

UASB 反应器处理 CMC 废水的启动特性研究

潘禄亭, 王键, 罗华飞

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用上流式厌氧污泥床(UASB)反应器, 以高浓度羧甲基纤维素(CMC)废水为处理对象, 研究了中温条件下 UASB 反应器的启动、颗粒污泥特性和废水处理效果. 结果表明, 采用接种颗粒污泥与消化污泥的混合泥进行培养, 并逐步提高进水 CMC 废水浓度, 运行 80 d 后, 可实现 UASB 反应器的启动; 当进水 COD 值达到 4 000 mg/L, 容积负荷 6.86 kg/(m³·d), COD 去除率在 80% 以上; 反应器内污泥实现颗粒化, 且颗粒污泥的比产甲烷活性良好.

关键词: UASB 反应器; CMC; 废水; 厌氧颗粒污泥

中图分类号: X783.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3324-05

Characteristics of Start-up Period in UASB Reactor for Treating CMC Wastewater

PAN Lu-ting, WANG Jian, LUO Hua-fei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The start-up, the characteristics of granular sludge and the treatment effect of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor under mid-temperature were studied with high concentration carboxymethyl cellulose (CMC) wastewater as treating object. Experiment results showed that it spent 80 days to start up UASB by gradually increasing the influent CMC concentration, and the seed sludge was the mixture of the inoculum granular sludge and the digestion sludge. The removal rate of COD could reach above 80% when the value of influent COD concentration was 4 000 mg/L and the organic loading was 6.86 kg/(m³·d), respectively; granular sludge has been obtained in the reactor, and the specific methanogenic activity of the granular sludge was well.

Key words: upflow anaerobic sludge blanket (UASB); carboxymethyl cellulose (CMC); wastewater; anaerobic granular sludge

羧甲基纤维素(CMC)广泛应用于食品、医药、牙膏、洗涤剂、造纸、建材、陶瓷、日化、纺织印染、成膜材料、石油钻井与选矿等方面^[1~5];其生产过程中会产生一定量高浓度高盐分有机化工废水, COD 高达 20 000 mg/L, 废水含有难降解物质, 对微生物有抑制作用, 生化性较差^[6]. 上流式厌氧污泥床(UASB)已广泛应用于处理各种高浓度有机废水^[7~10], 而应用于 CMC 废水的处理报道较少. 启动过程中颗粒污泥的形成对于促进 UASB 反应器高效、稳定运行至关重要^[11~14]. 本实验采用 UASB 反应器对 CMC 废水进行处理, 研究废水处理效果、颗粒污泥的形态及其产甲烷活性, 为 UASB 处理 CMC 废水实际应用提供设计依据.

1 材料与方法

1.1 废水水质

废水取自山东省某化工有限公司, 内含乙醇、羧甲基纤维素钠、羟乙基纤维素钠等有机物和无机盐; 其浊度较小, 淡黄色, pH 值 4~5, COD 值 16 000~25 000 mg/L, 盐分(以总非挥发性固体计)4%~5%.

由于废水的高浓度高盐分性, 采用铁炭微电解法对废水进行预处理^[15]. 处理后废水 COD 值在

12 000 mg/L 左右, 对废水进行适当的稀释后进入 UASB 反应器.

1.2 实验材料与装置

UASB 反应器用有机玻璃制成, 反应区内径 50 mm, 外径 120 mm (内外径之间中空部分为保温的循环热水), 高度 500 mm. 沉淀区内设三相分离器, 内径 100 mm, 高度 300 mm. 反应器总容积 2.57 L, 有效容积 1.4 L. 实验装置如图 1.

1.3 实验方法

1.3.1 UASB 反应器的启动

UASB 反应器通过循环热水控制启动实验温度为 35℃^[16,17]. 为更快完成启动, 反应器内投加颗粒污泥与消化污泥(体积比 1:3)的混合泥, 投加量约占反应区容积的 40%, 平均污泥浓度 VSS 为 7.2 g/L. 启动初期, 进水采用葡萄糖配水, 随后往葡萄糖配水中逐渐加入 CMC 废水提高配水 COD 值(表 1), 直至成分完全为 CMC 废水; 投加的碳酸氢钠使配水的 pH 值控制在 7.2 左右, 碱度控制在 1 000 mg/L 以上.

收稿日期: 2008-12-23; 修订日期: 2009-03-06

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAJ09)

作者简介: 潘禄亭(1964~), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: lutingspan@sohu.com

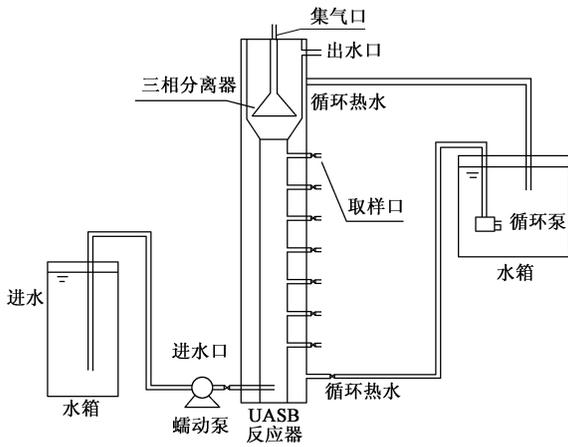


图 1 UASB 装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of UASB equipment

表 1 UASB 反应器驯化过程进水 COD 浓度

Table 1 Changes of influent COD concentration during UASB acclimation process

时间 /d	进水 COD 值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	葡萄糖所占 COD 值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	CMC 废水所占 COD 值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1~ 8	1000	1000	0
9~ 22	2000	1500	500
23~ 38	3000	2000	1000
39~ 50	3500	2000	1500
51~ 60	3500	1000	2500
61~ 80	4000	0	4000

1.3.2 颗粒污泥形态分析

UASB 反应器启动的不同时期,取其中颗粒污泥经预处理后用扫描电镜(SEM)来观察其外部形态及其结构特征;并分别取第 60 d 和第 80 d 反应器中下部颗粒污泥测其粒径分布。

1.3.3 产甲烷试验

启动完成后,从 UASB 反应器底部取出部分经驯化的颗粒污泥和絮状污泥,进行产甲烷试验。实验采用 5 种物质为底物配水,分别为甲酸、乙酸、丙酸、葡萄糖、CMC 废水。配水 COD 值为 3500 mg/L ,加入的营养物质、缓冲剂及微量元素等与 UASB 启动时相同,污泥浓度为 1.54 g/L ,pH 保持在 7.2 左右,温度保持在 37°C ,以 250 mL 血清瓶为反应器。

1.4 分析项目与方法

COD、pH 值、挥发性固体(VSS)均采用国标法测定^[18];颗粒污泥粒径采用湿式筛分法;颗粒污泥比产甲烷活性采用史氏发酵法^[19]。

2 结果与分析

2.1 UASB 反应器的启动

整个启动过程历时 80 d,其进水 COD、出水 COD、COD 去除率、停留时间、容积负荷的变化如图 2 和图 3 所示。

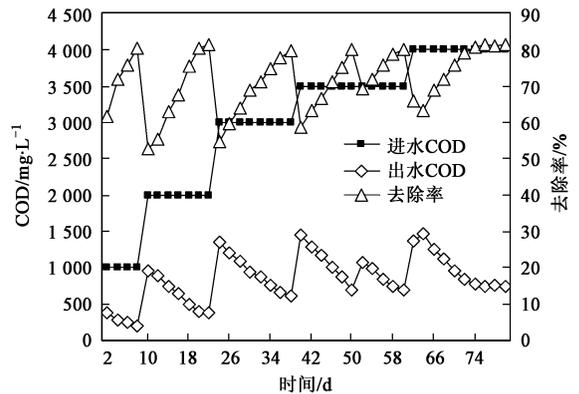


图 2 进水、出水 COD 及其去除率随时间变化

Fig. 2 Changes of COD concentration and removal efficiency of the influent and effluent at different time

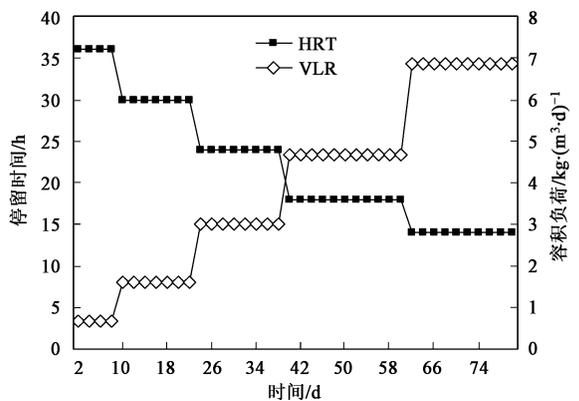


图 3 HRT 和 VLR 随时间变化

Fig. 3 Changes of HRT and VLR at different time

启动运行初期采用纯葡萄糖配水,对污泥进行活化。此阶段进水量 0.047 L/h ,容积负荷 $\text{COD } 0.67 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,水力负荷 $0.02 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,经过 8 d 的运行,污泥的活性有了很大的提高,COD 去除率已大于 80%。第 9 d,往配水中增加葡萄糖的同时,开始加入 CMC 废水,并相应地缩短停留时间,使容积负荷达到 $1.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,UASB 反应器受到冲击,COD 去除率显著下降,经过 14 d 的运行 COD 去除率又恢复到 80% 以上,说明微生物已开始适应 CMC 废水;虽没有观察到颗粒污泥的增多,但污泥中的絮状污泥的沉降性有了改善。第 23 d,继续增加葡萄糖和 CMC 废水的含量,并相应缩短停留时间,容积负荷达到 $3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,COD 去除率明显下降,但已经没有刚加 CMC 废水时下降幅度大,说明微生物对 CMC

废水的适应性已有所增强;在第30 d,在反应器底部发现了少量的细小颗粒污泥,这些颗粒污泥相对于接种污泥中原有的颗粒污泥要小很多,粒径在0.1~0.3 mm.第39 d再次增加CMC废水含量,容积负荷提高到 $4.67 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,COD去除率的下降幅度更小;在第51 d,降低配水中葡萄糖成分,增加CMC废水比例,维持进水COD值为 $3\,500 \text{ mg}/\text{L}$,容积负荷不变,COD去除率略有下降后迅速恢复;新生颗粒污泥逐渐增多,且粒径有所增大.第61 d,进水全部采用CMC废水,并将COD值提高到 $4\,000 \text{ mg}/\text{L}$,容积负荷增加到 $6.86 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;经稳定运行后COD去除率很快达到80%以上,反应器内污泥已基本颗粒化,趋于成熟;历时80 d,启动完成.

2.2 颗粒污泥形态分析

2.2.1 启动初期(第1~29 d)

启动初期,混合污泥中的絮状污泥如图4所示,没有固定的形状,偶尔出现的一些颗粒状也大多为无机物质,且直径很小.后期,随着部分混合污泥中的颗粒污泥发生破碎,形成了许多小的碎片(如图5),为新生颗粒污泥提供了良好的内核.

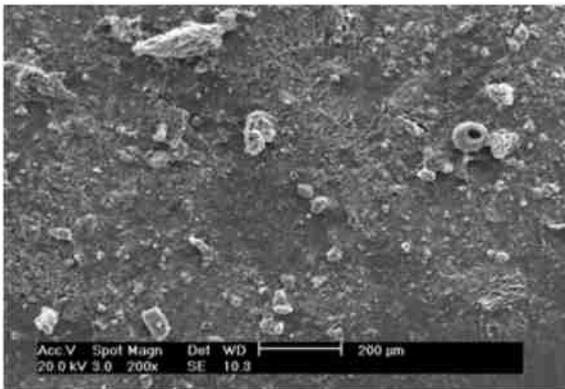


图4 絮状污泥

Fig. 4 Flocculent sludge

2.2.2 颗粒污泥出现期(第30~60 d)

第30 d时,在UASB反应器的底部出现了少量的细小颗粒污泥,包括部分来自于初始投加的颗粒污泥破碎形成的碎片,它们形状不规则,粒径较小且不均匀;经观察发现颗粒污泥表面的菌种较丰富,以球菌、短杆菌和丝状菌为主.随着运行时间的增加,反应器上升流速和产气量的逐渐增大,在反应器中活性差的絮状污泥被淘汰;颗粒污泥的数量逐渐增多,粒径也随之慢慢增大,到第60 d时颗粒污泥几乎占满整个反应器.

2.2.3 颗粒污泥成熟期(第60~80 d)

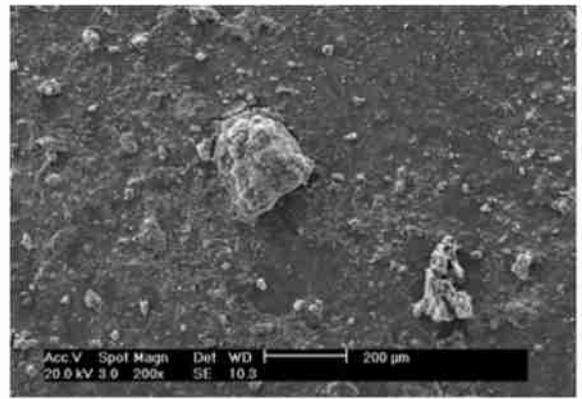


图5 颗粒污泥碎片

Fig. 5 Fragments of granular sludge

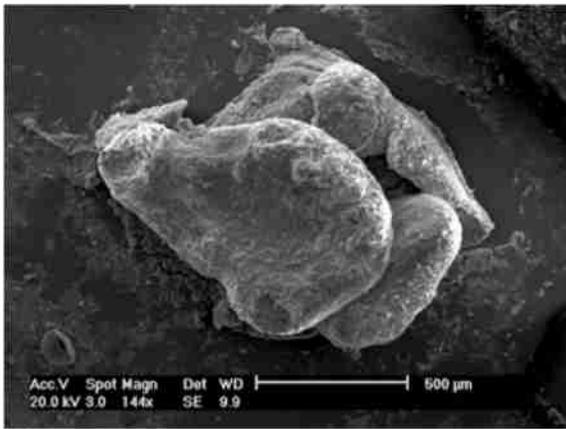
反应器经过一段时间的稳定运行后,颗粒污泥已基本成熟[如图6(a)],颜色大多数为黑色或深浅不同的黑灰色,其形状多为卵状[如图6(b)],污泥表面以产甲烷的丝状菌为主;反应器中的颗粒污泥直径在1 mm左右,有相关研究表明,UASB反应器中的颗粒污泥最大直径可达7 mm,可能是由于本实验反应器运行时间尚不够长,反应器中并没有发现直径 $> 5 \text{ mm}$ 的颗粒污泥;经测定,反应器中颗粒污泥湿密度为 $1.06 \text{ g}/\text{cm}^3$,沉降速度为 $21 \sim 22 \text{ m}/\text{h}$,其沉降性能属中等水平.由图6(c)可观察到污泥的内部已形成大量的孔隙,这有利于营养物质的传递和颗粒污泥内部产生气体的溢出.

2.2.4 颗粒污泥粒径分布

分别在60、80 d时,取UASB反应器中下部泥样,测其颗粒污泥粒径分布.如图7所示,第60 d,污泥已基本颗粒化,但颗粒粒径较小,粒径 $< 0.8 \text{ mm}$ 的颗粒污泥占有63%.随着反应器得运行,颗粒污泥逐渐成熟,粒径也逐渐增大,到第80 d时,粒径 $> 0.8 \text{ mm}$ 的颗粒污泥已占到61%.

2.3 颗粒污泥和絮状污泥的最大比产甲烷活性

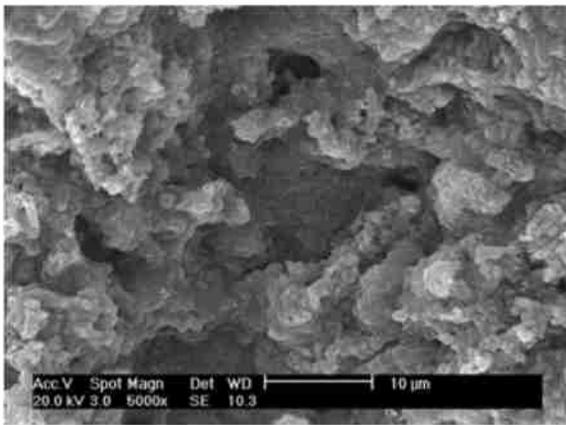
由图8可以看出,颗粒污泥以葡萄糖为底物时的甲烷气体产量最大,而以CMC废水为底物时的甲烷气体产量最少.通过计算得,以葡萄糖为底物颗粒污泥的最大比产甲烷活性(以 1 g VSS 在 1 d 所产甲烷体积计)为 136 mL ,甲酸的为 33 mL ,乙酸的为 40 mL ,而CMC废水的仅为 29 mL ;以葡萄糖为底物得絮状污泥的最大比产甲烷活性为 119 mL ,CMC废水的为 17 mL .由此可知葡萄糖更易转化为易于产甲烷菌利用基质,在启动初期配水中投加一定比例的葡萄糖有效地提高了污泥的活性,促进了颗粒污泥的形成;而以CMC废水为底物时颗粒污泥的最大比



(a) 颗粒污泥1



(b) 颗粒污泥2



(c) 颗粒污泥内部结构

图 6 颗粒污泥

Fig. 6 Granular sludge

产甲烷活性虽远不及以葡萄糖为底物时颗粒污泥的最大比产甲烷活性, 但已接近甲酸的, 表明启动完成后形成的颗粒污泥能够有效地降解 CMC 废水. 通过对比颗粒污泥与絮状污泥分别以葡萄糖和 CMC 废水为底物时的最大比产甲烷活性可以看出, 以葡萄糖为底物时, 颗粒污泥最大比产甲烷活性仅比絮状污泥高出 12%, 但以 CMC 废水为底物时却相差

41%. 说明颗粒污泥与絮状污泥降解利用葡萄糖的能力相差不多, 但对 CMC 废水的降解, 颗粒污泥的效率远高于絮状污泥.

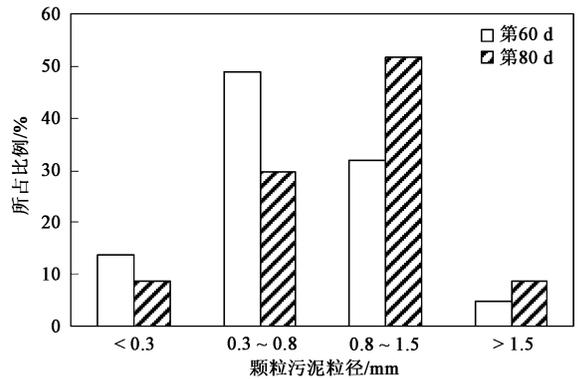


图 7 第 60、80 d 颗粒污泥的粒径分布

Fig. 7 Size distribution of granular sludge in the sixtieth day and the eightieth day

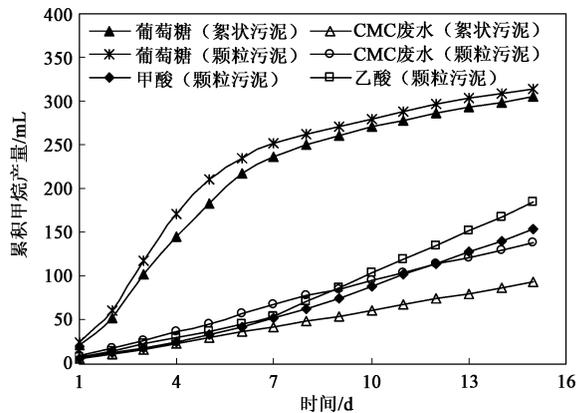


图 8 各种底物产气量

Fig. 8 Methane production of each substrate

3 颗粒污泥形成特点

颗粒污泥的形成是一个复杂的微生物与环境相互作用的过程^[20-22], 通过接种污泥及启动过程 UASB 中污泥特征的分析, 可将本实验实现快速启动的特点总结如下:

(1) 启动初期投加葡萄糖, 并采用低水力负荷. 葡萄糖的投加有效促进了污泥活性的加强, 使细菌胞外多聚物 (ECP) 增加, 从而促进了细菌间的凝聚.

(2) 接种污泥中加入部分颗粒污泥. 启动初期采用葡萄糖配水低负荷运行, 颗粒污泥与絮状污泥对葡萄糖利用效率相差不多, 因而传递到颗粒污泥内部得营养不足, 造成颗粒污泥的强度降低. 随着配水中 CMC 废水比例的增加和水力负荷的提高, 颗

粒污泥受冲击,强度进一步降低,在水流剪切力作用下,发生破碎,而成为新的内核。

(3) 启动过程中,水力负荷、容积负荷沿梯度阶段性增加,既满足了对污泥筛选的需要,又不至于使大量絮状污泥过早淘汰。整个实验过程中未出现大量跑泥的情况。

目前,厌氧污泥颗粒化的快速启动研究多为引入添加物(惰性颗粒或高聚物等)^[23-25],其快速启动效果也最显著。但惰性颗粒无生物活性,投加会减小反应器的有效容积,且其作为内核对营养物质的传递也会有影响;高聚物多对厌氧生物会有一定的毒性和抑制性。在接种污泥中加入一定的颗粒污泥,运行一段时间后破碎成碎片,其上的微生物与反应器中絮状污泥上的微生物趋于相同,不会产生副作用,且颗粒污泥碎片上的细菌亦分泌 ECP,可加快碎片与其它细菌的聚合,加速颗粒污泥的成长。

4 结论

(1) 接种颗粒污泥与消化污泥的混合污泥,逐步增加进水中 CMC 废水的浓度,运行 80 d 后启动完成;此时进水 COD 值达到 4 000 mg/L,容积负荷 6.86 kg/(m³·d),COD 去除率在 80% 以上,污泥基本颗粒化。

(2) 投加污泥中颗粒污泥有效促进了絮状污泥颗粒化,颗粒污泥成熟时,颗粒直径在 1 mm 左右,具有较好的沉降性;颗粒内部形成大量的孔隙,利于营养物质和气体的传递。

(3) 启动初期配水中投加一定比例的葡萄糖促进了颗粒污泥的形成;启动完成后形成的颗粒污泥能有效地降解 CMC 废水。

参考文献:

- [1] 姚晶,孟祥晨. 羧甲基纤维素钠及酸性乳饮料加工工艺对其稳定性及粒径分布的影响[J]. 中国乳品工业, 2008, 6(7): 40-43.
- [2] 刘鏊,张美云,申前锋. 羧甲基纤维素的合成及其在造纸中的应用[J]. 西南造纸, 2005, 34(4): 50-52.
- [3] 徐小勇,石棋,赫贞君. 羧甲基纤维素在陶瓷釉浆中的应用研究[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(10): 56-58.
- [4] Cheng L H, Karim A A, Seow C C. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid [J]. Food Chem, 2008, 107(1): 414-418.
- [5] Dolz M, Jim nez J, Hernandez M J, et al. Flow and thixotropy of non-contaminating oil drilling fluids formulated with bentonite and sodium carboxymethyl cellulose [J]. J Pet Sci Eng, 2007, 57(3-4): 294-302.
- [6] 雷雨电,方云. 羧甲基纤维素生产工艺的进展[J]. 日用化学工业, 2000, 30(4): 25-29.
- [7] Majumder P S, Gupta S K. Degradation of 4-chlorophenol in UASB reactor under methanogenic conditions [J]. Bioreour Technol, 2008, 99(10): 4169-4177.
- [8] Tawfika A, Sobheyy M, Badawya M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system) [J]. Desalination, 2008, 227(1-3): 167-177.
- [9] Subramanyam R, Mishra I M. Co-degradation of resorcinol and catechol in an UASB reactor [J]. Bioreour Technol, 2008, 99(10): 4147-4157.
- [10] Oktem Y A, Ince O, Sallis P, et al. Anaerobic treatment of a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor [J]. Bioreour Technol, 2008, 99(5): 1089-1096.
- [11] 王凤,张利群,吴敏,等. UASB 反应器处理棉浆粕黑液快速启动研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(3): 53-56.
- [12] 李再兴,宋存义,杨景亮,等. 大型 UASB 处理阿维菌素废水厌氧污泥颗粒化研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 62-65.
- [13] Sponza D T. Enhancement of granule formation and sludge retention fortetrachloroethylene (TCE) removal in an upflow anaerobic sludge blanket(UASB) reactor [J]. Advances Environ Res, 2003, 7(2): 453-462.
- [14] Show K Y, Wang Y, Foong S F, et al. Accelerated start-up and enhanced granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactors [J]. Wat Res, 2004, 38(9): 2293-2304.
- [15] 潘禄亭,罗华飞,李璐. 铁炭微电解法预处理羧甲基纤维素生产废水[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(6): 28-30.
- [16] 马兴元,俞从正,李小星,等. 制革废水 UASB 处理的几个主要影响因素[J]. 水处理技术, 2005, 31(7): 66-79.
- [17] Mahmoud N. High strength sewage treatment in a UASB reactor and an integrated UASB-digester system [J]. Bioreour Technol, 2008, 99(16): 7531-7538.
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [19] 胡纪萃. 废水厌氧生物处理理论与技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.
- [20] Liu Y, Xu H L, Yang S F, et al. Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor [J]. Water Res, 2003, 37(4): 661-673.
- [21] Hulshoff Pol L W, De Castro Lopes S I, Lettinga G. Anaerobic sludge granulation [J]. Water Res, 2004, 38(6): 1376-1389.
- [22] She Z L, Zheng X L, Yang B R, et al. Granule development and performance in sucrose fed anaerobic baffled reactors [J]. J Biotechnol, 2006, 122(2): 198-208.
- [23] Uyanik S, Sallis P J, Anderson G K. The effect of Polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR) [J]. Water Res, 2002, 36(4): 933-943.
- [24] Randall A W, Richard R D. Laboratory studies on enhancement of granulation in the anaerobic sequencing batch reactor [J]. Water Sci Technol, 1997, 36(4): 279-286.
- [25] Hyun S J, Yong H K, Sung H Y, et al. Facilitated UASB granule formation using organic-inorganic hybrid polymers [J]. Process Biochem, 2005, 40(1): 89-94.