

分 类 号

密 级

硕 士 学 位 论 文

题 目: 高效两相厌氧处理技术的研究

英文并列题目: Study on the High-Rate Two-Phase

Anaerobic Digestion

研究生: 吴 敬 专业: 发 酵 工 程

研究方向: 有机废水生物处理工程

导 师: 伦世仪 教授、

学位授予日期: 1992.12.30

92 年 12 月 29 日

无 锡 轻 工 业 学 院

地址: 无锡市青山湾

摘 要

本文以工业葡萄糖配制的人工合成废水为基质，采用二相UASB工艺研究了相分离和酸化相产物分布的优化。实验结果表明：

(1) 二相UASB工艺产酸相、产甲烷相在分别启动20天、60天时，可形成良好的颗粒污泥，其颜色区别于原黑色接种污泥，分别呈现浅红色和灰色。

(2) 进水中的碱度、基质浓度和HRT是影响酸化率的重要参数。热力学分析和间歇试验的结果表明乳酸是两相合适的中间代谢产物。使酸化率达100%且出水中乳酸浓度占优势的酸化相某一合适的操作条件为：进水基质浓度3%葡萄糖、碱度6200mg/l、HRT3hr。

(3) 产酸颗粒污泥的湿密度、强度和稳定性均优于产甲烷颗粒污泥，两相颗粒污泥均具有良好的沉降性能。其表面元素基本相同，但内部Ca、Si含量相差较大。产酸相、产甲烷相颗粒污泥分别以球菌、短杆菌为主。产酸颗粒污泥中产酸菌占绝对优势为 1.5×10^{11} 个/ml，产氢产乙酸菌和产甲烷菌相对少得多，分别为 5.0×10^2 个/ml、 3.0×10^2 个/ml；而产甲烷颗粒污泥中三大类菌含量相差不大，为 10^9 个/ml，与二相工艺匹配的要求相一致。

(4) 在两相间合理的微生物学和工艺学的匹配下，单位二相体积日处理负荷和气体中甲烷含量分别为54gCOD/l·d、90%，高于其他研究者的结果。间歇试验结果表明，酒糟废水为基质的二相UASB工艺处理能力将优于本研究结果。

关键词：相分离；二相消化工艺；UASB反应器；颗粒污泥。

ABSTRACT

In this paper, the optimization of phase separation and products distribution of the acidogenic phase in a two-phase UASB system was investigated using glucose as substrate. The experimental results showed:

(1) In two-phase UASB system, the acidogenic granular sludge (AGS) and methanogenic granular sludge (MGS) could be cultivated well in 20, 60 days respectively. Their pale red and greyish appearance were some different from the original black seed sludge granulars.

(2) The influence of alkalinity, substrate concentration in the influent and HRT was studied with the aim of improving acidification efficiency (AE) during the first phase. It was observed that for a two-phase digestion, lactic acid is the reasonable intermediate from the point of the analysis of biochemical thermodynamics and the results of batch experiments. For the first phase, the operation conditions making AE 100% and lactic acid a prevailing acid were found to be: influent COD $3 \times 10^4 \text{ mg/l}$, alkalinity 6200 mg/l , HRT 3hr.

(3) AGS and MGS both have excellent settle ability. AGS has better float density, strength, settle-ability and stability comparing with MGS. The element was almost the same in the surface of the two kinds of granular sludge, but there exist large difference inside of it. AGS and MGS are composed of cocci and bacilli. In acidogenic phase, acidogenic bacteria conc. is 1.5×10^{11} cell/ml with H_2 -producing acetogenic bacteria 5.0×10^2 cell/ml and

methanogenic bacteria 3.0×10^2 cell/ml; but in methanogenic phase, the population of these three groups are almost the same-- 10^9 cell/ml. which is in agreement with the technological requirements.

(4) Under the reasonable matching of microbiology and technology, the maximum loading rate up to 54gCOD/l. d with 80% of COD removal rate and 90% CH₄ content in biogas in methanogenic reactor, which is superior to the single-stage system. The results of batch experiment show: with distillery wastewater as substrate in present two-phase system would be better than the results of glucose.

Key words: phase separation; two-phase process;
UASB reactor; granular sludge.

目 录

前言	1
1、废水厌氧消化研究和发展	2
2、二相厌氧消化的研究状况	3
2.1 二相厌氧消化的概念	3
2.2 二相厌氧消化的研究	4
研究目的和意义	8
材料和方法	9
1、试验装置和试验基质	9
1.1 连续试验装置	9
1.2 间歇试验装置	9
1.3 试验基质	11
2、分析方法	11
3、微生物学研究方法	13
3.1 培养基的配制	13
3.2 微生物的计数和观察	15
3.3 生物相的观察	15
结果与讨论	17
1、高效相分离技术	17
1.1 酸化相的建立及产酸颗粒污泥的培养	17
1.2 甲烷相启动及产甲烷颗粒污泥的培养	18
2、装有颗粒污泥的两相最佳工艺条件的研究	19
2.1 高酸化率工艺条件的探索	19
2.2 酸化产物分布的优化	24
3、颗粒污泥性质和菌体的合理分布	30

3.1 颗粒污泥的性质-----	30
3.1.1 厌氧颗粒污泥的物理性质-----	31
3.1.2 厌氧颗粒污泥的化学性质-----	33
3.2 菌体的合理分布-----	35
3.2.1 颗粒污泥的生物相研究-----	36
3.2.2 两相厌氧工艺微生物组成的研究-----	46
4、二相颗粒污泥UASB工艺的处理效能-----	50
4.1 葡萄糖废水的二相串联处理能力研究-----	51
4.2 酒糟废水的二相处理情况-----	51
结论-----	56
参考文献-----	58
致谢	

前 言

七十年代以来，由于能源问题的突出，世界各国将发展高效节能的废水处理工艺与开发新能源相结合，开始了对有机物转化成沼气的大力研究，由此诞生了“第二代废水厌氧处理反应器”和“二相厌氧消化工艺”。

第二代厌氧反应器由于解决了厌氧微生物生长缓慢、传统装置中菌体悬浮生长易被洗出等不利于反应器运行的关键问题，因此其处理效能提高了10倍。升流式厌氧污泥床（简称UASB）反应器是第二代反应器中发展最快、应用最为广泛的一种。由于在UASB反应器中能够培养得到一种具有优良沉降性能和高比产甲烷活性的厌氧微生物颗粒，因而相对于其它同类装置，UASB具有有机负荷居第二代反应器之首等优势。

二相厌氧消化工艺是随着厌氧微生物学的发展而出现的。其基本思想是通过将沼气发酵的产酸相（阶段）和产甲烷相（阶段）分离，从而满足各阶段细菌的最适生长条件，提高整个系统的处理能力和稳定性。

从七十年代初至今，国内外许多学者对二相厌氧工艺进行了初步的研究。纵观其研究情况可以发现，大多数研究者酸化相均采用全混合反应器，并且研究的重点集中于：（1）应用动力学控制法实现相分离的可行性，（2）可溶性碳水化合物二相厌氧消化酸化相产物与过程条件的关系。本研究从工艺学和微生物学的角度对产酸相和产甲烷相的高效分离技术和最佳匹配模式进行了较为系统深入地探讨，为二相厌氧工艺最大潜力的发挥提供了重要的参考，同时对厌氧微生物学和厌氧废水处理技术的发展，特别是二相厌氧工艺的发展方面，亦具有一定的理论和实践意义。

1、 废水厌氧消化研究和发

自从1860年法国人Louis Moural将简易沉淀池改进为污水处理构筑物使用以来， 厌氧废水生物处理已有一百多年的历史了^[1]。人们不断对厌氧污水反应器进行改进和发展， 在本世纪五十年代以前先后出现了化粪池、 隐化池、 双层沉淀池等。本世纪五十年代， 厌氧接触工艺的诞生， 标志着现代废水厌氧处理工艺的开端(即第二代厌氧反应器)^[2]， 先后出现了厌氧滤池(AF)、 上流式厌氧污泥床工艺(UASB)、 附着膜厌氧膨胀床反应器(AAFEB)、 厌氧流化床反应器等， 其中UASB反应器应用最为广泛， 其特点是： 控制运行条件， 培养和保持大量活性高、 沉降性能良好的颗粒污泥， 使反应器的处理能力大大提高， 水力停留时间大大缩短^[3]。

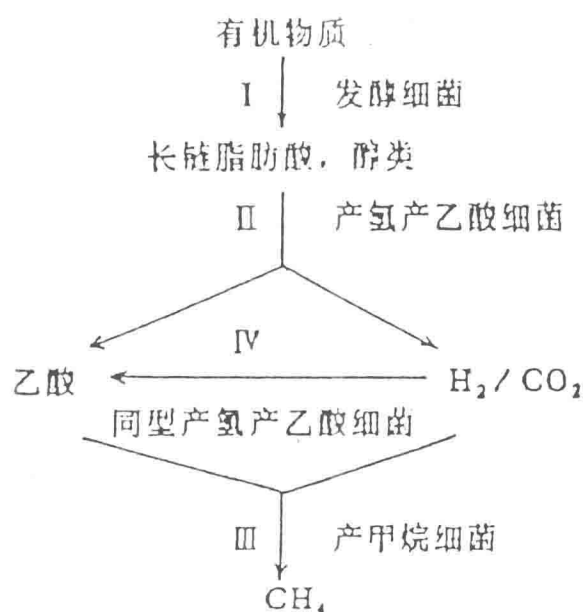


图1 厌氧消化的分阶段理论

I、II和III阶段为Bryant的三阶段理论

I、II、III和IV阶段为Zeikus的四阶段理论

在厌氧反应器的研究不断发展的同时， 厌氧消化机理的研究以及厌氧消化微生物学的研究也不断深入， 有机废水的厌氧发酵过程是一个复杂的有多

种微生物类群参加的生物化学过程^[4]。Buswell和Neare (1930)将厌氧消化过程分为酸性发酵阶段和甲烷化发酵阶段，这就是厌氧发酵的两阶段说。Brgant (1979)提出了厌氧消化的三阶段说，三阶段说的三个代谢菌群分别为发酵菌群、产氢产乙酸菌群和产甲烷菌群。1980年，Zeikus提出了四菌群说，即四阶段理论（图1）。三阶段理论是目前最常采用的理论模式，它突出了产氢产乙酸菌群的作用和地位，把它们独立划分为一个阶段。四阶段理论即是在三阶段说的基础上增加了同型产氢产乙酸菌作用阶段，其代谢特点是从 H_2/CO_2 生成乙酸。所有这些理论实质上都是二阶段理论的补充和发展。

2、二相厌氧消化的研究状况

2.1 二相厌氧消化的概念

二相厌氧消化（two-phase anaerobic digestion），有时也称二步或二段厌氧消化（two-stage anaerobic digestion），与当代高速厌氧反应器着重结构方面的改进不同，它的提出是随着厌氧消化机理的研究和厌氧微生物学的发展而出现的，并着重在工艺流程方面加以改进。

前已述及，厌氧消化基本上可分为二个阶段：产酸阶段和产甲烷阶段。在这二个阶段内，作用于有机物转化过程的细菌在组成及生理生化特性方面均存在着很大的差异。第一阶段主要是水解和/或发酵细菌，它们将复杂的含碳大分子有机物水解为简单的小分子单糖、氨基酸、脂肪酸和甘油，然后再进一步发酵为各种有机酸。这阶段细菌的种类多，代谢能力强，繁殖速度快，倍增时间较短的仅约几十分钟；第二阶段主要是产甲烷细菌，它们的种类相对较少，可利用基质的谱系窄，繁殖速度很慢，倍增时间一般在十几小时，最长达4-6天，此外，受环境因素如pH、温度、有毒有害物质或抑制物质等的影响较大，比第一阶段的细菌要敏感得多，因此，要在一个反应器（单相）内同时满足这两类特性差异很大的细菌的最适生长条件，维持它们之间的平衡，是一件不容易的事。通常单相反应器运行中出现的酸化现象即是

第一阶段和第二阶段细菌间平衡失调的表现。酸化不仅影响了反应器的处理效果，严重时还将导致整个系统的运行失败。

2.2 二相厌氧消化的研究

1971年，Ghosh和Pohland提出了相分离的概念^[5]，也就是建造二个独立控制的反应器，分别培养第一阶段细菌和第二阶段细菌，通过调控各种运行参数，满足各阶段细菌的最适生长条件，以达到较好的处理效果，扩大处理能力和提高反应器的运行稳定性，同时，根据最后的产物特征，把第一阶段称之为产酸相，第二阶段称之为甲烷相，二相厌氧消化的概论即由此而来。

二相厌氧消化工艺，自七十年代提出以来，已进行了不少试验和研究。纵观其研究情况可以发现，以往的研究主要集中于：

(1) 相分离技术的实施

实现相的分离，是二相厌氧消化工艺应用中很重要的第一步，可以实施相分离技术有^{[6][7][8]}：

A 化学法：投加选择性的抑制物质（如用氯仿和四氯化碳，抑制产甲烷菌生长），或者采取有节制的供氧，调整氧化还原电位等，选择性地促进微生物的生长而实现发酵细菌和产甲烷细菌的优势分离。

B 物理法：采用可通透有机酸的选择性半透膜使产酸相和产气相分开。

C 动力学控制法：利用发酵细菌和产甲烷细菌在生长速率上的差异，控制进水流量而调节水力停留时间，使产甲烷菌在水力停留时间较短的反应器中“洗出”，实现相的分离。

在上述几种方法中，动力学控制法最具优点，并易于采用，因为它不存在化学法中由于投加抑制性物质或供氧不均匀而给相分离带来的问题，也没有膜分离中存在的操作技术方面的困难，同时也容易和现有的反应器配套使用。

(2) 可溶性碳水化合物二相厌氧消化酸化相产物与过程条件的关系

不同研究者采用不同基质的酸化相产物不尽相同，即使是同样的基质，研究结果也有差异(表1)。

表1 不同研究者结果比较

基质	温度	反应器	酸化相优势产物	研究者
葡萄糖	20℃	CSTR	丁酸	Cohen ^[9]
葡萄糖	35℃	CSTR	乙酸	Zoetemeyer ^[10]
糖蜜废水	35℃	CSTR	丁酸	Gil-Pena ^[11]
葡萄糖	35℃	CSTR	乙酸	Rog ^[12]

从表1可看出，资料报导酸化相产物一般以乙酸或丁酸占优势。

由于产酸反应器的设置，从形成的中间代谢产物这一角度对二相厌氧消化酸化相的进一步研究提出了二个新问题：第一，两相最适中间代谢产物是什么？第二，在何种条件下可从产酸相得到最大比例的最适中间产物？Pipyn 和Verstrate 对此进行了探讨^[13]，他们认为，如果撇开产酸相产生的气体的回收和利用，从热力学角度考虑，乳酸和乙醇最合适，因为它们可以回收较多的能量，由于厌氧消化的最终目的是最大程度地降解有机废水的同时获得尽可能多能量。因此对于二相厌氧工艺的发展急需解决的问题是：如何进行有效的相分离和最佳的二相匹配，使整个二相系统不仅在废水的厌氧处理方面而且在回收能量方面都取得理想的效果。关于这一方面的报导迄今不多，还有待于进一步研究。

(3) 两相系统与单相处理效果比较

Cohen等以葡萄糖基质研究的结果表明^[14]，相分离后产甲烷相的运行性能大大提高，特别是最大比污泥负荷和比产气率显著增加（表2），经受冲击负荷时，单相反应器的丙酸迅速积累，但恢复正常运行后很快得到降解。因此，二相厌氧消化工艺稳定性较好。Bull等的厌氧流化床的试验结果表明^[15]，二相工艺比单相工艺的稳定性提高，但处理能力相近。比利时Ghent大学，根据二相厌氧消化的原理，提出了一种商品名为Anodek的处理工艺^[16]。其特点是：采用完全混合式反应器作为产酸相，同时进行污泥回流，产甲烷相则采用UASB反应器。这种工艺在西欧应用较多。这些研究者虽从不同角度研究了二相厌氧工艺，但结论几乎相似，即二相处理过程稳定性有所提高，但单位体积的BOD去除率低于或近似于单相处理效果。

表2 单相反应器和二相工艺产甲烷相反应器的性能比较

项 目	单相反应器		二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 (gCOD/g.d)	0.43	0.49	1.61	1.49
COD去除率 (%)	98.1	97.9	98.3	94.4
污泥比产气率 (l/g.d)	0.17	0.18	0.74	0.75

二相厌氧技术在我国起步较晚，七十年代末，中科院成都生物所开始研究畜类的两步发酵工艺^[17]，八十年代，中科院广州能源所采用二相厌氧消化工艺处理糖蜜酒精废水和味精废水^[18]。近年来，清华大学研究了二相UASB工艺中微生物学特性^[19]。它们的研究对二相厌氧技术在我国的发展起了促进作用。

综上所述，虽然从七十年代初至今，很多学者进行了二相厌氧消化工艺方面的研究，但存在着以下问题：

(1) 二相厌氧消化工艺学方面的研究

大多学者酸化相均采用絮状污泥的全混反应器，反应器中的污泥浓度不够，影响了酸化率，且其研究重点为相分离后工艺条件的变化对酸化相出水及甲烷相的影响上，而对两相匹配的中间代谢产物的探讨重视不够。

(2) 二相厌氧消化微生物学方面的研究

关于这方面报导甚少，而且研究只注重微生物菌体性质的描述，对厌氧消化的三大类菌在两相间的合理分布几乎未见报导。

两相厌氧消化工艺存在的上述问题，严重阻碍了两相厌氧技术的发展。本研究试图解决以上两相厌氧发展的不足，为两相厌氧消化的研究作一些积极的努力。

研究目的、内容、意义

综上所述，产酸相和产甲烷相的高效分离技术和最佳匹配条件正成为两相厌氧废水处理技术发展有待研究的两个重要课题。

本研究的主要内容包括：

1.使先进的相分离技术在高效的反应器中实现。高效的反应器能维持高菌体浓度，并为厌氧微生物提供良好的生活环境，因而能强化相分离的优势。本研究产酸相和产甲烷相均采用UASB反应器，并通过控制适当的运行条件，分别培养出产酸颗粒污泥和产甲烷颗粒污泥，由此形成二相颗粒污泥UASB工艺。

2.高效相分离的两相工艺的最佳匹配。本研究探讨了酸化率达到100%和酸化率达100%时优化酸分布的工艺学条件。这是因为（1）有机酸是二相的中间产物，二相甲烷相的负荷很大程度上取决于中间产物有机酸的量。（2）葡萄糖酸化有多种产物，只有确定并最大比例地获得酸化相最合理的中间产物，才能使整个二相厌氧废水处理能力和产生的 Biogas均为最大。

3.产酸颗粒污泥和产甲烷颗粒污泥性能研究。二相颗粒污泥的形成是本工艺的特点之一，它的形成，保证了整个系统运行的稳定性和处理能力。本研究通过对二相颗粒污泥的成分、微生物的组成和代谢活性等方面的探讨，分析了两相UASB反应器中颗粒污泥的形成条件和高效两相厌氧降解的微生物学条件，为两相微观的合理匹配和宏观工艺的运行提供理论基础。

4.二相颗粒污泥UASB工艺的处理效能。在本实验得出的最优微生物学条件和工艺学条件下，研究了二相串联的处理能力，并就实际废水的应用情况进行了探讨，对高效二相厌氧消化技术进行评价。

本研究不仅对在厌氧微生物学和厌氧废水处理技术的发展，特别是二相厌氧工艺的发展方面，具有一定的理论和实践意义，而且对解决我国水污染问题将会有一定的贡献。

材料和方法

1、试验装置和试验基质

1.1 连续试验装置

试验所采用的二相UASB反应器结构及工艺流程见图2, 3。产酸相和产甲烷相反应器有效容积均为750ml，整个装置采用有机玻璃加工制作。反应采用恒温箱运行控制温度为35℃。连续实验过程中，改变一操作参数后，经过10个停留时间达稳态取数据。

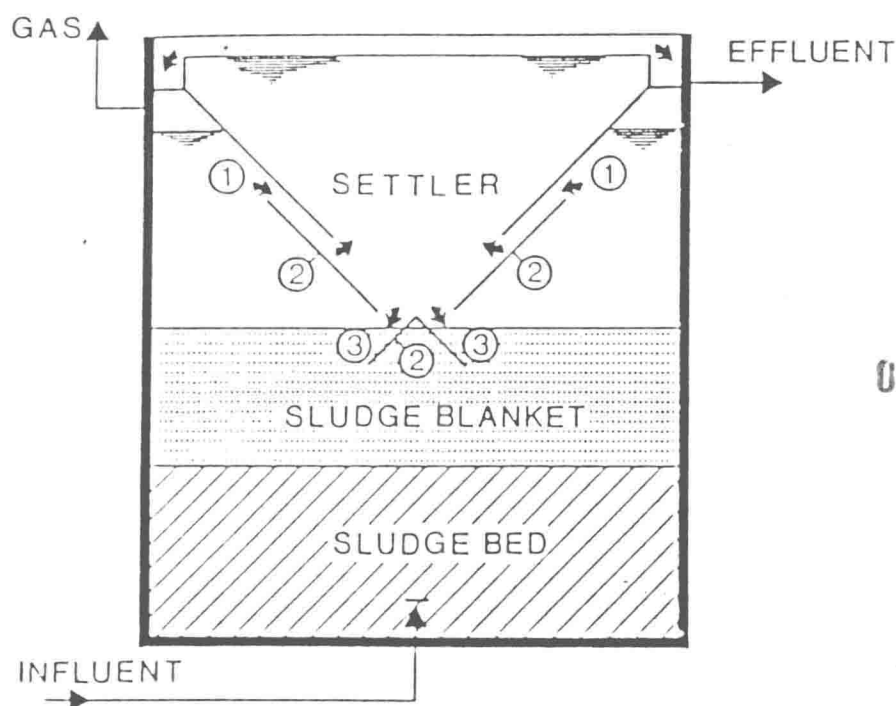


图2 UASB反应器示意图

①污泥-液体混合液入口 ②气体挡板 ③污泥沉降回流口

1.2 间歇试验装置

在确定产酸颗粒污泥对不同废水和产甲烷颗粒污泥对不同有机酸的转化率等研究中，实验采用的间歇试验装置如图4。

如图4所示，用150ml的三角瓶作为培养瓶。瓶中用一个中心插有细玻璃

管的橡胶塞塞紧，产生的沼气经乳胶管进入25ml的史氏发酵管，其中的 CO_2 被发酵管中的 NaOH 吸收，从而使发酵管上部气体几乎全是甲烷。试验时，三角培养瓶置于恒温水槽内，史氏发酵管则放在槽外，以便观察和记录产气量。

酸化相颗粒污泥间歇试验装置与图4相似，但去除集气系统。

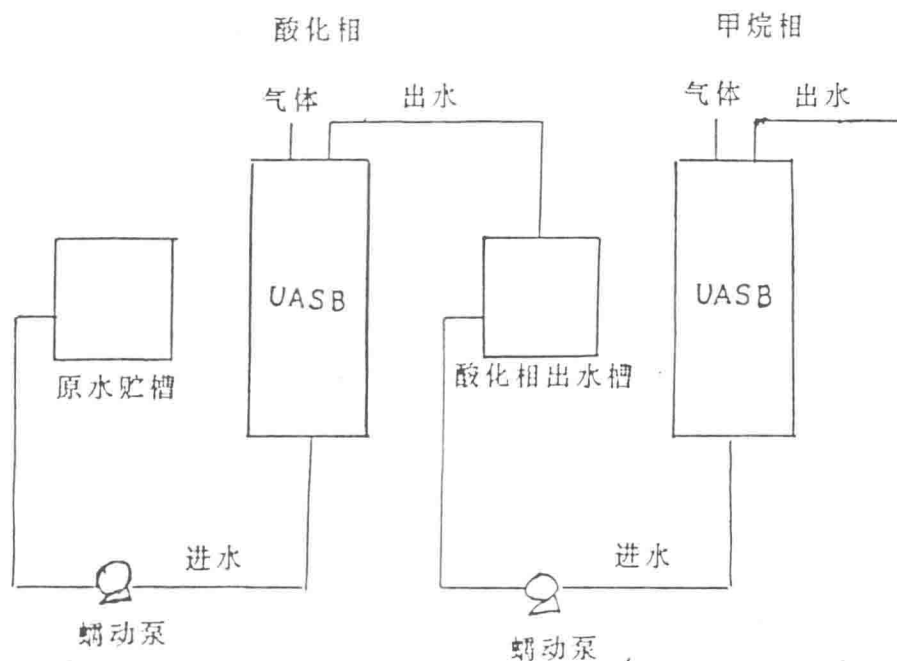


图 3 ：二相UASB工艺流程图

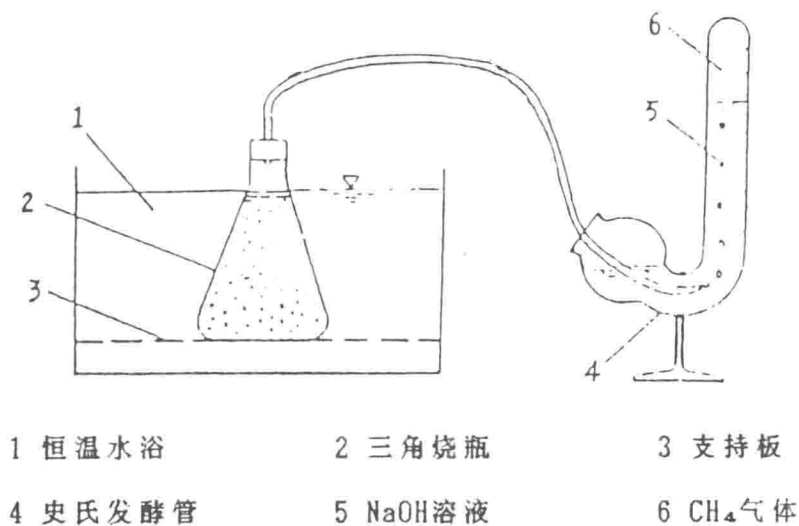


图4 甲烷相颗粒污泥间歇试验装置

1.3 试验基质

酸化相连续试验基质采用工业葡萄糖配水：

葡萄糖	500g	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	10g	CaCl_2	1g	KH_2PO_4	10g
酵母膏	20g	NaHCO_3	165g	NH_4Cl	10g	MgSO_4	2g
自来水	2000ml						

甲烷相启动采用人工合成VFA基质废水：

乙酸	13.5ml	丙酸	6.5ml	丁酸	4.5ml
酵母膏	8g	NH_4Cl	10g	KH_2PO_4	10g
自来水	2000ml	NaHCO_3	调pH至6.5		

该浓缩液储存于冰箱中，用时稀释。

产甲烷颗粒污泥间歇试验基质根据实验要求将上述配方中葡萄糖换算为相应的有机酸。产酸颗粒污泥间歇试验基质取相应的工业有机废水。

2、分析方法

- (1) 化学需氧量 (COD)：采用半微量快速烘箱法测定^[20]。
- (2) pH：采用pH5-2C型精密酸度计测定。
- (3) 碱度：采用中和滴定法滴定，结果以 CaCO_3 计。
- (4) 悬浮固体 (SS) 和挥发性悬浮固体 (VSS)：按标准方法，采用 SCT-3 型快速控温水分测定天平和SX-4-10型高温电阻炉测定。
- (5) 沼气成分分析：气相色谱法测定。采用ST-04型气相色谱仪，测定条件如下：固定相：TDX--2，载气 N_2 ，载气流速30ml/min，柱长2.0m，柱温：50℃，柱前表压：0.40atm，减压阀表压：3.0atm，桥流：30mA，热导池检测器：记录仪量程：0.1V，衰减：0.5，走纸速度：8mm/min
- (6) 有机酸测定^[21]：
总酸量：按标准方法（比色法），采用津岛UV-250紫外—可见分光光度计测定。各种有机酸（乳酸、乙酸、丙酸、丁酸）用离子色谱法：测定条件如