

活性炭促进 UASB 处理高浓度啤酒废水效果研究

何传秋,张道方,徐苏云,罗丽雯

(上海理工大学 环境与建筑学院,上海 200093)

摘要:高浓度啤酒废水在厌氧消化过程中容易酸化,抑制甲烷转化。为提高 UASB 反应器的稳定性和处理效果,本研究通过序批式试验的方法,以模拟啤酒废水为底物,考察了两种不同粒径的活性炭对加速 UASB 污泥颗粒化进程和提高甲烷产率的影响。试验运行 95 d,进水有机负荷从 2.9 kg/(m³·d) 增加到 12.0 kg/(m³·d),监测反应器内产气量、出水 VFA、出水 TOC 及污泥特性等参数的变化趋势。结果表明:投加活性炭能有效缩短厌氧污泥颗粒化的时间,增强产甲烷菌活性,大幅提升甲烷产量,出水 TOC 和 VFA 都维持在较低水平;并且较小粒径的粉末活性炭对 UASB 反应器的促进作用优于较大粒径的颗粒活性炭,能有效促进底物向甲烷气体转化。

关键词:啤酒废水;活性炭;UASB;厌氧污泥颗粒化;甲烷

中图分类号:X797

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2015)04-0089-04

Study on treatment effect of high concentration beer wastewater by UASB under promotion of activated carbon

HE Chuanqiu, ZHANG Daofang, XU Suyun, LUO Liwen

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: High concentration brewery wastewater in anaerobic digestion process is easy to lead to acidification and inhibits the conversion of methane. In order to improve the stability and treatment effect of reactor, the paper used the method of sequencing batch test and took synthetic brewery wastewater as the substrate to investigate the effect of different sizes of activated carbon particles on accelerating UASB sludge process and increasing methane production rate. The reactor operated for 95 days in sequencing batch mode. The influent organic loading increased from 2.9 to 12 kg/(m³·d). The change trend of gas output, VFA, TOC and sludge characteristics in reactor was measured. The results showed that the addition of activated carbon can effectively shorten the time of anaerobic sludge granulation, increase the activity of methanogenic bacteria and improve methane output greatly. TOC and VFA of effluent maintain at a lower level. Furthermore, the powdered activated carbon of less size particles has better promotion effect on UASB reactor than that of granular active carbon and can promote the conversion of methane gas.

Key words: brewery wastewater; activated carbon; UASB; anaerobic sludge granular; methane

1 研究背景

能源紧张和环境污染是可持续发展的主要瓶颈,寻找一种能耗低、效果好、且能进行能量转化利用的污水处理技术是解决当前污水处理技术面临的多重问题的有效途径^[1]。其中,厌氧生物处理技术以其成本低、能耗小、可回收沼气能源、高负荷

及耐冲击负荷强等诸多优点被广泛研究和应用^[2-3]。

酿酒过程会产生大量废水。在国外,每酿 1 L 酒会伴随产生 3 ~ 10 L 废水^[4-6];在我国,啤酒生产是耗水量较大的行业之一,一般国内每生产 1 t 啤酒耗水 15 t 左右,产生废水 12 t 左右^[7]。这些废水如果不加以处理直接排放,会对环境造成严重污染。啤酒废

收稿日期:2015-04-20; 修回日期:2015-05-28

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51308337);上海市自然科学基金青年基金(13ZR1458400)

作者简介:何传秋(1988-),女,山东临沂人,硕士研究生,研究方向为污水处理和资源化。

通讯作者:张道方(1963-),男,上海人,博士,博士生导师,主要从事水污染治理与水资源化技术、小区水环境生态系统技术、室内外空气污染控制技术。

水具有高有机负荷且易被生物降解等显著特征,因此适于采用高效厌氧反应器进行处理,与此同时生成可替代燃料——甲烷,满足绿色可持续发展的理念。

上流式厌氧污泥床反应器(UASB)是被广泛使用的高速率厌氧处理技术之一。UASB工艺的核心是污泥颗粒化,与普通絮状污泥相比,颗粒污泥具有耐高负荷、耐冲击等优点,可以显著促进反应器的处理效率。然而,高浓度的有机负荷(OLR)容易造成厌氧反应器酸化,抑制甲烷产生。而UASB的启动阶段,即生成颗粒污泥的阶段,也是最难和最不稳定的阶段,启动时间较长,一般需要花费几个月的时间^[8],极大地制约了其应用范围的推广。因此,尽快生成稳定的高活性颗粒污泥,缩短反应器启动时间,成为提高反应器处理效率的首要任务。目前,很多通过物理化学方法和生物方法来促进污泥颗粒化的文献被报道出来^[9-10],但大多数研究集中于分析颗粒污泥粒径大小、分布、沉降速度等指标,不易于定量分析启动过程中反应器内颗粒污泥的增殖趋势及生物活性变化过程。本文以未经过任何改性的惰性载体——活性炭为辅助材料,通过监测出水TOC、VFA、pH及产气体积等参数探讨不同粒径的活性炭颗粒对UASB快速启动及对高浓度啤酒废水处理效果的影响,并对其基本作用机理进行初步探讨。

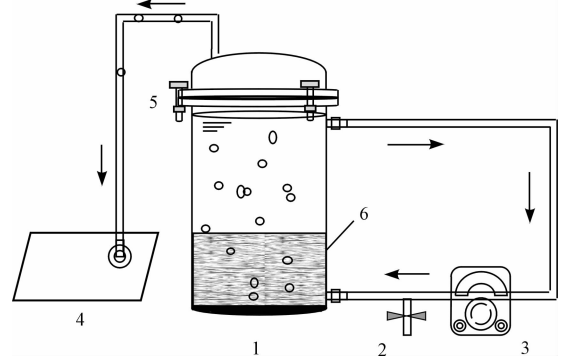
2 材料与方法

2.1 试验材料

2.1.1 试验装置 本研究所采用的试验装置如图1所示,3套UASB反应器形状尺寸相同,反应器由透明玻璃制成,圆管内径 $D=160\text{ mm}$,高度 $H=360\text{ mm}$,总容积 $V=7.2\text{ L}$,其中有效反应体积 $V=5.6\text{ L}$ 。柱体上下各有一个采样口,顶盖留有一个集气孔,顶盖和柱体相连接部分为磨砂口,并用特制铁箍进行固定以保持系统密封性。上下采样口由软管及蠕动泵串联起来形成回路,取样、进样口设置于软管处。3套反应装置均放于恒温生物培养箱,温度控制在 $(35\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.1.2 设备与仪器 本研究使用的主要仪器:高效液相色谱分析仪(美国Waters公司,Waters 2695/2489)、气相色谱分析仪(上海灵华仪器有限公司,9890B)、TOC由总有机碳分析仪(德国耶拿分析仪器有限公司,Multi N/C 3100)、恒温生物培养箱(上海杜科自动化设备有限公司,DKY-II)、蠕动泵(保定格兰恒流泵有限公司,BT100-2J)、pH计(梅特勒-托利多公司,Five Easy Plus FE20)、超声波清洗

器(上海科导超声仪器有限公司,SK7200LHC)。



1. 简易UASB反应容器;2. 取样、进样口;3. 蠕动泵;
4. 铝箔采样袋;5. 卡箍螺钉;6. 污泥、活性炭混合物

图1 试验装置图

2.1.3 试验水质 试验水质为人工模拟啤酒工业废水,其配方如表1所示。

表1 人工模拟啤酒工业废水组成

药品	乙醇	葡萄糖	尿素	磷酸 二氢钾	磷酸 氢二钾
质量/g	44.43	35.58	5.18	2.48	3.83

将上述药品加入2 L纯水中,配成COD理论值为65.3 g/L的高浓度有机废水母液,另加入适量Mo、Co、Ni、Fe等微量元素,用 Na_2CO_3 调节母液及反应系统的pH范围为6.8~7.5。

2.1.4 接种污泥 接种污泥来源于上海市曲阳污水处理厂二沉池,为使污泥中优势菌种为厌氧菌,污泥经过长时间的厌氧驯化,且在加入UASB反应器之前,对污泥进行过筛处理以除去颗粒杂质,得到絮状灰色污泥。接种污泥的 $\text{VSS/SS}=0.66\text{ g/L}$, $\text{TSS}=24.3\text{ g/L}$ 。

2.1.5 活性炭 取煤质活性炭,用10、20、80、100目的标准筛过筛。其中颗粒活性炭(GAC)用10、20目标标准筛过筛,粒径在0.85~2.0 mm之间;粉末活性炭(PAC)用80、100目标标准筛过筛,粒径在0.15~0.18 mm之间。将所得目标活性炭用蒸馏水反复冲洗干净,同时除去在水中漂浮的活性炭,105℃烘干,干燥冷却后储藏在干燥器待用。

2.2 试验方法

根据需求,设计3组试验。其中,0[#]反应器不加活性炭作为对照组,1[#]、2[#]反应器分别加入120 g GAC和PAC。为使反应器中VSS为6.0 g/L,先向各反应器中加入2.1 L污泥,随后加入人工模拟啤酒废水,最后保持每个反应器的有效反应体积为5.6

L. 反应器以相同的条件同时启动,通过适时增加进水 COD 浓度或减小 HRT 的方法来提高有机负荷(OLR),直至颗粒污泥出现并成熟。试验采用序批式进水方式,每日监测出水 pH 值,平均每 48 h 测定出水 TOC、VFA 和产气体积及甲烷含量。在颗粒污泥出现之前,不定期取底部污泥进行镜检。试验中有机负荷随时间变化如表 2 所示。

表 2 进水有机负荷率随运行时间变化

阶段	运行时间 /d	有机负荷率/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)		
		0 [#]	1 [#]	2 [#]
I	1~10	2.9	2.9	2.9
II	11~68	5.8	5.8	5.8
III	69~85	5.8	7.0	7.0
IV	86~95	5.8	12.0	12.0

3 试验结果与分析

3.1 产气量随运行时间的变化

厌氧消化过程中产气量的波动可以反映反应器的运行是否正常。若反应器出现酸化现象,产气量会大幅度减少。图 2 为不同 UASB 反应器内生物气体积随时间的变化曲线图。

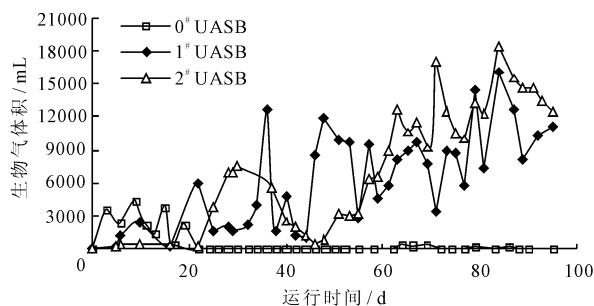


图 2 不同 UASB 反应器生物气体积随运行时间的变化

如图 2 所示,在运行的前几天,3 个反应器产气量几乎为 0,这是由于产甲烷菌适应环境较慢,活性低。随着运行时间延长,产甲烷菌逐渐恢复活性,约 1 周后,反应器开始产气。在启动的前 20 d 内,0[#]反应器的产气量略大于 1[#]、2[#]反应器,其原因可能是,试验初期 1[#]、2[#]反应器内加入了活性炭,使得单位体积生物量减少;且活性炭作为一种吸附剂,初期会吸附部分底物,导致微生物能够及时利用的底物减少,从而使得 1[#]、2[#]反应器产气量较少。

从第 20 天开始,0[#]反应器开始酸化,pH 在 5.3 左右,产气量急剧下降,在进行调节后继续运行,酸化情况时好时坏,所以后期没有继续增加进水有机负荷。总体来看,1[#]、2[#]的产气量随着运行时间的推

移而增加,且远大于 0[#]反应器。气体中甲烷含量也逐步增加,由最初的 16% 逐渐上升,最大至 85%,后期维持稳定。由于产气量大,1[#]、2[#]反应器内的溶液呈翻滚状态,进一步促进生物与反应液接触,形成良性循环。产气量试验结果说明投加活性炭能促进生物活性,有利于促进产气量的增加。

在第 40 天,1[#]、2[#]出现不同程度的酸化,产气量下降,经过调节,很快恢复正常运行。相对于 0[#]反应器的酸化来说,加有活性炭的反应器,其反应体系的自身调节能力大幅增加,耐受性明显增强。

观察发现,从第 60 d 开始,1[#]、2[#]反应器中絮状污泥颗粒化程度很高,颗粒化的污泥数量开始大幅增加,产气量也呈稳步上升趋势,即使在增加有机负荷的情况下,也没再发生酸化现象,系统呈基本稳定状态,颗粒污泥逐渐成熟,生物活性良好,说明状态良好的颗粒污泥是维持系统稳定和增强耐受性的根本。从第 60 天开始至试验结束,2[#]反应器的产气量及甲烷含量高于 1[#]反应器,此外,观测记录显示,2[#]反应器内的颗粒污泥比 1[#]反应器多且粒径大,颗粒化程度更高,反映出 2[#]反应器的生物活性更好。

结果表明:活性炭能加速颗粒污泥的形成,且 PAC 比 GAC 对污泥颗粒化的促进作用更明显,能更大程度地提高 UASB 反应器的处理效率。

3.2 出水 VFA 浓度变化

挥发性脂肪酸(VFA)是厌氧消化过程的重要中间产物^[11],会被产甲烷菌分解产生甲烷。而 VFA 在厌氧反应器中的过度积累会导致产甲烷菌活性不佳或反应器的水力条件恶化,较高的 VFA 浓度对产甲烷菌有抑制作用。图 3 为不同 UASB 反应器出水 VFA 随时间变化曲线图。

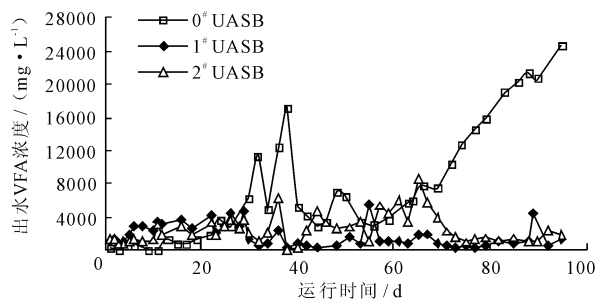


图 3 不同 UASB 反应器出水 VFA 随运行时间的变化

如图 3 所示,0[#]反应器在第 20 天后,其出水 VFA 值随运行时间增加呈逐步增加趋势,这是由于体系酸化而导致产酸菌和产甲烷菌生物活性低,使得 VFA 逐渐积累,是恶性循环的结果。

1[#]、2[#]反应器出水的 VFA 有不同程度的波动,但

最终趋于稳定且数值较小,位于 660 ~ 1 200 mg/L 之间。2[#]反应器内的出水 VFA 值波动程度比 1[#]反应器大,分析是由于 2[#]反应器内的污泥性状更好,生物活性更高,包括其中的产酸菌活性更高,从而更好地促进了底物中的葡萄糖和乙醇向 VFA 转化,所以 2[#]反应器内的 VFA 浓度略高于 1[#]反应器。这一差异与 0[#]反应器的 VFA 值高的原因有本质区别。同时,2[#]反应器内更高的产甲烷菌活性,保证了试验最后阶段反应器内的 VFA 被高效利用,VFA 趋于稳定。

由出水 VFA 值的变化情况可知,1[#]、2[#]反应器的处理效率远高于 0[#],说明加入活性炭可增强反应体系抵抗有机负荷突变的能力,同时提高系统自我调节和适应能力,可以较好的避免系统酸化。2[#]反应器的处理能力高于 1[#]反应器,说明 PAC 比 GAC 对反应器处理高浓度啤酒废水的促进作用更明显。

3.3 出水 TOC 浓度变化

出水 TOC 值可以反映反应器内微生物活性及耐受性,图 4 为不同反应器内出水 TOC 值的变化曲线图。

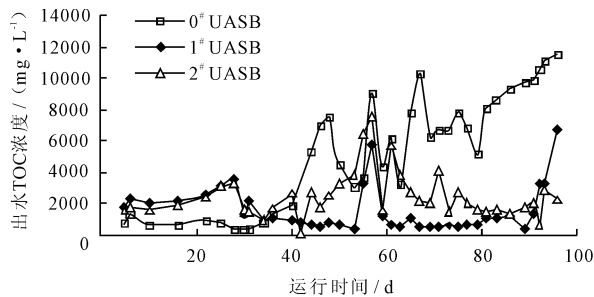


图 4 不同 UASB 反应器出水 TOC 随运行时间的变化

由图 4 可以看出,随着运行时间增加,0[#]反应器的出水 TOC 值远大于其他反应器,对废水处理效果差,这与其酸化严重、其内生物活性差的状况相吻合。由于 1[#]、2[#]反应器内微生物活性较高,反应器处理能力强,前 50 天内的出水 TOC 浓度较低,约从第 52 天开始,TOC 浓度持续上升 4 d,这可能是由于系统受到了进水有机负荷冲击的影响,而系统能很快适应这种冲击,处理能力很快恢复高效,TOC 值便很快呈下降趋势。从第 60 天开始,出水 TOC 值呈稳步下降趋势。在最后阶段,对于忽然提高的进水负荷(12 g/L),1[#]出水的 TOC 值波动很大,且呈上升趋势,2[#]有小幅上升,但总体呈下降趋势,反映出 2[#]反应器对有机负荷冲击具有更强的抵抗能力。结果表明,投加活性炭有利于提高抵抗负荷冲击的能力,增强系统稳定性,其中粉末活性炭对反应系统的促进效果更明显。

3.4 污泥特征变化

通过观测发现,投加了活性炭的反应器在第 50 天开始出现大量小粒径的深黑色颗粒污泥,伴有较大粒径的颗粒污泥,十分有利于 UASB 反应器的启动,颗粒污泥的形成能有效缓解有机负荷及温度变化的冲击,提高系统的稳定性。而未投加活性炭的反应器在第 83 天开始出现很少的小粒径颗粒污泥,且颜色呈淡褐色,较松散。对比投加不同粒径活性炭的 1[#]与 2[#]反应器试验结果可知,投加粉末活性炭的 2[#]反应器内污泥颗粒粒径普遍大于 1[#]反应器,且较大颗粒的污泥较多,生物活性更高,处理高浓度啤酒废水的能力也高。这是由于在加入同等质量活性炭的条件下,粒径小的颗粒数量更多,能形成更多的生物粒子,而且粉末活性炭粒径小,接触面积大,附着位点丰富,有利于微生物附着,更好的发挥其“晶核”的作用^[12],更有利于颗粒污泥的形成,使得颗粒污泥形成的多且更紧密,有效地增强了系统内的生物活性,反应器得以更快启动,提高了 UASB 对高浓度啤酒废水的处理效率。

4 结 语

本文研究了活性炭对促进 UASB 处理高浓度啤酒废水效率的影响,通过监测不同参数对反应器的处理效果进行定量分析。各个反应器内产气及上清液的分析结果表明,反应器处理能力的强弱依次为:2[#]反应器 > 1[#]反应器 > 0[#]反应器,即添加活性炭能极大地提高反应器的处理效率,加快底物降解速度,同时显著提升生物气产量及甲烷含量,且粉末活性炭对反应器处理效率的促进作用更大。活性炭可改善污泥性能,加速促进污泥颗粒化进程,其中粉末活性炭对反应器内的污泥性能的改善和提升作用比颗粒活性炭好,分析是由于粉末活性炭有更大的表面积及丰富的微生物附着位点,对污泥颗粒化的促进作用更好。粉末活性炭对促进废水转化具有较好的应用前景。

研究结果对提高 UASB 反应器处理高浓度啤酒废水的能力有一定的实际参考意义。由于厌氧反应过程中参与反应的微生物种类众多,若要针对性地建立高效反应器,提出更具体的促进理论,还需对体系内微生物群落的种类及分布状况进行分子生物学测试,这些有待进一步研究探讨。

整个库区水质产生影响历时约 20 d, 水库水质亦从Ⅲ类水恶化至Ⅳ~劣Ⅴ类, 相应的对出库区水质影响相对最小。水库不同区域总氮与总磷浓度变化在时空上呈现一定的滞后性。分析流域内各类污染物排放情况, 致使山美水库水质差、水体营养化的主要原因是流域内畜禽养殖、城镇生活污水以及工业废水超标、超量排污所致。为防止水质进一步恶化, 针对外源污染对山美水库水质的影响分析, 提出了相应的防治措施, 以改善水库水源地水环境质量。

参考文献:

- [1] 哈欢. 广东省大中型水库可持续发展条件下农业水价的建议[J]. 中国农村水利水电, 2007(7): 78-80.
- [2] 陈冬平. 基于 CE-QUAL-W2 模型的山美水库水质模拟[D]. 福州: 福建师范大学, 2012.
- [3] 陈剑峰. 山美水库水污染防治研究[J]. 引进与咨询, 2005(8): 48-50.
- [4] 林文娇. 晋江东溪流域农业非点源污染模拟分析[D].

福州: 福建师范大学, 2009.

- [5] 郑彦莺. 泉州市山美水库流域水环境调查与评价[J]. 黑龙江水利科技, 2014, 42(9): 24-26.
- [6] 林志杰. 泉州山美水库水质富营养化评价分析与防治对策[J]. 大坝与安全, 2014(2): 31-34.
- [7] 周真明, 涂帆, 沈春花, 等. 山美水库流域表层沉积物中 DDTs 农药的残留特征及风险评估[J]. 中国环境监测, 2009, 25(2): 22-25.
- [8] 周真明, 沈春花, 赵志领, 等. 山美水库流域表层沉积物中总磷、总氮分布特征及污染分析[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2011, 39(4): 608-612.
- [9] 林加兴. 山美库区水环境问题分析与探讨[J]. 水利科技, 2010(2): 19-20.
- [10] 吴琼. 大型浅水湖泊生态动力学特性的数值研究[D]. 南京: 河海大学, 2007.
- [11] 安莉娜. 城市浅水湖泊二维水量、水质耦合模型应用研究[D]. 南京: 河海大学, 2005.
- [12] 汪德燿. 计算水力学理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011.

(上接第 92 页)

参考文献:

- [1] Das D, Veziroglu T N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(1): 13-28.
- [2] Munster M, Lund H. Use of waste for heat electricity and transport - challenges when performing energy system analysis [J]. Energy, 2009, 34(5): 636-644.
- [3] Murphy J D, McKeogh E. The benefits of integrated treatment of wastes for the production of energy [J]. Energy, 2006, 31(2-3): 294-310.
- [4] Kanagachandran K, Jayaratne R. Utilization potential of brewery waste water sludge as an organic fertilizer [J]. Journal of the Institute of Brewing, 2006, 112(2): 92-96.
- [5] Braeken L, Van der Bruggen B, Vandecasteele C. Regeneration of brewery waste water using nanofiltration [J]. Water Research, 2004, 38(13): 3075-3082.
- [6] Geoffrey S S, John Cluett, Sunny E I, et al. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art [J]. Desalination, 2011, 273(2-3): 235-247.
- [7] 金蓓, 李琳, 李冰, 等. 啤酒工业废水处理的研究概况

[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 569-573.

- [8] Parawira W, Kudita M I, Nyandoroh M G, et al. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(2): 593-599.
- [9] 张军, 王里奥, 林衍. 颗粒活性炭对 UASB 处理垃圾渗滤液促进作用的研究 [J]. 云南环境科学, 2005, 24(2): 20-22.
- [10] Mahoney E M, Varangu L K, Cairns W L, et al. The effect of calcium on microbial aggregation during UASB reactor start-up [J]. Water Science and Technology, 1987, 19(1/2): 249-260.
- [11] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [12] Lettinga G, van Velsen A F M, Hobma S W, et al. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological waste water treatment especially for anaerobic treatment [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1980, 22(4): 699-734.