

间歇式厌氧反应器处理猪粪废水工艺条件研究

张良全,祝 巨

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘 要: 对间歇式厌氧反应器处理猪粪废水的工艺条件进行了探索研究,结果显示:底物粪水消耗速率与初始COD值高低关系不大,当初始COD为4 000 mg/L左右时,产气量较大;当反应温度为35 ℃时,中温菌活性较佳,COD下降速率较快,产气量较大;350 mL粪水,配加100 mL污泥时,COD变化速率较快,产气量较大,而且所需的时间较少,0.33 d便有气体产生;产酸菌具有较大的pH适应范围,产甲烷菌对pH值十分敏感,只能在pH6.9附近很小范围内具有强活性。

关键词: 间歇式厌氧反应器;猪粪废水;工艺优化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2011)01-0058-05

Technological study for piggery wastewater treatment in batch anaerobic reactor

ZHANG Liang-quan, ZHU Ju

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology,
Hangzhou 310023, China)

Abstract: The process conditions for pig manure wastewater treatment with batch anaerobic reactor were mainly studied. The experimental results showed that manure consumption rate has little to do with the level of the initial COD value. When the initial COD is 4 000 mg/L, gas production is higher; when the reaction temperature is 35 ℃, the activity of the mesophilic bacteria is better; when 100 mL sludge is joined with 350 mL manure, COD changes faster, gas production becomes higher, and reaction time required less, there was gases in 0.33 d; a large range of pH can be adapted to acid bacteria, but methanogenic bacteria is very sensitive to pH value, and there is strong activity in a small range of 6.9.

Key words: batch anaerobic reactor; pig wastewater; process optimization

收稿日期: 2010-07-02

基金项目: 浙江省科技厅资助项目(2009C32084);浙江省分析测试中心资助项目(2009F70018)

作者简介: 张良全(1965—),男,安徽铜陵人,教授,博士,主要从事化学反应工程学的教学与研究。

畜禽养殖废弃物治理的难度大,主要表现在^[1-3]:畜禽养殖业排水量大、废水温度低、冲洗栏舍的时间相对集中、冲击负荷大、废水固液混杂、有机质浓度较高及黏稠度大。畜禽废水的厌氧处理工艺中,核心技术是厌氧反应器的开发。目前国内普遍推广使用的是20世纪70年代初由荷兰CSM公司开发的UASB上流式厌氧污泥床反应器^[4-5]。UASB及其改进的厌氧反应器,因国外技术拥有者的严格保密,对其尺寸、操作运行数据,外人不得而知。中国当前还不能自主地将UASB反应器推广到生产规模,而从使用的领域来看,主要集中在工业废水,对养殖废水很少涉及。因此,设计出高效的厌氧反应器,研究反应器的操作行为及其工艺条件,并进而应用到养殖废水领域,以及实现工业化生产,对改善农村生态环境,建设生态农村,便具有极其重要的意义。

1 实验部分

1.1 实验流程

图1为间歇式厌氧反应器处理猪粪废水的装置图,实验过程如下:取一定体积、一定浓度的猪粪废水加入到三口烧瓶中,依次按比例加入厌氧污泥富集驯化母液、微量元素溶液、硫化钠母液,再向三口烧瓶内加入一定量的活性污泥。将烧瓶放入水浴锅内,并且调节水浴锅的温度至设定值。每隔一定时间测定一次反应液COD,同时根据量筒内排出水的体积,获得实验产气量。至排出水的体积不再变化时,反应结束。单因素改变工艺条件,重复实验。

1.2 实验原料与器材

1.2.1 实验原料

不同质量浓度猪粪废水溶液,厌氧污泥富集驯化母液,微量元素溶液,硫化钠母液。

1.2.2 实验器材

电子天平,FA1104N,上海菁海仪器有限公司制造;恒温电热套,TC-15,海宁市华星仪器厂制造;气相色谱仪,GC-1690B,杭州科晓化工仪器设备有限公司制造。

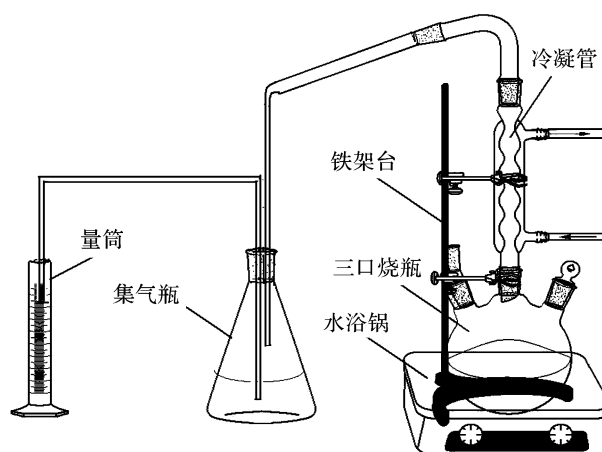


图1 间歇反应器反应流程装置图

Fig.1 Process equipment of batch anaerobic reactor

2 结果与讨论

2.1 初始COD变化对反应结果的影响

按图1将反应装置与液体置换系统相连,取350 mL一定质量浓度猪粪废水加入到三口烧瓶中,依次加入0.5 mL厌氧污泥富集驯化母液等,水浴温度控制为35℃,其他操作和1.1相同。间隔一定时间测定COD值及所产气体成分(CH_4 、 CO_2),结果如图2所示。

从图2可以看出,废水的COD值随时间的延长而减少,曲线上各点斜率基本相同,说明底物消耗速率和初始COD值高低关系不大。

猪粪废水厌氧发酵所生成的产物中,包含二氧化碳和甲烷2种组分。从图3和图4可知:气体的产生有一延后期,一般在12 h左右。原因如下:一是在活性污泥中的发酵细菌作用下,猪粪废水中含有的大量复杂有机物,首先进行水解,如多糖水解为单糖,再通过酵解

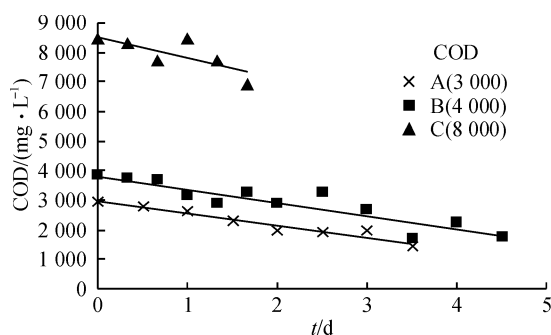


图2 COD随时间变化关系曲线

Fig.2 Diagram of COD value changing reaction time

作用进一步生成乙醇和脂肪酸;蛋白质先水解为氨基酸,再经脱氨基作用产生脂肪酸和氨;二是在产氢产乙酸菌的作用下,将第一阶段产生的丙酸、丁酸等脂肪酸和乙醇转化为乙酸、 H_2 、 CO_2 ;三是在产甲烷菌的作用下,将乙酸、 H_2 、 CO_2 转化为甲烷。

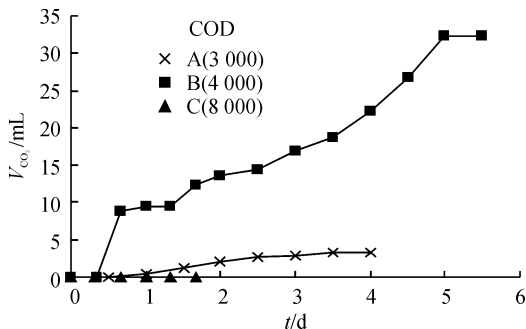


图 3 CO_2 产气量随时间的变化关系曲线

Fig. 3 Diagram of CO_2 gas production changing with reaction time

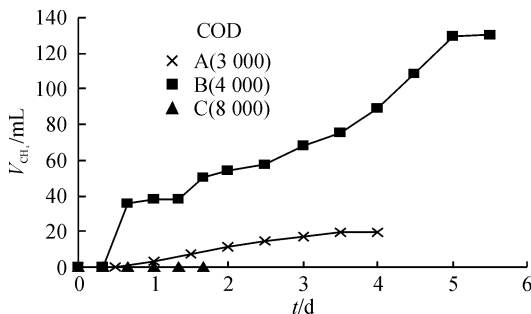


图 4 CH_4 产气量随时间的变化关系曲线

Fig. 4 Diagram of CH_4 gas production changing with reaction time

开始阶段,由于生成的乙酸量很少,少量的乙酸主要用于维持产甲烷菌的生命活动,没有用于合成产物,所以没有气体产生。只有当乙酸量增多时,才能满足三个方面的需要,即细菌的生长和繁殖、维持其生命活动所需的能源及合成产物。图中曲线还显示,当初始 COD 为 3 000 mg/L 左右时,有少量气体产生;当初始 COD 为 4 000 mg/L 左右时,产气量较大;COD 为 8 000 mg/L 左右时,实验没有气体产生。因此从产气量角度看,初始 COD 浓度应保持在 4 000 mg/L 左右。由于实际养殖场中,猪粪废水的 COD 通常在 3 000~4 000 mg/L 范围内,厌氧反应器启动运行时,可以直接采取原水进样。

2.2 不同温度对反应结果的影响

温度是影响微生物生命活动的重要因素,对厌氧消化过程也不例外。实验研究了温度的变化对 COD 值及产气量的影响,如图 5 所示。从图中可以看出,当反应温度为 35 $^{\circ}C$ 时,猪粪废水中的 COD 下降速率较快;45 $^{\circ}C$ 时的变化速率略小于 35 $^{\circ}C$;当温度为 25 $^{\circ}C$ 时,反应速率明显低于 35 $^{\circ}C$ 。温度对厌氧微生物的影响相当复杂,按照温度的高低,厌氧菌可分为高温菌和中温菌,35 $^{\circ}C$ 正是中温菌最佳活动温度,活性明显高于其他温度时的情况。由此得出结论:温度低,则活性低,反应速度慢,生产效率低下;温度过高,则不仅反应速度下降,技术上不可行,且能耗高,经济成本也高。实际生产中厌氧反应器温度应保持在 35 $^{\circ}C$ 水平上。

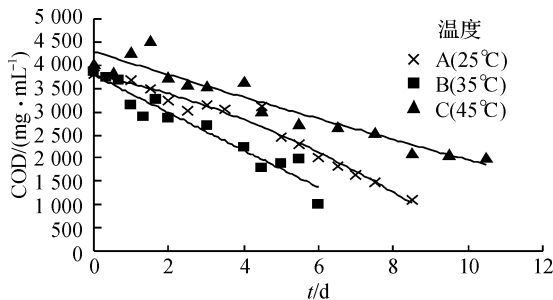


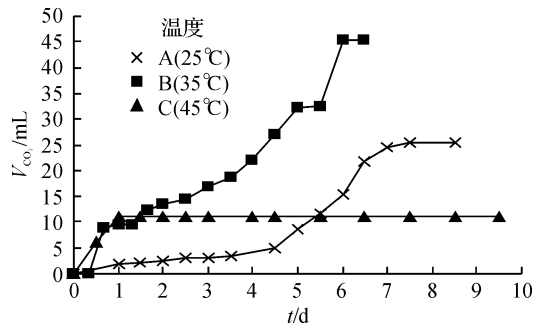
图 5 COD 随时间变化关系曲线

Fig. 5 Diagram of COD value changing with reaction time

图 6 和图 7 为在不同反应温度下,产气量与时间 t 的变化关系。从图上可以看出,当反应温度为 35 $^{\circ}C$ 时,产气量较大;当反应温度为 25 $^{\circ}C$ 和 45 $^{\circ}C$ 时,实验产气量明显少于 35 $^{\circ}C$ 时,而且所产气体中 CO_2 所占的比例较高。其原因可能是 35 $^{\circ}C$ 时产甲烷菌将厌氧反应第二阶段所产生的 H_2 、 CO_2 合成为 CH_4 的能力高于其他温度,故从产气量看,温度也应维持 35 $^{\circ}C$ 。

2.3 不同污泥量对反应结果的影响

加入的污泥量越多,表明单位体积反应器中所含的微生物量越多,显然污泥量的多少对厌氧反应结果的影响将是存在的。污泥量多少的度量实验中采取液固比表示,液体是指一定量的粪水,浆态的固体则指所用的活性污泥。实验将 350 mL 粪水加入三口烧瓶中,通过改变加入的污泥量考察其对反应结果的影响,数据如图 8 所示。

图6 CO₂产气量随时间的变化关系曲线Fig. 6 Diagram of CO₂ gas production changing with reaction time

从图8可以看出,当加入污泥量为100 mL时,猪粪废水中的COD变化速率较快;当加入污泥量为60 mL时,实验中的COD变化速率略小于加入污泥量为100 mL的;当加入污泥量为150 mL时,实验中的COD变化速率最慢。其原因分析认为是:微生物的生长需要一定量的营养物质,而营养物质数量的多少则和微生物的种类和数量紧密相关。厌氧反应器中细菌种类主要有产酸菌、酸分解菌和产甲烷菌,但不论何种细菌,C、N、P都是不可缺少的。不同的菌种要求C:N:P的比值不同。当粪水量一定时,改变污泥量,意味着单位体积中微生物所具有的营养物比例也发生着变化。350 mL粪水与100 mL的污泥应当是最佳的营养物状态,所以COD值的降低比其他两种情况优越。

从图9和图10可以看出,当加入污泥量为100 mL时,不仅产气量较大,而且所需的时间也是最少。污泥量为100 mL时,0.33 d便有气体产生,60 mL污泥量时需3.75 d,150 mL则需1.75 d。原因和上面类似,只不过上面COD的降低和产酸菌联系密切,而这里的气体的产生则主要是和产甲烷菌有关。

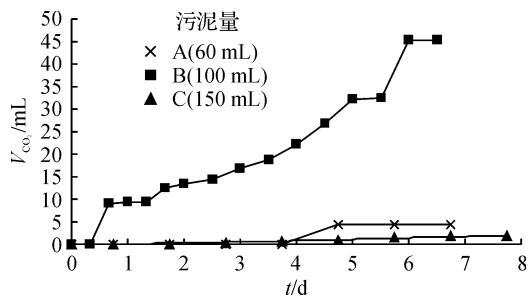
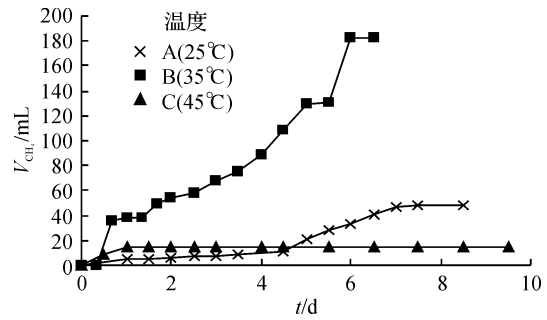
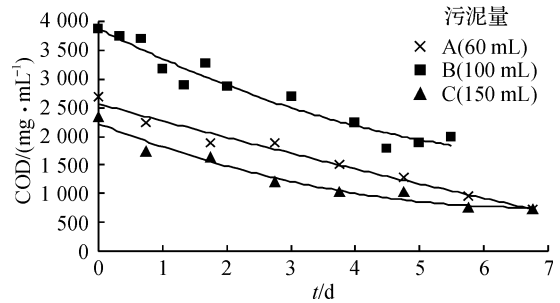
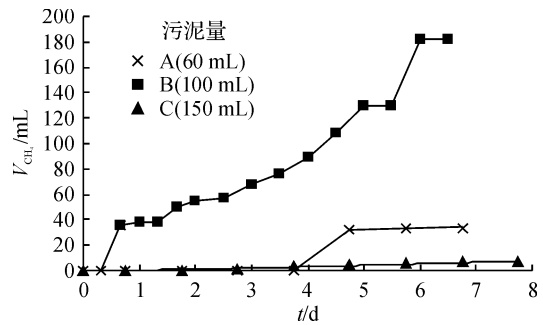
图9 CO₂产气量随时间的变化关系曲线Fig. 9 Diagram of CO₂ gas production changing with reaction time图7 CH₄产气量随时间的变化关系曲线Fig. 7 Diagram of CH₄ gas production changing with reaction time

图8 COD随时间变化关系曲线

Fig. 8 Diagram of COD value changing with reaction time

图10 CH₄产气量随时间的变化关系曲线Fig. 10 Diagram of CH₄ gas production changing with reaction time

2.4 pH值对反应结果影响研究

粪水中的复杂有机物通常含有碳水化合物、脂肪和蛋白质,厌氧生物处理第一阶段中,高分子有机物首先在胞外酶的作用下发生液化和水解,该过程将大分子转化为小分子,然后渗入细胞体内;在胞内酶的作用下,渗入的小分子转化为丙酸、丁酸等挥发性脂肪酸。

第二阶段,在产氢产乙酸作用下,将第一阶段产生的中间产物转化为乙酸、二氧化碳和少量的氢气;氢气和部分二氧化碳在第三阶段合成转化成甲烷,大部分的二氧化碳挥发离开系统。产酸菌的分解产物,几

乎都具有酸性,所以产酸菌在低的 pH 值时也能生存。

第三阶段中,产甲烷菌将第二阶段产生的中间产物分解成甲烷、氨及二氧化碳,二氧化碳、甲烷挥发出来离开反应系统,而氨则以强碱性的亚硝酸铵的形式存留下来。亚硝酸铵和第一阶段产生的有机酸发生中和,使得整个系统维持在弱碱环境,而这正是甲烷菌所需要的。甲烷菌的生长条件十分苛刻,只要有空气和光的存在就会立即停止活动,对 pH 值的要求是弱碱性。

为了寻找出不同菌体适宜的 pH 范围,本实验研究了 pH 的变化对产物的影响,数据见图 11。从图 11 可以看出,当初始 pH 为 6.11、6.90、8.04 时,猪粪废水中的 COD 变化速率基本上变化不大,说明产酸菌具有较大的 pH 适应范围。从图 12 可以看出,当初始 pH 值为 6.90 时,不仅产气量为较大,而且开始产气所需的时间也是最短;当初始 pH 为 8.04 时,实验产生的二氧化碳气体比 pH 为 6.90 的少,但比 pH 为 6.11 的多,说明二氧化碳气体主要产生于第二阶段,产氢产乙酸菌对 pH 的变化不是很敏感,故有较强的活性。由图 13 可见,产甲烷菌只能在 pH6.9 附近很小范围内活性强,超过该范围活性大大降低,产甲烷菌对 pH 值十分敏感。因此,建议在实际生产中 pH 值应保持在 6.9 左右。

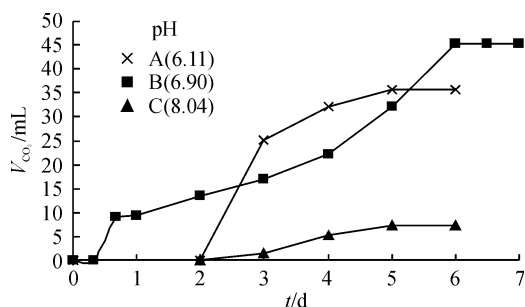


图 12 CO_2 产气量随时间的变化关系曲线

Fig. 12 Diagram of CO_2 gas production changing with reaction time

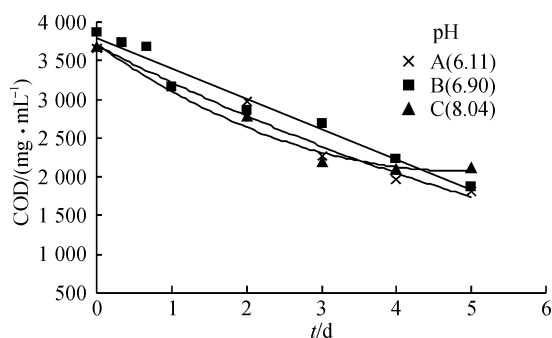


图 11 COD 随时间变化关系曲线

Fig. 11 Diagram of COD value changing with reaction time

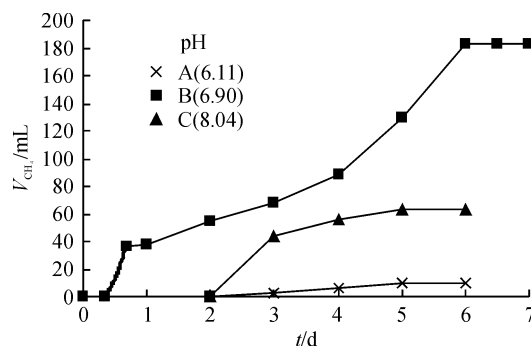


图 13 CH_4 产气量随时间的变化关系曲线

Fig. 13 Diagram of CH_4 gas production changing with reaction time

3 结 语

根据以上实验,厌氧反应器处理猪粪废水适宜工艺条件如下:初始 COD 值为 4 000 mg/L 左右,初始 pH 值为 6.9,反应温度在 35 ℃,当猪粪废水与污泥比为 3.5 : 1 时,反应速率较快且产气速率也较大。

参考文献:

- [1] 雷英春,张克强,李炎保,等.国内外规模化猪场废水处理工艺技术新进展[J].城市环境与城市生态,2003,16(6):218-220.
- [2] LETTINGA G, HULSHOFF P L W. UASB-process design for various types of waste waters[J]. WaterSci Technol, 1991,24:87-107.
- [3] LETTINGA G. Use of upflow sludge blanket(UASB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment[J]. Biotech Bioeng,1980,22:669-737.
- [4] STRONACH. Anaerobic digestion process[J]. Industrial Wastewater Treatment,1986(6):23-35.
- [5] 马三剑,吴建华,刘锋,等.多级内循环(MIC)厌氧反应器的开发应用[J].中国沼气,2002,20(4):24-27.
- [6] 贺延龄.废水的厌氧生物处理[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [7] ZOUTBERG G R. Anaerobic treatment of potato processing waste water[J]. WaterSci Technol,1999,40:297.