

啤酒废水厌氧颗粒污泥代谢有机酸 产甲烷特征的研究

刘双江 胡纪萃 顾夏声

周孟津

(清华大学环境工程系, 北京)

(北京师范学院生物系)

摘 要

本文报道了处理啤酒废水 6.7m^3 容积UASB反应器中厌氧颗粒污泥代谢有机酸的特征。研究发现, 颗粒污泥代谢乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐的最大比产甲烷速率分别为 0.216 、 0.132 、 $0.083\text{mmol/hr}\cdot\text{gvs}$, 其起始抑制浓度分别为 42 、 15 、 20mM , 厌氧污泥颗粒化提高了厌氧污泥耐乙酸能力。试验结果还表明, 丙酸对颗粒污泥代谢的抑制作用最为强烈。文章讨论了本研究对UASB工程应用的意义。

关键词: UASB反应器, 厌氧颗粒污泥, 有机酸代谢

前 言

第二代新型厌氧反应器中, UASB反应器具有广泛的适应性和高效率等特点, 已普遍应用于食品酿造、轻工等行业有机废水的处理, 显示了厌氧消化技术在环境保护中的作用[1-2]。UASB反应器的高效运行与厌氧污泥颗粒化密切相关。近年来对厌氧污泥颗粒化的条件进行了较多的工作, 掌握了形成颗粒污泥的基本条件, 这为UASB反应器的广泛应用奠定了基础[3-4]。

另一方面, 对厌氧颗粒污泥的代谢特点研究较少。颗粒污泥主要是由产甲烷菌、产氢产乙酸菌等和一些无机盐类共同组成的颗粒体, 这种在空间上的靠近, 加强了厌氧微生物间物质交换, 促进了厌氧消化过程中互营联合作用, 并赋予厌氧颗粒污泥相对较高的代谢活性[5]。有关资料报道, 厌氧颗粒

污泥的代谢活性比接种前的絮状污泥高一个数量级[6]。以往的研究报道, 厌氧反应器在高负荷运转状况下, 由于有机酸的积累而抑制了产甲烷作用, 反应器运转效率下降。本文报道厌氧颗粒污泥代谢乙酸盐、丙酸盐和丁酸盐的特征及这些底物对颗粒污泥产甲烷的抑制作用, 并讨论了本研究对工程应用的意义。

材料与方 法

一、厌氧颗粒污泥: 厌氧颗粒污泥取自北京啤酒厂 6.7m^3 容积中试UASB反应器, 该反应器为清华大学环境工程系自1987年启动运行, 经几个月运行后, 获得了性能良好的颗粒污泥, 有关反应器运行及颗粒污泥的一些参数见表1。

取反应器内 500ml 厌氧颗粒污泥, 置于 1000ml 量筒, 加入等量的磷酸盐缓冲液($\text{pH}7.0$), 冲洗三次, 每次静置1小时, 弃掉上层悬浮液, 留下层厌氧颗粒污泥备用。

本文于1989年8月5日收稿

表1 6.7m³中试UASB反应器运行条件及颗粒污泥的一些参数

运行负荷	9-14kgCOD/m ³ ·d
水力滞留时间	5-6hr
进水浓度	2000-3000mgCOD/l
COD去除率	85-95%
试验温度	20-25°C
颗粒污泥直径	1.03-105mm
颗粒污泥SVI	12ml/g

二、试验方法：装置见图1。50ml三角瓶内加入磷酸盐缓冲液40ml，20ml厌氧颗粒污泥（污泥量为0.7—0.9gvs）。加入各种底物至所要求浓度。试验在35°C条件下进行，试验初始pH和终止pH值之差小于0.2。

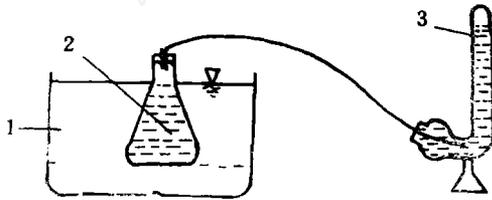


图1 试验装置示意图

1. 恒温水浴 2. 50ml三角瓶 3. 史氏发酵管

史氏发酵管内装有4N NaOH 饱和食盐水，用于测定CH₄产量，每间隔1小时记录产CH₄量，在坐标纸上求得产CH₄速率。计算比产CH₄率时忽略史氏发酵管中的水压差。比产甲烷率计算式如下：

$$\text{比产甲烷率 (mmolCH}_4\text{/hr} \cdot \text{gvs)} = \frac{\text{产甲烷速率 (mmol/hr)}}{\text{每瓶中VS (g)}}$$

VS测定采用恒重法

结 果

一、厌氧颗粒污泥的乙酸盐代谢特征

试验以乙酸钠为底物，研究了在0.25—65mM 浓度范围内乙酸盐分解产甲烷的特征（图2）。从图2可以看到乙酸盐浓度对厌氧颗粒污泥代谢影响，可分为三个阶段，在

0.25—25mM 浓度范围内，随乙酸盐浓度升高厌氧颗粒污泥的比产甲烷率呈线性增长，当乙酸盐浓度超过42mM时，颗粒污泥的比产甲烷率下降，其代谢活性受到抑制，且抑制作用随乙酸盐浓度升高而加大。在线性区域与抑制区域之间（25—40mM）颗粒污泥的比产甲烷率不受乙酸盐浓度变化的影响，颗粒污泥保持最大的比产甲烷率（0.216mmol CH₄/hr·gvs）。

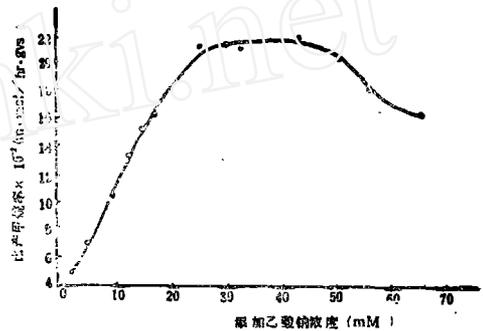


图2 乙酸盐浓度对颗粒污泥产甲烷活性的影响

二、厌氧颗粒污泥代谢丙酸盐、丁酸盐的特征

丙酸、丁酸是厌氧代谢过程中两个极为重要的中间物。复杂有机物厌氧分解的最初产物一般为乙酸、丙酸、丁酸以及乳酸、乙醇、H₂/CO₂等，丙酸、丁酸也是反应器中乙酸的重要来源。试验研究了丙酸、丁酸盐浓度变化对厌氧颗粒污泥产甲烷活性的影响（图3~4）。

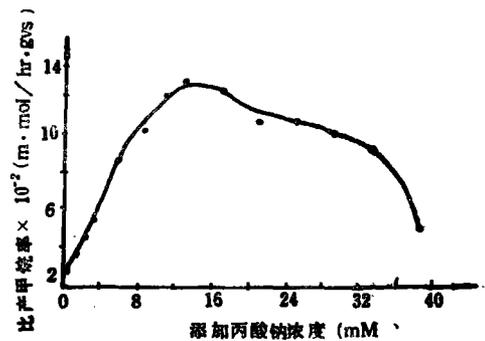


图3 丙酸盐浓度对厌氧颗粒污泥产甲烷活性的影响

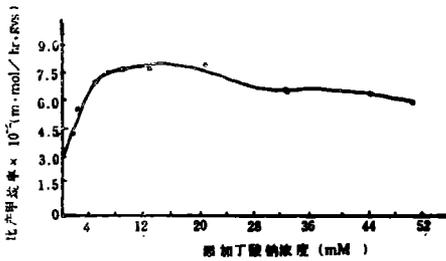


图4 丁酸盐浓度对厌氧颗粒污泥产甲烷活性的影响

从图3、图4可以看出,丙酸盐、丁酸盐浓度对颗粒污泥产甲烷活性的影响与乙酸盐的作用相仿,也可以分为线性区、稳定区和抑制区,但各区域的临界浓度值相差较大。丙酸盐呈线性反应的区域为0—10mM,丁酸盐为0—6mM;与丙酸盐相比,丁酸盐的稳定区域较宽广(8—20mM),且其临界抑制浓度(20mM)比丙酸盐的临界抑制浓度16mM要高。丙酸和丁酸盐的最大比产甲烷率分别为0.132和0.083mmolCH₄/hr·gvs。

讨 论

乙酸是厌氧消化过程中最重要的产甲烷底物,大约有70%的甲烷来自乙酸的分解。丙酸、丁酸是复杂有机物厌氧分解过程中的中间代谢物,又是乙酸的前体,通过互营联合作用,丙酸、丁酸经过乙酸、H₂/CO₂中间代谢物最终转化为甲烷和二氧化碳。据Bryant报道,经过这条途径形成的甲烷占反应器中甲烷产量的20%〔7〕。到目前为止,我们对有机酸厌氧分解的特征还了解甚少。据报道,当有机酸浓度超过2000mg/l(以乙酸计,约32mM)即对产甲烷过程产生抑制作用。Kroeker报道,对产甲烷具有抑制作用的是未电离的挥发酸部分,并指出当这部分有机酸浓度超过30mg/l(以乙酸计,0.5mM)后即产生抑制作用〔8〕。与这些资料相比,我们发现厌氧颗粒污泥耐有机酸能力有所提高,试验还进一步发现三种有机酸对产甲烷过程的抑制程度不同,乙酸

的抑制作用最弱,而丙酸的抑制作用最强(参见图2、图3)。试验发现丁酸盐的抑制浓度为20mM,这与Ahning等人报道的三培养物(丁酸分解菌+嗜热自养产甲烷杆菌+乙酸裂解产甲烷菌)代谢丁酸盐的特征十分一致〔9〕。

处理可溶性有机物时乙酸盐降解是整个过程的限速步骤,这一结论来自于对混合培养物非颗粒化的厌氧污泥(如第一代厌氧反应器)的研究。厌氧污泥颗粒化使其具有了自己的代谢特征,本试验发现颗粒污泥分解乙酸的速率远大于丙酸、丁酸的分解速率。另外,从电镜观察的结果看,颗粒污泥主要是由产甲烷丝菌和产甲烷八叠球菌等组成,测定其代谢活性也表明颗粒污泥中乙酸分解菌占40%以上(以vs计)。作者认为,颗粒污泥代谢反应的限速步骤还有待于进一步研究和需要详细的动力学分析。

本研究对工程应用具有现实的指导意义。随着厌氧消化技术的普遍应用,如何对反应器进行调控并保证其稳定高效运行已是一个十分重要的问题。Archer提出以反应器中H₂浓度做为调控运行的参数〔10〕,但是,H₂在稳定运行的反应器中浓度很低,短暂的超负荷运行导致反应器中H₂浓度升高但并不造成反应器运行状况恶化,因此以H₂做为控制参数时就不能区分反应器运行的正常与恶化,而且H₂本身对厌氧消化微生物并无毒害作用。有机酸则不同,长链脂肪酸具有表面活性剂的功能,它直接破坏细胞结构而产生毒害作用〔11〕,短链脂肪酸毒性机理尚不清楚,但它的毒性已被本研究和其它研究所证实。由此看来,选用有机酸作为反应器运行的调控参数较H₂更为有利。参照本研究的结果,作者建议处理类似于啤酒废水的颗粒化UASB反应器所承受的有机负荷高低,以不导致反应器中乙酸、丙酸、丁酸浓度超过40、10和15mM为宜,这样可以保证反应器在高负荷高效率条件下运行。

参 考 文 献

- (1) 徐国强. 化工环保, 5: 1-6, 1982
 (2) Hulshoff, L., G. Lettinga, Wat. Sci. Tech. 18(2): 41-43, 1986
 (3) Dolfing, J., Wat. Sci. Tech. 18(2): 15-25, 1986
 (4) Lettinga, G., Proceedings of the 4th International symposium on Anaerobic Digestion, China 1985
 (5) Thiele, J. H. et al, Appl. Environ. Microbiol. 54(1): 10-29, 1988
 (6) 李建科, 生物工程学报, 3(4): 290-296, 1987
 (7) Mukie, R. I. et al, Appl. Environ. Microbiol. 41, 1363-1373, 1981
 (8) Kroeker, E. J. et al, J. of WPCF 51(4): 718-727, 1979
 (9) Ahring, B. K. et al, Appl. Environ. Microbiol. 53(2): 434-439, 1987
 (10) Archer, D. B., Biotech. Letters 8(3): 197-202, 1986
 (11) Koster, I. W., Appl. Environ. Microbiol. 53(2): 403-409, 1987

Studies on Methanogenesis of low-chain Fatty Acids by Brewery Anaerobic Granular Sludge

Liu Shangjiang Hu Jicui Gu Xiasheng

(Dept. of Environ. Engineer, Tsinghua Univ., Beijing)

Zhou Menjin (Beijing Teacher's College)

Research on fatty acid catabolism of anaerobic granular sludge from a pilot UASB reactor treating brewery wastewater was conducted. The results showed the maximal specific methanogenic rates were 0.216, 0.132, 0.083mmolCH₄/hr-gvs for acetate, propionate and butyrate, respectively. The threshold concentration inhibiting methanogenesis from acetate, propionate and butyrate were 42, 15, 20mM, respectively. The propionate exhibited the severe inhibition at high concentrations. Granulation enhanced acetate catabolism of anaerobic sludge. Discussion of the present research on UASB reactor application is available.

Keywords. UASB reactor, Anaerobic granular sludge, Acetate catabolism, Propionate catalism, Butyrate catabolism

(上接第20页)

及仿搅拌装置,能克服原料“短路”现象及流失,有效地延长了原料的滞留期;能自动搅拌,打破池内原料结壳;并有富集菌种作用,提高原料的利用率和产气率,净增池容产气率达30%。

3. 该池进料没有堆积堵塞现象;大出料毋需打开天窗口,从出料间出料既可出液,又可出渣。同时,在出料间内设置台阶,更方便出料,可基本解决“出料难”问题,并可做到安全、卫生,减轻出料强度。

4. 该池主池总深度,比国标池减少34.3厘米(6立方米沼气池)。因此,该池型在地下水位较高和土质松散地区建池,能有效地防止池坑塌方、积水,并减少挖土量,降低劳动强度。

5. 该池总造价需提高5%左右,有待进一步改进池型设计,以利降低造价,方便推广,以便获得更大的经济效益和社会效益。

(参加本课题研究人员有:吴德林、牛治淮、董有怀、王明全、姚国宏。)