

摘 要

亚麻废水是一种较难处理的废水，水体中 SS 含量高、色度大、可生化性低，目前对该种废水的处理以厌氧工艺居多。

厌氧工艺发展的一个重要方向是高传质反应器的开发利用，因为传质的加强势必增加生物降解有机物的速度，增大系统的有机负荷，减小反应器的容积。在试验中我们提出了一种新型高传质厌氧反应器，该反应器通过增加涡旋剪切的强度来减小存在于生物体外层滞留液膜层中的扩散阻力，达到高的传质效果，并且该新型反应器对污泥的絮凝性能进行了加强，增加了絮体碰撞的几率。

通过两相厌氧反应器处理亚麻生产废水的成功启动，并在此基础上进行的一系列负荷、冲击和产气状况的检验，证实该工艺在常温下对亚麻废水可以达到 COD50%、SS80%、BOD60%以上的去除效果，有机负荷可达 $3.0\text{kgCOD（去除）}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ，产气状况良好。

（该试验一则检验了新型厌氧反应器的效果，二则为亚麻废水的处理提供了一种行之有效的方法，并且对两相厌氧工艺在常温下的运行积累了经验数据。）

关键词： 亚麻生产废水；两相厌氧工艺；传质

Abstract

Flax wastewater is difficult to deal with because of high SS content, high chroma and low biochemical character. Now days anaerobic technique occupies most ways of disposing this kind of wastewater.

One importance developmental way of anaerobic technique is the exploiter of high-mass-transfer anaerobic reactor for the enhancement of mass transfer certainly will add the speed of bacilli using organic matter, organic load of the system and minish the cubage of the reactor. We brought forward a new type of high mass transfer anaerobic reactor in the experimentation which can reduce the pervasion resistance in the remain fluid film outside the organism from increasing the intension of eddies and cut. And the reactor enhances the flocculating capability of the sludge and the impact probability of the sludge.

From successful star-up of two phase anaerobic reactor dealing with flax produce wastewater in normal temperature and a series of exam to the load, impact and gas produce which on based, it was approved that the technic can wipe off COD 50per, SS80per, BOD60per of flax wastewater under normal temperature and organic load can reach $3.0\text{kgCOD(dealt)/m}^3\cdot\text{d}$ with gas produced in order.

The examination reached to three aims: checked up the effect of the new-type anaerobic reactor, brought out a effective way to disposal flax wastewater and accumulated the experience date of the two-phase anaerobic technic running under normal temperature.

Keywords flax produce wastewater, two phase anaerobic technic, mass transfer,

目 录

└─┬─文摘

└─┬─英文文摘

└─┬─第 1 章概论

└─┬─┬─1.1 关于厌氧生物处理技术

└─┬─┬─┬─1.1.1 厌氧生物处理技术发展概况

└─┬─┬─┬─1.1.2 厌氧生物处理技术的特点

└─┬─┬─┬─1.1.3 厌氧生物处理技术发展动向

└─┬─┬─1.2 亚麻生产废水的污染和处理

└─┬─┬─┬─1.2.1 亚麻生产废水特点

└─┬─┬─┬─1.2.2 亚麻生产废水的处理方法

└─┬─┬─┬─1.2.3 利用两相厌氧处理方法处理亚麻废水

└─┬─┬─1.3 本课题研究目的和意义

└─┬─第 2 章试验方法

└─┬─┬─2.1 试验装置

└─┬─┬─┬─2.1.1 中试试验装置

└─┬─┬─┬─2.1.2 小试试验装置

└─┬─┬─2.2 试验方法和中试运行过程

└─┬─┬─2.3 试验分析方法

└─┬─┬─┬─2.3.1 常规光学显微镜观察

└─┬─┬─┬─2.3.2 污水中木素含量测定

└─┬─┬─2.4 分析项目和方法

└─┬─┬─┬─2.4.1 主要分析项目

└─┬─┬─┬─2.4.2 氧化还原电位

└─┬─┬─2.5 本章小结

└─┬─第 3 章生物絮凝和生物固定化

└─┬─┬─3.1 生物絮凝

└─┬─┬─┬─3.1.1 生物絮凝机理

└─┬─┬─┬─3.1.2 生物絮凝的影响因素

└─┬─┬─┬─3.1.3 厌氧消化器中的生物絮凝

└─┬─┬─┬─3.1.4 颗粒污泥化的意义

└─┬─┬─3.2 生物固定化

└─┬─┬─┬─3.2.1 生物固定化对厌氧处理的意义

└─┬─┬─┬─3.2.2 生物固定化方法

└─┬─┬─┬─3.2.3 厌氧试验中的生物固定化

└─┬─┬─3.3 本章小结

└─┬─第 4 章厌氧系统动力学研究

└─┬─┬─4.1 影响固定化细胞的动力学因素

└─┬─┬─┬─4.1.1 内扩散效应影响动力学

└─┬─┬─┬─4.1.2 外扩散效应影响动力学

└─┬─┬─4.2 厌氧过程中的传质加强

□4.2.1	扩散混合与亚微观传质
□4.2.2	亚微观传质的惯性效应理论
□4.2.3	亚微观传质与惯性效应理论在厌氧反应器中的应用
□4.3	本章小结
□第5章	厌氧系统的快速启动试验研究
□5.1	影响厌氧工艺启动时间的因素
□5.1.1	接种污泥的类型和污泥量对启动的影响
□5.1.2	惰性颗粒对启动中颗粒污泥形成的影响
□5.1.3	有机负荷对启动的影响
□5.1.4	碱度对污泥颗粒化的影响
□5.1.5	氮、磷和微量元素的影响
□5.2	厌氧试验中的启动控制
□5.2.1	启动历程
□5.2.2	氧化还原电位控制
□5.3	本章小结
□第6章	亚麻生产废水两相厌氧处理的试验研究
□6.1	温度对厌氧生化反应速率的影响
□6.1.1	常温和低温条件下厌氧工艺研究现状
□6.1.2	温度对动力学的影响
□6.2	两相厌氧工艺微生物功能和作用
□6.2.1	两相厌氧工艺中微生物分类
□6.2.2	两相系统中微生物的功能和作用
□6.3	常温下两相厌氧试验的成果分析
□6.3.1	温度对厌氧试验的影响
□6.3.2	两相厌氧系统对有机物的去除效果研究
□6.3.3	两相厌氧系统的有机负荷研究
□6.3.4	厌氧系统的污泥负荷研究
□6.3.5	厌氧系统产甲烷分析
□6.3.6	传质对系统的影响
□6.3.7	亚麻废水色度去除分析
□6.4	技术经济分析
□6.5	本章小结
□	结论与建议
□	参考文献
□	致谢

第1章 概 论

近几年, 由于污水处理中存在的好氧工艺基建费用大、日常运行成本高的问题, 而厌氧生物处理技术以其能耗少、污泥产量低, 还可回收沼气能源等优点, 已经逐步引起人们的重视, 厌氧技术也得到了飞速的发展。厌氧生物处理技术经历了 50 年代基于活性污泥法处理模式的厌氧接触工艺, 即折流式厌氧污泥反应器 (ABR) 等工艺后, 生物发酵过程中固定化技术的发展, 使得人们认识到提高反应器中污泥浓度的重要性, 于是基于微生物固定化原理的高速厌氧反应器及生物提纯和固定化技术也得到发展。这些高速反应器有 70 年代出现的上流式污泥床 (UASB) 以及随后产生的厌氧流化床 (AFB)、膨胀颗粒污泥床 (EGSB) 等。而且最近十年, 对常温状况下厌氧工艺的高效运行, 两相厌氧工艺、两段厌氧工艺和超高温厌氧工艺的研究都得到了一定的成果。这些工艺及技术对污水, 尤其高浓度有机污水的厌氧处理技术的发展起到了极大的推广作用。

1.1 关于厌氧生物处理技术

1.1.1 厌氧生物处理技术发展概况

厌氧消化是利用厌氧微生物在无氧条件下对有机物进行分解和稳定的技术。自问世一百多年以来, 它的发展和应用大致经历了三个时期。二十世纪二十年代以前, 是厌氧消化应用于废水处理的初级阶段。其中有代表性的构筑物包括: 法国的自动净化器 (1881 年)、英国的化粪池 (1895 年) 和 Travis 池 (1904 年) 以及德国的 Imhoff 池 (1905 年)。尽管这些初级的厌氧处理设备在形式上有些差异, 但它们的一个共同点是停留时间长, 出水水质较差。尽管如此, 由于结构简单, 其中的化粪池, Imhoff 池曾在美、德等国得到较大的推广, 并沿用至今。

随着活性污泥法、生物滤池等好氧生物处理工艺的开发和应用，厌氧生物处理逐步被取代而仅应用于污泥的稳定化，应用的构筑物为消化池，这是厌氧消化发展史中第二阶段的主要特征。

1955 年出现了厌氧接触法，由于其中生物固体浓度的增加和污泥龄的延长，其处理能力大大提高，停留时间大为缩短，这被认为是现代高速厌氧处理的开端。随之，又发明了厌氧生物滤池（Anaerobic Filter，1969 年）、升流式厌氧污泥床反应器（Up-flow Anaerobic Sludge Bed，1979 年）、厌氧流化床（Anaerobic Fluidized Bed，1979 年）、厌氧附着膜膨胀床（1981 年）以及复合厌氧反应器、厌氧生物转盘、管道厌氧消化器、垂直折流厌氧污泥床和厌氧垂直折流式反应器等一大批先进的高效厌氧消化反应器，其共同特征为有机负荷高、处理能力强，于是在废水处理应用中表现出节省能耗、能够生产沼气的突出优点，使厌氧消化的研究和应用都达到了一个新的高度，这也即是人们通常所说的厌氧消化工艺发展的新阶段。

目前厌氧反应器根据其反应器内微生物所处状态的不同，一般分为悬浮增长系统和附着增长系统。悬浮增长系统，也即厌氧活性污泥法，其中厌氧微生物处于悬浮状态，其典型代表为上流式厌氧污泥床反应器 UASB。而附着增长系统，也即厌氧生物膜法，是在反应器中填充供微生物附着生长表面的载体，微生物则以膜形式呈固定生长状态，其代表工艺有厌氧生物滤池（AF）、厌氧附着膜膨胀床（AAFEB）、厌氧生物转盘（AnRBC）等。这几种工艺都是近年来开发出的第二代高效厌氧处理方法。这里我们就 UASB 和 AF 这两种典型的厌氧工艺作一介绍：

（1）AF 工艺及其特点

厌氧生物滤池是一种内部填充填料厌氧生物反应器。厌氧微生物部分附着生长在填料上，形成厌氧生物膜，并在填料空隙间有部分悬浮状态的厌氧污泥。

废水流过被淹没的填料，污染物被去除并产生沼气。

由于生物的固定化，厌氧生物滤池中可维持相当高的微生物浓度，一般可达 $5\text{-}15\text{kgvss/m}^3$ ，故 AF 能承受较高的有机物体积负荷。生产性装置的最大有机负荷通常在 $10\text{-}16\text{kgCOD/m}^3\cdot\text{d}$ 之间。而且由于较高的污泥浓度和长达 100 天以上的泥龄，AF 具有良好的运行稳定性，较能承受水质或水量的冲击负荷。曾有人比较 UASB 和 AF 的运行性能，当进水 PH 值变化时，UASB 用了 3 周时间恢复到稳定状态，而 AF 在 2 周时间即可达到稳定状态，表明 UASB 较 AF 对 PH 值变动更为敏感。在对不同基质的适应性研究中发现，AF 性能也比 UASB 好。当两个反应器中均已形成大量颗粒污泥后，进水由挥发酸废水变为高浓度糖蜜废水，结果 UASB 用了 6 周时间恢复到稳定状态，而 AF 仅用了 2 周。显然 AF 反应器更能适应性质多变的工业废水^[1]。

正是厌氧生物滤池的这些优点，使得一批生产性的 AF 投入运行，并在普通 AF 工艺的基础上出现了一些变型，如厌氧生物滤池两级串联工艺、两级循环工艺、厌氧污泥床-滤层反应器、变速厌氧/缺氧生物滤池等。现在人们对 AF 的研究集中在该工艺所具有的固定化所带来微生物高浓度的优点上，同时兼合 UASB 工艺的高负荷能力开发出一系列的新工艺。如罗人明等人在维生素 C 废水中试研究中采用的纤维填料厌氧滤池工艺^[2]、浙江省环境保护科学研究所承担的垂直折流厌氧污泥床（VBASB）反应器^[3]。

然而由于滤料的填充同时为 AF 工艺带来了以下的缺陷：1、滤料本身价值带来的基建投资的增高问题。所以加强填料技术的研究，以开发性能好、价格低的新型填料将是很好的解决办法。2、反应器的堵塞问题。在 AF 进水一端，由于废水浓度大，微生物增殖较大，因此污泥浓度较大，在 AF 底部最容易形成堵塞。同时浓度较大的废水在反应器内部上流速度较慢，形成较大的浓度梯度，也就形成了污泥的堵塞。解决该问题的办法是污泥循环，使 AF 内各部分的污泥浓度的差别大大减少，基本消除滤池底部的堵塞问题^[4]。3、反应器放大设计的相似理论问题。许多学者就 AF 反应其内混合程度做了研究，一般来说，

混合程度随液体上升流速的增大而增加。Smith 提出最大上流速度为 25m/d, Young 则认为小试的 AF 的上升流速应介于 1—8m/d, 生产性 AF 中的上升流速至少达 50m/d。这些结论相差较大, 究其原因和其采用的填料、有机负荷等具体条件有关, 故而, 高放等人认为应当加强 AF 反应器中混合模型式及反映尺寸的研究。

(2) UASB 工艺及其发展概况

UASB 反应器是目前应用最为广泛的高速厌氧反应器。它是一种以颗粒污泥为生物载体的处理工艺, 由于没有填料, UASB 反应器在投资和运行成本上更节省、更节能, 同时其容积负荷也有可能达到最大。颗粒污泥的形成使 UASB 内可以保留高浓度的厌氧污泥。这首先是因为颗粒污泥具有极好的沉淀性能, 它能在很高的产气量和高上流速度下保留在厌氧反应器内。其次, 细菌形成颗粒状的聚集体是一个微生物体系, 其中不同类型的种群组成了共生或互生体系, 有利于形成细菌生长的生理生化条件并利于有机物的降解。并且颗粒污泥的形成有利于其中的细菌对营养的吸收。最后, 颗粒污泥使发酵菌中间产物的扩散距离大大缩短, 使传质变得高效。

UASB 反应器的诸多优势使得它广泛应用在工业废水和城市废水的处理工艺中。而且对 UASB 工艺的研究发展也在继续中, 例如膨胀颗粒污泥床(EGSB)和内循环 UASB 工艺^[3]以及上流式分段污泥床反应器(USSB)^[5]。

EGSB 反应器与 UASB 反应器的主要区别是前者采用出水回流方式达到较高的上流速度, 即其上流速度在 5-10m/h 范围。因此 EGSB 反应器相对更高、更节省占地面积。由于上流速度大, 只有沉降性能很好的颗粒污泥可保留在反应器内, 同时颗粒污泥的相当一部分处于膨胀状态。在床的上部, 一部分污泥甚至可能处于流化态。因此在 EGSB 反应器内, 污泥与废水间的接触非常好, 而且如最近发现的, EGSB 内物质向颗粒污泥内的传质明显优于混合强度较低的 UASB 反应器^[6]。它的一个可能的缺点是污泥在反应器内的保留量会有轻微减少, 但是由于良好的混合与传质作用, 实际上反应器内所有的活的细菌, 包

括颗粒污泥内部的细菌都能得到来自废水的有机物。因此 EGSB 所能取得的最大负荷高于 UASB, 特别是对低浓度含 VFA 的废水和在较低的室温下处理废水时。于军等人在 UASB 反应器的基础上增设出水回流及均匀布水装置, 构成“内循环 UASB 反应器”, 很好地解决了生产运行中存在的颗粒污泥较难形成、维持, 生产运行中厌氧系统对冲击负荷较敏感的问题, 使 COD_{cr} 容积负荷 $N_v \geq 8\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, COD_{cr} 的平均去除率达到 93-95%, 系统对 PH 值、温度的适应性大为增强。其实, 该工艺是 EGSB 反应器的一个应用。

美国 Dague 教授等提出了一种新式的高负荷厌氧新工艺—厌氧序批式反应器^[7]。这种反应器在传统厌氧反应器、尤其 UASB 法的基础上, 引进 SBR 法的运行模式, 利用沼气搅拌, 据介绍这种工艺消除了短流或断流的问题, 减少了 UASB 反应器底部复杂的配水装置, 而且与连续工艺相比, 该工艺在动力学上具有显著的优越性, F/M 值的高低交替变化, 即保证了反应期间高的去除率, 又导致了沉淀阶段的高沉淀效率。

1.1.2 厌氧生物处理技术的特点

(1) 厌氧生物技术的优越性

在过去几十年间各种各样应用厌氧生物技术的工业废水处理的生产装置已经确切表明了厌氧生物技术在将有机污染物生物转化为甲烷方面具有的优点。在大部分的研究中, 厌氧生物降解处理工艺的优点明显超过其不足之处。下面是厌氧工艺优点的归纳:

- 工艺稳定
- 减少剩余污泥处置费用
- 减少补充氮、磷营养的费用
- 设施占地面积小
- 储存能量并具有生态和经济上的优点
- 运行简单
- 无尾气污染
- 处理含表面活性剂废水无泡沫问题

括颗粒污泥内部的细菌都能得到来自废水的有机物。因此 EGSB 所能取得的最大负荷高于 UASB, 特别是对低浓度含 VFA 的废水和在较低的室温下处理废水时。于军等人在 UASB 反应器的基础上增设出水回流及均匀布水装置, 构成“内循环 UASB 反应器”, 很好地解决了生产运行中存在的颗粒污泥较难形成、维持, 生产运行中厌氧系统对冲击负荷较敏感的问题, 使 COD_{cr} 容积负荷 $N_v \geq 8\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, COD_{cr} 的平均去除率达到 93-95%, 系统对 PH 值、温度的适应性大为增强。其实, 该工艺是 EGSB 反应器的一个应用。

美国 Dague 教授等提出了一种新式的高负荷厌氧新工艺—厌氧序批式反应器^[7]。这种反应器在传统厌氧反应器、尤其 UASB 法的基础上, 引进 SBR 法的运行模式, 利用沼气搅拌, 据介绍这种工艺消除了短流或断流的问题, 减少了 UASB 反应器底部复杂的配水装置, 而且与连续工艺相比, 该工艺在动力学上具有显著的优越性, F/M 值的高低交替变化, 即保证了反应期间高的去除率, 又导致了沉淀阶段的高沉淀效率。

1.1.2 厌氧生物处理技术的特点

(1) 厌氧生物技术的优越性

在过去几十年间各种各样应用厌氧生物技术的工业废水处理的生产装置已经确切表明了厌氧生物技术在将有机污染物生物转化为甲烷方面具有的优点。在大部分的研究中, 厌氧生物降解处理工艺的优点明显超过其不足之处。下面是厌氧工艺优点的归纳:

- 工艺稳定
- 减少剩余污泥处置费用
- 减少补充氮、磷营养的费用
- 设施占地面积小
- 储存能量并具有生态和经济上的优点
- 运行简单
- 无尾气污染
- 处理含表面活性剂废水无泡沫问题

- 可以降解好氧过程中不可生物降解物质
- 可以处理季节性排放的废水

在上述优点中消除尾气污染是指在污水中有很多挥发性物质，比如丙烯酸和多种氯化溶剂，和好氧处理相比，厌氧处理的方法可以减少将这些物质吹脱出来溢散到空气中的可能。

好氧工艺中由于湍动和气泡作用使含表面活性剂废水严重产生泡沫，而在厌氧工艺中由于不使用空气进行曝气，而且系统的产气量 and 好氧曝气量相比要小得多，自然也就不存在生物降解中的起泡问题。对于处理含表面活性剂废水，这也是厌氧处理一个很有实际意义的优点。

厌氧技术在实际的使用中已经能够处理多种好氧系统难以降解的有机污染物，最近越来越多的资料显示厌氧处理技术在抗生素废水、造纸废水等难生物降解废水的处理中发挥了巨大的作用。可以预料，随着对厌氧处理系统机理认识的深入，许多难以降解的物质都会得到厌氧生物的处理。

由于厌氧生物可以大幅度降低内源代谢强度这一特征使厌氧生物在饥饿状态下可以存活，所以厌氧工艺可以用于处理像酒厂、糖厂的季节性废水，而且在重新启动后，系统会很快恢复以前的状况。

(2) 厌氧处理技术的缺点

当然，厌氧系统也存在着不足之处。了解厌氧系统的缺点可以帮助我们更好地了解这种生物处理方法：

- 为增加反应器内生物量启动时间长
- 低浓度或碳水化合物废水的碱度不足
- 某些情况下出水水质不能满足排放到地表水体的要求
- 水质浓度低产生的甲烷的热量不足加热水体保持水温
- 含有 SO_4^{2-} 的废水会产生硫化物和气体，无硝化作用
- 氯化的脂肪族化合物对甲烷菌的毒性比对好氧异养菌大
- 低温下动力学速度低
- 生物活性最大时要求 NH_4^+ 浓度高，约 40~70mg/l

1.1.3 厌氧生物处理技术发展动向

厌氧反应器的发展是在第一代高效的、可加温和搅拌的消化池以及第二代能够保持大量活性厌氧污泥的厌氧滤池（AF）、升流式厌氧污泥床反应器（UASB）和厌氧接触膜膨胀床反应器（AAFEB）^[8-10]的基础上，出现了以增加进水和污泥之间传质的第三代反应器。

第三代反应器的代表是厌氧颗粒污泥膨胀床（Expanded Granular Sludge Bed，简称EGSB）、厌氧内循环反应器（Internal Circulation，IC）、厌氧升流式流化床工艺（UFB BIOBED）等。这些工艺的特点是在高的上升流速和强烈的气水扰动的情況下达到高效的传质效果^[11]，当然系统运行的稳定性也要保证，即要能够保持系统中污泥的浓度，防止活性厌氧生物被冲刷出反应器。

另外，根据传质效果的影响因素，我们提出的高传质厌氧反应器也是一个很有代表性的厌氧工艺，在下面章节的介绍中我们可以了解其机理。图 1-1 是几种比较典型的厌氧反应器的示意图：

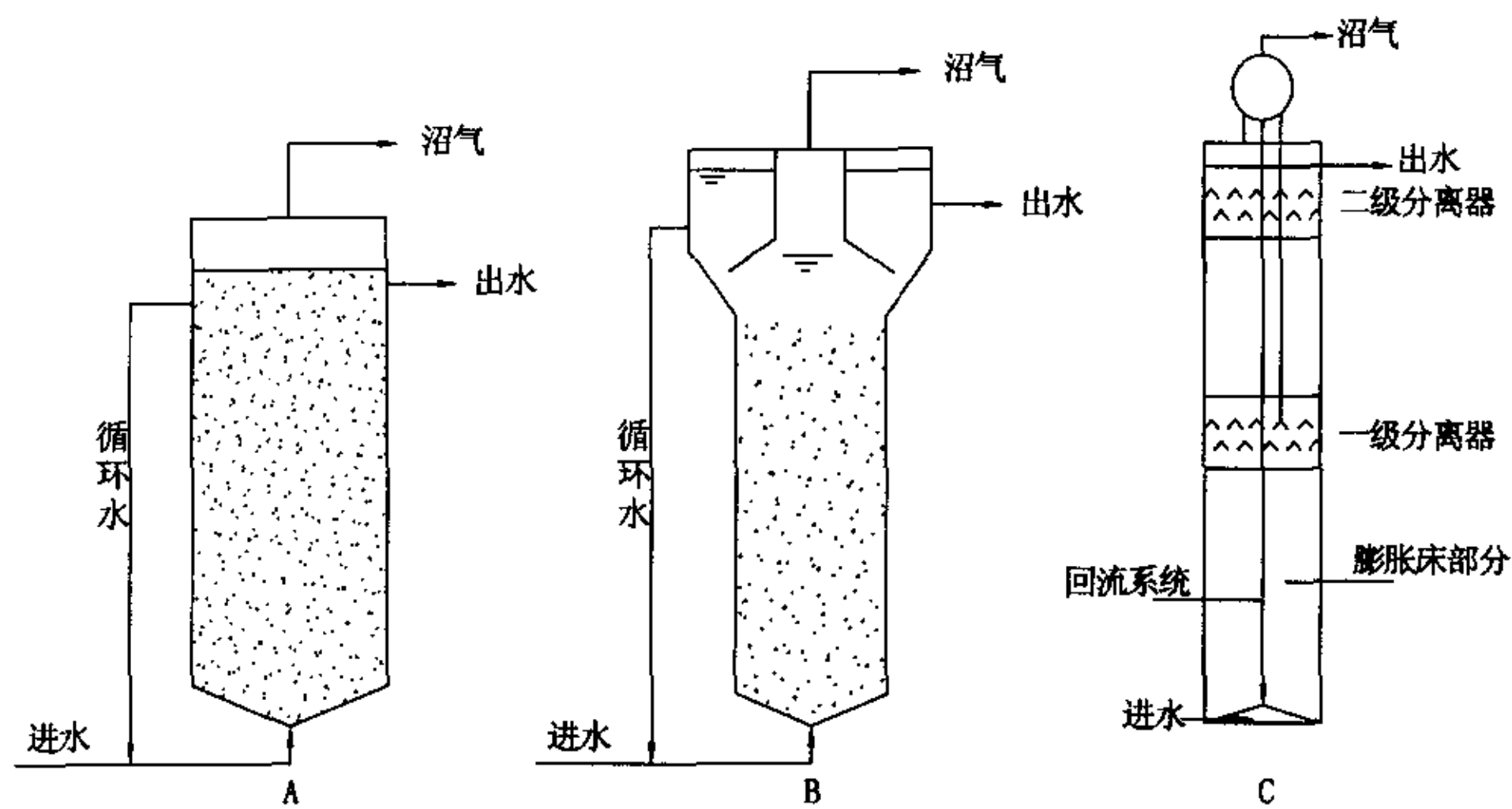


图 1-1 第三代典型厌氧反应器示意图

A—厌氧流化床反应器 B—EGSB 反应器 C—厌氧内循环反应器

上图中的第三种 IC 反应器工艺是基于 UASB 反应器颗粒化和三相分离器的

概念而改进的新型反应器。它由 2 个 UASB 反应器的单元相互重叠而成。特点是在高的反应器内分为两个部分。底部一个处于极端的高负荷，上部一个处于低负荷。IC 反应器由 4 个不同的功能单元构成：混合部分、膨胀床部分、精处理部分和回流部分。

除了反应器形式的改进，厌氧技术在生物学、动力学、工艺学方面的研究都在发展中。竺建荣等对厌氧消化工艺硫酸盐还原菌进行了研究^[12]，提出 SRB 在高硫酸盐浓度废水处理中的应用，并讨论了与产甲烷细菌的相互竞争关系及运行控制要点。何苗等对广泛分布在许多工业废水中的杂环化合物及多环芳烃对生物的抑制性进行研究，发现这些物质在进入生物体后对酶活性的改变，提出这些物质的不可逆抑制特性。^[13]此外，由于生物强化技术的引入，厌氧处理中生物固定、生物的截留等措施也极大地增大了厌氧技术在处理难降解有机物中的应用^[14-15]。以往厌氧反应动力学的研究主要集中在应用 Monod 或一级动力学的悬浮培养。最近开展了固定膜反应器动力学性能的研究，这些研究说明了生物膜内的生物反应与物理扩散现象有关，并对反应器性能产生明显的影响^[14]。王世和在研究厌氧颗粒污泥流化床降解有机物时，从动力学角度分析，按双膜的假设建立了表征颗粒污泥降解有机物的动力学模型及床层综合处理模型。并且经过大量试验资料验证了动力学模型的可靠性和精度^[16]。孙惠修等对上流式厌氧污泥床—滤层反应器进行了动力学研究，龙腾锐等对厌氧流化床进行了动力学模式研究，这些研究从动力学的角度进一步揭示了厌氧工艺的原理。R.E.Speece 认为两相厌氧工艺对系统的运行始终有优势，并认为两相工艺的主要缺点是费用和是否真正实现了相分离。郭养浩等对改进的两相厌氧消化系统的特性进行了实验研究，认为该系统的运行稳定，对抗生素生产废水也有较好的处理效果^[17]。赵金辉利用厌氧—水解工艺对造纸废水进行处理，结果表明，当 MLVSS 在 15g/l 左右，COD 容积负荷为 1.45kg/(m³.d)，水力负荷为

2.0m³/(m²·h), 水力停留时间为 4h 时, 污泥颗粒化程度较高, 反应器运行效果稳定可靠^[18]。

1.2 亚麻生产废水的污染和处理

1.2.1 亚麻生产废水特点

亚麻是一种多年生草本植物, 它要想成为麻纺, 需要经过沤制、蒸煮、梳理和纺织等预处理工序, 而在诸多工序中尤其以蒸煮段排放的污水量大, 污染也较为严重。下面是以哈尔滨市第二麻绢厂为例, 介绍亚麻生产过程和各段污水的排放情况:

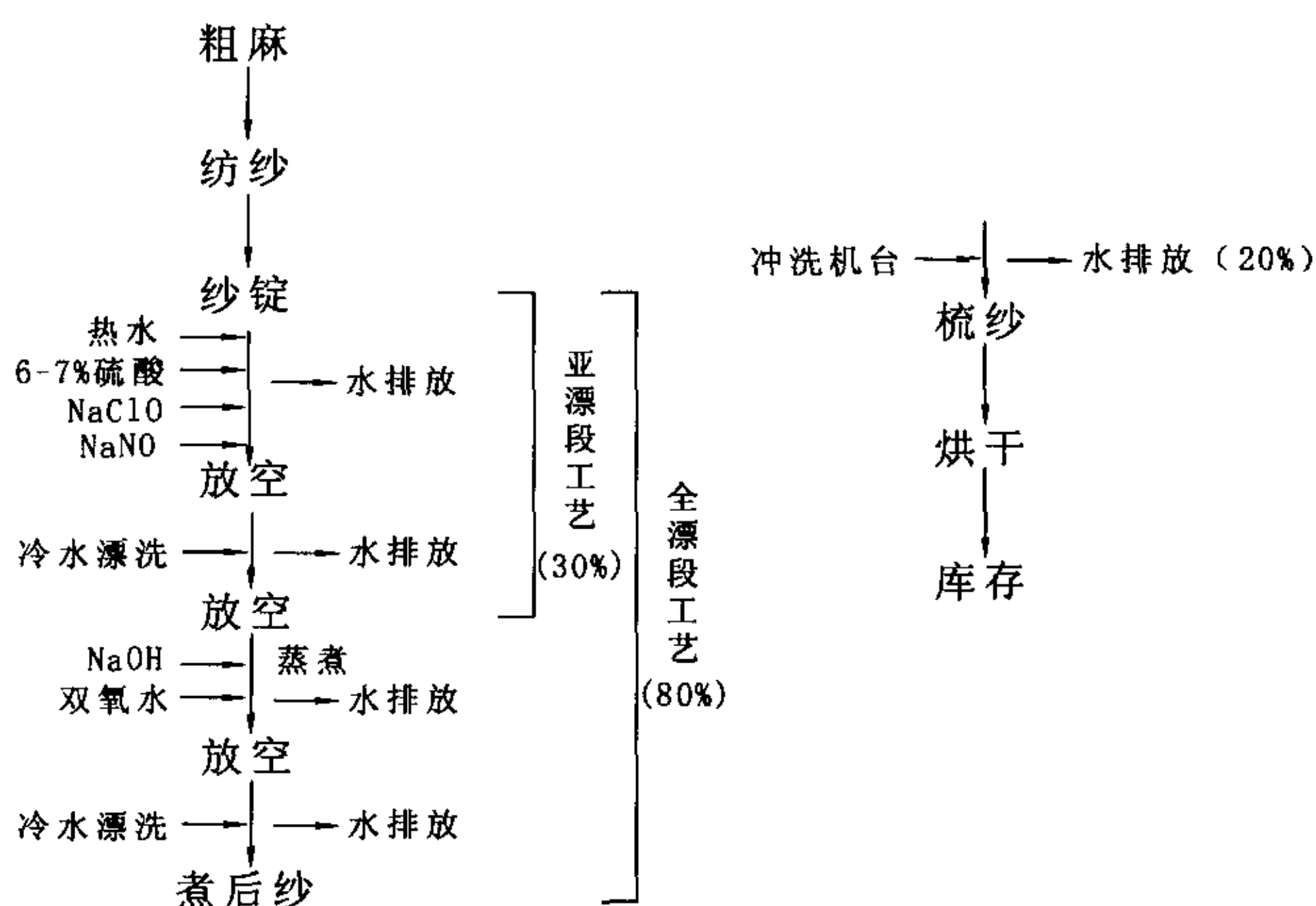


图 1-2 亚麻生产工艺流程图

亚麻蒸煮废液中的污染物质主要是亚麻纤维在高温强酸、强碱条件下以溶出形式进入水体的产物, 如有机酸、糖类、果胶质和木质素等。这些污染物质形成的 COD, 一部分可以生物降解, 但大部分还是难以生物降解的, 具体表现为

BOD/COD 值比较低, 经过现场对蒸煮废液的分析, 其 BOD_5/COD 为 0.27—0.32, 平均 0.29。

亚麻蒸煮液和造纸黑液有许多相似性。首先, 两种生产都是在高温高压下利用酸碱将纤维中的木质素脱除, 在工艺中原料的小部分纤维素、半纤维素和大多数的果胶、木质素进入水体, 废水除了含有糖类、有机酸, 还有酚类物质, 性质较为复杂, 这就为处理带来了困难。其次, 水体的色度都较高, 而且两种废水的色度都随 PH 值的增大而增大, 分析原因, 可能是废水中含有大量酚型结构的木素降解产物, 当废水中加入 OH 时, 酚羟基被离子化, 紫外吸收峰向长波方向移动, 从而使溶液的色度加深^[19]。

两种废水不同之处是造纸废水在利用氯化的方式漂白工艺过程中, 相当一部分的木质素氯代产物进入水体, 增大了水体的生物抑制性。而亚麻生产废水中利用 $NaClO$ 和 H_2O_2 漂白工艺, 减少了氯代有机物质产生的可能, 相比来说, 废水的处理容易些。

但是我们应该看到, 亚麻废水和造纸废水的黑液一样对环境污染严重。东北地区亚麻初加工厂较多, 很长一段时间缺乏这种废水治理的力度和处理的有效方法, 亚麻生产废水已经影响到局部地区的环境状况。所以, 该种废水的污染的治理应该引起我们足够的重视。

1.2.2 亚麻生产废水的处理方法

图 1-2 说明: 亚麻生产废水有蒸煮废液和冲洗机台废水两部分, 后者的 COD 在 300 左右, SS 较大, 处理相对容易。本课题主要对亚麻蒸煮废水进行厌氧处理研究, 如果没有特殊的说明, 本论文中亚麻生产废水就是指工艺蒸煮段废液。

目前对亚麻生产废水处理的相关资料不多, 考虑到该种废水和造纸废水的相似性, 我们进行了调研。

徐华在草浆中段废水的处理中采用混凝沉淀—厌氧—好氧生物处理工艺,结果表明,当 FeSO_4 和 PAM 投加量分别为 300mg/l 和 10mg/l 时, COD 和 SS 的去除率分别为 40%和 95%;垂直折流板式厌氧污泥床在负荷为 3.1~4.3kgCOD/($\text{m}^3\cdot\text{d}$) 时, COD 去除率约为 55%;接触氧化池负荷为 1.5~2.0kgCOD/($\text{m}^3\cdot\text{d}$) 时, COD 去除率为 50%,出水可以满足国家标准^[20]。

雷寤初、李彦春利用厌氧—酸析工艺对草浆蒸煮废液进行了处理研究,实验说明,当厌氧进水 COD4000~10000mg/l, 厌氧负荷 2.5~4.0kgCOD/($\text{m}^3\cdot\text{d}$), HRT48~72 小时及酸析 PH3.0~3.5 条件下, COD 去除率 $\geq 77\%$, BOD 去除率 $>80\%$,脱色率 $>90\%$ 。去除每公斤 COD 平均产沼气 0.326 m^3 ,其中 CH_4 含量 68.8%,污泥产率 0.20~0.26kgVSS/kgCOD 去除^[21]。

管运涛,蒋展鹏等在两相厌氧生物处理系统中间加入膜分离技术用来处理造纸黑液,结果表明系统 COD 去除率可以达到 73.1%,高于两相厌氧工艺(BS)的去除率(48.6%),且在厌氧污泥活性及运行稳定性方面优于 BS 系统;在 COD 负荷为 6kg/($\text{m}^3\cdot\text{d}$) 时 MBS 酸化率为 20.1%,酸化水平 7.5%,略优于 BS 系统(分别为 7.0%和 5.0%)^[22]。

由相关资料我们可以看出:厌氧在造纸类废水的处理中一直担当着重要的角色,这是由这一类废水的特点所决定的;厌氧的 COD 去除率在 45~50%左右,在中温 35℃的情况下, COD 的负荷可以达到 2.5~4.5kgCOD/($\text{m}^3\cdot\text{d}$);利用其它的一些物理的和好氧的辅助工艺,出水可以达到排放标准。但是很少有资料就常温下厌氧系统对造纸类废水的处理效果进行研究。

1.2.3 利用两相厌氧处理方法处理亚麻废水

1971 年, Ghosh 和 Pohland 首次提出了两相厌氧消化的概念,即根据酸化菌和产甲烷菌生态位的不同,分别采用两个反应器为细菌创造一个有利的生长

环境，促进整个系统处理效率的提高。很多资料证实，在稳态条件下，两相厌氧工艺比一相厌氧工艺在处理效率、处理能力及稳定性等运行性能方面要优越，这一方面是由于相分离为不同的微生物提供了各自适应的生存条件，另一方面，独立控制的产酸相也起到了预处理和缓冲负荷及废水水质波动的作用。

那么，两相厌氧系统各相的细菌到底有什么差异呢？两相厌氧消化是基于这样的一个理论：污水的厌氧处理过程包括三个阶段，第一个阶段在水解和发酵性菌群的作用下将复杂有机物水解和发酵，如将糖先水解为单糖，再通过酵解途径，进一步发酵成乙醇和脂肪酸，如丙酸、丁酸、乳酸等代谢产物；蛋白质则先被水解成氨基酸，再经脱氨基作用产生脂肪酸和氨。第二个阶段在产氢产乙酸细菌将丙酸、丁酸、乙醇等转化为乙酸和 H_2/CO_2 。第三个阶段产甲烷菌利用乙酸和 H_2/CO_2 产生 CH_4 。形成的甲烷中，约 30% 的甲烷来自氢的氧化和 CO_2 的还原作用，70% 的甲烷来自乙酸盐脱羧。在两相厌氧工艺中我们把第一、二阶段统称为产酸段，第三阶段称为产气段。有报道介绍在两相厌氧处理的第一、二阶段最佳 PH 值范围为 4~6.5，第三阶段为 6.5~8.2。两相的最佳 PH 值是如此地明显不同，由此可见相分离使每一相都保持了它们各自最佳条件，使总体运行效率更高。两相厌氧处理技术发展到今天，尽管完全相分离的全面意义尚不清楚，但选择两相运行的内在优点就是优化了产酸过程和产甲烷过程。就像在产酸相保持低 PH 值一样，分级处理也可以在两相运行起重要的作用。

两相厌氧生物处理技术应用于煮麻、造纸废水处理由来已久，而且这种应用有蓬勃的劲势也是由于水解酸化相对废水的预处理和缓冲负荷及废水水质波动的作用。煮麻和造纸行业在生产中排放大量的含有纤维素、半纤维素、果胶、木质素以及氯化物的废水，这类废水的共性是 PH 值不稳定，可生化性低并有生物抑制性。利用两相厌氧生物处理技术可以有效降低这类废水对系统的冲击，其中水解酸化反应器中的底物在酸化菌的作用下，发生了一系列降解作用，将大分子有机物变为可被降解利用的小分子有机物，提高了污水的可生化性能。将反应器分成两相，也直接为那些能够忍耐有毒物质冲击的细菌的数量积累提

供了便利。可以相信，两相厌氧生物处理技术在亚麻、造纸类废水生物处理中的作用会越来越大。

1.3 本课题研究目的和意义

如前所述，在亚麻和造纸生产废水处理方面，很多学者进行了有意义的探讨，包括采用两相厌氧处理工艺，厌氧和好氧结合工艺以及将膜处理工艺引进两相厌氧工艺中的措施，都大大的提高了这类生产废水处理的经验积累。但是我们也应该看到，厌氧处理也存在着原水需要加热，设备需保温和厌氧菌增殖较为缓慢的缺陷，而且对厌氧反应器中传质提高的措施尚未完善，如果在这些方面做出一些实际的工作，对厌氧工艺的推广应用将起到显著的影响。

我们这个课题是就一种在传质方面进行了一些改善的两相厌氧反应器对亚麻生产废水的处理来开展研究，目的是就新型厌氧反应器对亚麻废水的处理效果进行评估，为厌氧工艺的应用开拓领域，同时也希望为这类废水的处理找到好的解决办法。

如前所述，亚麻生产废水的污染非常严重，尤其在我国北方地区。而两相厌氧工艺所具有的优势是高效和处理有毒、难降解废水，如果通过试验，能够将两相厌氧工艺成功应用在亚麻生产废水的处理中，相信对亚麻生产废水的处理和厌氧工艺的应用都具有重大意义。

第2章 试验方法

2.1 试验装置

2.1.1 中试试验装置

图 2-1 为我们所采用的两相厌氧系统，其中产酸相用厌氧折流板反应器（anaerobic baffled reactor, ABR），该反应器中有多个竖立排列的格板，使其形成一组升流式和降流式的厌氧污泥床反应器。由于多格串联运行，各格又相对独立，反应器截留生物能力强、处理效果好、运行稳定可靠。ABR 反应器在单格反应器内，水力特性接近于完全混合式，而在整体流程中则近似于推流式；ABR 对无毒有机物冲击负荷（无论是在水力或是在浓度负荷冲击下）表现出良好的稳定性能^[23~26]。而对有毒物质的冲击负荷的适应性也较高^[27]。考虑到亚麻生产废水的特性，我们选择这种形式的反应器作为酸化段来降低废水的负荷冲击。

产酸相反应器为长方形，长 1000mm，宽和高都为 600，当中平均分成 5 格，有效容积为 300L。上部设气体收集管，接湿式气体流量计。产酸相不设保温措施，在室温下运行。

产甲烷相设备采用一种新型的厌氧反应器，该反应器由四部分构成：

第一部分为配水装置，靠安装在池底部的开孔向下的穿孔环管均匀配水，以期减少死区，并且进水和底泥均匀混合。

底部向上 500mm 高安装第二部分—长度 1000mm 的束状斜管填料，这部分填料在这里期望达到两个目的：一是为厌氧生物提供附着载体，增加系统的生物量；二是把竖向向上的水流分成数股，在单个竖向通道内水流阻力增大，根据研究^[28~30]，这样会使边壁效应增加，水流的紊动增强，同时水流和厌氧污泥颗粒及载体的传质也就得到加强。同时这种 UASB 工艺和生物滤池的结合就构成了

复合式反应器，该反应器将悬浮生长法和固定生长法微生物处理技术有机地结合起来，重点发挥悬浮生长法效率高、固定生长法适应性强和稳定性好的特点，合理分布微生物的生存空间，充分发挥不同微生物种群的净化功能，扩大生物量，从而有效地提高生物反应器的容积利用率，使生物反应器在高效率和高稳定性条件下运行^[31]。

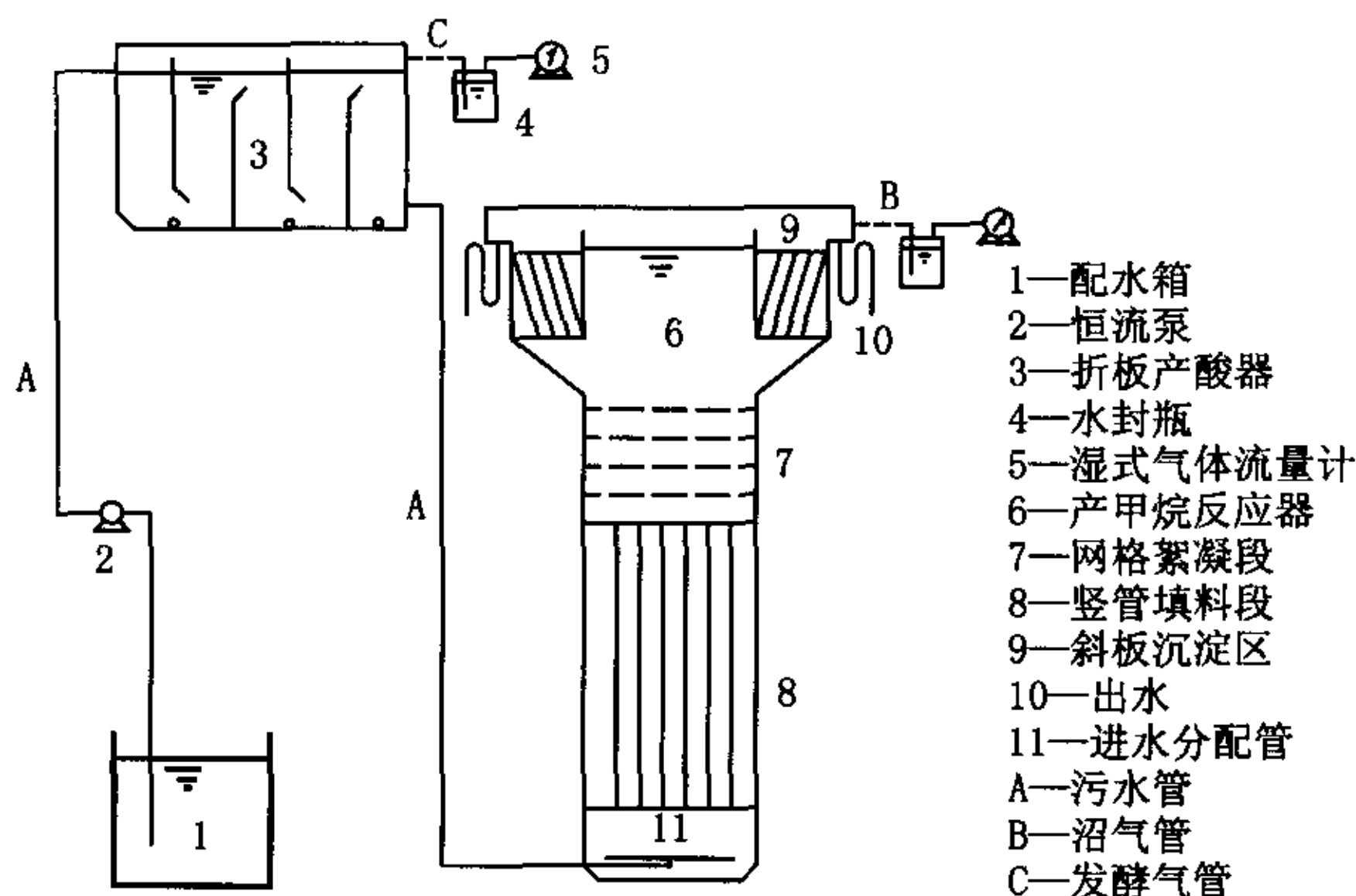


图 2-1 中试试验装置图

斜管填料向上是格网区，沿水流方向布设数层孔眼在 30mm 的网格，根据陶钧的研究^[32]，水流中的厌氧污泥絮体流过网格时会发生生物絮凝作用，这有点类似于给水处理上的矾花在通过网格前后，由于水流的方向的变化，增加了矾花碰撞的几率，同时由于网格的剪切作用，矾花的密实度也增加了。我们希望通过布设的网格的作用，加速颗粒污泥的形成速度，并且减少污泥絮体随着水流流出池外的可能性。

出水再向上就会经过在出水区放置的斜板填料,我们希望根据 Hazes 提出的浅池沉淀原理,提高装置截留污泥的能力。这种斜板(斜管)上流式厌氧污泥

床工艺经许多学者的研究^[33-35], 发现具有装置设计简便、容易启动、运行稳定性好以及对 SS 浓度耐受能力较强的特点。

可以看出, 我们的新型设备在传质和污泥的截留方面进行了改进和创新, 希望使厌氧处理器传质达到高效、稳定, 生物截留率高, 生物量大的目标。

产甲烷相为方柱形, 截面积为 600×600 , 高为 2200, 设备的有效容积为 750L。上部设气体收集管, 接湿式气体流量计。

两相反应器模型均由钢板焊制而成, 产酸相没有保温, 产甲烷相只做简单的保温措施, 只要保证在外界温度变化时, 设备温度波动幅度小一些就可。整个设备在室温下运行。

2.1.2 小试试验装置

为配合中试试验, 进一步探讨反应器对亚麻生产废水的转化规律以及监测厌氧污泥的产甲烷活性, 本研究还进行了小试试验研究。试验装置如图 2-2。采用数个 1000mL 广口瓶, 温度和中试温度相近。每隔 10min 摇晃培养瓶一次, 以释放产生的气体。正常运行条件模拟动态模型。在实际试验过程中, 该小试装置还用来测定有机物转化成甲烷的比例。

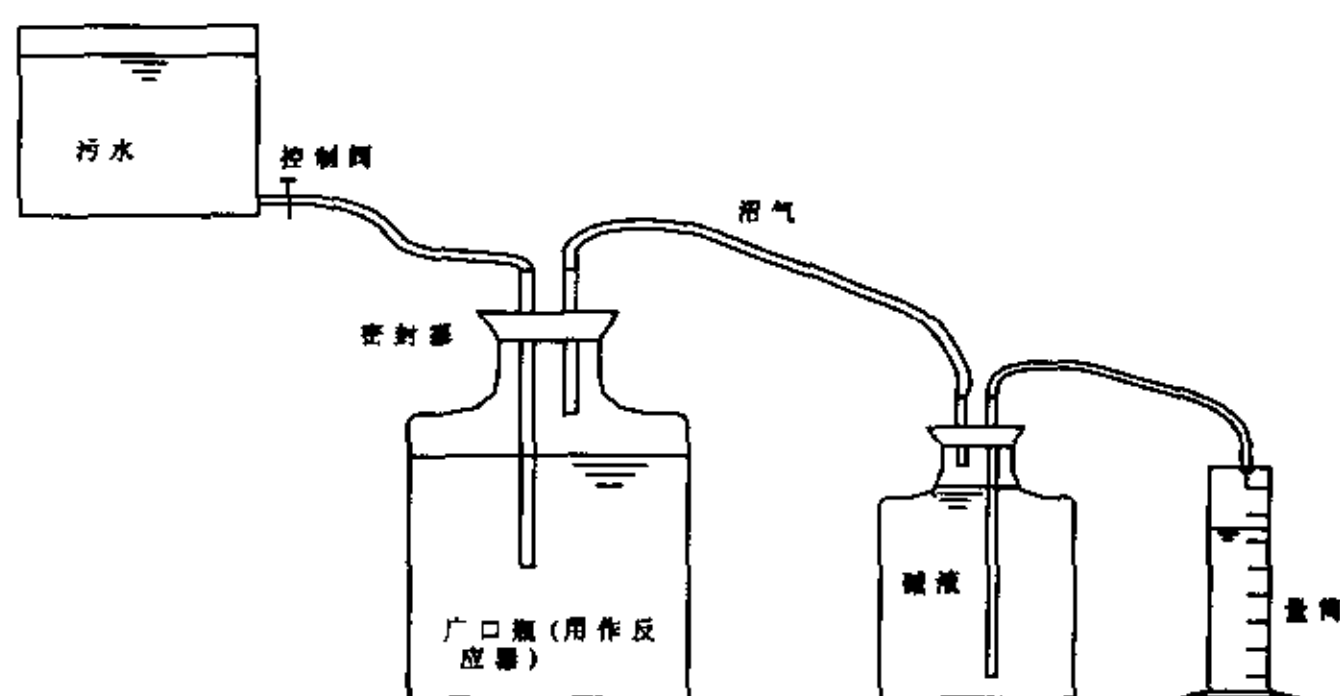


图 2-2 小试实验装置

两相厌氧生物处理系统的底物采用亚麻生产废水, 水样配制中仅补充少量 N、P, 满足正常运行中 $COD:N:P=500:5:1$ 。小试的底物和中试一致, 污泥取自

中试设备中的厌氧污泥。

2.2 试验方法和中试运行过程

两相厌氧系统在启动初期接种屠宰废水好氧污泥，接种污泥量为 18kgTSS/m^3 控制进水的 PH 值 7.0 左右，间断通入亚麻生产废水，在运行中控制产酸相 pH 值在 6.0 左右，产甲烷相 PH6.5~7.0 左右，根据 COD 去除率($\geq 60\%$)、底物酸化率、ORP、碱度和产气量等将其保持在稳定状态。在整个运行过程中，除了启动期水量在 40~60l/h 外，其它时间里水量保持在 70~80 l/h。

本试验中由于产甲烷相为初次启动，而且处理的污水的性质较为复杂，所以污泥的培养和工艺的启动都很重要。启动初期有机负荷控制在 $1.2\text{kgCOD/m}^3\cdot\text{d}$ ，进水流量保持在 50l/d，一天中间断运行，保证 COD 的去除率达到 60%。之后运行时间逐渐增加，直到连续运行。整个过程保证污水的 COD 去除率在 60%。试验中保持产甲烷反应器的 pH 值在 6.5~7.0 之间，尽量不外加碱石灰或小苏打对碱度或 pH 值进行调节。

在启动结束之后，我们适当提高厌氧系统的进水浓度，就不同有机负荷和停留时间条件下，系统有机物的去除效果进行了研究。

2.3 试验分析方法

2.3.1 常规光学显微镜观察

试验中采用普通的光学显微镜 (XS-18)，其具体操作步骤参见说明书。

2.3.2 污水中木素含量测定

由于木素的降解不容易，其在水体中的含量决定了水体的可生化性能，由于工艺的影响，木素的溶解随着污水 PH 值的变化而变化，因此在实验中通过调整水体的 PH 值到不同值来测量污水的 SS 来间接反应木素的量的多少。下表是我们得到的数据和分析结果：

表 2-1 水体中的木素含量分析

调整后水体的 PH 值	测得的 SS 值 (mg/l)	析出木素的总量 (mg/l)	木素所占比例
13 (原液)	142		
8.0 (第一次调整)	246	104	占总 SS 的 42%
7.0 (第二次调整)	268	126	占总 SS 的 47%
3.0 (最终调整值)	360	240	占总 SS 的 67%

2.4 分析项目和方法

2.4.1 主要分析项目 (见表 2-2)

表 2-2 主要分析项目

分析项目	分析方法	频度	参考资料
COD	重铬酸甲法(密封法)	常规	[4,502~560]
BOD ₅	碘量法	定期	[4, 502~560]
pH 值	pHS-25 型酸度计	常规	[4, 502~560]
碱度	中和滴定法,以 CaCO ₃ 计	常规	[4, 502~560]
SS	重量法	定期	[4, 502~560]
VSS	重量法	定期	
氧化还原电位	pHS-25 型酸度+氧化还原电位测定装置	常规	

2.4.2 氧化还原电位

氧化还原电位简称为 Eh , 单位伏(V)或毫伏(mV), 通常是用一个铂丝电极与一个标准参考电极同时插入待测体系中测得, 电极显示的电位差在一个敏感的伏特计上读出。采用 pHS-25 型酸度计测定时, 单位为 mV, 正极接饱和甘汞电极, 负极接铂电极, 所测结果为负值。测定中采用如图 2-3 所示装置, 待通

水一段时间，装置内气泡被排净，显示值稳定后测定。

水样的氧化还原电位(Eh)按下式计算：

$$Eh = E_{obs} + E_{ref} \quad (2-1)$$

式中： E_{obs} —由铂电极—饱和甘汞电极测得的氧化还原电位值(mV)；

E_{ref} —饱和甘汞电极电位值(mV)。

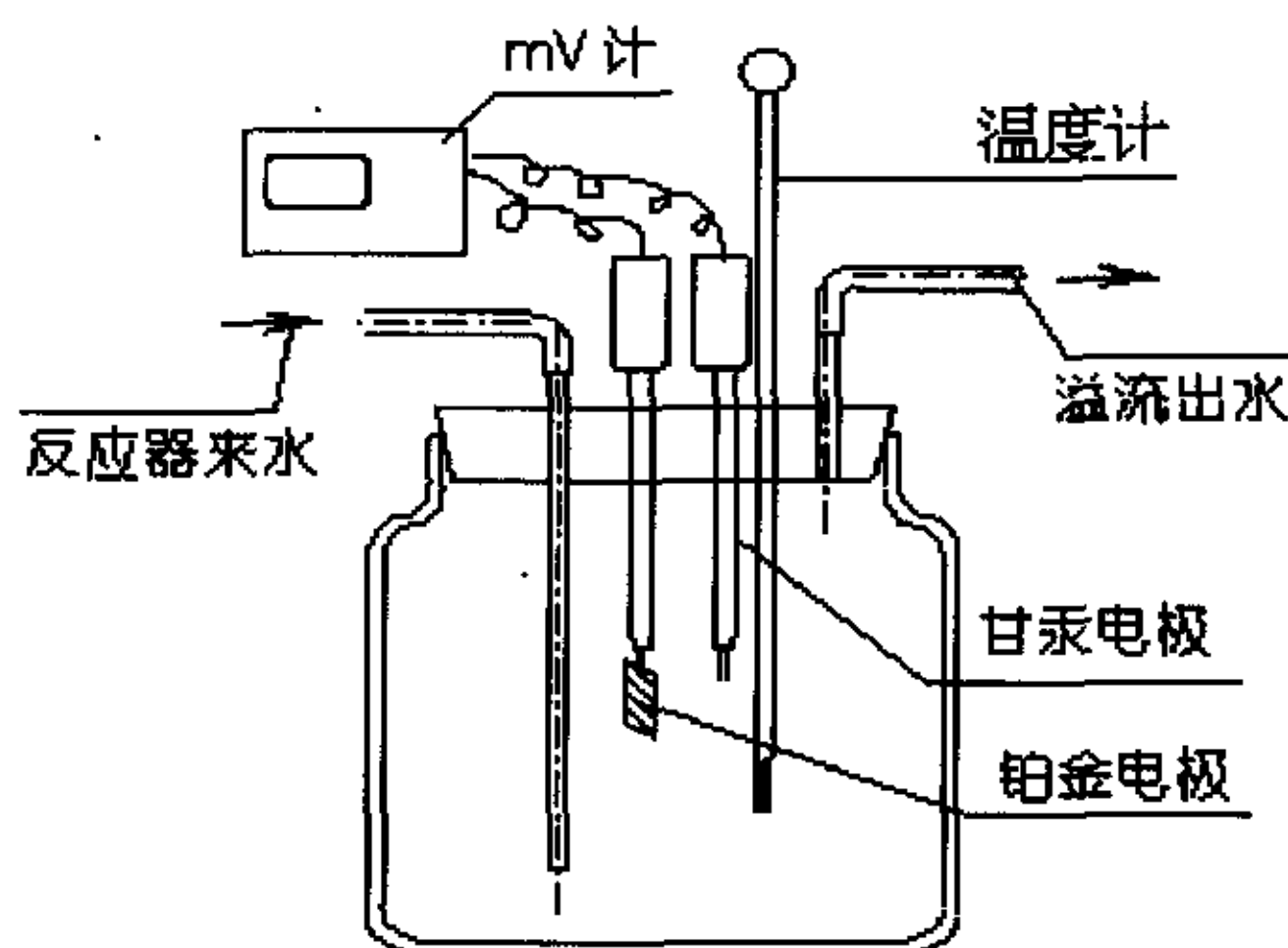


图 2-3 氧化还原电位测定装置

2.5 本章小结

本章详细介绍了本研究中使用的两相厌氧系统设备，检测设备，实验方法与检测方法，以及一些非常规检测方法，如氧化还原电位。

第3章 生物絮凝和生物固定化

3.1 生物絮凝

污水有效的生物处理是厌氧反应器内微生物群体联合协调代谢的结果，反应器中微生物群体的表现形式为活性污泥和生物膜，都是由菌胶团絮凝而成的，统称为生物污泥。菌胶团在水流速很小的情况下，进一步絮凝形成絮体（即活性污泥），或菌胶团附着生长在填料表面，通过絮凝和发展，形成密度较大的粘膜，（即生物膜），这一过程称为生物絮凝。

无论是厌氧过程，还是好氧过程，作为生物处理方法，如何让微生物截留在反应器中而不致被水流带走，从而保证处理过程的高效，是我们必须首先面临的一个问题，因此有必要探究一下生物絮凝机理。

3.1.1 生物絮凝机理

生物絮凝现象早在 1867 年就被注意到，研究者们先后从生物污泥中分离到许多能形成菌胶团的细菌，继而提出各种学说解释这一现象：

1、粘液—电荷说 Buswell (1923 年) 首先提出一些细菌分泌的粘液是形成菌胶团的原因。Mckinney (1962 年) 认为细菌细胞表面存在的荚膜或与荚膜成分相近的粘液，在消化液中带负电荷，当与带正电荷的离子结合时，降低了表面负电荷使细胞间斥力减小，彼此碰撞而结合，此外，粘液表面的—COOH、—NH₂等所产生的化学键（肽键、酯键、盐键）也起一定的作用。

Tenney (1965 年) 认为活性污泥的凝聚作用是由于细菌处于静止期时，在菌体表面分泌出复杂的象多糖聚氨基酸一类高分子电解质的相互作用而产生的。这些物质虽然在任何生理状态下都能分泌，但在增殖旺盛、菌体形成较快时期，表面未被高分子物质所覆盖，所以其凝聚力很差。

由于人们发现许多细菌缺乏粘液，但能迅速形成絮体，而有些细菌能产生

大量荚膜物质，但不具有絮凝的能力，这一理论被否定。此外，仅仅用表面电荷并不能很好解释絮凝现象。

2、含能说 Mckinney 认为，不存在形成菌胶团的特定细菌，如果营养不足，细菌能量含量下降，运动性能减弱，此时无论何种细菌都能形成菌胶团。这是因为细菌的细胞膜由脂蛋白形成，在水中可看作疏水胶体，易于离子化，胶体颗粒之间的作用力有静电斥力（和距离的乘方成反比）和范德华力（与距离的 7 次方成反比）。当两个胶体颗粒非常接近时，范德华引力变为优势，两个菌体即接近而结合。能量高，则细菌的活动性能强，动能大于范德华引力，即使结合也将分离。能量低，则运动性能微弱，在布朗运动的作用下细菌互相碰撞而结合。

污水和活性污泥混合的初期，营养与细菌之比值高，细菌能量高，生物絮凝性能差，随着净化过程的进展，营养与细菌的比值下降，絮凝现象就较易出现。但是，这一说法无法解释较大的生物絮体继续絮凝或分散的现象。

3、聚 β -羟基西酸 (PHB) 说 Crabtree 等 (1965 年) 认为 PHB 的积累与生物絮凝有联系。当 PHB 积累时，细菌细胞分裂不彻底，不完全分离而彼此相连。此外，PHB 异常增加可以导致细菌死亡；PHB 释放至体外，从而胶粘其它活细胞形成菌胶团。

4、离子结合学说 Tezuka (1969 年) 认为活性污泥中优势种 *Flavobacterium* 属菌株的细胞表层带电，在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子同时存在下（各为 5mM）容易形成絮凝物。此絮凝物的形成与 pH 无关，用热和胰蛋白酶处理对絮凝物亦无影响。

5、纤维素学说 Friedman 等 (1969 年) 用冰冻法作电子显微镜观察，看到菌胶团菌体之间有纤维状聚合物联贯且此物易受纤维素酶水解，致使菌胶团分散，Akinorikato 等 (1971 年) 研究也得类似结果。

6、Pavoni 在研究过程中发现，生物絮凝作用是由微生物生理状态控制的，

并且只在底物枯竭或处在内源消化期发生，生物絮凝是由细胞外聚合物的相互作用引起的，有内源呼吸阶段，这种聚合物积累于细胞表面，正是由于这种聚合物对细胞表面产生的物理和静电的结合作用，使细胞之间连接为具有三维空间形式的细胞间质。

3.1.2 生物絮凝的影响因素

1、盐类：细胞的大小接近胶体颗粒，通常条件下，其周围的胞外聚合物带有电荷，且亲水性较强。当消化液中存在一些盐类时，可因双电层的压缩而使其带电量减少，束缚水层变薄，促进生物絮凝。

2、同时消化液中还存在着大量的大分子物质，容易被细菌颗粒吸附，当吸附着大分子的两个细菌颗粒相互接近到小于大分子链长的两倍距离时，这些链形分子的运动自由段受到空间障碍（丧失其可能有的构型）而减弱，阻碍细菌颗粒的进一步靠近。然而消化液中一定浓度的一些盐类使大分子脱水而降低溶解度，成为絮凝中心，继而通过各种途径使细菌和悬浮颗粒聚集在它的周围。

3、细菌所处生长阶段：以分散的细菌接种到培养基上，随着细菌的生长，考察其絮凝情况。我们可以看到只有在对数增长期的后期，大量的细菌开始絮凝。这里原因有二，一是每个细胞在对数生长期所含的胞外聚合物有了增加；二是单位体积中的细胞密度增加，细菌碰撞的机会变大，因此，有较多细胞被絮凝。

4、处理工艺的影响：消化器的流态影响细菌的生长阶段，从而影响絮体的形成。

推流态下，即污水与生物膜的接触、活性污泥混合液的流动，不具有纵向混合，其特点是消化器内有显著的有机物浓度梯度，各点有不同的生物相和生物浓度，就整体而言，消化器中的细菌处于不同的生长阶段，故絮体分层现象

较为明显。

完全混合式流态，由于搅拌作用，消化器内污水均匀混合，各点具有相同的生物相和生物浓度，絮凝情况较为一致。

5、pH 的影响：污水中 pH 值与蛋白质胶体的胶凝作用关系密切。因为蛋白质分子的净电荷符号，数量以及电荷分布等都受污水 pH 值的制约。当等电点时，蛋白质分子净电荷为零，对极性的水分子作用力减弱。降低水化程度。另外，等电点时，蛋白质分子上的等数正、负电荷间的相吸，使线型蛋白质分子紧缩居团，减少了水化程度，便于蛋白质分子相互靠扰而聚集在一起。蛋白质的絮凝有利于细菌胞外聚合物的粘接。一般情况下，生物絮凝性随着消化液偏离中性的程度愈大而趋于恶化。

6. 其它因素：消化液中 C/N 值越高，絮凝作用进行得越好。这是由于 C/N 值大，产生的胞外聚合物就多，此外，发酵温度、水力停留期和搅动等因素都会影响生物絮凝性能。

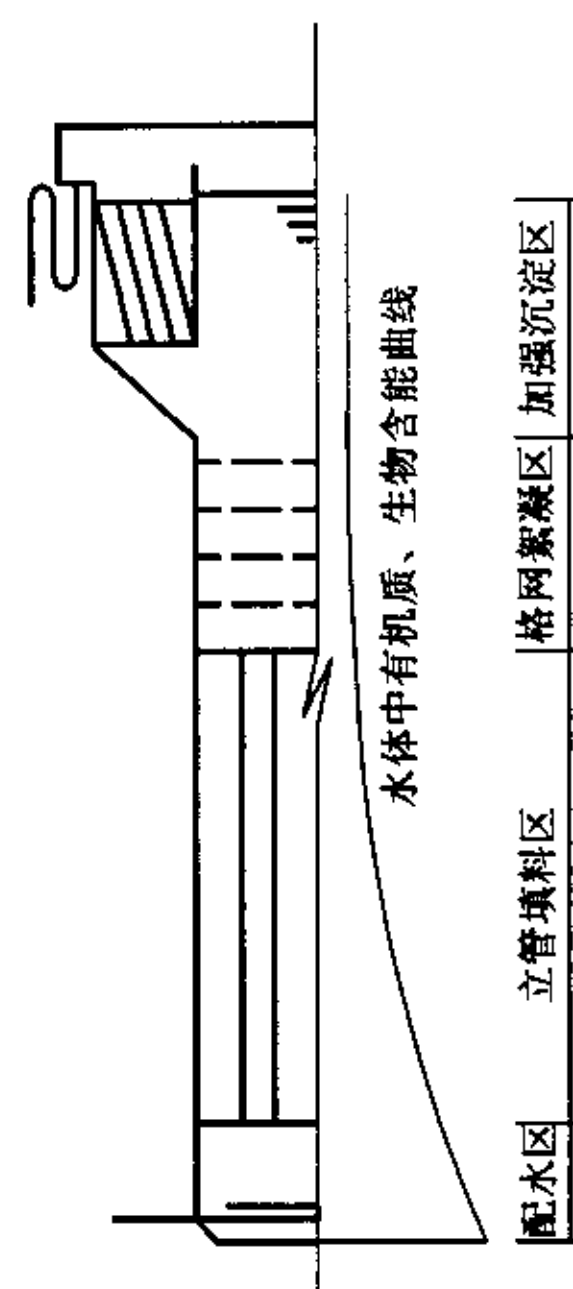
3.1.3 厌氧消化器中的生物絮凝

在我们的复合式厌氧反应器中促进生物絮凝过程，直接表现为培养具有优良沉降性的高产甲烷活性的颗粒污泥和加速厌氧生物在立管填料上的附着，下面我们就这两点分别说明。

在厌氧反应器的底部由于厌氧菌的生化作用产生大量沼气，这些气体以极微小的气泡向上运动，形成了污泥流绕气泡的绕流运动，而每一上升气泡的尾流区都形成非常微小的污泥涡旋。这些小涡旋由于旋转半径非常小，离心作用非常强；另一方面由于涡旋尺度小，粘性作用也非常强，涡旋本身的速度梯度大。极小的污泥颗粒在离心作用下向涡旋外侧移动。由于惯性，径向进入新区的污泥颗粒切向速度小于原来的新区运动的污泥颗粒的切向速度。这一速度差

以及由于离心作用引起的污泥颗粒在涡旋外侧的增密作用，为径向进入新区的污泥颗粒与新区中运动的污泥颗粒的接触、碰撞、絮凝提供了极为有利的条件。由于絮凝后的颗粒是处于有旋运动之中，即每一时刻远离绕自己瞬时轴转动，故此颗粒形成似球状，当污泥颗粒增大到一定程度后，将形成气流绕过污泥颗粒的绕流运动，在该污泥颗粒的上部尾流区中形成稍大一些的气流涡旋，其中挟带着小的污泥颗粒。

同上道理，这些涡旋也促使其它污泥颗粒近球形增大，并因其比重大，在自重作用下沉降，故污泥颗粒上又形成污泥流的尾迹涡旋。应该指出由于污泥本身的表观粘度大，涡旋中粘性作用显著，涡旋本身的速度梯度仍然较大，这些涡旋又促使其它污泥颗粒近球形增大。由此可见，如果在厌氧反应器中能很好地控制沼气均匀产生，且使气流均匀分布，就能得到比较理想的生物絮凝效果。



在生物絮凝中，良好的涡旋是必不可少的。图 3-1 产甲烷相结构示意图

我们的反应器在配水头的上面安设了孔径为 50mm 的立管填料，就整个反应器而言，它被这些立管分割成一个个的竖状空间，相当于一系列并联的 UASB。这样在极少的沼气产生和很小的上升水流的情况下，由于小立管的边壁效应，能够产生很强烈的涡旋，这些涡旋在启动期间起到了很重要的作用，能够加速污泥的絮凝。

在立管的上部，能的含量较反应器的下部有所降低，利于生物污泥的凝聚。此时我们通过在水流流道上设置多层网格以有效地消除大尺度涡旋。紊动水流

流过网格后, 由于惯性作用, 使大尺度涡旋破碎成较小尺度的涡旋和微涡旋, 在网后一定距离处形成均匀的各向同性紊流。此时, 水中微涡旋比例增加, 惯性效应增强, 因而颗粒碰撞、接触几率增大, 絮凝体形成密实, 易于沉淀分布。

3.1.4 污泥颗粒化的意义

污泥颗粒化的失败会对根据颗粒化污泥而设计的厌氧系统造成可怕的后果, 这一点是不言自明的。在 UASB 反应器内, 厌氧污泥可以以絮状的聚集体(絮状污泥)存在, 也可以以直径约 0.5~6.0mm 的球形或椭球形(颗粒污泥)存在。在厌氧反应器内颗粒污泥形成的过程称之为污泥颗粒化, 颗粒污泥是大多数 UASB 反应器启动的目标和启动成功的标志。

颗粒污泥的形成使 UASB 内可以保留高浓度的厌氧污泥。这首先是因为颗粒污泥具有极好的沉淀性能。絮状污泥沉淀性能较差, 当产气量较高、废水上流速度较高时, 絮状污泥则容易冲洗出反应器。产气与水流的剪切力也易于使絮状污泥进一步分散, 这加剧了絮状污泥的洗出。颗粒污泥有较好的沉淀性能, 它能在很高的产气量和高上流速度下保留在厌氧反应器内。因此, 污泥的颗粒化可以使 UASB 反应器允许有更高的有机物容积负荷和水力负荷。一般絮状污泥的 UASB 负荷在 $10\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 以下, 而颗粒污泥 UASB 反应器负荷甚至可以达到 $30\sim 50\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。

根据 Hulshoff Pol^[36]的研究, 颗粒污泥化还具有以下的优点:

①细菌形成颗粒状的聚集体是一个微生物系统, 其中不同类型的种群组成了共生或互生体系, 有利于形成细菌生长的生理生化条件并利于有机物的降解。

②颗粒的形成有利于其中的细菌对营养的吸收。

③颗粒使厌氧菌的中间产物的扩散距离大大缩短, 这对复杂有机物的降解是重要的。

④在废水性质突然变化时（例如 PH、毒性物的浓度等），颗粒污泥能维持一个相对稳定的微环境，使代谢过程继续进行。

3.2 生物固定化

3.2.1 生物固定化对厌氧处理的意义

厌氧处理的根本问题是反应速率低以致反应器的容积很大，为了提高反应速率，最重要也是最基本的要求是增加微生物浓度和微生物的活性。最近由于对生物技术的重视，导致了分子遗传学和有关学科的重大进展，为此在厌氧法中应用微生物细胞固定化技术重新引起了人们的注意。厌氧法中应用固定化技术具有巨大的潜力，经济地开发固定化细胞的重要意义在于促进水和废水处理工艺的进展。而且由于生物固定化技术的改进可以使反应器小一些，负荷率高一些，这对于厌氧生物技术的推广应用面临一个新的机遇。

3.2.2 生物固定化方法

厌氧工艺的固定化方法大致有吸附、絮凝和截留等。

吸附法是细胞自身吸附在载体表面上的固定化方法，该方法简单、价廉并可重复使用。自身吸附的固定化其特点是在水流中进行，情况如同微生物在滤床或其它载体上生长相似。吸附法自身固定化的效果与细胞本身的性质有关，菌种自然演变的结果能出现许多可能粘附在固体表面上的生物体。尽管细胞容易吸附在表面上，但也会因解吸而恢复到游离细胞状态。这种细胞流失现象可使流化床出现严重问题，因为失去了活性微生物也污染了出水水质。

为了提高吸附效果，近来对载体的材料、孔隙率和开形状进行了研究并取得进展。所用材料从简单天然矿物质到复杂有机聚合物的离子交换衍生物。也有在载体外包以其它物质或将细胞与各种聚合电解质相混合，以加强细胞的吸附。在 UASB 中投加粒径为 $100\mu\text{m}$ 的多孔载体，在固定床反应器中应用塑

料、陶瓷等填料或烧结玻璃拉希环载体，在流化床中应用石英砂、颗粒活性炭、烧结玻璃珠等载体，都是为提高反应器的效率，使厌氧菌自身固定化的例子。同截留固定化方法相比，单纯吸附法在单位容积载体上所保持的细胞量要少得多。

而这些载体对厌氧菌的附着性能的影响效果，一些学者做出了研究。Verrier 等^[37]（1988 年）对四种纯甲烷菌培养在疏水程度不同的聚合物表面的初始附着进行了研究。梅氏甲烷八叠球菌不会在任何介质，甚至是黏土上附着。鬃毛甲烷丝菌属优先在疏水聚合物上附着，而其它的甲烷菌比较喜欢在亲水表面附着，而且一个菌种会附着在所有的表面上。生物体在聚丙烯表面的积累比在聚氯乙烯表面上积累要快，而且在酰胺上的生物附着十分稀少，这显示了疏水表面附着的一般优点。复杂基质的连续培养证实，疏水表面（聚丙烯和聚乙烯）上的生物定居比在聚氯乙烯、聚缩醛这样更为亲水性表面上的定居要快。而 Characklis 和 Trulear 提出了关于生物膜形成的一些见解（1982）。他们观察到当水流流速小时，生物膜累积的速度和程度增加；流速大时生物膜累积的速度和程度减小，同时生物膜的脱落也增加。他们认为生物膜密度和形态有关，因为密度小的生物膜呈丝状结构，而密度大的生物膜并不成丝状结构，而是呈密实的微生物菌落斑块。这是由各种厌氧生物的吸附特性所决定的。它们得出结论说，生物膜累积会增加流体的摩擦阻力，达到临界生物膜厚度以后，摩擦阻力与生物膜厚度成比例增加。

絮凝固定化方法是将单个细胞聚合成为大块，它的优点是有效、低价和简便，缺点是细胞可能漏失而减少活性微生物浓度，并且大的细胞聚体扩散容易受到限制。在 UASB 反应器内，以接种污染中无机物颗粒为粘附细胞的核心，逐渐长成颗粒状污泥，就是通过絮凝所发生的自身固定化现象。

在厌氧过程中许多因素将影响到絮凝固定化的效果。首先基质的性质决定

厌氧微生物优势菌群的结构，从而影响到絮凝体的微细结构。Fang 等发现碳水化合物为基质时颗粒污泥成层状结构；而谷氨酸为基质时颗粒污泥成均匀结构。另外，絮体凝结核的种类也决定了形成絮体的性状。Wirtz^[38]和 Dague 评价了粉末活性炭、颗粒活性炭、石英砂、石榴石以及阳离子聚合物对厌氧反应器中污泥颗粒化和启动的强化作用。阳离子聚合物对污泥颗粒化和启动最为有利，粉末活性炭作为絮凝核其性能要优于颗粒活性炭。

截留法是将细胞限制在聚合物母体（凝胶）内，该法制备固定化微生物细胞的操作简便，具有广泛的适用性，因而成为研究最多的固定化技术之一。该法是将细胞截留在一个三维空间的母体内，母体的孔隙比细胞还小，使细胞不致漏失。线体的构造是将细胞包起来而不是细胞吸附在预制的多孔载体材料内。截留细胞可用的材料很多，从天然的多粘类和蛋白质到人工合成的聚合物，聚丙烯酰胺等。

凝胶可以是永久的或可逆的。可逆凝胶的功能性质较差，永久凝胶在其制备时可能有潜在的毒性阶段。应该采用较温和的方法，以保持凝胶内充分的细胞省略，在提供适当的营养料和生长条件的情况下，可增加凝胶内的活性微生物浓度。但是，在弱凝胶内，如过分的生长也可能破坏母体而漏失细胞。

现在正在尝试一种新的截留固定化细胞的方法，它是将微生物放进高强度的多孔结构中，开孔结构既可以作为保留细胞的载体，又提供反应物进出的通道。其基本原理是应用比细胞本身稍大的硅凝胶微球粒，微球粒和细胞一起拌匀成浆糊状，然后再压缩、干燥。硅凝胶微球粒设计成干燥时不会收缩，并在接触点上连成一体，

3.2.3 厌氧试验中的生物固定化

厌氧试验设备中在厌氧菌本身固有的吸附絮凝特性作用下，同时进行着厌

氧菌对载体填料的附着和微生物自身的絮凝长大，这个过程在不同时期和产甲烷反应器不同部位发生的程度不同。当然，在试验的启动期间单纯依靠微生物的吸附、絮凝特性来保证微生物量的增加和微生物固定化并防止微生物个体被洗出反应器是明显不够的。这是因为在厌氧系统的驯化、启动期间，微生物种群进行着剧烈的选择和演替，一些种群会出现并在生物量上占据优势，另外的一些种群却会失去生物优势直至消逝。这一过程虽然是一个自然演替的过程，但是和试验的操做运行是密不可分的，进水的有机负荷、停留时间、环境温度都会促使某些菌种的产生和灭亡。我们要想得到充足的微生物量，就要设法将这些微生物保持在反应器中，采取适当加强固定化的措施加速微生物的絮凝和吸附，来增加微生物种群的种类，减少启动周期。

在试验中我们采用立管填料作为厌氧菌的吸附载体，在启动初期投加一定数量的粉末活性炭做厌氧絮体的凝结核，并连续在进水中混合少量的聚丙烯酰胺，通过这些措施，我们的启动在接种好氧污泥和常温的情况下 90 天内就完成了，在启动后期，各种厌氧微生物菌群在反应器中出现，并且初步产生了颗粒污泥，系统的有机负荷可以达到 $8\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 以上。和韩洪军^[39]在试验启动初期接种厌氧污泥的涤纶聚脂废水处理试验的效果进行对比，我们的试验在污泥的培养上还是比较快的，他在启动初期一次性加入惰性载体颗粒活性炭 5000mg/L ，在 33d 时发现了颗粒污泥，容积负荷达到 $7\sim 9\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。

3.3 本章小结

大量沉淀性能较好的颗粒污泥和生物膜对一个厌氧工艺的正常运行是至关重要的。因而本章就厌氧生物的固定化展开阐述，就生物固定化的原理、方法进行了初步的介绍，并结合试验向我们演示了如何在厌氧中引入生物的固定化措施。而且，本章从生物絮凝的角度进一步说明了如果充分利用微生物本身所具有絮凝特性，就能够加速污泥的颗粒化，达到较好的试验和工程效果。

第4章 厌氧系统动力学研究

4.1 影响固定化细胞的动力学因素

固定化细胞对污水进行处理时，底物必须从主体溶液传递到固定化细胞聚体内，而代谢的产物又必须从细胞聚体传递到主体溶液中。这种物质的传递过程包括分子扩散和对流扩散。这种扩散过程从细胞聚体的角度可以分为外扩散和内扩散。外扩散是指底物从液相主体向固定化细胞外表面的一种扩散，或是产物从固定化细胞的外表面向液相主体中的扩散；内扩散则是指底物从细胞聚体的表面扩散到聚体内各个细胞以及代谢产物的逆扩散。

McCarty 和 Smith 1986 年提出了如图 4-1 的模型来对这一过程进行说明。因为乙醇和丙酸盐是被消耗的，因此它们在液体主流区的浓度是减少的。但是，由于乙酸盐和 H_2 是乙醇和丙酸盐代谢的中间产物，在接近生物膜内表面处它们的浓度比液体主流区要高，这些中间产物或从生物膜内扩散出来或者经扩散深入生物膜深层。

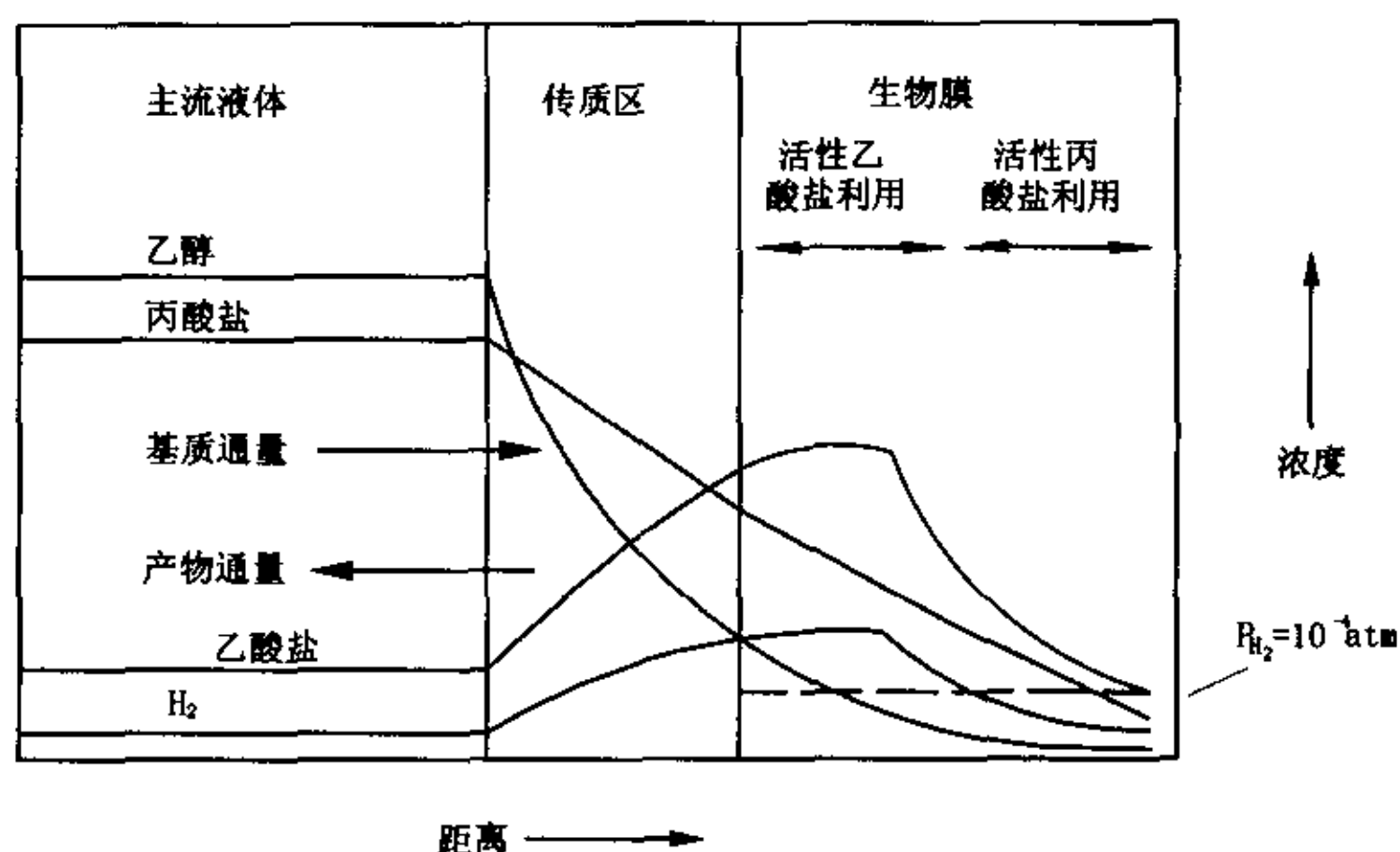


图 4-1 生物膜中基质和产物的扩散

乙酸盐和 H_2 的这种浓度和扩散特性对于接近生物膜表面的氢营养甲烷菌是特别有利的。因为 H_2 浓度的提高明显地增加了氢营养甲烷菌的比利用速率。

在“活性乙醇利用区”， H_2 浓度超过了热力学阈值 10^{-4}atm ，所以阻止了丙酸盐的转化，只有乙醇可以转化。由于向生物膜深度扩散（活性丙酸盐利用区），丙酸盐浓度减少，在这一区由于 H_2 浓度小于 10^{-4}atm ，丙酸盐的减少和消耗从热力学角度是可以发生的。当然对于颗粒污泥，也同样存在类似的现象。

下面我们就详细讨论内扩散和外扩散的限制作用。

4.1.1 内扩散效应影响动力学

4.1.1.1 生物膜内扩散传质对其影响

由于生物膜厚度的增加速率要比基质消耗速率慢得多，因此在一较短周期内，该系统可以假设为拟稳态，而且假设生物膜内的细胞具有相同的生理状态。这样，在表述生物膜内的物料平衡时，其动力学参数可以取其平均值。

在生物膜内，限制性基质 S 的浓度分布如图 4-2 所示。对基质 S ，做生物膜内的物料平衡式，在稳态下得到为：

$$D_e \frac{d^2 C_s}{dy^2} = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{\mu_{\max} C_s}{K_s + C_s} C_x \quad (4-1)$$

式中 D_e — S 的有效扩散系数；

$Y_{X/S}$ —对基质 S 的细胞得率。

$$\begin{aligned} \text{边界条件: } y=0 & \quad C_s = C_{si} \\ y=L & \quad dc_s/dy=0 \end{aligned}$$

L 为生物膜厚度。

如果液相处于激烈湍动状态，即外传质的影响可以忽略（从后文的分析可以看出这是不可能的），则生物膜表面的液膜阻力就可忽略掉，此时 $C_{si} = C_{s0}$ 。 C_{s0} 为液相主体 S 的浓度。

若定义一基质 S 的最大消耗速率为 $r_{\max}$ ，

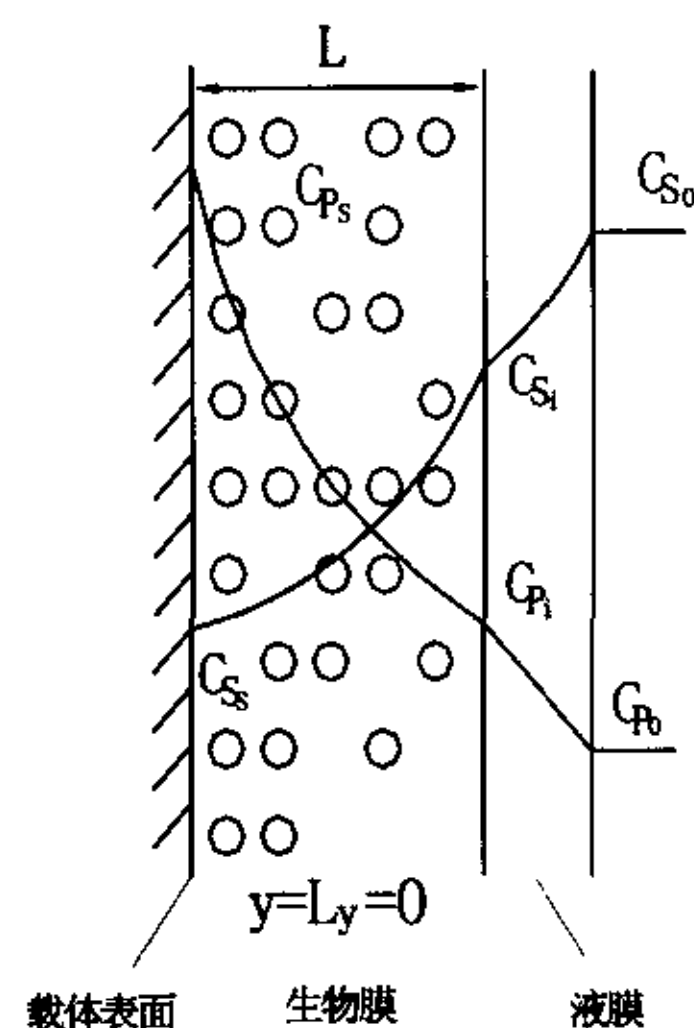


图 4-2 生物膜浓度分布示意图

令 $r_{\max} = \frac{\mu_{\max} C_X}{Y_{X/S}}$, 则式 (4-1) 可重写为:

$$D_e \frac{d^2 C_S}{dy^2} = \frac{r_{\max} C_S}{K_S + C_S} \quad (4-2)$$

若表示为无因次形式, 令

$$\bar{C}_S = \frac{C_S}{C_{S0}}, \quad \bar{y} = \frac{y}{L}, \quad \beta = \frac{C_{S0}}{K_S}$$

$$\text{和 } \phi = L \sqrt{\frac{\mu_{\max} C_X}{Y_{X/S} D_e K_S}} = L \sqrt{\frac{r_{\max}}{D_e K_S}} \quad (4-3)$$

$$\text{则有 } \frac{d^2 \bar{C}_S}{d\bar{y}^2} = \frac{\phi^2 \bar{C}_S}{1 + \beta \bar{C}_S} \quad (4-4)$$

方程 (4-4) 只有数值解, 而对零级和一级反应才有解析解。

在不存在扩散限制时, 基质通过生物膜最大消耗速率应为

$$N_S A_S = -A_S D_e \frac{dC_S}{dy} \Big|_{y=L} = \frac{r_{\max} + C_{S0}}{K_S + C_{S0}} (L A_S) \quad (4-5)$$

式中 A_S —可为基质流过的生物膜表面积, cm^2 ;

N_S —基质流量, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$

L —生物膜厚度, cm 。

若存在扩散限制时, 基质消耗速率可表示为:

$$N_S A_S = -A_S D_e \frac{dC_S}{dy} \Big|_{y=L} = \eta \left[\frac{r_{\max} C_{S0}}{K_S + C_{S0}} \right] L A_S \quad (4-6)$$

η 为有效因。当不存在内扩散限制时, $\eta=1$, 存在内扩散限制时, $\eta < 1$, η 是 ϕ 和 β 的函数。图 4-3 表示了在不同 ϕ 值时 $\eta-\beta$ 的关系曲线。当 $\phi < 1$ 时, 可以认为内扩散消除, 由于生物膜在慢慢地生长, 则 ϕ 值将逐渐地在增大; 如果由于剪切力的存在使生物一部

分死掉, 则 ϕ 急剧下降。

η 可用下式计算:

对 $w \leq 1$

$$\eta = 1 - \frac{\tanh \phi}{\phi} \left(\frac{w}{\tanh w} - 1 \right) \quad \eta \quad (4-6)$$

对 $w > 1$

$$\eta = \frac{1}{w} - \frac{\tanh \phi}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - 1 \right) \quad (4-7)$$

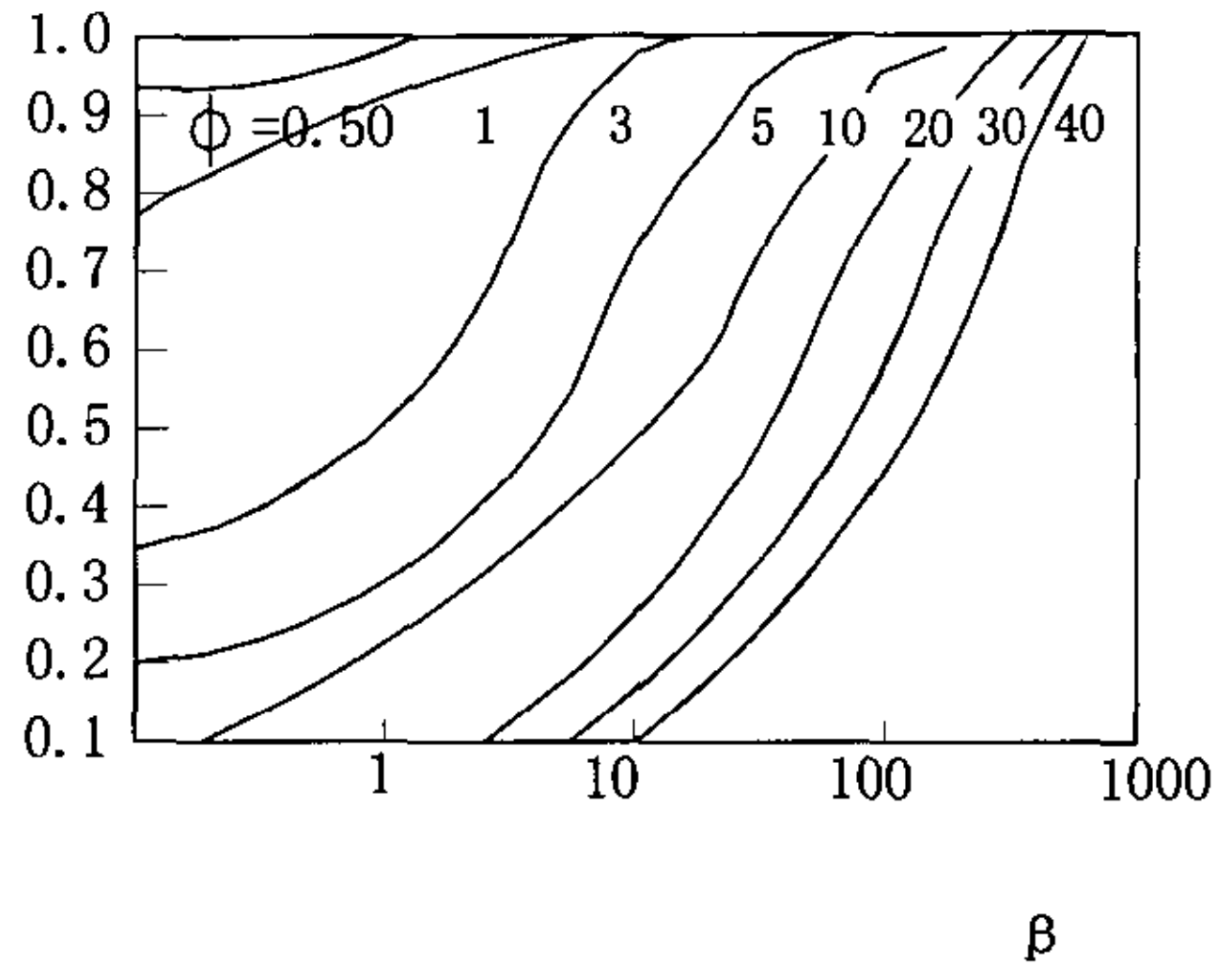


图 4-3 生物膜的 $\eta - \beta - \phi$ 关系曲线

4.1.1.2 颗粒污泥内扩散传质对其影响

对于生成絮凝物的细胞反应, 常将絮凝物当做球形颗粒处理。对于在惰性球形载体上形成生物膜的反应, 也一并在这里讨论。上述两种情况如图 4-4 中所示。

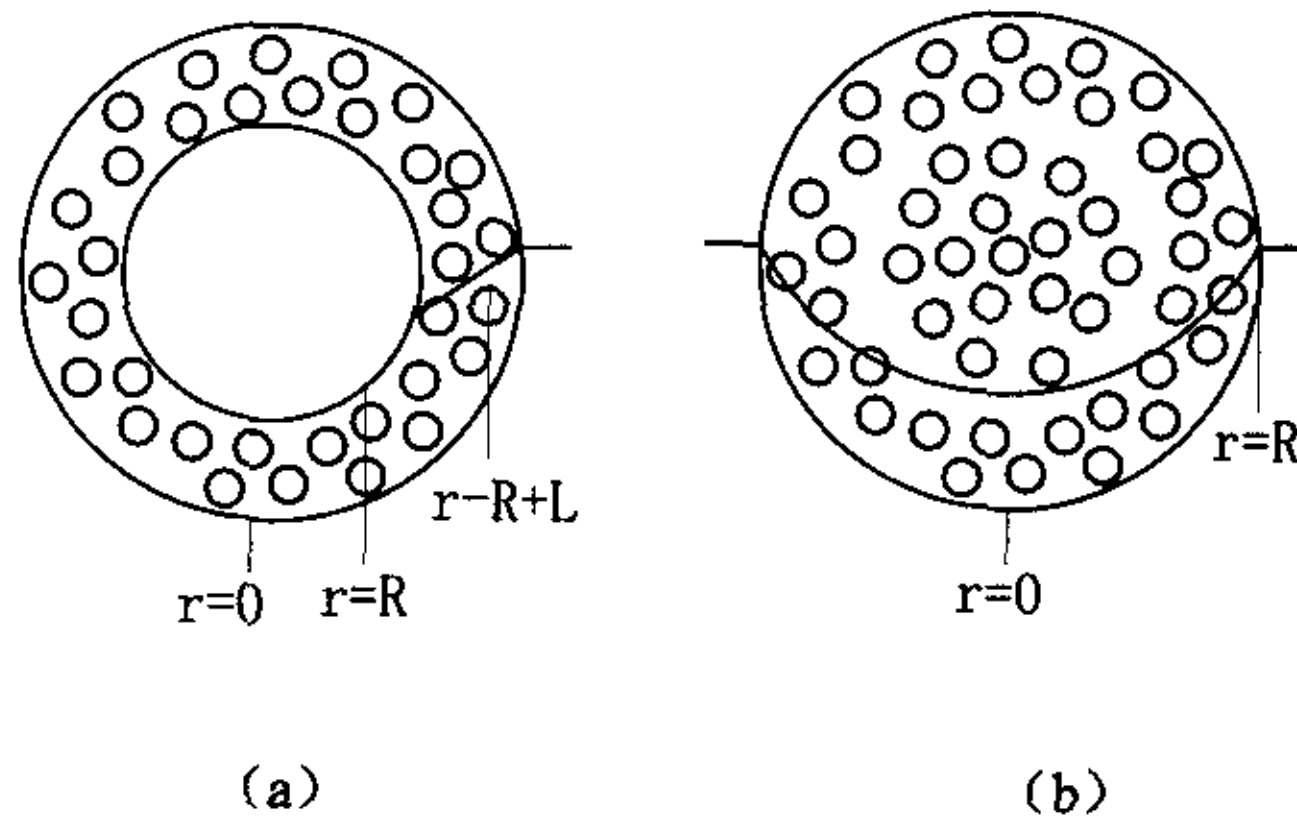


图 4-4 絮凝物内基质浓度分布

(a) 球形载体表面上成膜 (b) 球形絮凝物

对上述情况可以用相同方程来确定基质浓度分布和其消耗速率。

在絮凝物内基质的衡算方程为:

$$\frac{d^2 \bar{C}_S}{d\bar{F}^2} + \frac{d\bar{C}_S}{d\bar{F}} = \frac{\phi^2 \bar{C}_S}{1 + \beta \bar{C}_S} \quad (4-8)$$

$$\text{式中 } \bar{C}_S = \frac{C_S}{C_{S0}}, \quad \bar{r} = \frac{r}{R}, \quad \beta = \frac{C_{S0}}{K_S}$$

$$\phi = R \sqrt{\frac{\mu_{\max} C_X}{Y_{X/S} D_e K_S}} = R \sqrt{\frac{r_{\max}}{D_e K_S}} \quad (4-9)$$

边界条件 $\bar{r} = 1$ 时, $\bar{C}_S = 1$

$$\bar{r} = 0 \text{ 时, } \frac{d\bar{C}_S}{d\bar{r}} = 0$$

对单一絮凝物颗粒, 基质消耗速率可表示为:

$$N_S A_P = -A_P D_e \frac{dC_S}{dr} \Big|_{r=R} = \eta \left[\frac{r_{\max} C_{S0}}{K_S + C_{S0}} \right] V_P \quad (4-10)$$

式中 A_P 、 V_P —分别为球形絮凝物的表面积和体积

有效因子 η 是 β 和 ϕ 的函数。 η 随 β 和 ϕ 的变化规律与图 4-3 所表示的相类似。只不过在 $1 \leq \phi \leq 10$ 的中间范围内球形 η 值稍低于膜状的值。

方程 (4-8) 只有对一级和零级反应有解析解。在基质浓度稍低时, 反应速率可近似表示为一级:

$$r_s = \frac{\mu_{\max} C_S}{Y_{X/S} K_S} C_X = \frac{r_{\max}}{K_S} C_S \quad (4-11)$$

则其有效因子可表示为:

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{3\phi} \right] \quad (4-12)$$

$$\phi = \frac{V_P}{A_P} \sqrt{\frac{r_{\max}}{K_S D_e}} \quad (4-13)$$

4.1.2 外扩散效应影响动力学

为了集中研究外扩散限制效应,我们选择一固定化厌氧生物膜或颗粒污泥做研究模型。此时,固定化细胞和液相反应物系相接触时,该反应过程包括三步:①底物从液相主体扩散到固定化细胞表面。②底物进入固定化细胞并且发生代谢作用。③代谢产物从固定化细胞表面扩散进入液相主体。其中②还包括基质和代谢产物在固定化细胞内的扩散,那属于内传质的研究范畴,前面我们已经在动力学上进行了研究。可以看出①和③为单纯的传质过程^[40]。

假定对一固定化细胞聚体,对基质反应速率应符合:

$$R_{Si} = \frac{r_{\max} C_{Si}}{K_m + C_{Si}} \quad (4-14)$$

式中 R_{Si} —底物在固定化细胞中的消耗速率, mol/(L·s);

C_{Si} —底物在固定化细胞外表面的浓度, mol/L。

底物由液相主体扩散到固定化细胞表面液膜的速率应表示为

$$R_{sd} = k_L a (C_{S0} - C_{Si}) \quad (4-15)$$

式中 R_{sd} —底物由液相主体扩散到固定化细胞表面的速率, mol/(L·s);

k_L —液膜传质系数, m/s;

a —单位体积的物系中所具有的表面积, m⁻¹;

$k_L a$ —体积传质系数, s⁻¹;

C_{S0} —底物在液相主体中的浓度, mol/L。

定态条件下,应存在 $R_{Si} = R_{sd}$, 即

$$k_L a (C_{S0} - C_{Si}) = \frac{r_{\max} C_{Si}}{K_m + C_{Si}} \quad (4-16)$$

该式表示了在定态条件下,外扩散传质速率等于在固定化细胞外表面上底物的反应速率。

当外扩散传质速率很快,而固定化细胞外表面反应速率相对较慢,并成为

该反应过程速率的控制步骤时，则固定化细胞的外表面上底物浓度应为液相主体溶液的浓度，即为 C_{S0} 。此时的反应速率应为

$$R_{Si} = \frac{r_{\max} C_{S0}}{K_m + C_{S0}} = r_{S0} \quad (4-17)$$

与式 (4-14) 相比较，存在有 $C_{S0}=C_{Si}$ 。因此式 (4-17) 为一没有外扩散传质速率影响的本征反应速率，或称为在此条件下可能达到的最大反应速率，用 r_{S0} 表示。

当外扩散传质速率很慢，而固定化细胞利用基质的速率很快，此时外扩散速率成为反应的控制步骤。固定化细胞外表面底物浓度趋于零。故

$$R_{Si} = k_L a C_{S0} = r_d \quad (4-18)$$

式 (4-18) 为在此条件下可能的最大传质速率，用 r_d 表示。从式 (4-17) 和 (4-18) 可以看出， r_{S0} 与 C_{S0} 、 r_d 与 C_{S0} 的关系分别为非线性和线性的关系，如图 4-5 所示。从图 4-5 可以看出：

当 C_{S0} 值较低时， $r_{S0} > r_d$ ，为外扩散限制，此时有

$$R_{Si} = r_d \quad (4-19)$$

当 C_{S0} 值较高时， $r_{S0} < r_d$ ，为动力学控制，此时有

$$R_{Si} = r_{S0} \quad (4-20)$$

当 C_{S0} 处于中间范围，称为过渡区，反应速率与扩散速率相差不大。

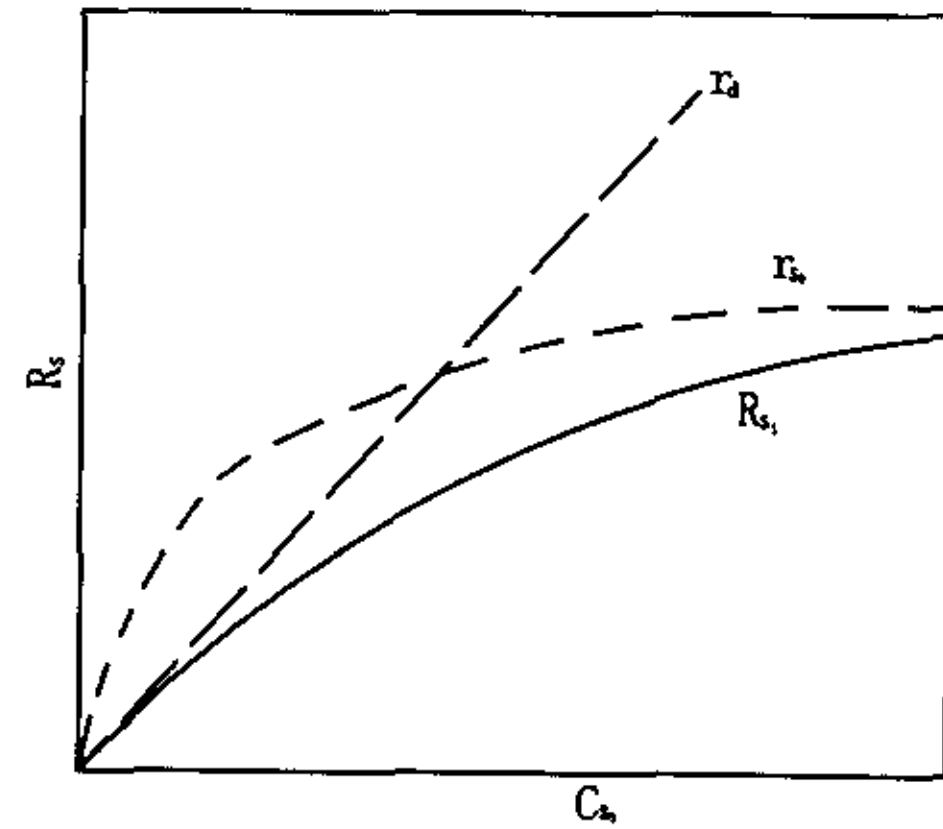


图 4-5 有效速率 R_{Si} 、反应最大速率 r_{S0} 及扩散最大速率 r_d 与主体浓度 C_{S0} 之间的关系

4.2 厌氧过程中的传质加强

上面我们从动力学的角度分析了扩散传质对固定化生物的影响。从这些分析中我们可以看出传质对生物系统具有重要的意义，但它们却没有给我们提供解决传质限制的方法，在这里我们提出惯性效应的理论，并在这个理论的基础上，提供增强宏观和亚微观传质效果的可行方法。

4.2.1 扩散混合与亚微观传质

在对混合过程的研究中我们发现，主流对流扩散和涡流扩散只能进行“宏观混合”，通过涡流扩散可以把不均匀程度迅速降低到涡旋本身大小，这个宏观扩散过程对于均相物系与非均相物系的混合是同样适用的一个过程。二者的差别在于下面的层流扩散过程。由于最小的涡旋也比分子及物料颗粒的尺寸大得多，因而要在此液体微团之内及其相互之间达到进一步的均匀，还需进行进一步的扩散传质。均相物系在宏观混合基础上，可以通过分子扩散达到微观混合；而非均相物系中的物料颗粒主要是通过湍流涡旋微结构的动力作用进行亚微观扩散而达到亚微观混合的均匀程度。对于胶体分散系由于布朗运动造成的 Fick 扩散，其扩散速率很低，并随微粒粒径的增加变得越来越低。而实际工程中的混合过程，往往要求在几秒到几十秒的时间内迅速混合均匀。因此，布朗运动造成的 Fick 扩散在混合过程中所起的作用较为次要，一般在物料粒径较大的情况下可以忽略。

传统理论认为：对于互不相溶的物料和液固系统间的混合，不存在分子扩散过程，只能达到宏观的均匀，不可能实现微观的均匀程度。事实上，对于胶体尺度（ $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ）物料颗粒的分散，由于存在布朗运动造成的 Fick 扩散，在由涡流扩散形成的具有一定分隔尺度的液体“微团”之间，仍会存在使分隔强度趋于降低的微细部扩散，并同时存在使“微团”内部浓度趋于均匀的细部扩散。而对于大于胶体尺度的粗分散系（ $>1\mu\text{m}$ ）物料，在湍流情形下，由于流体微结构的动力作用，在存在类似的使分隔强度进一步降低而使浓度在微细部进

一步趋于均匀的扩散。由于物料和分散体系的性质，上述微细部扩散不可能达到分子级的微观混合，仍属于传统意义上的宏观混合。但此微细部扩散规律又不同于传统上宏观混合的主体对流扩散与涡流扩散的混合机制，究其实质应属于层流扩散，传质阻力很大（一般可与湍流扩散系数差几个数量级），因此这种微细部的物质扩散往往成为混合传质的关键环节。而传统上，把混合扩散过程简单划分为宏观扩散与微观扩散的概念无法客观反映这种微细部的传质特点和规律，因此我们基于相当于湍流微结构即亚微观的研究尺度，去研究这种微细部的传质规律和特点时，有必要提出可以更真实反映和描述这种规律和特点的“亚微观扩散”的概念。

4.2.2 亚微观传质的惯性效应理论

在研究非单质介质的多相物系反应中，如果仅从宏观上研究，使用时平均的方法，只能反映紊流在宏观上所显示的时平均速度、时平均压强与时平均浓度，而在紊流的反应过程中微颗粒的运动、接触、碰撞与紊流中的微涡旋密切相关，采用时平均方法去研究，就会完全遮盖了微涡旋所引起的物相接触和碰撞；如果从微观领域研究，微观的分子尺度远小于紊流的微结构，其分子运动完全不受紊流微观结构的影响，只与热力学能数有关。所以，从宏观上和微观上研究都不能很好地反映胶体这一量级颗粒（量级在 $1\mu\text{m}\sim 10^{-2}\text{cm}$ ，下文称微粒）的行为，只有从湍流的微结构着手，才能很好地反映多相物系反应中颗粒的行为，这一研究范围，我们称之为亚微观尺度，在这一尺度上，扩散方程不再适用，离心分离等惯性作用是主要的，我们称之为惯性效应。

紊流中存在着大大小小的涡旋，其大小和轴向是随机的，其相对运动速度也是随机变化的，它不断地产生、发展、衰减与消失。大尺度涡旋（小波数涡旋）破坏后形成较小尺度的涡旋（波数较大的涡旋），较小尺度形成更小的。由

于这些涡旋在紊流内做随机运动，不断地平移和转动，使得紊流各点速度随时间不断地变化，形成流速的脉动，也即紊流是由连续不断的涡旋运动造成的。

当水流作涡旋运动时，在微涡旋内，微粒在离心惯性作用下作径向运动，这样在径向产生了液相与微粒的相对运动，液相在径向中对微粒运动产生阻力。距涡旋旋转中心半径为 R ，半径为 r_0 ，密度为 ρ_s 的球形颗粒在旋转水流中所受离心力为：

$$F_s = \rho_s \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^2 \cdot \frac{v_\theta^2}{R} \quad (4-21)$$

式中： v_θ 为计算点的切向速度。

颗粒还受到周围流体压力的作用，因压力与离心惯性力相平衡，与上述微粒具有相同位置、相同形状、相同大小的水体所受离心惯性力为：

$$F_w = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^2 \cdot \frac{v_\theta^2}{R} \quad (4-22)$$

因涡旋中压力与离心力方向相反，故上述球形颗粒所受离心惯性力为：

$$F = F_s - F_w = (\rho_s - \rho) \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^2 \cdot \frac{v_\theta^2}{R} \quad (4-23)$$

单位质量球形微粒所受离心惯性力（即离心加速度 a ）为：

$$f = a = \frac{\rho_s - \rho}{\rho_s} \cdot \frac{v_\theta^2}{R} \quad (4-24)$$

微粒在径向运动时所受阻力，可按球形体绕流阻力来计算：

$$F_d = C_d \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot \frac{\rho v_r^2}{2} \quad (4-25)$$

式中： C_d —绕流阻力系数；

v_r —微粒径向运动速度

单位质量球形微粒在径向所受阻力为

$$f_d = \frac{F_d}{\frac{4}{3}\pi r_0^2 \rho_s} = \frac{3C_d \rho v_r^2}{8\rho_s r_0} \quad (4-26)$$

由式(4-24)可知,单位质量微粒所受的离心力仅与微粒的密度、所处的位置和运动状态有关,而与微粒的半径无关。由式(4-26)知单位质量球形颗粒的径向阻力随颗粒直径的增加而减少,即颗粒越大单位质量所受水力阻力越小,上面讨论虽然是针对球形颗粒进行的,但对非球形颗粒同样适用。由于不同尺寸颗粒所受水力阻力不同,所以不同尺度颗粒之间就产生了速度差,这一速度差为相邻不同尺度微粒的接触碰撞提供了条件。

微粒在离心惯性作用下作径向运动时,对于密度大于水的颗粒和密度小于水的颗粒,其所受离心惯性力的作用是完全相反的,因此在惯性力作用下产生的运动方向也是完全相反;对于密度相同或相近的颗粒,则大颗粒运动得快,小颗粒运动得慢。这种颗粒相对于液体的运动为物相的充分接触提供了条件,颗粒间的速度差为颗粒接触碰撞提供了条件,不同涡旋中的微粒随涡旋的衰变和随机运动,发生交叉碰撞,更增大了微粒的接触碰撞几率。

紊流中,在惯性作用下,大尺度涡旋分裂成大尺度涡旋,它们紊动能量也由大尺度涡旋逐级地传给小尺度涡旋。用 λ 表示涡旋尺度的特征值,用 ε 表示单位水体的能耗,用 ρ 表示液体的密度。涡旋雷诺数可按下式计算 $R_{ew} = \frac{v\lambda}{\gamma}$,式中 $\gamma = \frac{\mu}{\rho}$ 为水的运动粘滞系数。涡旋雷诺数表示涡旋中惯性力与粘性力之比,当两者相等时的涡旋尺度特征值 λ_0 满足如下关系 $R_{ew} = \frac{v\lambda_0}{\gamma} = 1$,从理论上可以推出

$\lambda_0 = \left(\frac{\varepsilon_0^3}{\gamma}\right)^{\frac{1}{3}}$, 式中 $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon}{\rho}$ 为单位质量水体的能耗。当涡旋尺度的特征值 $\lambda \geq \lambda_0$

时, 涡旋中的惯性力是主要的, 粘性力是可能略去, 此时涡旋中的速度 v_λ 主要由 λ 、 ε 、 ρ 三个因素有关, 用这三个因素可以组成一个速度因子 (具有速度因次) $\left(\frac{\varepsilon\lambda}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$, 可以认为 v_λ 的量级由这一速度因子决定, 表示为:

$$v_\lambda \sim \left(\frac{\varepsilon\lambda}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

而当 $\lambda \leq \lambda_0$ 时, 涡旋中粘性力起主要作用, 此时应用 $\gamma = \frac{\mu}{\rho}$ 与 λ 形成速度因子, 故

$$v_\lambda \sim (r/\lambda)$$

当 $\lambda \leq \lambda_0$ 时, 涡旋的特征周期 T_λ 只与 λ 、 ε 、 ρ 有关, 其量级可用三者形成的时间因子 $\left(\frac{\lambda^2\rho}{2}\right)^{\frac{1}{3}}$ 来决定, 即:

$$T_\lambda \sim \left(\frac{\lambda^2\rho}{2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

而涡旋的速度

$$v_\lambda \sim \frac{d\lambda}{dT} \sim \frac{\lambda}{T_\lambda}$$

涡旋的加速度

$$a_\lambda \sim \frac{dv_\lambda}{dT} \sim \frac{v_\lambda}{T_\lambda} \sim \frac{\varepsilon_0^{\frac{2}{3}}}{\lambda^{\frac{1}{3}}}$$

可见涡旋的加速度 (单位质量惯性力) 随涡旋尺度减少而增加, 即涡旋尺度

越小，其惯性力越强。

当涡旋尺度达到 λ_0 时，其加速度最大，惯性效应最强。

4.2.3 亚微观传质与惯性效应理论在厌氧反应器中的应用

厌氧生化反应器内，沼气、水（液）、泥（固）形成湍动多相流，液-固相之间进行着复杂的质量传递。由于活性微生物细胞体内的酶触反应迅速，一般认为厌氧生化反应器内外传质为传质控制过程，传质阻力主要集中在液-固相界面附近存在的滞流液膜上^[41]。由于物理化学作用，在液-固两相之间存在相对比较清楚的界面，其不同是前者为流动界面，后者是固定界面。但并不存在与液相主体可以清楚地截然分开的滞流液膜。在污水厌氧生化处理中，所谓滞流液膜一般被定义为靠近相界面的底物浓度的迅速改变区，其厚度被定义为液膜厚度 δ 。可以看到，这个定义基本类同传质（浓度）边界层。按照边界层理论，固定界面附近液层在湍动下可分为粘性底层、过渡层与湍流核心层。传质速率的控制因素主要是以 Fick 扩散为主的粘性底层扩散；其次是 Fick 扩散与涡流扩散共同作用的过渡层扩散；而湍流核心层中由于涡流扩散强烈，一般不会成为传质速率的限制因素。我们常用的膜模型，是将总传质阻力折算成当量膜厚为 δ_e 的虚拟层膜分子扩散阻力的一种简化计算方法也称为假想膜理论。因此，所谓通过湍流剪切使滞流液膜厚度变薄，就是利用涡旋湍动作用降低粘性底层、过渡层的扩散阻力，亦既减少了假想膜模型的当量膜厚^[42]。当然，这种作用同时也能起到压缩粘性底层、过渡层物理厚度的作用，同样可减少传质阻力。发展了的浅渗理论与表面新理论的传质模型，正是考虑了界面附近的这种涡旋湍动作用，因而从理论上更符合真实情况。近年来，随着湍流理论特别是对界面附近湍流结构认识的深入，提出了涡旋模型及边界层模型等对传递过程的解释更为清楚，但定量处理还有不少困难。

在粘性底层和过渡层中，由于粘性抑制作用，湍流运动逐渐衰减，同时导致湍流扩散作用也随之减弱，到界面的极临近部位，可以认为湍流扩散作用为零。一些学者的研究显示，粘性底层中也并非完全层流状态，而只是湍流运动衰减到较微弱的程度；只是在粘性底层的最里面，分子扩散的机理才超过湍流扩散，此区域称为扩散内层。粘性底层中除扩散内层的其余部分，湍流脉动虽小，所传递的物质还是远大于分子扩散。污水的厌氧生物处理中，液相内沼气泡、溶解性底物等分子尺度组分外，还存在大量胶体尺度的底物组分。后者由布朗运动造成的 Fick 扩散比前者的分子扩散速率还要低得多。

由上述分析可知，滞留液膜，特别是其粘性底层中，由于湍流扩散与 Fick 扩散作用均很弱，因而成为物质传递的瓶颈限制因素。我们可以认为滞留液膜中在扩散内层以外的区域属于亚微观传质范畴。在上流式厌氧工艺中，对处理效率起决定作用的就是亚微观传质的速率。当厌氧污泥菌胶团和生物膜吸附了界面附近的有机底质后，其极临近部位（滞留液膜内）的有机底质向菌胶团和生物膜表面的扩散正是属于亚微观尺度的扩散，其扩散阻力很大，扩散速度比宏观扩散小几个数量级，这一扩散进行得非常缓慢，其速率远小于固定化细胞在生物酶作用下的生化反应速率。故此，这一亚微观传质速率就成了决定厌氧处理效率的决定性因素之一。

物相接触是多相催化反应的前提条件，只有物相充分接触了，生化反应才能有效进行。对颗粒凝并机理的研究认为，湍流流动中惯性效应是物相接触的主要动力学致因，特别在亚微观尺度（微细部）的传质中更有其不可替代的作用。从全局来看，各分散相在液相主体湍流脉动中相对于液相迁移而扩散接触的过程，完全可以通过增加微涡旋数量与强度，充分利用其离心惯性效应的作用而得到强化。

混凝动力学的研究表明，弗罗德数 $Fr=V^2/gL$ 是反映湍流剪切作用的相似准则数， Fr 越大则剪切作用越强。从式中可见，在同样流速下，流动空间越小剪切作用越强。因此，让很少的沼气流通过一些小的竖向流动空间就可以造

成强剪切，实现水中的胶体基质和颗粒污泥的平均分散状态，并为实现高传质的工况提供必要条件。在这种条件下，一方面利用气流的上升作用大幅度增强了水流的湍动能，另一方面利用湍动水流的剪切作用增强了颗粒污泥和生物膜的生物活性。

另外，由于在厌氧工艺的正常运行中会产生大量的沼气泡，在水流中形成高比例高强度的微涡旋，形成强烈湍动的流态。利用湍动水流的惯性效应，特别是微涡旋的离心惯性效应可加速颗粒污泥相对于水中基质的迁移，大幅度增加基质向颗粒污泥转移的速率。

4.3 本章小结

本章从动力学角度分析了水体中的有机底质和生物膜、颗粒污泥之间发生物质传递的影响因素，提出了内扩散和外扩散传质的概念，指出外扩散是影响物质传递的主要因素。在动力学分析的基础上，发展了水力学上关于传质的基础知识，提出了亚微观传质和惯性效应的理论，指出这些理论是阐明外扩散限制的主要理论基础，并且把这种理论用来指导厌氧反应器的设计改进。

第5章 厌氧系统的快速启动试验研究

5.1 影响厌氧工艺启动时间的因素

对于一个新建的厌氧反应器（尤指 UASB 类反应器）来说，启动过程主要是用未经驯化的絮状污泥对其接种，并经过一定时间的启动调试运行，使反应器达到设计负荷并实现有机物的去除效果，通常这一过程会伴随着污泥颗粒化的实现，因此也称为污泥的颗粒化。由于厌氧微生物，特别是甲烷菌增殖很慢，厌氧反应器的启动需要很长时间。但是一旦启动完成，在停止运行后的再次启动可以迅速完成。下面这些因素将影响到系统的启动周期和颗粒污泥的形成：

5.1.1 接种污泥的类型和污泥量对启动的影响

大量的试验表明，厌氧消化污泥、河底淤泥、牲畜粪便、化粪池污泥及好氧活性污泥等均可以作为种泥而培养颗粒污泥。但是在这些接种污泥中，厌氧消化污泥的性质较好，对于系统的启动也较为方便，可以节省大量的启动时间。生产性装置中采用好氧污泥接种培养出颗粒污泥的报道很少，这是因为好氧污泥中缺乏大量的厌氧细菌，在连续进料之前应进行较长时间的驯化，以实现污泥中的微生物以好氧菌群占优势到厌氧菌群占优势的转化。另外从颗粒化进程来看，好氧污泥远没有厌氧消化污泥生长迅速。

当采用不是颗粒污泥的接种污泥时，为了培养颗粒污泥或沉降性能好的活性污泥，都存在着一个将絮状污泥和分散的细小污泥从反应器内“洗出”的过程，这是上流式厌氧反应器实现颗粒化的先决条件之一。这一过程是一个微生物逐步筛选和进化的过程，控制的关键因素是反应器内的水力停留时间或上升流速。经验表明，合适的升流速度的范围在 0.4~1.0m/h 之间，如果有必要可以采取出水回流的方式以适当提高反应器内的升流速度。一般来说，在颗粒污泥培养期内随出水而被冲出反应器的污泥是没有必要再将其回流到反应器中去

的。

另外,接种污泥量对启动也有显著的影响。Lettinga 等人^[43]推荐的接种污泥量在 $10\sim 20\text{kgVSS/m}^3$, 接种污泥量低, 开始运行过高的污泥负荷会导致厌氧消化菌种比例的不平衡, 也会对污泥颗粒化产生不利影响。

5.1.2 惰性颗粒对启动中颗粒污泥形成的影响

观察颗粒污泥形成的微观过程中, 惰性颗粒作为菌体附着的核, 对颗粒化起着积极的作用。周律等人的研究表明投加粉末活性炭可以加速颗粒化的进程^[44], 韩洪军的研究表明, 在反应初期投加颗粒活性炭可以为将有机物和微生物富集在其周围, 延长微生物与有机物的接触时间, 为微生物代谢活动创造良好条件^[39]。

5.1.3 有机负荷对启动的影响

在 UASB 启动初期, 不能够追求反应器的处理效率、产气率的改进和出水的质量等。因为初期的目标是使反应器逐渐进入“工作”状态, 从微生物生物学角度看, 它实质上是使菌种由休眠状态逐渐恢复、即活化的过程, 在这一过程中, 理所当然有一个停滞期存在。当菌种从休眠中恢复到营养细胞的状态后, 它们还要经历对废水性质的适应。在整个颗粒化过程中, 选择、驯化、增殖过程都在进行, 这一阶段不可能有较大的水力负荷。

启动的最初负荷可以从 $0.5\sim 1.0\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 开始, 当可生物降解的 COD 去除率达到 80% 后再逐步增大负荷, 或最早的负荷根据污泥负荷计算, 即取 $0.05\sim 0.1\text{kgCOD}/(\text{kgVSS}\cdot\text{d})$ 的污泥负荷。当然针对一些较难处理的工业废水, 启动阶段的有机负荷可以适当降低。

Lettinga 等人^[45]推荐了以出水 VFA 浓度来确定负荷增加的模式, 即以某低负荷来启动厌氧反应器, 在启动中检测出水的 VFA, 当出水的 VFA 始终保持在

3mmol/L 以下后，在采取增加负荷的措施。

5.1.4 碱度对污泥颗粒化的影响

污水中的碱度对启动和污泥的颗粒化具有重要的影响。如果原水的碱度较低，在启动中容易造成系统的酸化，酸化菌大量繁殖而甲烷菌受环境的抑制增殖缓慢甚至死亡，那么颗粒污泥就会逐渐蓬松解体，造成启动的失败。因此在启动初期采用一定的方式来增加碱度，如在原水中投加 Na_2CO_3 和出水回流的方式可以克服原水碱度不足的缺陷。

5.1.5 氮、磷和微量元素的影响

补充微量金属离子特别是补充铁、镍、钴和锰离子能促进 UASB 反应器比活性的明显增加。Guiot 等在与对照组的实验结果比较中发现水中投加微量金属会使 UASB 生物比活性增加，并保持在高的比活性水平，这样可以明显加速系统的启动。根据研究发现，N 元素不足不能开始颗粒化。一般厌氧生物处理对营养的需要 COD: N: P 为 (100~500): 5: 1，但是在启动的初期，源水中的 N、P 的量应该适当提高，这样可以刺激厌氧微生物的增殖。

5.2 厌氧试验中的启动控制

5.2.1 启动历程

在亚麻废水处理厌氧试验中，在没有厌氧污泥菌种的情况下，我们接种好氧污泥，污泥来源于屠宰废水生化好氧池，污泥为土黄色，接种的污泥量为 $18.0\text{kgVSS}/\text{m}^3$ 。由前面的论述，这种污泥中厌氧菌种量较少，对启动不利。为了减少接种污泥的不利条件，我们利用生物固定化和生物絮凝的原理，在启动初期一次性投加粉末活性炭 $5000\text{mg}/\text{L}$ ，并在启动过程持续投加聚丙烯酰胺 $1\text{mg}/\text{l}$ ，来为厌氧菌种提供凝结核，加速污泥絮体的形成。

总的来说, 整个启动过程历时不短, 这是由亚麻废水的特性和现场的温度条件变化不均所造成的, 另外和试验人员的经验也有很大的关系。但是我们也应该看到, 整个启动过程还是比较顺利, 厌氧生物的增殖速度比较快, 对亚麻废水的适应性较高, 在启动结束时, COD 的去除率达到了 50%, 负荷也达到 1.78 kgCOD 去除/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 。

5.2.2 氧化还原电位控制

氧化还原电位简称为 Eh, 其单位为伏 (V) 或毫伏 (mv)。各种微生物要求的 Eh 是不同的。一般好氧微生物要求 Eh 为 +300~+400mv, Eh 在 +100mv 以上好氧微生物可以生长。兼氧微生物 Eh 在 +100mv 以上时进行有氧呼吸, Eh 在 +100mv 以下时进行无氧呼吸。专性厌氧细菌要求 Eh 为 -200~-250mv, 专性厌氧的产甲烷菌要求 Eh 更低, 为 -300~-600mv。

在厌氧发酵全过程中, 尽管产酸发酵阶段可以在兼性条件下完成, 此时 Eh 在 +100mv~-100mv, 但是, 产酸相过低的 Eh, 对原水中有机物的酸化是不利的, 在乙醇型发酵过程, 产酸相的 Eh 为 -200~-500mv, Eh 较低时, 产酸相发酵末端产物总量处在较低水平。产酸相乙醇型发酵的最适宜 Eh 为 -250~-450mv。

正常运行期间, 产甲烷相的 Eh 为 -400~-500mv, 这一 Eh 应为产甲烷相的最适 Eh。

氧化还原电位受氧分压影响, 氧分压高, Eh 高, 氧分压低, Eh 低。氧化还原电位还受 PH 值的影响, PH 值低时, Eh 高, PH 高时, Eh 低。根据试验结果分析, 在两相厌氧处理系统运行期间, 应尽量避免反应器密封不严或由进水将氧带入两相厌氧反应器, 以免对系统造成无谓的影响或冲击。

在系统运行期间, 如果有必要, 我们加入一些还原剂使反应器中的 Eh 维持在较低水平。

5.3 本章小结

本章就厌氧系统启动中和污泥的颗粒化过程一些主要的影响因素进行了阐述，并结合亚麻生产废水厌氧试验的启动历程，说明了在启动中需要控制、监测的项目，并就实际试验的效果说明厌氧工艺对亚麻废水的处理是可行的，厌氧系统也能够在没有厌氧污泥接种的情况下在很短的时间内成功启动。

第6章 亚麻生产废水两相厌氧处理的试验研究

6.1 温度对厌氧生化反应速率的影响

6.1.1 常温和低温条件下厌氧工艺研究现状

各种微生物都在一定的温度范围内生长, 厌氧微生物也同样有一定的适应温度。通过大量的试验和工程实践, 人们发现温度是影响厌氧工艺运行的主要因素之一, 温度不仅对微生物的生存及筛选竞争有显著的影响, 而且对生化反应速度的影响也极为明显。温度的过度波动对厌氧系统的稳定性是不利的。厌氧工艺存在最适温度范围, 通常的厌氧工艺都运行在中温 ($35\pm 2^{\circ}\text{C}$) 和高温 ($55\pm 2^{\circ}\text{C}$) 条件下。然而, 恒温条件必将带来厌氧工艺附属温控装置的费用增加和能源的浪费, 因而探寻厌氧工艺在常温下的运行状况就变得必要。许多学者在这方面都做出了研究。

荷兰 Lettinga 等人于 1981 年用小型 UASB 处理城市污水, 试验进行了一年。在 $12\text{--}20^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 进水 COD 500mg/l , HRT $8\text{--}24\text{h}$, 去除 COD 达 70%, 在后续的一系列试验中, Lettinga 等认为温度对接种颗粒污泥的 UASB 法处理城市污水的影响不大, 在温度 $8\text{--}20^{\circ}\text{C}$, HRT $8\text{--}24\text{h}$ 条件下, COD 的去除率可达 65–90%。

Grin 等在 1982 年使用 UASB 进行另外直接启动 (预先不加人工接种污泥) 试验, 在温度为 $19\text{--}23^{\circ}\text{C}$, HRT $24\text{--}40\text{h}$ 的条件下, 经过 3–4 个月的连续进水运行, COD 去除率可达 60%, 继续运行到 5–6 个月, 其 COD 去除率逐渐提高到 75%。试验表明, 在温度 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 时, UASB 在不接种污泥的情况下直接引进城市污水启动是完全可能的。

周国定、李彦春等^[14]在温度 $9\text{--}27^{\circ}\text{C}$ 条件下用 UASB-Fe 反应器处理 COD 在 $183.5\text{--}573.1\text{mg/l}$ 的城市废水, 在厌氧 HRT 3h 、好氧 HRT 2h 的情况下, COD 去除率可稳定在 70% 以上。在冬季温度较低, 进水 COD 浓度较高的情况下, 厌氧单元

HRT3h, COD 的去除率在厌氧段的去除率可达到 42.9%。试验证实了在温度波动较大的环境中厌氧工艺对城市废水处理的适用性。

除城市废水外,梁永明、钱易等人^[14]在常温下用厌氧流化床处理啤酒废水,源水 COD 在 2000-3000mg/l, HRT2.5h, 温度 25°C 的条件下, COD 容积负荷达到 27-30kg/m³.d, COD 去除率可达 85%, 产气率 0.45m³/kgCOD。研究表明, AFB 在常温 (25°C 左右) 条件下处理啤酒废水具有很高的运行效果。

以上的研究为厌氧工艺成功应用于常温及低温状况下的废水处理积累了经验。

6.1.2 温度对动力学的影响

Lawrence 和 MaCarty 给出了如下的阿伦尼乌斯方程描述温度 (K°C) 和 K_s 关系:

$$\log \frac{(K_s)_2}{(K_s)_1} = 6980 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

式中 T—温度, °K。

研究发现, 厌氧生物对温度的变化要敏感于好氧生物。例如当好氧时温度为 20°C 和 10°C, 厌氧时温度为 35°C 和 25°C, 如果生物体与浓度为 100mg/l 的基质接触, 代谢速

率分别为最大速率的 80%, 60%, 30%和 5%。所以应用厌氧工艺在低温下运行时应显著减少负荷率。而且共生体中甲烷菌比产酸菌对温度更为敏感, 低温时应该防止产酸菌产生的挥发酸浓度高

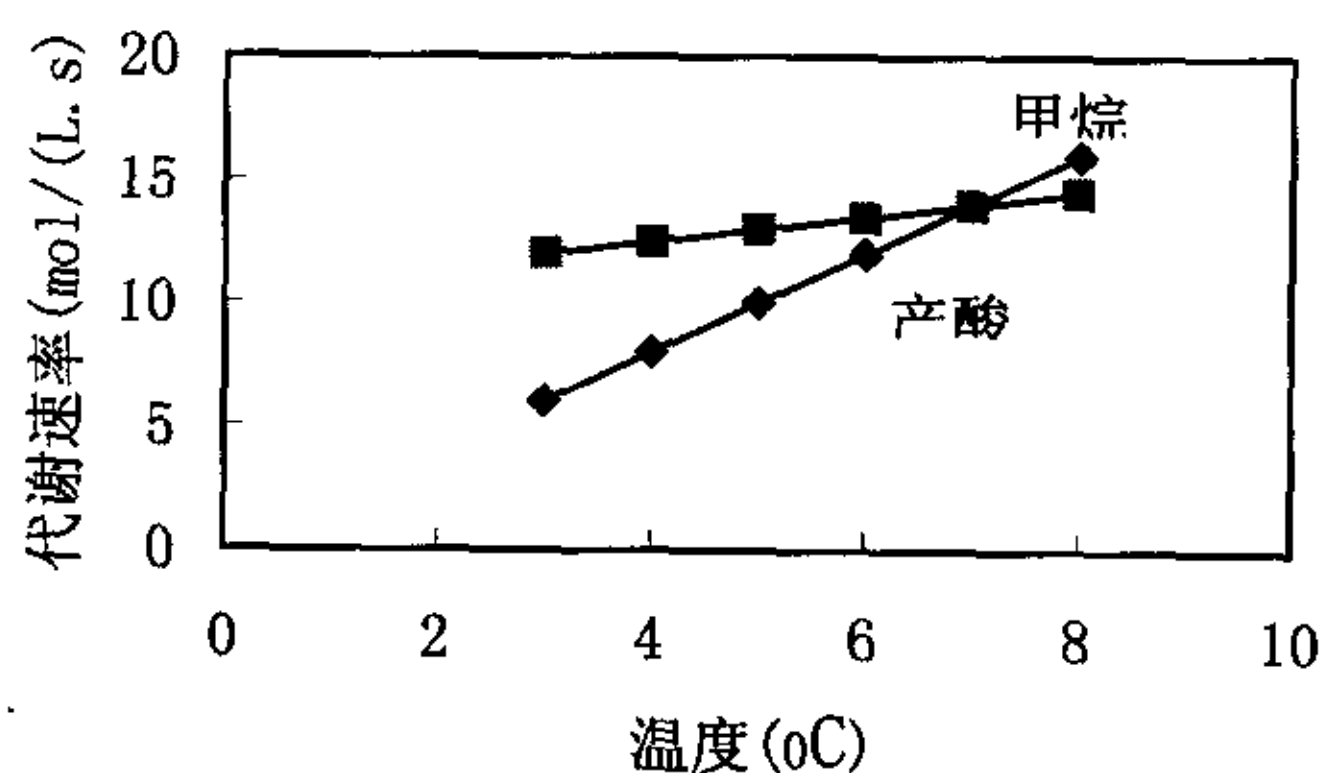


图 6-1 产酸菌和甲烷菌对温度变化反应的对比

于产甲烷菌利用的速度而使代谢失去平衡现象的发生。图 6-1 显示了产酸菌和产甲烷菌对温度变化反应的对比。在这种情况下,采用分级处理和两相厌氧的方式可以增加系统对温度的适应性。

6.2 两相厌氧工艺微生物功能和作用

6.2.1 两相厌氧工艺中微生物分类

在两相厌氧系统中,微生物主要分为两大类:非产甲烷细菌和产甲烷细菌。在产酸相中主要存在非产甲烷细菌;产甲烷相中既有产甲烷细菌,也有非产甲烷细菌。

非产甲烷细菌(non-methanogens)常称作产酸菌(acidogens),它们能将有机底物通过发酵作用产生挥发性有机酸(简写 VFA)和醇类物质,常使处理系统中液体的 pH 值降低。非产甲烷细菌的分类情况如下:

(1) 发酵细菌群

发酵细菌(fermentative bacteria)主要参与复杂有机物的水解,并通过丁酸发酵、丙酸发酵、混合酸发酵、乳酸发酵和乙醇发酵等将水解产物转化为乙酸、丁酸、戊酸、乳酸等挥发性有机酸及乙醇、 CO_2 、 H_2 等。

(2) 产氢产乙酸菌群

产氢产乙酸菌(H_2 -producing acetogens,简记 HPA)可将第一步骤产生的挥发性有机酸和醇转化为乙醇、 H_2/CO_2 。这类细菌大多为发酵细菌,亦有专性产氢产乙酸菌(obligate H_2 -producing acetoges,简记 OHPA)。

(3) 同型产乙酸菌群

同型产乙酸菌群(homo-acetoges,简记 HOMA)可将 CO_2 或 CO_3^{2-} 通过还原过程转化为乙酸。同型产乙酸菌可利用 H_2/CO_2 ,因而可保持系统中较低的氢分压,有利于厌氧发酵过程的正常进行。

产甲烷细菌(methanogen)是 1974 年由 Btyant 提出的,它与好氧性甲烷氧化细菌(Aerobic methano-oxidizing bacteria)不一样。产甲烷菌利用有机或无机物为底物,在厌氧条件下转化形成甲烷和二氧化碳。而甲烷氧化细菌则以甲烷为碳源和能源,将甲烷氧化分解成 CO_2 和 H_2O 。一般常将产甲烷细菌分为三个种群:氧化氢产甲烷菌(HOM),氧化氢利用乙酸产甲烷菌(HOAM)^[46]和非氧化氢利用乙酸产甲烷菌(NHOAM)。尽管这一分类并不严格,但在厌氧反应器中,以上种群常分别出现在不同的生境,构成优势种。产甲烷细菌也是自然界碳素物质循环中,厌氧生物链的最后一个成员,对自然界的其它许多循环具有不可估量的推动力。迄今为止,已经分离鉴别的产甲烷菌有 70 种左右,分属于 3 个目,7 个科,19 个属。在产甲烷相中常见的有产甲烷丝菌属(Methanothrix)、产甲烷球菌属(Methanococcus)、产甲烷杆菌属(Methanobacterium)、产甲烷螺菌属(Methanospirillum)和产甲烷八叠球菌属(Methanosarcina)的一些种群。

6.2.2 两相系统中微生物的功能和作用

发酵细菌(fermentative bacteria)主要是将复杂有机物的水解,转化为乙酸、丁酸、戊酸、乳酸等挥发性有机酸及乙醇、 CO_2 、 H_2 等。产氢产乙酸细菌(H_2 -producing acetogens)能将产酸发酵第一阶段产生的丙酸、丁酸、戊酸、乳酸和醇类等,进一步转化为乙酸,同时释放分子氢。研究发现,产酸反应器中,氢分压最低也在 0.17atm 以上,在如此高的氢分压条件下,产氢产乙酸菌对低分子有机酸及醇类的转化几乎无法实现。所以产氢产乙酸反应主要在产甲烷相中进行。同型产乙酸菌是混合营养型厌氧细菌,它既能利用有机质产生乙酸,也能利用分子氢和 CO_2 产生乙酸,这是它区别于其它发酵细菌的重要标志,也是成为独立的一种细菌类群的基本原因^[47]。

产甲烷菌是一个很特殊的生物类群。这类细菌具有特殊的产能代谢功能,可利用 H_2 还原 CO_2 合成 CH_4 ,亦可利用一碳化合物和乙酸为底物生成 CH_4 。产

甲烷菌的种类较多，不同种类的产甲烷菌所利用的底物也不同，在系统中的功能也不同，表 6-1 所示为不同产甲烷菌利用不同基质的生化反应及生化反应的自由能值。其中 $\Delta G_0'$ 值引自 Thauer 等人 (1977) 资料。

表 6-1 不同产甲烷菌的基质、代谢产物及自由能^[48]

反 应	产 物	$\Delta G_0'$ (KJ/molCH ₄)	细 菌
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$\text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135	大多数产甲烷细菌
$4\text{HCO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^-$	-145	许多氢营养型产甲烷细菌
$4\text{CO} + 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 3\text{H}^+$	-196	甲烷杆菌 甲烷八叠球菌
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}_3^-$	$2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-116	一些氢营养型产甲烷细菌
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31	甲烷八叠球菌和甲烷丝菌
$4\text{CH}_3\text{OH}$	$3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-105	甲烷八叠球菌 其它甲基营养型产甲烷细菌
$4(\text{CH}_3)_3\text{-NH}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$	$9\text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 4\text{NH}_4^+ + 3\text{H}$	-76	甲烷八叠球菌 其它甲基营养型产甲烷细菌
$2(\text{CH}_3)_2\text{-S} + 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}^+$	-49	一些甲基营养型产甲烷细菌
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-113	斯氏甲烷球形菌 甲基营养型产甲烷细菌

6.3 常温下两相厌氧试验的成果分析

6.3.1 温度对厌氧试验的影响

在试验启动的初期，产酸相和产甲烷相都在环境温度下运行，由于试验现场是一个车间，在生产过程中车间温度波动比较大，在 23~34℃ 之间，温度的波动超过 10℃，这样的环境对厌氧微生物的影响比较大，启动的效果不是太理想。为了减小外界因素对启动的影响，我们将产甲烷相设备的外面包裹保温材料和简单的加热措施，产甲烷相在这种状况下运行直到试验结束，图 6-2 是试验期间产酸相和产甲烷相的温度波动曲线：

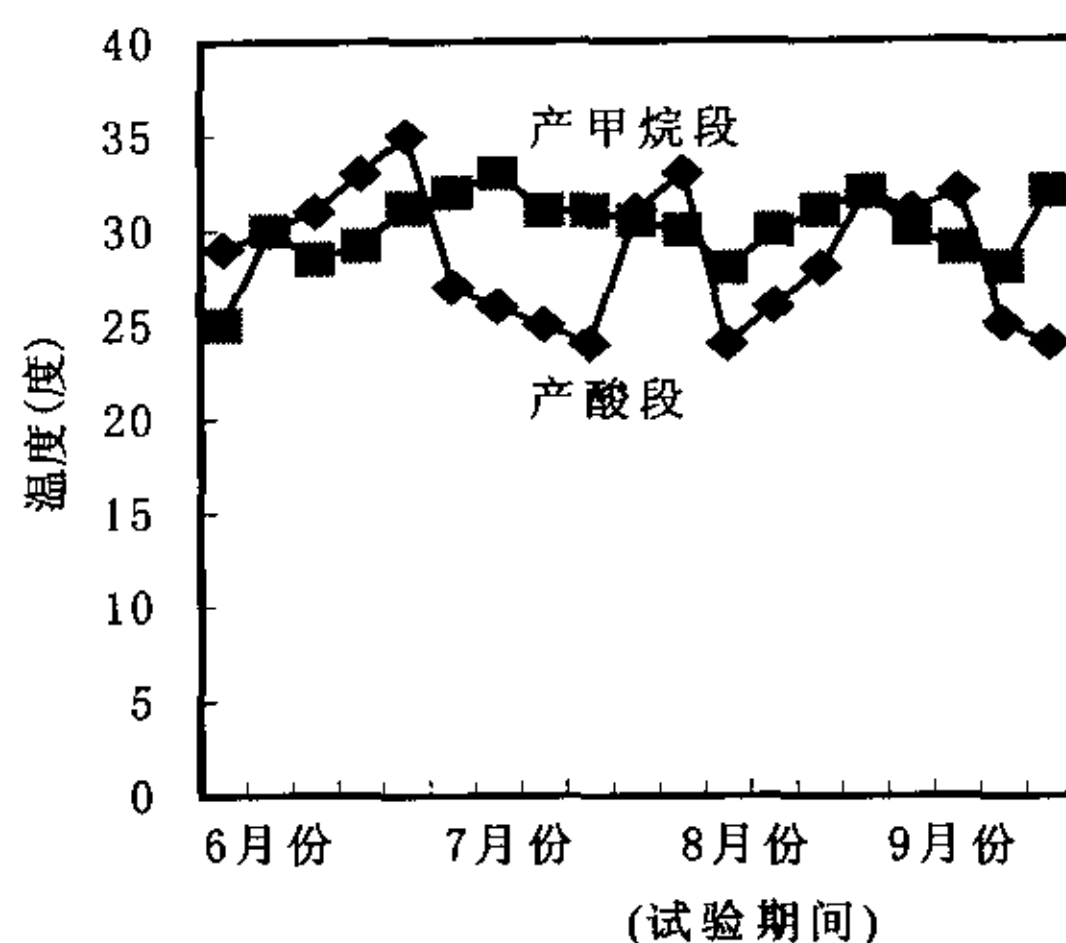


图 6-2 试验中厌氧系统两相平均温度

波动曲线

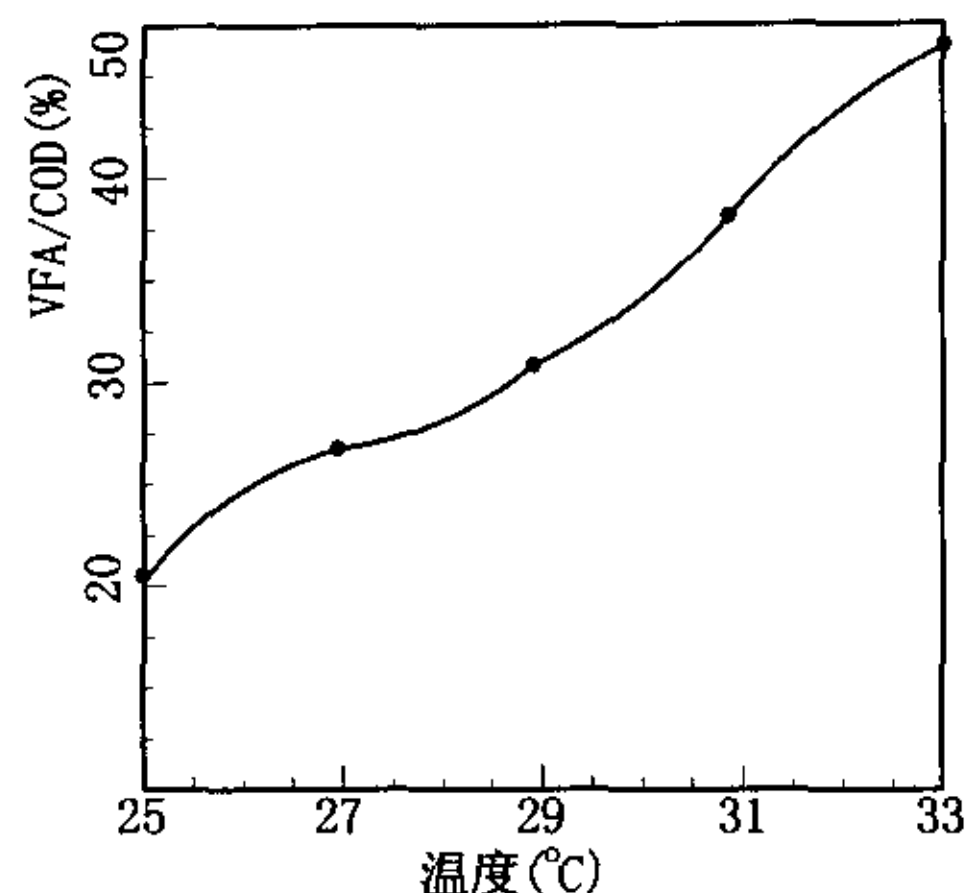


图 6-3 温度和产酸相出水 VFA/COD

关系曲线

总的来说，在试验历时内，产酸相的波动较大，在 25~35 °C 之间，一天中温度波动也在 5 °C 以外；而产甲烷相由于保温措施，一天中的波动 ≤ 3 °C，但在整个试验历时，温度的波动也超过了 5 °C，平均温度在 29 °C 左右，这种不利的温度波动情况接近工程中水温的实际情况。因此该试验可以为亚麻生产废水的厌氧工艺工程提供参考。

在这种情况下运行的系统，产酸相没有保温措施，温度的波动比较大，为反应酸化微生物受温度影响的程度，我们以酸化出水的 VFA 和进水 COD 的比值来间接反应酸化细菌的活性，得到如图 6-3 所示的曲线，由曲线可以看出 VFA/COD 值随着温度的上升同时增大，反应出产酸菌的活性也在增加。但该图中并没有显示产酸菌生长的最适温度，经李建政等人的研究证实，产酸菌在中温 35 °C 左右活性最大。

产甲烷菌对环境条件比较敏感，温度过度的波动会对产甲烷菌的活性造成较大的影响。在本试验的温度范围内，产甲烷段虽然间或出现负荷的波动，但从未出现酸的过度积累，因而对于试验的温度产甲烷菌还是能够适应的。

6.3.2 两相厌氧系统对有机物的去除效果研究

前面已经谈到亚麻蒸煮废水中的有机物主要是溶解在水体中的有机酸、糖类、果胶质和木质素等物质,厌氧系统对这些物质的去除效果表现在水体的 COD、BOD 的降低上。在试验启动结束之后,挑选生产中排放的几股高浓度废水进入厌氧试验装置,就不同有机负荷条件下有机物的去除效果进行了研究。

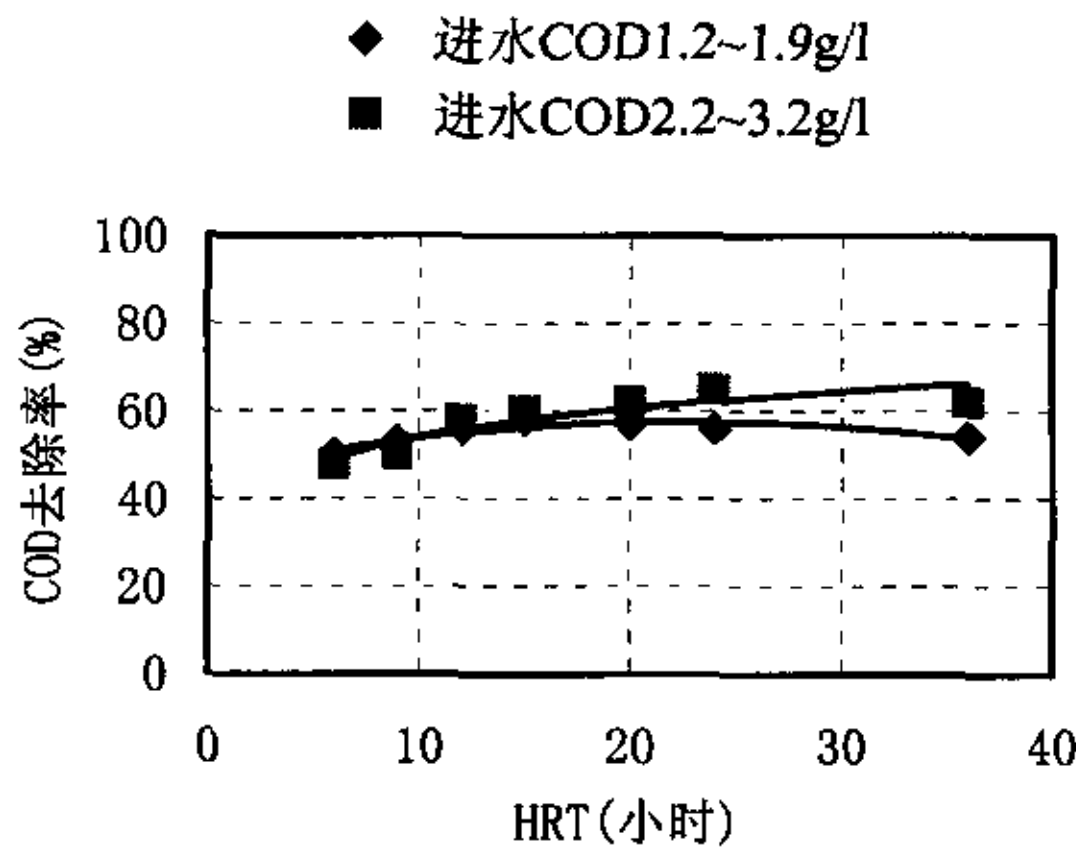


图 6-4 水力停留时间和 COD 去除率
关系曲线

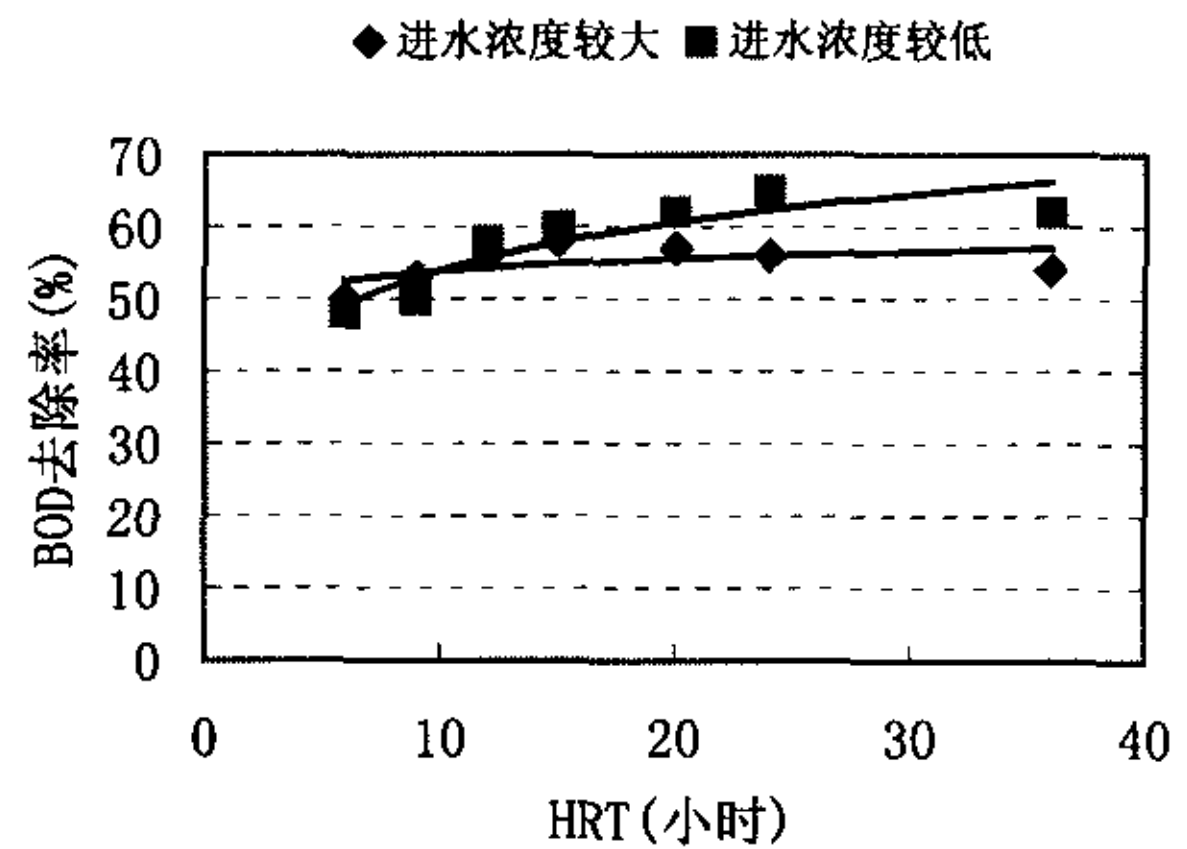


图 6-5 水力停留时间和 BOD 去除率
关系曲线

图 6-4 中两条曲线说明：①随着停留时间的加大，COD 的去除率随之增加，前段上升速度较快，到 HRT 大于 30 小时，曲线上升趋势变缓。这表明当 HRT 达到一定程度后，再延长时间，对提高去除效率十分有限。②同样的 HRT 条件下反应器进水 COD 浓度对 COD 去除率呈负相关，进水浓度高，其去除率则低（其中自然含有负荷影响的因素），反之亦然。比如 HRT=20h，其平均 COD 去除率，对 COD 特征浓度 1.2~1.9g/L 的进水约为 52%；对 2.2~3.2g/L 的进水约为 47%。考虑到生产废水的平均浓度在 2.0g/l 左右，所以欲使进水的 COD 去除率达到 50%，系统的总停留时间需要达到 20h。

图 6-5 显示了停留时间对 BOD 去除率影响的规律, 和 COD 的去除率相比, BOD 的去除率要高一些, 从图中我们可以看到和图 6-4 不一致的两点: ①进水浓度较大, BOD 去除率曲线的变化较为平稳, 进水浓度较低, BOD 去除率曲线上升趋势要陡峭一些, 分析原因, 可能是原水中可以被酸化菌转化成 BOD 的成分较多, 污水浓度较大, 产甲烷段的污泥负荷比污水浓度小的情况增加较多, 因而单独靠提高停留时间的办法效果不明显, 因此, 适当提高污泥量可以减小高负荷污水的冲击, 现场试验由于时间短, 污泥量的培养不足, 如果继续试验下去, 相信图 6-5 会有所改变②在 HRT12 小时, 两种浓度污水的去除率达到一致, 而且 BOD 去除率都在 50%以上, 因而可以考虑选择停留时间 12h 作为设计停留时间。

通过该阶段的运行, 发现在两相厌氧系统的运行中, 产酸相为产甲烷相有机物的去除提供了坚实的保证。产酸相的这个优点对于亚麻生产废水的处理是有优势的, 然而我们在试验中却没有保证好产酸相充足的停留时间和污泥量的保持, 造成大量产酸菌流失到产甲烷相中, 造成了试验效果不是太稳定。因而在实际的工程中建议在产酸相设置填料来固定产酸菌, 并且适当增大产酸相的停留时间到 8h, 以充分发挥产酸相的作用。

图 6-6 是不同进水 BOD_5 和产酸段、产甲烷段出水的 BOD 值关系曲线, 其定量关系可以用回归方程近似表示如下:

$$y_1 = 0.9457x + 28.881$$

$$y_2 = 0.535x - 58.265$$

其中 y_1 —酸化段出水的 BOD (mg/l);

y_2 —产甲烷段出水的 BOD (mg/l);

x —进水的 BOD (mg/l)。

方程可以用来预测与试验条件类似的厌氧反应过程进出水的 BOD 值, 为亚麻废水处理的设计提供依据。

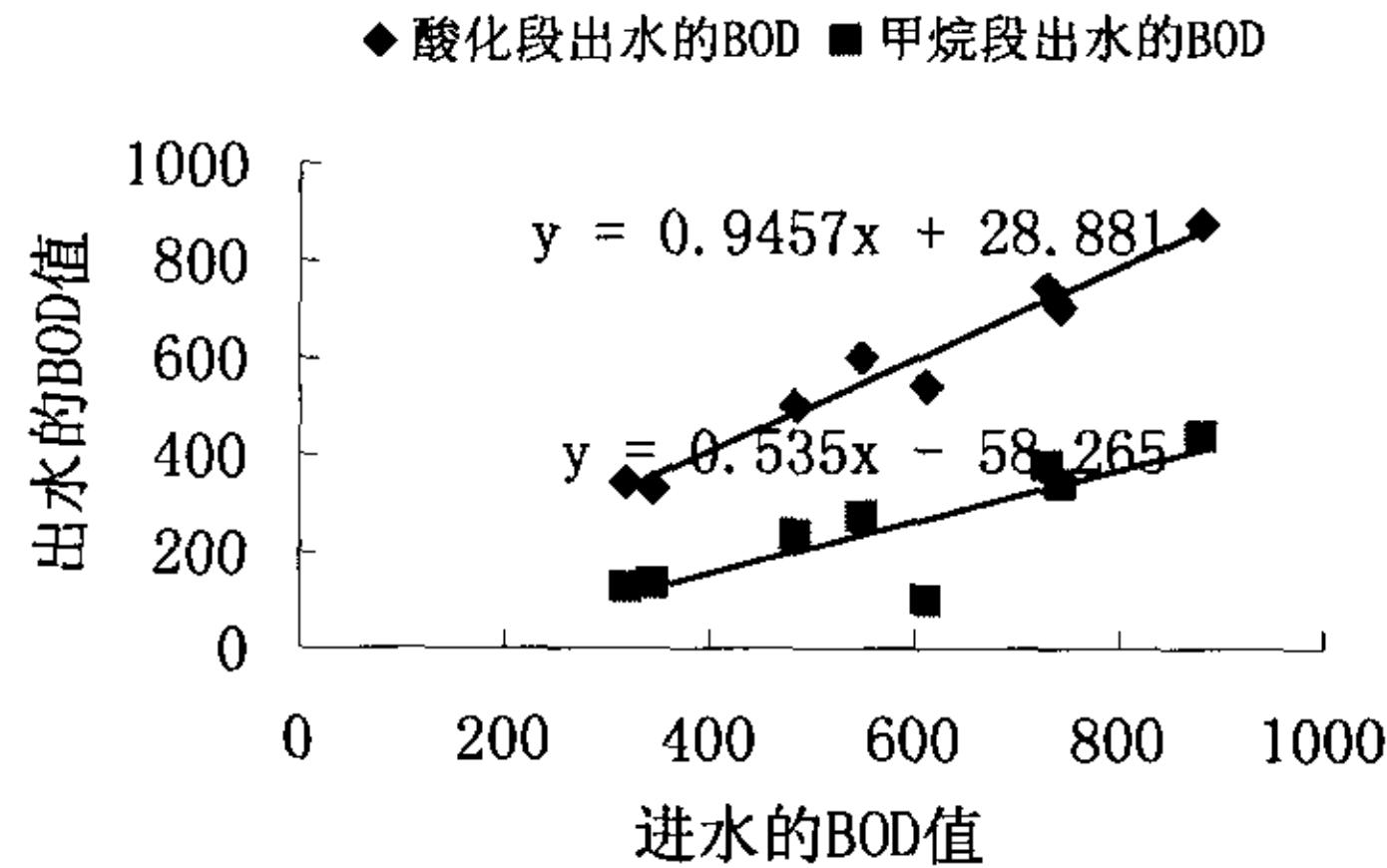


图 6-6 进水 BOD 值和两段厌氧反应器出水 BOD 值的关系曲线

6.3.3 两相厌氧系统的有机负荷研究

有机负荷是厌氧过程的重要工艺参数之一，它反映进水浓度与 HRT 对厌氧过程的综合影响，是工程设计的主要参数。

试验现场调整系统在不同进水 COD 浓度和进水流量运行，得到不同 COD 有机负荷对 COD 去除率的影响，分别表示如图 6-7、6-8 所示，由图我们可以得到如下的规律：

①产酸相对 COD 去除率随着有机负荷的增大而减小，当有机负荷低于 $15\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时，产酸相对 COD 的去除率可以稳定在 15% 以上。产酸相对 COD 去除率虽然不高，但是我们知道污水在该阶段发生了重要的变化，酸化后的污水更易于在产甲烷段得到降解。酸化率是反应产酸段对污水酸化程度的参数，我们在下面会就该参数和其它因素的关系进行分析。

②产酸相对于有机负荷的变化表现出较好的稳定性，具体表现在当有机负荷在 $10\sim 15\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 之间波动时，系统对 COD 的去除率变化不大，这是产酸菌的活性较大所引起的。

③产甲烷相去除率对 COD 有机负荷的波动表现得较为敏感，从图中我们可以看出，当 COD 有机负荷从 $10\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 增加到 $15\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时，COD

去除率下降了 10%。这可以从系统运行时间较短，积累的污泥量并不充足，对有机负荷冲击表现出较弱的稳定性这方面解释。

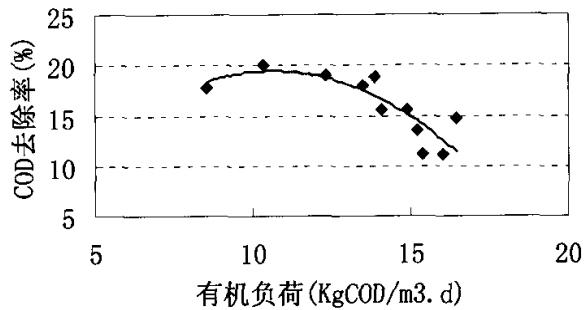


图 6-7 产酸相 COD 去除率和有机负荷关系曲线图

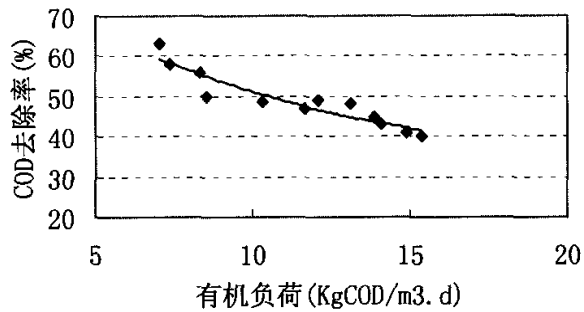


图 6-8 产甲烷相 COD 去除率和有机负荷关系曲线图

6.3.4 厌氧系统污泥负荷研究

在生物处理中，底物和微生物之间的关系最为密切。生物反应器中的活性微生物（活性污泥）保有量高，反应器的有机物转化率以及允许承受的处理负荷率就高。

为了研究生物量对两相厌氧工艺的影响，我们在正常运行期间对污泥有机负荷及有关参数（出水 PH 值及末端发酵产物产量）作了分析，结果分述如下：

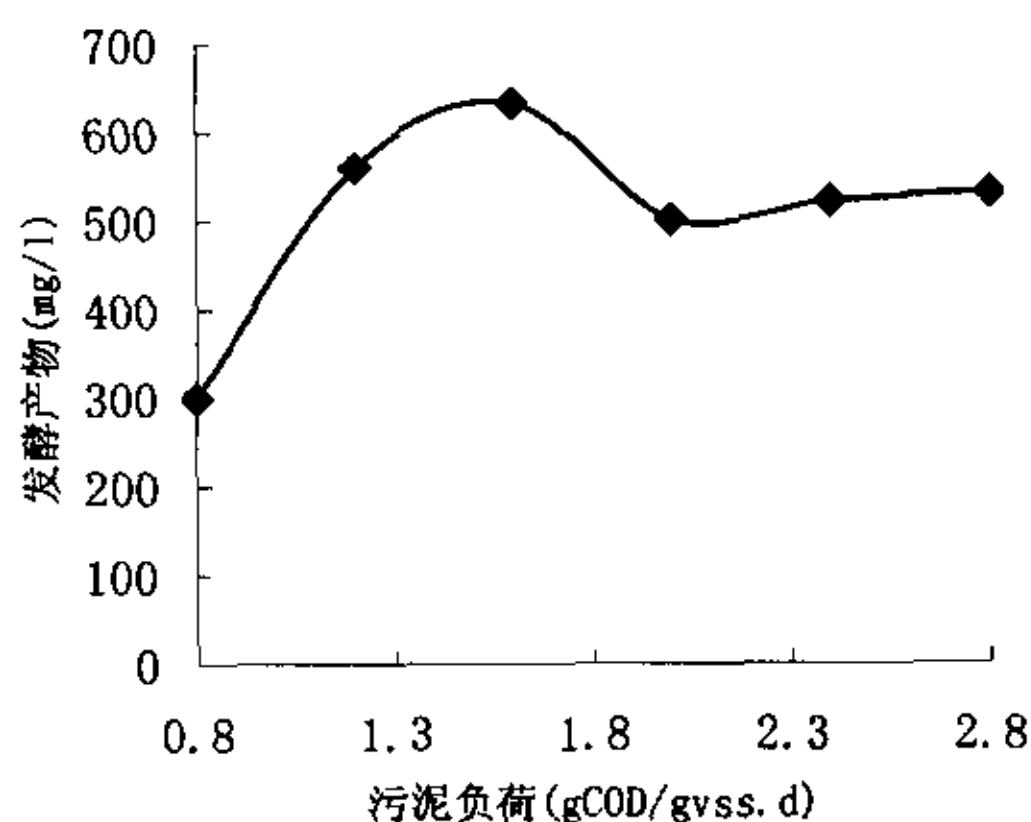


图 6-9 污泥负荷与产酸段发酵产物产量

关系曲线 (HRT: 9h)

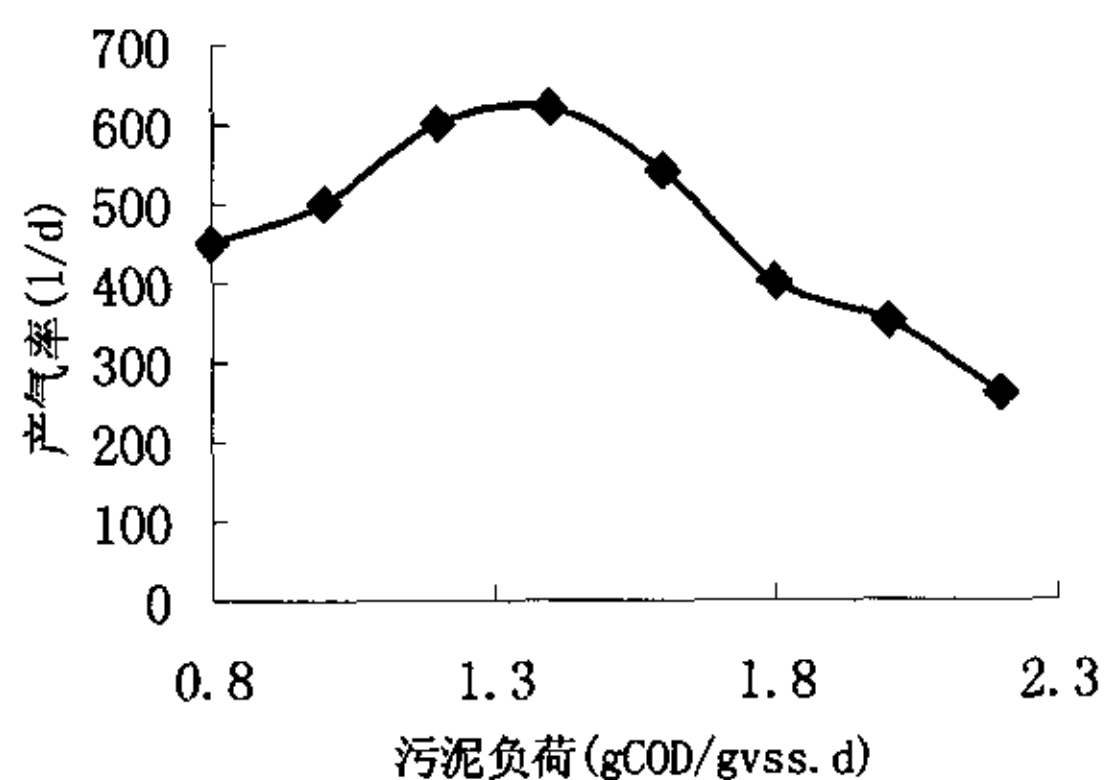


图 6-10 污泥负荷与产甲烷段产气量

关系曲线 (HRT: 15h)

1、污泥负荷对产酸段发酵末端产物产量的影响：图 6-9 向我们展示了正常运行期间污泥负荷与发酵产物产量之间的变化规律，从图可以看出，在产酸相反应器中，发酵末端产物产量随着反应器内污泥负荷的增加而增加，达到一定程度后，发酵产物产量反而下降，这说明两者之间存在着一个最佳的对应关系，从图中可以分析，对试验中的产酸相反应器来说，污泥负荷率的最适参数应为 1.2~1.8gCOD/gvss.d，污泥负荷过高或过低都将导致底物转化率的降低。

2、污泥负荷对产甲烷段产气量的影响：产气量受污泥量和污泥比产甲烷活性的影响，该试验中污泥的比产甲烷活性较高，可以达到 240mlCH₄/(gvss.d)，但是由于厌氧试验由于周期较短，在不到 4 个月的时间和没有接种污泥的情况下很难积累大量的厌氧污泥，因而影响到系统负荷和产气量的进一步提高。经过对污泥量的估算，产甲烷相的污泥浓度仅为 1.3kgVSS/m³，相信在继续试验过程中增加污泥的浓度后，产气量会有大幅度的提高。从图 6-10 我们可以看出在这种状态下对于产甲烷相而言，污泥负荷率对产气的最适参数应为 1.3~1.5

gCOD/gvss.d。

6.3.5 厌氧系统产甲烷分析

由于现场条件的限制,我们对产酸段的气体未能有效监测,只对产甲烷相进行了监测。试验在厌氧启动 30d 左右开始产气,刚开始的产气量很少,一天在 3~5L 左右,之后逐渐增多,在启动结束之后产气量稳定下来,在 0.3~0.6m³ 左右。在监测中试产气量的同时,我们也通过小试来分析产甲烷菌的活性。整个过程产气量对系统的温度变化和有机负荷的变化比较敏感,当温度的变化超过 2°C,产气量就会锐减;当有机负荷变化过大,造成出水的挥发性脂肪酸大于 12mmol/L,产气量也会发生巨大的变化。分析原因,这是产甲烷菌对环境的适宜性不高所导致的,这只能通过产甲烷菌种的积累来改变。

对现场的数据分析,产甲烷反应器去除每克 COD 的产气量随负荷增减的变化不大,一般在 0.27~0.31L/gCOD 之间。和资料中的数据对比,这个范围略小一些,估计是由于现场设备有一定的泄露以及小试和中试的差异造成的。气体中甲烷的含量为 65.9~72.1%。

6.3.6 传质对系统的影响

前已述及,弗罗德数 $F_r = V^2/gL$ 是反映湍流剪切作用的相似准则数, F_r 越大则剪切作用越强。式子中的 V 是湍流速度,反应在产甲烷相厌氧设备中,水流的上升流速越大则 V 越大,产生的沼气量越多则 V 越大; L 代表湍流空间尺度,在试验设备的竖状填料部位可以用竖管的管径来衡量。

在试验中,我们观察到在启动的初期有很少的气体产生时,水体的上升流速对厌氧系统的反应速率影响较大,它不但影响混合液的流动状态,决定微生物与底物的接触机会,而且对代谢速度、气体释放速度、生物发酵途径都有较大的影响。在初期水流上升流速为 0.11m/h 时,系统污泥的增殖相当缓慢,我

们采用将出水回流的方式将上升流速分别增加到 0.17m/h 和 0.22m/h 的过程中，发现伴随接种好氧污泥的洗出，系统厌氧污泥的性状变好，污水 COD 去除率也不断增加。其实上升流速从 0.11 增加到 0.17 和 0.22，对普通 UASB 工艺而言增加幅度并不是太大，而对我们的设备的 Fr 数增加幅度却很大，这样就达到了很好的传质效果。

在试验启动结束后，由于有大量沼气的产生，系统内的湍流达到一定的强度，这时就不必采取提高上升流速的方式增加传质效果了。

6.3.7 亚麻废水色度去除分析

亚麻蒸煮废水的色度较高，废水发暗红色，这是由于在高温碱煮过程中，木素溶解进入水体，废水中含有大量酚型结构的木素降解产物所致，在亚麻废水的厌氧处理过程中，必然要涉及色度的去除这一项。

蒸煮废液通过 PH 值的调整，水中溶解的木素会有一部分溶解出来，如表 2-1 所示，这可以在一定程度上减少水体的色度。在两相厌氧过程中，产酸相 PH 值较低，可以使一部分的木素进一步析出，形成泥渣，可以通过产酸相排泥的方式排除。产甲烷相对溶解木素的截留效果较差，而木素又很难降解，因而在厌氧工艺的出水中，依旧有相当一部分色度。

针对造纸黑液中的木素，有采用酸析工艺的，效果比较理想，可以将大部分的木素去除，但是耗费的无机酸较多，增加了运行的成本。针对哈尔滨第二亚麻厂蒸煮废液浓度比较低的现状，我们认为将厌氧出水和其它生活废水混合后采用好氧工艺，可以使色度得到控制，具体的定量控制有必要进一步讨论。

6.4 技术经济分析

根据试验结果应哈尔滨第二亚麻厂方的要求对蒸煮段废水的处理进行工艺设计，在设计中选用两套比较成熟的工艺，下面数据出自方案设计：

原水的水量 $Q=400\text{m}^3/\text{d}$, $\text{COD}=2500$, $\text{B/C}=0.3$ $\text{SS}=1000$

水质需要达到 $\text{COD}=150$, $\text{BOD}_5=70$, $\text{SS}=70$

工艺一, 选择初沉—两相厌氧—好氧工艺, 为了减少不确定因素的影响, 两个工艺中初沉池统一选择为重力沉淀池, 好氧段采用比较成熟的 SBR 工艺; 两相厌氧段的停留时间为 24h, 不设沼气收集装置, 出水的水质达到 $\text{COD}800$, $\text{BOD}280$, $\text{SS}200$; 好氧工艺的停留时间 9h, 出水达标。该工艺需要造价 180 万元, 其中两相厌氧占 50 万元, 好氧占 60 万元, 运行成本 0.80 元/吨水。如果再投资 20 万元左右投资沼气的收集装置, 则成本可以降低 0.10 元/吨以上。

工艺二, 选择投药絮凝—酸化—好氧工艺。选择聚合铝和 PAM 做絮凝剂, 投量分别为 50ppm 和 2.5ppm, 出水 $\text{COD}2200$, $\text{BOD}700$, $\text{SS}300$; 酸化段 HRT15h, 出水的 $\text{COD}1600$, $\text{COD}650$, $\text{SS}200$; 好氧段 HRT18h, 出水达标。该工艺投资 200 万元左右, 其中酸化段 40 万元, 好氧段 100 万元。运行成本 1.3 元/吨水。

很显然, 第二个工艺的好氧段时间增加了一倍, 造成投资和运行成本的增加, 从这些分析中可以看出厌氧工艺在亚麻废水处理中的优势。

6.5 本章小结

本章结合试验的成果就两相厌氧系统对亚麻生产废水的适用性进行了研究, 得出这样的结论:

两相厌氧系统对亚麻生产废水处理是适用的。产酸段对温度和负荷的变化具有比较好的适应性, 多种类的产酸菌的协同作用为产甲烷相提供了可利用的有机物, 消除了废水中抑制性物质的影响, 并保证了对环境要求苛刻的产甲烷菌的生物活性。而产甲烷段将有机质更加彻底降解, 使水体的 COD 降低到最低程度。

产酸相在室温 $24\sim32^\circ\text{C}$ 、产甲烷相在 $28\sim31^\circ\text{C}$ 的情况下, 我们的新型厌氧反

反应器对浓度在 1.2~3.4g/L 条件下的亚麻生产废水进行了处理, 获得了较为理想的阶段性效果, 其中产酸段对 COD 的去除率可以达到 15%, 有机负荷为 10kgCOD/m³.d, 设备停留时间 6h; 产甲烷段对 COD 的进一步去除率可达到 45% 以上, 在浓度较低的情况下, 可以达到 60% 以上, 有机负荷为 4.5kgCOD/m³.d, 停留时间在 9~15h 左右。

通过试验发现整个系统的运行较为稳定, 表现在系统对 COD 的去除率和有机负荷方面。和国内相关试验资料相比, 该系统对 COD 的去除率可以达到 50% 以上, 有时高达 70%, 明显领先于相关试验工程的成果; 有机负荷可达到 3.5kgCOD 去除/m³.d, 这点对于在常温下运行的系统是可以接受的, 而且相信随着试验的进一步深入, 当厌氧污泥量增加后, 有机负荷还有提高的可能。

试验中的生物相观察, 整个过程尚没有大粒径的厌氧颗粒污泥出现, 这和接种污泥为好氧污泥以及培养、驯化的时间都较短有关。通过对生物膜观察, 上面已经有一层较为致密的粘性附着层, 厌氧生物膜的活性较高, 对有机物的去除作用不小。

结论与建议

通过对哈尔滨第二亚麻厂蒸煮段生产废水应用新式两相厌氧反应器的阶段性试验研究, 我们得到如下结论:

1、应用两相厌氧工艺对亚麻废水处理的工艺在技术上是可行的, 产酸相为产甲烷相的稳定运行提供了保证, 消除了有毒物质对产甲烷菌的影响, 并为产甲烷菌提供了底物。

2、在温度范围 25~32℃ 条件下, 产酸相的运行较为稳定, 产甲烷相在试验温度总体波动幅度在 5℃ 以上时, 也收到了较好的效果, 试验证实两相厌氧工艺在这种温度变化的情况下, 对亚麻废水的处理是有工程意义的。

3、产甲烷相在没有厌氧污泥接种的情况下, 利用屠宰废水好氧污泥启动成功, 在 90 天的时间内, 厌氧污泥的量增加到设计负荷, 并有颗粒污泥的出现。

4、新型厌氧反应器的产甲烷段对污泥的截留能力较强, 以进水中 SS 为例, 通过厌氧反应器, 能够截留 80% 的悬浮物质, 这一特性对厌氧工艺的快速启动和正常运行过程中抗冲击负荷的能力是有实际意义的。

5、整个试验过程产甲烷状况良好, 通过对厌氧污泥的产甲烷活性的测量, 发现菌泥的活性较高。

6、新型两相厌氧反应器中的竖状填料约束了水流, 减小了通道尺寸, 增加了系统内的传质效果, 在一定水流速度和沼气产生的情况下, 比普通的 UASB 工艺得到更好的传质效果。

7、两相工艺在停留时间分别为 9h, 15h 的情况下, 对原水 COD 的去除率分别可以达到 15% 和 45%, 对 BOD 的整体去除率可以达到 60% 以上, COD 有机负荷分别达到 2.5kgCOD (去除) / (m³.d) 和 3.4 kgCOD (去除) / (m³.d)。和相关资料中的去除率相比, 本试验的成果还是比较突出的, 而且两相的有机负荷也比较大。

根据本试验过程出现和存在的问题、相关资料, 结合厌氧处理研究领域现状, 我们提出如下建议:

1、连续进行新型厌氧反应器的试验研究,尤其对装置的传质状况进行比较。本试验的阶段性数据虽然能够在一定程度上反应出传质的影响效果,但应该看出还是缺乏对比性,因此建议在下一步的试验中选择一对比装置,就两者的传质状况进行监测,并就这种情况下对生化过程的影响做出量化的评价。

2、根据本试验研究结果,建议对产酸相反应器进行生物固定化的加强,采取一些简单可行的措施加强污泥的保持,这一点在环境温度变化比较大的情况下尤其重要。而且从本试验中也可以看出产酸相的去除效果还有提高的可能。

3、针对亚麻生产废水以及造纸行业废水的特性,建议根据现有研究成果的基础上,着重就厌氧工艺出水(COD 和 BOD 仍然比较高)的处理方式选择进行研究,寻求较适合该段废水处理的工艺,实现这一相关行业废水的彻底无污染排放。

4、建议对厌氧反应器在工程上使用过程中的放大问题从动力学和工艺学角度进一步研究,以为该厌氧工艺的工程实施做必要的准备。

5、建议对厌氧生物的固定化方式和所采用的介质进行进一步的对比研究,寻求出比较合适的固定化组合方式,缩短启动阶段的时间和启动之后工艺运行的稳定性。

参考文献

- 1 方芳. 厌氧生物滤池的研究及应用现状. 中国给水排水. 1999.4:34~36
- 2 罗人明、周学灿等. 纤维填料厌氧滤池处理维生素 C 废水中试研究. 国家环境保护局课题. 编号:75-59-01-03-06 (1)
- 3 陈际平等. 垂直折流厌氧污泥床反应器的研究. 国家环境保护局课题. 编号:75-59-01-03-02
- 4 贺延龄. 废水的厌氧生物处理. 中国轻工业出版社. 1998:60~90
- 5 于军、于红霞、柳巍. 内循环 UASB 技术及其生产性试验研究. 中国给水排水. 2000.4:30~35
- 6 Kato,M.T. The Anaerobic Treatment Of Low Strength Soluble Wasterwaters. Ph..D.Thesis The Netherlands:WAV,1994。
- 7 李亚新、田扬捷. 高负荷厌氧新工艺—厌氧序批式反应器. 给水排. 2000.8:40~45
- 8 Wang Kaijun. Integrated Anaerobic and Aerobic Treatment of Sewage. Koninklijke Bibliotheek, Den Haag, 1994:1~32
- 9 Lettinga G et al.. The Application of Anaerobic Treatment to Industrial Pollution Treatment. In: Proc. Ist. Int. Symp. On Anaerobic Digestion, 1979: 167~186
- 10 McCarty P L. Historical Trends in the Anaerobic Treatment of Dillute Wasterwater, In: Proc. Of Seminar/ Workshop. Anaerobic Treatment of Sewage,1985: 3~16
- 11 Wang Kaijun. Development of Anaerobic Process and New Type Anaerobic Reactor. Environment Scinece. 1998.1:94~96
- 12 竺建荣等. 两相厌氧消化工艺硫酸盐还原细菌的研究. 环境科学. 1997.11:42~44
- 13 何苗等. 难降解有机物生物抑制特性的研究. 环境科学. 1997.3:21~23

- 14 严煦世主编. 水和废水技术研究. 环境出版社. 312~315
- 15 Han Liping. Bioaugmentation for Removal of Recalcitrant Organics. Environment Science. 1999.11:100~103
- 16 Wang Shihe. Reaction Kinetics on Anaerobic Granular Sludge Fluidized Bed. Environment Science. 1999.7:34~37
- 17 郭养浩等. 改进的两相厌氧消化系统的特性研究. 环境科学. 1997.5:39~42
- 18 Zhao Jinhui&Zhao Zhiyao. Experiment on Steady Process of Anaerobic Digestion Reactor. 1999.5:75~78
- 19 武书彬. 造纸工业水污染控制与治理技术. 环境科学与工程出版中心. 2001: 28~30
- 20 徐华, 祝万鹏等. 草浆中段废水混凝沉淀—厌氧—好氧生物处理的工艺研究. 给水排水. 1999.1: 44~48
- 21 雷寤初, 李彦春. 碱法草浆蒸煮废液的厌氧—酸析处理研究. 给水排水. 1992.4: 19~23
- 22 管运涛, 蒋展鹏等. 两相厌氧膜—生物系统处理造纸废水. 环境科学. 2001.7: 52~55
- 23 Grobicki A et al. Hydrodynamic Characteristics of the Anaerobic Baffled Reactor. Wat. Res., 1992, 26(3): 371~378
- 24 Nachaiyasit S et al. The Effect of Shock Loads on the Performance of an Anaerobic Baffled Reactor(ABR), 1.Step Changes in Feed Concentration at Constant Retention Time. Wat. Res., 1997, 31(11): 2737~2746
- 25 Nachaiyasit S et al. The Effect of Shock Loads on the Performance of an Anaerobic Baffled Reactor(ABR), 2.Step Changes in Feed Concentration at Constant Retention Time. Wat. Res., 1997, 31(11): 2747~2754
- 26 郭静等. ABR 反应器的性能及水力特性分析. 中国给水排水. 1997.13 (4): 17~19
- 27 Dai Youzhi, Qian Yi. Adaptability of Anaerobic Baffled Reactor to Shock Load of Toxic Organic Compound. Env. Sci. 2000.1(21): 94~98

- 28 王绍文. 亚微观传质在水处理反应工艺中的作用. 中国给水排水. 2000.1 (16): 30~33
- 29 王鹤立等. 高分散系高传质好氧生化系统的研究与实践. 中国给水排水. 1999.8 (21): 45~49
- 30 王绍文. 惯性效应在絮凝中的动力学作用. 中国给水排水. 1998.2 (14): 31~35
- 31 祁佩时. 复合式生物反应器处理废水技术研究. 哈尔滨建筑大学博士学位论文. 2000.4: 5~6
- 32 陶钧. 高传质厌氧生物处理反应器的研究. 哈尔滨建筑大学硕士学位论文. 1996.6: 20~26
- 33 Lee kengpang. Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor with Inclined Tube Setters, Alt Thesis(Thailand),1987:22~87
- 34 Lalit K. Agrawal. High Rate Treatment of low Strength (Domestic) Wastewater by Modified Up Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor, AIT Thesis (Thailand), 1991:23~91
- 35 Lalit K. Agrawal. Treatment of Raw Sewage in a Temperate Climate Using a UASB Reactor and the Hanging Sponge Cubes Process. Proceedings of the International Conference on Anaerobic Digestion. Sendai Japan, 1997:200~207
- 36 Hulshoff Pol, L. W. The Phenomenon of Granulation of Anaerobic Sludge, Ph. D. Thesis. The Netherlands:Wau,1989
- 37 Verrier D., B. Mortier, H.C. Dubourguier, and G. Albagnac Adhesion of Anaerobic Bacteria to Inert Supports and Development of Methanogenic Biofilms. Anaerobic Digestion, IAWPRC, 1988:61~69
- 38 Wirtz, R.A. and R. R. Dague. Enhancement of Granulation and Star-up in the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. Water Environment Federation Annual Meeting, Chicago,1994

- 39 韩洪军. 厌氧反应器中加入惰性载体的启动试验. 哈尔滨建筑大学学报. 1999.6: 145~147
- 40 戚以政. 生化反应动力学与反应器. 化学工业出版社. 1999.3: 66~69
- 41 哈尔滨建筑大学多相工艺中心. 高分散系高传质好氧生化系统试验研究报告. 2000.8: 19~25
- 42 艾恒雨. 高分散系高传质好氧生化系统在高浓度废水处理中的应用. 哈尔滨工业大学硕士论文. 2000.7: 23~25
- 43 Lettinga, G. .Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB): Low cost sanitation research project in Bandung/Indonesia. Internal Report, Final report. Wageningen Agricultura University, February 1991
- 44 王凯军等. UASB 工艺的理论及工程实践. 中国环境科学出版社. 2000: 168~172
- 45 Lettinga, G. Water. Research. , 1981(15): 171~182
- 46 任南琪等. 水污染控制微生物学. 黑龙江科学技术出版社. 1993: 76~78
- 47 刘敏. 两相厌氧系统中产甲烷相底物转化规律研究. 哈尔滨工业大学工学硕士论文. 2001.7: 13~15
- 48 赵一章主编. 产甲烷细菌及其研究方法. 成都科技大学出版社. 1997

致 谢

经过两年的紧张学习与工作，本研究论文顺利完成。在攻读硕士研究生期间内，我得到了许多人的热诚帮助，值此论文完成之际，向你们表示最诚挚的谢意。

学业和论文的完成，首先要感谢导师王绍文教授为本人提供了良好的学习机会、学习条件以及在我攻读研究生期间给予本人生活上的无私帮助，而且王老师严谨务实的学术作风、敏锐的洞察力、为科学辛勤不辍的毅力和高尚的人格都使我感到由衷的敬佩，并深受其益！

同时感谢哈尔滨市多相水处理公司王淼经理，是他为试验提供了充裕的资金。

哈尔滨第二亚麻厂的领导为试验提供了现场的一切便利，尤其是崔保明总工，使试验顺利实施。

感谢金承基老师和张自杰老师对我硕士论文的指导。感谢大学期间给予我帮助的杜茂安老师。

感谢我的师兄妹们，他们在这几年中为我所做的一切都深深让我感动，他们是：赫俊国师兄、徐立群师兄、艾恒雨师兄、赵锰师兄、王鹤立师兄和范潇梦师妹。同时得宜于师姐陶钧的厌氧试验，使我更顺利完成试验的内容。

感谢在研期间给予我许多帮助的同学和朋友，在相互切磋、相互促进的过程中，他们闪光的智慧、优秀的品质亦使我深受启发，他们是：喻言、厉勇、刘海军、何键、李宏图、刘前军、王绍斌、王其侠、李大鹏、唐丽、杨海燕、常颖、金东恩……

感谢化验人员孙士东，高雪莲，黄晶。

感谢亚蕾，在她的鼓励帮助下，我得以顺利完成学业。

感谢姑姑赵桂英在我大学期间对我生活方面的帮助。

感谢父母和所有关心和帮助过我的亲人和朋友！

最后再一次对王老师和师母张老师对本人生活上无微不至的关心表示衷心的感谢！

赵立功

二〇〇一年十二月