

高效厌氧反应器处理生物制药废水的试验研究

叶向东¹, 区 军², 李世华³

(1. 广东省环境保护工程研究设计院, 广东 广州 510140;
2. 广东省环境保护产业协会, 广东 广州 510045;
3. 中山大学环境科学研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 高效厌氧反应器(EABR)处理生物制药废水的启动和运行试验研究表明: EABR反应器处理效率高, 启动周期短, 经过50 d的运行后, COD的去除率达到90.4%, BOD₅的去除率维持在88.5%以上。EABR的最佳运行负荷在18.0 kg·m⁻³·d⁻¹以下, 有机负荷在20.0 kg·m⁻³·d⁻¹时, COD、BOD₅的去除率均有较大幅度的下降。EABR对负荷的冲击承受能力不宜超过50%; 出水pH维持在7.0~7.4时, COD的去除率在87.9%~91.4%

关键词: 高效厌氧反应器; 高浓度有机废水; 有机负荷; 生物制药废水

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 04-0070-05

广东某公司的主要产品包括味精、肌苷、鸟苷等, 年产量分别为1.5万t、520t、150t。其中肌苷、鸟苷的生产工艺中, 废水主要产生于产品后提取与精制过程, 浓度高、数量多, 净化处理难度大。高效厌氧反应器(EABR)是广东省环境保护工程研究设计院开发的一种新型高效厌氧反应器, 具有高效、投资省、耐冲击等优点, 本文通过应用EABR反应器处理鸟苷、肌苷的高浓度生产废水的研究, 获得一些有用的资料。

1 试验装置及方法

1.1 废水水质

试验废水来自肌苷、鸟苷生物制药工艺中的提取和精制过程的实际生产废水, 根据分析, 其试验水质情况见表1。

表1 废水水质情况¹⁾

Tab.1 Characteristics of wastewater

项目	SS	COD _{Cr}	BOD ₅	
浓度/(mg·L ⁻¹)	66	19050 ~ 19870	5940 ~ 6600	
项目	NH ₃ - N	TP	SO ₄ ²⁻	pH
浓度/(mg·L ⁻¹)	598	2.6	191	5 ~ 6

1) pH无单位

1.2 分析方法

分析方法按照国家有关分析方法进行^[1]。其分析方法分别为COD_{Cr}用重铬酸钾法; SS用质量法; pH用玻璃电极法; NH₃-N用靛酚蓝分光光度法;

SO₄²⁻用EDTA法; SV用100 mL量筒法; TP用钼酸铵分光光度法。

1.3 试验方法

1.3.1 厌氧污泥的培养与驯化 本试验采用接种法培养驯化厌氧活性污泥, 污泥取自污水处理厂的厌氧消化污泥, 经过大约一个月的培养和驯化后投入正式运行。根据出水水质情况来逐步提高进水负荷, 直到设计负荷为止。在污泥培养和驯化过程要系统研究其影响因素及处理效果。

1.3.2 厌氧生物反应器的运行和控制 根据相关文献资料和经验^[2,3], 先确定进水负荷, 然后分别研究水力停留时间、容积负荷、冲击负荷、进水pH等因素对处理效果的影响, 以出水水质, 如COD的去除效率、出水的挥发酸含量及其组成、污泥浓度等指标来判断。而污泥颗粒化是厌氧反应器启动的目标和启动成功的标志。

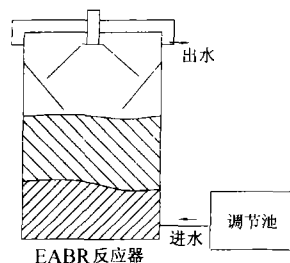


图1 试验装置

Fig.1 Experiment equipment

* 收稿日期: 2005-01-04

基金项目: 广东省环境保护专项基金资助项目(粤财企[2001331])

作者简介: 叶向东(1957年生), 男, 高级工程师; E-mail: yexd@263.net

1.4 试验装置及工艺流程

本试验装置采用有机玻璃制作，有效容积为 16 m^3 ，工艺流程如下：

废水 → 调节池 → EABR 反应器 → 出水

2 结果与讨论

2.1 高效厌氧反应器 (EABR) 的启动研究

实验用反应器容积为 16 m^3 ，接种污泥取自污水处理厂的厌氧消化污泥，接种的污泥浓度 TSS 为 26.1 g/L ，VSS 为 14.8 g/L 。高效厌氧反应器的启动分为 3 个阶段：驯化阶段、负荷提升阶段、满负荷阶段。在启动前 20 天，往反应器中投加接种污泥，间歇进水，每 2 h 进一次水，进水流量为 35 L/h ，出水回流到储水池，回流比为 100%。持续 20 d 后，COD 的去除率达到 82%，这时可以连续进水，进入负荷提升阶段，以 $0.8\text{ m}^3/\text{d}$ 的流量进水，对应的容积负荷为 $1.0\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ，待出水 COD 去除率达到 80% 时逐步提升负荷，提升的幅度为 20% ~ 40%，经过 50 d 的运行后进入满负荷运行阶段。

2.1.1 水力停留时间与容积负荷随时间的变化

反应器运行 50 d 后，水力停留时间 (HRT) 由最初的 20 d 缩短为 32 h，容积负荷 (OLR) 由最初的 1.0 kg/m^3 提升到 15 kg/m^3 (图 2)。

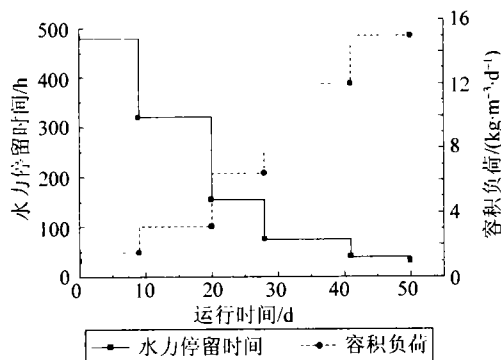


图2 水力停留时间及容积负荷变化

Fig.2 Variety of hydraulic retention time and volumetric loading rate

由图 2 可以看出，水力停留时间与容积负荷成反比，即水力停留时间长，则容积负荷小。在反应器启动运行阶段，往往通过逐步提高负荷来进行，这可以通过逐步调节水力停留时间来实现，在实际工程调试阶段可以采用的。

2.1.2 COD 去除率及出水 COD 的变化 在反应器进入负荷提升阶段后，由于容积负荷和水力负荷的冲击，COD 去除率有一定的波动。在运行初期，COD 的去除率较低，但随着时间的推移，COD 去除率逐渐上升。经过 50 d 的运行后，COD 的去除

率由最初的 51.2% 增加到 90.4% (图 3)，出水 COD 由最初的 $9\,298.1\text{ mg/L}$ 降到 $1\,907.0\text{ mg/L}$ 。

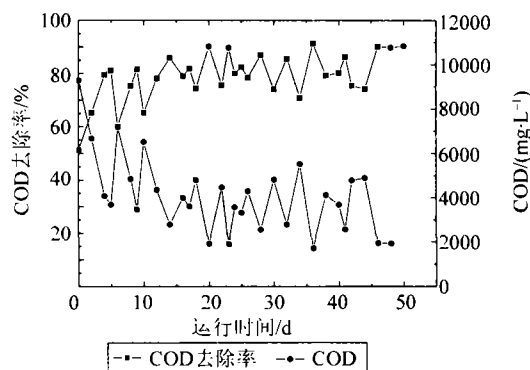


图3 出水 COD 及 COD 去除率随时间的变化

Fig.3 Changes in COD and COD removals with time

在 EABR 反应器中用于降解有机物的微生物主要有酸化细菌、乙酸细菌和甲烷细菌，这些细菌在反应器的运行过程中要经过新陈代谢的 4 个周期，即适应期、对数增长期、减衰增殖期和内源呼吸期。因此，在运行初期，还有部分微生物还处于适应期。另外，厌氧处理效率的提高要依赖甲烷细菌的降解功能，而甲烷细菌繁殖慢，世代周期长，因此，在运行初期甲烷细菌量比例小，处理效果差。

2.1.3 出水中 BOD_5 及其去除率变化 BOD_5 与 COD 的比值反映了污水的可生化性，表 2 是反应器的 BOD_5 运行数据表，从表中可以看出，EABR 对 BOD_5 的去除随着运行时间的推移而逐渐增大，而且出水中 BOD_5/COD 的比值高于进水中 BOD_5/COD 的比值 (0.326 ~ 0.334 之间变化)。

从表 2 还可以发现： BOD_5/COD 的比值有一个先增加后减少的变化，在启动初期，由于厌氧微生物对大分子的有机物的降解使之转化为小分子的有机物，但是小分子的有机物来不及转化为甲烷，所以 BOD_5/COD 逐渐增大；随着负荷的提高，厌氧微生物的活性进一步增加，尤其是产甲烷菌，使得更多小分子的有机物转化为甲烷， BOD_5/COD 的比值随之而减少。

2.1.4 出水中悬浮物 (SS) 随时间的变化 在 EABR 的运行过程中，一定量的污泥被冲洗出反应器是必须的，这是污泥得到充足营养的保证。在启动初期，出水 SS 浓度较高，这是因为污泥活性较低，呈分散状的絮状污泥在水力负荷的作用下被带出反应器的结果。随着容积负荷的增加和水力负荷的提升，出水 SS 还会出现暂时的增加，但是总的趋势是 SS 逐渐降低。启动运行 50 d 后，出水 SS 由最初的 582 mg/L 变化为 112 mg/L ，如图 4 所示。

表 2 BOD₅ 的去除效果

Tab.2 Removal effect of BOD₅

运行天数 d	出水 BOD ₅ (mg·L ⁻¹)	出水 BOD ₅ COD	BOD ₅ 去除率 %
1	3319.4	0.357	47.2
6	2755.7	0.384	53.6
12	1765.9	0.405	73.6
18	2121.2	0.441	66.5
24	1554.5	0.435	73.7
30	2248.8	0.466	64.0
36	718.5	0.418	89.1
42	1870.2	0.392	71.2
48	737.0	0.381	88.5

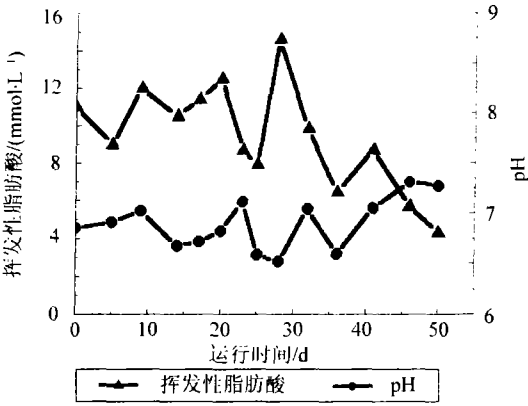


图 5 出水 VFA 及 pH 值变化
Fig.5 Variety of VFA and pH

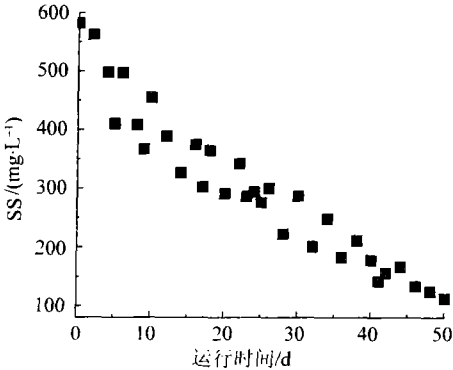


图 4 出水 SS 变化曲线
Fig.4 Changes in SS with time

2.1.5 出水中挥发性脂肪酸（VFA）、pH 值及碱度的变化 挥发性脂肪酸是厌氧产酸菌的代谢产物，也是产甲烷菌的利用基质，过多的挥发性脂肪酸会引起 pH 值的下降，并影响反应器的正常运行。图 5 为 EABR 反应器启动过程中出水 VFA 的变化情况，从测试的结果来看，VFA 在启动初期浓度较高，随着产甲烷菌活性的提高和增殖，出水 VFA 的浓度呈现逐渐减少的趋势。

为了进一步了解 EABR 反应器在启动运行过程中挥发性脂肪酸的变化情况，本实验对反应器内外的 VFA 组分进行了气相色谱分析（表 3）。从表 3 可以看出，反应器内外挥发酸的组成有所差异，总的说来，反应器内部的各种挥发酸要高于出水中的比例，其中丁酸的含量很低，基本上检测不到。在 EABR 中进行的厌氧酸化有以下两条途径，一是乙酸酸化，酸化的主要产物是乙酸，乙酸可进一步为产甲烷菌所利用；另一种是丙酸酸化，丙酸酸化的结果是丙酸浓度增加，最终可以导致反应器的酸化。

由于本实验处理的废水呈酸性，在进入反应器

表 3 挥发性脂肪酸组成¹⁾

Tab.3 Constitutes of VFA mg·L⁻¹

运行天数 d	反应器内			出水		
	乙酸	丙酸	丁酸	乙酸	丙酸	丁酸
1	308.4	341.5	71.4	311.5	148.5	NT
10	314.9	398.0	43.7	277.4	184.8	NT
20	341.8	408.3	10.2	285.8	162.7	NT
30	501.6	310.7	NT	357.6	72.5	NT
40	520.7	321.4	NT	391.7	20.0	NT
50	643.1	276.2	NT	398.5	NT	NT

1) NT 为未检出

之前需要对其中和，维持一定的碱度是必要的。由图 6 可见，产甲烷菌对 pH 值变化敏感，其最佳的 pH 值范围是 6.5 ~ 7.8，因此碱度的调节需要根据出水 pH 值及 VFA 的变化进行。在产酸菌的作用下，大分子的有机物转化为挥发性脂肪酸，部分挥发性脂肪酸来不及转化为甲烷，使得出水的碱度普遍低于进水的碱度。有研究^[4-6]表明：在厌氧反应器启动初期，进水碱度可适当高些，这样有利于厌氧污泥的颗粒化和微生物的固定，但在满负荷运行时，可以降低进水碱度以提高厌氧微生物的活性。本实验的研究结果也验证了这一规律。

2.2 冲击负荷对 EABR 的影响

为了综合评价 EABR 的处理效果，本实验通过改变进水的容积负荷来考察出水水质的变化，从而在实验的基础上得到最佳的运行负荷。在处理实际的废水中，负荷会经常波动，所以本实验还就负荷的突然变化对反应器的废水处理效果进行了系统的研究。

2.2.1 最佳有机负荷的确定 在成功地启动 EABR 反应器后，通过调节进水水量改变反应器的容积负

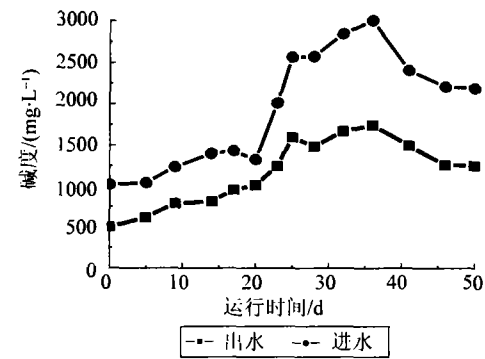


图 6 碱度随时间变化情况
Fig.6 Changes in alkalinity with time

荷，分别在容积负荷（OLR）为 8.0、10.0、12.0、14.0、16.0、18.0 和 20.0 条件下，从出水 COD、BOD₅ 的去除率以及出水 SS 的变化来确定最佳的有机负荷。表 4 是不同有机负荷下水质的变化情况。

从表 4 可以看出，EABR 的最佳运行负荷在 18.0 kg·m⁻³·d⁻¹ 以下，有机负荷在 20.0 kg·m⁻³·d⁻¹ 时，COD、BOD₅ 的去除率均有较大幅度的下降。由于负荷过高，产气量增大，使得出水 SS 也随着负荷增加而增加。

表 4 不同容积负荷下 EABR 的处理效果
Tab.4 Effect of EABR in different capacit load

容积负荷 (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	COD 去除率 %	BOD 去除率 %	SS (mg·L ⁻¹)
8.0	88.7~91.4	80.6~86.7	98.2~118.4
10.0	87.9~92.5	81.7~89.1	100.8~148.9
12.0	84.6~89.7	79.2~84.4	123.7~166.6
14.0	85.7~90.5	81.7~91.3	108.1~182.5
16.0	83.9~91.9	81.3~87.2	142.5~176.9
18.0	80.1~84.6	74.2~79.6	184.3~224.0
20.0	75.8~79.3	68.7~71.4	217.6~308.7

2.2.2 冲击负荷对 EABR 的影响 任何环境条件的改变,均将对厌氧反应器的运行产生一定影响。本实验在启动运行后,通过骤然改变反应器的容积负荷,对厌氧反应器其厌氧微生物进行了耐冲击力测试,这为下一步实际工程运行中加强反应器的运行管理提供了参考。

图 7 反映了不同负荷冲击幅度对 EABR 的影响。在冲击幅度低于 40% 的情况下,反应器恢复到正常水平需要 1~3 d 的时间;但在冲击幅度高于 40% 的情况下,反应器恢复较慢,需要 3~7 d 的时间,尤其在冲击幅度高于 100% 的情况下,反应器有恶化的现象,对应的出水 SS 急剧上升,出水 VFA 也

大幅度增加。研究表明,EABR 对负荷的冲击承受能力不宜超过 50%。

2.3 进水 pH 值对 EABR 处理效果的影响

产甲烷菌的适宜 pH 值范围在 6.5~7.8 之间,过低或者过高的 pH 值均不利于产甲烷菌的增殖和对挥发性脂肪酸的降解,为了研究进水 pH 值对 EABR 处理效果的影响,分别对进水 pH 值进行调节。在进水 pH 值低于 4.5 时,反应器的产气量很少,而且出水 VFA 浓度很高,甚至出现产甲烷菌停滞的现象。表 4 是各个 pH 值条件下,出水 COD 去除率、pH 值及 VFA 的变化情况。

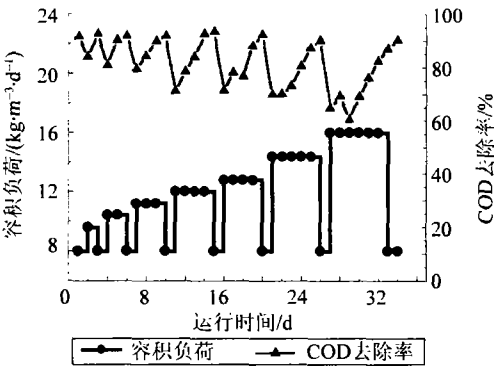


图 7 有机负荷冲击对反应器 COD 去除率的影响
Fig.7 Changes of COD removal with organic load

表 5 不同 pH 值条件下 EABR 的运行情况
Tab.5 Effect of EABR in different pH

进水 pH 值	出水 pH 值	出水 COD 去除率/%	出水 VFA (mmol·L ⁻¹)
4.1~4.5	5.1~5.8	54.7~61.2	11.4~23.6
4.4~5.1	6.2~6.7	78.6~85.8	9.6~12.5
5.1~5.8	6.3~7.2	83.6~92.7	6.4~8.7
5.7~6.2	7.0~7.4	87.9~91.4	5.8~7.3
6.1~6.6	7.3~7.8	89.3~90.9	5.2~8.1

3 结 论

- (1) 通过对 EABR 反应器处理鸟苷、肌苷的高浓度生产废水的试验研究表明,EABR 反应器处理效率高,启动周期短,一般经过 50 d 的运行后,COD 的去除率由最初的 51.2% 增加到 90.4%,BOD₅ 的去除率维持在 88.5% 以上。
- (2) EABR 的最佳运行负荷在 18.0 kg·m⁻³·d⁻¹ 以下,有机负荷在 20.0 kg·m⁻³·d⁻¹ 时,COD、BOD₅ 的去除率均有较大幅度的下降。由于负荷过高,产气量增大,使得出水 SS 也随着负荷增加而增加。
- (3) 在冲击幅度低于 40% 的情况下,反应器恢复到正常水平需要 1~3 d 的时间;但在冲击幅度高

于 40% 的情况下, 反应器恢复较慢, 需要 3 ~ 7 d 的时间, 尤其在冲击幅度高于 100% 的情况下, 反应器有恶化的现象, 因此, EABR 对负荷的冲击承受能力不宜超过 50%。

(4) 当出水 pH 维持在 7.0 ~ 7.4 时, COD 的去除率在 87.9% ~ 91.4%。

参考文献:

- [1] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [2] 祁佩时, 李欣, 韩洪彬, 等. 复合式厌氧-好氧反应器

处理制药废水的试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(12): 1721 - 1723.

- [3] 初里冰, 张兴文, 杨凤林, 等. UASB 启动过程中污泥颗粒化的形成机制[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(2): 22 - 25.
- [4] 冯晓西, 乌锡康. 精细化工废水治理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [5] 申立贤. 高浓度有机废水厌氧处理技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.
- [6] 于宏兵, 林学钰, 杨雪梅, 等. 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): 75 - 79.

Treatment of Biological Pharmacy Wastewater by Effective Anaerobic Batch Reactor

YE Xiang-dong¹, OU Jun², LI Shi-hua³

(1. Guangdong Environmental Protection Engineering Research & Design Institute, Guangzhou 510140, China;

2. Guangdong Association of Environmental Protection Industry, Guangzhou 510045, China;

3. Institute of Environmental Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The startup and running experiments on the treatment of biological pharmacy wastewater by effective anaerobic batch reactor (RABR) were performed. It showed that EABR was high effective and short period to start up. Usually, in 50 days after starting up, COD removal efficiency was 90.4%, and BOD₅ 88.5% or even higher. The best load of EABR was lower than $18.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. The removal efficiency of COD as well as BOD would be decreased fast under load of $20.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. The variation of load to treat for EABR should be under 50%. The COD removal efficiency was 87.9% ~ 91.4% when the pH of the treated water was between 7.0 and 7.4.

Key words: effective anaerobic batch reactor (EABR); high concentration organic wastewater; organic load; bio-pharmacy wastewater