

摘 要

天然气净化废水包括正常生产废水和检修废水,正常生产废水有机物浓度低,较易处理;检修废水中含有大量难降解有机物,各种有机污染指标较高,不易处理。废水厌氧处理技术在高浓度有机废水的处理中有着广泛的应用,尤其是 UASB 工艺,不仅在易降解高浓度有机废水中有着广泛的应用,在高浓度难降解有机废水的处理中也得到了推广和应用。本文就中温条件下 UASB 反应器处理天然气净化厂检修废水的启动过程进行了研究。

UASB 反应器启动试验以引进分厂酸化池污泥和其它工业 UASB 反应器污泥做为接种污泥,利用引进分厂检修废水做为原水,根据试验需要配水后进水。由于检修废水有足够的缓冲能力和氮营养物质,不增加碱度和氮营养物质。可是检修废水缺乏磷营养物质,为了满足微生物生长的需要、加速反应器的启动过程,人工添加了磷营养物质及微量元素。反应温度由室温升高到 36℃,为防止温度变化过快对反应器产生不良影响,每天升高 2℃。反应器进水 COD 浓度由 1000 mg/L 逐渐升高,在遇到不良反应情况下适当降低进水 COD 浓度,最终进水 COD 为 6000mg/L。虽然进水 pH 波动较大,但是出水 pH 稳定,说明该厌氧处理系统对酸碱有较强的缓冲能力。在试验过程中加强了对出水挥发性脂肪酸的监测,有效防止了反应器出现酸化的趋势。经 133 天的启动后,试验型 UASB 反应器进入稳定运行状态, COD 去除率稳定在 40%左右。

关键词: 天然气净化废水; 上流式厌氧污泥床反应器 (UASB); 启动; 化学需氧量 (COD)

Abstract

The wastewater from natural gas purification is comprised of normal purifying wastewater, and examining and repairing wastewater. The concentration of organics in normal purifying wastewater is low and this wastewater is easy to dispose; while the concentration of organics in examining and repairing wastewater is high, which is hard to deal with. Anaerobic technologies are broadly used in dealing with high organic concentration wastewater. As successful one of anaerobic technologies, up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) is used not just in easily degraded high organic concentration wastewater but also in hardly degraded high organic concentration wastewater. The star-up of UASB reactors dealing with examining and repairing wastewater is studied in the paper. The reactors are run on the condition of mesophilic anaerobic digestion.

Two pilot-scale UASB reactors are seeded with sludge from acidification pond and other UASB reactors. The influent is mixed with examining and repairing wastewater and fresh water, and is mixed with the demand of experimentation. The examining and repairing wastewater is from Yinjin Department. As the examining and repairing wastewater is abundant in nitrogen and alkalinity, there is no addition of them. While, there is a lack of phosphorus in the examining and repairing wastewater. To meet the demand of bacteria and accelerate the speed of startup, phosphate fertilizer and microelements are added. The temperature of two pilot-scale reactors is increased from room temperature to 36°C, and 2 °C is increased every day to prevent the bad reaction of quick temperature advance. The concentration of COD in influent is increased from 1000mg/L to 6000mg/L. When bad reaction appears, the concentration of COD in influent is reduced to the

instance. The pH of effluent is steady which indicates the digestion system gets a good counteract on acid and alkali. To avoid the accumulation of VFA and acidification of reactor system, the concentration of VFA in effluent is analyzed. The star-up of pilot-scale UASB reactors continues 133d and then get into steady state. The COD removal is about 40%.

Key words: the wastewater from natural gas purification; up-flow anaerobic sludge blanket (UASB); startup; chemical oxygen demand(COD)

第一章 绪论

1.1 问题的提出

天然气作为一种洁净能源,其开发和利用越来越受到全球的重视。近年来我国天然气产业得到迅速的发展,2000年天然气总产量为 $260 \times 10^8 \text{m}^3$ 。在我国陆上天然气中约有一半产在四川、重庆地区,且大都是含硫天然气,须净化后才能用作商品气。川渝地区先后建设了近20套天然气净化装置,总设计处理能力可达 $2400 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ 。目前国内正在运行的9套日处理能力超过 $100 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ 的大型天然气净化处理厂,有8座建设在川渝地区^[1,2]。

在天然气净化过程中将产生一定量的净化废水,天然气净化废水包括正常生产废水和检修废水。正常生产废水是指在天然气净化过程中,净化装置产生的汽提凝结水、凉水塔排污水、锅炉排污水、废热锅炉排污水、纯水装置再生废水、返洗废水、含油废水等在内的生产废水,其COD浓度约为500mg/L,主要污染物包括甲基二乙醇胺、环丁砜和三甘醇等。检修废水是指在净化设备大修期间产生的,包括原料气过滤器冲洗水、溶液过滤器冲洗水、系统循环清洗水、单体设备清洗排污水和工艺装置分离器的气田排污水等在内的检修废水。以重庆天然气净化总厂引进分厂为例,其检修废水年产生量约为 2650m^3 ,COD浓度高达26000mg/L左右,主要污染物为环丁砜等。由于各净化厂采用的净化工艺不一样,废水水质也存在一定的差异。

正常生产废水有机物浓度低,相对检修废水易于处理。例如,重庆天然气净化总厂各分厂均建有以水解酸化—好氧生物处理为主体工艺的生产废水处理系统,正常生产废水经该系统处理后,基本能达到排放标准要求;由于检修废水污染物浓度高,各分厂现有废水处理系统无法满足处理的要求,多采用灼烧法或用自来水稀释后进行处理。重庆天然气净化总厂引进分厂每年产生

2650m³左右检修废水污水, 年通过灼烧处理污水 683m³, 其处理费用为 1136 元/m³ 污水, 剩余部份经自来水稀释后进生化处理(设计进水指标 COD=400mg/L), 其处理费用为 205 元/m³ 污水。利用自来水稀释处理既增加污水排污总量又浪费了水资源。因此, 天然气净化废水成为困扰天然气产业发展的一个主要环境问题。

据预测, 至 2010 年预计我国天然气的消费量将增至 $1000 \times 10^8 \text{m}^3/\text{a}$ ^[2]。随着我国天然气的大规模开发利用, 特别是川渝地区高含硫气田的开发, 天然气净化废水的处理日益显得重要。解决天然气净化废水的关键是寻找有效处理检修废水的方法。

废水厌氧生物处理技术在处理高浓度有机废水中有着广泛的应有。其中升流式厌氧污泥床(Up-flow Anaerobic Sludge Blanket, 简称 UASB)技术是厌氧生物处理的典型代表, 具有处理负荷大、能耗低等优势, 目前已广泛应用到高浓度有机废水的处理过程中。针对天然气净化厂检修废水水质特性, 利用 UASB 反应器来进行处理在理论上是可行的。如果运行成功, 将具有良好的环境效益和经济效益。

UASB 反应器的良好启动是实现其高效处理功能的前提, 本文就 UASB 反应器处理天然气净化废水的启动过程开展了试验研究。

1.2 废水厌氧处理与 UASB 反应器

1.2.1 厌氧处理原理

目前, 三阶段与四菌群学说被认为是对厌氧生物处理过程较全面的描述^[4]。1979 年 M. P. Bryant 提出了厌氧消化三阶段理论, 如图 1-1 所示^[3]。该理论认为甲烷菌不能利用除乙酸、H₂/CO₂ 和甲醇等以外的有机酸和醇类, 长链脂肪酸(Long Chain Fatty Acid, 简称 LCFA) 和醇类必须经过产氢产乙酸转化

为乙酸、 H_2 和 CO_2 等后才能被甲烷利用。三阶段理论包括^[3,5]：

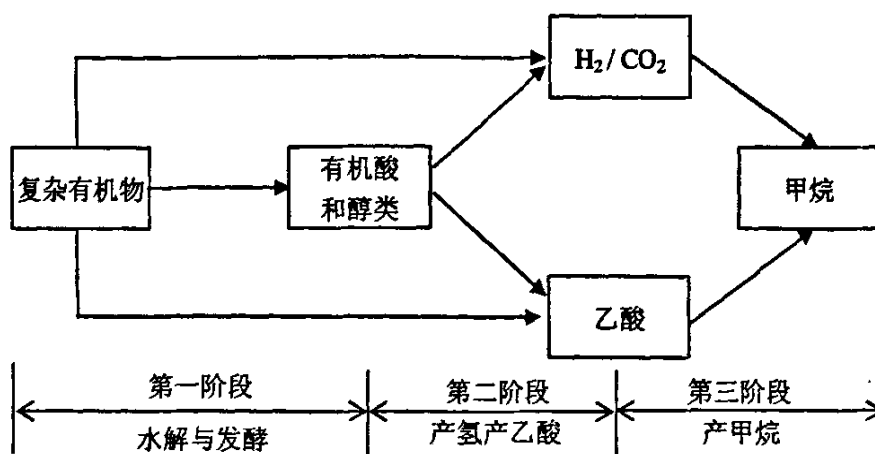


图 1-1 三阶段厌氧消化过程示意图

第一阶段是水解发酵阶段。在该阶段复杂有机物在厌氧胞外酶的作用下首先被分解成简单有机物，如纤维素被分解成较简单的糖类；蛋白质转化成简单的氨基酸；脂类转化成脂肪酸和甘油等。然后这些简单的有机物在产酸菌的作用下转化成乙酸、丙酸、丁酸等脂肪酸和醇类。

第二阶段是产氢产乙酸阶段。在该阶段产氢产乙酸菌把除乙酸、甲酸、甲醇以外的第一阶段中间产物，如丙酸、丁酸等脂肪酸转化成乙酸和氢，并有 CO_2 产生。

第三阶段是产甲烷段。在该阶段产甲烷菌把前两阶段产生的乙酸、 H_2 、和 CO_2 等转化成甲烷。

几乎与 Bryant 提出三阶段理论的同时，Zeikus 等人在第一届国际厌氧消化会议（1979 年）上提出了厌氧消化四阶段理论。该理论认为有机物的厌氧消化过程有四种菌种参与：水解发酵菌、产氢产乙酸菌、同型产乙酸菌（又称耗氢产乙酸菌）和产甲烷菌。该理论在三阶段理论的基础上增加了同型产乙酸过程，即由同型产乙酸菌把 H_2/CO_2 转化为乙酸。但是这类细菌所产的乙酸往

往不到乙酸总产量的 5%。图 1-2^[3]表达了四菌群学说关于复杂有机物的厌氧消化过程。

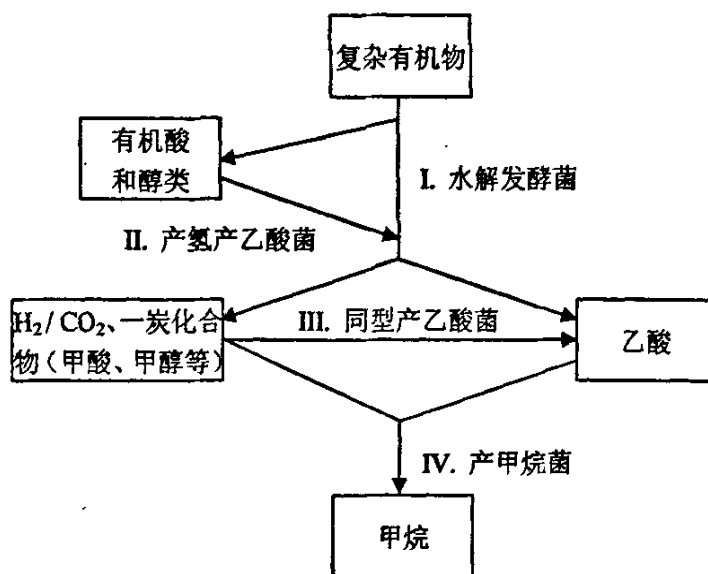


图 1-2 四菌群学说有机物厌氧降解示意图

在厌氧消化理论的发展和不断得到深入的同时,厌氧生物处理微生物学、厌氧生化机理、厌氧生物处理动力学、厌氧生物处理过程的能量代谢和热力学以及厌氧处理过程的控制均得到了深入的研究和总结。

1.2.2 厌氧处理技术应用

厌氧生物处理法首先是从对粪便的处理开始的。1881 年法国 Cosmos 杂志刊载了介绍 Mouras 创造的处理污水污泥的自动净化器(Automatic Scasenger), 这被作为人工厌氧生物处理废水的开始^[3]。由于早期厌氧污水处理设施水力停留时间(Hydraulic Retention Time, 简称 HRT)长、占地面积大、去除效率低等不足,厌氧生物处理技术的发展曾一度不被看好,而与此同时好氧生物处理技术得到迅速的发展。可是随着工业的迅速发展和人口的不断增加,能源、

资源和环境问题日趋严重,人们又重新认识了采用厌氧生物处理技术处理有机废水和有机废物的重要性。厌氧生物处理技术不仅本身能耗低,并且可以将废水中的有机物转变成沼气,在去除污染物的同时回收了能源。因此废水的厌氧生物处理是一种低成本的废水处理技术,同时它又是把废水的处理和能源的回收利用相结合的一种技术。表 1-1 对比分析了厌氧生物处理的特征。

表 1-1 厌氧生物处理特征^[5]

	优缺点	好氧生物处理	厌氧生物处理
优点	1.应用范围	低浓度有机废水,易降解有机物	高、低浓度有机废水,某些难降解有机物
	2.能量消耗	高(需曝气设备)	低:是活性污泥法的 1/10
	3.能量回收	无	有,理论上去除 1kgCOD 产生 0.35 m ³ 甲烷(3.93×10 ⁴ KJ/m ³)
	4.容积负荷率	低: 2~4kgCOD/(m ³ ·d)	高: 5~10kgCOD/(m ³ ·d)
	5.剩余污泥与处理	多: 0.4~0.6 kg/kgCOD, 费用高	少,为活性污泥的 1/6~1/10,费用低
	6.营养需要量	高: COD:N:P=100:5:1	低: COD:N:P=(200~300):5:1
	7.耐冲击负荷能力	弱	强
	8.对水温适应范围	常温: 10~30℃	常温 10~30℃/中温 30~40℃/高温 50~60℃
	9.处理成本	高	低:约为好氧法成本的 1/3(不计沼气能量)
不足	1.生化反应速度	较快	较慢
	2.水力停留时间	较短	较长
	3.系统启动	需时短,一般 1~2 周	需时长,一般 8~12 周
	4.处理后水质	一般可达标排放	需进一步好氧或物化处理后才能达标排放

厌氧生物处理废水最先从处理高浓度有机废水开始,目前已经能用于处理中等浓度的有机废水,还成功地实现了处理低浓度有机废水的可行性^[3]。新型高效厌氧处理技术的开发是实现厌氧生物处理的关键,已经开发应用的厌氧反应器有 20 多种,胡纪萃^[3]对此进行了详细的叙述,总结其结果列于表 1-2 中。

表 1-2 厌氧处理技术的发展概况

名称	时间	地点/人名	特点
自动净化器	1860 年	法国/ Louis Mouras	改进了简易沉淀池, 使沉淀污泥能厌氧液化
厌氧填料床过滤器	1890 年	英国/ Scott-Moncrieff	现代厌氧滤池的原型
化粪池	1895 年	英国/ Donald Cameron	改进了简易沉淀池, 使沉淀污泥能厌氧液化, 首次回收了生物能源用于加热和照明
分隔式消化器	1899 年	美国/ Harry W.Clark	提出了把污水沉淀和污泥发酵分隔开来的构想
Travis 双层沉淀池	1903 年	英国/ Travis	将沉淀池用薄壁分隔成上下两室, 上室为污水沉淀, 下室为污泥发酵
Imhoff 双层沉淀池	1906 年	德国/ Karl Imhoff	对 Travis 池的改进, 增大下层发酵室, 增长污泥龄
敞开式消化池	1912 年	英国伯明翰市	人工和天然的大型露天贮泥池, 消化时间 100d 左右, 消化效果不好, 散发恶臭
封闭式传统消化池	1920 年	德国/Kremer	加盖的密闭式消化池, 现代消化池的原型
高速消化池	1935~ 1955 年	W.N.Torpey	采用加热或增设搅拌设备的方法对传统消化池进行改进
厌氧接触工艺 (ACP)	1956 年	Schroefer	由厌氧消化池、沉淀池及污泥回流系统组成, 缩短了水力停留时间, 延长污泥停留时间, 提高了消化池的容积负荷, 从而提高其处理效能
厌氧生物滤池 (AF)	1967 年	美国/ J. C. Young, P. L. McCarty	首次开发了厌氧生物膜法, 增大了污泥龄, 提高了处理效率
两相厌氧消化工艺	1971 年	Pholand Ghosh	将酸发酵与甲烷发酵分别在两个反应器内进行
上流式厌氧污泥床(UASB)	1974 年	荷兰/Lettinga	反应器内有大量厌氧污泥, 部有三相分离器及污泥沉降室, 具有高的处理效能, 应用十分广泛
厌氧膨胀床 (AEB)	1978 年	美国/W. J. Jewell	反应器内均匀充填细颗粒载体, 通过回流产生上升流速, 造成污泥床的膨胀
厌氧流化床 (AFB)	1979 年	R. P. Bowker	反应器内均匀充填细颗粒载体, 厌氧微生物固着于其上, 通过回流产生上升流速, 造成污泥床的流化, 处理效能高, 运行管理复杂

表 1-2 厌氧处理技术的发展概况 (续)

名称	时间	地点/人名	特点
厌氧生物转盘 (ARBR)	1980 年	S. J. Tait	厌氧微生物固着在转盘上, 污泥浓度高, 泥龄长, 不怕流失
膨胀颗粒污泥床反应器	1981 年	——	在 UASB 可形成颗粒污泥的基础上开发
厌氧折流板反应器 (ABR)	1982 年	McCarty	厌氧生物转盘的改进
厌氧复合反应器 (UBF)	1982 年	——	UASB 反应器与厌氧滤池的结合
上流式固体反应器 (USR)	1982 年	——	在 UASB 基础上开发, 处理含高固体的废水
内循环厌氧反应器 (IC)	1985 年	——	在 UASB 可形成颗粒污泥的基础上开发

1.2.3 UASB 反应器原理

UASB 反应器是荷兰 Wageningen 农业大学 Lettinga 等人在 1973~1977 年研制的^[6]。UASB 反应器主体部分由反应区和气、液、固三相分离区两部分组成。在反应区下部, 是由沉淀性能良好的污泥(颗粒污泥或絮状污泥)形成的厌氧污泥床。图 1-3 为 UASB 反应器工作原理示意图。

UASB 在运行过程中, 废水从反应器的底部进入反应器后, 由于水的向上流动和产生的大量气体上升形成了良好的自然搅拌作用, 并使一部分污泥在反应区的污泥床上方形成相对稀薄的污泥悬浮层。悬浮液进入分离区后, 气体首先进入积气室被分离, 含有悬浮液的废水进入分离区的沉降室, 由于气体已被分离, 在沉降室扰动很小, 污泥在此沉降, 由斜面返回反应区。另外一个完整的 UASB 处理系统还包括进水布水系统、出水系统和排泥系统。

作为一种高效厌氧处理系统, 该反应器具有厌氧过滤及厌氧活性污泥法的双重特点。与厌氧接触反应器、厌氧生物滤池等工艺相比较, 具有运行费用低、

投资省、处理效果好、耐冲击负荷、适应 pH 和温度变化的能力强、结构简单以及便于操作等优点。UASB 反应器自发明以来一直成为国内外研究的热点，成为应用最为广泛的厌氧处理工艺。

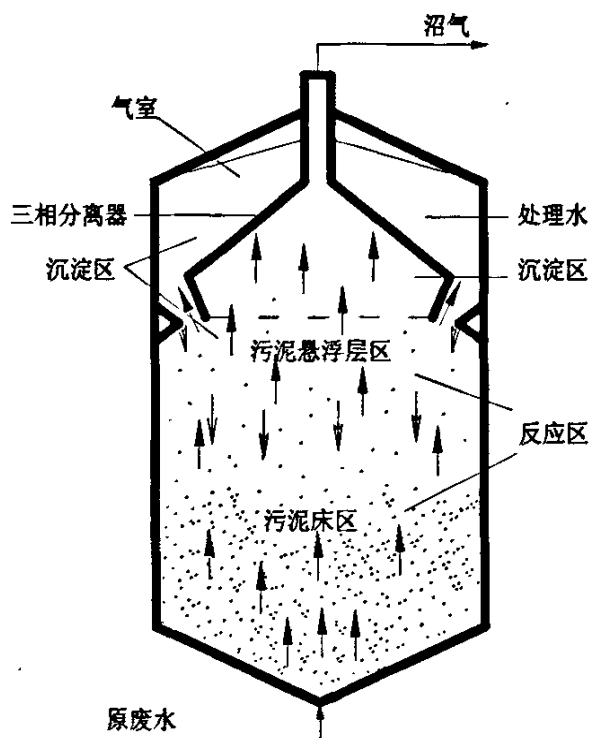


图 1-3 UASB 反应器工作原理示意图

1.2.4 UASB 反应器的特点

由于 UASB 反应器能够培养出沉降性能良好、比产甲烷活性高的颗粒污泥，相对于其它厌氧反应器 UASB 具有自身的优势。其突出特点为^[6-9]：

- 1) 有机负荷率 (Organic Loading Rate, 简称 OLR) 较高，水力负荷能够满足要求。
- 2) UASB 反应器提供了一个有利于污泥絮凝和颗粒化的物理条件，通过合理控制工艺条件可以使厌氧污泥保持良好的沉淀性能。

- 3) 通过污泥的颗粒化和流化作用, 反应器内形成一个相对稳定的厌氧微生物环境, 使微生物和基质得到充分的接触, 最大限度地发挥微生物的转化能力。
- 4) 污泥颗粒化后增强了反应器对不利条件的抵抗性能。
- 5) 在一定水力负荷下, UASB 反应器可以依靠体内产生的气体来实现污泥和基质的良好接触, 省去搅拌或者回流污泥所需的设备和能耗。
- 6) 反应器顶部的三相分离器使上升水流携带的污泥能够自动返回反应区, 避免了附设沉淀分离装置、辅助脱气装置和污泥回流设备, 简化了工艺流程, 节约了投资和运行费用。
- 7) 不需要在反应器内投加填料和载体, 提高了反应器的容积利用率, 避免堵塞。

1.2.5 UASB 反应器的应用

1.2.5.1 UASB 处理高浓度有机废水中的应用

在荷兰、德国、加拿大、奥地利、瑞士、澳大利亚、爱尔兰、瑞典、美国和比利时等国家, 中温 UASB 反应器在处理制糖^[10,11]、土豆加工^[12,13]、淀粉^[14,15]、屠宰^[16]、酒精与酿酒^[17-19]、造纸^[20]、牛奶与乳制品^[21,22]等生产废水中有着广泛的应用, 且取得了良好的效果^[21,22]。王凯军等^[21]1999 年对 UASB 反应器的应用情况进行了调查: 在世界范围内 (不含中国) 所统计的 1303 座厌氧处理装置中有 800 座采用了 UASB 工艺, UASB 工艺占总数 59%。表 1-3 统计了国外部分 UASB 反应器的运行效果。

我国 UASB 反应器的研究工作始于 1981 年, “七五” 期间 (1986~1990) 国家把“高浓度有机废水厌氧生物处理技术”研究列入重点环保研究课题, 清华大学等 14 家单位参与了该项目的攻关研究。对 UASB 等现代高效厌氧反应器进行了全面深入的研究, 研究成果大大缩小了我国在废水厌氧生物处理技术

领域与国外的差距^[3]。

表 1-3 国外部分 UASB 反应器运行效果^[22]

废水类型	容积负荷 kgCOD/m ³ ·d	温度 ℃	HRT h	去除率 %
脱脂牛奶废水	71	30	5.3	90
泡菜废水	8~9	—	—	90
土豆加工废水	25~45	35	4	93
制糖废水	22.5	30	6	94
香槟酒废水	15	30	6.8	91
甜菜制糖废水	10	35	4	80
酿酒废水	95	—	—	83
造纸污物冷凝液	4~5	35	70	87

UASB 技术在我国酒精废水^[21,23]、啤酒废水^[21,24,25]、淀粉废水^[21,26,27]、柠檬酸废水^[21,28,29]等的处理中得到广泛的应用。在 1999 年对我国 UASB 反应器应用情况的调查中,在统计到的 219 座厌氧处理装置中有 120 座采用了 UASB 工艺, UASB 工艺占总数 58%^[21]。国内部分 UASB 反应器的运行效果表 1-4。

表 1-4 国内部分 UASB 反应器运行效果^[7]

废水类型	温度 ℃	反应器容积 m ³	容积负荷 kgCOD/m ³ ·d	COD 去除率 %
酒精废水	35	1000	8~10	90
茶多酚废水	55	75	8~10	90
啤酒废水	常温	8×240	5~7	85
柠檬酸、庆大霉素废水	38	4×200	11.75	91.2
丙酸废醪	35	200	6~8	90
味精厂淀粉废水	35	1000	8~10	85
柠檬酸废水	35	400	6~8	大于 90
维生素 C 废水	35	500	6~8	90

1.2.5.2 UASB 处理难降解、有毒有机工业废水

随着技术的成熟和研究的深入,国内外开始将 UASB 技术逐渐应用于难降解、有毒有机工业废水和低浓度城市生活废水处理当中。下面就 UASB 反

应器研究较多的废水处理情况进行简单介绍。

王世明等^[30]、Kleerebezem, Robert 等^[31]对 UASB 处理精对苯二甲酸 (purified terephthalic acid, 简称 PTA) 废水进行了研究。经对苯二甲酸 (terephthalic acid, 简称 TA) 驯化的厌氧污泥能够稳定地处理 PTA 废水, 在水力停留时间 29~32 h、进水 COD 4600~7000 mg/L、TA 含量 1800~2080 mg/L 条件下, COD 的去除率稳定在 80% 以上, 对 TA 去除率稳定在 70% 以上^[30]。利用两项 UASB 反应器处理 PTA 废水, 在保持进水温度 37℃、pH 为 7 的情况下, 可以取得容积负荷为 40 g COD/L·d、COD 去除率为 95% 的试验效果^[31]。

利用 UASB 技术处理垃圾渗滤液的研究较多^[32~36]。刘国涛等^[32]采用 UASB 反应器处理城镇有机垃圾经两相厌氧消化产生的浸出液, 在水温为 28~35℃ 时, 采用处理城镇有机垃圾的单级厌氧消化反应器的消化污泥进行接种, 38 d 内便完成了 UASB 反应器的启动。在运行期间, 当进水 COD 为 10 100~11 100 mg/L、负荷为 8.5~9.5 kgCOD/(m·d) 时, COD 的去除率为 88%~95%, 出水 COD 浓度为 575~1 609 mg/L; UASB 系统运行稳定, 具有较强的酸、碱缓冲能力。袁志宇等^[33]研究结果表明 UASB 反应器增加内循环能够增加活性污泥的浓度, 提高反应器的体积负荷, 明显提高 COD、TN、挥发性脂肪酸 (Volatile Fatty Acid, 简称 VFA) 的去除率。胡浩元等^[34]在夏季室内水温(25~30℃) 时, 采用未经驯化的城市生活污水厂的剩余污泥接种, 通过控制较低的液体上升流速(3.0 m/d), 可以在 50d 的时间里完成 UASB 反应器处理垃圾渗滤液的启动, 其有机负荷达到 10 kg COD/(m³·d), 且 COD 的去除率高达 70% 以上, 进而在 90 d 里完成污泥的颗粒化。国外 Kennedy, K.J.^[35] 等研究了连续式 UASB 和间歇式 UASB 处理垃圾渗滤液的情况, 在低有机负荷率的情况下两者的去除效果相差不大, 在高有机负荷率的条件下连续式 UASB 能够取得更好的效果; 间歇 UASB 的 COD 去除效果随停留时间而变化, 去除

率在 71%~92%，连续式 UASB 的 COD 去除率在 77%~91%。

周岳溪等^[37]研究了 UASB 反应器在中温条件下处理含五氯苯酚 ((Pentachlorophenol, 简称 PCP) 模拟废水的启动过程和去除效果。以处理啤酒废水的厌氧颗粒污泥为接种物, 运行温度为 $35 \pm 1^\circ\text{C}$, 水力停留时间 20~24h, 进水 COD 浓度为 2500~2800mg/L; 进水 PCP 浓度由 110mg/L 上升至 810mg/L 条件下, 120d 左右完成启动, PCP 和 COD 去除率分别为 94% 及 86% 以上。Shen, Dong-Sheng 等^[38]利用经 PCP 废水驯化半年的污泥接种 UASB 反应器, 在进水 PCP 浓度为 180.0 mg/L、COD 为 1250~10000 mg/L 的废水可以得到有效、稳定的处理, PCP 的去除率大于 99.5%, COD 去除率达到 90%。

Ghosh, Pranab Kumar 等^[39]利用 UASB 反应器处理莠去津 (一种除草剂) 废水, 有机物的去除率大于 80%, 莠去津的去除率在 40%~50%; 低浓度的莠去津对废水中有机物的去除没有影响, 当莠去津的浓度达到 10-15 mg/L 后就会开始对有机物的去除产生影响。Bhat, Praveena 等^[40]利用 UASB 反应器处理六氯环己烷废水, 六氯环己烷的去除率在 85% 以上。王永广等^[41]采用电解 / UASB / SBR 组合工艺处理氟磺胺草醚农药废水, 处理后出水水质符合《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的二级标准。

Kamchanawong, Seni 等^[42]用 UASB 反应器处理丝绸染色废水, 在有机负荷为 $1 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 进水 COD 2600 mg/L 的情况下, COD 和色度的去除率可以分别达到 80% 和 70%。Isik, Mustafa 等^[43]在处理羊毛制品染色废水中, UASB 反应器对 COD 和色度的去除率分别在 51~84% 和 81~96% 之间。Ong, Soon-An 等^[44]研究了 UASB 反应器处理亚甲基蓝, 在进水亚甲基蓝为 0.627 mmol/L 的情况下, 色度的去除率可以达到 90% 以上。王新华等^[45]、刘颖等^[46]采用 UASB 工艺与其它工艺相组合的方法来处理印染废水, 取得了良好的处理效果。

王敏等^[47]、李发站等^[48]、李善评等^[49]对 UASB 工艺处理制药废水进行了

研究。王敏等^[47]使用气浮—UASB—MBR 工艺处理高浓度中药废水,在进水 COD 为 4000 mg/L 左右的情况下,出水可以直接回用。李善评等^[49]采用两相 UASB 反应器来处理制药废水,两相中间设有脱硫沉淀池以减小硫酸盐对厌氧过程的影响。在进水 COD 为 15 295mg/L 的情况下,产酸相 UASB 反应器 COD 去除率为 30%,产甲烷相 UASB 反应器 COD 去除率为 70%。

当然 UASB 的应用范围还涉及到很多其它行业,运用 UASB 处理废水的研究和应用日渐增多,表明 UASB 技术取得了巨大的发展,成为厌氧废水处理技术的主要技术。

1.3 天然气净化废水国内外研究现状

1.3.1 国内研究现状

国内关于天然气净化废水处理相关的文献资料较少,总体而言,国内对天然气净化废水的研究主要侧重于处理工艺的研究,由于不同净化厂净化废水的水质不同,所采用的工艺也有所不同。如:刘定东等^[50]研究了生物一级强化处理在长寿分厂的应用,该工艺以生物接触氧化法为主体,在调节池中加入活性污泥,废水通过细胞膜在细胞内酶的作用下,进行氧化分解,然后进入好氧接触氧化池处理。实践证明,检修废水采用生物一级强化处理后,处理效率得到一定的提高。黎万林等^[51]研究了用水解—好氧工艺处理天然气净化废水,该方法是利用厌氧反应的水解酸化作用,将难溶物质分解为可溶性物质,大分子转化为小分子,然后通过生物接触氧化法处理,经过一年的实际运行,可以看出:绝大部分指标能达到设计要求,COD 的去除率为 65%~90%。倪钟利等^[52]研究了高含硫天然气净化厂污水源头控制及处理方法,提出了推行清洁生产、源头控制的一系列技术措施,在实行源头控制,大量减少了污水排放的前提下,对所产生的污水采用厌氧—好氧法处理。结果表明:污水中 COD 去

除率达 85%以上, 技改前污水外排达标率 72.28%, 技改后污水外排达标率 94.08%。张仁瑞^[53]研究了 VFA 作为厌氧生物学指标的可行性研究, 研究表明, VFA₃ (3 天 VFA) /COD 可表示厌氧可生化性。

1.3.2 国外研究现状

国外在天然气净化废水的研究方面, 主要侧重于去除机理方面的研究。国外学者对采用不同净化工艺时废水中含有的主要高分子有机物的可生物降解性做了详细深入的研究。M. Fürhacker 等^[54]采用间歇式和连续式的试验方法研究了在天然气净化过程中用于脱硫的甲基二乙醇胺 (MDEA) 的厌氧可生物降解性, 研究表明: 用间歇式进水的试样在测试的第 28 天 MDEA 的厌氧可生物降解性很差; 然而, 采用连续式进水的试样以 TOC 为标准的厌氧可生物降解性为 96%。说明: 在一定条件下驯化污泥对废水中的 MDEA 具有很好的降解性。Greene, E. Anne 等^[55]研究了天然气净化中用环丁砜的厌氧可生物降解性, 该试验以加拿大西部的三个天然气净化厂的废水沉积物为研究对象, 分别研究其在好氧和厌氧条件下废水中环丁砜的可生物降解性及微生物的活动状况, 研究表明: 所取的三个试样在严格厌氧的条件下温度为 8°C 和 28°C 时环丁砜都可被生物降解, 且其厌氧可生物降解性遵循动力学的零级反应。Townsend, G 等^[56]研究了天然气冷凝水中脂环族化合物在硫酸盐还原剂存在的条件下的厌氧可生物降解性, 研究表明: 脂环烃的厌氧可生化性可通过改变条件而扩大其范围。在处理工艺方面, Keith D.Johnson 等^[57]研究了湿地系统处理天然气净化废水, 处理后的水达到排放标准, 但是由于湿地系统曝露于空气中, 并且随季节变化存在温差, 因此出水水质有一定的波动。

1.4 研究内容与技术路线

1.4.1 研究内容

UASB 反应器处理天然气净化厂检修废水的启动试验研究在重庆天然气

净化总厂引进分厂进行，研究内容可以分为以下三个方面：

- 1) 对天然气净化厂检修废水的水质指标和有机污染物的组分进行分析。
- 2) 根据检修废水水质情况，设计了利用 UASB 反应器处理检修废水的启动试验方案。
- 3) 根据 UASB 反应器启动与控制的相关基础理论，开展 UASB 反应器的启动研究，通过调整进水水质条件和环境条件来实现 UASB 反应器的稳定运行。

1.4.2 技术路线

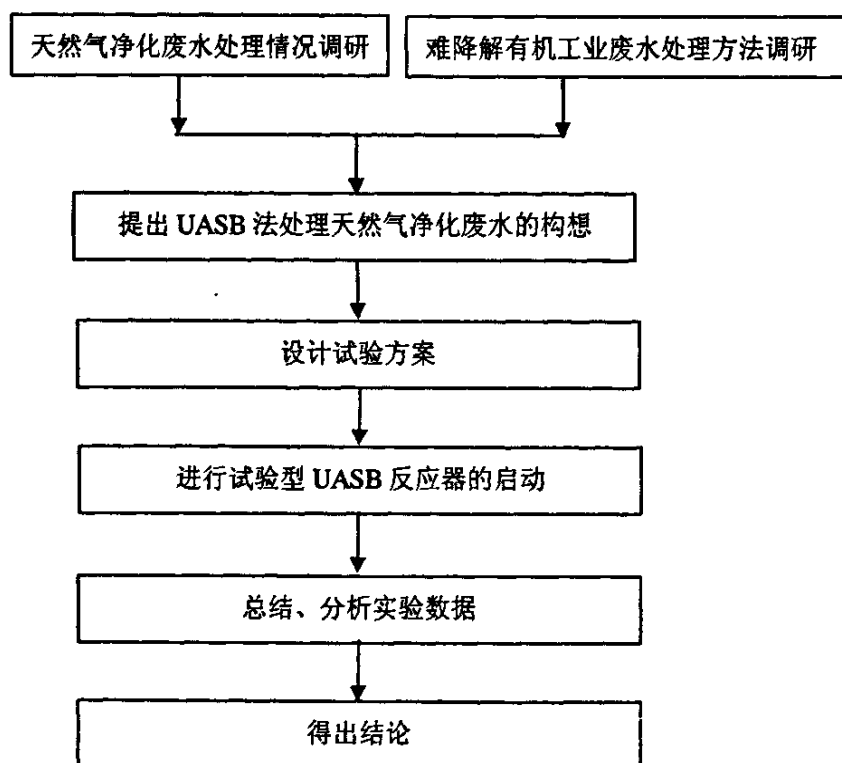


图 1-4 技术路线图

第二章 UASB 反应器启动理论

一般认为,启动是以反应器接种污泥开始,以反应器中得到足够的适应于待处理废水并且能存留在反应器中的生物活性污泥为结束。UASB 的启动关键就是要形成适应待处理废水有机物的颗粒化污泥,并使其具有良好的沉淀功能^[58]。影响 UASB 反应器启动的因素可以分为四个方面:接种污泥、进水水质、环境因素和工艺控制条件。

2.1 接种污泥

UASB 工艺之所以能高效稳定地运行,除了反应器的合理设计外,还主要在于操作过程对物理、化学和生物因子的综合优化。污泥的颗粒化即为优化的重要结果,因此UASB 的处理能力主要取决于两个参数:反应器内保存的生物体数量和残留生物体的比活性。而反应器的启动快慢很大程度上决定于接种污泥的活性和数量。

2.1.1 接种污泥种类

在进行污泥接种时,一般应首先考虑选用处理同样性质废水的厌氧反应器污泥作种泥,在此情况下对启动最有利、启动迅速。但在没有同类型污泥时,可以优先考虑选用厌氧消化污泥、粪便、沼气池的沼渣、牛粪等。谢娟等^[59]利用牛粪接种完成 UASB 反应器处理炸药废水的启动,运行稳定后 COD 去除率为 70%,主要污染物黑索今平均去除率为 88.4%。不同的厌氧污泥同样对反应器的启动具有一定的影响,消化池污泥一般为絮状不宜接种过多。Fang 等^[60]分别利用絮状消化污泥,正常运行的 UASB 颗粒污泥及碎裂的颗粒污泥接种,发现虽然三个反应器经过 110 天后都能形成颗粒污泥,但用絮状污泥接

种的厌氧反应器启动时间明显长于后两者。在没有足够厌氧污泥的情况下也可以用好氧污泥进行接种。陆正禹等^[24]在常温下启动 UASB 处理啤酒废水时发现,好氧污泥也可作为厌氧反应器的接种污泥,但反应器的运行稳定性和抗冲击负荷的能力不足,随着运行时间的延长可以达到厌氧污泥接种的水平,但驯化时间远远长于厌氧污泥接种的情况。利用 UASB 处理有毒有机废水时,对消化污泥进行短期的人工培养,可以有效地缩短启动时间^[61]。

2.1.2 接种污泥数量

厌氧微生物的生长率比好氧微生物要低得多,因此在启动厌氧反应器时,有足够的接种量要比好氧系统更重要。根据 Lettinga 的经验,中温型 UASB 反应器的污泥接种量需稠密型污泥 $12\sim 15\text{ kgVSS/m}^3$ 或稀薄型污泥 6 kgVSS/m^3 。高温型 UASB 反应器最佳接种量在 $6\sim 15\text{ kgVSS/m}^3$ 。过低的接种污泥量会造成初始的污泥负荷过高,污泥量的迅速增长会使反应器内各种群数量不平衡,降低运行的稳定性,一旦控制不当便会造成反应器的酸化。较多的接种污泥可大大缩短启动所需的时间,但过多的接种污泥量没有必要。

2.2 进水水质

Lettinga 认为,低浓度废水有利于 UASB 反应器的启动,主要是有利于其中污泥的结团,在低浓度下可避免毒物积累。进水 COD 浓度以 $4\ 000\sim 5\ 000\text{ mg/L}$ 为宜,浓度为 $1\ 000\sim 4\ 000\text{ mg/L}$ 的废水可直接用作进水,不会因浓度低而遇到启动上的困难。高浓度废水最好稀释后再用作进水或者采用出水回流,以降低局部区域的基质浓度^[6,58]。

另外,启动过程中悬浮物浓度应控制在 $2\ 000\text{ mg/L}$ 以下, Souza^[62] 等认为 SS 须同时满足两个条件,即: SS 小于 $1\ 000\text{ mg/L}$ 和 SS/COD 小于 0.15, UASB 反应器才能启动成功。

废水中有机物的性质对启动效果影响较大。对可生化较差的化工废水,启动时适当加入易生化物质是有益的。如北京市环科所处理醋酸生产废水和苯二甲酸生产废水时,分别添加了生活污水和淀粉,有效地加速了 UASB 反应器的启动。同时还必须注意到,在微生物关键性的形成阶段,应尽量避免进水的剧烈变化和由此造成的细菌环境的改变^[6,58]。

2.3 环境因素

2.3.1 温度

由于温度能够通过影响厌氧微生物细胞内某些酶的活性而影响微生物的生长速率及其对基质的代谢速率,这样就会影响到废水厌氧生物处理工艺中污泥的产量、有机物的去除率;并且温度对有机物在生化反应中的流向和某些中间产物的形成、以及污泥的性状会产生影响,因此温度对厌氧生物处理有着极为重要的作用。

研究表明,厌氧生物处理过程存在两个最适温度范围,即中温最适温度范围(30~40℃)和高温最适温度范围(50~55℃);在两者之间存在着低速厌氧发酵区(43~45℃),无论在何种温度下进行试验或运行,都要避开低速厌氧发酵区^[3]。据此可以将 UASB 处理废水分为三种情况:高温处理(温度控制在 55℃左右)、中温处理(温度控制在 35℃左右)和常温处理(不对温度控制,让其自由波动于 15~35℃)。在三种处理方式中,高温处理负荷高、处理效果好,但是维持反应器的高温能耗大。UASB 反应器在常温、中温和高温下均能顺利启动,并形成颗粒污泥。目前绝大多数 UASB 反应器都是在中温条件下运行,也有少数低温启动的报道^[63,64]。

试验表明,厌氧微生物对温度的突变十分敏感,温度突变会对微生物活性产生显著的影响,降温幅度愈大,低温持续时间愈长,产气量的下降就更为严

重,升温后产气量的恢复也更困难。高温厌氧反应比中温厌氧反应对温度的波动更为敏感。一般认为,厌氧生物处理系统的日温度波动以不大于 2~3℃为宜^[3]。

2.3.2 碱度和 pH 值

pH 值是影响厌氧消化的重要因素。产酸菌最适 pH 值在 6.5~7.5 之间,范围较宽;并且在 pH 值略低于 6.5 或略高于 7.5 时产酸菌仍有较强的生化反应能力。产甲烷菌最适 pH 值范围较窄,一般认为在 6.8~7.2 之间,产甲烷能力强。由于不同的产甲烷菌所要求的最适 pH 值也不同,实验经验表明 pH 值在 6.5~7.5 之间时产甲烷菌均有较强活性^[3]。

为了取得较高的去除效率和去除速度,维持 UASB 反应器内部的最适 pH 值是十分重要的。因此,有时需要往水中投加酸或碱来控制 UASB 反应器内 pH 值。反应器内的 pH 值是由体系中的酸碱平衡所控制的,一般反应器内废水中存在有脂肪酸、氨氮、CO₂、H₂S 等物质的溶解和电离平衡。因此,厌氧体系中与酸碱平衡有关的共轭酸碱对有 NH₄⁺/NH₃、H₂CO₃/HCO₃⁻、HCO₃⁻/CO₃²⁻、H₂S/HS⁻、HS⁻/S²⁻、HAc/Ac⁻等,随着厌氧体系 pH 值的变化这些共轭酸碱对在各种形态之间的分布也会发生变化。

UASB 反应器作为一个厌氧体系,不断地发生着多种生化反应,这些反应对废水酸碱平衡体系有着明显的影响。这些反应主要有^[3]:

- 1) 脂肪酸的产生和消耗:脂肪酸大量生成造成 VFA 的积累,体系 pH 下降;当积累的 VFA 被产甲烷菌消耗利用掉后,pH 升高。
- 2) 氨的产生和消耗:游离氨是厌氧缓冲体系的一种致碱物质,含氮有机物降解生成氨增加了废水的碱度;由于厌氧过程微生物细胞合成量少,氨的消耗量也十分小。
- 3) 中性含碳有机物的转化:含碳有机物完全转化生成 CH₄ 和 CO₂ 不会产

生和消耗碱度,但是 CO_2 溶于水后会对厌氧缓冲体系的 pH 产生一定影响。

- 4) 硫酸盐的还原: 在 UASB 等厌氧反应器里, 硫酸盐被还原菌还原成硫化物。每 1mol SO_4^{2-} 被还原, 就会生成 2mol 碱度。

陆正禹等^[65]研究链霉素废水的启动过程中发现, 控制出水的碱度在 $1000\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ 以上能成功地培养出颗粒污泥, 颗粒污泥成熟以后, 对进水的碱度要求并不高, 可以不投或少投纯碱。适量惰性物如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等离子的存在, 能够促进颗粒污泥初成体的聚集和粘结。

2.3.3 氧化还原电位

氧化还原电位的大小决定于氧化型和还原型物质的浓度比, 因此可以用氧化还原电位来反映厌氧环境的氧浓度。氧化还原电位的大小常用 Eh 来表示。厌氧微生物只能在 Eh 值小于 100mV 环境下生长。厌氧非产甲烷阶段可在兼氧条件下进行, Eh 值在 $+100\text{mV}\sim-100\text{mV}$; 产甲烷菌是严格厌氧生物, 需要低氧化还原电位环境, 产甲烷菌最优 Eh 值在 -330mV 以下。研究表明, 微生物在其生长过程中会降低环境的氧化还原电位, 好氧微生物、兼氧微生物和厌氧微生物都呈现出这种趋势。由于微生物的这种作用, 使带有大量溶解氧的废水在进入 UASB 等反应器后其氧化还原电位迅速降低到适宜产甲烷菌生长的 -330mV 以下^[3,6]。

2.3.4 营养物质

厌氧体系中的微生物可以分为产甲烷菌和非产甲烷菌, 非产甲烷菌主要有水解细菌、产酸细菌、产氢产乙酸细菌、硫酸盐还原菌等。产甲烷菌是厌氧处理中最关键的一种细菌, 因为产甲烷菌本身世代周期很长、生长缓慢, 对环境

条件要求高,并且产甲烷菌处在厌氧系统生物链的末段,如果产甲烷菌生长不好、活性不能得到充分发挥,就会引起整个厌氧处理过程无法进行。因此,在讨论厌氧消化过程中的营养物质时,最关心的就是产甲烷菌的营养要求。

产甲烷菌的实验分子式与普通细菌一样可以用 $C_5H_7O_2N$ 来表示,通过产甲烷菌细胞组分分析,除 C、H、O、N 外,产甲烷菌主要营养物质有 P、K 和 S,必需少量元素有 Ca、Mg、Fe,微量元素有 Ni、Co、Mo、Zn、Mn、Cu 等。可以分为四个部分加以解释^[3,6]:

- 1) 碳源:产甲烷菌能利用的碳源是十分有限的,常见的基质有 CO_2 、甲酸、乙酸、甲醇、甲胺类等。有些菌种能够利用 CO 但是生长差,且环境中 CO 量有限。
- 2) 氮源和硫源:产甲烷菌利用有机氮源的能力很弱,主要是利用 NH_4^+ ,所有的产甲烷菌均能利用 NH_4^+ 作为氮源。大多数产甲烷菌能够利用硫化物,有些菌种能够利用半胱氨酸或蛋氨酸。
- 3) 矿质元素:所有产甲烷菌的生长需要 Ni、Co 和 Fe 等微量元素。
- 4) 维生素:维生素对许多产甲烷菌来说是必须的或具有刺激作用的,在通常情况下,含有几种常见的水溶性维生素的水溶液就能够满足其生长的需要。

一般而言,营养比约为 $C:N:P=75:5:1$,如以 C 为 COD 的化学计量关系推算,则 $COD:N:P=200:5:1$ 。也有人认为 COD 可高至 300。氮源不足时,可添加氮肥、含氮量高的粪便、氨基酸渣及剩余活性污泥等。磷源不足时,可适当投加磷肥。同时还必须注意到,适量的碳源对反应器细菌的最佳生长和活性是决定性的条件,然而与其它许多养分一样,碳源浓度的增加应有一个限度,超过限度微生物的生长率就会下降,这一影响通常称为基质抑制^[58]。

2.3.5 抑制物质

对厌氧生物处理过程产生抑制作用的有毒物质可以分为无机抑制性物质、天然有机抑制性物质和人工合成有机抑制性物质三大类分述如下^[3]：

1) 无机抑制性物质

主要包括氧及其它电子受体、氨氮、硫化物及硫酸盐、无机盐类、重金属等。UASB 反应器中由于颗粒污泥的形成和大量兼氧菌的存在，提高了内部的厌氧污泥对溶解氧的抵抗能力。氨氮的毒性主要是由游离氨（ NH_3 ）引起的；游离氨的浓度随 pH 值的增大而增大，毒性也随之增大，并且是可逆的。几种含硫化合物对产甲烷菌的队形顺序是：硫化物 > 亚硫酸盐 > 硫代硫酸盐 > 硫酸盐。硫化氢的毒性也是由其非离子形式即游离硫化氢（ H_2S ）引起的，游离硫化氢的比例随 pH 值的增大而降低，毒性也随之变小。无机盐类只有在浓度非常高时才会引起毒性， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 的 IC_{50} 值（使厌氧污泥产甲烷活性下降 50% 时的抑制物浓度）分别为：1900 mg/L、4800 mg/L、7400 mg/L、4800 mg/L。重金属离子的 IC_{50} 值一般在 30~300mg/L。当重金属离子和硫化物形成难溶盐类后，对产甲烷菌无明显不良影响。

2) 天然有机抑制性物质

主要包括 VFA、LCFA 和脂类物质。只有游离 VFA 才是有毒性的，其毒性随 pH 升高而迅速减小。在 pH 值为 7.0 或略高时，VFA 主要以离子形式存在，是相对无毒的；当 pH 值升高到 7.4 时，即使 VFA 浓度达到 15000 mg/L 通常也不表现出毒性。因此，VFA 的毒性主要表现在酸性环境中。LCFA 种类多，其毒性较 VFA 强。

3) 人工合成有机抑制性物质

主要包括卤代有机物、不饱和烃、洗涤剂、甲基化合物和抗生素等。卤代有机物的毒性较强，不饱和烃中的乙炔、乙烯均对产甲烷菌具有抑制作用。甲

基化合物通常可以直接作为产甲烷细菌的基质,但是当浓度较高时就会对产甲烷过程产生抑制作用。非离子型洗涤剂 IC_{50} 值大约为 50mg/L, 离子型洗涤剂 IC_{50} 值大约为 20mg/L, 肥皂的毒性类似于长链脂肪酸。抗生素的毒性随种类的不同而存在差异, 研究数据表明抗生素对驯化污泥的 IC_{50} 值范围是 100~7500 mg/L。

2.4 工艺控制条件

2.4.1 有机负荷率

进水有机负荷率反映了基质和微生物之间的供需关系。有机负荷率是影响污泥增长、污泥活性和有机物降解的主要因素, 提高有机负荷可以加速污泥增长和有机物的降解, 同时也缩小了反应器容积。但是当进水有机负荷过高时, 可能发生产甲烷反应和产酸反应不平衡的问题, 影响有机物的去除率和工艺的稳定运行。有机负荷率包括有机容积负荷率 (Organic Volumetric Loading Rate, 简称 OVL) 与有机污泥负荷率 (Organic Sludge Loading Rate, 简称 OSLR)。对于特定的某种工业废水, 可以通过试验来确定进水容积负荷率。当进水容积负荷率和反应器的污泥量已知时, 可以据此算出进水污泥负荷。采用进水污泥负荷率比容积负荷率更能从本质上反映微生物代谢与有机物之间的关系。

UASB 反应器启动初始阶段的负荷率必须较低, 一般情况下为 $0.105 \sim 0.110 \text{ kgCOD} / (\text{kgVSS} \cdot \text{d})$, 当观察到气体产量增加并正常运行后, 再增加负荷, 以增加分级作用, 每周可增加约 50%, 这取决于欲处理的废水, 但负荷不宜大于 $0.16 \text{ kgCOD} / (\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ 。在启动期间必须防止超负荷或过低负荷^[66]。超负荷会对启动产生不利影响, 因为在气固分离器中的气体会由于发酵器内气体的提升及污泥的上浮而妨碍污泥的沉淀; 过低负荷会形成大量密实的污泥^[58]。

2.4.2 水力停留时间与污泥停留时间

对于 UASB 工艺 HRT 是通过上升流速来表现出来。在 UASB 反应器的反应区内，一般应控制上升流速不低于 0.5m/h，这是保证颗粒污泥形成的主要条件之一；另一方面，上升流速也不能过高，过高的上升流速可以冲刷出反应器中的污泥，减少了反应器内的微生物量，从而影响反应器的启动和运行 [3,6,58]。

SRT 也称为泥龄，在厌氧生物处理过程中是控制厌氧微生物积累的重要参数。高效厌氧反应器采用各种微生物固定技术提高 SRT，从而保证反应器内的污泥浓度，以便为厌氧反应提供足够的生物活性，SRT 常常达到 30~40d 以上，有些甚至达到 100d^[67]。SRT 大小一般通过反应器定期排泥来控制。

2.4.3 进水方式

进水方式可在一定程度上影响 UASB 反应器的启动时间。在 UASB 反应器的启动初期，由于反应器所能承受的有机负荷低，可以采用出水回流、脉冲等进水方式，以加快 UASB 反应器的启动过程^[68]。

第三章 UASB 反应器启动试验方案

3.1 废水水质和组分分析

试验型 UASB 反应器处理天然气净化废水的启动研究在重庆天然气净化总厂引进分厂进行。在利用 UASB 反应器处理天然气净化废水前对引进分厂检修废水水质进行了采样和分析。取有代表性水样 3 个,水样来源及编号见表 3-1。分别对 3 个水样的常规水质指标和有机物组成情况进行了分析,其中常规水质指标分析在环境监测实验室进行,有机物组分分析委托中国科学院成都分院分析测试中心完成。

表 3-1 水样编号及其来源

编号	1#	2#	3#
来源	系统循环水洗废水、 洗塔废水	洗塔废水、 洗换热器水和洗泵水	系统水洗废水、 洗塔废水、过滤器清洗废水

3.1.1 常规指标分析

在试验前对检修废水的 COD、BOD₅、pH、VFA、碱度、TN、TP 和 NH₃-N 进行了监测,监测分析方法来源于《水和废水监测分析方法》^[69]、《废水的厌氧生物处理》^[8],各指标的具体监测分析方法见表 3-2。监测分析结果见表 3-3。

表 3-2 试验指标监测分析方法一览表

序号	监测指标	监测分析方法
1	COD	重铬酸钾法
2	BOD ₅	稀释接种法
3	pH	玻璃电极法
4	TN	过硫酸钾氧化紫外分光光度法
5	NH ₃ -N	滴定法
6	TP	过硫酸钾消解法
7	VFA	滴定分析法
8	碱度	溴甲酚绿—甲基红指示剂滴定法

表 3-3 引进分厂水质常规指标监测结果

序号	监测指标	1#水样	2#水样	3#水样	平均
1	pH	8.61	8.62	9.22	8.98
2	COD _{Cr} /(mg/L)	2.05×10 ⁴	2.48×10 ³	2.27×10 ⁴	18105
3	BOD ₅ /(mg/L)	2610	928	4250	3034
4	氨氮/(mg/L)	121.14	148.64	152.78	140.58
5	总氮/(mg/L)	939.68	401.96	1562.09	1119.4
6	总磷/(mg/L)	0.904	0.46	1.08	0.90
7	VFA/(mmol/L)	39.50	11.50	25.25	27.81
8	碱度/(mmol/L)	50.14	12.38	77.85	55.54
9	BOD ₅ /COD _{Cr}	0.127	0.374	0.187	0.168

从表 3-3 可以看出, 3#水样的 BOD₅、COD 等有机污染指标浓度最高, 2#水样有机污染指标浓度指标最低。从 BOD₅/COD 值可初步判断 2#水样可生化性较好外, 1#和 3#的可生化性均较差。1#和 3#水样碱度大, 缓冲能力较强, 不需添加碳酸氢盐碱度物质即可直接进行厌氧处理。2#水样的碱度较小, 若单独直接进行厌氧处理, 须添加一定的碱度物质。

1#、2#和 3#水样的 COD: N: P 的比值分别是 20500 : 939.68 : 0.904、2480 : 401.96 : 0.46 和 22700 : 1562.09 : 1.08, 因此, 三个水样均存在 N 过剩、P 缺乏的营养不合理问题。

若将引进分厂检修废水混合后集中进行处理, 其 BOD₅/COD 值为 0.168, 仍属于可生化性差的废水; 碱度为 55.54 mmol/L, 故不需添加任何缓冲物质即可将其进行厌氧生化处理; COD: N: P 的比值为 18105 : 1119.4 : 0.90, 该废水存在 N 过剩、P 缺乏的营养不合理问题。

3.1.2 有机物组分分析

有机物组成分析采用 GC/MS 分析法, 所用主要仪器为 HP-5973 GC/MC 气相质谱联用仪和 NICOLET MX-1EFT-IR 红外光谱分析仪。

废水中挥发性有机物和不挥发性物含量见表 3-3。从 3 个水样的分析结果

表 3-3 引进分厂检修废水有机物和不挥发性物含量

样品编号	有机物含量/(g/L)	不挥发物含量/(g/L)	不挥发性物定性
1#	1.32	0.72	低碳酸盐、硫酸盐
2#	0.16	2.67	低碳酸盐、硫酸盐
3#	5.26	1.67	低碳酸盐、硫酸盐
平均	1.73	1.74	低碳酸盐、硫酸盐

表 3-4 引进分厂检修废水水样的 GC/MS 分析结果

序 号	出峰 时间 (min)	化合物名称	1#水样		2#水样		3#水样		平均	
			相对含 量(%)	浓度 (mg/L)	相对含 量(%)	浓度 (mg/L)	相对含 量(%)	浓度 (mg/L)	相对含 量(%)	浓度 (mg/L)
1	2.10	4-甲基吗啉	—	—	0.01	0.016	0.2	10.52	0.1376	2.38
2	2.22	1, 4-二甲基哌嗪	0.01	0.132	—	—	0.1	5.26	0.0714	1.234
3	2.37	4-乙基吗啉	—	—	—	—	0.01	0.526	0.0069	0.1186
4	2.42	1, 2, 4-三甲基哌嗪	—	—	—	—	0.01	0.526	0.0069	0.1186
5	3.41	戊羟基胺	—	—	—	—	0.03	1.578	0.0206	0.3559
6	3.61	4-乙基-苯胺	—	—	—	—	0.01	0.526	0.0069	0.1186
7	3.79	乙酸	0.03	0.396	0.002	0.0032	—	—	0.0083	0.1442
8	5.07	N, N-二乙基乙醇胺	0.07	0.924	0.01	0.016	0.01	0.526	0.027	0.4587
9	5.18	1-甲基-咪唑	0.02	0.264	—	—	0.005	0.263	0.0089	0.1546
10	6.387	2, 6-二特丁基, 4- 甲基-苯酚	0.01	0.132	0.05	0.08	—	—	0.0047	0.0807
11	6.545	2-乙基-己酸	0.01	0.132	0.005	0.008	—	—	0.0029	0.0509
12	6.60	1-吡咯-乙醇	—	—	—	—	0.01	0.526	0.0069	0.1186
13	6.85	2-丁酮, 二乙基脲	0.01	0.132	0.002	0.0032	—	—	0.0029	0.049
14	7.12	辛酸	—	—	—	—	0.05	2.63	0.0343	0.5932
15	7.54	2-巯基-四氢-1, 3-噻	0.05	0.66	0.05	0.08	0.12	6.312	0.0986	1.695
16	8.304	环丁砜	99.4	1312.1	99.5	159.2	98.8	5196.9	99.01	1711.6
17	8.68	邻苯二甲酸二乙酯	0.10	1.32	0.15	0.24	0.10	5.26	0.1019	1.762
18	10.13	3-(2-羟基-丙烷)5-甲 基-噻唑啉酮-2	—	—	0.01	0.016	0.30	15.78	0.2063	3.566
19	10.80	2-甲巯基-噻唑啉	0.15	1.98	0.08	0.128	0.20	10.52	0.1817	3.14
20	10.99	其它	0.07	0.924	0.05	—	—	0.08	0.0555	0.9598

可知, 3#水样的有机物含量最大, 达 5.26g/L, 2#样的有机物含量最小, 仅 0.16g/L; 2#样的不挥发物含量最大, 达 2.67g/L, 1#样的不挥发物含量最小,

仅 0.72g/L。

GC/MC 的分析所得结果见表 3-4。从分析结果可知,检修废水中含量最高的有机物是环丁砜, 1#、2#和 3#水样分别占有有机物含量的 99.4%、99.5%和 98.8%, 平均为 99.01%; 其次, 共检出 19 种有机物, 其中 1#水样检出 11 种, 3#水样检出 11 种, 3#水样检出 15 种, 挥发性有机物浓度平均为 1.73g/L。

环丁砜 (Sulfolane) 分子式 $C_4H_8O_2S$, 分子量 120.17, 化学结构式为:



。环丁砜为非质子极性溶剂, 与水互溶。在天然气工业中, 环丁砜经常作为物理溶剂用来去除天然气中的硫化氢与有机硫化物^[70,71]。

3.2 启动试验工艺流程

从废水池取水输入配水槽, 根据水质情况和试验要求配制试验用水。配水槽安装有加热器, 可以根据需要对进水进行加热。在计量泵的吸引下配水池的水进入试验 UASB 反应器, 出水进入出水槽; UASB 反应器内产生的沼气经水封罐后流经湿式气体流量计计量, 然后放空。试验工艺流程如图 3-1 所示。

3.3 试验仪器设备

1) UASB 反应器

试验主体装置为 2 套自制的 UASB 反应器 (分别记为 A、B), 详细尺寸见图 3-2 所示。反应器由钢材制成, 每个反应器高 2.4m, 总容积为 $1.18m^3$, 有效高度为 2.0m, 有效容积为 $0.73m^3$ 。其中: 反应区高度为 1.35m, 直径为 0.7m, 容积为 $0.413m^3$; 沉降区高 0.5m, 容积 $0.393m^3$; 气体收集区高度为 0.4m, 直径为 1.0m, 容积为 $0.314m^3$ 。为方便在试验过程中取样分析, 在反应区每间隔 0.2m 设取样口一个。

为了保证反应所需的温度, 两个反应器外分别用两床电热毯包裹起来, 并

在外面加保温材料进行保温。

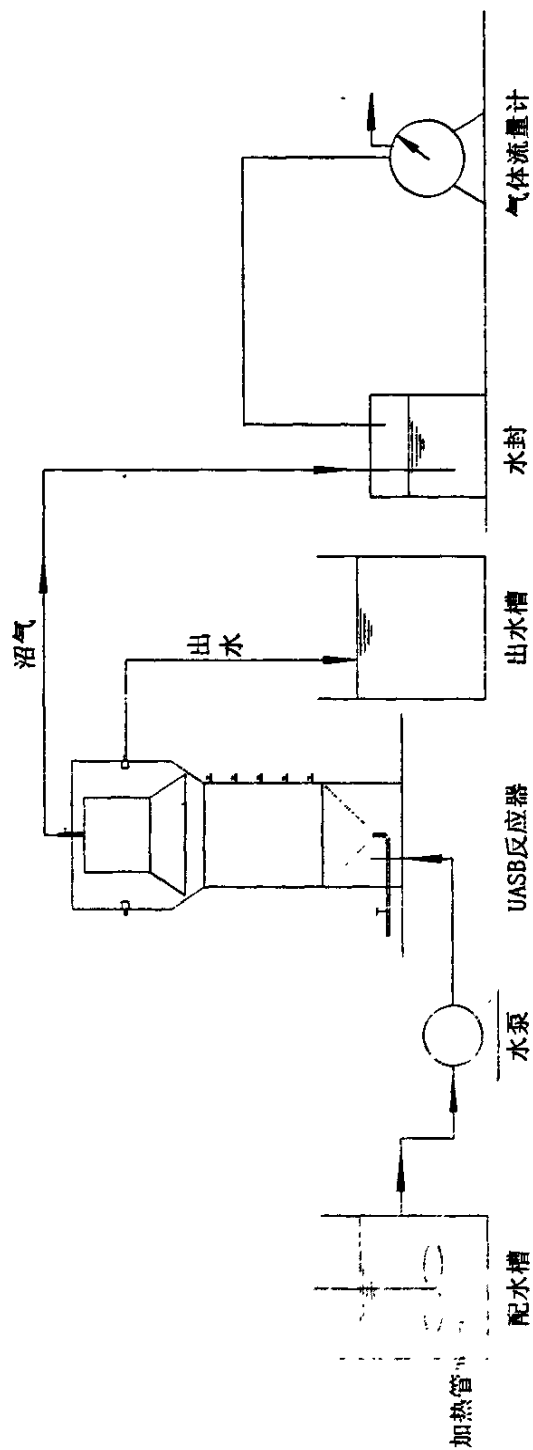


图 3-1 试验型 UASB 启动工艺流程图

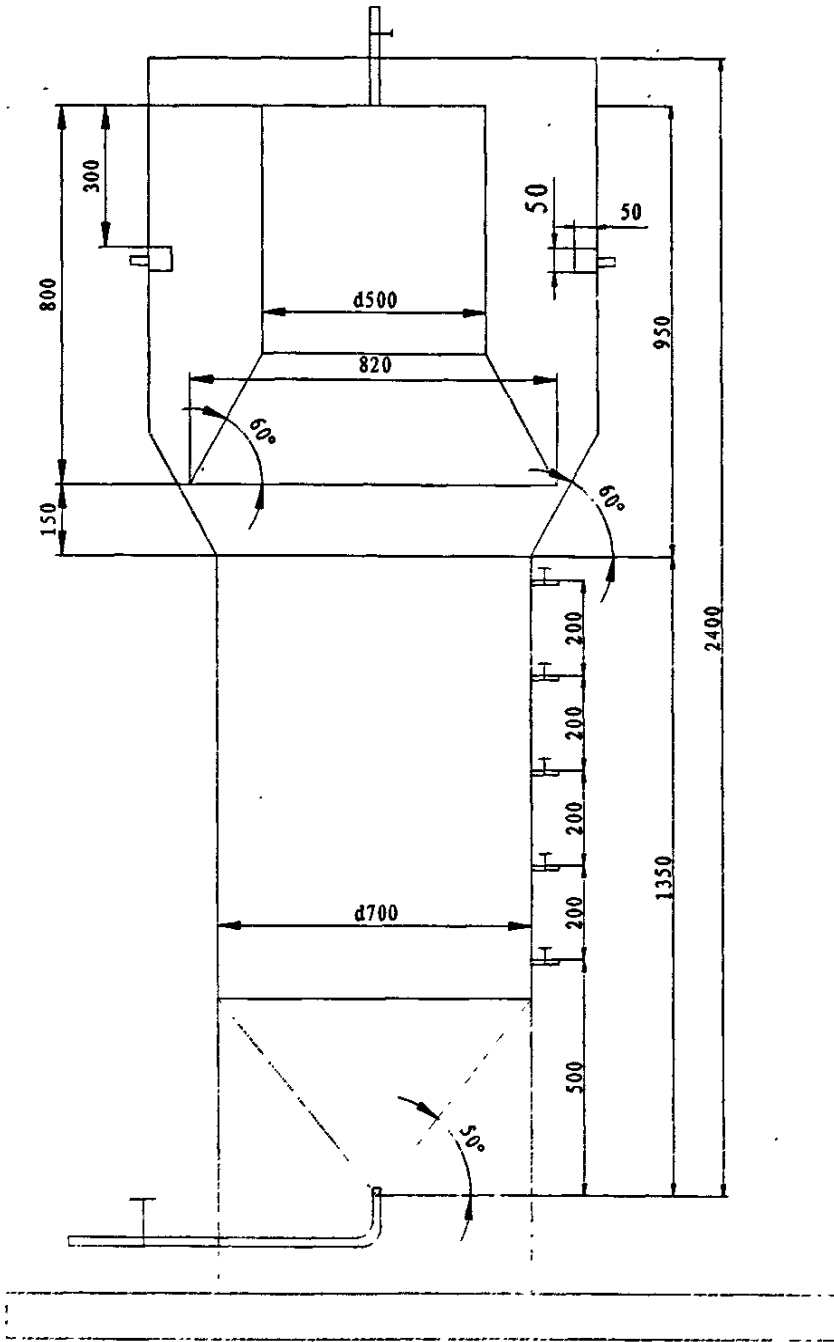


图 3-2 现场试验 UASB 反应器结构图

2) 配水槽

配水槽规格为1000×1000×800 mm，用 PVC 材料板制成。配水槽的作用主要是根据试验需要来为 UASB 反应器配制进水。为保证进水温度保持在中温，配水槽安装有 U 型加热管用来提高水温，U 型加热管的功率为 3KW。此外还有配套使用的 TYDM1 型断路器，XMTD2201 型温度指示调节仪，CJX2 型交流接触器和传感器。

3) 进水（计量）泵

反应器进水泵采用 CHEMIPON B 型 NIKKISO EIKO 药液定量注入泵。反应器进水流量可以根据试验需要在计量泵流量范围内进行调节。

4) 水封罐

采用铸铁制成，主要用作水封，将反应器产生的沼气分离出来。

5) 流量计

流量计采用 LML—1 型湿式气体流量计，用来计量反应产生的沼气体积。

6) 温度计

采用便携式数字温度计。

3.4 监测项目及分析方法

在试验过程中需要对进出水的 COD、BOD₅、pH、VFA、SS、VSS 和 NH₃-N，UASB 反应器产甲烷量进行监测分析，所有的监测分析均在重庆天然气净化总厂环境监测中心完成。其中 COD、BOD₅、pH、VFA 监测方法同表 3-2，其余各指标的监测分析方法见表 3-5。

表 3-5 试验指标监测分析方法一览表

序号	监测指标	监测分析方法
1	SS	重量法
2	VSS	重量法
3	NH ₃ -N	蒸馏法
4	沼气产量	湿式流量计

3.5 启动阶段划分

试验型 UASB 启动试验总计运行了 133 天，共分为 3 个试验阶段，即反应器启动初期阶段（51 天）、提高负荷阶段（76 天）、稳定运行阶段（6 天），各阶段运行时间详见表 3-6。

表 3-6 反应器启动时间安排表

阶 段	运行时间 (d)
初期启动阶段	1~51
提高负荷阶段	52~127
稳定运行阶段	128~133

3.6 启动试验因素

3.6.1 试验废水水质情况

试验型 UASB 反应器于 2006 年 3 月 5 日进水试验。不同时段原水水质的监测结果见表 3-7。试验过程中两台 UASB 反应器同时启动，进水都来源于同一配水池。

表 3-7 UASB 试验用原水水质情况

监测项目 取样时间	pH	COD _{Cr} mg/L	BOD ₅ mg/L	氨氮 mg/L	VFA mmol/L	碱度 mmol/L
8d	8.45	10320	1735	256	32.16	55.54
28 d	8.24	5885	—	246	—	—
40 d	8.22	3303	—	186	—	—
60 d	8.31	18542	—	—	—	—
98 d	8.01	12436	—	215	—	—
119 d	7.85	8214	—	—	—	—

3.6.2 接种污泥情况

试验接种污泥大部分取自引进分厂污水处理单元中水解酸化池，少量取自工业 UASB 装置中的污泥。每个反应器污泥总接种量为 360L，混合后接种污

泥指标如表 3-8 所示。

表 3-8 混合后接种污泥性质

颜色	形状	污泥体积指数 SVI/mL·g ⁻¹ TSS	含水率	挥发性悬浮物 VSS/g·L ⁻¹	污泥浓度 TSS/g·L ⁻¹
黑色	糊状	150.24	96.5%	15.775	43.026

3.6.3 温度控制

在启动阶段初期，进水温度控制在 36℃左右，此温度下厌氧污泥驯化效果比常温驯化效果要好得多。温度控制通过利用加热及温控装置进行控制，另外利用电热毯及保温材料对 UASB 反应器进行保温，以保证反应器内部的温度。接种污泥装入 UASB 反应器后，应逐渐升高反应器温度，但不宜一次提升温度过快。反应器升温速率过快会造成大量污泥浮升膨胀、堵塞三相分离器等，还有可能导致反应器内部污泥细菌活性下降。因此在实验中应通过调节温控仪逐步升温的方法将反应器温度由室温升至所需的中温操作条件。试验开始后，保持每天升温 2℃，直到反应器温度达到 36℃为止。

3.6.4 pH 值

由前面分析可知，对 pH 敏感的甲烷菌最适宜生长的 pH 为 6.8~7.2，因此一般在启动过程中，UASB 反应器内 pH 值应控制在 6.8~7.5 这一范围内，天然气净化厂检修废水一般经稀释后 pH 与 6.8~7.5 这一范围基本符合，故不另外投加酸碱调节 pH 值。

3.6.5 碱度

试验采用的检修废水碱度较高。在向废水中加入相当于废水 COD 浓度 40% 的乙酸（以 COD 浓度计）后，废水的 pH 仍可达到 7.3，实验表明检修废水有足够的缓冲能力，不需另外增加碱度。

3.6.6 悬浮物

天然气净化废水中 SS 浓度小, 可以满足 UASB 进水的要求, 直接进水。

3.6.7 挥发性脂肪酸

由前分析可知, VFA 积累过多, 将会抑制产甲烷菌的活性。一般认为, 当出水 VFA 在 3mmol/L 以下时, 反应器的运行状态最为良好; 当 VFA 的浓度超过 15mmol/L 时, 反应器即面临酸化的危险, 此时应立即降低反应器负荷或暂停反应器进水, 并检查环境因素有无改变。

3.6.8 微量元素、营养物质

天然气净化厂检修废水中氮含量较高, 可满足厌氧微生物生长需求, 但磷缺乏, 为了满足微生物生长的需要, 加速反应器的启动过程, 需要人工添加磷营养物质。磷营养物质及微量元素投加量如表 3-9 所示。

表 3-9 营养物质和微量元素的投加量

组分	性状	投加量(mg/gCOD)
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	固体	0.15
KH ₂ PO ₄	固体	184
MnCl ₂ ·4H ₂ O	固体	0.42
MgSO ₄ ·4H ₂ O	固体	36
NiCl ₂ ·6H ₂ O	固体	0.04
CaCl ₂ ·2H ₂ O	固体	150
FeSO ₄ ·7H ₂ O	固体	7
CoCl ₂ ·6H ₂ O	固体	0.17
H ₃ BO ₃	固体	0.06
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	固体	0.025

第四章 UASB 反应器启动试验研究

4.1 启动初期阶段

在 UASB 启动初期阶段,不能刻意追求反应器的处理效率、产气率和出水水质等。因为初期的目标是使反应器进入“工作”状态,从微生物学角度看,它实质上是使菌种由休眠状态恢复、即活化的过程,在这一过程中,理所当然有一个停滞期存在。当菌种从休眠中恢复到营养细胞的状态后,它们还要经历对废水性质的适应。在整个启动过程中,选择、驯化、增值过程都在进行,而原种泥中浓度较低的甲烷菌增长速度相对于产酸菌要慢得多。因此在颗粒污泥出现前的这一时间可能相对较长,这一阶段里不可能有较大的反应器负荷。

4.1.1 启动初期试验组织

在启动试验初期,为使菌种恢复活性并迅速生长繁殖,先以人工配水对污泥进行驯化,人工配水是以葡萄糖为基质并按微生物生长的需要配制而成,进水 COD 浓度为 1000mg/L,进水量为 6L/h,此时反应器有机容积负荷率为 0.2kgCOD/(m³·d)。同时对反应器进行升温,每天升温 2℃,一直升高到 36℃。在此期间进出水浓度变化如表 4-1 所示。

表 4-1 人工配水进水浓度和出水浓度的变化

指标	运行时间(d)				
	1	2	3	4	5
进水温度(℃)	28	30	32	34	36
进水 COD (mg/L)	1010	1010	968	981	1023
A 出水 COD (mg/L)	—	756	542	422	375
B 出水 COD (mg/L)	—	764	523	391	295

从表 4-1 可以看出,加入到试验型 UASB 反应器的厌氧污泥活性较好,通过 5 天的人工配水(葡萄糖为基质)试验,其去除率可达到 70%,故从第 6

天开始进经稀释后的检修废水。

检修废水初始进水 COD 浓度控制在 1000mg/L 左右，流量为 6L/h，以期逐步提高反应器的去除效率。由于 COD 去除率一直不高，在第 23 天时将进水 COD 浓度上升到 1600mg/L；运行 4 天后，进水 COD 浓度又上升到 2000mg/L。保持进水 COD 浓度 2000mg/L 后，出水 VFA 逐步升高，因此将进水 COD 浓度降低到 1000mg/L。此后两个反应器的 COD 去除率均有所增长，同时挥发性脂肪酸浓度逐步降低。在试验进行到第 36 天时将进水流量逐渐加大到 9L/h，稳定运行 6 天，发现出水 COD 浓度及挥发性脂肪酸浓度逐渐上升。又在此情况下运行 10 天，出水 COD 浓度又逐渐下降，出水挥发性脂肪酸也逐渐恢复正常。

4.1.2 启动初期试验分析

启动初期两个反应器进出水的 COD 浓度、pH 值、出水挥发性脂肪酸浓度变化分别如图 4-1、4-2 和 4-3 所示。

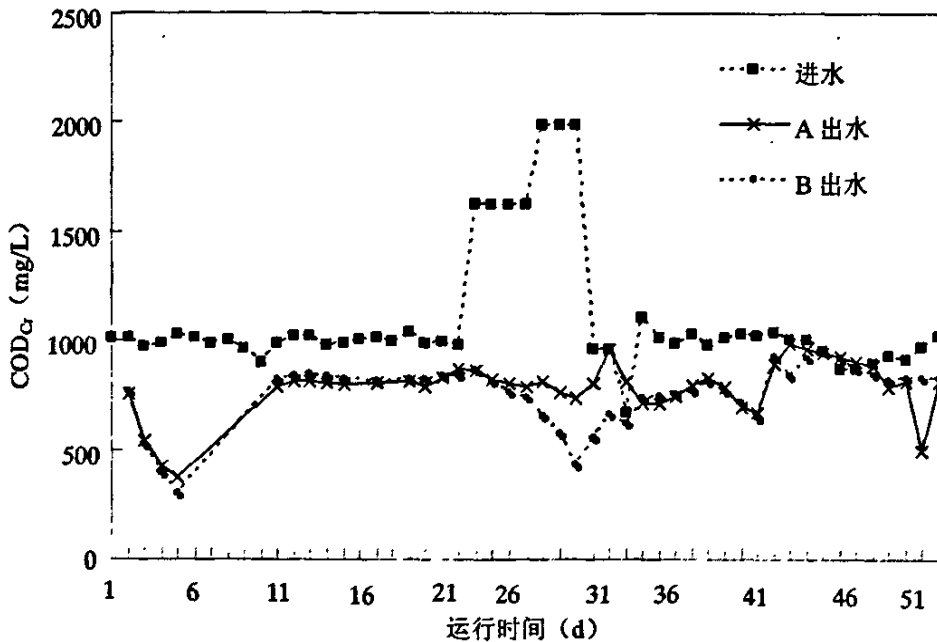


图 4-1 启动初期进出水的 COD 浓度变化情况

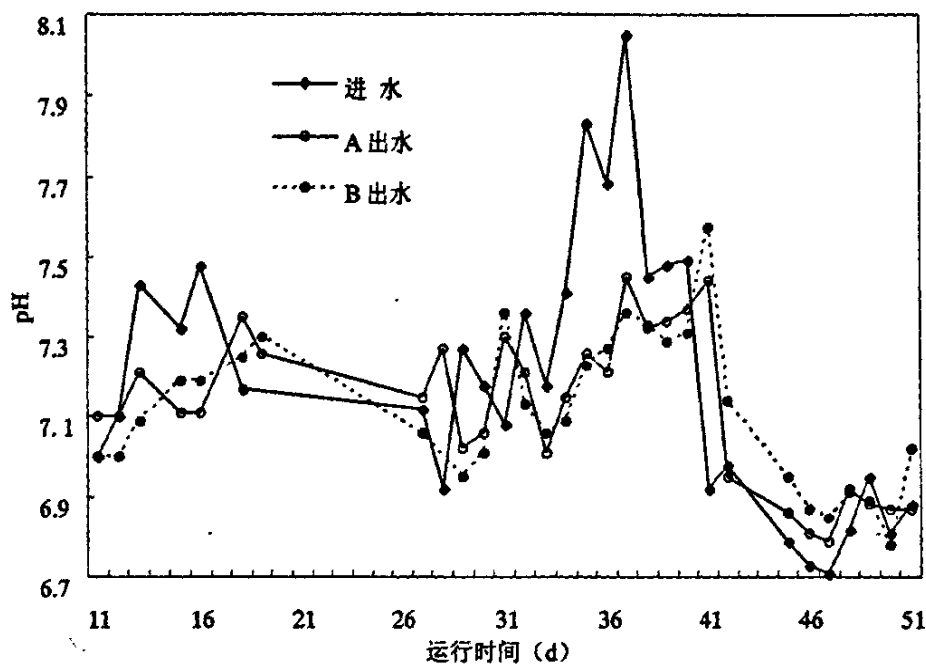


图 4-2 启动初期进出水 pH 变化图

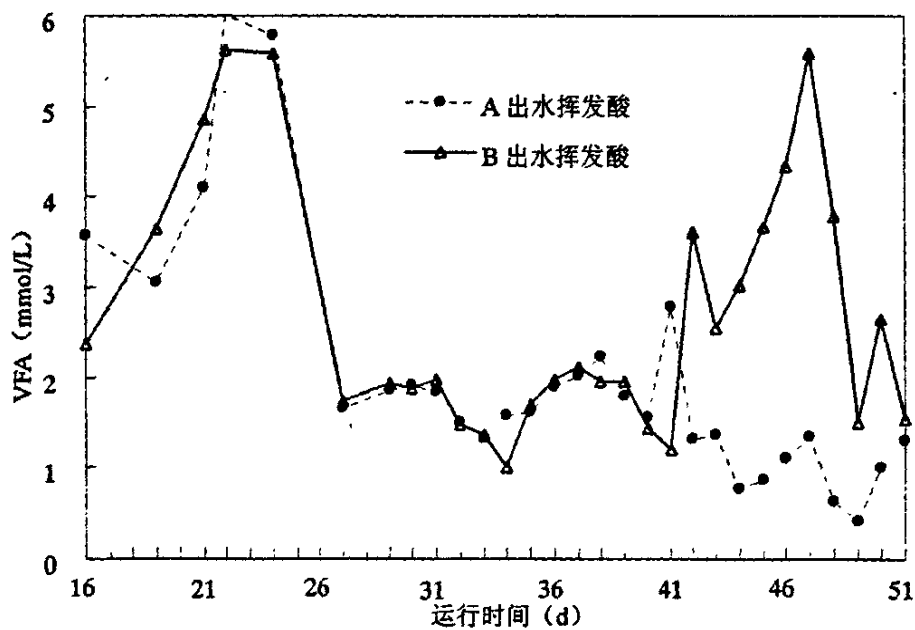


图 4-3 启动初期出水挥发性脂肪酸浓度

从图 4-1 可以看出,启动初期用葡萄糖为基质,去除效率高达 70%,说明厌氧污泥活性较高。从第 6 天反应器开始进稀释检修废水,进水量为 6L/h,进水 COD 浓度为 1000mg/L,此时反应器有机容积负荷率为 $0.2\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。反应器进入稀释检修废水后,从第 11 天到第 22 天两反应器平稳运行,但去除效果不理想,表明检修废水中的难降解物质含量较高。因此启动初期两个 UASB 反应器去除有机物的负荷均较低。

为提高反应器的去除率,第 23 天将进水 COD 浓度上升到 1600mg/L,4 天后又上升到 2000mg/L,反应器有机容积负荷率从 $0.2\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 提高到 $0.4\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。从图 4-3 可以看出,此时出水挥发性脂肪酸浓度迅速上升,最高达到 6mmol/L,说明反应器负荷提高的过高过快,具有“酸化趋势”。而从 pH 变化图 4-2 来看,此时的出水 pH 在 7.1~7.3 波动,属于正常范围。因此,如果若缺少对出水挥发性脂肪酸的监测,只从反应器出水 pH 及 COD 去除率无法判断反应器已出现“酸化趋势”,会造成不能及时采取调整措施,导致反应器出现“酸化”,引起反应器启动失败。为防止反应器出现酸化,第 28 天采取通过降低进水 COD 浓度为 1000mg/L 来降低整个反应器的负荷,出水挥发性脂肪酸逐渐降低,下降到 2mmol/L 以下。

由于降低了进水 COD 浓度,第 28 天反应器出水 pH、挥发性脂肪酸、COD 浓度逐渐正常平稳。为避免过快提高反应器负荷而产生不良反应,在第 36 天只将进水量提高到 9L/h,进水 COD 浓度不变,此时反应器有机容积负荷率为 $0.3\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。反应器水力负荷和有机负荷相应增加,出水的挥发性脂肪酸又立即上升,尤其是 B 反应器,出水挥发性脂肪酸浓度高达 5mmol/L,并且反应器出水 COD 浓度逐渐上升,第 42 天~第 45 天,出水 COD 浓度竟高达 950mg/L 左右。此后,随着反应器内污泥逐步适应增加后的负荷,挥发性脂肪酸浓度又逐渐降低,达到 2mmol/L 的正常范围内。出水 COD 浓度也逐渐降低,反应器 COD 去除率有所升高。

从图 4-2 可以看出, 进水 pH 波动较大, 尤其是 31 天~36 天, 进水 pH 均超过 7.5, 但两反应器出水在 7.0~7.5 波动。说明在反应器初期启动阶段, 反应器已经有一定的抗酸碱冲击能力。

4.2 提高负荷阶段

由于检修废水中含有大量难降解物质, 可生化性差, 导致去除率一直较低。经过 51 天的初期启动阶段后, 两个 UASB 反应器的去除率趋于稳定, 且挥发性脂肪酸浓度也处于小于 3mmol/L 的正常范围。因此开始进入启动试验第二阶段—提高负荷阶段。

4.2.1 提高负荷试验组织

试验从第 55 天开始提高反应器的容积负荷。在提高负荷初期, 为防止出现负荷提高过高过快导致反应器“酸化”, 进水 COD 浓度控制在 3000mg/L 左右, 而流量减小为 6L/h。反应器的有机容积负荷率为 $0.6\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。稳定运行 10 天后, 再逐步提高进水浓度, 在第 66 天时, 进水 COD 浓度达到 5000mg/L, 反应器有机容积负荷率达到 $1\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 出水 COD 浓度为 3000mg/L 左右。在第 102 天, 将进水 COD 浓度提高到 6000mg/L, 稳定运行一段时间后, 出水挥发性脂肪酸浓度正常, 出水 COD 浓度较为稳定。反应器运行到第 119 天时, 将进水量提高为 9L/h, 反应器有机容积负荷率为 $1.5\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右。运行两天发现有少量的絮状污泥随出水流失, 两天后出水 COD 明显上升, 运行了 10 天, 出水 COD 依然没有下降, COD 去除率下降到 20% 左右, 反应器的负荷不宜再提高。

4.2.2 提高负荷试验分析

提高负荷阶段两个 UASB 反应器进出水的 COD 浓度、pH 值、出水挥发

性脂肪酸浓度、产气量变化情况分别如图 4-4、4-5、4-6、4-7 所示。

提高负荷阶段保持流量 6L/h 不变, 通过逐步提高进水 COD 浓度, 从而提高反应器负荷。从图 4-4、图 4-6 可以看出, 第 55 天将进水 COD 浓度调整到 3000mg/L, 出水 COD 浓度也升高 2000mg/L; 出水挥发性脂肪酸浓度从 1mmol/L 升高到 2.7mmol/L 左右。在随后几天, 出水 COD 浓度逐渐稳定, 且挥发性脂肪酸浓度也逐渐降低到 1.5mmol/L 左右, 说明反应器内厌氧污泥已经适应此时的负荷, 可继续提高负荷。

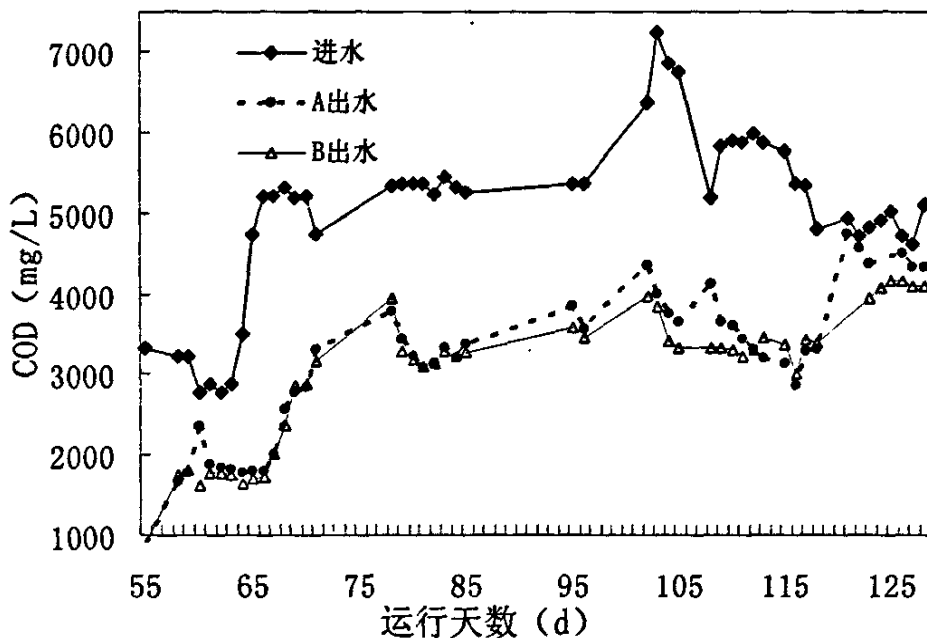


图 4-4 提高负荷阶段进出水 COD 浓度变化

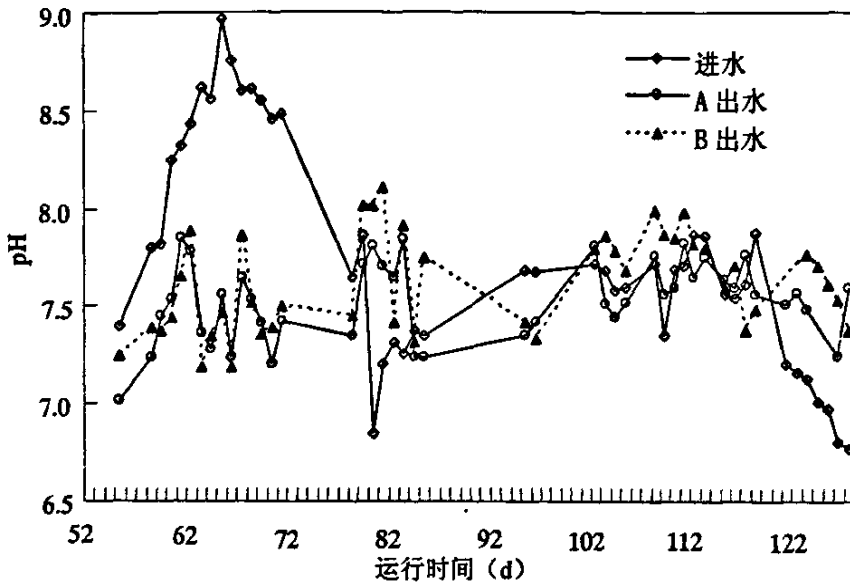


图 4-5 提高负荷阶段进出水 pH 变化

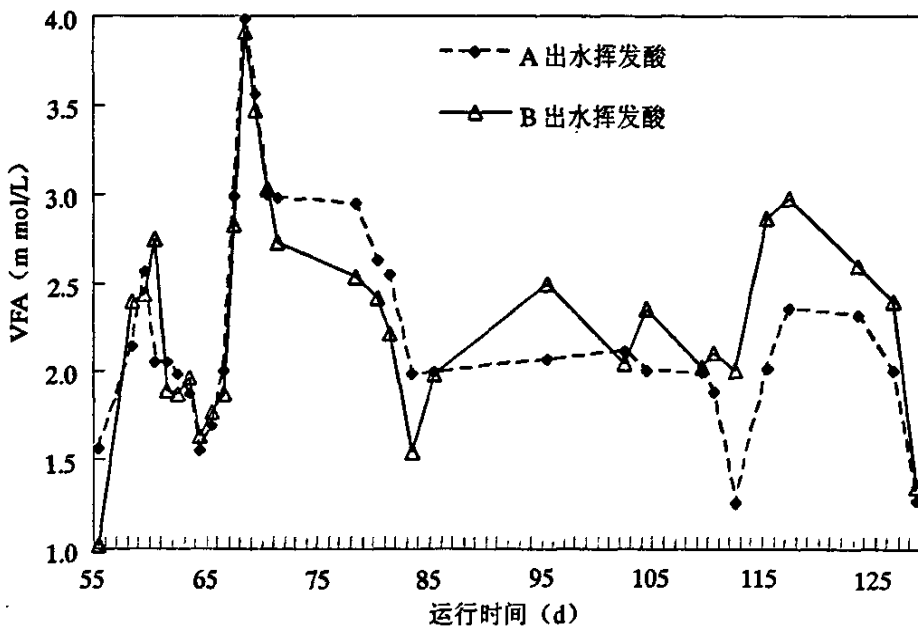


图 4-6 提高负荷阶段挥发性脂肪酸变化

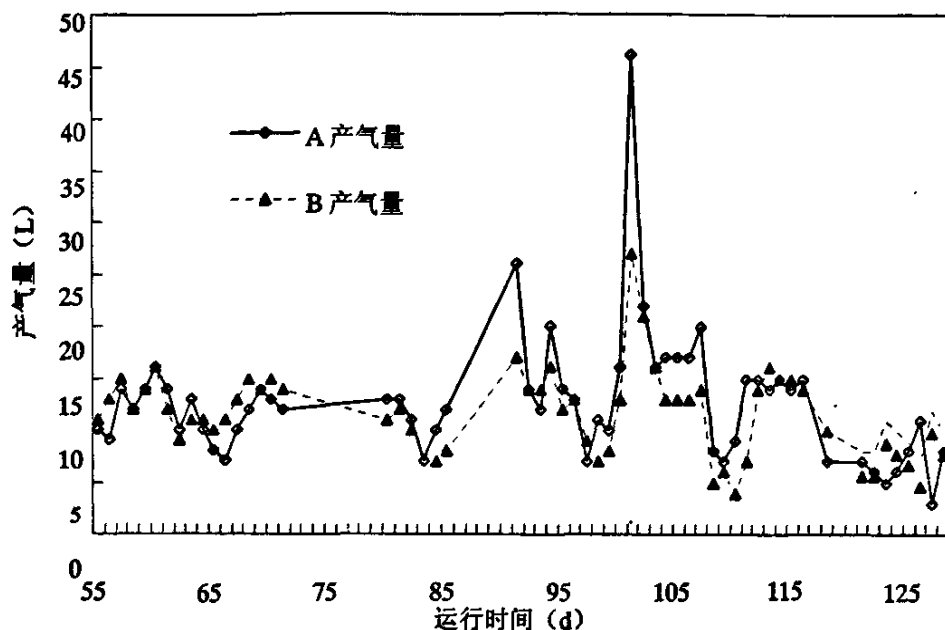


图 4-7 提高负荷阶段产气量变化

保持进水流量 6L/h 不变, 在第 66 天将进水 COD 浓度提高到 5000mg/L, 有机容积负荷率达到 $1\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。此时出水 COD 浓度也随即上升到 3500mg/L 左右, 出水挥发性脂肪酸也超过 3mmol/L。稳定运行到第 80 天后, 出水挥发性脂肪酸又下降到 3mmol/L 以下。在此情况下, 继续运行 20 天, 发现出水 COD 浓度变化不大, COD 去除率 30% 左右。

保持进水流量 6L/h 不变, 在第 102 天将进水 COD 浓度从 5000mg/L 提高到 6000mg/L, 此时 COD 容积负荷为由 $1.0\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 提高到 $1.2\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。由于进水 COD 浓度增加幅度不大, 出水挥发性脂肪酸只是略有升高, 随后又下降; 出水 COD 浓度维持在 3500mg/L。

反应器运行到第 119 天, 采取提高进水流量的方式提高反应器有机容积负荷率。进水流量由 6 L/h 提高到 9L/h, 为防止负荷提高过高出现“酸化”现象, 进水 COD 浓度下调到 5000mg/L。运行两天发现有少量的絮状污泥随水流失, 出水 COD 浓度也明显上升。但此时出水挥发性脂肪酸浓度没有升高,

说明反应器内有充足的碱度缓冲脂肪酸。在此情况下运行 10 天, 出水 COD 浓度达到 4000mg/L, 且有上升的趋势, 反应器 COD 去除率下降到 20%左右, 说明反应器的负荷不宜再提高。在此过程中, 虽然出水 COD 较高、去除率下降, 但反应器运行了 10 天并未产生恶化趋势。再降低反应器有机容积负荷率时, 反应器去除能力立即恢复, 去除率能立即升高到正常水平, 说明反应器已经有了一定的抗冲击负荷能力。

从图 4-5 可以看出, 进水 pH 值波动较大, 尤其是 58 天~74 天, 进水 pH 均超过 8, 但两反应器出水 pH 均小于 8。说明在反应器提高负荷阶段, 反应器有一定的抗 pH 冲击能力。从图 4-6 可以看出, 在提高负荷阶段出水挥发性脂肪酸都较正常。从图 4-7、4-7 可以看出, 气体产量变化和 COD 去除效率的变化是基本一致的。

4.3 稳定运行阶段

在提高符合阶段, 通过逐步提高进水浓度和进水量对 UASB 反应器内厌氧污泥进行了驯化, 第 119 天提高反应器负荷运行 10 天后, 反应器出水 COD 浓度一直较高。因此不再提高反应器有机负荷, 进入稳定运行阶段。

4.3.1 稳定运行试验组织

第 129 天, 两个 UASB 反应器开始进入稳定运行阶段, 进水浓度控制在 6000mgCOD/L 左右, 流量减小到 7.5L/h, 此时反应器的有机容积负荷率为 1.5kgCOD/(m³·d)。连续运行 5 天后, 出水 COD 浓度、挥发性脂肪酸浓度及产气量均保持稳定。

4.3.2 稳定运行试验分析

稳定运行阶段两个 UASB 反应器进出水的 COD 浓度、pH 值、产气量变

化分别如图 4-8、4-9、4-10 所示。

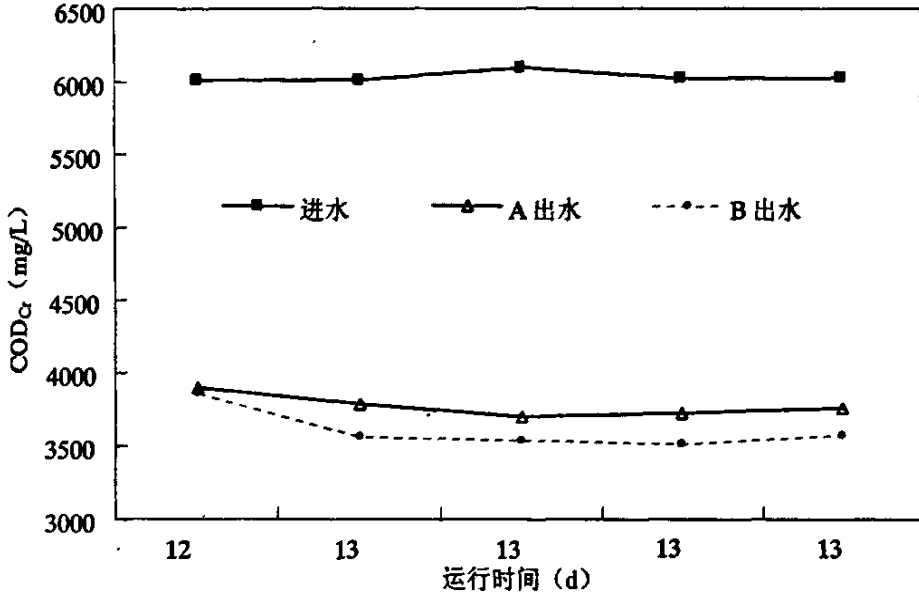


图 4-8 稳定运行阶段 COD 浓度变化

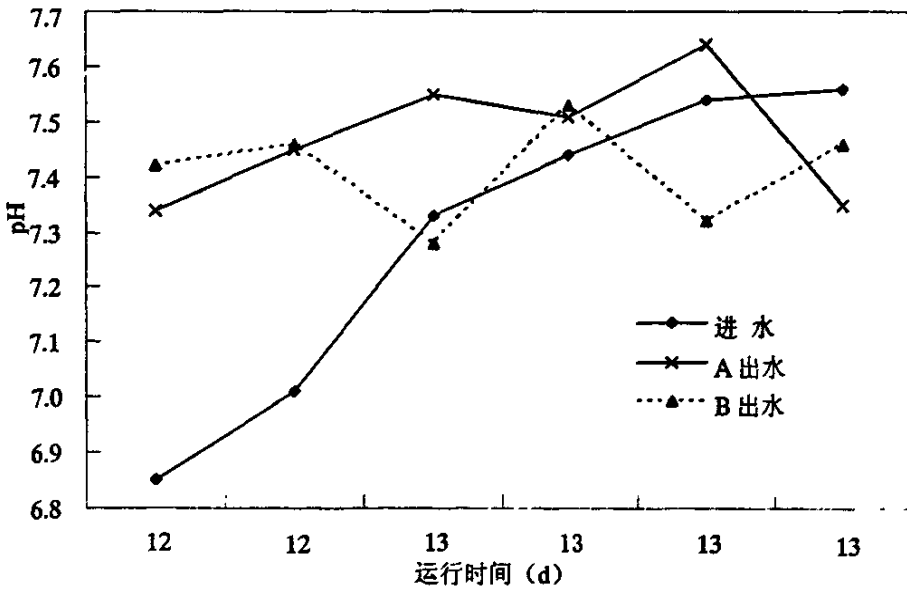


图 4-9 稳定运行阶段进出水 pH 变化

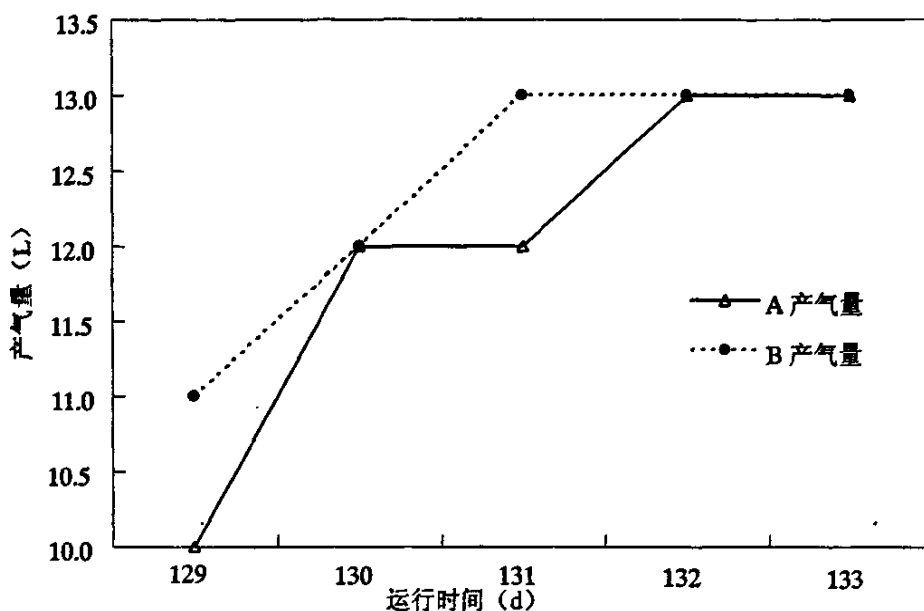


图 4-10 稳定运行阶段产气量变化

稳定运行阶段进水量为 7.5L/h, 进水 COD 为 6000mg/L, 反应器 COD 容积负荷为 $1.5\text{kgCOD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。从图 4-8 可以看出, 出水 COD 在 3600mg/L 左右, COD 去除率稳定在 40%左右。从图 4-9、4-10 可以看出出水 pH 和产气量均趋于稳定。

稳定运行阶段 UASB 反应器有机容积负荷率为 $1.5\text{kgCOD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 相对于一般的 UASB 反应器来说, 其负荷较低。这是由天然气净化废水的性质所决定的。天然气净化厂检修废水中含有大量的不可生物降解或难生物降解的物质, UASB 反应器不可能有较高的容积负荷。

从图 4-2、4-5、4-9 可以看出, 从第 34 天~第 40 天、第 58 天~第 71 天, 进水 pH 明显偏高, 但出水 pH 都能稳定能低于 8。从第 121 天~第 130 天, 进水 pH 较低, 有时低于 7, 但出水 pH 均高于 7。说明 UASB 反应器对酸碱有一定的缓冲能力。

经过 133 天的试验运行, 试验型 UASB 反应器有机容积负荷率达到 $1.5\text{kgCOD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 出水挥发性脂肪酸浓度、反应器产气量正常稳定, COD

去除率稳定 40%左右。至此，UASB 反应器启动试验结束。

4.4 试验小结

通过进行 UASB 反应器处理天然气净化厂检修废水启动试验研究，根据试验过程和结果可以得出如下结论：

- 1) 中温试验型 UASB 反应器处理天然气净化厂检修废水经过 133 天的启动，在反应器进水 COD 为 6000mg/L 时，出水 COD 在 3600mg/L 左右，COD 去除率约 40%，完成中温 UASB 反应器处理天然气净化厂检修废水的启动过程。表明利用 UASB 反应器处理天然气净化厂检修废水是切实有效可行的。
- 2) 反应器中污泥经过 133 天的驯化培养后进入稳定运行阶段。在整个启动过程中 UASB 反应器的容积负荷都不高，水力停留时间较长，但 COD 去除率一直不高，稳定运行期去除率只有 40%。这主要是由于检修废水中难降解物质较多造成的。如前所述，天然气净化厂检修废水中主要有机物为环丁砜，占挥发性有机物总量的 99.01%。由于环丁砜化学性质稳定、厌氧降解可生化性较差，从而造成 UASB 反应器去除效率不高。
- 3) 在启动试验的第 130 天取 UASB 反应器内污泥进行观察，发现在启动进入稳定运行阶段后两反应器内污泥仍以絮状污泥为主，均未形成明显的颗粒污泥。这主要是由于废水中的难降解物质较多，容积负荷低，水力停留时间太长，进水上升流速小，没有能够对污泥实现良好的水力筛选作用。对污泥相关性质进行分析，结果见表 4-2。

表 4-2 启动完成时反应器内污泥性质

颜色	形状	含水率 %	挥发性悬浮物(VSS) g/L	污泥浓度(TSS) g/L
黑色	糊状	94.0%	20.326	57.817

- 4) UASB 反应器高效运行的一个重要前提就是由产气和进水的均匀分布所形

成的良好的自然搅拌作用，这样可以增加污泥和基质之间的良好接触，促进反应器的高效运行。由于试验型 UASB 反应器进水流速太小，不能对污泥形成良好的搅动作用。同时该反应器进水布水不均匀，也是造成运行效果较低的一个原因。针对这种情况，可以考虑在类似处理过程中安装出水循环装置或者采用脉冲进水，使泥水得到更好的混合，从而取得更好的处理效果。

结 论

1. 结论

本文通过现场试验,较为系统地研究了中温 UASB 反应器处理天然气净化厂检修废水的启动过程,通过上述试验研究可以得出以下几点结论:

- 1) 天然气净化厂检修废水中含有环丁砜等大量难降解的有机物,可生化性较差。重庆天然气净化总厂引进分厂检修废水中环丁砜占有有机物总量的 99.01%。
- 2) 由于检修废水中含有大量难降解有机物质,在 UASB 反应器启动过程中不宜在短时间内迅速提高有机负荷率,这样容易引起反应器内挥发性脂肪酸升高,造成 pH 值下降、污泥活性降低。应根据出水水质和 VFA 情况适时提高或暂时降低反应器有机负荷率。
- 3) 中温 UASB 反应器处理引进分厂检修废水经过 133 天的启动试验,在进水 COD 为 6000mg/L 的情况下,出水 COD 去除率稳定在 40%左右。表明利用 UASB 反应器处理天然气净化厂检修废水是切实可行的。
- 4) 试验监测数据表明:和 pH 相比,VFA 能够更好地反映 UASB 反应器内酸的积累程度,在 UASB 反应器处理天然气净化废水的启动过程中要加强对出水 VFA 的监测,防止反应器出现酸化现象。
- 5) 由于天然气净化厂检修废水中难降解有机物浓度较高,UASB 反应器容积负荷低,因此造成启动中进水上升流速小、反应器内泥水混合效果差。针对这种情况,可采用增加反应器出水循环或采用脉冲进水等措施,以提高进水上升流速,加强泥水接触效果,并促进颗粒污泥的形成。

2. 需进一步研究的内容

由于时间和试验条件的限制,本文主要研究了 UASB 反应器对天然气净

化厂检修废水中 COD 的去除情况，以下的问题可以在进一步的研究中得到解决：

- 1) 对产气情况的分析只停留在了产气量的计量上，需要对不同条件下 CO_2 与 CH_4 在产气组分中的变化进行分析。
 - 2) 增加 UASB 反应器内污泥微观结构的观察，以便更深入地了解 UASB 颗粒污泥的形成过程和特性。
 - 3) 研究出水回流情况下试验型 UASB 反应器的运行情况，并研究回流情况下反应器内污泥的变化情况。
 - 4) 加强 UASB 反应器去除天然气净化厂检修废水中氨氮的研究。
 - 5) 增加温度、pH 等变化对运行效果影响的研究，寻求最适环境条件。
-

致 谢

本论文是在欧阳峰老师的精心指导下完成的。感谢欧阳老师在研究生学习阶段给予的精心指导和严格要求；感谢欧阳老师在论文选题、试验设计、论文撰写过程中给予指导；感谢欧阳老师在工作 and 生活中给予的帮助。欧阳老师的渊博知识是我学习的榜样，再一次谢谢老师。

十分感谢环境学院各位老师对我的教诲，你们的辛勤付出是我 6 年来不断成长的沃土。

感谢李启彬老师在试验方案设计和试验过程中的指导。

感谢廖千家骅在论文撰写和平时学习中的帮助。

感谢潘法康、蒋波师兄在学习和生活上的帮助和照顾。

感谢王东梅、宋旭燕在平时学习工作中给予的帮助。

最后，借此机会谢谢我的家人和朋友们，感谢你们这么多年来对我的支持和鼓励！

参考文献

- [1] 朱利凯.我国天然气工业的发展及面临的挑战.石油与天然气化工.2002, 31
(创刊 30 周年专辑): 37~40
- [2] 陈庚良.我国天然气净化工艺的现状与展望.石油与天然气化工. 2002, 31
(创刊 30 周年专辑): 25~26
- [3] 胡纪萃.废水厌氧生物处理理论与技术.中国建筑工业出版社, 2003: 1~3,
6~9, 51~52, 111~115, 121~126, 133~144
- [4] 马放, 冯玉杰, 任南琪.环境生物技术.化学工业出版社, 2003: 88~90
- [5] 赵庆良, 刘雨.废水处理与资源化新工艺.中国建筑工业出版社, 2006:68
- [6] 吕炳南, 陈志强.污水生物处理新技术.哈尔滨工业大学出版社, 2005: 130~
132, 138, 151~158
- [7] 陈坚.环境生物技术.中国轻工业出版社, 1999: 169
- [8] 贺延龄.废水的厌氧生物处理.中国轻工业出版社, 1998: 42~54, 509~511,
519~521
- [9] 张忠祥, 钱易.废水生物处理新技术.清华大学出版社, 2004: 401~403,
413
- [10] Iza, J., Palencia, J.L, Fdz-Polanco, F.. Waste water management in a sugar beet
factory—A case study of comparison between anaerobic technologies.Water
Science and Technology. 1990, 22(9): 123-130
- [11] Borzacconi, Liliana, Lopez, I., Passeggi, M. .Start-up and steady-state results
of a full-scale UASB reactor treating malting wastewater.Water Science and
Technology.2006, 54 (2): 261-267
- [12] Zoutberg, George R., Eker, Zerrin .Anaerobic treatment of potato processing
wastewater. Water Science and Technology. 1999, 40 (1): 297-304

-
- [13] El-Gohary, F.A. , Nasr, F.A. , Aly, H.I. Cost-effective pre-treatment of food-processing industrial wastewater. *Water Science and Technology*. 1999, 40 (7) : 17-24
- [14] Nanninga, Henk J. , Gottschal, Jan C. Anaerobic purification of waste water from a potato-starch producing factory. *Water Research*. 1986, 20 (1): 97-103
- [15] Annachhatre, Ajit P., Amatya, Prasanna L. UASB treatment of tapioca starch wastewater. *Journal of Environmental Engineering*. 2000, 126(12): 1149-1152
- [16] Chavez P., C., Castillo L., R., Dendooven, L., Escamilla-Silva, E.M. Poultry slaughter wastewater treatment with an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Bioresource Technology*. 2005, 96 (15): 1730-1736
- [17] Ince Orhan, Kolukirik Mustafa, Oz Nilgun Ayman, Ince Bahar Kasapgil. Comparative evaluation of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters in terms of performance and methanogenic activity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005, 80 (2): 138-144
- [18] Onofrio, M., Cugliandolo, A. Application of the UASB reactor for anaerobic treatment of wastewater from the wine industry *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 1999, 13 (2): 43-46
- [19] Parawira, W., Kudita, I., Nyandoroh, M.G., Zvauya, R.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. *Process Biochemistry*. 2005, 40 (2): 593-599
- [20] Rao, A. Gangagni , Bapat, A.N. . Anaerobic treatment of pre-hydrolysate liquor (PHL) from a rayon grade pulp mill: Pilot and full-scale experience with UASB reactors. *Bioresource Technology*. 2006, 97 (18): 2311-2320 ,
- [21] 王凯军, 左剑恶, 甘海南, 贾立敏. UASB 工艺的理论及工程实践. 中国环
-

- 境科学出版社, 2000: 16~20
- [22] W. Wesley Eckenfelder, Jr. . *Industrial Water Pollution Control* (Third Edition). 影印版. 清华大学出版社, 2002: 396~401
- [23] 杜兵, 齐文钰, 申立贤, 杨瑞宗. UASB 处理酒精废水生产运行研究. 中国沼气. 1999, 17 (2) : 14~17
- [24] 陆正禹, 刘志杰, 胡纪萃, 李静. UASB 反应器常温下处理啤酒废水的生产性启动研究. 中国给水排水. 1995, 11 (3): 7~13
- [25] 付永胜, 鄂铁军, 熊春梅. 青藏高原上的啤酒废水生物处理工程. 中国给水排水. 2003, 19 (7) : 88~90
- [26] 胡威夷. 常温 UASB 反应器在淀粉废水处理中的应用. 工业用水与废水 2000. 31 (2) : 31~33
- [27] 石慧岗, 王连俊. 生产性 UASB 在处理玉米淀粉废水中的应用. 西南给排水. 2003, 25 (6) : 27-29
- [28] 陈红, 陆正禹. 生产规模 UASB 反应器处理柠檬酸废水启动试验研究. 给水排水. 1996, 22 (4) : 22~25
- [29] 蒋京东, 刘锋, 陈雷, 马三剑. 蚌埠柠檬酸厂综合废水的 UASB 法处理. 苏州城建环保学院学报. 1998, 11 (3) : 25~29
- [30] 王世明, 崔中利, 李顺鹏. UASB 反应器处理 PTA 废水的研究. 环境污染与防治. 2003, 25 (4) : 237~239
- [31] Kleerebezem Robert, Beckers Judith, Hulshoff Pol, Look W., Lettinga Gatze. High rate treatment of terephthalic acid production wastewater in a two-stage anaerobic bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 2005, 91(2): 169-179
- [32] 刘国涛, 彭绪亚, 袁荣焕, 罗伟, 周晓臣. UASB 反应器处理城镇有机垃圾浸出液的研究. 中国给水排水. 2006, 22 (11)
- [33] 袁志宇, 程林. UASB 处理垃圾渗滤液内循环运行试验研究. 武汉理工大学

- 学报.2006, 28 (1) : 85~88
- [34] 胡浩元, 周恭明.UASB 反应器处理垃圾渗滤液快速启动方法.工业用水与废水.2002, 33 (6) : 29~31
- [35] Kennedy, K.J., Lentz, E.M. .Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. Water Research. 2000, 34 (14): 3640-3656
- [36] Iza, J., Keenan,P.J., Switzenbaum, M.S. Anaerobic treatment of municipal solid waste landfill leachate: operation of a pilot scale hybrid UASB/AF reactor. Water Science and Technology.1992, 25 (7) : 255-264
- [37] 周岳溪, 张寒霜, 郝丽芳.升流式厌氧污泥床处理含五氯酚废水工艺的研究.环境科学.1998, 19 (4): 33~36
- [38] Shen,Dong-Sheng , He,Ruo , Liu,Xin-Wen , Long,Yan.Effect of pentachlorophenol and chemical oxygen demand mass concentrations in influent on operational behaviors of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. Journal of Hazardous Materials. 2006, 136 (3): 645-653
- [39] Ghosh,Pranab Kumar, Philip Ligy, Bandyopadhyay,M. . Management of atrazine bearing wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor-adsorption system. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. 2005, 9 (2): 112-121
- [40] Bhat,Praveena, Kumar, M. Suresh, Mudliar, Sandeep N., Chakrabarti, T. . Biodegradation of tech-hexachlorocyclohexane in a upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. Bioresource Technology. 2006, 97 (6): 824-830
- [41] 王永广, 杨剑锋, 丁春梅.电解 / UASB / SBR 工艺处理农药废水.中国给水排水. 2005, 21 (3): 83~88
- [42] Karnchanawong,Seni , Sawangpanyangkura,Teeraps. Pretreatment of
-

- silk-dyeing industrial wastewater by UASB reactor. *Water Science and Technology*. 2004, 50(8): 185-192
- [43] Isik, Mustafa, Sponza, Delia Teresa. Biological treatment of acid dyeing wastewater using a sequential anaerobic/aerobic reactor system. *Enzyme and Microbial Technology*. 2006, 38 (7): 887-892
- [44] Ong, Soon-An, Toorisaka, Eiichi, Hirata, Makoto, Hano, Tadashi. Biodegradation of redox dye Methylene Blue by up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, 124 (9): 88-94
- [45] 王新华, 管锡蹭, 徐世杰. 厌氧处理棉浆粕黑液废水中试实验. *化学工程师*. 2005, 123 (12): 51~54
- [46] 刘颖, 谢想海, 赵静. 染料废水的处理工艺. *水处理技术*. 2006, 32 (2): 53~56
- [47] 王敏, 丁明刚. 高浓度中药废水处理工程设计. *水处理技术*. 2006, 32 (7): 79~81
- [48] 李发站, 吕锡武, 程远全, 马蓉. 臭氧 / UASB / 接触氧化处理医药废水. *中国给水排水*. 2005, 21 (9): 76~77
- [49] 李善评, 栾富波, 冀贞泉, 张彦丽. 制药废水处理工艺的改造. *中国给水排水*. 2005, 21 (5): 80~83
- [50] 刘定东, 唐朝勇, 王晓东. 生物-级强化处理在长寿分厂的应用. *石油与天然气化工*. 2005, 34 (4): 328-330
- [51] 黎万林, 曾刚. 水解-好氧工艺在天然气净化废水中的应用. *工业水处理*. 2001, 21 (3): 45-46
- [52] 倪钟利, 熊勇, 周军, 蹇惠兰. 高含硫天然气净化厂污水源头控制及处理方法. *石油与天然气化工*. 2005, 34 (5): 429-431
- [53] 张仁瑞. VFA 作为厌氧生物学指标的可行性研究. *青岛建筑工程学院学报*.

- 1997, 18 (2): 51-55
- [54] Fürhacker, M. Pressl, A. Allabashi, R. . Aerobic biodegradability of methyl-diethanolamine (MDEA) used in natural gas sweetening plants in batch tests and continuous flow experiments. *Chemosphere*.2003, 52(10): 1743-1748
- [55] Greene, E., Anne. Gieg, Lisa M. Coy, Debora L. Fedorak, Phillip M.. Sulfolane biodegradation potential in aquifer sediments at sour natural gas plant sites. *Water Research*.1998, 32 (12): 3680-3688
- [56] Townsend, G., Todd. Prince, Roger C. Suflita, Joseph M. .Anaerobic biodegradation of alicyclic constituents of gasoline and natural gas condensate by bacteria from an anoxic aquifer. *FEMS Microbiology Ecology*.2004, 49 (1): 129-135
- [57] Johnson,Keith D., Martin,Craig D., Davis,Travis G..Treatment of Wastewater Effluent from a Natural Gas Compressor Station. *Water Science and Technology*.1999, 40 (3): 51-56
- [58] 孙振世, 陈英旭, 杨晔.UASB 的启动及其影响因素. *中国沼气*.2000, 18 (2): 17~19
- [59] 谢娟, 皇甫浩.UASB 反应器的启动及黑素今废水处理研究. *西安工业学院学报*.2002, 22 (2)
- [60] Fang H H P, Laul W C. Start-up of thermophilic (55 °C)UASB reactors using different mesophilic seed sludges .*Water Sei . Technol .* 1996 ,34 (5): 445
- [61] 金奇庭, 彭党聪, 郭凤伟.不同接种污泥对 UASB 反应器处理毒性有机废水的影响. *中国给水排水*.1994 , 10 (3) : 8~12
- [62] Souza M E. Criteria for the utilization design and operation of UASB reactors. *Wat . Sei . Technol .* ,1986 ,18 (12) :551
- [63] Koster I. W. , Lettinga, G.. Application of the UASB process for treatment of
-

-
- complex wastewater at low temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*.1985, 27 (10): 1411~1417
- [64] 李国平, 张国政.用 UASB 反应器处理高浓度人粪分离液的低温启动研究. *中国沼气*.1997, 15(1) : 10~13
- [65] 陆正禹, 任立人.UASB 处理链霉素废水颗粒污泥培养技术探索. *中国沼气*.1997, 15 (3): 11~15
- [66] 张希衡等, *废水厌氧生物处理工程* [M]1 北京:中国环境科学出版社,1996, 209~318
- [67] C.P.Leslie Grady, Jr.Glen T.Daigger Henry C.lim . *废水生物处理*.张锡辉, 刘勇弟.化工工业出版社, 2003
- [68] 苏玉民, 杨云龙.脉冲上流式厌氧污泥床反应器的应用. *环境科学*.1996, 17(1): 50~53
- [69] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. *水和废水监测分析方法*.第四版.中国环境科学出版社, 2002: 102~103, 211~213, 227~231, 254~257, 282~283, 244~245
- [70] 顾翼东. *化学词典*.上海辞书出版社.1989: 465
- [71] 王连生. *环境科学与工程辞典*.化学工业出版社.2002: 280
-

攻读硕士学位期间发表的论文及科研成果

- [1] 张雷, 欧阳峰, 廖千家骅.我国钻井废水处理研究进展.中国环保产业.2007年6月.
 - [2] 张雷, 欧阳峰, 廖千家骅. 化学组合法去除钻井废水COD实验研究.重庆工学院学报.2007.5 (增刊)
 - [3] 廖千家骅, 牟瑞芳, 张雷.引水式电站减水河段最小生态需水量计算.中国农村水利水电 (中文核心) .2006年10月录用.拟发表于2007年10月
 - [4] 廖千家骅, 牟瑞芳, 张雷. 生态示范县主要建设内容初步探讨—以平武县为例.重庆工学院学报.2007.5 (增刊)
-