

厌氧颗粒污泥反应器对丙酸和丁酸冲击负荷变化的响应研究

郑明月¹ 王凯军^{2*} 郑明霞² 杨燕妮¹ 闫海¹

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院 北京 100083; 2. 清华大学环境学院 北京 100084)

摘要 采用升流式厌氧污泥床(UASB)反应器,对增大进水浓度和增大进水流量过程中,颗粒污泥对丙酸和丁酸冲击负荷变化响应进行了研究。实验表明,进水浓度从2 000 mg COD/L提高到5 000 mg COD/L,丙酸去除率骤降,而丁酸降解相对稳定;在保持进水浓度为3 000 mg COD/L的条件下,增大进水流量,负荷从7.5 kg COD/(m³·d)升高到15 kg COD/(m³·d)时,丙酸降解率骤降,丁酸降解率仍然相对稳定。实验结果符合降解热力学理论和传统抑制动力学的未解离挥发性脂肪酸理论,并发现改变反应器运行条件能够加剧未解离酸的抑制作用。同时提出了探讨厌氧过程中丙酸积累导致厌氧反应器运行失败的基础理论原因。

关键词 丙酸 丁酸 酸化 未解离挥发性脂肪酸 颗粒污泥

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)09-1994-05

Response of propionate and butyrate loading changes in anaerobic granular sludge reactors

Zheng Mingyue¹ Wang Kaijun² Zheng Mingxia² Yang Yanni¹ Yan Hai¹

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The responses of anaerobic granular sludge to load changes by increasing influent concentration and inflow were studied in the up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. The results showed that the degradation of propionate was lower than butyrate when the COD concentration was changed from 2 000 mg COD/L to 5 000 mg COD/L and when the water inflow was increased to change the OLR from 7.5 kg COD/(m³·d) to 15 kg COD/(m³·d). The results were consistent with the thermodynamic theory, and the undissociated VFA theory mentioned in inhibition kinetic, which showed that other factors such as the reactor's construction and operation could aggravate the inhibition. It can provide some references for further discussing the anaerobic reactors failed with propionate accumulation.

Key words propionate; butyrate; acidification; undissociated VFAs; granular sludge

厌氧发酵产甲烷主要包括2个代谢阶段,酸化阶段和产甲烷阶段,乙酸、丙酸和丁酸是连接这2个阶段的重要中间产物。在有机负荷过高或者废水中的毒性物质抑制的情况下,都会引起挥发性脂肪酸(VFA)的积累。有研究表明,积累的VFA主要成分是丙酸^[1],丙酸的乙酸转化率相比其他有机酸低,降解较慢^[2]。Jeison等^[3]的研究同样提到在降解胶质和淀粉时,丙酸氧化过程仍是有机负荷的限制阶段。Bull等^[4]研究认为,在两相厌氧中,酸化相的负荷过高也会产生更多的丙酸。丙酸的积累会导致系统产气量的下降,通常作为厌氧系统失衡的标志^[5]。因此,研究丙酸积累的机理,寻求一种有效

途径避免丙酸积累和反应器酸化,对于提高整个厌氧系统的效率和稳定性具有重要意义。国内外学者对丙酸降解开展了大量的研究,文献报道反应器对丙酸最高耐受负荷不同,从1.2 g Hpr-COD/L^[6]到3g Hpr-COD/L^[7]不等,主要取决于反应器形态和运

基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划(2008AA062401-02); 国

家自然科学基金资助项目(50978146)

收稿日期: 2010-11-02; 修订日期: 2011-05-16

作者简介: 郑明月(1984-),女,博士研究生,主要从事厌氧生物反应器研究工作。E-mail: mingyue.zheng84@gmail.com

*通讯联系人, E-mail: wkj@tsinghua.edu.cn http://www.cnki.net

行参数等各种影响因素。除了反应器构造合理,操作运行适当能够有效降解丙酸之外,适量的微量元素也对丙酸降解有重要促进作用^[8]。

在相同反应器相同运行条件下,有针对性地对比研究厌氧颗粒污泥反应器对丙酸和丁酸冲击负荷变化响应的对比研究还未有报道。本文在以上理论分析和研究基础上,对比研究了丙酸、丁酸作为基质,随着负荷变化,UASB 反应器不同的响应情况,为进一步研究厌氧过程中丙酸积累导致厌氧反应器失败提供参考,为寻求避免反应器出现酸化失败问题的方法建立基础。

1 材料和方法

1.1 实验装置与材料

实验所用的反应器为 2 个有机玻璃制成的 UASB 反应器,反应器底部进水,上部出水,底部铺玻璃珠 4~5 cm,防止接近进水口的颗粒污泥失效。反应器有效体积为 2.9 L,实验装置如图 1 所示。

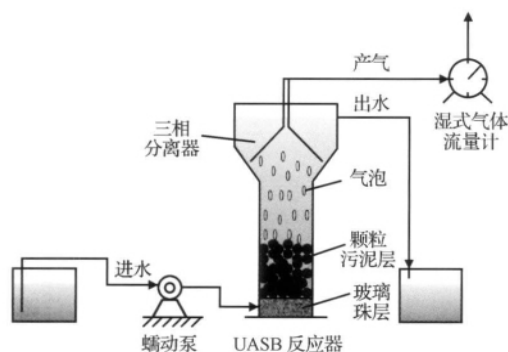


图 1 UASB 实验装置图

Fig. 1 Scheme of lab-scale experimental set-up of UASB reactor

实验所用的污泥取自处理淀粉废水高效厌氧反应器的厌氧颗粒污泥,在室温(25℃左右)环境下保存,污泥经淘洗除去漂浮物和肉眼可见杂质接种到反应器中,接种的颗粒污泥的 VSS/TSS 为 0.878,反应器接种污泥浓度 22.8 g VSS/L。

实验采用 2 组相同的 UASB 反应器 R1 和 R2,实验所用的进水,R1 使用丙酸配制,NaHCO₃ 调节 pH 在 6.5~7.5 之间,辅以 N、P 等营养元素和微量金属元素;R2 使用丁酸配制,NaHCO₃ 调节 pH 与 R1 进水一致,N、P 等营养元素和微量金属元素投加量与 R1 一致。营养母液每 1 L 含: NH₄Cl 170 g, KH₂PO₄ 37 g, CaCl₂ · 2H₂O 8 g, MgSO₄ · 4H₂O 9 g。

微量元素母液每 1 L 含: FeCl₃ · 3H₂O 2 000 mg, CoCl₂ · 6H₂O 2 000 mg, MnCl₂ · 4H₂O 500 mg, CuCl₂ · 2H₂O 30 mg, ZnCl₂ 50 mg, H₃BO₃ 50 mg, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O 90 mg, Na₂SeO₃ · 5H₂O 100 mg, NiCl₂ · 6H₂O 50 mg, EDTA 100 mg, 36% 盐酸 1 mL。按照每 10 L 水 1 mL 营养母液、1 mL 微量元素和 1 g 酵母浸粉投加。

1.2 实验过程

2 组 UASB 反应器 R1 和 R2 进行对比研究,进水基质分别为丙酸和丁酸。具体运行参数表 1 所示。实验中 I~V 阶段 R1 和 R2 的进水 COD 浓度和进水流量一致(VI 阶段 COD 浓度有差异),在室温下启动运行。

R1 和 R2 的启动运行以相同的接种污泥浓度,相同 COD 浓度(500 mg COD/L),相同进水流量(14.4 L/d),停留时间为 4.8 h 进行。待 COD 去除率稳定达到 80% 以上,降低进水流量到 7.2 L/d,停留时间为 9.7 h,同时提高进水 COD 浓度到 1 000 mg COD/L,保持有机负荷率(OLR)为 2.5 kg COD/(m³ · d) 稳定运行,此时启动期完成。

提高负荷期目的是使颗粒污泥反应器进一步适应较高浓度的丙酸和丁酸。之后实验主要考察了浓度升高造成的冲击负荷和流量增大造成的冲击负荷对厌氧反应器处理效率的影响。浓度冲击负荷期通过提高反应器进水 COD 浓度(5 000 mg COD/L)来提高反应器负荷,并设置低负荷恢复期使反应器 COD 去除率恢复到 80% 以上,流量冲击负荷期进水流量比前一阶段提高 1 倍,进行冲击负荷实验。

实验期间以 COD 去除率为主要考察指标,据此来进行丙酸和丁酸的冲击负荷响应研究。通过考察反应器进水中丙酸和丁酸的浓度,反应器内微生物变化,得出厌氧颗粒污泥反应器对丙酸和丁酸冲击负荷变化的响应结果。

实验共运行 50 d。每个阶段以 2 个反应器运行效果出现差异为依据,进行条件变化。在难以区分响应效果的 VI 阶段,保持较长运行时间,使得到可靠的结论。

1.3 分析方法

COD 测定采用微回流消解比色法;TSS、VSS 测定采用重量法;pH 测定采用 HACH Sension1 pH 测试仪;微生物菌群变化使用 FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电子显微镜进行检测。

表 1 实验各阶段的控制参数表

Table 1 Summary of the main operational parameters during the whole experiment period

	启动期 (I / II)	提高负荷期 (III)		冲击负荷期 (IV)	恢复期 (V)	冲击负荷期 (VI)
	1 ~ 3 d	4 ~ 6 d	7 ~ 10 d	11 ~ 16 d	17 ~ 25 d	26 ~ 50 d
流量(L/d)	14.4	7.2	7.2	7.2	7.2	14.4
COD(mg/L)	500	1 000	2 000	5 000	3 000	4 000(3 000)
OLR(kg COD/m ³ · d)	2.5	2.5	5	12.5	7.5	20(15)

2 结果与讨论

2.1 不同基质降解比较实验结果

低负荷启动期: R1 和 R2 采用先高流量低浓度,后降低流量提高浓度的方法启动,在 1 周内启动成功。在启动期发现,相同低负荷条件下,增大进水浓度,延长停留时间,丙酸的去除率出现波动而后恢复,而丁酸的降解一直维持 90% 以上,说明即使在极低负荷条件下(2.5 kg COD/(m³ · d)),厌氧反应器对丙酸降解就存在一定问题,但不足以产生抑制。监测反应器出水 pH 基本维持在 6.5 ~ 7.5 之间,没有出现酸化现象。图 2 表示了 R1 和 R2 各时期运行情况。

提高负荷期: 此阶段提高丙酸负荷到 5 kg COD/(m³ · d),R1 的去除率降低,丙酸浓度升高对丙酸降解效果的影响较大,反映了厌氧产甲烷菌对

丙酸的降解能力较差;但是,微生物对丙酸有逐渐适应的能力,去除率有所恢复。反应器 R2 的丁酸去除率一直稳定在 95% 以上,最高达到 99.8% 。

冲击负荷期结束后,进行了恢复期,将负荷降低到 7.5 kg COD/(m³ · d),目的使 R1 进行恢复,为进行下一阶段实验做准备。

流量冲击负荷期: 运行至第 26 天时,将 R1 和 R2 进水流量提高,R1 进水浓度维持恢复期的 3 000 mg COD/L,负荷提高到 15 kg COD/(m³ · d),R2 提高到 4 000 mg COD/L,负荷提高 20 kg COD/(m³ · d),R1 反应器的去除效率降到 40% 左右,R2 在高流量、高浓度的高负荷的情况下,去除率开始下降并在 60% ~ 80% 之间波动。丙酸负荷的提高,会导致整个厌氧系统的不稳定,在 15 kg COD/(m³ · d)负荷下,厌氧菌已经受到严重的抑制。在 20 kg COD/(m³ · d)负荷下,降解丁酸的 UASB 系统虽然去除率有所降低,但是仍然没有出现严重的抑制问题,说明在整个厌氧过程中,厌氧菌对丁酸的耐受降解能力较强。

实验较好地表明了厌氧颗粒污泥降解丙酸的能力要低于丁酸,表现在浓度升高,或者流量升高,较大的冲击负荷都会对丙酸降解系统产生致命的危害,可能导致系统崩溃。

2.2 降解热力学讨论

有研究表明,丙酸和丁酸的乙酸化反应自由能变化均为正值,这些反应都是不能自动进行的^[9]。若要降低吉布斯能(ΔG),使反应顺利进行,就必须降低氢和乙酸的浓度。但是即使在产氢菌和嗜氢产甲烷菌共生情况下,丙酸相对于丁酸而言,其热力学反应条件也是最为不利,这也解释了本实验中反应器运行时,以丙酸为基质的反应器的运行状况较差的原因。在实验的最后一个阶段,提高进水流量和浓度,使负荷有很大程度的升高,2 个反应器的去除率均有不同程度下降,虽然这与负荷已超出了反应器的最大处理能力有关,但是丙酸反应器受到严重

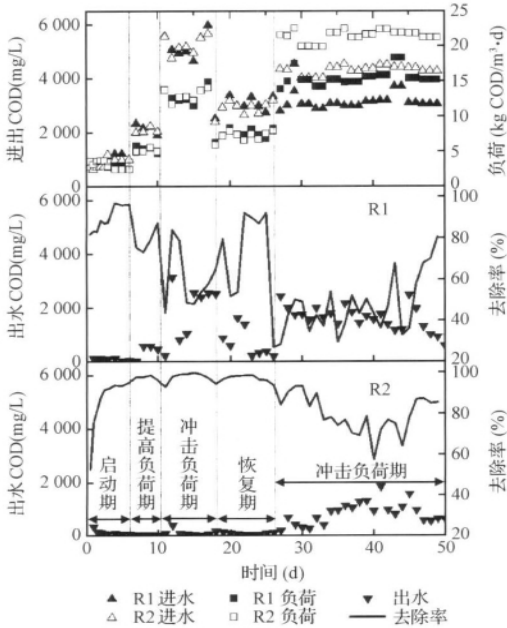


图 2 R1 和 R2 的进水浓度、负荷和去除率各时期比较

Fig. 2 Performance of R1 and R2 during the

的抑制,因此,在实际厌氧处理中,应尽可能避免中间产物——丙酸的产生。

2.3 抑制动力学讨论

Andrews^[10]在其抑制动力学方程中提出应该把未解离的挥发性脂肪酸浓度作为产甲烷菌的限制性基质及抑制剂。未解离的挥发性脂肪酸对细菌细胞膜的穿透能力比离子形式强,相对容易渗入细胞的原生质膜,因此表现出来的基质抑制现象更为强烈。至于其抑制浓度阈值,Duarter 等^[11]发现未解离的挥发性脂肪酸浓度达到 0.17 ~ 0.42 mmol/L 时,厌氧反应过程受到抑制。Kroeker^[12]提出未解离挥发性脂肪酸浓度达到 0.50 ~ 1.00 mmol/L 时,产甲烷菌活性完全丧失。

未解离挥发性脂肪酸 HA 的电离平衡如下式:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \tag{1}$$

$$k_a = c_{H^+} \cdot c_{A^-} / c_{HA} \tag{2}$$

式中 k_a 为挥发性脂肪酸的解离常数; c_{H^+} 为氢离子浓度 (mol/L); c_{A^-} 为已解离挥发性脂肪酸浓度 (mol/L); c_{HA} 为未解离挥发性脂肪酸浓度 (mol/L)。

$$又 c_t = c_{HA} + c_{A^-} \tag{3}$$

式中 c_t 表示总挥发性脂肪酸浓度。

联立式 2 和 3 可得:

$$c_{HA} = \frac{k_a c_t}{10^{-pH} + k_a} \tag{4}$$

图 3 为本实验中丙酸和丁酸各个阶段进水未解离挥发性脂肪酸平均浓度。前 3 个阶段,未解离 VFA 浓度逐渐升高,尚未达到文献中最低抑制浓度 0.17 mmol/L,R1 和 R2 的 COD 去除率都维持在 80% 以上;第 IV 阶段浓度冲击负荷期,提高进水丙酸和丁酸的浓度,使未解离的丙酸和丁酸浓度均大于 0.17 mmol/L,分别为 0.3 mmol/L 和 0.24 mmol/L,R1 的 COD 去除率降低,R2 的 COD 去除率保持平

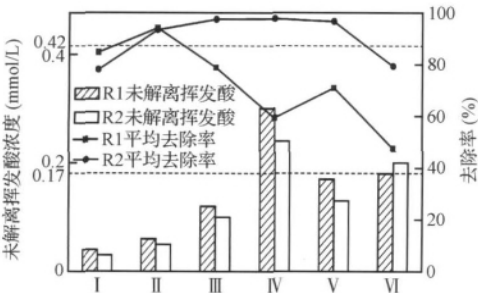


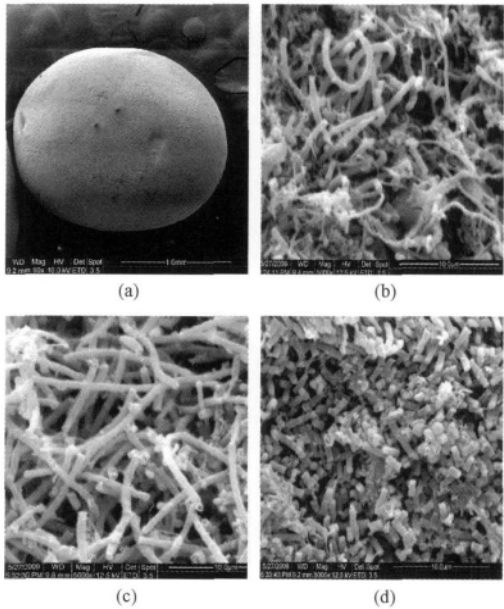
图 3 未解离挥发性脂肪酸浓度与去除率关系图

Fig. 3 Relationship between undissociated acid and removal rate

稳,丙酸的降解效果低于丁酸,R1 的颗粒污泥已经受到了未解离丙酸的抑制,未解离的丁酸对 R2 的颗粒污泥抑制作用并不显著。恢复期 V,R1 仍然有相对较好的恢复能力,说明该浓度的丙酸对产甲烷菌有一定的抑制作用,但尚未完全丧失活性,是可恢复的。采取降低丙酸浓度,COD 的去除率又有所回升。VI 阶段控制未解离丙酸和未解离丁酸的浓度 0.17 mmol/L 左右,提高进水流量,R1 和 R2 的 COD 去除率都急剧下降,并且难于恢复。未解离挥发性脂肪酸与反应器进水流量相互协同作用形成的冲击负荷,会使抑制作用加倍。

2.4 微生物菌群比较

反应器启动时,接种的污泥为成熟颗粒污泥,取初始污泥和实验结束颗粒污泥进行 SEM 照片分析,如图 4 所示。接种颗粒污泥菌种丰富,包含了丝菌、杆菌和球菌等多种菌群。在供给单一基质运行 50 d 之后,颗粒污泥内菌种更趋向于单一化。R1 污泥菌群以长丝状为主,少量短杆和球状菌附着在丝状菌表面;R2 的颗粒污泥以短杆和球状菌为主。甲烷丝菌在乙酸浓度较低时,能够有效地与其他利用乙酸的产甲烷细菌竞争^[13]。由 R1 污泥中出现大量丝菌可以初步推论,其颗粒污泥中产甲烷菌周围乙酸浓度很低,致使甲烷丝菌逐渐成为优势菌种。冲击负荷运行期间,R1 的 COD 去除率较低的主要原因,是



(a 为颗粒污泥外观(×50);b、c、d 为颗粒污泥剖开核心位置(×5000) b 为原泥 c 取自 R1 反应器 d 取自 R2 反应器)

图 4 颗粒污泥中心 SEM 图

Fig. 4 SEM images of granular sludge in the reactors

颗粒污泥菌群中产乙酸菌利用丙酸进行乙酸化水平较差,微生物菌群产生了适应性变化,逐步过渡到能够在较低乙酸浓度下生长的丝状菌占优势。同时推断,产甲烷丝状菌的大量出现能够预示反应器适应冲击负荷的能力降低,反应器极易失效。

3 结 论

针对厌氧反应器酸化过程伴随着丙酸浓度升高的现象,进行了反应器范围内,厌氧颗粒污泥反应器对丙酸和丁酸冲击负荷变化的响应研究。研究表明:(1)厌氧颗粒污泥对丙酸的降解能力低于丁酸,当负荷变动范围超过 $7.5 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,厌氧反应器对丙酸的降解作用显著下降,当负荷变动范围超过 $12.5 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,厌氧反应器对丁酸的降解作用显著下降;(2)未解离丙酸浓度达到 0.3 mmol/L 丙酸会对厌氧菌产生可恢复的抑制作用,即使在 0.17 mmol/L 时,水力负荷过大同样也会导致丙酸抑制作用,未解离丁酸的抑制作用相对较小;(3)颗粒污泥降解丙酸基质优势菌群以丝状菌为主,降解丁酸优势菌群以杆菌和球菌为主。

参 考 文 献

- [1] Gallert C., Winter J. Propionic acid accumulation and degradation during restart of a full-scale anaerobic biowaste digester. *Bioresource Technology*, **2008**, 99(1): 170-178
- [2] McMahon K. D., Zheng D., Stams A. J. M., *et al.* Microbial population dynamics during start-up and overload conditions of anaerobic digesters treating municipal solid waste and sewage sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, **2004**, 87(7): 823-834
- [3] Jeison D., Plugge C. M., Pereira A., *et al.* Effects of the acidogenic biomass on the performance of an anaerobic membrane bioreactor for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, **2009**, 100(6): 1951-1956
- [4] Bull M. A., Sterritt R. M., Lester J. N. An evaluation of single- and separated-phase anaerobic industrial wastewater treatment in fluidized bed reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, **1984**, 26(9): 1054-1065
- [5] 赵杰红,张波,蔡伟民. 厌氧消化系统中丙酸积累及控制研究进展. *中国给水排水*, **2005**, 21(3): 25-27
Zhao Jiehong, Zhang Bo, Cai Weimin. Research progress on propionic acid accumulation and control in anaerobic digestion system. *China Water and Wastewater*, **2005**, 21(3): 25-27 (in Chinese)
- [6] Möschel M., Jördening H. J. Detection of very low saturation constants in anaerobic digestion: Influences of calcium carbonate precipitation and pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **1998**, 49(6): 793-799
- [7] Barredo M. S., Evison L. M. Effect of propionate toxicity on methanogen enriched sludge, *Methanobrevibacter smithii* and *Methanospirillum hungatii* at different pH values. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **1991**, 57(6): 1764-1769
- [8] Ma J., Mungoni L. J., Verstraete W., *et al.* Maximum removal rate of propionic acid as a sole carbon source in UASB reactors and the importance of the macro- and micro-nutrients stimulation. *Bioresource Technology*, **2009**, 100(14): 3477-3482
- [9] Speece R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, **1983**, 17(9): 416A-427A
- [10] Andrews J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, **1968**, 10(6): 707-723
- [11] Duarder A., Anderson G. Inhibition modeling in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, **1982**, 14(6-7): 749-763
- [12] Kroecker E. J., Schulte D. D., Sparling A. B., *et al.* Anaerobic treatment process stability. *Water Pollution Control Federation*, **1979**, 51(4): 718-727
- [13] 闵航,陈美慈,赵宇华,等. 厌氧微生物学. 杭州: 浙江大学出版社, **1993**. 243-251