

高浓度甲醇废水厌氧处理中颗粒污泥和产甲烷细菌的耐酸性

周雪飞¹, 任南琪² (1. 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 采用两段 UASB 处理工艺和间歇培养试验, 对高浓度甲醇废水厌氧处理的运行特性进行了研究, 并较深入地研究了颗粒污泥和产甲烷菌的耐酸特性及代谢活性。试验结果表明, 两段 UASB 反应器的 pH 值较低, 分别为 4.9~5.8 和 5.5~6.2, 显然, 这不是一般产甲烷细菌适宜的 pH 范围。系统中的产甲烷菌即巴氏产甲烷八叠球菌, 具有一定耐酸性, 在 pH 为 5.0 时仍然能够降解甲醇, 如果进一步培养, 其耐酸性将有所提高。系统中的颗粒污泥能够保护其内部的产甲烷菌, 较少地受酸性环境的影响, 并在 pH 为 4.5 时仍能降解甲醇。颗粒污泥的这种性能与其结构、细菌种类和颗粒体内细菌分布情况有很大关系。
关键词: 甲醇废水; 产甲烷细菌; 耐酸性; 颗粒污泥; UASB 处理工艺; 间歇培养试验

Acid resistance of methanogenic bacteria in two - stage anaerobic process treating high concentration methanol wastewater

ZHOU Xuefei¹, REN Nanqi² (1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract: Two-stage anaerobic system was employed to treat high concentration of methanol wastewater. The results showed the pH changed from 4.9 to 5.8 in the first UASB and 5.5 to 6.2 in the second reactor. Apparently, these were not the advisable pH levels that common methanogenic bacteria could accept. The methanogenic bacteria of the system, viz. *Methanosarcina barkeri*, had some acid resistance and could still degrade methanol at pH 5.0. If trained further, their acid resistance would be improved. Granular sludge of the system could protect the methanogenic bacteria within its body against the impact of acid environment and make them degrade methanol at pH 4.5. The performance of granular sludge was attributed to its structure, bacteria species and the distributing of bacterium inside the granule.

Key words: methanol wastewater; methanogenic bacteria; acid resistance; granular sludge; UASB; batch culture experiment

甲醇是一种结构非常简单的有机物, 在厌氧生物处理过程中, 产甲烷菌可以直接把甲醇转化为甲烷, 也可以先将甲醇转化为乙酸后形成甲烷^[1,2]。其反应式表示如下:

甲醇直接转化成甲烷:



甲醇转化为乙酸然后生成甲烷:



一般情况下, 由甲醇直接转化为甲烷是主要降解途径, 但从吉布斯自由能来看, 由甲醇生成乙酸也可以进行。Lettinga 等研究发现^[3], 利用单段厌氧工艺处理甲醇废水时, 系统所能承受

收稿日期: 2003-08-06; 修订日期: 2003-11-14

基金项目: 建设部科技攻关项目和科技成果重点推广项目 (99099)

作者简介: 周雪飞 (1971—), 女, 讲师 (博士)

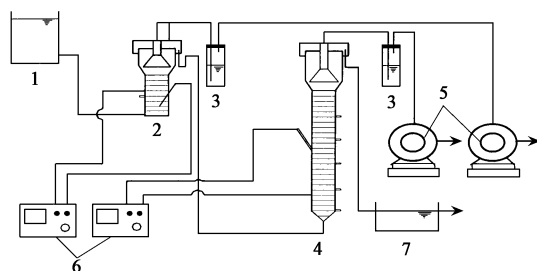
的 COD 负荷为 $17.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右,继续升高则反应器开始酸化;正常运行时,消化系统混合液 pH 值在 5.5~6.0 之间,对于产甲烷菌来说,显然不很适宜^[4]. 目前对甲醇废水厌氧处理工艺产甲烷菌生理生态学方面的研究很少,有必要结合厌氧工艺的运行情况对其深入研究,特别是产甲烷菌耐酸特性及其机理的研究更加重要.

由于高负荷时单段厌氧系统运行不太稳定,所以本研究采用两段 UASB 系统对高浓度甲醇废水进行处理,通过长期的实验运行考察了系统的处理效果和系统中 pH 值的变化情况,深入探讨了系统中产甲烷菌的耐酸性及其机理.

1 试验装置和方法

1.1 动态试验

动态实验采用两段 UASB 反应器工艺,其中 1 段 UASB 反应器(简称为 U1)总容积为 10 L,反应区有效容积为 4.1 L;2 段 UASB 反应器(简称为 U2)总容积为 18.4 L,反应区有效容积为 12.5 L,两反应器的温度控制在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$,试验装置见图 1.



1. 配水箱 2. U1 3. 水封 4. U2
5. 湿式气体流量计 6. 温控仪 7. 出水箱

图1 工艺流程图

Fig. 1 schematic diagram of two-stage UASB processes

本研究中两段 UASB 的接种污泥均取自南京扬子化工集团污水处理厂 UASB 的厌氧污泥,VSS 与 SS 的比值为 0.42. 系统培养底物由工业甲醇和 N、P 复合肥配制而成,底物营养比例为 $\text{COD} : \text{N} : \text{P} = (200 \sim 300) : 5 : 1$,进水 pH 值为 7.0 左右. 运行过程中,进水 COD 浓度在 $8000 \sim 20000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化,水力停留时间在 12~18 h 之间变化. 两段 UASB 中的污泥浓度分别约为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 间歇培养试验

从正常运行的 2 段 UASB 中取泥进行间歇培养试验,分析颗粒污泥和产甲烷菌的耐

酸性及其原因,实验装置如图 2. 采用 10 个 150 mL 培养瓶平分成 A 和 B 两组,预先通入氮气使反应瓶处于无氧状态,各瓶均取 150 mL 颗粒污泥,其粒径为 1~5 mm, A 组培养瓶中污泥保持原有状态;B 组培养瓶中装有适量粒径为 3~4 mm 的玻璃珠,放入转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床中震荡 15 min,将其颗粒体打碎成分散菌体,其粒径低于 0.5 mm,反应过程间歇摇动反应瓶,以确保污泥处于分散状态. 向各瓶中加入等量由分析纯甲醇配置的底物,其浓度为 $6000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 用乙酸把各瓶中混合液 pH 值调节成 4.0,4.5,5.0,5.5,6.0 等 5 个梯度,测定不同 pH 值下污泥的产气量. 培养瓶温度通过恒温水浴控制在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$,反应过程中每隔 10 min 摇动培养瓶一次,并记录产气量.

1.3 细菌的观察

利用扫描电子显微镜(日本产 SX-40 型电镜)和透射电子显微镜(日本产 HF7000 型电镜)分析颗粒污泥外观特征、内部结构及微生物组成和分布等.

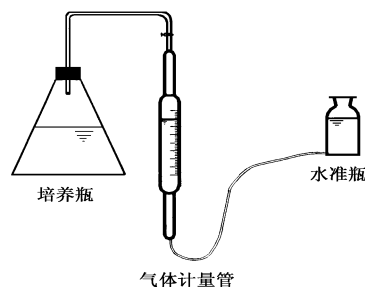


图2 间歇培养试验装置

Fig. 2 Setup of batch culture experiment

2 试验结果与讨论

2.1 两段厌氧工艺的运行结果

连续流实验的运行结果如图 3 所示. 正常运行过程中,当系统 COD 负荷高达 26.8 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右时,反应器运行正常,此时系统对有机物去除率为 90 % 左右;继续提高系统容积负荷,COD 去除率迅速下降.

正常运行时两段 UASB 进出水 pH 值的变化情况见图 4,系统进水 pH 值稳定在 7.0 左右,两段 UASB 出水 pH 值都比较低,此时系统对有机物去除率均达到 90 % 以上. 结果表明,系统中的产甲烷细菌能够适应较低 pH 值条件,正常发挥降解功能.

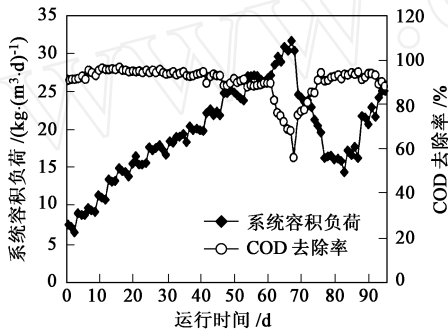


图 3 厌氧系统的运行效果

Fig. 3 The performance of anaerobic system

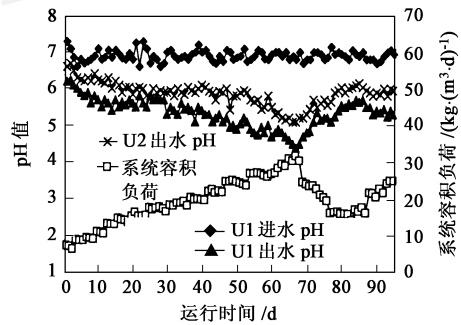


图 4 运行各阶段系统 pH 值的变化情况

Fig. 4 The diagram of system's pH at various phase

2.2 产甲烷菌的耐酸性及其机理分析

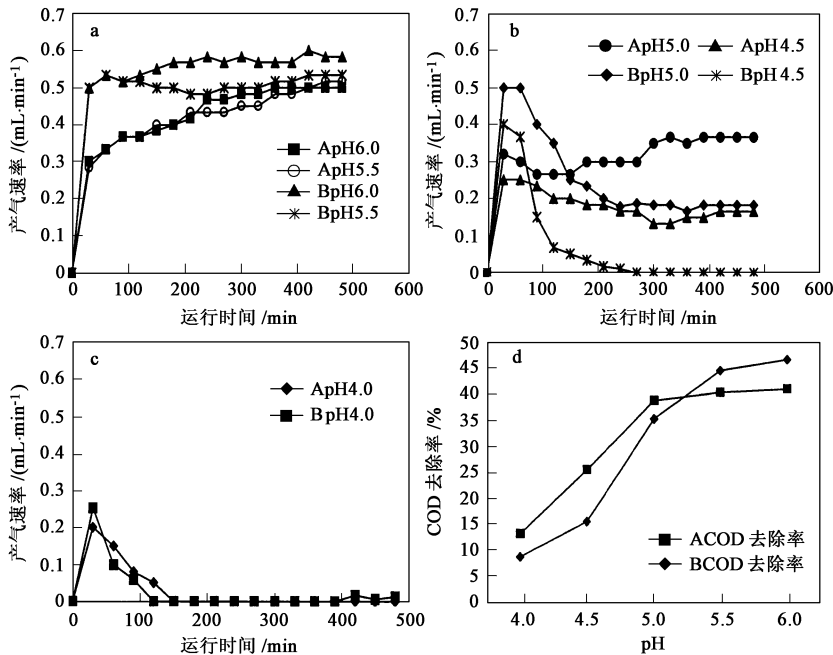


图 5 pH 值对产甲烷细菌活性的影响

(A 表示颗粒污泥;B 表示打碎后的颗粒污泥,即分散菌体,培养瓶内 SS 为 $49.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,VSS 与 SS 比值为 0.59)

Fig. 5 Effect of pH on methanogenic bacteria

一般观点认为,产甲烷细菌适宜的 pH 值为 6.5~7.5,其存活 pH 值下限为 6 左右.连续流试验中,反应器 U1 和 U2 内的 pH 为 5 和 5.5 时,产甲烷细菌的代谢速率均较高.

通过间歇培养试验,我们发现颗粒污泥和打碎污泥(可近似看作是游离的产甲烷细菌)的耐酸极限和代谢速率有一定的差异.如图 5a 所示, pH 值为 5.5~6.0 时,颗粒污泥的产气速率几乎不变;产甲烷菌产气速率随 pH 值降低而降低,但均高于颗粒污泥.随着 pH 值降低(图 5b 和图 5c),颗粒污泥和产甲烷菌的产气速率均逐渐降低,后者降低幅度比前者大,分散产甲烷菌的产甲烷活性更易受酸性环境的抑制.当 pH 值降至 4.5 时,颗粒污泥仍表现出一定的产气能力,而产甲烷菌在反应 3 h 后停止产气;当 pH 值降至 4.0 左右时,颗粒污泥和产甲烷菌只在反应开始 1.5 h 内有微量产气,此后产气全部停止.

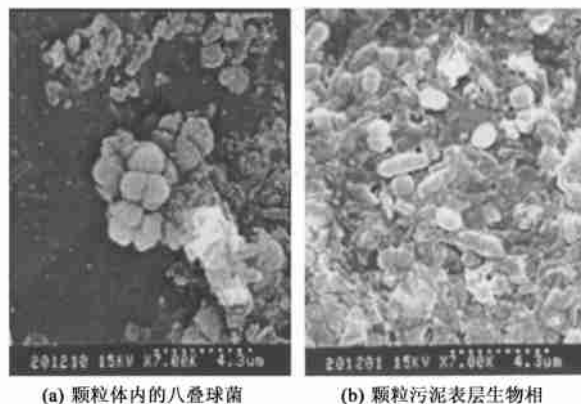


图 6 UASB 反应器内颗粒污泥中的生物相 ($\times 7000$)

Fig. 6 Morphology for bacteria on granule sludge in the UASB ($\times 7000$)

由图 5d 可知,低 pH 值下,颗粒污泥对有机物的去除率高于分散的产甲烷细菌,在 pH 值为 4.5 情况下,两者对 COD 去除率分别为 26 %和 16 %,说明颗粒污泥的耐酸性更强.

颗粒污泥的耐酸性与其结构和微生物组成有很大关系.在扫描电镜下观察,颗粒污泥中有八叠球菌、单球菌、杆菌、弧菌等,其中以产甲烷八叠球菌为主,其生物相见图 6.在透射电镜下观察,产酸菌主要分布在污泥颗粒外围,而产甲烷八叠球菌主要分布在颗粒内部,这种结构特征能够缓冲酸性环境对产甲烷细菌影响,对其

有保护作用.

3 结论

两段 UASB 反应器处理甲醇废水过程中,系统所能承受 COD 负荷高达 $26.8 \text{ kg } (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,运行过程中,两个 UASB 反应器出水的 pH 值水平较低,分别为 4.9~5.8 和 5.5~6.2 左右,很显然不是一般产甲烷细菌生长的适宜 pH 范围.系统中的产甲烷细菌(主要是产甲烷八叠球菌)具有一定的耐酸性能,能在 pH 值 5.5~6.0 左右发挥良好的代谢功能,并在 pH 值为 5.0 左右仍表现出稳定的代谢能力.以颗粒污泥形式存在的产甲烷菌对酸性环境的适应能力比其单独存在时更强,在 pH 值为 4.5 左右仍具有一定的代谢活性,但当 pH 大于 5.5 时,游离细菌具有更高的代谢活性,这与颗粒污泥的结构特征和微生物群落有很大的关系.

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: 453—454, 503—507
- [2] Weijma J, Stams A J M. Methanol conversion in high-rate anaerobic reactors[J]. Water Science Technology, 2001, 44(8): 7—14
- [3] Lettinga G, Van Der Geest A T H, Hobma S, et al. Anaerobic Treatment of Methanolic Wastes[J]. Water Research, 1979, 13: 725—737
- [4] 任南琪, 周大石, 马放. 水污染控制微生物学[M]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社, 1993: 231—238