

有机负荷对UASB处理高浓度食品废水厌氧制氢及反应器运行特征的影响

孙晨^{1,2}, 迟冉^{1,2}, 李伟英^{1*}

(1. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 200092; 2. 上海水源地建设发展有限公司, 200433; 上海)

摘要: 针对有机负荷率(OLR)对高浓度食品废水厌氧产氢性能不明确现状, 在25℃下, 开展了UASB处理不同OLR食品有机废水厌氧产期及反应器运行特征的探究。结果表明, OLR提高利于颗粒污泥浓度增加, OLR由20 gCOD/(L·d)提高至50 gCOD/(L·d), 污泥质量浓度由8.4~8.6 g/L提高至10.8~11.2 g/L。此外, OLR在40.0 gCOD/(L·d)时, COD去除率最高为92.5%~94.2%, 氢气产量最大为38.9~40.3 mL/gVSS, 远高于其他工况。OLR还对污泥特征具有显著影响。进水OLR由20 gCOD/(L·d)提高至40 gCOD/(L·d)时, 胞外聚合物(EPS)的含量由101 mg/g提高至121 mg/g, EPS含量增加率约为50%。过量OLR导致系统内酸化严重降低pH影响了微生物活性。研究结果为UASB处理高浓度有机废水提供了一定的理论依据和数据支撑。

关键词: 高浓度废水; 有机负荷; 厌氧产氢; UASB

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



中图分类号: X792

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2023)03-0048-005

食品工业废水是水污染的重要排放源, 其中豆类加工废水是食品工业废水的重要组成部分。豆类加工废水具有量大、有机物和悬浮物浓度高等特点^[1]。豆类加工废水是一类可生化性较好的有机废水^[2]。食品加工废水若处置不当会造成水体黑臭、影响生态安全, 因此, 食品加工废水的处理与处置得到广泛关注^[3]。

食品加工废水的生物处理技术主要有水解-好氧、吸附生物降解、曝气生物滤池及升流式厌氧污泥床(UASB)法^[4]。UASB可有效将有机物生物转化为能源物质甲烷, 从而实现有机废水的资源化。此外, 该法不需要填料和搅拌设备, 具有良好的经济型。UASB处理高浓度有机废水的效能和稳定性与有机负荷率(OLR)密切相关。纪钧麟等^[5]用UASB处理玉米酒精废水时发现OLR超过10.56 kg/(m³·d)。REUNGSANG等^[6]发现当以甘油为底物时50 g/(L·d) OLR为最佳, 且与氢气产生相关微生物主要是

E. aerogenes, *Clostridium*, *Bacillus* 和 *Dialister sp.* CASTELLÓ等^[7]发现UASB反应器中使用未灭菌的奶酪乳清进行暗发酵生产氢气的可行性, 在测试的最高负荷率(20 gCOD/(L·d))下, 产氢量为122 mL H₂/(L·d)。之前的研究多关注UASB处理不同有机固废厌氧产或氢气的影响, 而关于OLR影响UASB处理高浓度有机废水过程制取氢气鲜被报道, 且OLR对UASB处理高浓度有机废水过程中污泥特征的变化规律也不明确。为了填补OLR对UASB处理高浓度有机废水产氢的空白, 本研究在中温条件下调查了OLR对UASB处理高浓度豆制品加工废水氢气产生规律, 分析了不同OLR变化情况下污泥的变化特征, 揭示了OLR对高浓度有机废水厌氧产氢的作用机制, 本研究为食品加工废水的高效处理与处置提供一定的技术支撑。

收稿日期: 2022-04-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51979194); 中国工程院院地合作项目(2019-CQ-ZD-1)

作者简介: 孙晨(1990-), 女, 硕士, 研究方向为生态环境工程技术; 电子邮件: chen.sun@poten.cn

通讯作者: 李伟英, 教授, 博士, 博士生导师; 电子邮件: 123lwyktz@tongji.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验材料

研究所用接种污泥为实验室驯化的厌氧污泥,该污泥呈暗褐色,具有良好的产氢性能。接种污泥的主要特征如下:总悬浮固体(TSS)为 (12.3 ± 0.2) g/L,挥发性悬浮固体(VSS)为 (8.4 ± 0.1) g/L, pH 为 7.1 ± 0.2 。

研究所用废水为豆类加工废水,废水的主要特征为:pH 为 5.6 ± 0.1 , COD 为 (124.2 ± 0.2) g/L, NH_4^+-N 质量浓度为 105.3 mg/L, 电导率为 4.8 mS/cm。

实验所用反应器为UASB,有效体积为 10.0 L,配有气体收集袋。

1.2 实验设置

本研究在上流式污泥反应床(UASB)内进行,UASB的有效工作容积为 10.0 L,高径比为 $6/1$,UASB在不同高度设有取样口,底部进料,顶部出料。整个实验阶段在室温为 $(25.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ 的环境内进行。整个运行过程分为四个工况(I、II、III和IV),各工况运行 30 d。各工况进水有机负荷通过加水稀释控制在 20 、 30 、 40 、 50 gCOD/(L·d),整个过程上流速度保持不变,实验过程中通过测定氢气产生、有机物消耗及微生物群落特征等探究有机负荷对厌氧产氢的影响。

1.3 分析方法

氢气测定采用SC-II型气相色谱。气相色谱配有热导检测器(TCD),不锈钢色谱填充柱长 2.0 m,具体测定方法见文献。COD、SS、VSS和pH的测定方法为国际标准方法。液相末端发酵产物(VFAs)组分及含量采用HT-SP502型气相色谱测定。VFA测定采用气相色谱法,色谱仪配置KB-FFAP毛细管色谱柱,柱箱温度为 130°C ,检测器的稳定为 250°C ,进样器的温度为 200°C 。取不同工况内污泥拍照后,采用Nano Measurer 1.2软件分析颗粒污泥粒径分布。EPS的提取采用超声、加热法,取污泥样品 20 mL放置于离心管中,在 4°C 、 800 g下离心 10 min,去上清液,沉淀物溶于磷酸盐缓冲液,混匀后置于超声破碎仪中 40 W工作 4 min,再于 80°C 恒温水浴中加热 60 min,最后 $10\,000$ g下离心 30 min,上清液过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的乙酸纤维膜后用于EPS成分分析。EPS内多糖(PS)采用蒽酮比色法测定,而蛋白质(PN)采用福林酚法测定。

2 结果与讨论

2.1 OLR对UASB运行过程中污泥浓度的影响

图1为不同工况下污泥浓度的变化。随OLR提升,UASB内污泥SS质量浓度逐渐提高。在工况I内SS质量浓度为 $8.4 \sim 8.6$ g/L,在工况IV内,OLR提高至 50 gCOD/(L·d),SS提高至 $10.8 \sim 11.2$ g/L,较工况I内污泥SS提高了约 $2.4 \sim 2.6$ g/L,说明在处理高浓度有机废水时,OLR提高利于污泥浓度。郎龙麒等^[8]研究证实OLR提高对颗粒污泥浓度具有促进作用,这与本研究结果相一致。进水OLR提高为微生物增殖提供了充足的物质基础,并且污泥的颗粒化创造了条件。OLR还影响污泥内VSS的浓度。工况I内,VSS浓度较低,仅为 $6.4 \sim 6.5$ g/L,该时期微生物处于于适应阶段,水解酸化细菌代谢活性差。另一方面,进水OLR低,有机质含量不能满足微生物的增殖。在工况III和工况IV内,OLR提升导致SS的浓度分别提高至 $9.4 \sim 9.5$ g/L和 $10.5 \sim 10.8$ g/L,VSS的浓度同样分别提高至 $6.8 \sim 7.2$ g/L和 $6.9 \sim 7.4$ g/L,对应VSS/TSS大致为 $0.71 \sim 0.72$ 和 $0.66 \sim 0.68$;阶段III内,VSS/SS降低的原因可能在于微生物代谢旺盛并消耗了一部分胞外可利利用的有机质。在阶段IV内,VSS进一步提高至 $7.6 \sim 7.8$ g/L,VSS/SS提高至 $0.68 \sim 0.69$,高于工况III却低于工况II。上述实验结果表明,提高进水OLR可促进UASB内污泥浓度,并影响污泥内有机质占比。在工况III内,进水OLR为 40 gCOD/(L·d),微生物代谢旺盛,污泥浓度较高。

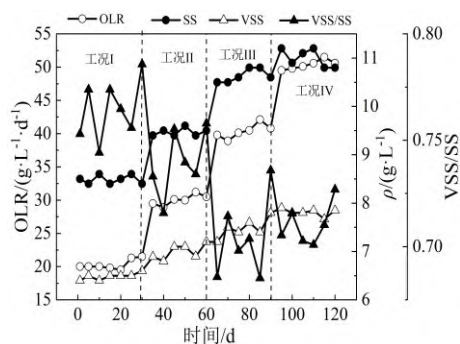


图1 不同工况内OLR、SS、VSS及VSS/SS的变化分析

Fig.1 The Changed Analysis of OLR, SS, VSS and VSS/SS under different working conditions

2.2 OLR对有机物去除的影响

食品有机废水厌氧处理的关键考察指标为有机物去除效率,本工作同样探究了不同OLR影响下UASB对食品有机废水COD去除的影响。如图2所示,进水COD随OLR提高而增加,然而COD的去除

率随 OLR 先升高后下降。在工况 I 内,前 20 d 的 COD 去除率大致维持在 84.5%~86.5%,COD 的去除率不理想,这主要与 UASB 处于启动阶段相关,该时期微生物的代谢活性差,对有机物的利用率低。在工况 I,30 d 时 COD 的去除率升高至 89.6%,说明经驯化后的微生物能提高去 COD 的去除。在工况 II,进水 OLR 提高至 30 gCOD/(L·d),COD 的去除率提升至 91.2%~92.4%,高于工况 I。尽管工况 II 内进水 COD 提高,但该时期微生物代谢增强,有机质消耗去除率提高。当进水 OLR 进一步提高至 40 gCOD/(L·d)时,COD 的去除率提高至本研究最大值 92.5%~94.2%,说明在工况 III 内,微生物活性最强进而对有机物消耗利用率最高,这也与图 1 内工况 III 时期微生物代谢消耗胞外物质相一致。在工况 IV,OLR 进一步提高至 50 gCOD/(L·d),COD 去除率却下降至 87.8~89.2%,低于工况 III 和工况 II,但与工况 I 的稳定时期大致相似。UASB 内 COD 的消耗主要与厌氧期的水解酸化菌活性密切相关。SÁNCHEZ 等在 5.0 L 的 UASBchli8 猪场废水时发现进水 OLR 在 1.0~4.0 gTCOD/(L·d) 范围内,UASB 具有良好的产气性和稳定性,而当进水 OLR 高于 4.0 gTCOD/(L·d)时,TCOD 的去除效率迅速下降至 50%,且 pH 迅速降低^[9]。进水 OLR 过高会破坏系统中产酸菌和产甲烷菌的活性,导致 VFA 积累过度,pH 降低,COD 的去除受抑制。

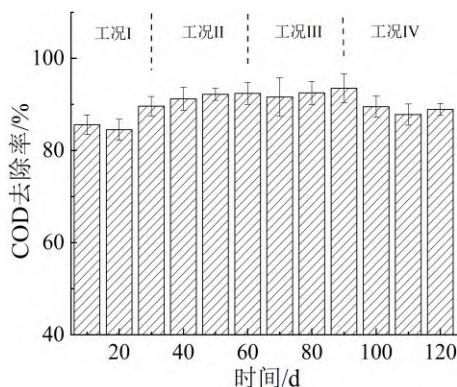


图2 OLR对COD去除效率的影响
Fig.2 Effect of OLR on the COD removal efficiency

2.3 OLR对氢气产量的影响

氢气作为清洁能源,高浓度食品有机废水的厌氧制氢是废水资源化利用的重要途径。UASB 内厌氧产氢的效能与 OLR 密切相关。如图 3 所示,随 OLR 提高,氢气产量呈现先升高后降低的变化规律。在工况 I 内,氢气产量约为 12.3~15.2 mL/gVSS,而当 OLR 提高至 40 gCOD/(L·d)时,氢气产

量提高至 38.9~40.3 mL/gVSS,较工况 I 提高约 16.6~25.1 mL/g VSS。但当进水 OLR 进一步提高至 50 gCOD/(L·d),氢气产量却下降至 23.1~24.5 mL/gVSS,仍高于工况 I。过高 OLR 对氢气的产生具有一定抑制作用,但是由于 OLR 的提升增加了可利用的有机物,为水解酸化产氢细菌提供了充足的物质基础,从而导致在工况 IV 内氢气产量较大,但过高的 OLR 导致 pH 下降明显,从而在一定程度上导致工况 IV 内产氢量低于工况 III。在工况 III 内,OLR 较大且有机物的水解酸化产物对产氢细菌的抑制不明显,导致该时期氢气产量最大。

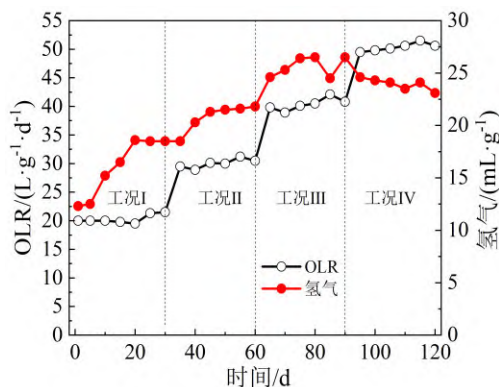


图3 OLR对UASB处理食品过程中氢气产量的影响
Fig.3 Effect of OLR on hydrogen production during the UASB treatment of food

2.4 各工况下颗粒污泥 EPS 含量及组分的变化

进水 OLR 能影响 UASB 厌氧污泥的粒径及污泥特征。如图 4 所示,不同工况内污泥粒径呈现较大差异。在工况 I 内,污泥粒径在 0~0.5 mm 的污泥占比高达 41.2%,而 1.0~2.0 mm 粒径范围内的污泥占比仅为 24%,说明在低 OLR 影响下污泥主要絮状污泥,这与 THANH 等^[10]研究结论相一致。当 OLR 提高至 30 gCOD/(L·d)时,在 0~0.5 mm 粒径范围内的污泥占比下降至 40.2%,相较于工况 I,该范围内的污泥占比所有降低,而在 1.0~2.0 mm 范围内的污泥占比升高至 29.9%,说明适当提高进水 OLR 利于污泥粒径的提高。而当进水 OLR 进一步提高至 40 gCOD/(L·d)时,在 0~0.5 mm 粒径范围内的污泥占比继续下降至 35.6%,而 1.0~2.0 mm 范围内的污泥占比提高至 38.9%,也说明了 OLR 提高利于颗粒污泥的形成。有机浓度提高促进了污泥内微生物的代谢,从而加强了聚集效应,提高了污泥的粒径^[11]。在 OLR 提高至本工作最大值 50 gCOD/(L·d)时,絮状污泥基本不存在,而 1.5 mm 以上粒径的污泥占比提高至 37.5%。颗粒污泥具有结构紧密、生物量高等优势,其对有机物具有良好的去除能力。

本工作中进水 OLR 的提高促进了厌氧污泥的颗粒化,从而提高了氢气的产量。

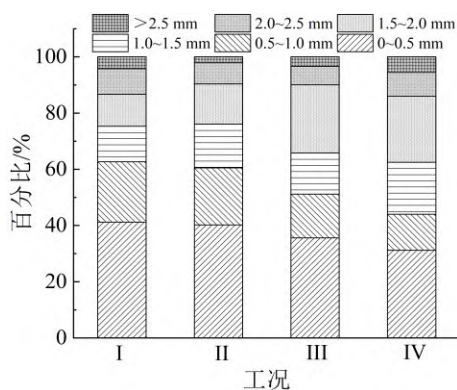


图4 各工况内污泥粒径分布占比分析

Fig.4 The Proportion analysis of sludge particle size distribution in each working condition

污泥 EPS 的含量及组分同样受 OLR 变化的影响。如图 5 所示,进水 OLR 由 20 gCOD/(L·d) 提高至 40 gCOD/(L·d) 时, EPS 的含量由 101 mg/g 提高至 121 mg/g, EPS 含量增加率约为 50%。当 OLR 进一步提高至 50 gCOD/(L·d) 时, EPS 含量为 123 mg/g, 与工况 III 内 EPS 含量相差不明显, 说明过量 OLR 对颗粒污泥的 EPS 无促进作用。陆佳等^[12]研究证实高有机负荷利于 EPS 的增加, 这与本研究中 OLR 由工况 I 提高至工况 III 的结论相一致。

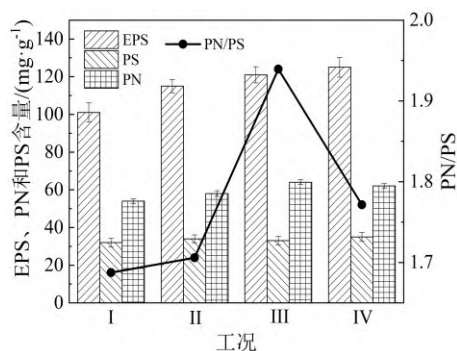


图5 OLR对UASB内污泥EPS含量及组分的影响

Fig.5 Effect of OLR on EPS content and composition of sludge in the UASB

OLR 同样会影响 EPS 内 PN 和 PS 的比值。如图 5 所示, 随 OLR 的升高, PN/PS 的由最初的 1.68 升高至 1.93, 然后又下降至 1.77。研究证实, PN/PS 比值增加有助于减小细菌与水分子之间的结合, 从而促进菌胶团的形成, 这也是工况 III 内污泥粒径较大, 且氢气产量较高的原因之一。

2.5 OLR 对 UASB 处理有机废水过程内 pH 变化的影响

高浓度有机废水厌氧过程内会产生大量 VFA, 从而导致酸化现象。pH 变化能很好体现系统的稳

定性。如图 6 所示, 在工况 I 内, 进水 OLR 不大, 此时产生的 VFA 能迅速被生物转化从而导致稳定时期 pH 在 5.4 (30 d 时数据)。当进水 OLR 提高至 40、50 gCOD/(L·d) 时, 系统 pH 进一步下降, 这主要是由于 OLR 提高, 系统内 VFA 的积累量增加。需要注意的是在工况 II 和工况 III 内 pH 差异不显著, 产生这种现象的原因可能在于工况 III 内微生物代谢旺盛, 过量的 OLR 能迅速被微生物所代谢。然而在工况 IV, 进水 OLR 达到最大值, pH 在 5.02 ~ 5.21 波动, 说明进水 OLR 含量过大导致系统存在一定酸化现象。OLR 提高为水解酸化菌代谢提供了充足的物质基础, 有机质在微生物作用下提供电子并转化为氨基酸和葡萄糖, 从而为酸化细菌的消耗做准备, VFA 积累量大导致 pH 下降。

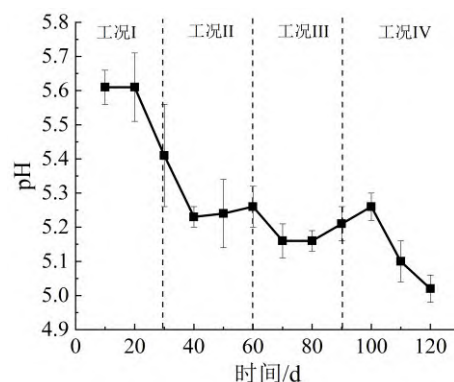


图6 不同工况内 pH 的变化规律

Fig.6 The Variation Law of pH under different working conditions

2.6 OLR 对 UASB 厌氧处理有机废水末端液相产物的影响

表 1 示出了各工况下液相内主要产物的浓度。在乙醇浓度方面, 随着进水 OLR 提高, 乙醇浓度先下降后平稳。在工况 I 内乙醇浓度为 1 025.2 mg/L, 而在工况 II ~ IV 内, 乙醇的浓度维持在 841.3 ~ 854.6 mg/L, 在这 3 种工况下乙醇的浓度大致相似。然而, 针对 VFA 各组分的浓度, OLR 变化产生较大影响。整体而言, 随 OLR 升高, 乙酸盐、丁酸盐和戊酸盐的浓度先升高后降低, 且在工况 III 内浓度达到最大, 而丙酸盐含量随 OLR 升高呈现升高趋势。氢

表1 各工况下液相末端产物种类及含量比较

Tab.1 Comparison of types and contents of liquid end products under various working conditions

工况	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
	乙醇	乙酸盐	丙酸盐	丁酸盐	戊酸盐
工况 I	1 025.2±21.2	231.2±13.5	152.2±5.4	415.6±10.2	121.3±4.2
工况 II	841.3±51.5	258.9±15.6	164.5±4.6	450.6±8.5	154.6±3.5
工况 III	854.6±37.4	315.6±21.5	184.6±9.5	498.6±10.3	135.6±4.1
工况 IV	845.6±30.6	298.5±20.6	264.8±7.5	474.9±8.7	158.6±2.8

气主要产生与酸化阶段,并在一定程度上与乙酸盐的含量密切相关。在工况 III 内,乙酸盐的浓度达到整个运行工况的最大值,这与该阶段内氢气产量最大的结论相一致。

3 结 论

在中温条件下调查了 OLR 对 UASB 处理高浓度厌氧产氢的影响,主要结论如下:

1) OLR 影响 UASB 内污泥浓度,且随 OLR 由 20 gCOD/(L·d) 提高至 50 gCOD/(L·d),SS 质量浓度由 8.4 ~ 8.6 g/L 提高至 10.8 ~ 11.2 g/L。

2) OLR 影响 UASB 内有机物去除规律,当 OLR 为 40 gCOD/(L·d),COD 的去除率高达 92.5% ~ 94.2%,远高于其他工况。过高 OLR 降低了 COD 的去除,并导致 VFA 的过度积累。

3) OLR 对氢气产量具有显著影响。OLR 为 40 gCOD/(L·d) 时,氢气产量达到最大提 38.9 ~ 40.3 mL/gVSS,较工况 I 提高约的 16.6 ~ 25.1 mL/gVSS。

4) OLR 对 UASB 内 EPS 含量及组分具有显著影响。OLR 提高利于颗粒污泥的形成。随 OLR 的升高,PN/PS 的由最初的 1.68 升高至 1.93,增强了污泥颗粒化程度。

参考文献:

- [1] 张斌阁,孙彩玉,边喜龙,等.豆制品加工废水生物制氢系统启动与运行优化[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2019,35(1):40-43.
- [2] WANG Y, SERVENTI L. Sustainability of dairy and soy processing: A review on wastewater recycling[J]. Journal of Cleaner Production,2019,237:117821.
- [3] HUANG C, LUO M T, CHEN X F, et al. Recent advances and industrial viewpoint for biological treatment of wastewaters by oleaginous microorganisms[J]. Bioresource Technology, 2017, 232: 398-407.
- [4] 张磊,赵婷婷,何虎.食品加工废水处理技术研究进展[J].水处理技术,2018,44(12):7-13.
- [5] 纪钧麟,杨红,尹芳,等.上流式厌氧污泥床反应器处理玉米酒精废水实验[J].水处理技术,2020,46(9):42-47.
- [6] REUNGSANG A, SITTIJUNDA S, SOMPONG O. Bio-hydrogen production from glycerol by immobilized *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048 on heat-treated UASB granules as affected by organic loading rate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013,38(17):6970-6979.
- [7] CASTELLÓ E, SANTOS C G Y, IGLESIAS T, et al. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: links between microbial community and reactor performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2009,34(14):5674-5682.
- [8] 郎龙麒,万俊峰,王杰,等.SBAR 内不同有机负荷下 2 种好氧颗粒污泥形成及除磷性能[J].环境工程学报,2015,9(1):51-57.
- [9] SÁNCHEZ E, BORJA R, TRAVIESO L, et al. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(3): 335-344.
- [10] THANH B X, VISVANATHAN C, AIM R B. Characterization of aerobic granular sludge at various organic loading rates[J]. Process Biochemistry,2009,44(2):242-245.
- [11] 李俊霞,郭冀峰,李继香.有机负荷和温度对膜生物反应器膜污染的影响[J].水处理技术,2020,46(6):45-49.
- [12] 陆佳,刘永军,刘喆,等.有机负荷对污泥胞外聚合物分泌特性及颗粒形成的影响[J].化工进展,2018,37(04):1616-1622.

Effects of Organic Loading on Anaerobic Hydrogen Production and Reactor Operation Characteristics of UASB Treatment of High Concentration Food Wastewater

SUN Chen^{1,2}, CHI Ran^{1,2}, LI Weiyang^{1*}

(1.Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of education, Tongji University, 200092;

2.Shanghai Water Source Construction and Development Co., Ltd, 200433: Shanghai, China)

Abstract: Because of the unclear effect of organic loading rate (OLR) on the anaerobic hydrogen production performance of high-concentration food wastewater, the anaerobic production period and reactor operation characteristics of UASB treating different OLR food organic wastewater were studied at 25 °C. The results showed that the increase of OLR was beneficial to the increase of granular sludge concentration, OLR increased from 20 gCOD/(L·d) to 50 gCOD/(L·d), and sludge concentration increased from 8.4 ~ 8.6 g/L to 10.8 ~ 11.2 g/L. In addition, when the OLR is 40.0 g COD/(L·d), the highest COD removal efficiency was 92.5% ~ 94.2%, and the maximum hydrogen production was 38.9 ~ 40.3 mL/g VSS, which was much higher than other working conditions. The OLR also has a significant impact on sludge characteristics. When the influent OLR increased from 20 g COD/(L·d) to 40 gCOD/(L·d), the content of extracellular polymer (EPS) increased from 101 mg/g to 121 mg/g, and the increase rate of EPS content was about 50%. The excessive OLR leads to acidification in the system, seriously reducing the pH and affecting microbial activity. The research results provided a certain theoretical basis and data support for the treatment of high-concentration organic wastewater by the UASB.

Keywords: high concentration wastewater; organic load; anaerobic hydrogen production; UASB