

固定化酶酸化/UASB 两相厌氧有机酸代谢特征

于宏兵^{1,2}, 吴睿³, 段宁², 林学钰³, 黄涛³

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要:以固定化酶酸化相和 UASB 产甲烷相为两相厌氧系统进行连续流实验, 研究了酸化相和产甲烷相中的有机酸和乙醇的变化特征、变化速率, 挥发性有机酸组成, 发酵类型以及对 COD 去除率的影响。结果表明: 酸化相的酸化率为 28.2%, 水解产物组成中乙醇> 乙酸> 丁酸> 丙酸, 其中乙醇占 44.8%, 乙酸占 38.4%, 丙酸为 6.9%, 丁酸为 9.8%, 为乙醇型发酵类型。在产甲烷相中乙醇被去除 99.8%, 乙酸为 92.0%, 丙酸为 59.1%, 丁酸为 46.2%, 呈乙醇> 乙酸> 丙酸> 丁酸; 比较有机酸和乙醇的去除速率呈乙醇> 乙酸> 丁酸> 丙酸, 其中乙醇在产甲烷相中去除速率最快为 0.21h^{-1} 。系统运行稳定, COD 去除率达到 90% 以上, 其中对 COD 去除贡献率顺序为乙醇> 乙酸> 丁酸> 丙酸。

关键词: 固定化酶酸化相; 两相厌氧; 有机酸; 乙醇

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0483-05

Organic Acids Conversion in Two-phase of Immobilization Enzyme Acidification and UASB, Anaerobic Reactor for Wastewater Treatment

YU Hong-bing^{1,2}, WU Rui³, DUAN Ning², LIN Xu-yu³, HUANG Tao³

(1. College of Environment Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Chinese Research Academy of Environment Science, Beijing 100012, China; 3. College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: Using immobilization enzyme acidification phase and UASB to produce methane phase as two-phase anaerobic fermentation process, the change characteristics and the change rate of organic acid and ethanol organic, composition and fermentation type as well as COD removal were studied. The experimental results showed that acidification rate (VFA/COD) was consistently over 28.2%. The concentration of ethanol, acetic acid, butyric acid and propionic acid in acidification phase were 44.8%, 38.4%, 9.8% and 6.9%, respectively, as follow: ethanol> acetic acid> butyric acid> propionic acid. The removal of ethanol, acetic acid, butyric acid and propionic acid in methane production phase were 99.8%, 92.0%, 59.1% and 46.2%, respectively, and the removal of COD was higher than 90%. The conversion velocity of substrate in the methane production phase showed as follow: ethanol> acetic acid> butyric acid> propionic acid. The fermentation type of the acidification phase was ethanol-type fermentation. The effect of each acid and ethanol conversion on COD removal was as follow: ethanol> acetic acid> butyric acid> propionic acid.

Key words: immobilization enzyme acidification; two-phase anaerobic fermentation; organic acids; ethanol

UASB 厌氧技术多年来一直成为高浓度有机废水处理的可行方法和手段, 得到国内外认可和广泛应用。近年来, 在应用过程中对不同类型废水出现了新的问题, UASB 处理的高效率和高负荷主要依赖于颗粒污泥的形成^[1,2], 然而, 由颗粒污泥形成的细菌微生物聚集体一般形成需几个月时间, 颗粒污泥未形成和破坏都将大幅度降低处理效率和负荷, 导致生物相流失。另外, 对含有大量颗粒的高浓度有机废水需经水解酸化增加其可溶性后方可甲烷化, 水解酸化效果往往成为厌氧的限速阶段^[3], 因而近年又相继出现两相式和两段式厌氧处理技术^[4,5]。但是厌氧发酵式的酸化反应器依然存在水解菌及酶随出水流失的问题^[6], 为克服这一问题, 有报道采用固定化生物相的方式^[7], 近年来, 国外曾有利用固定化酶处理造纸废水和地下水中过多的硝酸盐以及

含酸废水的报道^[8], 酶在废水生物处理中有十分重要的作用, 其中蛋白质, 纤维素, 多糖等高分子有机污染物均需经水解形成水溶性小分子, 方可为厌氧菌所利用^[9,10]。以往的研究着重于两相厌氧发酵处理机理与效果、处理工艺优化方式的研究, 对采用固定化酶为酸化相的两相厌氧中有机酸及醇的产生、去除等变化规律的研究则鲜见报道。

1 材料与方法

1.1 试验材料

蛋白酶: 酶活 200u/g, 适宜的 pH4.5~7, 适宜

收稿日期: 2004-12-31; 修订日期: 2005-02-23

基金项目: 国家科技攻关专题项目(2003BA614A-10-01)

作者简介: 于宏兵(1958~), 男, 研究员, 主要研究方向为工业废水处理 and 水土污染控制。

温度 35~ 80 ℃, 呈粉状; 蛋白酶载体: 大孔树脂, 粒度 0.4~ 1.0mm, 孔径分布 9~ 30nm, 密度 0.75

g/cm³. 试验水样为采自一大型玉米深加工企业的工艺废水进行配制(见表 1).

表 1 废水水质

Table 1 Wastewater quality

COD/mg·L ⁻¹	SS/mg·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	蛋白质/mg·L ⁻¹	pH	COD/TN
33 000~ 35 000	4 600~ 5 200	2 200	4 700~ 5 200	4.5	15:1

1.2 试验装置

试验工艺装置如图 1 所示, 固定化酶酸化反应器有效容积 0.6L(Φ35×200mm), 内置折流板. 填加固定化蛋白酶的大孔树脂 180g, 装填容重为 0.36 g/mL, HRT 为 3.0h, 上升流速为 0.18cm/min. UASB 反应器产甲烷相为上流式反应器, 有效容积 2.5L, 2 个反应器容积比为 1:8, 采用循环水浴加热方式, 反应温度控制在 65~ 70 ℃, 采用连续进水方式, 设计水量 $Q = 2.5\text{L/d}$, 厌氧反应器 HRT 为 24h. 厌氧反应器接种经长期驯化培养的高温厌氧污泥, 接种污泥量为 TSS 10g/L. 系统在 70d 的运行中分别设定不同进水 COD 浓度和通过调节流速设定不同 HRT. 分别对 COD 去除率, 有机酸组成及乙醇, VFA 产生量, 酸化率(VFA/COD)等进行测定. 有机酸及醇去除对 COD 去除贡献率定义为:

$$(c_1 - c_0) \times 1R / (c_{\text{ICOD}} - c_{\text{OCOD}}) \times 100\%$$

其中, c_0 和 c_1 分别为有机酸及醇的初始浓度和作用后浓度; c_{ICOD} 和 c_{OCOD} 分别为对应的 COD 的响应浓度; R 为 1mg 有机酸及醇对应的 COD 值, 乙醇为 2.08, 乙酸为 1.07, 丙酸为 1.51, 丁酸为 1.82^[11].

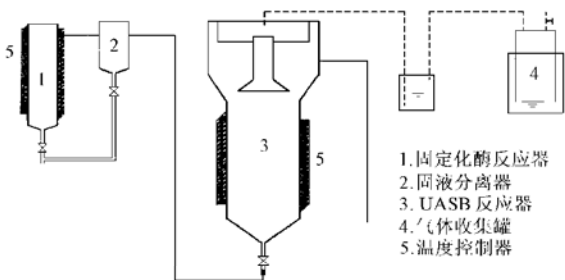


图 1 固定化酶反应器/UASB 两相厌氧处理装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the immobilization enzyme hydrolysis acidification/ UASB two-phase anaerobic process

2 结果与讨论

2.1 酸化相不同进水 COD 对有机酸组成的影响
对富含蛋白质的高浓度有机废水采用两相式

厌氧处理, 其中固定化酸化相水解产物有机酸组成及发酵类型对产甲烷相效果将产生影响. 以往单纯以 VFA 和 VFA/COD 等综合指标来评价其水解酸化效果只能反映一些外在规律, 在探讨水解酸化内在机理方面将受到限制. 因此对水解产物中有机酸组成与数量的研究对水解酸化机理及对甲烷相的影响是十分必要的. 由图 2 可见, 以固定化酶反应器为酸化相对进入的有机污染物进行水解酸化, 随进水 COD 浓度由低至高变化, 其出水中的乙醇和乙酸随之增加, 在进水由 COD 6 000mg/L 增至 10 000mg/L 时乙醇达到最高为 1 917.81mg/L, 增加 21.4%, 乙酸为 1 644 mg/L, 增加了 24.6%, 丙酸和丁酸增加幅度较小, 其中丙酸增加了 17.6%, 丁酸增加了 12.1%. 分析来看, 有机酸及乙醇随进水 COD 浓度增加有相同的变化趋势. 另一方面, 无论进水 COD 浓度如何变化, 其经固定化酶酸化反应器作用, 水解产物中的挥发性有机物的组成均以乙醇和乙酸为主, 乙醇占总挥发物组成的 44.8%、乙酸占 38.4%、丙酸占 6.9%、丁酸占 9.8%. 呈现乙醇> 乙酸> 丁酸> 丙酸的趋势. 乙醇和乙酸占总量的 83.2%, 为水解产物中的最主要组分. 根据产酸相的发酵类型分类原则可认为固定化酶酸化相对蛋白质类废水的发酵类型为乙醇型发酵. 这一水解酸化产物中的组成特征对后续产甲烷相处理能力的发挥创造了有利的前提条件.

2.2 酸化相中有机酸随 HRT 变化特征

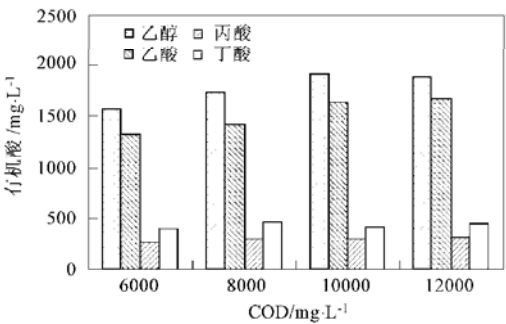


图 2 水解产物中的有机酸组成

Fig. 2 Compisition of organic acid in hydrolysis matters

由图 3 可见酸化相中的乙醇和乙酸随反应停留的变化特征. 其中在停留时间 1h 时, 乙醇为 397.4 mg/L, 之后随反应时间增加而增加, 在 2.5h 达到最高, 之后平缓变化达到 2013 mg/L, 增加了 5 倍. 乙酸在 1h 时为 812 mg/L, 随时间进行增加在 2.5h 时达到最高为 1841 mg/L, 增加了 2.6 倍. 之后随反应时间增加而明显下降. 分析可见, 继续增加停留时间可提高乙醇的浓度, 而对乙酸而言有可能下降. 因此, 酸化反应可认为最佳停留时间选择在 2.5~3.0h 之间. 由图 4 可见, 丙酸和丁酸的变化特征, 其中丙酸在停留 1h 时, 仅为 79.24 mg/L, 然后随 HRT 增加而迅速上升, 在 2.5h 时达到最高 340 mg/L, 之后趋于平缓, 丙酸增加了 4.3 倍. 丁酸在停留 1h 时为 165 mg/L, 在 2.5h 达到最高 498 mg/L, 之后略有下降. 增幅为 3.0 倍. 由以上分析可见, 固定化酸化反应器 HRT 在 2.5~3.0 h 时, 水解酸化反应已经完成, 选择这一停留时间是适宜的.

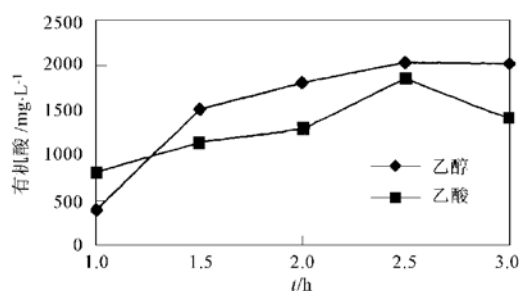


图 3 酸化相乙醇和乙酸随时间变化

Fig. 3 Change of ethanol and acetate with time

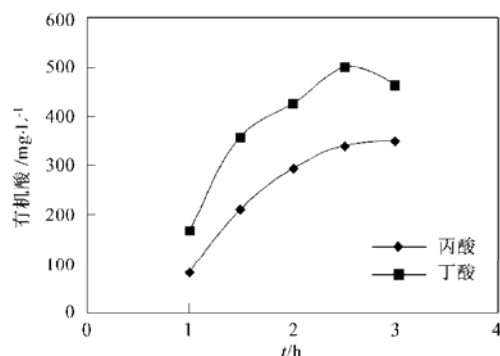


图 4 产酸相丙酸和丁酸随时间变化特征

Fig. 4 Change of propionic acid and butyric acid with time

2.3 产甲烷相乙醇与有机酸变化特征

酸化相出水进入产甲烷相得到进一步处理, 其中水解产物中有机酸和乙醇均成为产甲烷菌的代谢

底物和电子供体. 经甲烷化作用, 其中的挥发性有机物组分将发生变化. 由图 5 可见, 乙醇在进入产甲烷相之后其数量下降较快. 在停留 8h 后乙醇由 2003 mg/L 下降至 41 mg/L, 减少了 97.9%, 在 HRT 为 16、24、32、40h 时, 分别减少 99.4%、99.6%、99.8% 和 99.7%. 在 HRT > 16h 时, 产甲烷相乙醇代谢是十分明显的, 几乎所有乙醇被产甲烷菌所利用. 而乙酸在 8h 时为 149 mg/L, 减少了 89.2%, 之后在 HRT 为 16h、24h、32h、40h 时, 其去除分别为 90.1%、91.0%、92.5% 和 92.0%. 相对乙醇来看, 乙酸随 HRT 的增加减少缓慢并且减少幅度较小. 在 16h 之后, 其减少才达到 90.1%, 随后减少缓慢. 由图 6 可见, 丙酸和丁酸随 HRT 变化趋势相同, 就丙酸而言, 在酸化相中其酸化过程已完成, 在进入产甲烷相后, 经 8h 厌氧反应其减少至 298 mg/L, 减少了 14%. 在 HRT 为 32h、40h 分别减少 44.2% 和 59.1%. 就丁酸而言, 当酸化相出水中的丁酸为 461.0 mg/L, 经 8h 厌氧反应, 其出水中丁酸含量为 386 mg/L, 减少了 16.2%, 在厌氧 HRT 为 24h、32h 和 40h 时, 分别为 39.2%、44.9% 和 46%. 在 40h 时达到最高. 总体分析, 丙酸和丁酸在甲烷相的反应中被利用的程度在 45%~60% 之间, 远低于乙醇和乙酸. 综合比较利用程度呈: 乙醇 > 乙酸 > 丁酸 > 丙酸. 由此可见, 在该厌氧生化代谢体系中乙醇和乙酸发酵和甲烷化是其主要过程.

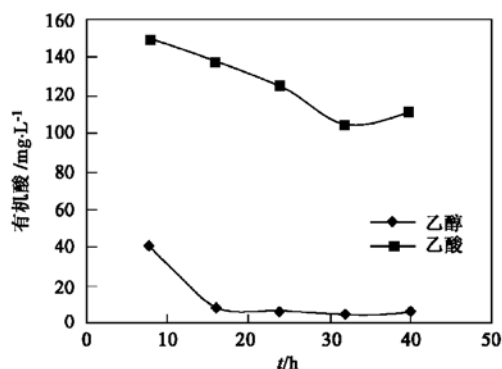


图 5 产甲烷相乙醇和乙酸随时间变化特征

Fig. 5 Change of ethanol and acetic acid with time

2.4 组合工艺系统中的 COD 去除特征

系统中 COD 的去除主要在产甲烷相完成. 其中能为甲烷菌所利用的主要是可溶性小分子有机物, 如有机酸, 乙醇, 氨基酸等物质, 因此经水解酸化作用产生的可溶性小分子有机物产生的数量多少直接影响到甲烷相的 COD 去除效果. 由图 7、8 可见, 在

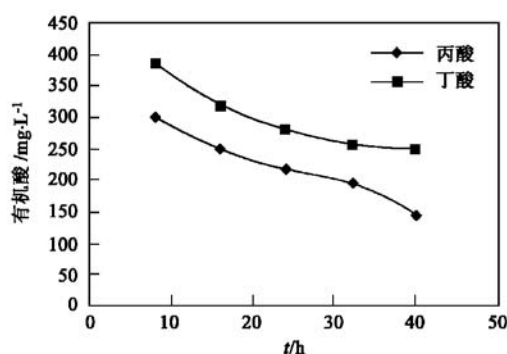


图 6 产甲烷相丙酸和丁酸随时间变化特征

Fig. 6 Change of propionic acid and butyric acid with time

HRT 为 8h 时, 甲烷相 COD 去除为 52.1%, VFA 去除为 40.6%, 同时乙醇减少为 97.4%, 乙酸为 90.1%, 丙酸和丁酸分别为 14% 和 16%; 在反应器 HRT 增加到 24h 时, 其乙醇减少 99.4%, 乙酸为

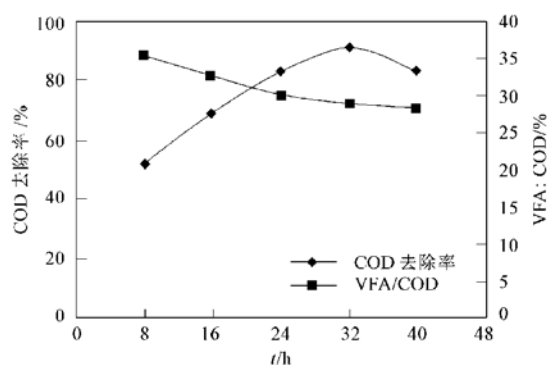


图 7 COD 去除率与 VFA/COD

Fig. 7 COD removal rate with VFA/COD

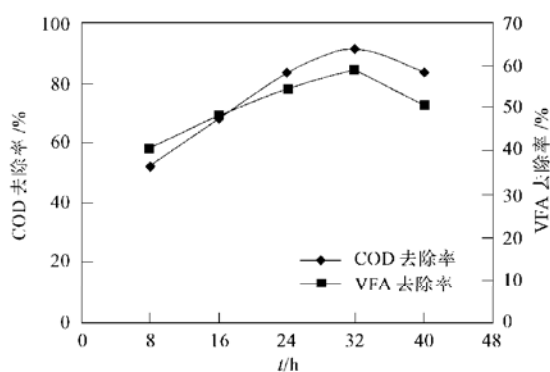


图 8 系统 COD 去除率与 VFA 的去除率

Fig. 8 Removal rate of COD and VFA in system

90.9%, 丙酸和丁酸分别为 37.9% 和 39.2%, COD 去除率为 68.3%. COD 去除主要表现为乙醇与乙酸的降解. 当 HRT 延长为 32h, 乙醇减少 99.6%, 乙酸

为 92.5%, 丙酸为 44.2%, 丁酸为 44.9%, COD 去除达到 83%. 在 HRT 为 40h 时, COD 去除达到最高 91.3%, 这时乙醇减少为 99.8%, 几乎没有再继续减少的空间, 而乙酸减少达到 92%, 仅增加一个百分点, 丙酸为 59.1%、丁酸为 46.2%, 表现为厌氧作用前期 COD 去除率的增加主要为乙醇和乙酸去除为主, 后期则以丙酸与丁酸的降解为主. 总体分析, 产甲烷相的 COD 去除率随 HRT 增加而持续增加, 与乙醇和有机酸的降解是同步的; 对 COD 去除率贡献最大的为乙醇和乙酸, 其 COD 去除贡献率系数分别为 40.6% 和 18.0%; 丙酸和丁酸分别为 3.02% 和 3.6%, 呈乙醇 > 乙酸 > 丁酸 > 丙酸的趋势. 另外其对 COD 去除影响还表现在去除速率的差异, 这几种物质在甲烷相中的降解规律均符合一级动力学方程. 其降解系数 k 值, 乙醇为 0.21h^{-1} , 乙酸为 0.089h^{-1} , 丙酸为 0.018h^{-1} , 丁酸为 0.021h^{-1} , 呈乙醇 > 乙酸 > 丁酸 > 丙酸. 综合 2 方面的结果可见, 对 COD 的去除影响与上述 2 个排列顺序一致. 从系统工艺来看, 如何增加水解液中的乙醇和乙酸的数量尤其是乙醇的比例对 COD 去除程度和速率至关重要. 两相中的乙醇型代谢是最重要的, 其次为乙酸型, 丁酸型和丙酸型, 从被处理液中有机酸及乙醇的代谢速率以及 COD 的去除率与 HRT 的关系分析可见, 控制甲烷相的 HRT 为 32h 是适宜的. 酸化相中乙醇为主的发酵特征和在甲烷相中的乙醇型代谢特征对 COD 的去除有重要意义.

3 结论

(1) 固定化酶酸化反应器作用的水解产物以乙醇和乙酸为主, 占总量的 83.2%. 其中乙醇为 44.8%, 乙酸为 38.4%. 丙酸为 6.9%, 丁酸为 9.8%. 属乙醇型发酵. 不同进水 COD 浓度对水解产物的量有一定影响. 进水 COD 浓度由 6000mg/L 提高到 10000mg/L 时乙醇和乙酸增加幅度较大, 分别为 21.4% 和 26.3%. 丙酸和丁酸增加 17.6% 和 12.1%.

(2) 固定化酶酸化相的停留时间对水解产物影响明显. 在进水 COD 为 11304mg/L , HRT 由 1h 增加到 2.5h 时, 乙醇达到最高为 2013mg/L , 加了 5.0 倍; 乙酸达到 1841mg/L , 增加 2.6 倍; 丙酸达到 340mg/L , 增加 4.3 倍; 丁酸达到 498mg/L , 增加 3.0 倍. HRT 为 2.5~3.0h 可认为是反应器最佳停留时间.

(3) 固定化酶酸化相与产甲烷相的两相组合工

艺在 COD 中高浓度进水条件下, 在产甲烷相 COD 和乙醇、乙酸、丙酸、丁酸均得到明显去除. 去除趋势相同, 其中 COD 去除率达到 91.3%, 乙醇去除为 99.8%, 去除速率 (k) 为 0.21, 乙酸去除率为 92.0%, 去除速率为 0.089, 丙酸和丁酸去除率分别为 59.1% 和 46.2%, 速率系数分别为 0.018 和 0.021. 其中乙醇去除对 COD 的去除贡献最高, 去除贡献顺序为: 乙醇 > 乙酸 > 丁酸 > 丙酸. 该组合工艺运行稳定, 抗冲击负荷强. 产酸相 VFA/COD 为 28.21%.

参考文献:

- [1] 任琪南, 刘敏, 王爱杰, 等. 两相厌氧系统中产甲烷相有机酸转化规律[J]. 环境科学, 2003, **24**(4): 89~ 93.
- [2] Lara J Beal, D Raj Raman. Sequential Two-stage Anaerobic Treatment of Confectionery Wastewater[J]. J. Agric. Engin. Res., 2000, **76**: 211~ 217.
- [3] Stegema M H L, Peijnenburg W J M, Verboom H. A quantitative structure_activity. Relationship for the direct photohydrolysis of meta-substituted halobenzene derivatives in water[J]. Chemosphere, 1993, **26**(5): 837~ 849.
- [4] Nuri azabar, Pepi ursillo, Richard E Speece. Effect of Process Configuration and Substrate Complexity on the Performance of Anaerobic Processes[J]. Wat. Res., 2001, **35**(4): 817~ 829.
- [5] Shin H S, Han S K, Song Y C, *et al.* Performance of USAB reactor treating leachate from acidogenic fermenter in the two-phase anaerobic digestion of food waste. [J]. Wat. Res., 2001, **35**(14): 3441~ 3447.
- [6] 于宏兵, 林学钰, 杨雪梅. 超高温厌氧水解酸化特征与效果研究[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(1): 16~ 21.
- [7] 翟瑞文, 李雁群, 等. 玉米渣中蛋白质的水解[J]. 食品工业科技, 1997, **5**: 23~ 26.
- [8] 蒋治良, 莫琪, 李森, 等. 酶的固定化及应用[J]. 广西化工, 1994, (3): 18~ 23.
- [9] 王建龙, 等. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 2~ 14.
- [10] 沈耀良, 王宝贞. 水解酸化工艺及其应用研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, **32**(6): 35~ 38.
- [11] 苏绍眉. 建设项目环境保护实用手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 582~ 583.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明.

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为. 自 2006 年 5 月 1 日起, 我们各刊在接受作者投稿时, 要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果, 文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊.

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前, 所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊.

我们将认真对待作者所作的上述承诺, 并建立信息共享机制, 对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动.

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任. 我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法, 并积极宣传和配合.

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

2005 年 12 月 1 日