



两相厌氧消化工艺处理有机废水的进展和应用

俞汉青 顾国维

(同济大学 环境工程学院)

摘要 两相厌氧消化工艺是近年来发展很快的一种处理有机废水的新技术。本文介绍了该技术的微生物学原理和基本特点,总结了国内外的研究和应用现状,简要分析了该技术的研究动态。

关键词: 有机废水, 两相厌氧消化, 工艺

X783.03

1 两相厌氧消化的基本原理

有机废水的厌氧消化分为产酸和产甲烷两个阶段。在产酸阶段,主要由产酸细菌将各种复杂的大分子有机物水解、酸化为小分子的脂肪酸、醇、醛、酮、氢等物质;在产甲烷阶段,主要由甲烷细菌将上述水解、酸化产物进一步转化为甲烷和二氧化碳。产酸细菌种类多,繁殖快,代谢能力和对周围环境的适应能力都很强,而产甲烷菌种类少,只能直接利用极少几种基质,且繁殖速度很慢,受温度、pH、毒物等环境因素的影响较大。

传统的单相厌氧消化工艺将这两大类在生理、营养需求、生长特性、对环境的适应性等方面迥然不同的细菌群体放在同一个反应器中生长和工作,显然不能提供它们各自的最佳生长条件和工作条件,故难以发挥其最佳的效能和作用。戈士等人^[1-4]通过对产酸菌和产甲烷菌生化特点的分析,首先研究开发了两相厌氧消化工艺,即建造两个独立控制的反应器,分别培养产酸菌和产甲烷菌,并提供它们各自最佳的生长条件,以利于发挥它们的活性,提高处理效果,增加运行稳定性。培养产酸菌或者说进行产酸反应的反应器为称产酸器或产酸相;培养产甲烷菌或者说进行产甲烷反应的反应器称为产甲烷器或产甲烷相。

实现产酸相和产甲烷相两相分离的方法

有^[2, 6]:

(1) 抑制剂法

利用产酸菌细菌和产甲烷细菌生化特点的不同,在产酸相中使用对产甲烷菌进行选择抑制,例如加氯仿、四氯化碳、微量氧气、调节氧化还原电位等,从而使产酸相中产酸菌成优势生长。但该方法加入的抑制剂对后续的产甲烷相有毒害作用,故难以实用。

(2) 渗析法

利用通透有机酸的选择性半透膜可使产酸相和产甲烷相分开,但该方法由于操作困难也未实用。

(3) 动力学控制法

通过对废水在反应器的水力停留时间的调节可以动力学控制产酸菌和产甲烷菌的生长。一般产酸菌的世代时间比产甲烷菌短得多,因而可以控制废水在产酸相的停留时间,既保证有机物最大限度地转化为有机酸,又比产甲烷菌的世代时间短而将产甲烷菌从产酸相中“冲出”,从而实现两相分离。这是目前应用最多且最为成功的两相分离方法。

2 两相厌氧消化的工艺特点

两相厌氧消化工艺由于将产酸过程和产甲烷过程分开在两个反应器中进行,因而与传统的单相厌氧消化工艺相比,具有以下三大特点:

(1) 两相分离提高了产甲烷菌的活性

40—43

两相分离可以提高产甲烷菌更适宜的有机酸基质和环境条件,因而提高了厌氧污泥中产甲烷菌的活性。科恩^[7]用葡萄糖作为基质,进行单相和两相的污泥活性的对比试验。研究表明,两相分离后厌氧污泥活性显著提高(表1)。徐洁泉等^[14]通过检测单相和两相反应器中两大类菌群的数量来比较厌氧污泥的活性,结果发现两相法反应器中产甲烷菌的数量比单相法反应器高二十多倍。

表1 单相反应器和两相反应器
污泥活性的比较

项 目	单相反应器		两相工艺产甲烷相反应器	
	试验1	试验2	试验1	试验2
最大比污泥负荷 ($\text{kgCOD}/\text{kg}\cdot\text{d}$)	0.43	0.49	1.61	1.49
污泥比产气率 ($\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{d}$)	0.17	0.18	0.74	0.75

(2) 两相分离提高反应器运行的稳定性

废水厌氧消化过程中产生的氢对中间产物的形成和转化有着很大的影响,一旦氢浓度增加,将引起丙酸积累,导致消化液pH下降,进而使反应器运行失败,这是单相厌氧反应器很容易出现的问题。但是,实现两相分离以后,产酸相中大量去除了氢,丙酸不会大量积累,并能很快得到降解。佐特迈耶等^[8]的试验结果证明了这一点。因此,两相厌氧工艺的运行稳定优于单相厌氧工艺。

(3) 两相分离为定向生成中间产物提供了条件

据佩纳等人^[9]研究,从热力学上计算,最有利于甲烷发酵的中间产物是乙醇和乳酸。如在产酸相控制好工艺条件,以乙醇、乳酸取代混合脂肪酸作为中间产物,则第二阶段产甲烷菌利用的能量约可增大3倍,同时还能减少难以降解的丙酸含量,

有利于提高厌氧处理的效率,改善最终出水水质。研究表明,较高的有机负荷、低pH、较短的固体停留时间和较高的温度有利于乙醇、乳酸取代混合脂肪酸作为中间产物,进而为产甲烷相创造最佳的工作条件。

两相厌氧法的上述工艺特点带来了如下优点:

(1) 两相工艺将产酸菌和产甲烷菌分开培养,避免了传统单相工艺中微生物之间的抑制和代谢产物对微生物的抑制,有利于有机物的稳定和产气,提高了反应器的负荷率和产气率,使得该工艺可在高浓度、高负荷率和短水力停留时间条件下稳定运行,并相应减少了反应器容积和基建投资。

(2) 在传统的单相厌氧消化工艺中,当负荷率升高或环境条件改变时,反应器内挥发酸易积累,使产甲烷过程不正常甚至破坏,即出现“酸败”现象。由于产酸过程和产甲烷过程没有分相进行,致发现酸败往往不够及时。其次,一旦反应器中发现酸败现象,要予以纠正恢复正常运行往往需要较长时间。而在两相厌氧消化工艺中,产酸和产甲烷分开在两个反应器中独立进行,故当产酸相出水挥发酸浓度较高、pH值较低时,可以在产甲烷相外采取措施,使进水pH调高,不致于引起产甲烷相发生酸败。即使两相工艺中产甲烷相产生酸败现象,一般发现比较及时,故予以纠正恢复正常运行只需3~4天^[5]。

(3) 能够处理单相厌氧工艺不宜处理的几类废水^[10]。某些含有毒物或抑制物的废水直接进入传统单相反应器时,很容易对产甲烷菌产生毒性,从而抑制产甲烷作用。但在两相厌氧工艺中,废水经过产酸相时,可能由于产酸菌的作用改变毒物或抑制物的结构或将其分解,使毒性减弱甚至消失,这样就有利于产甲烷过程的进行。例如,在用单相厌氧反应器处理含高浓度 SO_4^{2-} 的有机废水时, SO_4^{2-} 将对产甲烷菌产生两次抑制作用,

极易使反应器失效。如用两相厌氧工艺处理该类废水,大部分 SO_4^{2-} 在产酸相中被还原为 H_2S ,并从气相中释放掉。这样,进入产甲烷相的废水中 SO_4^{2-} 浓度较低,不妨碍产甲烷相的正常运行。

(4) 适宜处理含高浓度悬浮固体的废水。对于一些含悬浮固体很高的有机废水,直接用现在常用的高效厌氧反应器,如厌氧滤器和上流式厌氧污泥床反应器难以处理,先进入完全混合式产酸器中进行水解酸化,使废水中的悬浮固体浓度大大降低,则可以用产甲烷器进一步进行处理。

3 两相厌氧消化工艺的研究和应用

从戈士首先提出两相厌氧消化的概念以来,各国学者争相对其进行研究。早期的研究工作主要集中在应用动力学控制法实现两相分离的可行性方面,并取得了下列主要成果^[1-5]:

(1) 证明了在反应器中用挥发酸基质进行长时间的分开的甲烷阶段发酵的实用性;

(2) 用动力学模式描述厌氧消化的产酸和产甲烷阶段中基质同化和产物形成的过程,并测定了水解、酸化和产生甲烷各步骤的动力学常数,并运用动力学控制进行相分离;

(3) 研究出两相厌氧消化中产酸阶段和产甲烷阶段的最适环境条件,如温度、压力、pH、氧化还原电位等。

到80年代中期,国外对两相厌氧消化工艺的研究主要转到该工艺的实际应用方面,并用于酿酒废水、糖蜜酒精废水、甜菜制糖废水、软饮料废水、淀粉废水、造纸废水、柠檬酸废水的处理^[4-12]。比利时Ghent大学提出了一种商品名为Anodek的两相厌氧消化工艺^[9],该工艺中的产酸相采用完全混合式反应器,产甲烷相则采用上流式厌氧污泥床反应器。表2为Anodek工艺在欧洲的应用情况,表3则列举了Anodek工艺处理工业废水的一些运行数据。

表2 Anodek工艺在欧洲的应用情况

废水类型	处理能力 (kgCOD/d)	国家	规模
酿酒废水	180	比利时	中试
亚麻废水	350	比利时	生产性
甜菜废水	45	德国	中试
酵母废水	135	比利时	中试
甜菜废水	170	比利时	中试
柠檬酸废水	120	德国	中试
甜菜废水	45	德国	中试
淀粉废水	20,000	德国	生产性
甜菜废水	32,000	德国	生产性
甜菜废水	15,000	德国	生产性

在国内,中国科学院成都生物研究所、广州能源研究所、农牧渔业部成都沼气科学研究所、清华大学、同济大学等单位相继进行了两相厌氧消化工艺处理味精废水、酿酒废水、蜜糖酒精废水、啤酒废水、豆制品废水的试验研究,也取得了一定的成果^[13-15]。

现在研究较成熟,应用最为广泛的两相厌氧消化工艺流程如下图所示。

图中的产酸相一般采用完全混合式反应器,废水的停留时间为4h~16h,有机负荷率为 $25\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ~ $60\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$;产甲烷相则多采用上流式厌氧污泥床反应器或上流式填料床反应器,废水的停留时间为8h~48h,有机负荷率为 $12\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ~ $25\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。

两相厌氧消化工艺用于有机废水处理的历史虽然很短,但实践已经证明,它具有传统的单相厌氧工艺所不具备的一些优点,如运行稳定性好、适应性强等。因此,我们应进一步对该工艺中一些尚不清楚的运行机理等问题进行研究,以期在我国推广应用该项新技术。

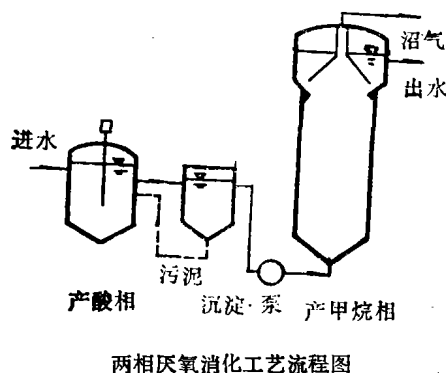
表3 Anodek工艺的运行数据

废水来源	进水COD 浓度 (mg/L)	COD 去除率 (%)	BOD ₅ 去除率 (%)	产甲烷反应 器负荷率 (kgCOD/ m ³ ·d)
浸、沤麻	6500	85~90	90~95	9~12
甜菜加工	7000	92	—	20
动物残渣	23250	50~60	—	6~7
酵母、酒精	28200	67	84	21
豆浆生产	5500	70~75	80~85	20~30
纸木加工	11400	76	—	11
啤酒生产	2500	80	85~90	10~15
软饮料加工	31800	94	—	5
霉和酒精	7500	84	92	14
柠檬酸生产	42570	70~80	—	15~20
麦芽蒸馏	45300	70	—	30

参考文献

- (1) Ghosh, S. et al., JWPFC, 47(1)35~45, (1975).
- (2) Ghosh, S. et al., Process Biochem., (4), 15~24, (1978).
- (3) Ghosh, S. et al., Biotech. Bioeng., 23(11), 301~313, (1981).
- (4) Ghosh, S. et al., Biomass, (10), 97~107, (1986).
- (5) Ghosh, S., J. Environ. Eng., 113(6), 1265~1284, (1987).
- (6) Cohen, A., Water Res., 16(4), 449~458, (1982).

- (7) Cohen, A., et al., Water Res., 14, 1439~1448, (1980).
- (8) Zoetmeyer, R. J., et al., Water Res., 16(3), 303~311, (1982).
- (9) Gil-Pena, M. L., et al., Environ. Tech. Lett., 7, 479~486, (1986).
- (10) Gijzen, H. J., et al., Biotech. Bioeng., 31, 418~425, (1988).
- (11) Dinopoulou, G., et al., Biotech. Bioeng., 31, 969~978, (1988).
- (12) Keisuke et al., Water Sci. Tech., 19(1, 2), 311~322, (1987).
- (13) 严月根等, 中国沼气, 6(3)8~15, (1988).
- (14) 徐洁泉等, 中国沼气, 5(3), 18~23, (1987).
- (15) 杨立新等, 中国沼气, 6(2), 11~15, (1988).



DEVELOPMENT AND APPLICATION OF TWO—PHASE ANAEROBIC DIGESTION PROCESS FOR ORGANIC WASTEWATER TREATMENT

Yu Hanqing

Gu Guowei

(School of Environmental Engineering, Tongji University)

Abstract

The two-phase anaerobic digestion process is an advanced technique for organic wastewater treatment in recent years. The microbial principle and basic properties of the technique are introduced and the current situation of research and application in China and abroad is also made a survey in this paper.

Key Words: organic wastewater, two-phase anaerobic digestion, process