

## 摘 要

上流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器已广泛运用于废水处理领域, 培养沉降性能良好的颗粒污泥是 UASB 反应器成功运行的关键。由于 UASB 反应器启动周期往往需要 6~8 个月时间, 因此, 有必要向反应器内投加一些物质作为惰性载体, 以增强厌氧污泥的颗粒化和缩短反应器的启动时间。

本研究采用牡蛎壳粉末作为载体, 研究有载体投加的 UASB 反应器处理人工合成废水的启动过程特性。采用 2 组反应器进行对照实验, 其中 A 反应器添加牡蛎壳粉末, B 反应器未添加作为对照。两组反应器在  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 水力停留时间 5~20 h 的条件下运行 94 d, 来研究牡蛎壳作为载体物质对厌氧污泥颗粒化的影响。

研究结果表明 A 反应器的运行情况明显优于 B 反应器。结果如下: 添加牡蛎壳粉末作为载体运行时: (1)可促进细菌的聚合和生成亚核, 这是厌氧污泥颗粒化的必经步骤; (2)使污泥床生长迅速; (3)在最终的运行条件下, 增加碱度约 140 mg/L, 提高 COD 去除率约 15%左右, (4)可有效的增加厌氧污泥的产甲烷活性, 与 B 反应器内污泥相比, 提高约 20%左右; (5)可缩短 10%左右的反应器启动时间。

利用同样 UASB 反应器组研究以牡蛎壳粉末为惰性载体的颗粒污泥降解人工合成废水的基质降解动力学, 并模拟推算出如下的动力学方程:

$$v_A = \frac{0.358 \times S}{1.395 + S}, \quad v_B = \frac{0.290 \times S}{1.119 + S}。由于 A 反应器的  $v_{\max}$  和  $K_S$  均高于 B 反应器。$$

所以, 方程同样表明牡蛎壳粉末的投加, 为甲烷菌提供了生长所需的环境和营养, 促使甲烷菌生长速度增加。

关键词: UASB; 厌氧颗粒污泥; 牡蛎壳粉末

## Abstract

The upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor has been widely applied in the treatment of wastewater. In general, the formation of well settleable granular sludge is the key point to successfully achieve the start-up operation for UASB process. But usually it had to require 6~8 months for the start up of the reactor. Therefore, it is crucial to induce some materials as inert particles to enhance the anaerobic granulation and shorten the period of the start-up.

In present study, oyster shell powder was used to enhance the start-up of a UASB reactor treating synthetic sewage. Two reactors series of A (oyster shell powder addition) and B (without oyster shell) were operated simultaneously for 94 days to investigate the effectiveness of inert particles addition on the anaerobic granulation of sludge. Two reactors were operated under the temperature of  $(30 \pm 2)$  °C and a hydraulic retention time (HRT) of 5~20 h throughout the entire experimental period.

The results were as follows: The addition of oyster shell powder was able to (1) allow the aggregation of bacteria and growth of nuclei, which were precursors of anaerobic granulation, (2) favoured fast growth of the sludge bed, (3) increase the alkalinity about 140 mg/L and increase the COD removal efficiency by 15% in the finally operation condition, (4) increase methanogenic activity by a factor of 1.2, (5) shorten the biological start-up period by 10%.

The kinetic assessment of UASB by oyster shell powder was performed for the decomposing synthetic sewage. The kinetics equations based on M-M eq. and CSTR were evaluated as follow:  $v_A = \frac{0.358 \times S}{1.395 + S}$ ,  $v_B = \frac{0.290 \times S}{1.119 + S}$ . The kinetics constants of  $v_{max}$  and  $K_S$  for A was larger than that for B. It was concluded that the oyster shell powder could provide a favourable environment to the Methanogens and enhance the growth of Methanogens effectively.

**Keyword:** UASB, anaerobic granular sludge, oyster shell powder.

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）： 叶均磊

2007年6月

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在            年解密后适用本授权书。

2、不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：叶均磊            日期：2007年6月8日

导师签名：熊小京            日期：2007年6月8日

## 第一章 前言

随着我国经济的快速发展、城市化进程的显著加快以及人民生活水平的逐步提高,城市污水和工业污水的排放量逐年增加,水污染状况日趋严重,已成为经济可持续发展的严重障碍,某些水域的污染已经威胁人民的身体健康和工农业的正常生产。治理污染,改善水环境已经成为人们的迫切需求。

废水中的有机物是造成水污染的最重要的污染物,也是水域变质、发黑发臭的罪魁祸首。因此在保护环境、控制污染的工作中,废水有机物的处理是非常重要的。一般情况下,生物处理方法是去除废水中有机物最经济有效的办法,根据代谢过程中对氧的需求情况,废水处理工艺可分为好氧生物处理和厌氧生物处理。近十几年来,我国新建了一批不同规模、不同工艺的污水处理厂和污水处理设施,绝大多数采用好氧生物处理工艺,而高昂的运行费用使许多处理设施处于缺乏运行费用的尴尬局面。

### 1.1 废水的厌氧生物处理

废水厌氧生物处理是指在无分子氧条件下通过厌氧微生物(包括兼性微生物)的作用,将废水中的各种复杂有机物分解转化成甲烷和二氧化碳等物质的过程。废水厌氧生物处理是一种低成本的废水处理技术,又是将废水处理和能源回收利用相结合的一种技术<sup>[1]</sup>(如图1.1),其产物可以被积极利用而产生经济价值。上世纪70年代以来,世界能源短缺的问题日益突出,从节约和利用能源的角度考虑,厌氧生物处理技术越来越受到人们的重视。

### 1.2 厌氧生物处理与好氧生物处理比较

废水生物处理有两种,即好氧生物处理和厌氧生物处理。好氧生物处理利用好氧微生物进行处理,需要不断向废水中补充空气或氧气,以提供好氧微生物的生长和代谢。厌氧生物处理利用厌氧微生物进行处理,在无需提供氧气的情况下把有机物分解转化为无机物和合成少量的细胞物质。厌氧生物处理与好氧生物处理过程的根本区别,在于不以分子态氧作为受氢体,而以化合态氧、碳、硫、氮

等为受氢体。

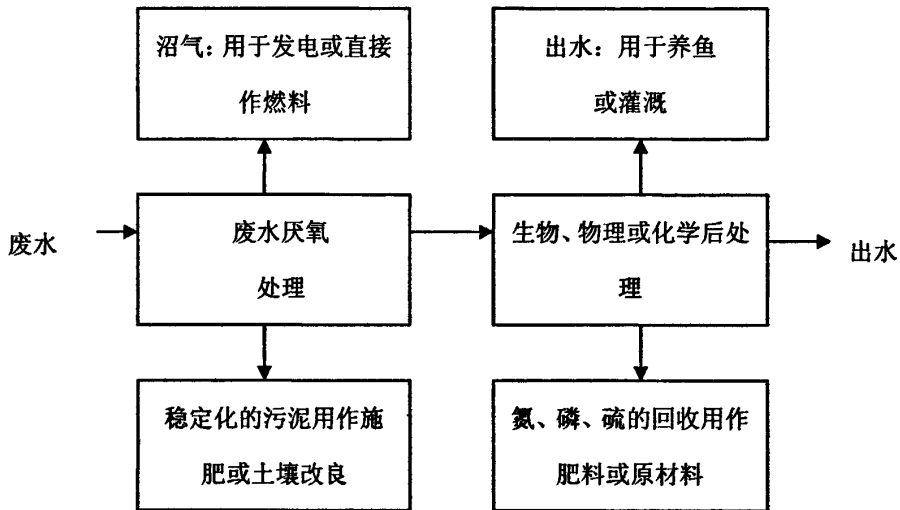


图1.1 以厌氧处理及其后处理技术为基础的综合利用体系

Fig.1-1 Comprehensive utilizing of anaerobic treatment

与好氧生物处理比较厌氧生物处理具有其明显的优点<sup>[2]</sup>：

1. 厌氧废水处理设备负荷高，好氧废水处理的有机容积负荷一般为 $2\sim 4\text{ kgBOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，而厌氧废水处理为 $2\sim 10\text{ kgBOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，因此其反应器体积小，占地少。

2. 厌氧废水处理产生的剩余污泥量比好氧废水处理少，且剩余污泥浓缩性、脱水性能好，因此剩余污泥处理较为简单，运行费用低。

3. 厌氧废水处理的营养物的需求量仅为好氧废水处理的 $5\sim 20\%$ ，因此厌氧处理可以不添加或少添加营养物。

4. 厌氧废水处理无曝气的能量消耗，每去除 $1\text{ kg COD}$ 产生的甲烷能量为 $1.266\times 10^5\text{ KJ}$ ，而好氧废水处理每去除 $1\text{ kgCOD}$ 耗电 $0.5\sim 1\text{ KWh}$ ，因此厌氧废水处理工艺是非常经济的技术，尤其对中等浓度以上废水。

5. 厌氧生物活性可保持数月而无严重衰退，为厌氧反应器的间歇性和季节性运行提供了有利条件。与好氧反应器相比，在停止运行一段时间后，能较迅速的启动。

6. 厌氧处理过程有一定的杀菌作用，可以杀死废水和污泥中的寄生虫卵、病毒等。

但是厌氧生物处理技术的发展尚不充分，其经验与知识的积累有一定的局限性，因此厌氧生物处理也存在一定的缺点。

1. 厌氧微生物增殖较慢，因而厌氧设备启动过程比较缓慢，一般需要8~12周。

2. 出水往往达不到排放标准，需要进一步处理，故一般在厌氧生物处理后串联好氧生物处理。

3. 厌氧微生物对有毒物质较为敏感。因此，对于有毒废水性质了解的不足或操作不当可导致反应器运行条件的恶化。

### 1.3 厌氧生物处理的基本原理

厌氧生物处理是一个复杂的生物化学过程，依靠三大主要类群的细菌，即水解产酸细菌、产氢产乙酸细菌和产甲烷细菌联合作用完成。有机物的厌氧消化过程可用Bryant提出的三阶段理论<sup>[3]</sup>来说明(如图1-2所示)。第一阶段：水解、发酵阶段，复杂的有机物被微生物的胞外酶分解为小分子化合物后，进入发酵细菌(即酸化菌)的细胞内，并在其中转化为更加简单的化合物，同时，细菌利用部分物质合成新的细胞物质；第二阶段：产氢产乙酸阶段，由一类专门的细菌(产氢产乙酸菌)将丙酸、丁酸等挥发性脂肪酸和乙醇转化为乙酸、 $H_2$ 和 $CO_2$ ；第三阶段：产甲烷阶段，由产甲烷菌利用乙酸、 $H_2$ 和 $CO_2$ 产生甲烷。以上三阶段中还可能存在含硫化合物被硫酸盐还原菌还原的过程。

厌氧处理属于一种串联代谢过程，其中最慢步骤的特点在于限制步骤之前基质的积累。如果这种基质是以非酸性有机物形式存在，如乙醇，则对整个微生物群体无不良影响。微生物群体中生长最缓慢的组分常是丙酸或乙酸利用菌，所以丙酸和乙酸容易累积。累积会抵消系统中的碳酸氢盐碱度，从而使系统的pH值降低，对整个微生物群体造成不利的影响。

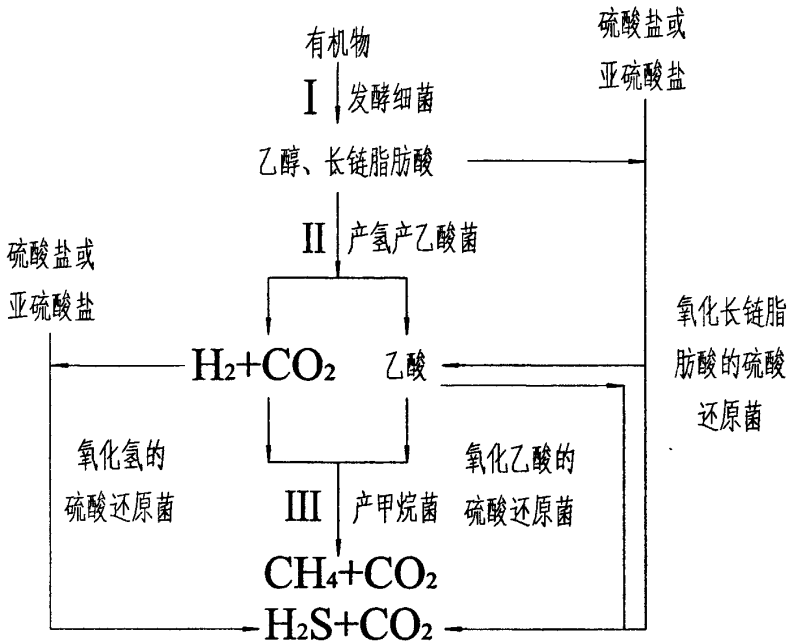


图1.2 厌氧生物处理的三阶段示意图

Fig.1-2 Three Stages of anaerobic biotreatment

## 1.4 UASB 反应器特性

上流式厌氧污泥床反应器 (Upflow Anaerobic Sludge Bed), 简称 UASB 反应器, 是由荷兰农业大学环境系的 GLettinga 等人在 20 世纪 70 年代初研制开发的<sup>[4]</sup>, 目前作为一种高效的厌氧处理装置已得到广泛的研究和一定的应用推广。

污泥床反应器内没有载体, 是一种悬浮生长型的消化器, 其构造如图 1.3 所示。由反应区、沉淀区、气室三部分组成。在反应器的底部是浓度较高的污泥层, 也称为污泥床, 在污泥床上部是浓度较低的悬浮污泥层, 通常把污泥层和悬浮层统称为反应区。在反应区上部设有气、液、固三相分离器。废水从污泥床底部进入, 与污泥床中的污泥进行混合接触, 微生物分解废水中的有机物产生沼气, 微小沼气泡在上升过程中, 不断合并逐渐形成较大的气泡。由于气泡上升产生的较强烈的搅动, 在污泥床上部形成悬浮污泥层。气、水、泥的混合液上升至三相分离器内, 沼气气泡碰到分离器下部的反射板时, 折向气室而被有效的分离排出; 污泥和水则经孔道进入三相分离器的沉淀区, 在重力的作用下, 水和泥分离, 上



清液从沉淀区上部排出，沉淀区下部的污泥沿着斜壁返回到反应区内。在一定的水利负荷下，绝大部分污泥颗粒能保留在反应区内，使反应区内具有足够的污泥量<sup>[5]</sup>。

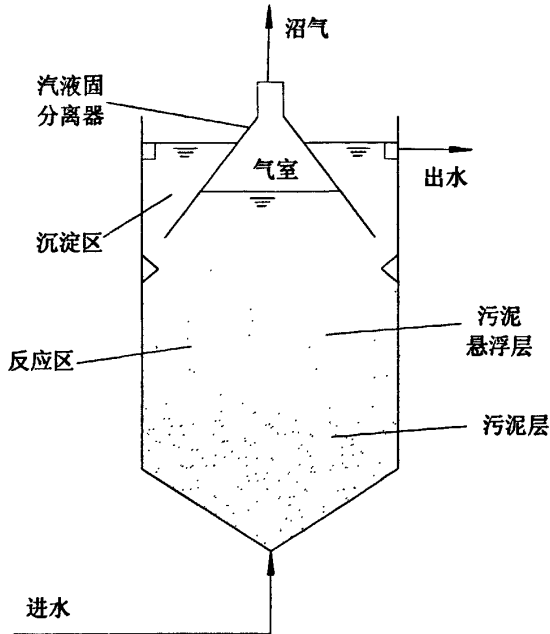


图 1.3 UASB 反应器示意图

Fig.1-3 Scheme of UASB reactor

UASB 反应器运行有三个重要前提<sup>[6]</sup>，即：

1. 反应器内形成沉降性能良好的颗粒污泥或絮状污泥；
2. 由产气和进水的均匀分布所形成的良好的自然搅拌作用；
3. 设计合理的三相分离器，使沉淀性能良好的污泥能保留在反应器内。

## 1.5 UASB 反应器设计

为实现以上的功能和处理效果，UASB 反应器设计的主要内容有以下几项<sup>[1,3]</sup>：首先根据处理废水的性质选定适宜的池形和确定有效容积及主要部位的尺寸，如高、直径、长宽比等；其次，根据废水流量设计合理的进水配水系统；最后，也是 UASB 反应器设计最关键的部分，即三相分离器的设计。此外，还要

考虑排泥系统和刮渣系统。因此，这里主要介绍以下三个部分的设计。

### 1.5.1 UASB 反应器主体设计

第一个试验规模的 UASB 反应器(200 m<sup>3</sup>) 和在圣保罗 CETESB 处理生活污水的中试厂(120 m<sup>3</sup>) 的 UASB 反应器具有特殊的形状,即上部(沉淀区)的截面积大于下部(反应区)的截面积(见图 1-4 a)。较大表面积的沉淀区的水力负荷较低,有利于保持反应器内的污泥,对于低浓度污水尤为重要。但是对于高浓度污水,有机负荷比水力负荷更重要,因此沉淀区截面没有必要设计为较大的表面积(见图 1-4 b)。建筑直壁的反应器比斜壁的具有较大(或较小)沉淀池的反应器在结构上更加有利<sup>[7]</sup>。目前一般认为上下截面相等的第 3 种形式总体效果最好<sup>[8]</sup>,所以在建的或已投入运转的大部分生产规模的 UASB 反应器,在反应器的反应和沉淀部分是等面积的(见图 1-4 c)。

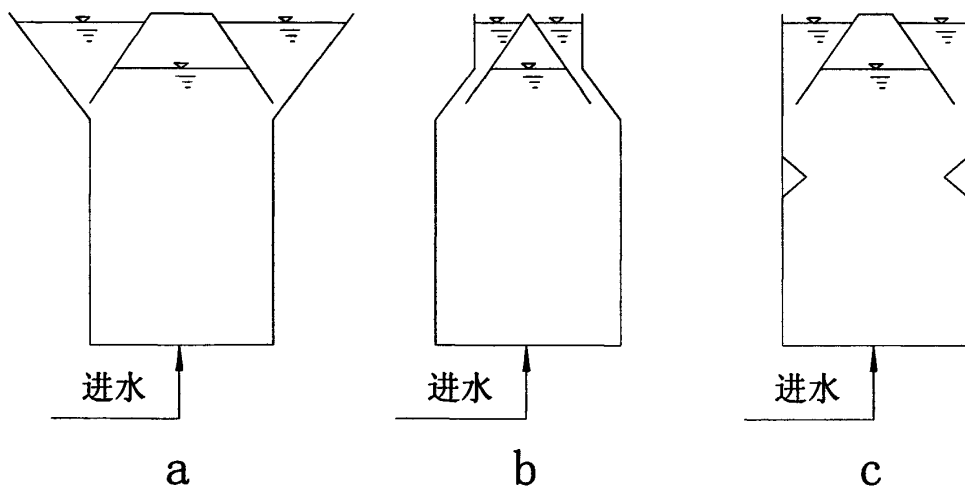


图 1-4 UASB 反应器的几何性状和沉淀区的关系

Fig.1-4 The relationship between geometry of UASB reactor and sedimentation area

### 1.5.2 UASB 反应器进水配水系统设计

UASB 反应器的进水配水系统是厌氧反应器设计很关键的部分,它对于形成厌氧污泥和进液间充分的接触,最大限度的利用反应器内的污泥是十分重要的。合适的进水配水系统能够防止进液通过污泥床时形成沟流和死角<sup>[1]</sup>。进水系统兼

有配水和水力搅拌的功能，为了这两个功能的实现，需要满足如下原则：

1. 确保单位面积的进水量基本相同，以防止短路等现象发生；
2. 尽可能满足水力搅拌需要，保证进水有机物与污泥迅速混合；
3. 容易观察到进水管的堵塞；
4. 当堵塞被发现后，很容易被清除。

在生产装置中采用的进水方式大致可分为间歇式（脉冲式）、连续流、连续与间歇相结合等方式；配水管的形式有一管多孔、一管一孔和分枝状等多种形式<sup>[9]</sup>。对各种类型进水配水方式，我国有很多设计和运行经验；不同型式的配水装置之间，很难明确比较孰优孰劣。事实上，各种类型的配水器都有成功的经验和业绩。

### 1.5.3 UASB 反应器三相分离器设计

为了在反应器中保留尽可能多的污泥，设置三相分离器是十分必要的。所谓“三相”即指气、液、固三相，在国外文献上更多称为气—固分离器（Gas-Solids Separator，或简称 GSS），它对 UASB 反应器的功能和处理效率等有重要影响。三相分离器的主要目标<sup>[3]</sup>：

1. 从反应器中分离和排放出产生的沼气；
2. 尽可能的防止具有生物活性的厌氧污泥流失；
3. 使污泥通过斜板返回反应器的反应区中；
4. 当污泥向上膨胀时，防止过量污泥进入沉淀区；
5. 提高出水净化效果；
6. 防止上浮的厌氧颗粒污泥洗出。

三相分离器的型式有多种多样，其主要功能是气液分离、固液分离和污泥回流；其主要组成部分为气封、沉淀区和回流缝。图 1-5 为三相分离器的三种基本构造形式<sup>[10,11]</sup>。

图中 1 式和 2 式的特点是结构简单，加工方便。但由于沉降区进液口和污泥回流口重合，回流缝中同时存在上升和下降两种流体，容易引起相互干扰泥水分离的效果不佳，影响污泥正常回流，造成厌氧污泥流失。图中 3 式（属于德国专利）的结构较复杂，但污泥回流和水流上升分别走不同的渠道，因而干扰程度较

小，污泥回流通畅，泥水分离效果较好，气液分离效果也较好。

气液固三相分离器是 UASB 最重要的组成部分，也是其特色所在。它的作用可以概括为以下两个方面：首先，分离并收集厌氧消化所产生的气体；其次，反应器顶部的悬浮污泥在这里发生沉淀，返回反应区。

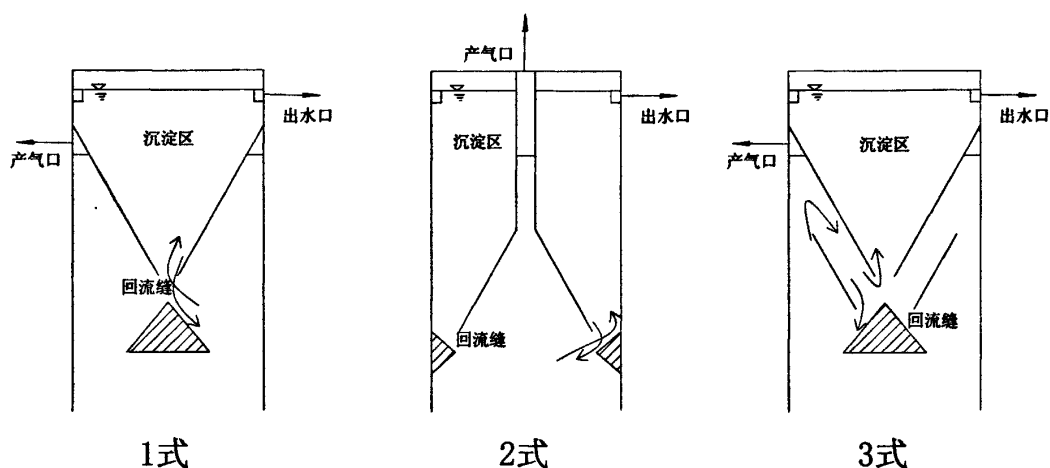


图 1-5 三相分离器基本构造示意图

Fig.1-5 Scheme of UASB Gas-Solids Separator's conformation

三相分离器的设计要点包括以下几个方面<sup>[1,2]</sup>:

1、器壁与水平面的夹角应在  $45^{\circ}$  ~  $60^{\circ}$  之间，且应光滑，以利于污泥返回反应区。

2、沉降区开口最狭处的总面积应当等于反应器水平截面积的 15%~20%。

3、当反应器高度为 5~7 m 时，气体分离器的高应在 1.5~2 m 之间。

4、为了防止上升的气泡进入沉淀区，设在气体分离器下部的折射板与之重叠部分应在 10~20 cm 之间。

5、气体出口管的直径应足够大，以保证气体能顺利逸出，在可能出现泡沫的情况下更应如此。

6、集气室汽液两相界面应维持相对稳定以促使气泡释放并克服浮渣层的形

成。

7、若待处理污水起泡问题比较严重，则应在气体收集罩顶部设置除泡沫喷嘴。

三相分离器的设计可分为3个内容<sup>[5]</sup>：沉淀区设计、回流缝设计和气液分离设计。

沉淀区的设计方法主要考虑两个因素：沉淀面积和水深。沉淀区的面积根据废水量和沉淀区的表面负荷确定。由于在沉淀区的厌氧污泥与水中残余的有机物尚能产生生化反应，故有少量的沼气产生，对固液分离有一定的干扰。这种情况在处理高浓度有机废水时可能更为明显，所以建议表面负荷一般应小于 $1.0 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ，并使污水在沉淀区的停留时间为 $1.5\sim 2.0 \text{ h}$ 。

回流缝的设计主要考虑使回流缝和沉淀区的水流稳定，确保良好的固液分离效果和污泥的顺利回流。控制因素是进入下斜板之间回流缝中污水上升的流速 $v_1$ 和在上下两斜板之间回流缝中污水的流速 $v_2$ ，一般建议两者均小于 $2.0 \text{ m/h}$ ，并且 $v_2 < v_1$ 。

气液分离设计主要考虑上两块斜板与下三角形挡板的重叠，以达到气液分离目的，通常重叠的水平面积越大，气体分离效果越好，可去除气泡的直径越小，对沉淀区固液分离效果的影响也越小。所以，重叠面积的大小是决定气液分离效果好坏的关键。

## 1.6 厌氧颗粒污泥的概念与形成

### 1.6.1 厌氧颗粒污泥的概念

在UASB反应器内，厌氧污泥可能以絮状的聚集体（絮状污泥）存在，也可能以直径约 $0.5\sim 6.0 \text{ mm}$ 的球形或椭球形的聚集体（即厌氧颗粒污泥）存在。颗粒污泥是微生物凝聚的结果，是一种特殊的生物膜。

分散的单个菌体在溶液中由于体积微小<sup>[12]</sup>、比重与水接近并带负电荷<sup>[13]</sup>等特性很难沉降，易被冲洗出水处理装置。而一些微生物，如细菌、酵母、霉菌和其他真菌等发生的凝聚作用，使单个菌体互相吸附，形成厌氧颗粒污泥。

Alphenaar<sup>[14]</sup>将厌氧颗粒污泥定义为具有自我平衡的微生态系统的，其特性

特别适宜于上流式废水处理系统的微生物聚集体。这一聚集体从形态上是相对较大的,与絮状污泥可能短时间形成的聚集体不同,厌氧颗粒污泥物理性状是相对稳定的。

### 1.6.2 厌氧颗粒污泥的形成过程

厌氧颗粒污泥的形成过程是单一分散厌氧微生物聚集生长成颗粒污泥的过程,是一个复杂而且持续时间较长的过程,影响因素很多。关于厌氧颗粒污泥的形成机理目前还处于研究阶段,许多学者根据厌氧颗粒污泥形成过程中出现的现象提出了一些假说。

Y. G. Yen 等<sup>[15]</sup>认为污泥颗粒化过程可分成三个阶段:即积累阶段、颗粒化阶段和成熟阶段。大量初始颗粒污泥在反应器的底部形成并开始逐渐增长这种状态为颗粒初始化。从反应器刚开始启动到颗粒初始化这段时间称为积累阶段。在此阶段中,颗粒化过程进行的很慢。相应地,当用粒径表示的颗粒比生长速率急剧下降时,颗粒成熟,这种状态称为颗粒成熟化。颗粒化阶段对应于颗粒初始和颗粒成熟之间的那段时间。在成熟阶段,尽管颗粒的平均大小仍然变化,但是成熟颗粒污泥较稳定,达到动力学平衡。

另外, Schmidt 等<sup>[16]</sup>则认为颗粒污泥的形成过程分为四步,即: 1、细菌向惰性物质或其它菌体表面移动; 2、通过理化作用可逆地吸附在一起或惰性物质上; 3、通过微生物附属物(如 ECP)的作用将细菌不可逆地粘附一起或惰性物质上; 4、细菌的倍增和颗粒污泥的增大。

Yu L iu 等<sup>[17]</sup>在总结了前人的最新研究成果的基础上,提出了一个较全面、通用的理论。他们认为颗粒化过程可分为 4 个阶段(步骤):首先是单个细胞转移到其他细胞或非菌落的惰性物质的表面,其次是在物理化学的作用力下细胞间或细胞与惰性物质间形成稳定的吸附,然后微生物群落在自身的作用下细胞聚合体逐渐成熟,最后在水力剪切力等的作用下形成稳定的立体结构的颗粒污泥。

### 1.6.3 厌氧颗粒污泥的特征

厌氧颗粒污泥具有相对规则的外观,一般为球形、椭球形、杆形,以球形为主,成熟的厌氧颗粒污泥表面边界清晰,直径变化范围为 0.14~5 mm,最大直

径可达 7 mm。颗粒颜色通常是黑色或灰色，但据报道也发现过白色的厌氧颗粒污泥。湿密度约在  $1.030 \sim 1.080 \text{ g/cm}^3$  之间。密度与颗粒直径之间的关系尚未能完全确定，一般认为污泥的密度随直径的增大而降低。厌氧颗粒污泥有两个重要特性：良好的沉降性能和较高的比产甲烷活性。厌氧颗粒污泥的沉降速度一般为  $18 \sim 50 \text{ m/h}^{[18]}$ 。

厌氧颗粒污泥主要由厌氧菌组成，但同时也存在一些好氧菌和兼性厌氧菌。根据一些研究者的观察<sup>[19]</sup>，厌氧颗粒污泥中类似产甲烷丝菌属的细菌占有相当大的比例。此外，各种各样不同的细菌以微小菌落的形式随机的分布在颗粒污泥中，这些微小菌落主要由产甲烷丝菌和以产甲烷短杆菌为主的互生菌组成。

#### 1.6.4 厌氧颗粒污泥的结构

颗粒污泥的结构是指各种细菌在颗粒污泥中的分布状况。一些学者认为不同的互营细菌是随机地在颗粒污泥中生长，并不存在明显的结构层次性<sup>[20,21]</sup>。另一些学者则证实细菌在颗粒污泥中的分布有较清晰的层次性<sup>[22,23]</sup>，并提出了一些结构模型。

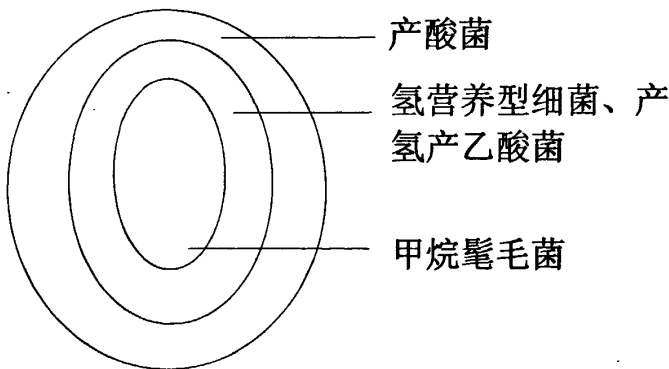


图 1.6 颗粒污泥结构示意图

Fig.1-6 Configuration of anaerobic granular sludge

Macleod 等<sup>[24]</sup>提出一个较为典型的颗粒污泥结构模型：甲烷髦毛菌构成颗粒污泥的内核，在颗粒化过程中提供了很好的网络结构。甲烷髦毛菌所需的乙酸是由产氢产乙酸菌等产乙酸菌提供，丙酸丁酸分解物中的高浓度  $\text{H}_2$  促进了氢营养型细菌的生长，产氢产乙酸菌和氢营养型细菌构成颗粒污泥的第二层。颗粒污泥

的最外层由产酸菌和氢营养型细菌构成，如图 1.6 所示。

## 1.7 厌氧颗粒污泥形成的影响因素

厌氧污泥颗粒化是一个较为复杂的过程，其形成机理目前还不十分清楚。不过，这一过程是受到多种因素影响的，归结起来，大致可分为：废水特征和启动、操作条件等几个方面。现分述如下：

### 1.7.1 废水特征

#### 1.7.1.1 进水 COD 浓度

经过人们大量的研究认为，在初次启动 UASB 反应器时，进水 COD 浓度宜在 5000 mg/L 左右<sup>[25]</sup>。若 COD 浓度较高，可采用出水回流进行稀释的方法。随着颗粒污泥的逐渐形成，逐步提高负荷，最终实现原水进液。但由于启动阶段的出水有时仍然含有相当溶度的未降解的 COD，以这种出水不能有效的稀释进水反而会引引起过负荷。

高的进液浓度有利于底物向构成颗粒污泥的细菌细胞内传递，因而有利于颗粒污泥的形成和生长。但浓度不能过高，过高时细菌生长过快，形成的污泥结构松散、沉降性能差；过低会延长培养时间，甚至难以形成颗粒污泥。

#### 1.7.1.2 营养比

厌氧微生物的生长繁殖需要按一定的比例摄取碳、氮、磷以及其他微量元素，工程上主要控制进水的碳、氮、磷比例。不同的微生物、在不同的环境条件下所需的碳、氮、磷比例不完全一致。一般认为 UASB 反应器的碳、氮、磷比例控制为 200~300:5:1。当废水中缺少氮、磷时，一般需要投加尿素、磷酸盐等来补充 N、P 两种元素<sup>[1,5]</sup>。废水中营养不足时，一般难以形成厌氧颗粒污泥。

在碳、氮、磷比例中，碳氮比例对厌氧消化的影响更为重要<sup>[26]</sup>。在 UASB 反应器运行时，提供合理的氮源不仅能满足合成菌体所需，还有利于提高反应器的缓冲能力。若氮源不足，则不仅厌氧菌增殖缓慢，而且消化液的缓冲能力降低。相反，若氮源过剩，氮不能充分利用，将导致系统中的氨的过分积累，使 pH 值



上升到 8 以上, 而抑制产甲烷的生长, 使消化效率降低。

磷酸盐也可使颗粒污泥提前出现<sup>[27]</sup>。缺乏磷时, 产甲烷过程虽仍进行得非常好, 但是细胞增长减慢, 不利于污泥颗粒化。在反应器的启动阶段中, 使用相对高浓度的氮和磷刺激细菌繁殖, 可加快污泥颗粒化, 但是氮、磷浓度过高会影响颗粒污泥的活性。

### 1.7.1.3 微量元素

除此以外, 微量元素对微生物良好生长也有重要的作用。以甲烷菌为例来说, Speece 等<sup>[27,28]</sup>认为甲烷菌需要下列营养: N、S、P、Fe、Co、Ni、Mo、Se。缺少上述某一种营养, 产甲烷过程仍会进行, 但速率会降低。而在某些废水中不含有或含有的浓度非常低。在此情况下, 需要向废水中补充这些微量元素。

$Mg^{2+}$  是厌氧颗粒污泥灰分中重要组成成分, 在厌氧污泥的灰分中含镁约为 3-4%<sup>[29,30]</sup>。在 UASB 中,  $Mg^{2+}$  参与甲烷菌的能量代谢过程, 可以促进其生化反应的进程, 从而加速甲烷的产生。Blaylock 等<sup>[3]</sup>研究厌氧污泥中的巴氏甲烷八叠球菌的甲基转移过程发现,  $Mg^{2+}$  参与了催化以甲醇为甲基供体和以维生素  $B_{12}$  为甲基受体合成甲基维生素  $B_{12}$  的过程, 而后者是合成甲烷的重要前体物之一。

$Ca^{2+}$  是影响颗粒化的一个重要因子<sup>[31,32,33]</sup>,  $Ca^{2+}$  能增加颗粒污泥的比重、改善污泥的沉降性能、提高颗粒污泥的稳定性。适当浓度的  $Ca^{2+}$  可以提高 UASB 反应器的 COD 去除率、促进 UASB 中污泥的颗粒化、改善颗粒污泥的稳定性、可以提前颗粒污泥的出现。但  $Ca^{2+}$  浓度过高时, 颗粒污泥的活性会降低。

$Fe^{2+}$  主要以  $FeS$  的形式存在于厌氧颗粒污泥中。 $Fe^{2+}$  是催化许多厌氧反应必要酶的重要组成成分。厌氧颗粒污泥的黑色主要就是由于  $FeS$  之类硫化物沉淀存在的缘故。据称  $FeS$  所具有的较高表面张力和细菌的亲脂性可起到稳定细菌团粒的作用。 $FeS$  可能有助于稳定厌氧颗粒污泥中的菌团, 从而对颗粒污泥结构的稳定性具有一定作用。 $Fe^{2+}$  能够加速 UASB 反应器中污泥的颗粒化。但高浓度  $Fe^{2+}$  对污泥颗粒活性存在一定的毒性<sup>[34]</sup>。

$Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  对 UASB 反应器中颗粒污泥的形成起着重要作用<sup>[35,36]</sup>。 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  对厌氧微生物生长有促进作用, 添加适量的这些离子可大大缩短 UASB 反应器中厌氧污泥颗粒化的时间。微量  $Fe^{2+}$ 、

$Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 和 $Ni^{2+}$ 能有效缩短厌氧消化时间，提高基质降解速率和产气速率。

#### 1.7.1.4 氧化还原电位

无氧环境是严格厌氧的产甲烷菌繁殖的基本条件之一。产甲烷菌由于不具有过氧化氢酶，对氧和氧化物非常敏感。对 UASB 反应器介质中的氧浓度可根据浓度与电位的关系判断，即氧化还原电位。研究表明<sup>[5]</sup>，产甲烷菌初始繁殖的环境条件是氧化还原电位不能高于 -330 mv，按 Nernst 方程计算，相当于  $2.36 \times 10^{56}$  L 水中有 1 mol 氧。

氧是影响 UASB 反应器中氧化还原电位的重要因素，但不是唯一因素。挥发性有机酸的增减、pH 的升降以及氨离子浓度的高低等因素均影响系统的氧化还原电位。

#### 1.7.1.5 悬浮物

废水中悬浮物的含量如果过高，则可能不适宜于 UASB 的处理。但如果废水中悬浮物能够生物降解，或者不在反应器内滞留，则对运行的影响较小。当悬浮物浓度超过 3000 mg/L 时<sup>[37]</sup>，会造成污泥产甲烷活性的降低，阻碍有机物的降解，引起污泥流失，降低污泥颗粒化的速度，甚至根本不能形成颗粒污泥。

由于当反应器内形成厌氧颗粒污泥后，悬浮物不易停留在反应器内，UASB 反应器较其他高速厌氧反应器有令人满意的悬浮物去除效果，这也是 UASB 反应器较其他反应器优越的特征之一。对于高浓度的悬浮物，可在反应器前增加预处理装置，如沉淀池等，通过絮凝、混凝等方式予以去除。

#### 1.7.1.6 毒性物质

对废水特征进行分析时，还必须充分考虑废水中是否存在毒性物质或在降解过程中可能转化为毒性化合物的物质。这些物质的存在对敏感的甲烷菌可能有不利影响，抑制微生物的活性，阻碍污泥颗粒化。

一般说来，毒性物质分为无机毒性物质（如氨、无机硫化物、盐及重金属等）、有机毒性物质以及生物异型化合物。这些物质根据存在浓度、存在形态及环境因

素如 pH 值的不同而显示不同的毒性作用。例如,接种污泥中高的硫酸盐会造成低的产甲烷量<sup>[38]</sup>。重金属被认为是使 UASB 反应器失效的最普通及最主要的因素,它通过与微生物酶中的羟基、氨基、羧基等相结合,而使酶失活,或通过金属氢氧化物凝聚作用使酶沉淀<sup>[5]</sup>。有毒物质的最高容许浓度与 UASB 反应器的运行、污泥驯化程度、废水特性、操作控制条件等因素有关。可采用对废水稀释或对污泥进行驯化来消除毒性,保证反应器的启动成功。

## 1.7.2 操作条件

### 1.7.2.1 接种物及接种量

迄今为止,当没有现成的厌氧颗粒污泥时,应用最多的接种物是污水处理厂污泥消化池的消化污泥。稠的消化污泥对厌氧颗粒污泥的形成有利,可加快初次启动的速度。随着 UASB 反应器的推广,初次启动反应器可直接取启动成功的反应器的颗粒污泥作为接种污泥,但此时要求所处理的废水与环境条件尽量一致。

污泥的种类无限制,关键是污泥的活性。Weigant 等<sup>[39]</sup>的研究表明,以消化过的污泥、牛粪等为接种物均可生成颗粒污泥,只不过经过厌氧消化的接种物可以较快地形成颗粒污泥。吴唯民等<sup>[40,41]</sup>还成功地在中温下用好氧活性污泥作接种物,培养出性能良好的厌氧颗粒污泥。接种量以 5~15 gVSS/L 为宜,较大的接种量可缩短启动的时间。对不同类型的废水和接种物,适宜接种量可能有所差别<sup>[1]</sup>。

### 1.7.2.2 污泥负荷及有机容积负荷

在启动时,污泥负荷不应太高,颗粒污泥在负荷大于 0.3 kgCOD/kgVSS·d 时才开始形成<sup>[42]</sup>。水流与产气选择性地洗出细小的颗粒污泥或絮状污泥,这也是污泥颗粒化的一个关键的因素。因此,此时洗出的污泥因降解性能差而不再回流至反应器。但是要注意的是,洗出的污泥量不能太多,否则会因负荷过高而导致反应器内酸积累,系统运行不稳定。在反应器内出现颗粒污泥之后,污泥负荷应迅速提高到 0.6~0.7 kgCOD/kgVSS·d 范围内,因为在此范围内颗粒污泥的生长和成熟最快最好。培养颗粒污泥时,0.3~0.5 kgCOD/kgVSS·d 的污泥负荷有利于絮状污泥的生长和争夺营养,从而影响颗粒污泥的增长速度,因而污泥负荷不宜停留

在此范围内。G Yen 等<sup>[9]</sup>认为以反应器中污泥的比产甲烷活性作为提高反应器的污泥负荷的依据可以加速厌氧反应器的启动。实验研究表明：根据污泥比产甲烷活性平均值的 60%~80%来逐步提高反应器污泥这种方法对加速反应器的启动和污泥颗粒化过程是合适的。

### 1.7.2.3 温度

废水的厌氧处理主要依靠水中微生物的生命活动来达到处理的目的，不同的微生物生长需要不同的温度范围，根据反应器内微生物的这一特性，通常将反应器划分为常温(16~30 °C) UASB 反应器、中温(33~40 °C) UASB 反应器、及高温(50~60 °C) UASB 反应器。在每个温度区间，随温度的上升，细菌生长速率逐渐上升并达到最大值，相应的温度称为细菌的最适生长温度，过此温度后，细菌生长速率迅速下降，如图 1.7 所示。

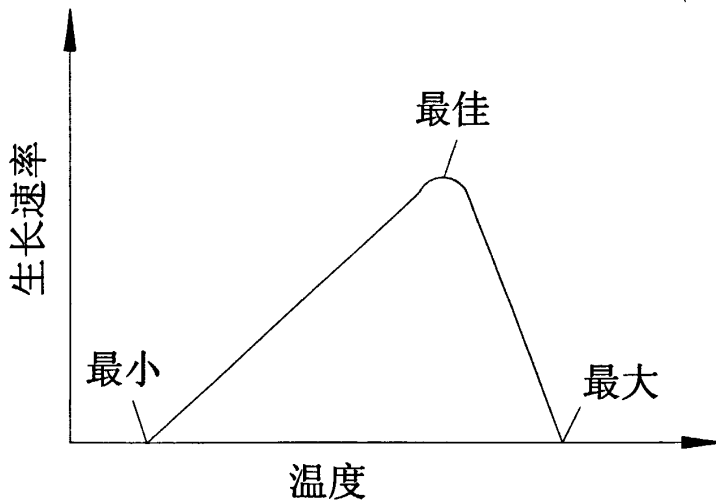


图 1.7 微生物的温度—生长速率曲线

Fig.1-7 Curve of temperature to microorganism's growth rate

常温 UASB 反应器的启动研究较少,却是今后研究方向之一。一般,其它条件相同时,温度升高,培养颗粒污泥所需时间缩短,高温较中温、中温较常温有利于培养颗粒污泥。高温 UASB 反应器较中温、低温 UASB 反应器有较高的负荷、较低的水力停留时间,这是非常有吸引力的研究方向。Wiegant 等<sup>[33]</sup>发现,

中温下污泥全部颗粒化需运行 160 d, 高温时则只需 109 d。现有反应器通常采用两个温度范围:33~37 °C 和 50~55 °C。在上述范围内, 温度的微小波动, 不会明显影响污泥颗粒化, 但如果波动幅度过大, 就对颗粒形成产生有害影响<sup>[2,3]</sup>。

#### 1.7.2.4 pH 值及碱度

pH 值是厌氧处理的又一个重要因素。厌氧过程中, 水解菌与产酸菌对 pH 有较大的适应范围, 而甲烷菌则对 pH 值比较敏感, 适宜它的生长范围是 6.5~7.8。若反应器内废水 pH 值超过这个范围, 会引起由于甲烷菌受到抑制而出现的酸积累等问题, 因而甲烷菌的这一特性也就决定了反应器内反应区所应控制的 pH 值范围。反应器内乙酸的形成是对 pH 值影响最大的一个因素。不同特性的废水进入反应器后对 pH 值的影响也不同, 例如含碳水化合物的废水会引起 pH 值的降低, 而含大量蛋白质和氨基酸的废水则会造成 pH 值上升。因而, 进液时废水可有不同的 pH 值, 关键是保证进液后 pH 值的稳定, 使废水有一定的缓冲能力, 防止酸积累对甲烷菌产生毒性影响。

一般认为对于以碳水化合物为主的废水, 保持进水碱度:COD>1:3 是必要的<sup>[43,44]</sup>, 常规是采用向废水中添加化学药品如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$  等碱性物质, 以在废水中形成碳酸氢盐缓冲系统, 保证系统 pH 值的稳定。但是在投加化学药品时, 要充分考虑到盐类的毒性作用, 投加浓度不能高于其毒性浓度。在一定的碱度范围且其他条件一致的情况下, 进水碱度高的反应器内污泥颗粒化速度快, 但碱度会影响 pH 值, pH 值过高 (> 8.2) 会对产甲烷细菌产生严重的抑制作用, 所以要将碱度控制在一定的合理范围内。颗粒污泥成熟以后, 对进水碱度要求有所降低。

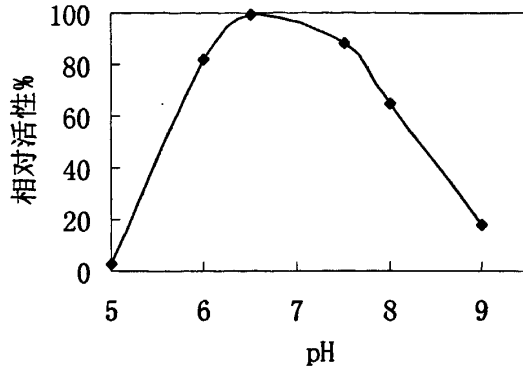
图 1.8 pH 值对产甲烷菌活性的影响<sup>[5]</sup>

Fig.1-8 Effect of pH value on methanogen activity

#### 1.7.2.5 水力负荷和气体上升速度

培养厌氧颗粒污泥需要一定的水力负荷，水力负荷大于  $0.25 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$  可以把絮状污泥与颗粒污泥完全分开<sup>[42]</sup>。水力负荷的作用是筛选沉降性能良好的污泥，淘汰结构松散、沉降性能差的絮状污泥。在颗粒化初期，淘汰絮状污泥可避免其与厌氧颗粒污泥争夺营养，从而有利于厌氧颗粒污泥的生长<sup>[45]</sup>。气体上升速度的作用与水力负荷相似，主要也是筛选不同沉降性能的污泥，淘汰沉降性能差的污泥。提高气体上升速度可以促进污泥的颗粒化、提高厌氧颗粒污泥的质量。但过高有害，会使形成的厌氧颗粒污泥分散、沉降性能降低。Wijbenga 等<sup>[1]</sup>试验表明，提高气体上升速度可促进污泥的颗粒化。他们采用 95%絮状污泥加 5%颗粒污泥作接种物来启动实验用 UASB 反应器，开始产气少，气体上升速度小，进料 116 d 时，还未出现污泥颗粒化。采用充氮提高气体上升速度，结果 31 d 后，即完成了污泥颗粒化。

#### 1.7.2.6 载体物质

许多研究表明加入惰性细微颗粒如活性炭<sup>[46]</sup>、硬硅钙纤维粒<sup>[47]</sup>，利用颗粒物的表面性质，加快细菌在其表面的富积，使之形成颗粒污泥的核心载体，有利于缩短颗粒污泥的出现时间。Kalogo 等<sup>[48]</sup>研究了向 UASB 反应器的进水中添加少

量的 *Moringa oleifera seeds* 的情况, 发现其能有效的缩短UASB的启动时间, 增强污泥产甲烷活性, 加快厌氧颗粒污泥的形成。试验表明, 启动阶段投加细微颗粒似仅起着初期污泥晶核作用, 利用颗粒表面的性质, 短期内加快那些易于形成颗粒污泥的细菌在颗粒表面上的富集。这些颗粒的作用随着启动过程慢慢消失。初期加细微颗粒的体积为反应器有效体积的2%~3%<sup>[11]</sup>。

但是投加载体物质也存在一些负面影响, 如添加材料不可生物降解, 降低了反应器的有效容积; 污泥比重增大会影响污泥膨胀性和传质效果, 其溶出成分(如重金属离子等)的负效应也是必须考虑的。

## 1.7 牡蛎壳的性质

近年来, 随着人民生活水平的提高, 海产养殖业迅速发展。素有“海洋牛奶”美称的牡蛎(oyster)作为我国重要的海产经济贝类, 产量不断增加。而占其总重近80%的牡蛎壳<sup>[49]</sup>作为固体废弃物大多被丢放在垃圾场或填海, 已成为环境一大公害。大量废弃牡蛎壳的堆放不仅占用农业用地, 而且散发恶臭, 孳生蚊蝇, 严重影响了当地的生态环境, 成为困扰我国沿海乡镇的重要环境问题。并且牡蛎壳中含有90%以上的天然碳酸钙, 是良好的天然钙源, 直接丢弃造成大量无机质的浪费。

现今, 研究者开始认识到牡蛎壳中含有的碳酸钙是一种宝贵的资源, 并将其应用于诸多领域。牡蛎壳的医疗功效已为人们所重视, 目前这方面的研究主要集中于活性离子钙的利用上<sup>[50]</sup>。由于牡蛎壳富含多种微量元素, 能增加饲料营养成分和转化, 在畜牧业中向饲料添加牡蛎壳, 可起到新陈代谢的促进作用。牡蛎壳含有95.5%的碳酸钙, 又不含或极少含有生产中的有害物质, 因此, 在建筑业中可替代石灰石烧制贝壳水泥<sup>[51]</sup>。

根据陈玉枝等<sup>[52]</sup>对近江牡蛎的牡蛎壳成分分析实验表明: 该种牡蛎壳含钙量为39.78%±0.23%, 含钙量较高。并且其中含有丰富的微量元素和多种氨基酸, 微量元素和氨基酸含量如表1.1和表1.2所示。

表1.1 牡蛎壳中微量元素含量(mg/g) [52]

Tab1.1 Trace elements content in oyster shell

元素名称	牡蛎壳含量
铜 (Cu)	23
铁 (Fe)	270
锌 (Zn)	80
锰 (Mn)	120
锶 (Sr)	62
铬 (Cr)	2.2
镍 (Ni)	24
铅 (Pb)	3.2
汞 (Hg)	3.0

表1.2 牡蛎壳中氨基酸含量( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) [52]

Table1.2 Amino acid content in oyster shell

氨基酸名称	牡蛎壳含量
甘氨酸	101.09
胱氨酸	39.97
蛋氨酸	32.12
异亮氨酸	99.93
亮氨酸	52.06
酪氨酸	28.31
苯丙氨酸	55.43
门冬氨酸	186.05
苏氨酸	49.23
丝氨酸	82.78
谷氨酸	78.65
丙氨酸	45.89
缬氨酸	56.98
赖氨酸	46.26
组氨酸	22.82
精氨酸	55.53
脯氨酸	34.72

综上所述,牡蛎壳含有大量的碳酸钙与丰富的微量元素及多种氨基酸,若作为载体添加剂具有鲜明的优点。首先,碳酸钙能溶解于废水中,为厌氧过程提供碱度,保持 UASB 处理系统的稳定;其次,微量元素和氨基酸满足厌氧细菌生长增殖的营养要求,能促进厌氧细菌的新陈代谢;最后,牡蛎壳可大部分溶解,不会降低反应器的有效容积,其溶出有害成分(如重金属离子等)含量较低,也



对反应器不具有负面效应。

## 1.8 立题依据、研究目的

由于如前所述 UASB 反应器具有鲜明的特色和优点, UASB 反应器在国内外倍受重视, 成为发展较快的一种厌氧处理技术。但 UASB 反应器处理废水工艺还存在着一些需要研究和探讨的问题。

1. 目前, 国内外关于 UASB 反应器运行的研究, 大部分在中高温的条件下展开的<sup>[53,54]</sup>, 而实际废水处理过程中反应器若保持在高温度运行需要消耗较大的能源, 这就部分抵消了厌氧处理技术低能耗的特点, 削弱 UASB 反应器处理废水的优势。如何在常温下培养厌氧颗粒污泥和控制 UASB 运行条件, 保证厌氧处理的正常运行, 是目前研究工作的热点。

2. 由于厌氧的甲烷菌增殖较缓慢, 造成反应器中污泥的增殖速度相对缓慢, 这样就导致了 UASB 反应器的初次启动过程一般需要 6-8 月较长的周期<sup>[3]</sup>。解决反应器启动缓慢这个问题是值得研究和探讨的。虽然很多研究者对这一方面进行了大量的工作, 如苏玉民等<sup>[55]</sup>采用间歇式脉冲进水来改善反应器的水力环境, 来促进基质与生物体之间的有效接触, 可以加速反应器中污泥的颗粒化进程; 曾金樱等<sup>[56]</sup>在厌氧反应器中投加麸皮纤维作为培养颗粒污泥的载体, 加速了厌氧污泥的颗粒化进程, 而且培养出来的颗粒污泥活性高, 沉降性能良好。若能综合考虑以上影响厌氧污泥的因素, 则可能进一步缩短厌氧反应器的启动时间。

3. 对于酸化程度较高的废水, 如含葡萄糖为主的废水, 其进水酸化速度较快, 进入反应器后, 迅速转化为有机酸<sup>[1]</sup>, 严重影响反应器内部的碳酸盐缓冲体系, 使 pH 值迅速降低, 抑制产甲烷菌的降解能力。McCarty<sup>[57]</sup>建议体系的碱度应维持在 2000~5000 mg/L 的范围内, 如果反应器内的碱度小于 1000 mg/L 时, 就会导致 pH 值的下降。一般采取投加碳酸盐和碳酸氢盐的方式来维持反应器内部的碳酸盐缓冲体系, 以保持适合产甲烷菌生长的环境条件。寻找低廉的代替物质, 以降低投加药剂的成本, 也值得关注。

## 1.9 研究内容

本研究以解决废水在 UASB 反应器内因酸化而引起的体系 pH 值下降使产甲

烷菌受到抑制的问题为目的,拟采用牡蛎壳粉末作为载体物质,系统考察添加牡蛎壳粉末对反应器启动与运行阶段中厌氧生物降解性能的影响,同时分析牡蛎壳粉末在弱酸性和中性条件下的溶解特性,为确立适宜的牡蛎壳粉末投加条件提供重要依据。

论文拟从UASB反应器的启动入手,研究以下具体实验内容:

- 1、研究UASB反应器的设计、制作与UASB反应器装置体系的建立。
- 2、在室温下启动UASB反应器,考察运行控制条件和添加牡蛎壳粉末对其的影响,并对厌氧反应基质降解动力学进行探讨。
- 3、将添加牡蛎壳粉末组培养的厌氧颗粒污泥的性质与产气特性与未添加组进行比较,并加以分析。

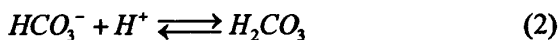
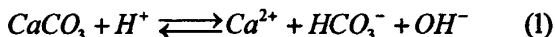
## 第二章 牡蛎壳粉末的溶解特性研究

在水处理领域, Hyok-Bo Kwon等人<sup>[58]</sup>将牡蛎壳热解成CaO并运用到富营养化水体中去除磷的污染。本研究室在推广牡蛎壳在水处理领域的应用方面也作了大量工作,如熊小京等<sup>[59]</sup>研究牡蛎壳填料浸没式生物滤池的除磷特性,发现牡蛎壳良好的除磷性能主要是通过生物诱导的化学沉淀来实现的。叶志隆等<sup>[60]</sup>对贝壳填料曝气生物滤池的硝化特性进行研究,得出对于氨氮 < 120 mg/L 的原水,贝壳溶解提供的碱度能够满足硝化反应的需要的结论。因此,牡蛎壳作为碱度的供应源用于水处理领域具有广阔的前景。

本研究拟采用牡蛎壳粉末作为载体物质,立足于考察牡蛎壳粉末对 UASB 反应器启动、运行等阶段的影响,解决易酸化废水进入 UASB 反应器,引起的体系 pH 值下降使产甲烷菌受到抑制的问题。因此,研究牡蛎壳粉末在弱酸性和中性条件下的溶解特性对实验方案的设计是十分重要的。

### 2.1 牡蛎壳提供碱度的理论分析

由于牡蛎壳中含有超过 95%以上的  $\text{CaCO}_3$ <sup>[61,62]</sup>,而  $\text{CaCO}_3$  在弱酸性和中性条件存在以下关系式:



由(1)、(2)式可以看出  $\text{CaCO}_3$  具有中和水中  $\text{H}^+$ , 缓冲水体 pH 值下降的作用。水中的碱度有总碱度、酚酞碱度、苛性碱碱度等。总碱度是以溴甲酚绿—甲基红为指示剂,用强酸滴定溶液至 pH 值为 4.4~4.5 时强酸所用的量,此时溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  全部转化为  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 。酚酞碱度是用酚酞为指示剂,用强酸滴定溶液至值为 8.3 时强酸所用的量,此时溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  全部转化为  $\text{HCO}_3^-$ , 碳酸盐被中和了一半。而苛性碱碱度是指达到状态的值时所需要的酸量。苛性碱在实验室里不易得到滴定终点。因此,如果以酚酞碱度作为量度  $\text{CaCO}_3$  提供的碱度,则 1 mol 的完全溶解能提供 1 mol 的碱度,而以总碱度作为量度,则 1 mol 的

完全溶解能提供 2 mol 的碱度。由此可见,通过测定牡蛎壳溶解出  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度便可计算出牡蛎壳提供的碱度。本研究采用总碱度作为定量牡蛎壳溶解提供的碱度。

## 2.2 牡蛎壳粉末溶解特性研究

### 2.2.1 材料与方法

#### 2.2.1.1 牡蛎壳粉末加工

原料采用厦门同安某海产养殖厂废弃的牡蛎壳。选择受污染程度小、色泽佳、个体大、质厚且有一段风化时间的完整牡蛎壳,对其认真进行清洗,除去附在表面的泥土和表皮色斑,清洗后直接晾干或者烘干。然后用小型中药粉碎机对烘干后的牡蛎壳进行粉碎。粉碎后牡蛎壳粉末细度可达 30~100 目,即粒径为 100~550  $\mu\text{m}$ 。

#### 2.2.1.2 牡蛎壳粉末溶解平衡实验

取 9 个 300 mL 的锥形瓶分别加入 2 g 牡蛎壳粉末,再分别加入 200 mL 经滴加 1:1 盐酸 pH 值调整为 6.0 的去离子水,然后置于振荡器中振荡。振荡器工作条件设为 200 rpm, 25°C。当振荡时间分别为 0、2、5、10、30、60、120、240、480、720 min 时分别对不同的锥形瓶取平行样,测定样品的 pH 值与  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度。

#### 2.2.1.3 初始 pH 值对牡蛎壳粉末溶解影响

取 5 个 300 mL 的锥形瓶,分别加入 200 mL 经 1:1 盐酸与 2 mol/L 的 NaOH 溶液调整过的 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 的去离子水,然后迅速加入 2 g 牡蛎壳粉末,并马上置于振荡器中振荡。振荡器工作条件设为 200 rpm, 25 °C。当振荡时间为 6 h 时对每个锥形瓶取平行样,然后测定样品的 pH 值与  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度。

### 2.2.2 结果与讨论

图 2-1 反映了初始 pH 值为 6 时牡蛎壳粉末溶解随时间变化的关系。由图可见，牡蛎壳在初始的 2 min 内溶解速率最大，达到  $7.1 \text{ mg Ca}^{2+} / (\text{L}\cdot\text{min})$ ，即牡蛎壳在最初的 2 min 内可提供  $17.8 \text{ mg} / (\text{L}\cdot\text{min})$  的碱度（以  $\text{CaCO}_3$  计）。随着反应的进行，溶液中的 pH 值逐步升高，牡蛎壳的溶解速率逐渐缓慢，碱度供应能力下降，并在 60 min 时接近平衡，此时溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为  $33.52 \text{ mg/L}$ 。表 3-1 显示了溶液 pH 值由 6 急剧上升到 7.8，接近平衡的 7.9，由此可见，牡蛎壳具有很强的缓冲能力，能在短时间内提供充足的碱度是溶液的 pH 值急剧升高，有利于运用到 UASB 反应器运行中，缓冲反应器内产酸菌代谢产生大量有机酸，带来的体系 pH 值降低问题。

对比图 2-1 与表 2-1 可以发现，在反应的最初阶段，牡蛎壳粉末溶解析出的  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度与溶液 pH 值的变化并不成对数关系，究其原因在于牡蛎壳不完全由  $\text{CaCO}_3$  组成，其中含有少量其他组分，如  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{ZnCO}_3$ <sup>[63,64]</sup> 等，而这些组分在弱酸性条件下亦容易溶解<sup>[65]</sup>，为溶液提供碱度。

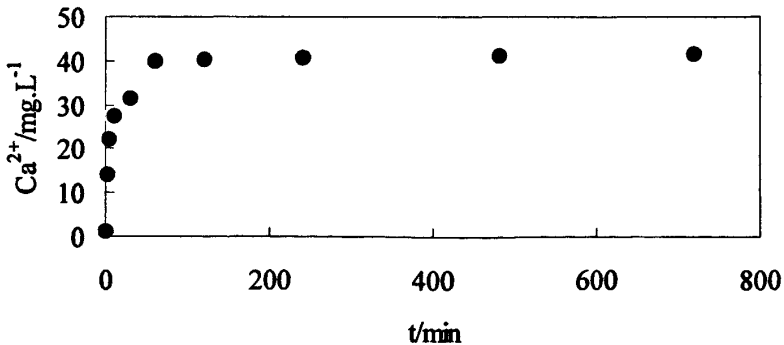


图 2-1 初始 pH 值为 6 时牡蛎壳粉末溶出  $\text{Ca}^{2+}$  随时间变化

Fig.2-1 The equilibrium of calcium discharge from oyster shell dissolution

表 2-1 溶液 pH 值随时间变化

Tab.2-1 Correspondance of pH value to time

t(min)	0	2	5	10	30	60	120	240	480	720
pH	6.0	7.8	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9

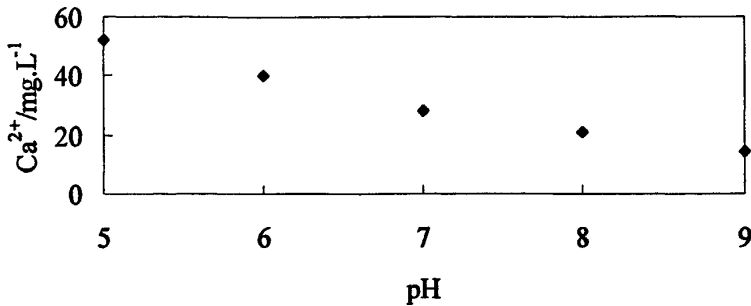


图 2-2 初始 pH 值对牡蛎壳析出钙离子影响

Fig.2-2 Influence of initial pH value on the discharge of Ca<sup>2+</sup> from oyster shell

表 2-2 溶液平衡 pH 值随初始 pH 变化

Tab.2-2 Correspondance of equilibrium pH value to initial pH value

初始 pH 值	5	6	7	8	9
平衡 pH 值	7.9	7.9	7.9	8.0	8.0

图 2-2 为牡蛎壳溶出 Ca<sup>2+</sup> 随不同初始 pH 值变化的关系, 表明溶出 Ca<sup>2+</sup> 的量和溶液起始 pH 值存在密切关系。在起始 pH 值为 5.0 时, 溶出的 Ca<sup>2+</sup> 达到 50 mg/L 以上; 在中性 pH 值也有接近 30 mg/L 的 Ca<sup>2+</sup> 溶出。随着初始 pH 升高, 牡蛎壳粉末溶解速率急剧减缓, 提供碱度的能力降低。当 pH 值为 8.0 和 9.0 时, 仅有 10 mg/L 以上的 Ca<sup>2+</sup> 溶出。由图可以看出, 在酸性 pH 值范围内, Ca<sup>2+</sup> 的溶出量明显高于碱性 pH 范围。此外, 当值大于 8 时, 牡蛎壳粉末停止提供碱度, 这一结果与 Damir、Ljerka<sup>[66]</sup> 考察溶解特性的结果相符。

表 2-2 反映了溶液初始 pH 与平衡 pH 值的关系。当初始 pH 由 5 变化到 9 时, 平衡的 pH 值恒定在 8.0 左右, 因此, 可以得出平衡时 pH 值与初始 pH 值的变化不是线性相关的关系, 并且, 可以推断出在低值时, 牡蛎壳粉末具有很强的缓冲能力, 有助于解决低 pH 值抑制甲烷菌的问题。

### 2.3 小结

牡蛎壳粉末含有大量的  $\text{CaCO}_3$ , 具有很强的缓冲能力, 能在弱酸性和中性条件下为水体提供充足的碱度, 使水体 pH 值保持在 8 左右。牡蛎壳粉末提供碱度的多少可以通过测定牡蛎壳溶解出的浓度来定量。水体 pH 值对牡蛎壳粉末提供碱度的能力有显著影响, pH 值越低, 牡蛎壳溶解速率越大, 牡蛎壳提供碱度的供应能力越强; 当 pH 值大于 8 时, 牡蛎壳停止提供碱度。这个范围正好与甲烷菌适宜的生长范围 (pH 为 6.5~7.8) 相符。此外, 牡蛎壳粉末溶解出的丰富的微量元素和多种氨基酸, 也能促进微生物的生长繁殖, 加快厌氧污泥驯化的过程。

### 第三章 UASB 反应器设计

在一个典型的 UASB 处理系统中, 污水被尽可能均匀地引入到反应器的底部, 向上通过包含颗粒污泥或絮状污泥的污泥床。厌氧反应发生在污水与污泥颗粒的接触过程, 反应产生的沼气引起内部循环。附着在沼气上的污泥随沼气向反应器顶部上升, 碰击到三相分离器, 引起附着气泡的污泥絮体脱气。气泡释放后污泥颗粒将沉淀到污泥床的表面, 气体被收集到反应器顶部的三相分离器的集气室。一些颗粒污泥会经过分离器缝隙进入沉淀区, 经斜板沉淀后, 再通过三相分离器返回反应区。

由于本实验中采用合成废水, 进水中无悬浮物, 故不需要刮渣系统; 由于运行时间较工业上缩短较多, 污泥增加量较少, 故无须排泥。

#### 3.1 UASB 反应器主体设计

反应器的形状有矩形和圆形两种, 已大量应用于实际中。圆形反应器具有结构较稳定的优点, 同时与面积相同的矩形池相比, 其周长少 12%。所以圆形反应器的建造费用比具有相同面积的矩形反应器至少要低 12%。根据以上分析和实验室现有材料, 故采用圆柱型有机玻璃柱作为 UASB 反应器主体。

#### 3.2 UASB 反应器进水配水系统设计

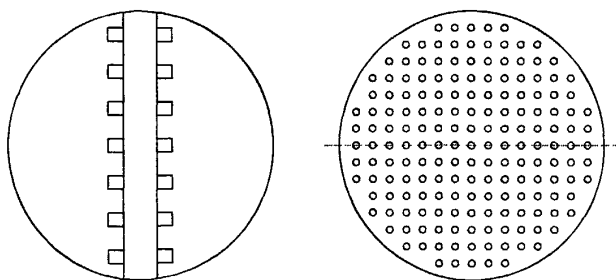


图 3-1 进、配水系统示意图

Fig.3-1 Scheme of water distribution system

综合考虑各种进水方式和加工条件, 采用两级进、配水方式。即第一级, 一



管多孔式进水，第二级平面多孔式配水，如图 3-1 所示。

### 3.3 UASB 反应器三相分离器设计

根据 1.5 节的分析和要求，对 UASB 三相分离器进行优化设计，并且考虑到实验过程中采用排水法收集气体，在设计 UASB 反应器时，适当增加沉降区的高度，提高水压，以利于收集气体。UASB 反应器整体设计和具体尺寸如图 3-2 所示。

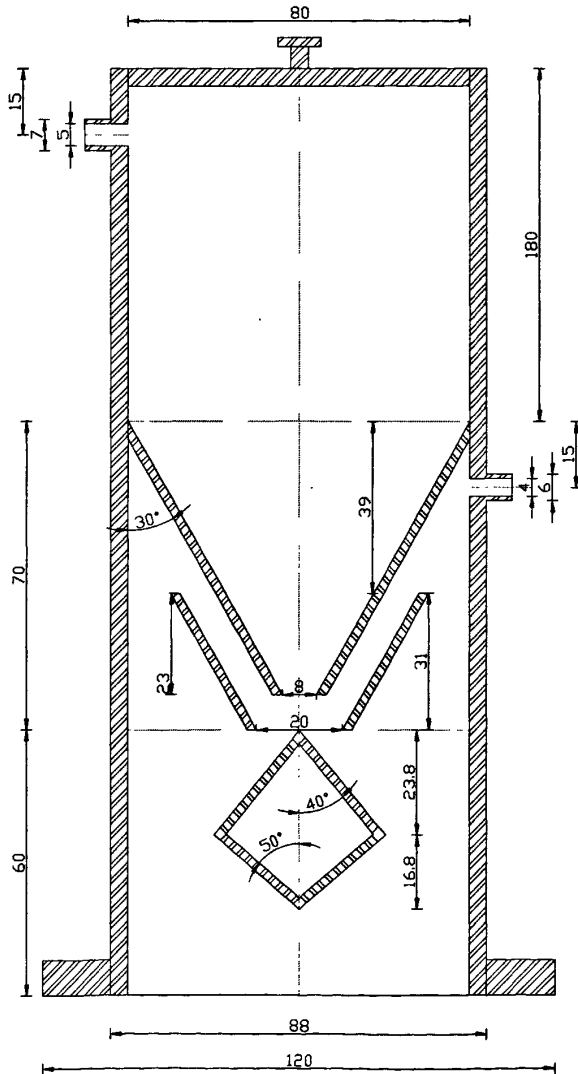


图 3-2 UASB 三相分离器设计图 (单位: mm)

Fig.3-2 Scheme of UASB's Gas-Solids Separator

### 3.4 三相分离器沼气分离效果校验

由反应区上升的水流从两斜板间的回流缝经过再上升进入沉淀区，其水流状态比较复杂。当污水上升到 A 点后将沿着 AB 方向斜面移动，并设流速为  $v_a$ ，同时假定 A 点的气泡以速度  $v_b$  垂直上升<sup>[67]</sup>，所以气泡的运动轨迹将  $v_a$  和  $v_b$  合成速度的方向运行。AB 为下三角形挡板的斜边与两斜板重合部分的长度，AC 为两斜板间垂直的距离。如图 3-3 所示，根据速度合成的平行四边形法则，则有：

$$\frac{v_b}{v_a} = \frac{AC}{AB}$$

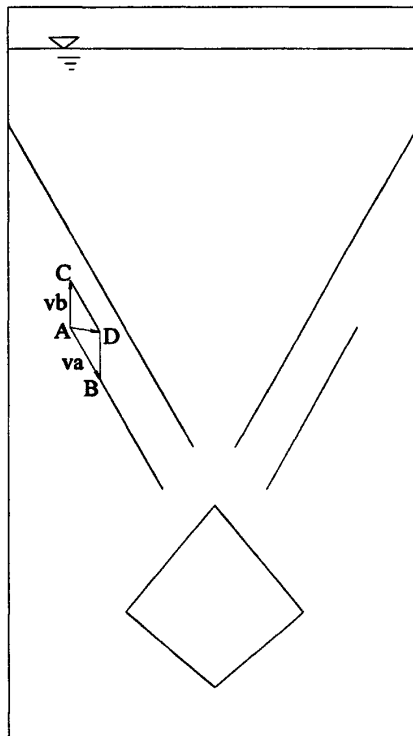


图 3-3 三相分离器计算示意图

Fig.3-3 Scheme of UASB's Gas-Solids Separator calculation

要使气泡分离后进入沉淀区的必要条件是： $\frac{v_b}{v_a} > \frac{AC}{AB}$

气泡上升的速度  $v_b$  与其直径、水温、液体和气体的密度、废水的粘滞系数

等因素有关。当气泡的直径很小 ( $d < 0.1 \text{ mm}$ )，在气泡周围的水流呈层流状态。

基于以上假设和讨论<sup>[68,69]</sup>，假定工作状态下流量  $Q = 1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{h}$ ， $S_a$  为两斜板夹缝间的面积，计算得  $S_a = 1.25 \times 10 \text{ cm}$ ，则：

$$v_a = \frac{Q}{S_a} = 0.80 \text{ m/h}$$

设能分离的气泡最小直径  $d = 8.0 \times 10^{-3} \text{ cm}$ ，常温下清水的运动粘滞系数  $\gamma = 1.01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，密度  $\rho_1 = 1.01 \text{ g/cm}^3$ ，沼气密度  $\rho = 1.20 \text{ g/cm}^3$ ，碰撞系数  $\beta = 0.95$ ，则：

清水的动力粘滞系数  $\gamma_{\text{清水}} = \gamma \times \rho_1 = 1.02 \times 10^{-2} \text{ g/(cm.s)}$ ，由于  $\gamma_{\text{废水}}$  一般大于  $\gamma_{\text{清水}}$ ，可取  $\gamma_{\text{废水}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ g/(cm.s)}$ ，则：

$$v_b = \frac{\beta g(\rho_1 - \rho)}{18\gamma_{\text{废水}}} d^2 = 6.01 \text{ m/h}$$

经计算得  $AB = 2.74 \text{ cm}$ ， $AC = 1.82 \text{ cm}$ 。

$$\frac{v_b}{v_a} = 7.51 \quad \frac{AC}{AB} = 0.66 \quad ,$$

$$\frac{v_b}{v_a} > \frac{AC}{AB}$$

所以该三相分离器可脱除  $d > 0.008 \text{ cm}$  的气泡，分离效果良好。

### 3.5 小结

设置三相分离器是 UASB 反应器的重要结构特性，它对反应器的正常运行和获得良好的出水水质有十分重要的作用。本章节将众多文献提出的数学描述应用于优化的 UASB 反应器计算，选择合理的模式，确定有关参数，设计出实验室规模的 UASB 反应器；并着重分析了三相分离器设计的要点和必要条件；用经验公式加以校验，得出得出可分离收集直径  $8.0 \times 10^{-3} \text{ cm}$  以上的气泡，所以该设计方案是切实可行的。

## 第四章 投加牡蛎壳粉末对 UASB 反应器启动的影响研究

UASB 反应器的初次启动通常是指对一个新建的 UASB 系统以未经驯化的非颗粒污泥接种,使反应器达到设计负荷和有机物去除效率的过程。通常这一过程也伴随的厌氧污泥的颗粒化。而 UASB 反应器的运行是在高负荷下的生物化学过程,这一过程是由厌氧微生物的生命过程完成的。反应器的运行应满足微生物生长对环境条件的需求,也应力求避免较大的波动。

本实验采用上一章节自行设计的 UASB 反应器,以牡蛎壳粉末作为载体物质,同时充分利用牡蛎壳中含有的大量碳酸钙作为碱度来源,考察添加牡蛎壳粉末对 UASB 反应器的影响和反应器启动、运行的规律。

### 4.1 材料与方法

#### 4.1.1 UASB 反应器装置与流程

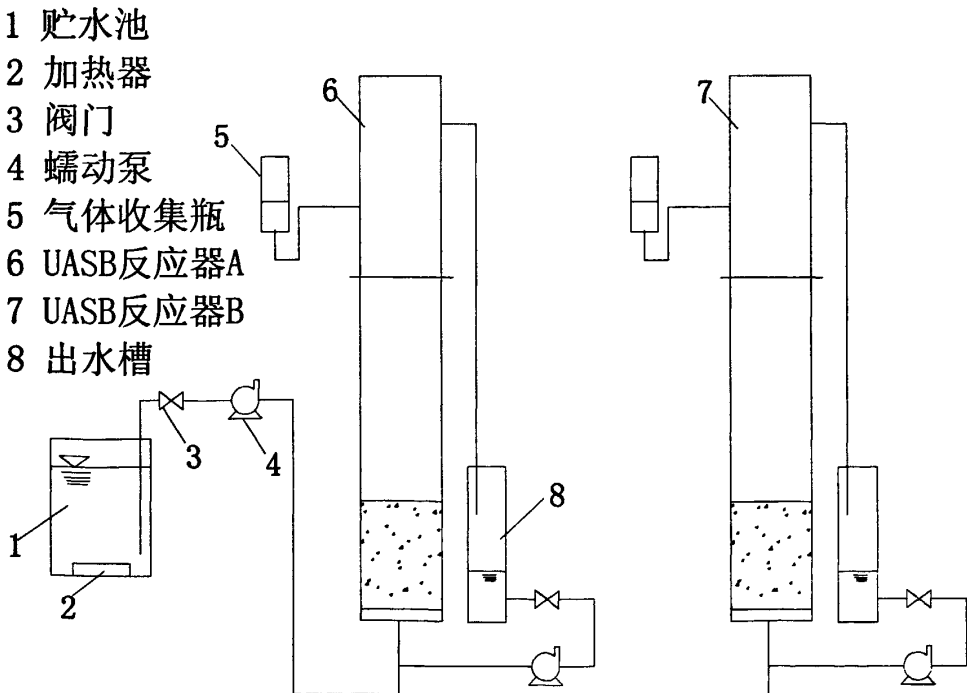


图 4-1 UASB 反应器流程图

Fig.4-1 The diagram of UASB reactors apparatus

实验装置如图 4-1 所示。UASB 反应器主体为圆柱形有机玻璃柱，柱高 1.0m，内径 80 mm 柱底部设有采样口；三相分离器部分为 PVC 管材，采用法兰盘与主体部分联接。反应器体积为 5.2 L，有效体积为 5 L。A 柱为添加牡蛎壳实验组，B 柱为未添加对照组。废水由柱的底端进入，经处理后，用顶端溢流流出。装置水力停留时间由调整进水流量及出水流量来设定。

#### 4.1.2 接种污泥

UASB 反应器的接种污泥采用厦门市污水处理一厂污泥消化池的絮状厌氧污泥，含水率为 95.1%，VSS/TSS 为 51.6%。接种污泥量为反应器有效体积的 40%，即 2 L；添加接种污泥后，A、B 反应器内的污泥浓度约为 2800 mg/L。

#### 4.1.3 废水组成和营养物质

本实验废水采用实验室合成废水。由于需要考察基质酸化的影响，所以采用酸化率较高(酸化率 83%~85%<sup>[70]</sup>)的葡萄糖作为生物利用基质。其中葡萄糖的浓度 500~1200 mg/L，并加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ，调整碳、氮、磷比例 250:5:1；再加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$ ，调整废水 pH 值为 7.5 左右，葡萄糖、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比约为 100:40:20；并投加少量微量元素<sup>[71]</sup>， $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MgSO}_4$ ，以满足微生物生长需求。

#### 4.1.4 操作方法

出水回流实验时，将 2 L 种泥与 35 g 牡蛎壳粉末混合均匀，然后加入反应器 A 中，反应器 B 则直接加入 2L 种泥。无出水回流实验时，反应器 A 中 A、B、C、D 四阶段牡蛎壳添加量分别为 1.5 g/d、2.0 g/d、2.5 g/d、3.2 g/d。将合成废水置于贮水池中，用加热器稳定贮水池的温度为 30 °C 左右，通过调节蠕动泵转速来控制废水进入反应器的速度。在反应器 A、B 的 COD 去除率均达到预期的处理效果后，调节进液流量、水力停留时间和进液的 COD 浓度，增加负荷。

### 4.1.5 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定<sup>[72]</sup>，钙离子浓度采用 EDTA 滴定法测定，总碱度采用溴甲酚绿—甲基红法测定；pH 和浊度分别采用 pH、ORP 测定仪(型号：pH720，产地：德国)和数显散射光浊度仪(型号：SGZ- 2，产地：中国上海)测定。

## 4.2 出水回流实验

### 4.2.1 实验条件

经预实验，结果表明葡萄糖酸化程度较高，合成废水进入装置内引起的体系 pH 值迅速降低，发生严重酸化现象，需要投加大量的碱以维持甲烷菌适宜的生长环境。若降低进液流量，则可部分缓解 pH 值降低的影响，但势必延长未经驯化的絮状厌氧污泥分选和洗出的过程。在 UASB 反应器的正常启动条件下，综合考虑脉冲进液方式<sup>[73]</sup>、厌氧回流工艺<sup>[74]</sup>和实验室条件，拟采用出水回流方式拟解决以上问题。采用出水回流方式具有以下优点<sup>[75]</sup>：一是在加快驯化污泥的同时，增加牡蛎壳粉末与微生物充分接触的机会，产生对微生物一定的吸附。二是由于牡蛎壳的比重较小，为防止运行初期牡蛎壳粉末过多地流失，将含有较多牡蛎壳粉末的出水进行回流。

按 4.1.3 节说明，配制 COD 为 1000 mg/L 的合成废水，合成废水以 250 mL/h 的流量由蠕动泵分别注入 A、B 反应器，以 1:1 的回流比将处理出水回流与合成废水混合进入反应器。当 COD 去除率达到 80%左右，且装置内部 pH 大于 7 时，将进液流量提高 30%左右，降低水力停留时间。A、B 反应器运行条件均相同，混合液回流比均为 1:1。由于秋季室内温度较高(25°C~30°C)，故未对进液加热。阶段 A 运行条件为，COD=1000 mg/L，进液量=250 mL/h，水力停留时间 HRT=20 h；阶段 B 运行条件为，COD=1000 mg/L，进液量=375 mL/h，水力停留时间 HRT=13.4 h；阶段 C 运行条件为，COD=1000 mg/L，进液量=625 mL/h，水力停留时间 HRT=8 h；阶段 D 运行条件为，COD=1000 mg/L，进液量=835 mL/h，水力停留时间 HRT=6 h。定期测定出水的 COD、碱度和装置内 pH。

## 4.2.2 结果与讨论

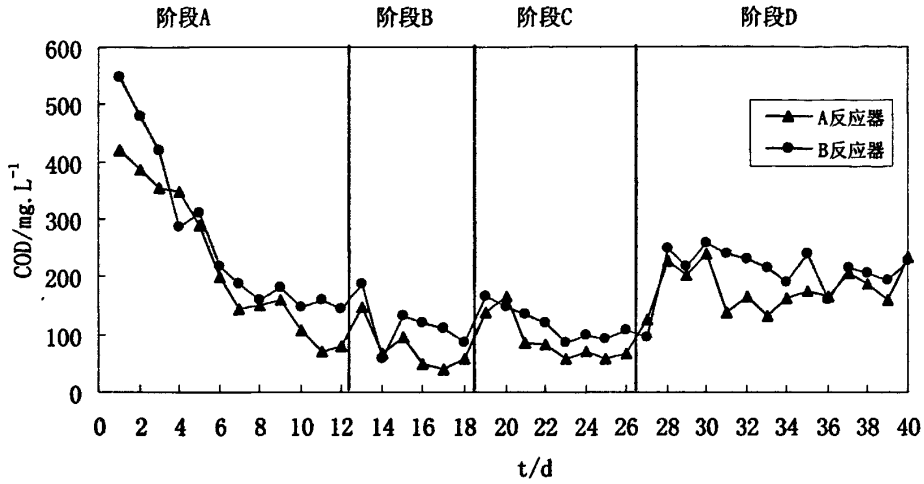


图 4-2 不同阶段 A、B 反应器出水 COD 的时间变化

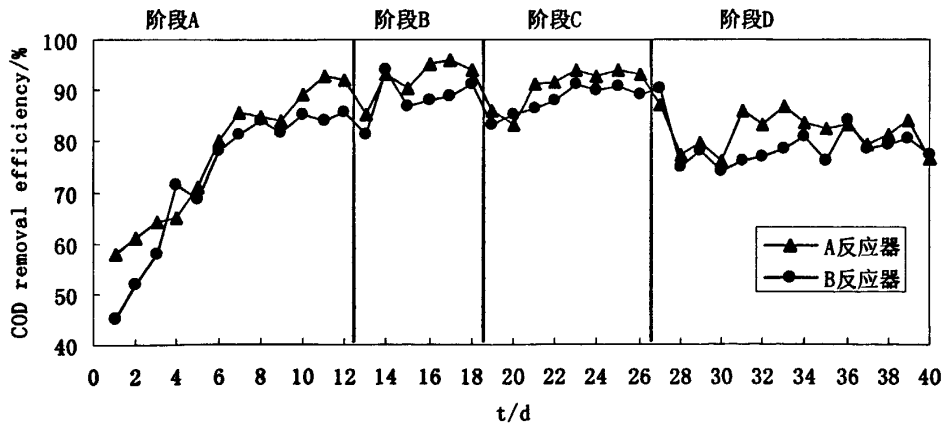
Fig.4-2 Concentration profile of COD values in effluent out of A,B columns  
correspondence to different stages

图 4-3 不同阶段 A、B 反应器出水 COD 去除率的时间变化

Fig.4-3 Concentration profile of COD removal efficiency in effluent out of A,B  
columns correspondence to different stages

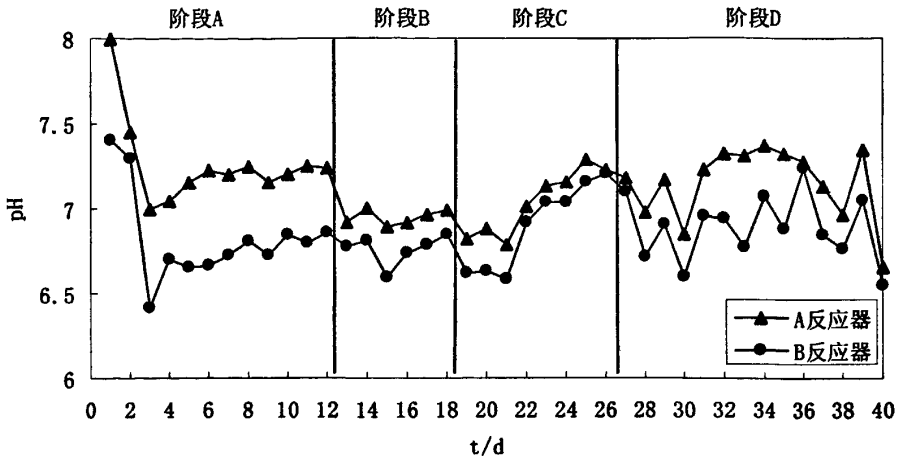


图 4-4 不同阶段 A、B 反应器装置内 pH 的时间变化

Fig.4-4 Concentration profile of pH value in A,B columns correspondence to different stages

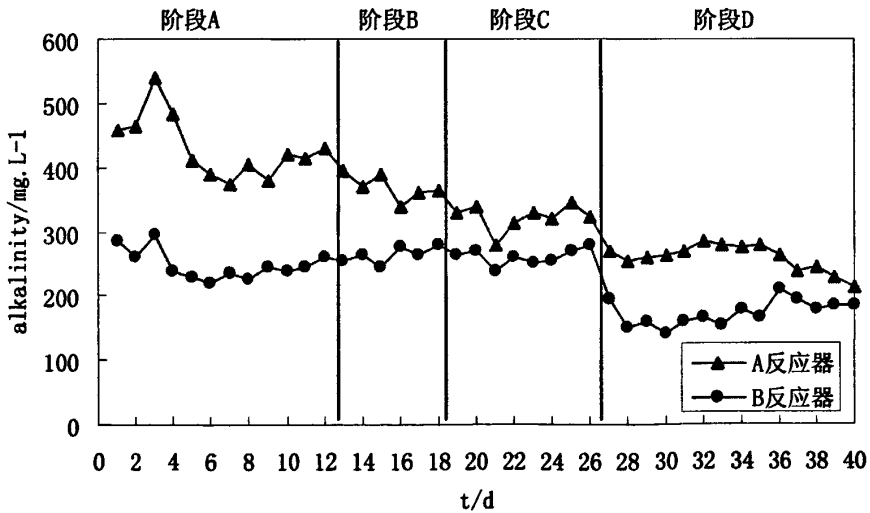


图 4-5 不同阶段 A、B 反应器出水碱度的时间变化

Fig.4-5 Concentration profile of alkalinity in effluent out of A,B columns correspondence to different stages

图 4-2~图 4-5 分别反映出不同阶段 A、B 反应器出水的 COD、COD 去除



率、装置内 pH、出水碱度的时间变化。在出水回流实验的运行过程中, A 至 D 段实验表现出一些共同特征。当每次提高进液流量时, A、B 反应器出水 COD 值都经历一个明显上升然后逐渐下降的过程;使 COD 去除率先明显降低,然后增大。装置内 pH 则先迅速降低再缓慢回升,经实验分析,发现出水中的 COD 主要成分为乙酸,当乙酸在反应器内大量存在时,厌氧体系的 pH 降低,所以导致 A、B 装置内的 pH 值随出水 COD 的增大而降低。反应器稳定运行期间,反应器中水流上升流速最高为 0.12 m/h,所以污泥流失现象很少,污泥床有清晰的界面,悬浮层中 SS 很低。

A 阶段达到处理目标的时间较长,为 12d。这是由于在开始启动过程中,污泥中的甲烷菌适应新的环境过程中,表现为繁殖缓慢,导致反应器中的甲烷菌在数目和活性是都变化较小的缘故。1~4d 时, A、B 反应器内污泥大量洗出,部分为悬浮污泥,不能通过回流返回反应器内,3d 时污泥洗出量达到最大,造成污泥部分流失。A 反应器流失的污泥中携带一定量的牡蛎壳粉末,导致出水碱度达到峰值,为 540mg/L。此后,污泥洗出量逐渐下降,7d 后出水基本澄清。

而污泥部分流失,造成初始污泥负荷较高,污泥量迅速增长会导致反应器内各种菌群数量不平衡。产酸菌迅速增殖,而产甲烷菌缓慢增殖,甲烷菌来不及利用酸化菌产生的大量有机酸(主要是乙酸)合成甲烷,使以乙酸为主的有机酸大量积累,造成系统的稳定性降低,装置内 pH 值下降。由于 A 反应器添加了牡蛎壳粉末,使其较能适应酸累积带来的影响,装置 pH 内下降较少,最低为 7 左右,并在 2d 内迅速恢复,稳定在 pH 为 7.2 左右。B 反应器 pH 下降幅度较大,最低为 6.4 左右,经历 4d 恢复至 pH 为 6.8。

在反应器内 pH 恢复阶段(A 阶段), A、B 反应器均未观察到明显的产气现象。由于污泥主要将有机物降解为乙酸,但未进一步厌氧形成甲烷,故产气量较少。此后, A 反应器在 6d 出现明显产气,约为 28 mL/h, B 反应器则在 9d 左右出现,表明甲烷菌已经适应环境的改变,开始迅速增殖, COD 去除率上升。A 反应器的产气出现较早,可能由于是 A 反应器的碱度高于 B 反应器 180 mg/L 左右,使 pH 始终处于甲烷菌适宜生长的范围,牡蛎壳溶解的微量元素又增加了甲烷菌活性。9-12d 内 A 反应器 COD 去除率迅速提高,符合一些文献提出的观点:  $\text{Ca}^{2+}$  加快了污泥间的吸引、粘附和菌体增殖<sup>[76,77]</sup>,促进了多聚物间的粘接和聚

集体的生长<sup>[78,79]</sup>。此后, A 反应器 COD 去除率稳定在 92 %左右, B 反应器 COD 去除率稳定在 85%左右。

B 段运行时, A、B 反应器最初出现污泥成块上浮现象, 其主要原因可能是, 因进水表面上升流速较低, 污泥床在较长时间内以“静态床”方式运行, 污泥间隙较小或污泥活性太低, 造成反应器底部产生的气体积累在污泥床内而不能及时释放所致<sup>[80]</sup>; 但 A 反应器很快适应, 表现为 20d 污泥区与悬浮层界面明显, 随后有大量的气泡产生并可正常释放, B 反应器此现象则持续到 28d。

C 阶段 A、B 反应器运行正常, 但随装置运行时间的增加, 牡蛎壳粉末的消耗, A 反应器出水的碱度值逐渐下降, 与 B 反应器的差距逐渐缩小, 但仍高于 B 反应器, 为 60 mg/L 左右。A 反应器污泥床厚度开始高于 B 反应器。

D 阶段由于进液流量增加的绝对值较大, 达到稳定处理效果所花费的时间较长。反应器的有机负荷迅速提高, 使 COD 去除率有部分下降, A 反应器去除率为 88 %左右, B 反应器去除率稳定在 80%左右。A、B 反应器碱度差距继续缩小, 到 D 阶段末, 差值已缩小为 20 mg /L 左右, 可认为添加的牡蛎壳粉末已完全消耗。实验结束时, A 反应器污泥床厚度明显高于 B 反应器。

当 A、B 反应器运行至 35d 时, 室温突然由 28 °C 降低至 15 °C, A、B 反应器的出水 COD 迅速上升, COD 去除率分别降低至 82%和 76%, 碱度和 pH 也有明显下降。这是由于温度的下降, 造成甲烷菌活性降低, 使厌氧反应停留在产酸阶段, 从而造成反应器内有机酸的滞留, 就是常见的酸化现象, 影响了有机物去除效果<sup>[81]</sup>。

当出水回流实验结束时, A 反应器底部发现了肉眼可见的小颗粒污泥, 这标志着经过 40d 的运行, 污泥的形态已经开始发生转变, 即由原来的絮状污泥向颗粒污泥转变, B 反应器未观测到明显的颗粒污泥。原因可能是投加牡蛎壳后, 促进了颗粒污泥的形成, 索氏甲烷菌 (*Methanothrix*) 和八叠甲烷球菌 (*Methanoscamia*) 等菌种和分散状的生物生长为小聚集体或附着于牡蛎壳粉末上, 并开始聚集形成球体状, 当具有良好的结构特性和强度特性时, 有利于菌体的集团化生长, 自然就加快了反应器内颗粒化的进程<sup>[82]</sup>。并且厌氧污泥带负电, 而钙离子带正电, 这样使钙离子通过静电吸附厌氧污泥, 从而增加厌氧污泥和钙离子之间的架桥作用, 增加厌氧污泥的比重, 为细菌有吸附生长的载体, 使细菌

在污泥内部和表面的生长提供了良好的环境条件<sup>[83]</sup>，并减少了反应器 A 的污泥洗出量，提高了反应器 A 内污泥浓度和反应器的处理能力。

### 4.3 无出水回流实验

#### 4.3.1 实验条件

经出水回流实验，考察到反应器 A 中的牡蛎壳粉末已消耗殆尽，实验也将转入连续进液且无出水回流的运行阶段，按照前期实验的运行规律则体系需要投加的牡蛎粉末量将增大。但若一次性投加较多的牡蛎壳粉末，可能会使反应器 A 的有效容积降低，并且当牡蛎壳粉末大量溶解， $\text{Ca}^{2+}$ 离子浓度高于 700 mg/L 时，还可能导致甲烷菌比产甲烷活性迅速降低，污泥黏结成块<sup>[84]</sup>等严重问题。故拟采用每天加入适量的牡蛎壳粉末的方式以降低以上影响程度。

经预实验，考察不同牡蛎壳粉末投加量下装置内碱度的变化，得到最佳牡蛎壳粉末投加量。如图 4-6 所示，确定阶段运行条件下，向反应器 A 投加牡蛎壳粉末 24 h 后，其碱度水平恢复到投加之前，与没投加的反应器 B 基本相等，则认为当日投加的牡蛎壳粉末基本消耗而无残余。按照此实验结果的进水 COD 与投加量的比例，确定 A-D 阶段的牡蛎壳粉末投加量。

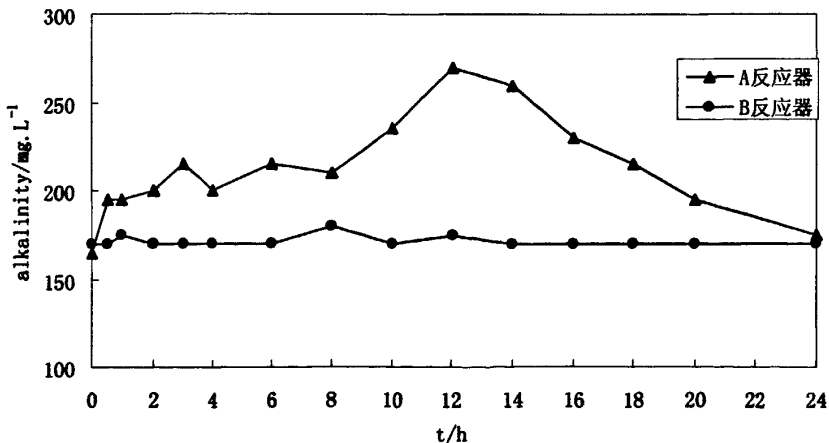


图 4-6 A、B 反应器内碱度的时间变化

Fig.4-6 Concentration profile of alkalinity in A,B columns correspondence to different time

按 4.1.3 节说明, 配制 COD 为 700 mg/L 的合成废水, 合成废水以 1000 mL/h 的速度由蠕动泵分别注入 A、B 反应器。每天向 A 反应器投加一定量的牡蛎壳粉末, A、B、C、D 四阶段牡蛎壳添加量分别为 1.5 g/d、2.0 g/d、2.5 g/d、3.2 g/d。当 COD 去除率达到 80% 左右, 且装置内部 pH 大于 7, 将进液 COD 浓度提高 30% 左右。

除 A 反应器每天定时添加一定量牡蛎壳粉末外, A、B 反应器其他运行条件均相同。由于已进入冬季, 室内温度较低 ( $8^{\circ}\text{C} \sim 17^{\circ}\text{C}$ ), 采用加热器将进液加热至  $30^{\circ}\text{C}$  左右, 再注入反应器 A、B。阶段 A 运行条件为, COD=700 mg/L, 进液量=1000 mL/h, 水力停留时间 HRT=5 h; 阶段 B 运行条件为, COD=900 mg/L, 进液量=1000 mL/h, 水力停留时间 HRT=5 h; 阶段 C 运行条件为, COD=1200 mg/L, 进液量=1000 mL/h, 水力停留时间 HRT=5 h; 阶段 D 运行条件为, COD=1500 mg/L, 进液量=1000 mL/h, 水力停留时间 HRT=5 h。定期测定装置内 pH 和出水的 pH、COD、碱度、浊度, 所得实验数据如图 4-7-4-12 所示。

#### 4.3.2 结果与讨论

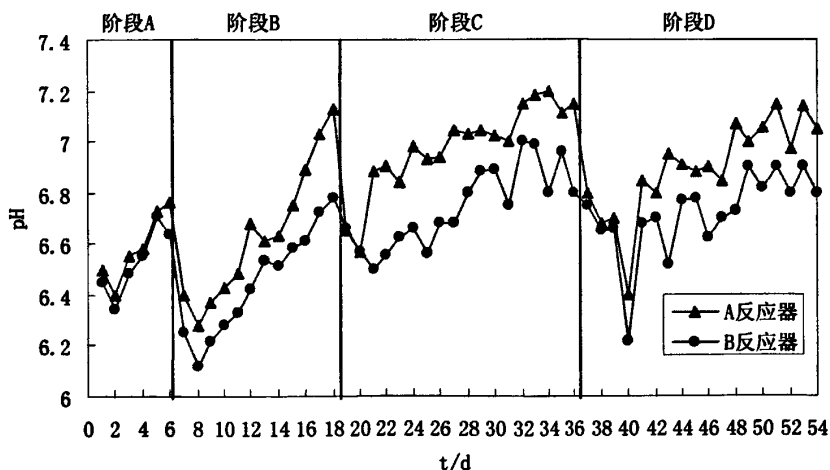


图 4-7 不同阶段 A、B 反应器装置内 pH 的时间变化

Fig.4-7 Concentration profile of pH value in A,B columns correspondence to different stages

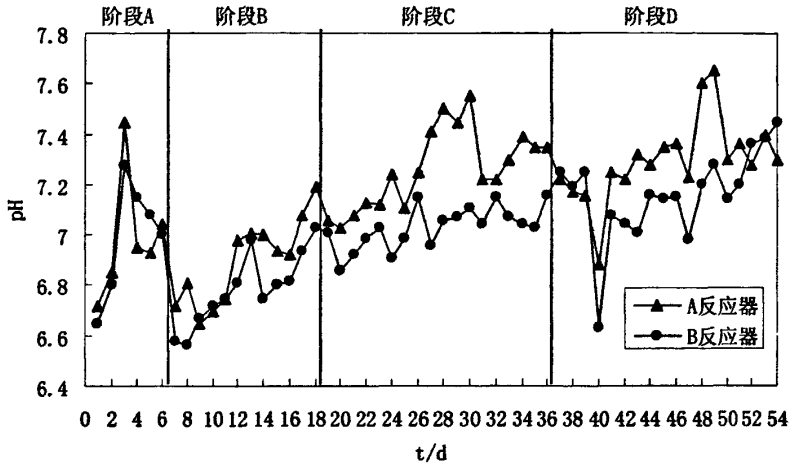


图 4-8 不同阶段 A、B 反应器出水 pH 的时间变化

Fig.4-8 Concentration profile of pH value in effluent out of A,B columns  
correspondence to different stages

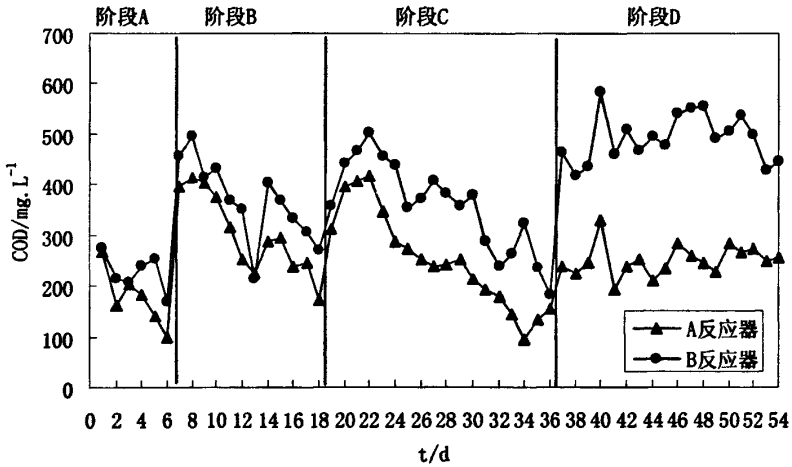


图 4-9 不同阶段 A、B 反应器出水 COD 的时间变化

Fig.4-9 Concentration profile of COD in effluent out of A,B columns  
correspondence to different stages

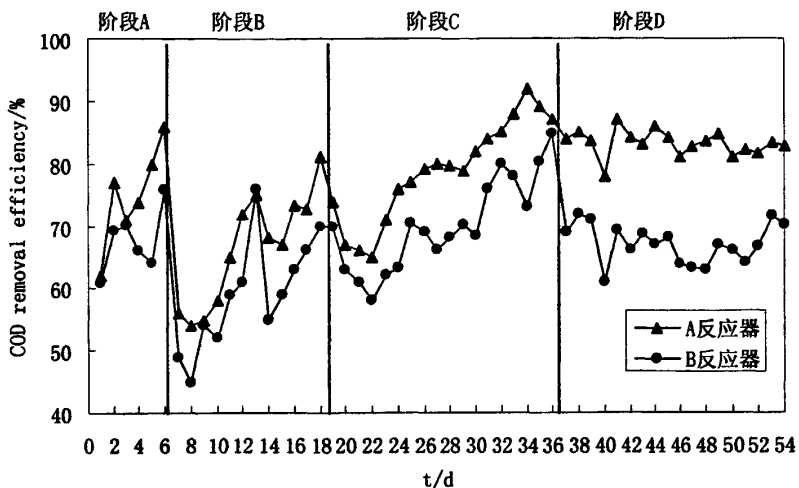


图 4-10 不同阶段 A、B 反应器出水 COD 去除率的时间变化

Fig.4-10 Concentration profile of COD removal efficiency in effluent out of A,B columns correspondence to different stages

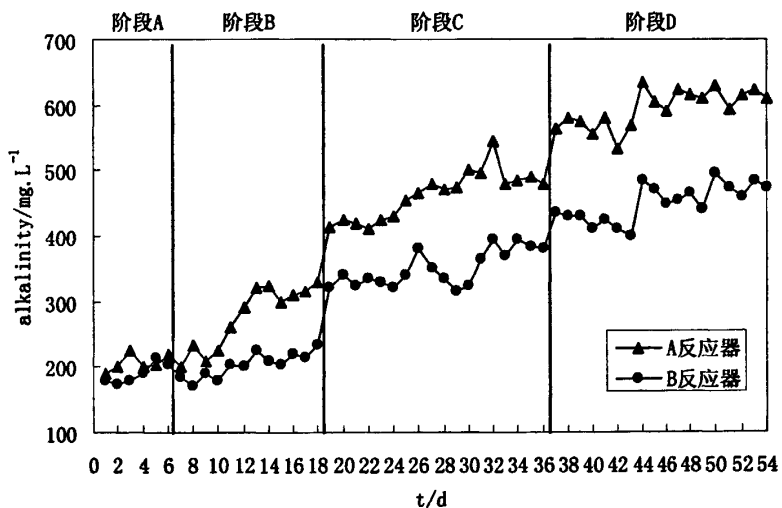


图 4-11 不同阶段 A、B 反应器出水碱度的时间变化

Fig.4-11 Concentration profile of alkalinity in effluent out of A,B columns correspondence to different stages

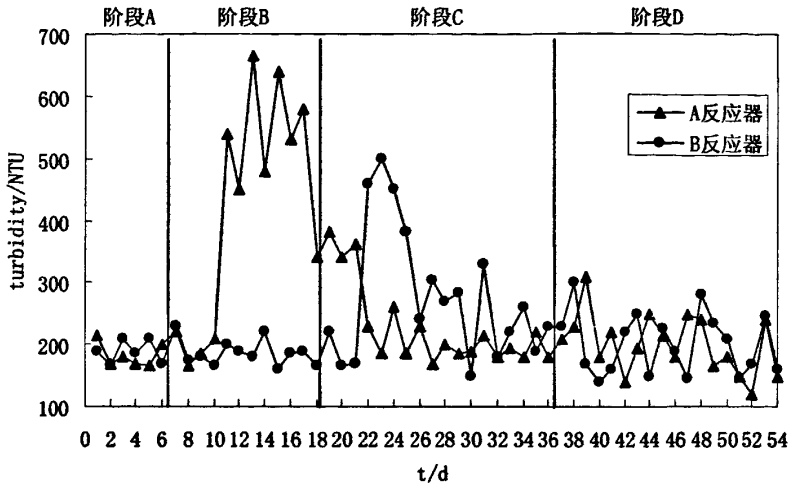


图 4-12 不同阶段 A、B 反应器出水浊度的时间变化

Fig.4-12 Concentration profile of turbidity in effluent out of A,B columns  
correspondence to different stages

图 4-7~图 4-12 分别反映出不同阶段 A、B 反应器装置内 pH、出水的 pH、COD、COD 去除率、碱度、浊度的时间变化。在无出水回流实验的运行过程中，A 至 D 段实验同样表现出某些共同特征。当每次提高进液 COD 浓度时，A、B 反应器装置内 pH 值都经历一个明显上升然后逐渐下降的过程；出水 pH 值与装置内 pH 值变化趋势相同，但变化较为平缓，C、D 段改变运行条件后，对出水 pH 值无明显影响。A 至 C 段，出水 COD 值都先迅速提高然后缓慢降低，使 COD 去除率先明显降低，然后增加。在整个运行过程中，除污泥大量洗出阶段外，A、B 反应器出水浊度基本处于 150 NTU~250 NTU 的范围内。由于采用逐日添加固定量的牡蛎壳粉末，在不同的运行阶段中，A 反应器的碱度变化较小，与 B 反应器无添加情况类似，随 COD 去除率的升高，碱度也有小幅度的增加。

当从出水回流实验改变运行条件进入 A 阶段时，观测反应器内产气现象，发现产气量突然开始下降，这说明进液 COD 的浓度的突然变化，对污泥的活性的有一定的毒害作用<sup>[85]</sup>，污泥对此进液的变化有一个逐步适应的过程（即驯化过程）。从图 4-9 和 2-10 可以看出，虽然污泥产气活性受到一定影响，但是其出水 COD 在 1 d 突然增加之后，都开始发生明显的变化，出水 COD 逐渐降低，而

COD 去除率逐渐升高, 且变化速度加快。产气量也逐渐恢复正常, 并有增加。其中的原因可能是进液 COD 浓度提高后, 厌氧污泥中的非甲烷菌部分迅速适应了这种变化, 而甲烷菌因为其自身的原因(增殖速度缓慢), 并受到抑制, 所以适应过程较长<sup>[86]</sup>。

当运行进入 B 段时, 反应器的有机负荷突然由  $3.4 \text{ kg/m}^3\text{d}$  升高到  $4.3 \text{ kg/m}^3\text{d}$ , 产生了较大的冲击负荷, 而此时厌氧颗粒污泥尚未形成, 污泥驯化阶段厌氧污泥耐冲击的能力还不强, 微生物自身活性的恢复和对水质的适应需要一段时间<sup>[87]</sup>, 由此而导致在 7~8 d 之间 A、B 反应器装置内 pH 下降明显, A 反应器内 pH 值由 6.8 下降至 6.3, B 反应器内 pH 值由 6.6 下降至 6.1, 此后由于污泥逐渐适应了运行条件的改变, 甲烷菌活性恢复, 使 A、B 反应器装置内 pH 回升到 6.8 以上。在 B 段内, A 反应器出水平均碱度为  $270 \text{ mg/L}$ , B 反应器出水平均碱度为  $200 \text{ mg/L}$ , 说明两反应器内碱度已经有明显差别。11~18 d 时, 由于 A 反应器的 COD 去除率高, 产气量大, 选择压增加较快, 致使部分沉降性能差的絮状污泥及质轻片状颗粒污泥被冲出反应器, 出水浊度迅速提高, 最高达到 660 NTU 左右; B 反应器出水浊度则不变, 无大量污泥洗出。此时, A 反应器的污泥床厚度小于 B 反应器。

C 阶段由于进液 COD 增加的绝对值较大, 达到稳定处理效果所花费的时间较长。采用较高的进液浓度, 结果发现反应器的产气量明显提高(约  $268 \text{ mL/h}$ , 提高到原来的 1.5 倍左右), 其出水 COD 和 COD 去除率在较短的时间内即恢复过来, 出水的 pH 值几乎没有波动。可以看出, 随进液浓度增大, 进液中有有机物的量也随之增加从而加快反应器的产气速度; 同时也表明厌氧污泥中的甲烷菌活性得到提高, 能适应进液中较高的有机物的浓度。22~31d, B 反应器内污泥大量洗出, 使 B 反应器的污泥床厚度小于 A 反应器, 此后出水浊度稳定在一水平。而此时 A 反应器中厌氧颗粒污泥已可直接观测到, 说明 A 反应器内污泥颗粒化进程明显快于 B 反应器。

运行至 36d 时, 取出部分 A 反应器颗粒污泥观察, 发现颗粒的机械强度和沉降性能良好, 大部分颗粒污泥粒径约  $0.3 \text{ mm} \sim 2.0 \text{ mm}$ , 表明颗粒污泥已经成熟。在第 37 d 时采用冲击负荷验证颗粒污泥是否完全形成, 进水 COD 为  $1500 \text{ mg/L}$ , 其去除率略有下降, A 反应器为 84%, B 反应器则为 69%, 说明 A



反应器有较强的抗冲击负荷的能力,这可归结为牡蛎壳粉末的介入促进了颗粒污泥的形成,并作为“钙桥”将污泥缠绕在一起,使整体框架强度增高<sup>[88]</sup>。D 段去除率出现明显差别,也是由于 A 反应器污泥中甲烷菌数量较多,活性较高,故产气量较多,能够使有机物完全降解为甲烷等从废水中排除,因而其 COD 去除率也较高。葡萄糖原水中绝大部分 COD 来源于乙酸及乙酸根,因此能否对该组分进行有效去除,是实现厌氧反应器高效运行的关键<sup>[89]</sup>。

在 40 d 时由于加热器发生故障,进水无加热直接进入 A、B 反应器,使反应器温度下降至 10 °C,导致反应器出现酸化现象。此后恢复正常加热,A、B 反应器出水各项指标均恢复正常水平。在 D 段内,A 反应器出水平均碱度为 590 mg/L,B 反应器出水平均碱度为 450 mg/L,两反应器内碱度差距已达到 B 段的 2 倍左右,符合牡蛎壳添加量逐渐增加的情况。反应器运行至约 44 d 时,B 反应器内颗粒污泥也逐渐成熟,表明 A、B 反应器均已成功启动。B 反应器启动所需时间为 84 d,由于添加牡蛎壳粉末,A 反应器启动所需时间为 76 d,缩短了 10% 左右。微生物菌体在培养基中呈悬浮状,菌体通过胞外多聚物与反应器中其他物质形成高钙含量的微絮凝物。钙带正电荷,有利于带负电荷的细胞的聚集,形成絮凝体<sup>[90]</sup>。流体动量传递和流体对悬浮物的剪切作用造成絮凝体自身缠绕凝集,形成亚核。亚核的形成提供了各微生物群系互营共生的良好环境。各微生物群系,尤其是生长速度慢的甲烷菌,均可保持较好的生长和代谢活性。由此,促进了厌氧污泥颗粒化的进程,使 A 反应器启动时间缩短。

#### 4.4 碱度影响

由于在 36 d 时,A 反应器内污泥颗粒化已经完成,此后,反应器内污泥性质和浓度基本保持不变,操作条件也维持在同一水平。即除每日投加牡蛎壳溶解情况而造成碱度有所不同外,反应器其他运行条件一致,故采用 36 d 后 A 反应器数据来研究碱度对 UASB 反应器运行的影响。

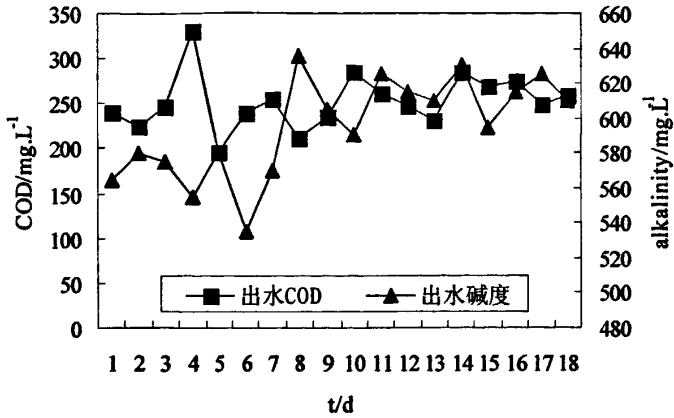


图 4-13 A 反应器出水 COD 与出水碱度的时间变化

Fig.4-13 Concentration profile of COD value and alklnity in A column  
correspondence to different days

图 4-13 反映了 A 反应器出水 COD 与出水碱度变化情况，可以观察到出水 COD 的变化趋势与出水碱度的变化趋势大致相反，即出水碱度增大时，出水 COD 减小；出水碱度减小时，出水 COD 增大。这是由于较高的碱度能使反应体系内环境较适宜甲烷菌生长，促进产甲烷阶段反应的进行，提高了 COD 的去除率，降低了出水中的 COD 值。

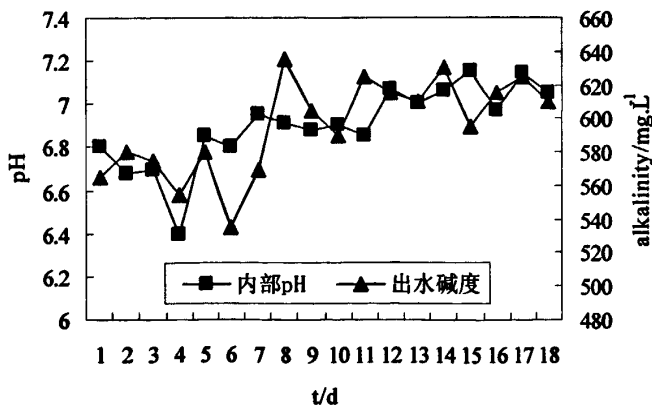


图 4-14 A 反应器内部 pH 与出水碱度的时间变化

Fig.4-14 Concentration profile of pH value and alklnity in A column  
correspondence to different days

图 4-14 反映了 A 反应器内部 pH 与出水碱度变化情况，可以观察到内部 pH 的变化趋势与出水碱度的变化趋势大致相同，即出水碱度增大时，内部 pH 也增大；出水碱度减小时，内部 pH 也减小。但从 10~13d 和 14~16d 的曲线来看，由于废水具有一定的缓冲能力，pH 的变化明显滞后于碱度的变化。故工程上采用碱度和 VFA 来表征厌氧系统内碳酸盐缓冲体系的改变。

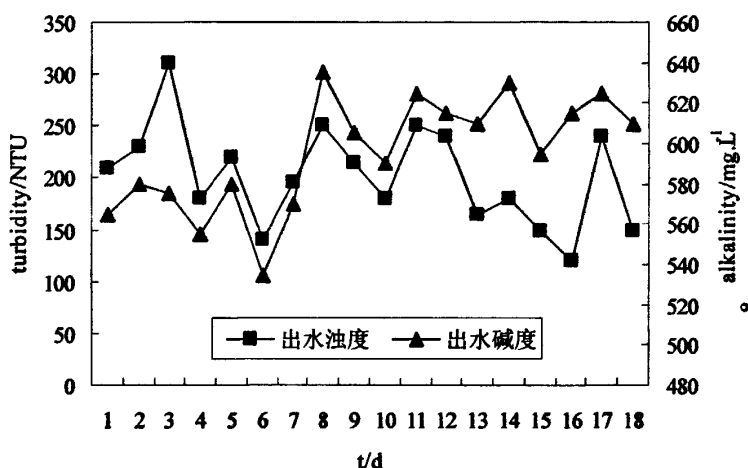


图 4-15 A 反应器出水浊度与出水碱度的时间变化

Fig.4-15 Concentration profile of turbidity and alklinity in A column  
correspondence to different days

图 4-15 反映了 A 反应器出水浊度与出水碱度变化情况，可以观察到出水浊度的变化趋势与出水碱度的变化趋势大致相同，即出水碱度增大时，出水浊度也增大；出水碱度减小时，出水浊度也减小。可能是由于出水碱度大时，COD 去除率较高，产气量较大，对装置内部的扰动作用明显，容易使较多的絮状污泥洗出，故表现为浊度升高。

#### 4.5 UASB 反应器启动的动力学

UASB 反应器的动力学研究是废水厌氧生物处理动力学研究的主要方面

之一，就是描述甲烷产量与 COD 去除、微生物增长之间的定量关系，有助于解决 UASB 反应器的设计型问题和操作型问题。废水厌氧过程动力学涉及底物的降解、微生物的生长和甲烷的生成等三个方面的关系式，即废水厌氧生物处理的动力学一般包括以下三种<sup>[91]</sup>：

1、基质降解动力学，涉及基质降解与基质浓度、生物量等因素的关系；

2、微生物生长动力学，涉及微生物增长与基质浓度、生物量和增长常数等因素的关系；

3、产气动力学，研究甲烷产量与基质浓度和生物量的关系。

工业生产中主要关心的是反应器中有机物的降解去除，因此在这里主要讨论 UASB 反应器启动过程中的基质降解动力学。

#### 4.5.1 基质降解动力学

所谓基质降解动力学就是描述基质去除与微生物增长之间的定量关系，它是废水厌氧生物处理动力学的主要方面之一。对基质降解的动力学的研究有助于对厌氧生物处理过程的进行分析。

在分析 UASB 反应器启动的动力学之前，首先作以下假设<sup>[92,93]</sup>：

- 1、整个反应器系统处于稳定状态；
- 2、进水基质均为溶解性的且不含微生物；
- 3、反应器中混合液达到完全混合状态；
- 4、反应器中颗粒污泥的生长为均质增长，其密度  $\rho_g$  不变。

Monod 方程是上世纪 40 年代初 J. Monod 提出的，形式上类似于以酶促反应为基础的米—门方程。

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \quad (1)$$

式中： $\mu$  — 微生物比增长速度；

$\mu_{\max}$  — 在饱和浓度中微生物的最大比增长速度；

$K_s$  — 饱和常数；

$S$  — 基质浓度。

因为

$$\frac{dx}{dt} = -Y_0 \frac{dS}{dt}, \quad \mu = \frac{dx/dt}{x},$$

$$-\frac{dS/dt}{x} = v;$$

$$\text{所以 } \mu = Y_0 v, \mu_{\max} = Y_0 v_{\max} \quad (2)$$

式中:  $v$  — 基质比去除速度;

$v_{\max}$  — 基质的最大比去除速度;

$Y_0$  — 表观产率(mg 微生物/mg 基质);

$S_0$  — 进水基质浓度;

$S_e$  — 出水基质浓度。

$$\text{将式(2) 代入式(1)可得: } v = \frac{v_{\max} S}{K_s + S}$$

$$\text{将上式取倒数得: } \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_s}{v_{\max}} \frac{1}{S} \quad (3)$$

$$\text{基于物料衡算和稳态运行条件, 则有: } v = \frac{S_0 - S_e}{x} \quad (4)$$

$x$  — 微生物浓度。

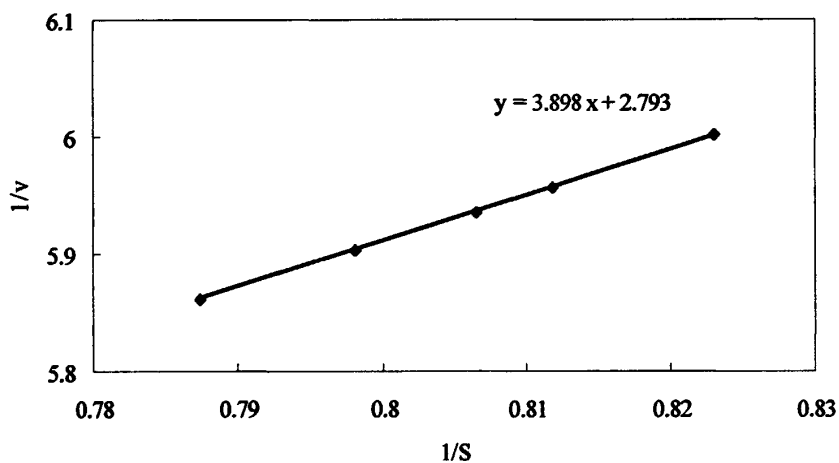
式(3) 为一直线方程, 在实验中选取不同的  $S$ , 通过式(4)计算出相应的  $v$ , 求出二者的倒数, 以  $1/S$  为横坐标,  $1/v$  为纵坐标做线性回归, 根据直线在横、纵坐标上的截距即可分别求得动力学常数  $v_{\max}$  和  $K_s$ 。

由于反应器启动阶段主要用于污泥的驯化, 因此仅模拟 A、B 反应器稳态运行下(即无出水回流实验 44d 以后)的实验数据。通过测定 A、B 反应器内污泥浓度, 得  $x_a$  为 7302 mg/L,  $x_b$  为 7155 mg/L, 列表计算  $v_a$ 、 $v_b$ , 如表 4-1 所示。

表 4-1 稳态动力学参数

Tab.4-1 Kinetic parameters of data during steady state

$S_0$ (mg/L)	$S_{eA}$ (mg/L)	$x_a$ (mg/L)	$v_a$ (d <sup>-1</sup> )	$S_{eB}$ (mg/L)	$x_b$ (mg/L)	$v_b$ (d <sup>-1</sup> )
1500	285	7302	0.166	542	7155	0.134
1496	260	7302	0.170	552	7155	0.132
1494	247	7302	0.172	556	7155	0.132
1475	230	7302	0.173	494	7155	0.139
1491	285	7302	0.166	506	7155	0.139
1495	268	7302	0.169	538	7155	0.134

图 4-16 A 反应器的基质比去除速度 $[1/v]$ 与底物浓度 $[1/S]$ Fig.4-16 Influence of  $1/S$  on  $1/v$  during steady course in A reactor

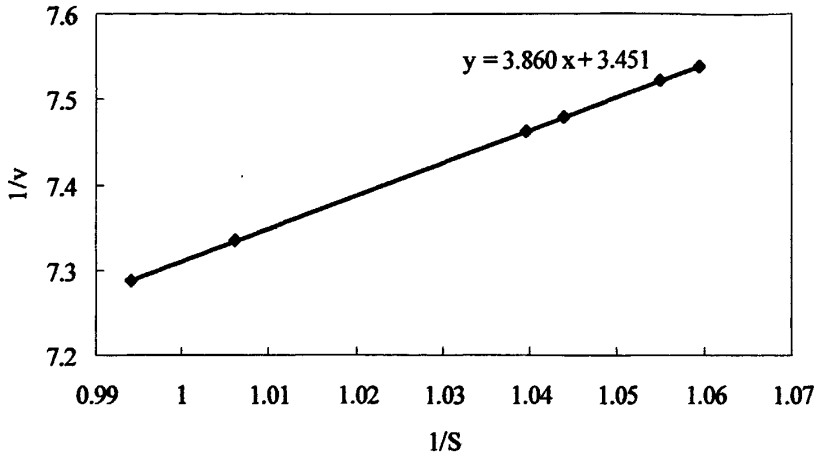


图 4-17 B 反应器的基质比去除速度 $[1/v]$ 与底物浓度 $[1/S]$

Fig.4-17 Influence of  $1/S$  on  $1/v$  during steady course in B reactor

根据直线在横、纵坐标上的截距即可分别求得两组的动力学常数  $v_{\max}$  和  $K_s$ 。经计算得，对于 A 反应器： $v_{\max} = 0.358 \text{ d}^{-1}$ ， $K_s = 1.395 \text{ mg/L}$ ；对于 B 反应器： $v_{\max} = 0.290 \text{ d}^{-1}$ ， $K_s = 1.119 \text{ mg/L}$ 。则 A、B 反应器的动力学方程式分别为， $v_A = \frac{0.358 \times S}{1.395 + S}$ ， $v_B = \frac{0.290 \times S}{1.119 + S}$ 。

由动力学方程式可以看出，投加牡蛎壳粉末的 A 反应器，基质的最大比去除速度  $v_{\max}$  明显高于未投加的 B 反应器。这是由于牡蛎壳的投加使反应器内具有较强的缓冲能力，使系统的 pH 值稳定在甲烷菌适宜的 6.5~7.8 范围内，促进了甲烷菌的生长，从而提高了基质的去除速度。

由动力学方程式还可以看出，投加牡蛎壳粉末的 A 反应器饱和常数  $K_s$  也大于未投加的 B 反应器。这是因为牡蛎壳粉末的投加，为甲烷菌提供了生长所需的环境和营养，促使甲烷菌颗粒化进程加快，使活性提高，并向较为有利的优势菌种转移。反应器内甲烷菌的优势菌种会发生变化，可能由甲烷丝菌占优势转化为甲烷八叠球菌占优势<sup>[35]</sup>。有研究发现<sup>[94]</sup>甲烷八叠球菌比表面积小，对基质的亲和力差，半饱和常数  $K_s$  大；而甲烷丝菌是丝状菌，比表面积大，对基质的亲和力强，半饱和常数  $K_s$  小。可以推知，投加牡蛎壳粉末后，动力学常数  $K_s$  的提高是由反应器内优势菌种发生变化而引起。

## 4.6 小结

1、出水回流实验期间，向 A 反应器一次性投加牡蛎壳粉末，A、B 反应器其他运行条件均相同，由于牡蛎壳粉末的提供碱度和载体作用，A 反应器出水 COD 浓度均低于 B 反应器，即 A 反应器有较高的 COD 去除率，同时 A 反应器出水 pH、碱度也高于 B 反应器，出水回流实验结束时，A 反应器底部出现小颗粒污泥，表明 A 反应器内污泥颗粒化进程快于 B 反应器；

2、无出水回流实验期间，向 A 反应器每日定量投加牡蛎壳粉末，A、B 反应器其他运行条件均相同，A 反应器 COD 去除率稳定在 80%~85%，B 反应器 COD 去除率稳定在 65%~70%，A 反应器出水 pH、出水碱度均高于 B 反应器，且差距逐渐增大；除污泥大量洗出的阶段外，A、B 反应器出水浊度均保持在 150~300 NTU 范围内；

3、采用牡蛎壳粉末作为载体，启动 A 反应器，逐渐提高进液流量和 COD 浓度，在 76 d 时颗粒污泥成熟，反应器成功启动，比未添加的 B 反应器缩短了 8 d；

4、在 A 反应器稳定运行阶段，随着碱度的增大，装置内 pH 值、出水浊度升高，而出水 COD 降低，即在一定的碱度范围内，反应器 COD 的去除率随碱度的增加而增加；

5、经过一定的假设和分析，得到了 UASB 反应器中基质降解的动力学模型，并计算出了其中的动力学参数。对运行稳定的 A、B 反应器来说，其基质降解动力学方程分别为： $v_A = \frac{0.358 \times S}{1.395 + S}$ ， $v_B = \frac{0.290 \times S}{1.119 + S}$ 。



## 第五章 厌氧颗粒污泥性质与产气特性的研究

在反应器中形成沉降性能良好和比产甲烷活性高的厌氧颗粒污泥是 UASB 工艺启动的标志, 因此厌氧颗粒污泥的性质对 UASB 反应器的运行相当重要。厌氧颗粒污泥的性质包括密度、直径、灰分比例等, 而性质表现在许多方面, 如产气活性、沉降性能、强度等。沉降性能是颗粒污泥性质的重要因素, 由于颗粒污泥具有极好的沉降性能, 能在较高的产气量和较快的上流速度下, 保留在 UASB 反应器中, 使反应器内的厌氧污泥浓度始终保持在较高水平。产气活性也是一个重要的方面, 其产气活性的强弱直接影响厌氧生物处理过程中甲烷产气量的大小, 也就影响能量回收比例, 从而直接影响整个处理过程的经济效益。

### 5.1 厌氧颗粒污泥的外观

在出水回流实验和无出水回流实验结束后, 从 A、B 反应器底部分别取出厌氧颗粒泥, 使用 BA300 生物显微镜 (麦克奥迪实业集团有限公司) 在 100 倍的放大倍数下对其进行观察。如图 5-1~图 5-4 所示。

出水回流实验结束后 (40 d), 取出的厌氧污泥经观察发现形状和颜色与接种污泥相比已经发生了部分变化。接种的污泥基本为絮状, 质轻, 暗黑色。而此时取出的厌氧污泥, 结构较为疏松、表面粗糙, 颜色以灰黑和灰白为主。A 反应器取出的污泥可以发现肉眼可见的微小颗粒状污泥, 形状呈不规则球型、粒径 0.1~0.3 mm, 颜色以灰黑色为主, 部分为灰白色, 且颗粒表面附着有一薄层白色絮状物质。B 反应器污泥颗粒化现象不明显。

无出水回流实验结束后 (94 d), A、B 反应器内均充满颗粒污泥。取出观察, 颗粒污泥一般为球形或椭球形, 表面光滑, 颜色以灰黑色为主, 粒径大部分在 0.3~2 mm, 个别达 3 mm。A 反应器的厌氧污泥颗粒化程度较高, 颗粒污泥轮廓界限分明, 形状较为规则, 多为球、椭球型; B 反应器的厌氧污泥颗粒化程度明显低于 A 反应器, 形状较不规则, 部分为短杆状。

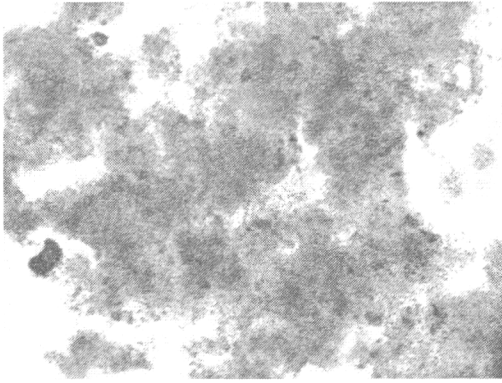


图 5-1 40d 反应器 A 内污泥(100 倍)

Fig.5-1 sludge in reactor A (40d,×100)

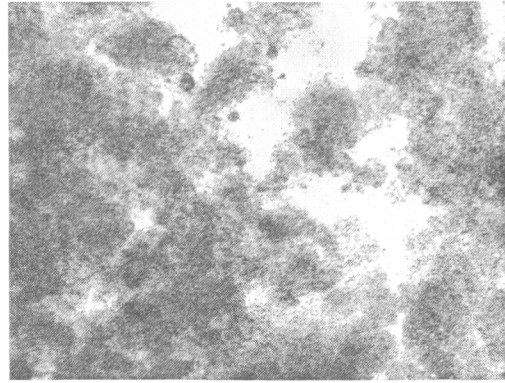


图 5-2 40d 反应器 B 内污泥(100 倍)

Fig.5-2 sludge in reactor B (40d,×100)

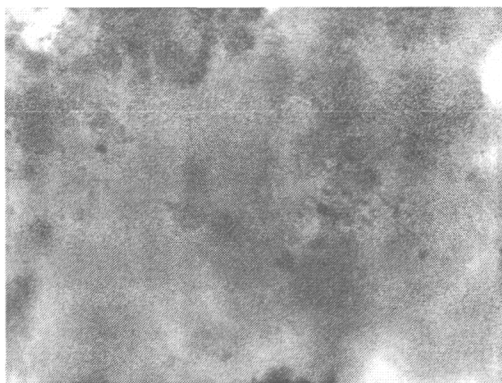


图 5-3 96d 反应器 A 内污泥(100 倍)

Fig.5-3 sludge in reactor A (96d,×100)

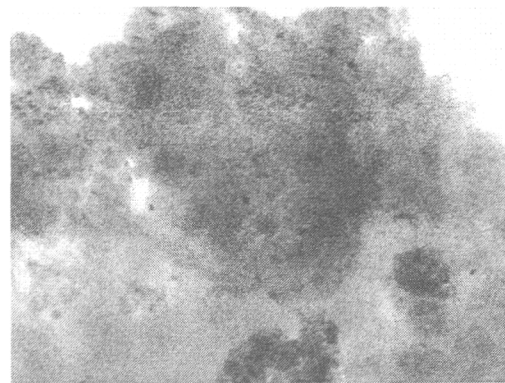


图 5-4 96d 反应器 B 内污泥(100 倍)

Fig.5-4 sludge in reactor B (96d,×100)

## 5.2 厌氧颗粒污泥的沉降性能

良好的沉降性是颗粒污泥主要的物理特征。优良的颗粒污泥沉降性能是保持反应器在进水表面上升流速较高的条件下稳定运行的前提。实验中发现：在 A、B 两组反应器的启动过程中，絮状污泥逐渐形成污泥小颗粒，同时污泥小颗粒在提高进水表面上升流速的过程中进行重新分布。粒径大的污泥颗粒沉于反应器的底部，沉降性能差的絮状污泥在污泥床顶部，部分絮状污泥随着出水而排出反应器之外<sup>[95]</sup>。

颗粒污泥沉速测定方法为<sup>[96]</sup>：取量程为 1 L 的量筒，测定其高度，并注满清水。将用自来水淘洗过的颗粒污泥逐个加入量筒内，用秒表计量单个颗粒污泥从

筒口沉降到筒底所需时间  $t$ ，然后利用公式  $V=H/t$  ( $V$  为沉速， $H$  为量筒高度， $t$  为沉淀时间) 计算得出该颗粒污泥的沉速。测试过程中，在某个粒径范围一般测定其中 20~30 个任意选取的颗粒污泥进行测试，取其平均值作为该粒径范围颗粒污泥的沉速。

表 5-1 90d 污泥颗粒沉降速度对比

Tab.5-1 Changes of granular sludge's settling velocity with diameter

粒径范围(mm)	0.3~0.5	0.5~0.8	0.8~1.1	1.1~1.5	1.5~2.0
A 反应器污泥沉速(m/h)	9.9	23.2	34.0	44.0	63.1
B 反应器污泥沉速(m/h)	8.3	18.3	30.7	38.2	52.3

由表 5-1 可以发现，粒径为 0.3~0.5 mm 的污泥沉降速度只有 8~9 m/h，而粒径为 1.5~2.0 mm 的颗粒污泥沉降速度约 50~65 m/h，增加 5 倍左右，可见随着粒径的增大，污泥沉降速度增加十分明显，这可能与较大的颗粒污泥中灰分含量较高有关<sup>[97]</sup>。A、B 两个不同反应器中同一粒径范围的颗粒污泥的沉降速度基本处于同一范围，A 反应器中颗粒污泥的沉降速度均快于 B 反应器，如粒径为 0.8~1.1 mm 的颗粒污泥，A 反应器组的沉降速度达到 34.0 m/h，而 B 反应器组的沉降速度为 30.7 m/h。这是由于 A 反应器添加了牡蛎壳粉末，较早形成了颗粒污泥，并且颗粒污泥的钙离子等无机物含量较高的原因。

### 5.3 厌氧颗粒污泥的产甲烷活性

由于废水中被去除的 COD 主要转化为甲烷，因此污泥产甲烷活性可以反映出污泥所能具有的去除 COD 及产生甲烷的潜力，是污泥品质的重要参数。产甲烷活性即 Specific Methanogenic Activity，缩写为 SMA，即单位重量以 VSS 计的污泥在单位时间所能产生的甲烷量。

SMA 的测定采用史式发酵法，在 100ml 三角烧瓶中加入产甲烷反应器在稳定运行期间的污泥量 1 g (以 VSS 表示)，然后加入 5 g COD·L<sup>-1</sup> 的乙酸钠溶液到 60 mL (已经调节 COD: N: P 为 200: 5: 1 并加入了微量元素)。然后将三角烧瓶放入预先调置的 30 °C 恒温水浴中。将集气管与 25 ml 史式发酵管相连，史式管内

盛有3.0%的氢氧化钠溶液作水封和二氧化碳吸收液，间歇实验装置如图5-5 所示。随后开始计时，每隔1h读数一次，连续读数11h<sup>[98,99]</sup>。

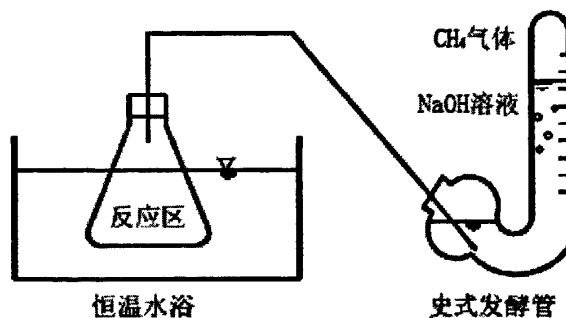


图5-5 SMA测定实验装置示意图

Fig.5-5 Scheme of SMA's mensuration

试验结束测定三角烧瓶内污泥的SS 和VSS。通过测定产甲烷量 $V_{CH_4}$  和时间 $t$  的关系曲线，用回归的方法求出起始直线段的斜率 $K$ ，根据污泥浓度计算：

$$V_{\max}CH_4(\text{mlCH}_4/(\text{gVSS} \cdot \text{h})) = K/(\text{VSS} \cdot V_r) \times (T/T_0)$$

其中

$K$  — 直线段的斜率；

$V_r$  — 培养瓶内反应器的体积；

$T$  — 室温 (K)；

$T_0$  — 273K；

根据 $V_{\max}CH_4$ ，按下式算出 $V_{\max} \text{COD}(\text{kgCOD} / \text{kgVSS} \cdot \text{d})$ ，即SMA 值。

$$V_{\max} \text{COD}(\text{kgCOD} / \text{kgVSS} \cdot \text{d}) = 1.17 \times 24/350 \cdot V_{\max}CH_4$$

经实验测定，所得结果如表5-2 所示。

表5-2 不同污泥SMA、VSS/TSS对比

Tab.5-2 Comparison of different granular sludge's SMA and VSS/TSS

污泥 种类	接种 污泥	A 反应器 40d 污泥	B 反应器 40d 污泥	A 反应器 94d 污泥	B 反应器 94d 污泥
SMA(kg/ kg·d)	0.342	0.526	0.463	0.775	0.636
VSS/TSS(%)	43.4	61.2	63.7	80.9	86.2

测定结果表明,启动时 A、B 反应器接种污泥的产甲烷活性为 0.342 kgCOD/(kgVSS·d)。随着启动过程的进行,两反应器中的产甲烷活性增大并开始分化。至出水回流实验结束(40d),A 反应器的产甲烷活性升至 0.526 kgCOD/(kgVSS·d),而 B 反应器的最大比产甲烷活性仅升至 0.463 kgCOD/(kgVSS·d)。随无出水回流实验的进行,厌氧颗粒污泥逐渐进入成熟期,94d 时 A、B 反应器的产甲烷活性分别上升到 0.775 kgCOD/(kgVSS·d) 和 0.636 kgCOD/(kgVSS·d),与 40d 相比两者的产甲烷活性升幅分别为 47.3%和 37.4%。A 反应器内的厌氧污泥产甲烷活性较高,可能是添加的牡蛎壳粉末中含有促进甲烷菌生长的微量元素,使厌氧污泥中甲烷菌含量较高。

VSS/TSS 的测定结果表明,随着污泥颗粒化的进程,A、B 反应器内污泥中有机物的含量逐渐上升,而 A 反应器内污泥的有机物比例相对较低,而灰分含量较高。这与沉降速度实验中,A 反应器污泥沉降速度较快的结果一致,即添加牡蛎壳粉末增加了 A 反应器内污泥的无机物含量。

## 5.4 小结

沉降性能和产甲烷活性是评价厌氧颗粒污泥的重要参数,本研究通过 94d 的连续对比实验,对不同运行时期的 A、B 反应器内颗粒污泥的性质的研究,得到如下几点结论:

1、随着运行时间的延长和反应器内水力上升流速的增加,A、B 反应器内颗粒污泥开始形成,其粒径不断增大,颗粒污泥在清水中的沉降速度和其粒径成正比;

2、在污泥驯化过程中,厌氧污泥中有机物含量逐渐增加,可达到初始接种

污泥的 2 倍左右；污泥的产甲烷活性也类似，运行结束时，A 反应器内污泥的产甲烷活性达到接种污泥的 2.3 倍；

3、投加牡蛎壳粉末对厌氧污泥的颗粒化过程具有促进作用，A 反应器内的颗粒污泥沉降速度和产甲烷活性均高于对照组 B 反应器内的颗粒污泥，且产甲烷活性差值随运行时间增加而增大。

## 第六章 结论与展望

厌氧生物处理技术由于其高效的处理能力,同时可以产生生物能源沼气,引起了普遍关注,被国内外广泛研究和应用。由于其颗粒污泥形成的时间长,反应器初次启动过程往往需要 6~8 个月时间。因此促进颗粒污泥的形成,加速反应器启动成为国内外研究的热点,本研究对这一问题进行探讨。

### 6.1 结论

本研究以解决废水在 UASB 反应器内因酸化而引起的体系 pH 值下降使甲烷菌受到抑制的问题为目的,采用牡蛎壳粉末作为载体物质,系统考察牡蛎壳粉末添加对反应器启动与运行阶段中厌氧生物降解性能的影响,同时考察牡蛎壳粉末对培养厌氧颗粒污泥的影响,并得到如下结论:

1、牡蛎壳粉末含有大量的  $\text{CaCO}_3$ , 具有很强的缓冲能力,能在弱酸性和中性条件下为水体提供充足的碱度。水体 pH 值对牡蛎壳粉末提供碱度的能力有显著影响, pH 值越低,牡蛎壳溶解速率越大,牡蛎壳提供碱度的供应量越大;当 pH 值大于 8 时,牡蛎壳停止提供碱度;

2、参考相关文献中研究出的经验模型应用于优化的 UASB 反应器设计,选择合适的模式,确定有关参数,设计出实验室规模的 UASB 反应器;并用经验公式加以校验,得出得出可分离收集直径  $8.0 \times 10^3 \text{ cm}$  以上的气泡,表明所选设计方案基本满足实验要求;

3、出水回流实验中,向 A 反应器一次性投加牡蛎壳粉末,A、B 反应器其他运行条件均相同,由于牡蛎壳粉末的提供碱度和载体作用,A 反应器出水 COD 浓度均低于 B 反应器,即 A 反应器有较高的 COD 去除率,同时 A 反应器出水 pH、碱度也高于 B 反应器,出水回流实验结束时,A 反应器底部出现小颗粒污泥,表明 A 反应器内污泥颗粒化进程快于 B 反应器;

4、无出水回流实验中,向 A 反应器每日定量投加牡蛎壳粉末,A、B 反应器其他运行条件均相同,A 反应器 COD 去除率稳定在 80%~85%,B 反应器 COD 去除率稳定在 65%~70%,A 反应器出水 pH、出水碱度均高于 B 反应器,且差距逐渐增大,除污泥大量洗出的阶段外,A、B 反应器出水浊度均保持在 150~

300 NTU 范围内;

5、在 A 反应器稳定运行阶段,随着碱度的增大,装置内 pH 值、出水浊度升高,而出水 COD 降低,即在一定的碱度范围内,反应器 COD 的去除率随碱度的增加而增加;

6、经过合理的假定,选用合适的 UASB 反应器中基质降解的动力学模型,并计算出了其中的动力学参数。对运行稳定的 A、B 反应器启动来说,其基质降解动力学方程分别为:  $v_A = \frac{0.358 \times S}{1.395 + S}$ ,  $v_B = \frac{0.290 \times S}{1.119 + S}$  ;

7、随着运行时间的延长和反应器内水力上升流速的增加,A、B 反应器内颗粒污泥开始形成,其粒径不断增大,颗粒污泥在清水中的沉降速度和其粒径成正比,在 76 d 时 A 反应器颗粒污泥成熟,标志着启动成功,与未添加牡蛎壳粉末的 B 反应器相比,启动时间缩短了 8d;

8、投加牡蛎壳粉末对厌氧污泥的颗粒化过程具有促进作用,A 反应器内的颗粒污泥沉降速度和产甲烷活性均高于对照组 B 反应器内的颗粒污泥,且产甲烷活性差值随运行时间增加而增大。

## 6.2 展望

由于厌氧处理具有优于好氧处理的许多特点,具有节能、环保和经济等三方面的效益,因此在废水处理方面具有广阔的应用前景。UASB 反应器作为第二代厌氧高效反应器,由于其能耗少,操作简单等特点日益受到人们的关注。本实验采用海产废弃物牡蛎壳作为载体,在一定程度上解决了实际运行中的一些问题(如缩短了启动时间),如果能正确地应用于工业生产过程中,必能取得较好的效益。

另外,虽然 UASB 反应器已经发明了三十多年,并已运用于生产实践中多年,但还存在着不少不足。从 UASB 自身工艺上进行改进,努力缩短其启动的时间,并尽力克服其存在的其它缺点,走一条优化发展的大道。总之,对 UASB 反应器的运行进行研究还有十分广阔的空间和较大的发展前景。



## 参考文献

- [1] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1998, 3-53.
- [2] 陈坚. 环境生物技术[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1990, 23-100.
- [3] 徐曾符. 沼气工艺学[M]. 北京:中国农业出版社, 1981, 167-320.
- [4] M. P. Bryant. Microbial Methane Production-Theoretical Aspects [J].  
Anima. Sci, 1979, 33 (5):1162-1169.
- [5] 唐受印, 戴友芝等. 水处理工程师手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000, 390-393.
- [6] G. Lettinga, A. F. M. van Velsen, S. W. Hobma. Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment[J]. Biotech. Bioeng, 1980, 2:699-705.
- [7] 王凯军, 贾立敏. 升流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器的设备化研究[J]. 给水排水, 2001, 27 (4):85-90.
- [8] 黄晓东, 张存铎. UASB 的主要设计问题[J]. 环境工程, 1997, 15 (2):16-18.
- [9] 王凯军. UASB 的工艺系统设计方法探讨. [J]. 中国沼气, 2002, 20 (2):18-23.
- [10] 胡纪萃. UASB 反应器三相分离器的设计方法[J]. 中国沼气, 1992. 10 (3):5-9.
- [11] 管锡珺, 郑西来. 现行的 UASB 反应器的设计问题及改良的可行性[J]. 环境工程, 2004, 4 (22):17-20.
- [12] 郭晓磊, 胡勇有, 高孔荣. 厌氧颗粒污泥及其形成机理[J]. 中国给水排水, 2000, 26 (1):33-40.
- [13] 张自杰[M]. 排水工程:化学工业出版社, 2000, 235-278.
- [14] A. Alphenaar. Anaerobic Granular Sludge: Characterization and Factors Affecting its Functions[D]. The Netherlands:WAU. 1994.
- [15] G. Y. Yue, H. T. Joo. Characterisation of the granulation process during UASB start-up[J]. Wat. Res, 1997, 31 (7):1573-1580.
- [16] J. E. Schmidt, B. K. Ahring. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge

- blanket (UASB) Reactors[J]. *Biotech. Bioeng.*, 1996, 49(3):229-246.
- [17] Yu Liu, Hai-Lou Xu, Kuan-Yeow Show. Mechanisms models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor[J]. *Water Research*, 2003, 37:661-673.
- [18] W. J. B. M. Driessen, M. H. Tielbaard, T. L. F. M. Vereijken. Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process [J]. *Wat. Sci. Tech.* 1994, 30(12):193-201.
- [19] J. Dolfing. Granulation in UASB reactors[J]. *Wat. Sci. Tech.* 1996, 18(12):15-25.
- [20] Fang H H P, Chen T, Li Y Y, Chui H K. Degradation of phenol in wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket reactor[J]. *Water. Res.*, 1996, 30(6):13-53.
- [21] Grotenhuis J P C, Smit M. Bacteriological composition and structure of granular sludge adapted to different substrates[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1991, 57(7):19-42.
- [22] Sekiguchi Y. Fluorescence in situ Hybridization using 16s Rrna-targeted oligonucleotides reveals localization of methanogens and selected uncultured bacteria in mesophilic and thermophilic sludge granules[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, 65(3):12-80.
- [23] Thaveesri J. Granulation and sludge bed stability in upflow anaerobic sludge bed reactors in relation to surface thermodynamics[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, 61(10):36-81.
- [24] Macleod F A, Cuiot S R, Costerton J W. Layered structure of bacterial aggregates produced in an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1990, 56(6):15-98.
- [25] 竺建荣, 夏晓红, 胡纪萃等. 进水浓度对 UASB 颗粒污泥形成的影响研究[J]. *环境科学*, 1992, 13(6):33-38.
- [26] R. E. Speece 著. 工业废水的厌氧生物技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001, 196-231.

- [27] R. E. Speece. Nutrient Requirements in: Anaerobic Digestion of Biomass[M]. Elsevier Applied Pub, 1987:109-128.
- [28] 李亚新. 厌氧消化过程中甲烷菌的无机营养需求[J]. 中国沼气, 1996, 14(1):1-5.
- [29] Y Chang. High rate performance and characterization of granular Methanogenic reactors fed with various defined substrates[J]. J. Ferment. Technol, 1995, 79:354-359.
- [30] 肖本益, 王瑞明, 贾士儒. 镁离子对厌氧污泥产气活性的影响[J]. 天津轻工业学院学报, 2002, 1:25-27.
- [31] J. T. C. Grotenhuis. Effect of Ethylene Glycol-bis-N, N-tetra Acetic of Methanogenic granular sludge[J]. Appl. Environ. Microbio, 1991, 36:109-114.
- [32] E. P. A. Van Langerak, G. Lettinga. Effects of high Calcium concentrations on the development of Methanogenic sludge in up-flow anaerobic sludge bed(UASB) reactors[J]. Wat. Res. 1998, 32(4):1255-1257.
- [33] 赵一章, 张辉, 唐一等. 高活性厌氧污泥微生物特性和形成机理的研究[J]. 微生物学报, 1994, 34(1):45-54.
- [34] H. Q. Yu, H. H. Fang, J. H. Tay. Effects of  $Fe^{2+}$  on Sludge Granulation in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors [J]. Wat. Sci. Tech, 2000, 41(12):199-205.
- [35] 李亚新, 杨建刚. 微量金属元素对甲烷菌激活作用的动力学研究[J]. 中国沼气, 2000 18(2): 8-16.
- [36] 李亚新, 董春娟, 徐明德. 厌氧消化过程中 Fe、Co、Ni 对  $NH_4^+-N$  的拮抗作用[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(4):11-12.
- [37] Lettinga, G. Laboratory work manual in: 1st Int. Course on Anaerobic and Low Cost Treatment of Wastes and Wastewater[Z]. The Netherlands: IAC and WAU, 1994.
- [38] Hideki Harada, Shigeki Uemura, Kiyoshi Momonoi. Interaction Between Sulfate Reducing Bacteria and Methane Producing Bacteria in UASB Reactors Fed with Low Strength Wastes Containing Different Levels of Sulfate[J]. WatRes,

1994, 28(2):335-367.

[39] W. M Wiegant, W. A. de Man, *Biothch. Bioengin*[J]. 1986, 28(5):718-728.

[40] 胡纪萃, 吴唯民, 顾夏声. 好氧活性污泥作为厌氧反应器接种污泥的可行性研究[J]. 中国环境科学, 1988, 8(2):62-63.

[41] W. Wu, X. Hu, Y. Zhao. Cultivation of anaerobic granular sludge in UASB reactors with aerobic activated sludge as seed[J]. *Wat. Res.*, 1989, 21:789-799.

[42] 刘双江, 胡纪萃, 顾夏声. UASB 反应器系统中污泥颗粒化研究进展[J]. 中国环境科学, 1990, 10(5):343-346.

[43] 肖本益, 孙爱友, 孔日祥. 升流式厌氧污泥床反应器处理废水, 第九届全国生物化工学术会议论文集(中国. 天津) [M]. 2000, 74-77.

[44] 孙振世, 陈英旭, 杨晔. UASB 的启动及其影响因素[J]. 中国沼气, 2000, 18(2):17-19, 31.

[45] G. Lettinga. 第四届国际厌氧消化讨论会(中国. 广州)论文集(中译本) [M]. 1985, 150-159.

[46] 周律, 王宝泉, 于泮池. 投加颗粒活性炭加快 UASB 反应器内颗粒化进程的研究[J]. 中国给水排水, 1996, 12(5):16-19.

[47] 韩剑宏, 倪文, 江翰. 投加硬硅钙纤维粒对 UASB 低温运行的影响[J]. 中国给水排水, 2003, 19(10):14-17.

[48] Y. Kalogo, A. M' Bassiguié Séka, W. Verstraete. Enhancing the start-up of a UASB reactor treating domestic wastewater by adding a water extract of *Moringa oleifera* seeds[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2001, 55(1):644 - 651.

[49] 马建华, 林晨, 张农. 牡蛎钙与生物钙毒性与代谢研究[J]. 毒理学杂志, 2006, 20(5):316-317.

[50] 周森麟, 葛福平, 朱列伟. 复方牡蛎补钙剂的动物实验研究[J]. 中国医药学报, 1998, 13(6):23-26.

[51] 董晓伟, 姜国良, 李立德, 王宁. 牡蛎综合利用的研究进展[J]. 海洋科学, 2004, 28(4):62-65.

- [52] 陈玉枝, 林舒. 牡蛎壳与龙骨成分的分析[J]. 福建医科大学学报, 1999, 33(4): 432-434.
- [53] 张建民, 李茹, 贾红健, 刘婉尔. 造纸黑液厌氧处理过程中颗粒污泥驯化条件的探索[J]. 工业水处理, 2000, 20(10): 21-23.
- [54] 王靖文, 黎明浩, 甘雨, 陈东文. 上流式厌氧污泥床反应器技术的现状与发展[J]. 工业水处理, 2001, 21(7): 12-15.
- [55] 苏玉民, 杨云龙, 王增长. 脉冲上流式厌氧污泥床反应器的应用[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 50-53.
- [56] 曾金樱, 杨仁斌, 吴根义. 用麸皮纤维做载体培养颗粒污泥的可行性研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(10): 17-20.
- [57] 涂保华, 王建芳, 张雁秋. UASB 反应器中颗粒污泥的培养[J]. 污染防治技术, 2003, 16(3): 65-67.
- [58] Hyok-Bo Kwon, Chan-Won Lee, Byung-Sei Jun, Jon-Do Yun, Seung-Yeon, Ben Koopman. Recycling waste oyster shells for eutrophication control[J]. Resources Conservation and Recycling, 2004, (41): 75-82.
- [59] 熊小京, 黄智贤, 景有海, 洪华生, 丁原红. 牡蛎壳填料浸没式生物滤池的除磷特性[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(6): 329-331.
- [60] 叶志隆, 熊小京, 芦敏. 贝壳填料曝气生物滤池的硝化特性研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(3): 1-4.
- [61] 路春美, 王永征, 毕见重, 赵建立, 韩奎华. 贝壳作为燃煤固硫剂的硫化反应温度特性研究[J]. 山东大学学报(工学版), 2003, 33(1): 41-45.
- [62] 程世庆, 施正伦, 骆仲泱, 方梦祥, 程乐鸣, 岑可法. 贝壳与石灰石脱硫特性的试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2003, 37(2): 221-224.
- [63] 吴少林, 徐京鹏. 废弃牡蛎壳生产活性钙[J]. 资源开发与市场, 2003, 19(4): 195-196.
- [64] 赵霖, 鲍善芬, 李珍, 丛涛, 韩文丽. 临床用钙剂及主要原料成分分析和评价[J]. 中国骨质疏松杂志, 1999, 2(1): 89-92.
- [65] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学(上册)(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004, 492-494.
- [66] Damir Kralj, Ljerka Brecevic. Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering

Aspects, 1995, 96:287-293.

- [67] 袁秋笙. UASB 反应器的结构与设计方法[J]. 江苏环境科技, 1999, 10(2):18-22.
- [68] 郝晓刚, 余华瑞, 石炎福. 改进型上流式反应器及其三相分离器的模糊优化设计[J]. 四川联合大学学报(工程科学版), 1998, 2(3):60-68.
- [69] 郝晓刚. 气液固三相分离器的优化设计[J]. 化工装备技术. 1998, 19(4):3-7.
- [70] 张欢欢, 陈丰秋, 詹晓力, 任其龙. 环境友好催化剂催化葡萄糖水解的研究[J]. 工业催化, 2006, 14(5):27-29.
- [71] K. H. Harada, A. Ohashi. Granulation and Sludge Retainment during Start-up of a Thermophilic UASB Reactor[J]. Wat. Sci. Tech. 1998, 38(9):349-357.
- [72] 国家环保总局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第三版)[S]. 北京: 中国环境科学出版社. 1998, 233-250.
- [73] 陈广元. 脉冲进液方式在 UASB 反应器中的应用[J]. 给水排水, 2002, 28(12):29-31.
- [74] 吴成强, 陈效, 朱润晔. 厌氧工艺出水回流对工艺稳定运行的影响[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 34(5):491-494.
- [75] 张军, 王里奥, 林衍. 颗粒活性炭对 UASB 处理垃圾渗滤液促进作用的研究[J]. 云南环境科学, 2005, 24(2):20-22.
- [76] Schmidt J E, Ahring B K. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors[J]. Biotechnol. Bioeng, 1996, 49:229-246.
- [77] Foster C F, Lewin D C. Polymer interaction at activated sludge surfaces[J]. Effluent Water Treat, 1972, 12:520-525.
- [78] Turakhia M H, Characklis W G. Activity of pseudomonas Aeruginosa in biofilm: effect of Calcium[J]. Biotechnol Bioeng, 1988, 33:990-999.
- [79] Mahoney E M, Varangu L, Cairns WL. The effect of Calcium on microbial aggregation during UASB reactor Start-up[J]. Water Sci Technol, 1987, 19:249-260.
- [80] 韩剑宏, 倪文, 江翰. 低温条件下硬硅钙石二次粒子对 UASB 反应器污泥颗粒化的影响研究[J]. 化工环保, 2004, 24(2):86-90.
- [81] 傅金祥, 孙文章, 王巨才, 滕险峰, 袁雅姝, 刘军, 王颖. 升流式厌氧污泥床中低变温启动试验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006, 22(4):600-603.
- [82] 张军, 王里奥, 林衍. 颗粒活性炭对 UASB 处理垃圾渗滤液促进作用的研究[J]. 云南环境科学, 2005, 24(2):20-22.

- [83] 杨琦, 施汉昌, 钱易. UASB 反应器处理生活污水的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(11):76-81.
- [84] E. P. A. Vanlangerak, H. Ramaekers, J. Wiechers, A. H. M. Veecken, H. V. M. Hamelers, G. Lettinga. Impact of location of  $\text{CaCO}_3$  precipitation on the development of intact anaerobic sludge[J]. Wat. Res, 2000, 34(2):447-446.
- [85] 赵青玲, 杨世关, 张百良. UASB 处理养猪废水条件下进水浓度对污泥颗粒化的影响[J]. 可再生能源, 2005, 5(12):35-38.
- [86] 雒文生, 张青, 蔡振华. UASB 处理低浓度城市生活污水的中试试验[J]. 环境工程, 2006, 24(5):89-92.
- [87] 王新华, 管锡珺, 徐世杰, 殷其中. 水力循环 UASB 反应器处理柠檬酸废水[J]. 水处理技术, 2006, 32(11):61-65.
- [88] 曹刚, 徐向阳, 冯孝善. 碱度对 UASB 污泥颗粒化的影响[J]. 中国给水排水, 2002, 18(8):13-16.
- [89] 张振家, 王太平, 张虹, 张扬. UASB 反应器处理淀粉废水试验研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(1):28-30.
- [90] 许丹东, 肖红. 投加颗粒活性炭加快 UASB 反应器内颗粒化进程的研究[J]. 环境科学, 1994, 16(1):46-49.
- [91] 郝建东, 贾仕儒. 利用 UASB 反应器处理人工废水的动力学研究[J]. 天津工业大学学报, 2004, 23(2):43-47.
- [92] 贺永华, 沈东升, 方程冉. 抗菌素半合成生产废水厌氧处理工艺及动力学研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2003, 29(5):556-562.
- [93] 刘存芳, 袁兴中, 曾光明, 李文卫, 孟佑婷, 傅木星. 城市有机垃圾间歇厌氧消化 pH 控制动力学研究[J]. 环境科学, 2006, 27(8):1686-1690.
- [94] Li Yaxin. Stimulation effect of trace metals on anaerobic digestion of high sodium content substrate[J]. Water Treatment, 1995, (10):145-154.
- [95] 陈亮, 王超. 厌氧反应器中污泥迅速颗粒化研究[J]. 内蒙古环境保护, 2004, 16(4):39-43.
- [96] 王妍春, 左剑悉, 肖晶华. EGSB 反应器内厌氧颗粒污泥性质的研究[J]. 中国沼气, 2002, 20(4):3-7.
- [97] 周长波, 张振家, 苏立国. 处理悬浮聚合法聚氯乙烯离心母液的 EGSB 反应器中的污泥性

质[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 78-83.

[98] 石宪奎, 倪文, 江翰. 升流式厌氧污泥床反应器工程启动研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(5): 363-366.

[99] 胡梅芬, 李小明, 曾光明, 吴永明, 廖德祥. 中低温厌氧处理城市污水污泥颗粒化的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(10): 33-37.



## 致 谢

在毕业论文即将完成之际，衷心感谢我的导师熊小京副教授；感谢熊小京老师不仅在学业上给予我的严格要求与精心教导，而且在生活上也给予我很多的关心。更重要的是，三年来耳濡目染了导师严谨求实的治学作风、宽松自由的学术思想和积极创新的探索精神，他孜孜以求、永不言弃的学术思想和坚强品格令我由衷的敬佩与折服，我将永远铭记恩师的教诲和关怀，并衷心祝愿导师身体健康、工作顺利！

感谢环境工程实验室全体老师与同学们，是你们给我提供了这样一个既团结紧张又严肃活泼的环境。在这里我所学到的不仅是知识，而且培养了自己多方面的技能。我将铭记欧阳通老师严于律己的人生教导，景有海老师雷厉风行的工作作风，赖丽旻老师和蔼可亲的待人之道，罗晶晶老师严谨治学的工作态度。更难忘记师兄师姐们的悉心支持，方宏达师兄从论文的立意向我分析了水处理的方向；叶志隆师兄在遥远的上海仍对我的实验提出建议；申茜师姐以娴熟的实验操作教导了我；郭会超师兄、叶歆师姐在工作、学习方面的态度也使我受益非浅。

在实验进行和论文编写的漫长征程中，吕君始终给我真切的关怀和鼓励，帮助我在挫折中重拾信心，勇敢的向目标前进。感谢简海霞、杨春霖、刘丽莉、芦敏、陈江奖，他们是最可爱的同学，给了我珍贵的欢乐和友谊。还有亲切可爱的师弟师妹们也让我体会大家庭的温馨。

感谢父母、亲人为我提供良好的物质条件和给我坚定的精神支持，为我的成长和进步默默付出，父母对我的殷切的期待永远是我积极上进，奋力拼搏的动力来源。

厦大背山面海，风景秀丽，历史悠久，人材辈出，那悠扬的建南钟声和芙蓉湖畔的青青垂柳，让人无限神往，无限留恋。然而，离别的时刻终究要到了。“请君试问东流水，别意与之谁短长？”别了，厦门；别了，厦大！