宜的。溶液中的主要酸性组分为挥发性有机酸, 与其抗衡的碱性组分主要为含 N 有机物水解成的氨基酸以及在厌氧和好氧条件下的代谢产物氨和铵等, 在水解酸化段, VFA 增加幅度最高, 同时氨基酸亦产生最高, 在水解酸化过程中, 溶液中酸与碱 2 个组分有相同的变化趋势, 因而其所表现出的 pH 值变化较小, 始终处于安全范围。在随后厌氧反应器作用下, VFA 去除幅度较高, 减少 56.9 %, 有机酸被厌氧作用生成 CH_4 和部分 CO_2 等。而氨基酸减少 34.8 %, 氨基酸在厌氧中变化为氨等碱性物质, 由此, 其中的酸碱平衡将受到一定影响, 表现为 pH 略有增加。之后, 经好氧氧化作用, 有机酸基本被较完全去除, 形成 CO_2 随曝气排出水体, 而氨态氮经硝化作用形成 NO_2 等依然留在水体中, 导致酸碱平衡的移动, pH 达到 7.1 ~ 7.32。在第 4 段 BAC 作用下, 氨基酸和有机酸均被去除, 出水中的 pH 值主要受溶液中无机酸性和碱性组分的影响和控制, 由图 7 可见, 这时 pH 降至 7.1 基本符合回用水对 pH 的要求。

2.5 70 °C 高温好氧和 BAC 对废水中有机污染物的去除特征

为检验高温好氧和 BAC 对该废水的处理效果, 本试验单独以高温好氧与 BAC 组合工艺, 采用不同 COD 浓度进水, 探讨不同负荷条件的运行与去除特征。在近 20 d 的试验中, 从进水 COD 1 147 mg/L 起逐步提高浓度至 3 583 mg/L, 好氧停留时间控制 12 h, BAC 控制在 4 h。由图 8 可见, 进水 COD 在

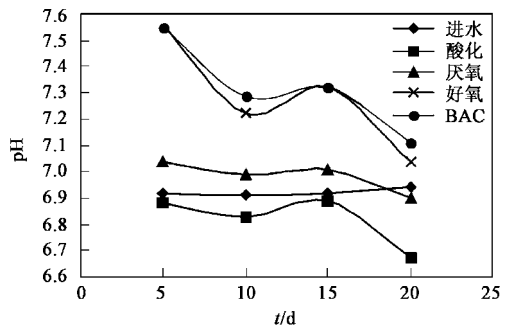


图 7 组合工艺各段 pH 变化特征

Fig. 7 Change of pH in each process with time

1 147 ~ 1 700 mg/L 之间变化时, 好氧出水 COD 在 200 ~ 280 mg/L 之间, BAC 出水 COD 在 46 ~ 79.9 mg/L 之间, 其 COD 去除率分别为 87 % 和 81.8 %, 总去除率为 97.7 %。在运行第 11 d 进水为 2 010 mg/L 时, 其好氧出水 COD 为 318.7 mg/L, BAC 出水 COD 为 71.3 mg/L。其 COD 去除效率分别为 83.8 % 和 79 %。总效率为 96.4 %。当继续提高进水 COD 浓度为 3 056 mg/L 和 3 583 mg/L, 其好氧 COD 去除率分别为 78.3 % 和 80.4 %, 而 BAC 分别为 77.2 % 和 81 %, 总去除率分别为 94.7 % 和 95.8 %。由此可见, 高温好氧活性污泥和 BAC 组合工艺进水 COD 在 2 000 mg/L 以下时对进水中 COD 有较高去除率, 而且系统运行稳定, 在进水 COD 浓度增加 1 倍时, 其出水 COD 仍低于 50 mg/L, 去除率 97 % 以上, 基本可满足回用水的 COD 标准。在好氧的高浓度进水 3 000 ~ 3 500 mg/L 时, 组合工艺 COD 去除仍可达到 95 % 以上, 出水 COD < 150 mg/L。好氧 COD 处理系统有机负荷可达到 4.08 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)。表现出在高温条件下系统的较高的处理效果和能能力。

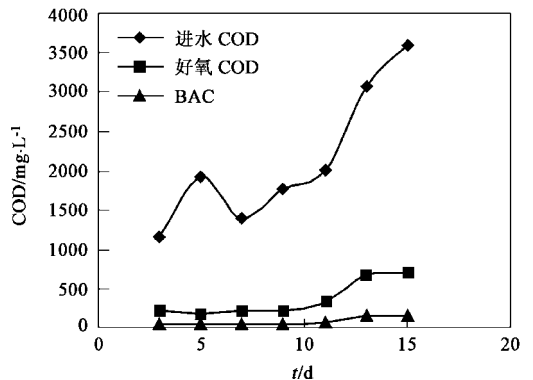


图 8 好氧和 BAC 组合工艺进出水 COD 随时间变化特征

Fig. 8 Change of COD in aerobic and BAC process with time

3 结论

(1) 高温水解酸化反应器水解酸化效率达到 28 % 以上, COD 去除率达到 49.7 % 以上, 具有高效的水解酸化率和 COD 的去除效果, 有机容积负荷 COD 达到 $36.2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

(2) 70 °C 高温两相厌氧及 70 °C 高温好氧/ BAC 组合工艺具有稳定的高温生物活性, 对玉米加工高温工艺废水实现了高温处理, COD 总去除率为 99 % 以上, 出水 COD 低于 $50 \text{ mg}/\text{L}$ 。两相厌氧部分主要功能使废水有机物水解成小分子, 增加可溶性并部分降解; 好氧及 BAC 段针对在厌氧段不能降解的有机污染物做进一步补充降解, 这一组合工艺实验证明是高效和稳定的。

(3) 组合工艺的厌氧、好氧以及 BAC 均以降解 VFA 为主, 厌氧降解 VFA 去除 52.6 %, 好氧去除 82.6 %, BAC 去除率 100 %。其中降解幅度的最大为厌氧, 占 VFA 总量的 56 %, 好氧占 21.2 %, BAC 占 21.8 %。总地来看, 对高温有机废水处理厌氧段应为有机酸降解的最主要部分。

(4) 厌氧对氨基酸的去除, 厌氧为 34.8 %, 好氧为 62.0 %, BAC 为 3.0 %, 其中好氧最高是氨基酸代谢的主要工艺段, 而厌氧去除氨基酸较低这对保留碱性物质维持适宜酸碱环境是有利的。

(5) 组合工艺系统在分段处理过程中, 各段出水 pH 较为理想, 除水解酸化相出水 pH 略低外, 其它处理段均在 7.0 左右, 这对保证系统的高效运行是十分有利的。

(6) 以 70 °C 高温好氧与 BAC 组合工艺, 在进水 COD $1\,000 \sim 2\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 条件下, 其 COD 总去除率

为 97.7 %, 随进水 COD 升高大于 $3\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 以上, 其系统总去除率为 95.5 %。高温好氧有机负荷 COD 达到 $4.00 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以上, 表明系统亦可对较高 COD 浓度的进水进行处理。

参考文献:

- [1] Rintala J, Lepisto S. Pilot-scale study on thermophilic anaerobic treatment of wastewater from seasonal vegetable processing industry[A]. In: 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewater[C]. Greece: Athens, 1996. 538 ~ 545.
- [2] Raghida Lepisto, Jukka Rintala. Extreme thermophilic(70 °C), VFA-FED UASB reactor: performance, temperature response, load potential and comparison with 35 and 55 °C UASB reactor[J]. Wat. Res., 1999, 33(14): 3162 ~ 3170.
- [3] Lara J B, Raman D R. Sequential Two-stage Anaerobic Treatment of Confectionery Wastewater[J]. J. Agric. Engng. Res., 2000, 76: 211 ~ 217.
- [4] van Lier J B, Lettinga G, Conway de Macario, *et al.* Permanent increase of the process temperature of mesophilic upflow anaerobic sludge bed(UASB) reactor to 46, 55, 75 °C[A]. In: 47th Industrial Waste Conference[C]. USA: Indiana, 1992. 446 ~ 459.
- [5] Mizuno O, Li Y Y, Noike T. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion[J]. Wat. Res., 1998, 32(5): 1626 ~ 1634.
- [6] Visser A, Gao R, Lettinga G. Effect of pH on methanogenesis and sulphate reduction in thermophilic(55 °C) UASB reactors[J]. Bioresource Technology, 1993, 44: 113 ~ 121.
- [7] 竺建荣, 胡纪萃, 顾夏声. 两相厌氧消化工艺硫酸还原菌的研究[J]. 环境科学, 1997, 18(6): 42 ~ 44.
- [8] 于宏兵, 林学钰, 杨雪梅. 超高温厌氧水解酸化特征与效果研究[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 16 ~ 21.
- [9] 杨晓奔, 蒋展鹏, 师绍琪, 等. 单相厌氧与两相厌氧处理干法腈纶废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(2): 21 ~ 24.
- [10] 沈耀良, 王宝贞. 水解酸化工艺及其应用研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32(6): 35 ~ 38.