

两相厌氧系统中产甲烷相有机酸转化规律

任南琪¹, 刘敏¹, 王爱杰¹, 丁杰¹, 李洪民² (1. 哈尔滨工业大学环境生物技术研究中心, 哈尔滨 150090; 2. 北京美华博大环境工程有限公司, 北京 100011)

摘要: 研究了两相厌氧系统产甲烷相中有机酸转化规律. 以产酸相、产甲烷相 COD 负荷分别为 $41.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $6.05 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的连续流试验装置培养种泥, 运行稳定后, 进行静态试验. 采用气相色谱仪 (GC-122 型) 分析有机酸组成及含量. 结果表明, 反应器相同位置的微生物降解转化有机酸速率快慢依次为: 乙酸 > 乙醇 > 丁酸 > 丙酸; 利用乙醇产乙酸的微生物与产甲烷菌所需最佳 pH 值范围相近; 乙醇型发酵是充分发挥两相厌氧系统功能的最佳发酵类型; 在产甲烷反应器中, 大部分挥发酸的最终降解都要经历乙酸降解途径才能完成, 造成乙酸的降解转化相对缓慢, 成为厌氧工艺中的限速步骤.

关键词: 有机酸; 产甲烷相; 转化速率和比转化速率; 两相厌氧

中图分类号: X17 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-05-0089

Organic Acids Conversion in Methanogenic-phase Reactor of the Two-phase Anaerobic Process

Ren Nanqi¹, Liu Min¹, Wang Aijie¹, Ding Jie¹, Li Hongmin² (1. Research Center of Environmental Biotechnology, Harbin Inst. of Tech., Harbin 150090, China; 2. Beijing MW-BODA Environmental Engineering Co. Ltd, Beijing 100011, China)

Abstract: Experiments on organic acids conversion in methanogenic-phase of the two-phase anaerobic process were conducted. The results showed that when the acidogenic phase was in mixed acids fermentation and its load was $41.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, the load of methanogenic phase was $6.05 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, the substrate conversion velocity of bacteria inhabited at the same height of UASB reactor as follows: acetic acid > ethanol > butyric acid > propionic acid; ethanol-utilized microbial had the same pH range as methanogenic bacteria; ethanol-type fermentation was the optimal acidogenic-type fermentation for the two-phase anaerobic process; the conversion of acetic acid was rather high, but the others organic acids will be convert to acetic acid make it the rate-limiting step for anaerobic degradation.

Key words: organic acids; methanogenic phase; conversion velocity and specific conversion velocity; two-phase anaerobic process

厌氧生物处理技术是高浓度有机废水处理的有效途径, 它将废水处理和能源回收有效地结合在一起, 在国内外得到广泛的认可. 研究与应用^[1, 2], 上流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器作为典型的第二代新型厌氧反应器, 具有结构简单、易于运行管理、良好的适应性和高效性等特点, 是目前应用最为广泛的高效厌氧反应器, 且其应用仍呈迅速增长之势^[3].

在两相厌氧工艺中, 糖蜜废水经过产酸相的水解酸化作用, 出水中的主要组分为乙醇、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等, 根据它们相对量的不同可将产酸相的发酵类型分为乙醇型发酵 (乙醇和乙酸是主要发酵产物)、丁酸型发酵 (丁酸

和乙酸为主)、丙酸型发酵 (丙酸和乙酸为主) 和混合酸发酵. 这些发酵产物在产甲烷相中作为产氢产乙酸菌和产甲烷菌的底物, 最终降解转化为甲烷和 CO_2 . 不同的发酵类型对于充分发挥产甲烷相的处理能力有较大的影响. 以前报道的底物厌氧降解转化过程研究主要是关于底物降解转化过程及不同试验条件下的反应器处理能力^[4, 5], 或是某一种物质对反应器中微生物的影响^[6], 也有关于厌氧处理含某种物质废水的可行性研究等^[7]. 本课题组认为在对 UASB

反应器运行工况和运行条件进行研究的同时,有必要进行反应器中微生物的生理和生态研究,寻找提高 UASB 反应器处理能力的产酸相最佳发酵类型,以提高两相厌氧处理系统的处理能力,这将具有重要的工程应用价值.本研究主要考察产甲烷相中微生物对产酸相主要末端发酵产物的代谢速率,并由此探讨最适合两相厌氧系统的产酸相最佳发酵类型.

1 试验部分

1.1 试验装置和方法

连续流试验装置如图 1 所示,以高效产酸反应器(CSTR, 发明专利号 98240801.3) 作为产酸相,有效容积 9.8 L,产甲烷反应器(UASB) 有效容积为 60 L.图中 1 号、2 号、3 号和 4 号为取样口,其对应高度分别为 0.1 m、0.7 m、1.2 m 和 1.7 m.产酸反应器和产甲烷反应器利用电加热方式分别控制温度在 37℃ 和 35℃,运行中以人工配制的糖蜜废水(补充少量的 N、P, COD: N P = 1000: 5: 1) 为底物连续进水,水量 $Q = 50\text{ L/d}$,水力停留时间分别为产酸相 4.7 h,产甲烷相 28 h.系统启动运行 6 个月达到稳态后,控制产酸相 COD 负荷 $41.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,产甲烷相

COD 负荷 $6.05\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,进行静态试验.在静态试验期间水量和负荷及其它条件保持稳定.

静态试验底物为乙醇、乙酸、丙酸和丁酸(质量比 2: 2: 1: 2) 的混合液.在连续流试验中观察到正常运行的产酸反应器出流中戊酸的含量很小,因此在静态试验中不将其作为混合底物的组成成分.

静态试验装置如图 2 所示,共 4 套.试验中取产甲烷相不同高度的等体积(均为 150 mL)污泥作为种泥,装入 250 mL 三角瓶,加入一定浓度的混合有机酸,混匀并调节至初始种泥的 pH 值,然后密封反应器,接通气体计量系统,置于 35℃ 的水浴锅中培养,定时取样,测定有机酸的含量.整个试验操作过程中,严格遵循厌氧操作要求.

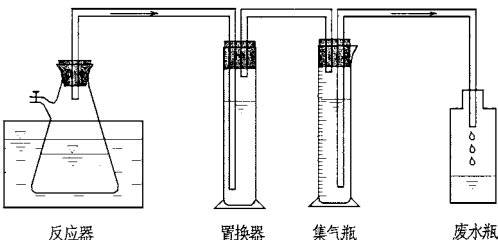


图 2 静态实验装置示意图

Fig. 2 Batch tester apparatus

1.2 分析方法

有机酸组成及含量用气相色谱仪(GC-122 型) 分析,取静态试验装置中混合液 5 mL,加一滴 6 mol/L 盐酸,高速离心 10 min(离心机: TGL•16 G;转速: 11000 r/min),取上清液测试乙醇、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸浓度.气相色谱分析条件: 色谱配置 2 m × ϕ 5 mm 不锈钢螺旋柱,内装 2% H_3PO_4 处理过的 GDX-103 担体(60 ~ 80 目),载气(氮气) 流量 37 mL/min,燃气(氢气) 流量 30 mL/min,助燃气(空气) 流量 360 mL/min,柱温 190℃,汽化室温度 220℃,检测温度 220℃.

2 实验结果和分析——混合底物在产甲烷相不同高度菌群作用下的转化

2.1 有机酸浓度的变化

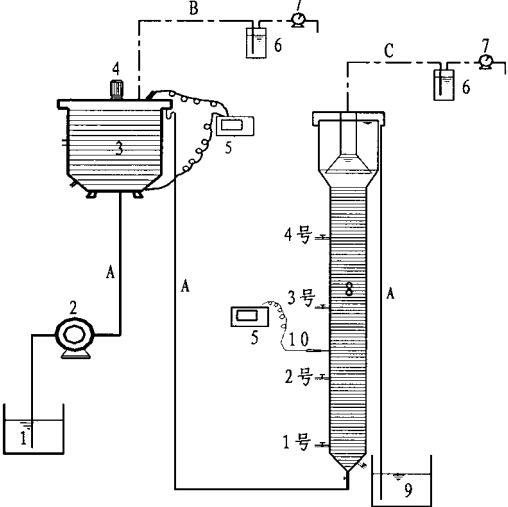


图 1 连续流实验装置示意图

Fig. 1 Continues-flowing experimental equipment

混合有机酸在产甲烷相不同高度菌群作用下的转化曲线如图 3 所示.由图 3(a)可见,乙酸、丙酸、丁酸在 1 号口都没有明显的降解,而乙醇以较快的速率转化.有机酸总量没有降低,甚至还有上升趋势.实验中观察到有气体生成,也就是有物质的转化与利用,分析认为气体的来源有 2 种,一是微生物转化乙醇时释放出的气体,另外还有水解酸化反应器内没有完全酸化的底物(糖蜜)被颗粒污泥中的产酸菌和产氢产乙酸菌利用时产生的气体.由此可知,两相厌氧工艺中产甲烷相与单相厌氧反应器仍有很多相似之处,特别是在反应器底部的颗粒污泥的组成与结构上,表现为底部一定范围的污泥都是以产酸菌为主,当达到某一高度后产甲烷菌才占优势地位^[8].

图 3(b)为 2 号取样口污泥对有机酸降解转化曲线.可见除了戊酸外其它挥发酸都有较大的变化,戊酸的异常变化可能是因其浓度相

对较低,而其它挥发酸浓度很高,微生物在代谢乙醇、乙酸和丙酸等的过程中合成戊酸,从而导致戊酸浓度的升高.乙醇的降解速度非常快,在最初 1 h 其浓度下降了 943.66 mg/L.实验过程中,观察到有大量的气体产生,这说明 2 号取样口的污泥的降解转化性能非常良好.3 号取样口污泥在正常运行时一般多处于饥饿状态(实验期间反应器处于酸化状态时除外),在此取得的污泥中挥发酸的含量都很低,本底物对试验的影响完全可以忽略.图 3(c)为 3 号取样口有机酸降解转化曲线.由图可知,总体情况与 2 号取样口相似,不同之处在于 3 号取样口混合酸的降解与转化过程中戊酸生成与消耗过程很明显,这说明 3 号取样口微生物降解戊酸的能力在经过短时间的适应后开始发挥作用,而 2 号取样口污泥中则缺乏相应的微生物或是其滞后时间较长.

UASB 反应器 4 号取样口位于污泥悬浮层

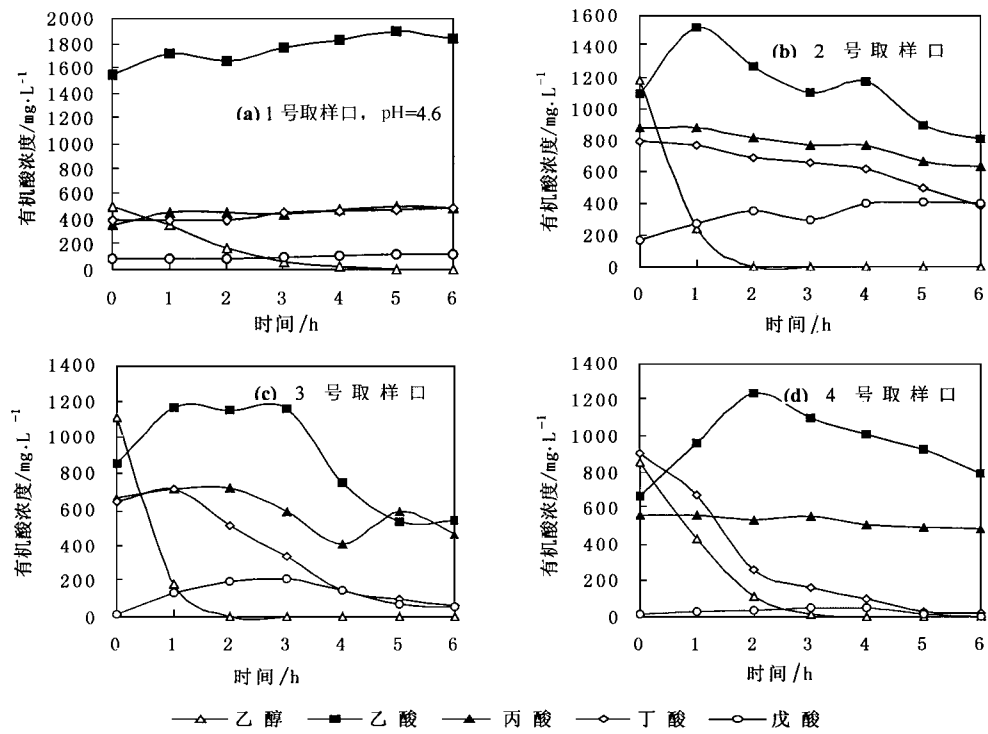


图 3 有机酸在产甲烷相不同高度菌群作用下的转化
(UASB 反应器运行条件: COD 负荷 $6.05 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, HRT 1.2 d)
Fig. 3 Conversion of organic acids in methanogenic reactor
(COD load $6.05 \text{ kg} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$, HRT 1.2 d)

区段,污泥大部分为絮状,只有少量因粘附气泡而上升至这一高度的颗粒污泥.图 3(d)为 4 号取样口污泥混合酸降解转化情况.由图可见,乙醇和丁酸在 4 号取样口的降解都是比较迅速的,其它挥发酸的存在对它们的降解没有明显的负面影响,乙酸浓度在乙醇和丁酸降解到一定程度时开始下降,但下降速率相对较慢.丙酸基本上没有降解,说明转化丙酸的微生物在这一高度较少.

2.2 有机酸比降解转化速率

对图 3 中曲线进行处理,可得到混合酸降解的表观比降解转化速率(见表 1).所谓“表观”比降解转化速率,是指试验过程中实测速率,并不代表某些底物的真实转化速率.其中还有底物之间的相互转化^[9],如丁酸生成乙酸,乙酸和丙酸合成戊酸等生化反应.

表 1 产甲烷相不同高度菌群有机酸表观比降解转化速率
Table 1 Apparent specific conversion rate of organic acids by bacteria at the different height of methanogenic phase reactor

取样口 编号	污泥浓 度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	表观比降解转化速率/ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$			
		乙醇	乙酸	丙酸	丁酸
1	93.12	2.20	- 2.92	0.06	0.13
2	64.5	14.63	1.22	0.67	1.02
3	47.0	19.73	1.98	0.90	2.54
4	19.0	19.56	- 0.14	0.84	9.31

试验过程中发现在只有乙醇、乙酸、丙酸和丁酸这几种底物时,生化反应相对比较单一,乙醇、丙酸和丁酸主要转化为乙酸再经产甲烷菌进一步降解.在丁酸转化过程中,有很少量的异丁酸生成,生成异丁酸时将之作为丁酸考虑.乙酸和丙酸同时存在时会生成少量戊酸,但与总量相比可以忽略不计.在此认为静态试验中主要发生表 2 中的生化反应.

表 2 静态试验中主要考虑的生化反应
Table 2 Main biochemical reactions in batch tests

底物	反 应 式
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$
丁酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
乙酸	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$

根据表 2 中的生化反应,对表 1 中的数据 进行整理,可得到不同高度污泥降解转化混合有机酸时各有机酸的降解转化速率(见表 3).

表 3 产甲烷相不同高度菌群的有机酸比降解转化速率
Table 3 Specific conversion rate of organic acids by bacteria at the different height of methanogenic phase reactor

取样口 编号	取样口 高度/ m	比降解转化速率/ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$			
		乙醇	乙酸	丙酸	丁酸
1	0.1	2.20	0.16	0.06	0.13
2	0.7	14.63	22.14	0.67	1.02
3	1.2	19.73	29.76	0.90	2.54
4	1.7	19.56	38.52	0.84	9.31

由表 3 可知,在反应器相同位置的有机酸降解转化过程中,乙酸的比降解转化速率除 1 号取样口外总是最大,其次是乙醇、丁酸和丙酸.在 1 号取样口乙酸的比降解转化速率很小,主要原因是:① 1 号取样口污泥中有机酸本底值较高,同时 pH 值较低,微生物的活性被抑制;② 1 号取样口的微生物主要为发酵细菌,产氢产乙酸菌和产甲烷菌相对较少,因此对乙酸的利用速率相对较低;③ 由于产酸相反应器的负荷较高,有一些残余糖蜜进入产甲烷反应器,它们在 1 号取样口附近被微生物降解转化为有机酸,从而使有机酸的量上升,乙酸的量也随之上升,试验检测过程中忽略了这一部分有机酸.在反应器 2 号、3 号、4 号取样口,乙酸的比降解转化速率都很大,这是因为随着反应器高度的增加产甲烷菌单位数量上升,同时厌氧条件更适合产甲烷菌发挥作用.

在混合有机酸条件下,微生物对乙醇保持了较高的利用效率,但在 1 号取样口其比降解转化速率较低,在其他条件不变的情况下,低 pH 值是造成微生物乙醇利用效率降低的主要原因,因此利用乙醇产乙酸的微生物需要一个接近中性的环境,它与产甲烷菌所需的 pH 值环境条件相似,从这一点考虑,再一次验证乙醇型发酵是两相厌氧系统中产酸相最佳发酵类型^[10].

从表 3 还可以看到,随着高度的增加,微生物对各挥发酸的比降解转化速率呈上升趋势,说明在单位污泥(以污泥干重计)中利用乙醇、

乙酸、丙酸和丁酸的产氢产乙酸菌和产甲烷菌沿水流方向活性增强、数量增多^[11]。

3 结 论

(1) 产甲烷反应器中利用乙醇产乙酸的微生物与产甲烷菌所需的 pH 值环境条件相似,微生物对乙醇和乙酸的降解转化速率最大,因此,以乙醇和乙酸为主要末端产物的产酸相乙醇型发酵有利于产甲烷相功能的发挥,乙醇型发酵是充分发挥两相厌氧系统功能的最佳发酵类型。

(2) 产甲烷反应器相同位置微生物的混合有机酸降解转化速率依次为:乙酸 > 乙醇 > 丁酸 > 丙酸;由于大部分挥发酸最终降解都要经历乙酸降解途径才能完成,因此造成乙酸降解转化相对缓慢,成为厌氧工艺中的限速步骤。

(3) 微生物在产甲烷相中混合分布,单位污泥中产氢产乙酸菌和产甲烷菌沿水流方向活性增强、数量增多;从微生物生态角度考虑,两相厌氧系统比单相厌氧系统具有更强的稳定性。

参考文献:

1 Speece R.E. 著,李亚新译. 工业废水的厌氧生物技术. 北京:中国建筑工业出版社,2001.1~2.
2 Chui Yue Lin, Kazuaki Sato, Tatsuya Noike, Junichiro Matsumoto. Methanogenic digestion using mixed substrate of

Acetic, Propionic and Butyric Acids. Water Reseach, 1986, 20: 385~394.
3 贺延龄编著. 废水的厌氧生物处理. 北京:中国轻工业出版社,1999.125~126.
4 McCarty P L, Jeris J S, Mrudoch W. Individual volatile acids in anaerobic treatment. J. Wat. Pollut. Control Fed., 1963, 35:1501~1516.
5 Gujer W, Zehnder A J B. Conversion processes in anaerobic digestion. Wat. Res., 1983, 15: 127~167.
6 Demirel G N, R E Speece. Anaerobic bio-transformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acrylic acid, allyl alcohol and N-propanol) in UASB reactor. Water Reseach, 1998, 32:747~759.
7 ZAFAR IQBAL BHATTI, KENJI FURUKAWA, MASANORI FUJITA. Feasibility of methanolic waste treatment in UASB reactors. Water Reseach, 1996, 30:2559~2568.
8 Michael A Bull, Robert M Sterritt, John N Lester. The distribution of bacterial activity in an anaerobic fluidized bed reactor. Water Reseach, 1984, 18(8):1017~1020.
9 May M Wu, Robert F Hickey. *n*-Propanol production during ethanol degradation using anaerobic granules. 1996, 30(7): 1686~1694.
10 Nanqi Ren, Baozhen Wang. Ethanol-Type Fermentation form Carbohydrate in High Rate Acidogenic Reactor. Biotechnology and Bioengineering, 1997, 54(5):428~433.
11 竺建荣. 二相升流式厌氧污泥床工艺微生物学特性的研究. 北京:清华大学,1990.46~48.