

厌氧—好氧串联系统对慢速可生物降解 COD 的去除(I) ——对不同基质 COD 的去除能力

季 民¹, 陈 红², 余 坚³, 俞宝乐³

(1. 天津大学环境工程系, 天津 300072; 2. 浙江大学; 3. 香港科技大学)

摘 要: 利用高温 (55 ℃) 升流式厌氧污泥床和好氧移动床生物膜反应器串联系统, 研究了淀粉、纤维素和聚乙烯醇 (PVA) 这 3 种在食品加工、造纸和印染工业废水中常见的慢速可生物降解 COD 基质的去除过程。淀粉 – COD 能够完全被生物降解, 纤维素 – COD 在厌氧反应器中通过污泥床的截留和纤维物质的沉降作用可以从水中完全去除。单一的 PVA 基质难于被生物降解, 但是, PVA – COD 在淀粉和 PVA 的双组分溶液中可以得到一定的去除率。

关键词: 高温升流式厌氧污泥床反应器; 移动床生物膜反应器; 慢速可生物降解 COD

中图分类号: X703. 1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2002)01 – 0052 – 04

COD Removal of Slowly Biodegradable COD in Combined Anaerobic – Aerobic Treatment System (I) : COD Removal of Individual and Mixed Substrates

Ji Min¹, CHEN Hong², YU Jian³, YUE Po Lock³

(1. Department of Environmental Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072 , P. R. China; 2. Zhejiang University, Zhejiang, P. R. China; 3. The Hong Kong University of Science and Technology , Hong Kong China)

Abstract: Removal of starch, cellulose and polyvinyl alcohol (PVA) which are common substrates of the slowly biodegradable COD (SBCOD) in agro – industrial wastewater was investigated in a combined system of thermophilic up – flow anaerobic sludge blanket (TUASB) reactor (55 ℃) and aerobic moving bed biofilm reactor (MBBR). It has been found that Starch – COD was almost equally utilized and removed in the two reactors, while Cellulose – COD was completely removed from water in the TUASB by microbial entrapment and sedimentation of the cellulose fibers. However, PVA alone was hardly biodegraded and removed by the combined reactors. In addition, PVA – COD could be removed to some extent in a binary solution of starch plus PVA.

Keywords: thermophilic UASB reactor; moving bed biofilm reactor; slowly biodegradable COD

1 前言

废水中的有机物或总化学需氧量(TCOD)包括难生物降解 COD、慢速可生物降解 COD(SBCOD) 和易生物降解 COD, 了解这些有机物质的去除机理对于合理地设计废水生物处理工艺是必不可少的。所谓 SBCOD, 就是在被微生物利用前需被水解的有机物^[2], SBCOD 基质的化学结构、分子大小和包括毒理性在内的化学性质随污染源的不同而变化。淀粉、纤维素

和聚乙烯醇(PVA)是食品加工、造纸和纺织工业所排放的废水中 3 种常见的大分子物质, 它们在被微生物降解前需要水解成溶解性物质或低分子量物质。对单一的 SBCOD 基质的可生物降解性已有许多研究^[1–3], 但对于混合 SBCOD 基质的研究却很少, 关于 SBCOD 基质混合物的相互作用还所知甚少。COD 去除不仅依赖于有机物质的可生物降解性, 还与生物反应器的设计和运行相关。厌氧 – 好氧串联是处理高浓度、难降解有机废水的一种经济、有效的工艺。本文利用高温升流式厌氧污泥床(TUASB)反应器和好氧移动床生物膜反应器(MBBR)串联工艺, 对淀粉、纤维素和 PVA 类 SBCOD 的去除性能进行了深入研究, 探讨这 3

收稿日期: 2001 – 03 – 27

作者简介: 季 民(1957—), 男, 天津大学环境工程系教授, 主要从事水污染控制工程研究。

种代表性的 SBCOD 基质的去除机理。

2 试验材料和方法

2.1 试验药品与人工合成废水配制

可溶性淀粉、纤维素（颗粒长 50—100 μm）从 Sigma 公司购得。聚乙烯醇（PVA, M. W. = 13 000 – 23 000）和其他化学药品从 Aldrich 公司购得。从当地市场购得聚氨酯海绵并切成 5 mm × 5 mm × 5 mm 的立方体作为好氧移动床生物膜反应器中好氧微生物的载体。实验室配制含有单一淀粉（1 000—6 000 mg · L⁻¹）、PVA（500—2 000 mg · L⁻¹）、纤维素（2 000—4 000 mg · L⁻¹）的人工合成废水或者它们的双组分或三组分混合液，每升混合液中加入一定量的无机营养物和微量元素。这 3 种大分子物质在水中的溶解度截然不同。淀粉溶液的溶解性 COD 占总 COD 的比率为 0.6—0.9，纤维素溶液的溶解性 COD 仅占总 COD 的 0.01，而 PVA 是完全可溶的，其溶液的溶解性 COD 比总 COD 等于 1.0。本文用总 COD（包括可溶性 COD 和不可溶性 COD）表示合成废水的浓度及反应器的去除性能。1 g 淀粉或纤维素的理论 COD 约为 1.18 g，1 gPVA 的理论 COD 为 1.76 g^[4]。

2.2 TUASB 和 MBBR 反应器

图 1 为高温升流式厌氧污泥床（TUASB）反应器和好氧移动床生物膜反应器（MBBR）串联系统试验装置的示意图。TUASB 反应器总有效容积为 7.5 L，底部柱体的体积为 3 L（φ85 mm × 520 mm），柱体依赖夹壁式的水浴套管维持温度在 55℃ 左右。上部柱体不带水浴套管，其有效体积为 4.5 L（φ150 mm × 230 mm），在其中填加一层（约 10 cm 厚）悬浮生物填料（ρ = 0.95 g · cm⁻³，填料尺寸为 φ10 mm × 10 mm），上部液体的温度为 45℃ 左右。TUASB 的接种污泥取自一家纺织废水处理厂，先将 7 L 中温厌氧污泥（14 g TS · L⁻¹）放在玻璃瓶中培养 10 d，从 30℃ 逐渐升温到 55℃，然后再转移到 TUASB 反应器中。污泥培养采用动态方式，连续向反应器投配淀粉合成废水（总 COD = 1 200 mg · L⁻¹），流速为 7.5 L · d⁻¹，水力停留时间 24 h。40 d 后，形成直径 0.5—3 mm 的污泥颗粒。TUASB 中的水温、pH 值、氧化还原电位分别由安装在反应器上部的 3 个电极探头测定，生物气的生成用湿式空气流量计监测。

TUASB 反应器的出水直接进入好氧 MBBR 的底部。MBBR 由一个玻璃柱（φ150 mm × 600 mm）制成，有效容积为 6.6 L。MBBR 的温度接近环境温度，实验

1. 悬浮生物填料;2. 聚氨酯方块生物填料;
3. 取样点;4. 微孔曝气头;5. 热水保温套层

图 1 TUASB – MBBR 串联系统试验装置流程图

Figure 1 Flow diagram of series – wound TUASB – MBBR system

期间的温度为 20℃—23℃。反应器中填加的聚氨酯方块生物填料占反应器总体积的 50%，附着了生物膜的载体密度接近于 1，很容易随水流在反应器中循环。反应器底部设置微孔曝气器。利用各种电极探头监测反应器的水温、pH 值、溶解氧（DO）浓度和氧化还原电位。MBBR 的接种污泥来自一个纺织废水处理厂的好氧池。

该套厌氧 – 好氧串联系统连续运行了 290 d，不同试验阶段的基质投配情况见表 1。当某一种基质废水的实验完成后，将淀粉溶液重新注入系统中，以恢复污泥的活性。当运行负荷变化时，反应器达到稳定状态通常需要 2—3 周。计算串联系统的总容积有机负荷率（OLR）时，使用两个反应器的总有效容积（包括 TUASB 反应器的气 – 液 – 固分离部分的容积），计算 TUASB 和 MBBR 反应器各自的容积有机负荷率时，分别使用它们各自的有效容积。

表 1 不同试验阶段的基质投配情况

Table 1 Input of substrate at different test – stages		
试验运行时间 /d	基质种类	试验阶段和目的
1 – 40	淀粉	污泥培养驯化
41 – 150	淀粉	淀粉 COD 去除
151 – 200	PVA	PVA – COD 去除
201 – 210	淀粉	反应器恢复阶段
211 – 247	纤维素	纤维素 COD 去除
248 – 260	淀粉	反应器恢复阶段
261 – 290	混合基质	混合基质去除

2.3 分析方法

化学需氧量（COD）用微量密封加热消化方法测定^[5]。总 COD 测定用不过滤水样，溶解性 COD 用 0.45 μm 的硝酸纤维素膜过滤后的水样。

总固体物质和挥发性固体物（VS）按标准方法测定^[5]。上述实验的两组或三组测量值之间的相对标准偏差应控制在 10% 以下。

水溶液中的淀粉含量用淀粉-碘络合物形成法定测定^[7]。

挥发性脂肪酸(VFA)用装有 Nukol 熔硅毛细管柱(0.25 mm×30 m, Supelco, Ballefonete, USA)的气相色谱仪(HP5890A)测定。

3 试验结果和讨论

3.1 单一基质 COD 的去除

首先研究 TUASB 和 MBBR 串联系统对单一基质的去除。图 2 显示了处理仅含淀粉(浓度为 1 000—8 000 mg COD·L⁻¹)的合成废水,在不同有机负荷率(OLR_i)下的 COD 去除情况。必须强调的是,本研究主要目的是研究厌氧-好氧串联系统中 3 种典型的 SBCOD 基质去除机理及其相互作用,而不是 COD 的最佳去除。因此,图 2 中所示的总 COD 去除率并不优于其他研究报道^[2]。在 4 g COD·L⁻¹·d⁻¹ 的有机负荷率下,总 COD 去除在 60%左右,其中 28%由 TUASB 去除,32%由 MBBR 去除。经过检测在 TUASB 反应器的出水中没有发现可溶性的和不可溶性的淀粉,这说明淀粉可以通过单独的 TUASB 反应器全部去除或转化。淀粉在 TUASB 反应器转化为短链脂肪酸、悬浮固体、反应器中的污泥颗粒和生物气(CO₂, CH₄)。在高负荷状态下, TUASB 出水中的 VFA 高达 3 000 mg·L⁻¹,但这些易降解有机物在后续的 MBBR 中很容易被好氧微生物利用。与单一反应器的情况类似,厌氧-好氧串联工艺对总 COD 的去除随 COD 负荷率的增高而下降,试验数据拟合的关系方程可表示如下:

$$E_t = 86.09 \times OLR_i^{-0.275\ 2} \tag{1}$$

$$OLR_i = QS_0 / V = S_0 / \theta \tag{2}$$

式中: E_t 为组合反应器的总 COD 去除率,%; OLR_i 为总有机负荷, g COD·L⁻¹·d⁻¹; S₀ 为进水 COD 浓度, g·L⁻¹; Q 为进水量, L·d⁻¹; V 为串联系统两个反应器的总体积, L; θ 为水力停留时间, d。

用厌氧-好氧串联系统处理仅含纤维素(COD 浓度为 4 000—6 000 mg·L⁻¹)的合成废水,水力停留时间(HRT)为 13—60 h,试验结果列于表 2。当有机负荷率在 1.9—12.1 g·L⁻¹·d⁻¹ 范围内变化时, COD

图 2 投配淀粉溶液时 COD 去除率与负荷之间的关系
Figure 2 Relationship of removal rate and load for COD in preparation of starch solution

去除率稳定在 94%—98%。从表 2 中可看出仅 TUASB 反应器中就能达到很高的 COD 去除率,并且 TUASB 反应器出水中所含的挥发性脂肪酸很少。试验过程中从 TUASB 反应器污泥床高度逐日上升,当取出少量的污泥颗粒进行显微观察时,发现污泥中积累了大量的纤维素颗粒,根据试验结果可以确认纤维素的去除是基于物理机理而非生物作用。

从表 2 还可看出,与淀粉废水和纤维素废水相比,仅含 PVA 的合成废水去除率很低。实际上, TUASB 反应器对 PVA-COD 基本没有去除,在 MBBR 中,也仅有很少量的 COD(<8%)通过好氧降解被去除。当投配 PVA 废水时,没有在 TUASB 反应器出水中观察到 PVA 的积累,因此可以认为 PVA 在 TUASB 反应器中没有被厌氧发酵微生物水解利用。尽管 PVA 是完全溶于水的,但反应器中微生物仍很难水解它。根据文献报道,只有当负荷很低(F/M<0.1 g PVA·g⁻¹ MLSS·d⁻¹),污泥龄较长,且微生物经过培养驯化后,生物处理才会对 PVA 有较好的降解^[6]。

3.2 混合基质的 COD 去除

用两个双组分溶液(淀粉加 PVA 或淀粉加纤维素)和三组分溶液(淀粉、PVA 和纤维素),对 COD 去除过程中基质的相互作用进行研究。表 3 给出了 TUASB 反应器和整个系统中混合基质的 COD 组成、总 COD、水力停留时间和 COD 负荷率,以及 COD 去除率的关系。合成废水中每种基质的 COD 组成(%)由废水含有的淀粉、PVA 和纤维素的理论 COD 值进行计算。PVA 的难降解性对淀粉与 PVA 混合溶液的

表 2 对纤维素或 PVA 单一基质 COD 的去除试验结果

基质 种类	进水 COD	系统总	TUASB	TUASB 出水	TUASB	MBBR 出水	系统 COD	系统 COD
		HRT	COD 负荷	COD	COD 去除	COD	总负荷	总去除
	/mg·L ⁻¹	/h	/g·L ⁻¹ ·d ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/%	/mg·L ⁻¹	/g·L ⁻¹ ·d ⁻¹	/%
纤维素	3 960—6 560	13—60	3.38—19.68	127—343	93—98	126—289	1.93—12.11	94.0—98.1
PVA	2 447—4 027	19—35	3.13—9.67	2 629—4 013	0	2 322—3 717	1.68—5.09	5.1—7.7

表 3 对混合基质 COD 的去除

Table 3 Removal efficacy for COD of mixed substrates

基质组成成分比 /COD%			进水 COD	系统总 HRT	TUASB 负荷	TUASB 出水浓度	TUASB 去除率	MBBR 出水浓度	系统总 负荷	系统 总去除率
S	P	C	/mg · L ⁻¹	/h	/g · L ⁻¹ · d ⁻¹	/mg · L ⁻¹	/%	/mg · L ⁻¹	/g · L ⁻¹ · d ⁻¹	/%
23	77		4 146	30	8. 25	3 957	4. 5	3 271	3. 32	18. 8
45	55		1 778	33	2. 42	1 330	25. 2	1 010	1. 29	43. 2
77	23		4 570	33	6. 28	4 124	10	1 645	3. 32	64. 0
50		50	5 000	64	3. 52	2 248	55. 0	1 846	1. 88	63. 0
25		75	3 980	64	2. 80	1 159	72. 0	800	1. 49	80. 0
82	11	7	4 980	22	10. 35	3 220	35. 3	648	5. 43	84. 6
82	11	7	5 800	22	12. 0	4 872	18. 8	1 979	6. 33	67. 0

COD 去除有很大影响。当 COD 主要成分（77%）是 PVA 时，总 COD 的去除率在有机负荷率为 3. 32 g COD · L⁻¹ · d⁻¹ 时仅为 18. 8% 左右。相比之下,仅含淀粉的溶液在相同的有机负荷率下，COD 去除率可高达 62%。但是,当 PVA – COD 降低,淀粉 COD 增高时,COD 去除率可显著提高。在有机负荷率为 3. 32 g COD · L⁻¹ · d⁻¹, PVA – COD 占 23%（或 77% 淀粉 – COD)时,双组分混合液的总 COD 去除率可达 64%。这一去除率等于甚至略高于同等有机负荷率下淀粉单一溶液的 COD 去除率（62%）。这意味着双组分溶液中,PVA 等难降解物质含量不太高时,它对系统中容易降解物质的去除不产生影响。鉴于纯 PVA 的低 COD 去除率,可以认为当有大量淀粉存在时,厌氧过程产生大量的易生物降解的有机酸,进入好氧阶段能够促进微生物对 PVA 的降解和利用。如表 3 所示,对于淀粉加纤维素的双组分溶液，纤维素含量高时（75%）,可取得较高的 COD 去除率。但是,与单一的纤维素废水相比,淀粉的存在对淀粉和纤维素废水总 COD 去除有一些负影响。这可能是由于淀粉消化过程中生物气泡的形成和逸出,对 TUASB 反应器中污泥床的扰动,使出水带出少许污泥颗粒,影响了出水水质。对于淀粉为 COD 主要成分的三组分溶液,COD 去除率要高于单一组分的淀粉溶液。

4 结论

TUASB 和 MBBR 串联工艺对于慢速可生物降解 COD 的去除具有显著的优点。对于易降解慢速可生物降解 COD(如淀粉)，厌氧阶段能够去除大部分 COD，从而减少好氧阶段的能耗及剩余污泥的生成

量。与单一的 TUASB 反应器相比,厌氧 – 好氧串联工艺对有机负荷率的适应性更强。对于降解速率很慢的 COD 组分(如纤维素),由于需要分解的时间非常长,因此在常规生物处理工艺中很难被降解,但在 TU-ASB 反应器中纤维素颗粒可以通过污泥床的截留和沉积作用被很快去除。对于降解速率较慢的 COD 组分(如 PVA),无论在厌氧或好氧条件下,COD 去除率都很小。利用厌氧 – 好氧串联系统处理慢速可生物降解 COD 基质,虽然各自基质的去除机理不同,但是串联系统能够得到比单一反应器更好更稳定的去除效果。

参考文献:

[1]Mino T, San Pedro D C, Matsuo T. Estimation of the rate of slowly biodegradable COD (SBCOD) hydrolysis under anaerobic, anoxic and aerobic conditions by experiments using starch as model substrate[J]. *Water Science and Technology*, 1995, **31**(2): 95 – 103.

[2]Leschine S B. Cellulose degradation in anaerobic environments[J]. *Annual Review of Microbiology*, 1995, 49: 399 – 426.

[3]Schonberger H, Banmann A and Keller W. Study of microbial degradation of polyvinyl alcohol (PVA) in wastewater treatment plants[J]. *American Dyestuff Reporter*, 1997, **86**(8): 9 – 18.

[4]Nishikwa H, Fujita Y . Polyvinyl alcohol degradation techniques using microorganisms[J]. *Chemical Economy & Engineering Review*, 1975, **7**(1) : 33 – 41.

[5]Greenberg A E, Clesceri L S and Eaton A D. Standard methods for the examination of water and wastewater 18th edition, American Public Health Association, Washington, DC. 1992.

[6]San Pedro D C, Mino T and Matsuo T. Evaluation of rate of hydrolysis of slowly biodegradable COD (SBCOD) using starch as substrate under anaerobic, anoxic and aerobic conditions[J]. *Water Science and Technology* , 1994, **30**(11): 191 – 199.