

预酸化-UASB 法处理乳制品废水及基质降解动力学

芦芳杰¹, 刘社锋¹, 高军晖², 华兆哲¹, 堵国成¹, 陈 坚¹

(1. 江南大学教育部工业生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214036 ; 2. 无锡维新技术研究所, 江苏 无锡 214031)

摘要 采用预酸化-UASB 工艺对乳制品生产废水进行处理, 研究结果表明, 预酸化可降解大量有机物, 提高废水的生化性; 废水经厌氧处理, HRT = 24 h 时 COD 去除率达 88.9%, 运行效果稳定。采用一级反应动力学方程和 Monod 方程, 分别对预酸化和厌氧处理过程中有机物去除进行研究, 确定了动力学参数, 求得动力学模型分别为 $S = S_0 e^{-0.3031t}$ 和 $V = 0.286 \frac{S}{8026 + S}$ 。

关键词 乳制品废水; 预酸化; 厌氧降解; 动力学

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2008)01-0065-04

Treatment of wastewater from dairy products by pre-acidification and UASB process and its degradation kinetics

LU Fang-jie¹, LIU She-feng¹, GAO Jun-hui², HUA Zhao-zhe¹, DU Guo-cheng¹, CHEN Jian¹

(1. The Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China ; 2. Weixin New Technique Institute of Wuxi, Wuxi 214031, China)

Abstract The treatment of wastewater from dairy products by pre-acidification combined with UASB process showed that lots of organic matters were removed by pre-acidification and the biodegradability of the wastewater was improved. In anaerobic treatment process, the removal efficiency of COD was 88.9%, and the operation was stable when HRT = 24h. According to first order reaction kinetic equation and Monod equation, the removal of organic matter in pre-acidification and anaerobic treatment process was investigated and the kinetic parameters were determined. Kinetic equations were obtained as $S = S_0 e^{-0.3031t}$ and $V = 0.286 \frac{S}{8026 + S}$.

Key words dairy products wastewater; pre-acidification; anaerobic degradation; kinetics

乳制品产业近年来在我国得到了很大的发展, 其排放的废水也造成了相应的环境问题。本文针对乳制品废水中有机污染物的特点, 对预酸化-UASB 处理工艺的动力学过程进行了考察。作为反应器基质降解动力学的模型, 其目的是描述基质降解速率与基质浓度、微生物浓度之间关系的, 而微生物在降解有机物的过程中, 反应器的运行状态是非常复杂的, 因此准确地用一种数学式来表达其动力学模型是相当困难的。为了考察主要因素对基质降解速率的影响以建立基质降解动力学模型, 在本研究中假

设^[1] ①整个反应器系统处于稳定状态; ②进水基质均为可溶性有机物且不含微生物, 整个反应过程中微生物浓度保持一定; ③基质的降解速率与微生物对底物的利用率相等; ④进水温度与反应温度相等, 反应动力学方程是在温度一定时建立的。

基于上述假设, 采用一级反应动力学方程和 Monod 方程分别对预酸化和厌氧处理过程进行研究, 建立了符合乳制品废水降解过程的动力学模型, 利用 Matlab 软件对模型进行了求解, 建立了相应的反应速率方程。

基金项目 江苏省社会发展项目(BS2005013)
作者简介 芦芳杰(1980—) 男, 山西太原人, 硕士, 主要从事水污染控制研究。E-mail lufangjie@hotmail.com
通讯作者 华兆哲, 教授, E-mail huazz@jiangnan.edu.cn

1 试验装置与方法

1.1 试验水质

试验废水为人工配制的模拟废水 ,pH 值为 7.5 , COD 质量浓度为 2 500 ~ 3 000 mg/L ,奶粉为主要成分 ,其中质量分数蛋白质 ≥ 18.5%、脂肪 ≥ 20%、蔗糖 ≤ 20%。

1.2 试验装置

试验装置见图 1。

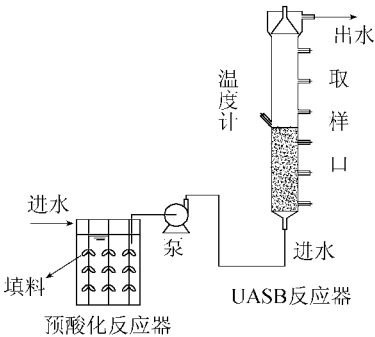


图 1 试验装置

a. 预酸化处理装置 :采用有机玻璃制作的预酸化反应器 ,容积为 4.5 L ,尺寸为 0.15 m × 0.15 m × 0.2 m。预酸化反应器中挂有软性生物填料 ,填料上负载有厌氧污泥 ,厌氧污泥取自无锡太湖水啤酒厂 UASB 反应器。

b. UASB 反应器 :采用有机玻璃制成 ,内径尺寸为 Ø0.06 m × 1 m ,容积为 2.8 L ,由电磁隔膜计量泵进水。试验在恒温室内完成 ,温度控制在 (35 ± 1)℃。

2 结果与讨论

2.1 预酸化有机物的降解及其动力学

乳制品废水含有的高浓度有机污染物主要为蛋白质、脂肪和碳水化合物等营养物质^[2-4] ,根据化学组成 ,这些营养物质是常见的复杂有机物^[4] ,不能被微生物直接利用 ,必须转化成为能够透过细胞膜的溶解性物质。预酸化反应器中存在大量的酸化菌 ,其水解酸化作用可去除废水中部分有机物 ,同时将废水中复杂有机物转化为可溶性物质。水解速率与可降解的有机物浓度一般呈一级反应动力学关系 ,可用式 (1) 表达 :

$$\frac{dS}{dt} = - k_h S \tag{1}$$

式中 :S 为可降解的有机物质量浓度 ,mg/L ;k_h 为特定条件下的水解速率常数 ,h⁻¹。

对间歇反应器 ,由式 (1) 积分得到 :

$$S = S_0 e^{-k_h t} \tag{2}$$

式中 :S₀ 为可降解的有机物初始质量浓度 ,mg/L。

在一定条件下 ,水解速率常数可看作常数。为求取特定条件下的动力学参数 ,实验过程中温度控制在 (35 ± 1)℃ ,微生物浓度保持不变 ,有机物降解过程见表 1。

表 1 有机物降解情况

t/h	S/(mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%	pH	总有机酸质量浓度/(mg·L ⁻¹)
0	2655	0	7.50	—
0.5	2051	22.7	—	—
1.0	1933	27.2	5.38	164
1.5	1264	52.4	—	—
2.0	1041	60.8	4.93	274
2.5	878	66.9	—	—
3.0	859	67.6	4.75	390
3.5	940	64.6	—	—
4.0	930	65.0	4.71	420
4.5	778	70.7	—	—
5.0	935	64.8	4.72	503
5.5	1064	59.9	—	—
6.0	811	69.5	4.68	530

由表 1 可知 ,COD 的去除比较快 ,当 t 为 2.5 h 时 ,COD 去除率为 66.9% ,基本达到稳定。废水经预酸化处理后 ,出水 COD 浓度明显降低 ,减轻了后续处理的负荷 ;同时随着 pH 值的下降产生有机酸 ,也有利于提高废水的生化性及后续处理的稳定性。根据表 1 数据 ,采用 Matlab 软件优化工具包中的 cftool 工具包对式 (2) 进行拟合 ,得到图 2。

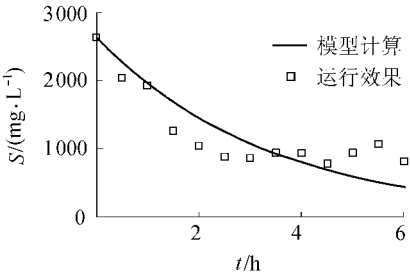


图 2 t ~ S 关系及拟合曲线

拟合后得 K_h = 0.3031 h⁻¹ ,相关系数 R = 0.8450 ,可见 t 和 S 呈较好的相关关系 ,由此可得 35℃ 时预酸化处理乳制品生产废水动力学模型为

$$S = S_0 e^{-0.3031 t} \tag{3}$$

对式 (3) 进行求解 ,建立的动态模拟模型计算结果与实验数据点的分布比较如图 3。

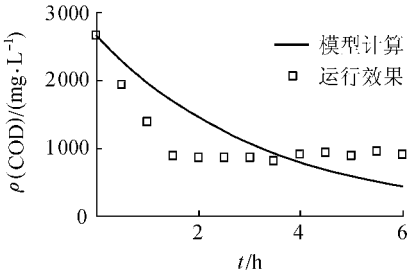


图 3 实验结果与模型计算比较

对模型计算结果与实验数据点进行相关性分析,得相关系数 $R = 0.8131$,如图 3 所示,计算曲线变化与实验数据点基本一致,表明有机物预酸化降解过程基本满足一级反应动力学关系。

2.2 UASB 有机物的降解及其动力学

UASB 系统基质变化过程模型及参数如图 4 所示。

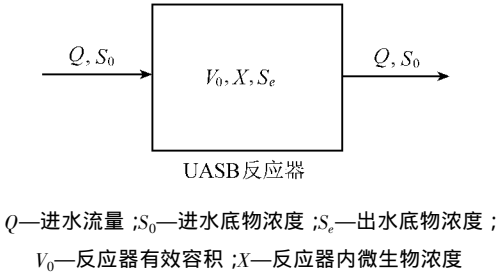


图 4 UASB 基质变化模型及参数

有关研究表明^[4-5],废水厌氧生物处理中 UASB 为完全混合反应器,基质降解应符合 Monod 动力学模型。若存在抑制基质,则需要对 Monod 模型进行修正。Monod 动力学模型:

$$V = - \frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = V_{\max} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \tag{4}$$

式中: V 为基质比去除速率, h^{-1} ; X 为反应器中微生物(污泥)质量浓度, mg/L ; $-\frac{dS}{dt}$ 为基质去除速率, $mg/(L \cdot h)$; $V_{\max}$ 为基质比最大比去除速率, h^{-1} ; S 为可降解的溶解性限制基质质量浓度, mg/L ; K_S 为饱和常数, mg/L 。

废水经预酸化处理后,出水 COD 质量浓度为 $810 \sim 1070 mg/L$, pH 值为 $4.5 \sim 5$,直接进入 UASB 进行后处理,处理效果见表 2。

表 2 有机物降解情况

t/h	$S/(mg \cdot L^{-1})$	COD 去除率/%	pH	$100V/h^{-1}$	dS/dt
0	954	0	4.74	3.820371	-214.667
3	310	67.5	6.11	1.960610	-110.167
6	293	69.3	6.14	0.071187	-4.000
9	286	70.0	6.16	0.077119	-4.333
12	267	72.0	6.49	0.094916	-5.333
15	254	73.4	6.60	0.358901	-20.167
18	146	84.7	6.69	0.427122	-24.000
21	110	88.5	6.74	0.118645	-6.667
24	106	88.9	6.96	0.023729	-1.333

由表 2 可知,废水经预酸化处理进入 UASB 反应器后,有机物降解非常快,3 h 时 COD 去除率已达 67.5%,但随后有机物降解趋于平缓,这主要是因为蛋白质在厌氧处理过程中,由于存在大量游离氨,会限制蛋白质水解为氨基酸,导致蛋白质在厌氧生物转化过程中的分解转化速率非常慢^[6-8];此外,脂类分解后产生的长链脂肪酸的降解也是很慢的,需要

很长时间^[8-11]。对表 2 数据作基质浓度与基质比降解速率的关系曲线,得图 5。

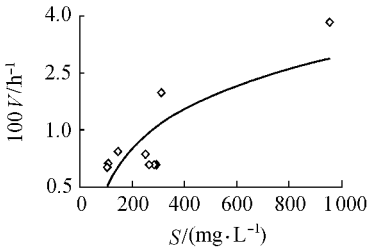


图 5 厌氧过程中 $S \sim V$ 关系曲线

由图 5 厌氧过程中 $S \sim V$ 关系曲线可以看出,经预酸化处理后的废水对厌氧微生物几乎没有抑制作用。试验中污泥浓度可看作常量,经测定, $X = 5619 mg/L$ 对于特定的某种废水, $V_{\max}$ 和 K_S 在一定条件下可以看成常数。采用 Matlab 软件优化工具包中的 cftool 工具包对公式 4 进行拟合,得图 6。

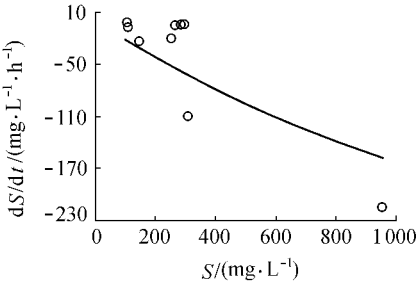


图 6 $S \sim dS/dt$ 关系图及拟合曲线

拟合后得参数如下: $V_{\max} = 0.286 h^{-1}$, $K_S = 8026 mg/L$ 相关系数 $R = 0.8258$,可见 S 和 $\frac{dS}{dt}$ 呈较好的相关关系,由此可得 $35^{\circ}C$ 下乳制品废水经预酸化处理后厌氧降解过程动力学模型为

$$V = 0.286 \frac{S}{8026 + S} \tag{5}$$

对式 5 进行求解,建立的动态模拟模型计算结果与实验数据点的分布比较如图 7。

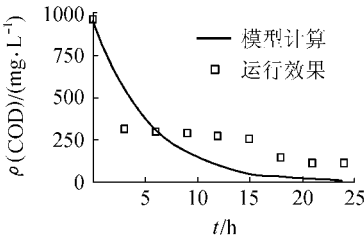


图 7 实验结果与模型计算比较

对模型计算结果与实验数据点进行相关性分析,得相关系数 $R = 0.9146$,如图 7 所示,计算曲线变化与实验数据点基本一致,表明有机物厌氧降解过程基本满足 Monod 反应动力学关系。

综上所述,采用预酸化-厌氧工艺处理乳制品生产废水具有良好的效果,运行效果稳定。模型 $S =$

$S_0e^{-0.3031t}$ 和 $V = 0.286 \frac{S}{8026 + S}$ 基本描述了乳制品生产废水预酸化和厌氧处理降解过程,反映了有机物的降解规律,为乳制品废水处理工程设计提供了参考,对此类废水处理装置的设计和运行有一定的指导意义。但该模型是采用模拟废水在实验室条件下得到的,在具体乳品废水中因含有消毒剂及其他洗涤物质,该模型的应用可能具有一定的局限性,因此还需进一步研究。

3 结 论

a. 采用预酸化-厌氧工艺处理乳制品生产废水具有良好的效果,其中预酸化可降解大量有机物,同时提高了废水的生化性;废水经厌氧处理, $t = 24\text{ h}$ 时 COD 去除率达 88.9%,运行效果稳定。

b. 采用一级反应动力学方程和 Monod 方程分别对预酸化和厌氧处理过程进行描述,利用 Matlab 软件对方程求解,得动力学模型分别为 $S = S_0e^{-0.3031t}$ 和 $V = 0.286 \frac{S}{8026 + S}$,相关系数 $R = 0.8450$ 和 $R = 0.8258$ 。

c. 模型 $S = S_0e^{-0.3031t}$ 和 $V = 0.286 \frac{S}{8026 + S}$ 基本描述了乳制品生产废水预酸化和厌氧处理降解过程,反映有机物的降解规律,为乳制品废水处理工程设计提供了参考,对此类废水处理装置的设计和运行有一定的指导意义。

参考文献:

[1] 陈元彩,陈中毫,詹怀宇,等.漂白废水的厌氧与好氧生物降解动力学[J].华南理工大学学报,2002,30(2): 87-90.

[2] PERLE M ,KIMCHIE S ,SHELEF G. Somebiochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater[J]. Water Res ,1995 ,29 :1549-1554.

[3] KASAPGIL B ,ANDERSON G K ,INCE O. An investigation into the pretreatment of dairy wastewater prior to aerobic biological treatment[J]. Water Sci Technol ,1994 ,29 :205-212.

[4] 胡纪萃,周孟津,左剑恶,等.废水厌氧生物处理理论与技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2002.

[5] 顾夏声.废水生物处理数学模式[M].北京:清华大学出版社,1983.

[6] RAMSAY I R ,PULLAMMANAPPALLIL P C. Protein degradation during anaerobic wastewater treatment[J]. Biodegradation ,2001 ,12 :247-257.

[7] TOMMASSO G ,RIBEIRO R ,VARESCHE M B A ,et al. Influence of multiple substrates on anaerobic protein degradation in a packed-bed bioreactor[J]. Water Sci Technol ,2003 ,48 :23-31.

[8] GALLERT C ,BAUER S ,WINTER J. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population [J]. Appl Microbiol Biotechnol ,1998 ,50 :495-501.

[9] 刘敏,任南琪,李鹏,等.牛奶废水厌氧水解酸化试验研究[J].哈尔滨工业大学学报,2004 ,36(3) 331-333.

[10] KOMATSU T ,HANAKI K ,MATSUO T. Prevention of lipid inhibition in anaerobic processes by introducing a twophase system[J]. Water Sci Technol ,1991 ,23 :1189-1200.

[11] ALVES M M ,Alvares Pereira R M ,Mota Vieira J A ,et al. Effect of lipids on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors treating a synthetic dairy waste[C]//Proceedings of the international symposium of environ-mental technology , 1997 :521-524.

(收稿日期 2006-09-18 编辑:傅伟群)

+++++

(上接第 64 页)

致谢:感谢指导教师顾平和师兄李晓波对本文实验研究给予的指导和帮助。

参考文献:

[1] NIGAMANANDA D ,PRAGYAN P ,RITA D. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite[J]. Journal of Colloid and Interface Science ,2005 ,293(1):1-10.

[2] 张强国,谢果.氟危害及重庆氟污染的对策[J].重庆科技学院学报:自然科学版,2005 ,3(4):17-27.

[3] GB 5749—85,中华人民共和国生活饮用水卫生标准[S].

[4] 水利部,国家发展与改革委员会,卫生部.全国农村饮水安全工程“十一五”规划[R].2006.

[5] MJENGERA H ,MKONGO G. Appropriate defluoridation technology for use in flouritic areas in Tanzania[J]. Physics and Chemistry of the Earth ,2003 ,28 :1097-1104.

[6] 王涌.饮用水骨炭除氟机理的研究[J].广州大学学报:自然科学版,2003 ,2(5):423-426.

[7] 王云波,谭万春,王晓昌.沸石、骨炭、活性氧化铝除氟效果研究[J].西安建筑科技大学学报,2002 ,34(2):325-328.

(收稿日期 2006-12-20 编辑:傅伟群)