

产酸相反应器乙醇型发酵的快速启动

马文成^{1,2}, 钟丹^{1,2}, 袁一星^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;
2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨, yyx1957@163.com)

摘要: 针对废水两相厌氧处理系统中产酸相反应器的乙醇型发酵启动速度较慢, 污泥易流失的不足, 本文采用在产酸相反应器中接种厌氧颗粒污泥, 同时控制启动容积负荷、负荷提高幅度、碱度等运行参数, 对反应器乙醇型发酵的形成情况进行考察. 通过监测液相末端产物、pH、ORP、酸化度等指标来考察反应器的运行情况, 结果表明: 反应器在 34 d 内完成由混合酸发酵-丁酸型发酵-乙醇型发酵的演替过程. 启动结束时, 乙醇+乙酸质量浓度之和占液相末端产物总量的 75.9% 以上; pH 值稳定在 4.1~4.3; ORP 值稳定在 -230~-250 mV; 接种的厌氧颗粒污泥性质发生明显变化, 其表现颜色逐渐由黑色和灰黑色变为土黄色和黄褐色, 粒径明显减小, 多在 0.50~1.25 mm.

关键词: 产酸相反应器; 乙醇型发酵; 颗粒污泥; 启动

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2011)04-0037-05

Rapid start-up of ethanol-type fermentation with acidogenic reactor

MA Wen-cheng^{1,2}, ZHONG Dan^{1,2}, YUAN Yi-xing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, yyx1957@163.com)

Abstract: According to the disadvantages of wastewater two-phase anaerobic treatment process as low start-up speed of ethanol-type fermentation with acidogenic reactor and sludge easily to be washed out, the ethanol-type fermentation formation of acidogenic reactor was studied by seeding anaerobic granular sludge, controlling volume loading rate, loading increased range, alkalinity, etc. The running condition of the reactor was monitored by parameters such as terminal liquid products, pH, ORP and acidifying degree etc. Test showed that the succession process from mixed acid fermentation to butyrate-type fermentation reactor to ethanol-type fermentation of reactor was completed within 34 d. At the end of start-up, the mass concentration of ethanol and acetic acid was 75.9 percent of liquid terminal products; pH value was 4.1-4.3; ORP value was -230~-250 mV. The sludge properties of seed anaerobic granular sludge changed obviously. Its apparent color changed from black and grey black to khaki and snuff color. The particle size of seed granular sludge became smaller with the range of 0.50-1.25 mm.

Key words: acidogenic reactor; ethanol-type fermentation; granular sludge; start-up

两相厌氧工艺具有抗冲击负荷能力强、运行

稳定、负荷率高、处理效率高等显著优点, 自问世以来就受到了广泛的关注^[1-6]. 两相厌氧工艺早期的研究热点主要集中在以产甲烷阶段为限速步骤, 从微生物、动力学角度开展研究, 寻求维持系统高效处理的环境条件^[7]. 随着研究的深入, 人们逐渐发现, 产酸相不同的发酵类型对于产甲烷相能效的发挥有着重大的影响, 在一定条件下甚

收稿日期: 2009-12-20.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2007AA06Z303);
城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题
(2010TS02).

作者简介: 马文成(1980—), 男, 博士, 讲师;
袁一星(1957—), 男, 教授, 博士生导师.

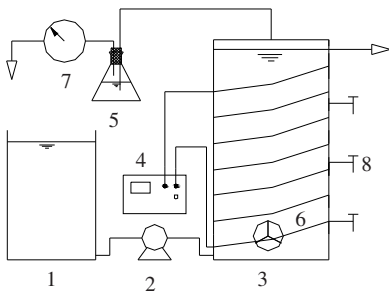
至成为整个处理工艺的限速步骤^[8]. 在各种废水厌氧发酵类型中,乙醇型发酵具有产物转化速率高、不易产生积累现象且发酵类型稳定性高等特点,被认定为能够充分发挥两相厌氧工艺功能的最佳发酵类型^[9-11]. 在许多对于乙醇型发酵的研究报道中,接种污泥常选用二沉池的底泥、厌氧脱水污泥或者混合污泥以保证多样的生物相,但由于其结构较为松散,在水流剪切力等其他外力作用下容易发生破碎,在有机负荷和水力负荷较高时,污泥易大量随出水流失,即使加装三相分离装置,其截留分离效果也不尽如人意,进而影响目标发酵类型的形成,延长了反应器的启动时间.

本研究考察了在产酸相反应器内接种厌氧颗粒污泥后,乙醇型发酵的形成情况,以期对产酸相反应器的快速启动提供新的思路.

1 实验

1.1 实验装置

产酸相反应器由有机玻璃制成,封闭设计,有效容积 6 L,底部进水,上部出水,顶部设有排气管,反应器内设有搅拌装置以使反应器内部流态趋近完全混合(见图 1).



1—配水箱;2—蠕动泵;3—产酸相反应器;4—温控仪;
5—水封瓶;6—搅拌器;7—气体流量计;8—取样口.

图 1 产酸相反应器装置图

1.2 实验用水及污泥

实验用水采用在自来水中投加蔗糖、乙酸钠、 Na_2S 、 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 等物质使 $m(\text{COD}):m(\text{N}):m(\text{P})=200:5:1$, 进水 COD 控制在 $4\,000\sim 15\,000\text{ mg/L}$; 同时按照 $m(\text{P}):m(\text{Fe}^{2+})=6:1$ 、 $m(\text{Fe}^{2+}):m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Ni}^{2+})=10:1:2$ 的比例加入 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等营养物质;在反应器中加入适量的 NaHCO_3 以保证适宜的 pH 值.

接种污泥来自于哈尔滨啤酒厂污泥储存塔中的剩余颗粒污泥,接种质量浓度 30 g/L , 污泥 $m(\text{VSS})/m(\text{SS})=0.52$, 沉降比在 $75\%\sim 80\%$.

1.3 运行参数控制

乙醇型发酵易在较高的启动负荷下形成,最

佳范围为 $8\sim 12\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 启动负荷不易过高 ($15\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以上),这是因为启动初期微生物对环境的适应能力不强,此时过高的负荷可能使 pH 值迅速下降到 4.0 以下,从而造成“过酸状态”.启动负荷也不易过低 ($5\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下),过低的启动负荷并辅以较慢的容积负荷的提高幅度 ($3\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下)往往导致发生丁酸型发酵.因此,本研究中的启动负荷控制为 $10.45\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,水力停留时间 $\text{HRT}=9.19\text{ h}$,进水 COD 为 $4\,000\text{ mg/L}$,温度控制在 $30\text{ }^\circ\text{C}$,通过增加反应器进水质量浓度的方式,逐步提高反应器的负荷,其提高幅度为 $7\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右,每次提高的依据为目标产物的比例达到 50% 以上.

2 结果与讨论

2.1 液相末端产物的变化

液相末端产物随时间的变化如图 2 所示.可以看出,在启动开始阶段乙酸所占的比例最高,达 63.33%;其他挥发性酸质量浓度顺序为丙酸 > 丁酸 > 戊酸,其中丙酸所占的比例为 19.9%;乙醇也有检出,但质量浓度很少,仅为 2.29%;出水 VFA 很低,仅为 6.9 mol/L .这是由于启动初期投加的是具有一定活性的厌氧颗粒污泥,聚集在颗粒污泥表面的产酸发酵细菌所产生 VFA 仍可以被产氢产乙酸菌利用,进而被产甲烷菌转化为沼气.

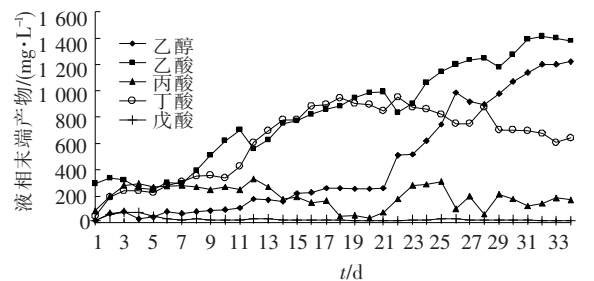


图 2 液相末端产物的变化

由于有机负荷持续保持在较高的范围内,产酸发酵过程的反应速率超过了产甲烷过程,导致了体系内 VFA 迅速积累,进而引起 pH 值剧烈下降,使产甲烷菌和产氢产乙酸菌的活性由于“连锁效应”而受到抑制,产酸发酵细菌逐渐成为优势菌群,但由于产酸发酵过程过于迅速,启动 4 d 后, pH 值急速下降至 3.6,使反应器处于“过酸状态”,超过了菌体的耐受极限,产酸过程受到抑制,出水 VFA 不升反降,最低达到 10.86 mmol/L .为避免长时间过酸状态所产生的负面影响,在反应器内和原水中均增加部分碱度,使 pH 值维持在 4.9 左右.

在启动后的7 d内,各挥发性酸的质量浓度均有增加,乙酸所占的比例逐渐下降至30%左右,而丙酸所占的比例迅速上升,最高可达32.86%。丙酸+乙酸所占的百分比始终大于50% (如图3),发酵类型表现出丙酸型发酵的特征。但是在这一阶段内,丁酸也占有相当的比例,并呈持续上升的趋势,因此,该阶段不属于典型的丙酸型发酵,而是呈混合发酵状态。分析认为,丙酸的积累现象是由于环境因子变化造成的,不同环境条件(pH值、ORP等)下,不同类型菌群的耐性极限出现了明显差异。启动初期pH值维持在4.9左右,ORP值-230 mV以上所形成的环境对丙酸型发酵菌群的繁殖非常有利,因此,丙酸不断积累。此外,尽管启动初期的pH和ORP环境对产甲烷菌有强烈的抑制作用,但由于接种颗粒污泥的粒径较大,在短期内保护了处于最内层的产甲烷菌,具有一定耐酸性的巴氏甲烷八叠球菌仍可将生成的乙酸不断地转化为 CH_4 ,在启动的1~7 d,乙酸的质量浓度没有迅速上升。

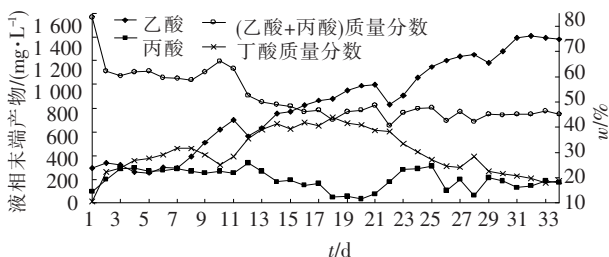


图3 乙酸+丙酸质量浓度的变化

从图4可以看出,9~21 d时乙酸质量浓度明显增加,最高达994.4 mg/L;丁酸的产生量也呈快速上升趋势,在12~18 d超过乙酸,并在第18天达到峰值;丁酸+乙酸的质量分数在68.29%~85.9%;乙醇质量浓度呈明显增高趋势,最高达265.4 mg/L,占到总量12%左右;丙酸的质量浓度迅速减少,其最低值仅为34.6 mg/L;戊酸的质量浓度进一步下降,并维持在16 mg/L左右。系统内的pH值在4.4~4.6变化,而系统内的ORP在这一阶段初期表现出迅速下降的趋势,最低达到-327 mV,而后又小幅上升,并维持在-300 mV左右。

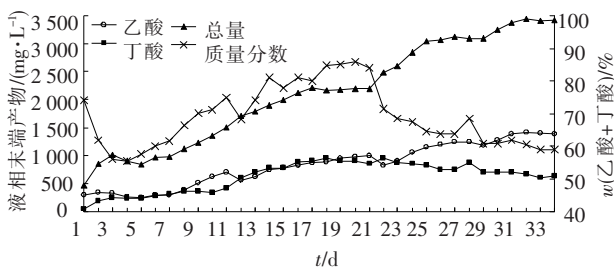


图4 乙酸+丁酸质量浓度的变化

在这一阶段系统逐渐由混合型发酵向丁酸型发酵过渡。分析认为该阶段的变化与容积负荷的大幅度提高有关。随着容积负荷的提高,ORP值迅速下降,而由于容积负荷提高所引起的pH值的下降又在进水碱度调节的作用下被迅速中和,因此,反应器内的生态因子满足了丁酸型发酵菌群的代谢需求,发生了较为明显的丁酸型发酵。在此过程中,迅速降低的ORP值抑制了丙酸型发酵菌群的生长繁殖,使其在竞争中逐渐被淘汰,进而造成丙酸质量浓度持续降低。

从图5可以看出,从第22天到启动结束,丁酸的质量浓度没有继续升高,其质量分数逐渐降低至18%左右;乙醇的增长速率较快,启动结束时,其质量浓度高达1217.9 mg/L;乙酸的质量浓度由561.1 mg/L增长至1378.7 mg/L。乙醇+乙酸质量分数从第25天起超过60%,到启动结束时达到75.9%;丙酸质量浓度随容积负荷的提高有所增加,但其质量分数始终低于11%;戊酸质量分数变化没有一定的规律性,基本维持在0.91%~0.46%,反应器内完成由丁酸型发酵向乙醇型发酵的转变。

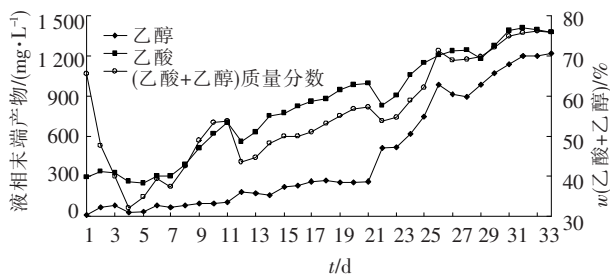


图5 乙酸+乙醇质量浓度的变化

分析认为,容积负荷迅速大幅度的提高导致体系内形成的丁酸型发酵处于不稳定状态,由于氧化还原过程中的中间代谢产物 $\text{NADH} + \text{H}^+$ 与 NAD^+ 平衡存在偏差,发酵过程在 $\text{pH} < 5$ 时,丁酸型发酵菌群通常通过负反馈调节机制来减少末端酸性产物的产生。适宜在中性环境中生存的丁酸型发酵种群受抑制后,繁殖速度降低,加之可利用的底物增多,比较耐酸的乙醇型发酵种群开始快速繁殖并与丁酸型发酵种群形成竞争,最终导致了发酵类型向乙醇型方向的演替。

2.2 pH值的变化

由图6可以看出,在启动最初阶段由于底物质量浓度较大,食物充足且结构简单,各类产酸发酵菌群迅速地适应了水质,进行产酸发酵反应,使得反应器内的有机酸快速积累,pH值呈快速下降趋势,甚至低至3.6左右。为了避免pH值长期处于过低状态而引起反应器的过氧化现象,在进水

中投加少量 NaHCO_3 , 使进水碱度(以 CaCO_3 计)维持在 $230 \sim 370 \text{ mg/L}$. 随着反应器内产酸发酵微生物种群不断演替和有机负荷的提高, pH 值逐渐平稳下降, 最终维持在 $4.1 \sim 4.3$.

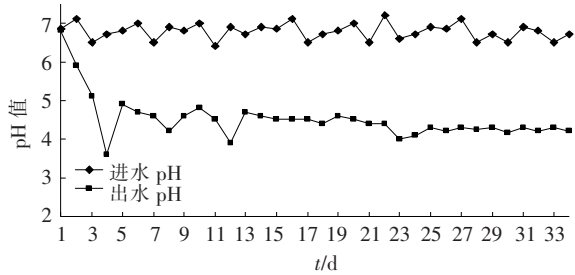


图6 出水 pH 值变化

2.3 ORP 的变化

氧化还原电位对微生物生长代谢和生理生化代谢均有明显影响. 生物体细胞内的各种生物化学反应都是在特定的氧化还原电位范围内发生的, 超出特定的范围则反应不能发生, 或者改变反应途径.

从图7可以看出, ORP 值的变化与产酸发酵类型的动态演替密切相关, 在混合发酵阶段(1~7 d), 丙酸型发酵细菌在竞争中处于短暂的优势地位, 因此, 反应器内的 ORP 值基本可以维持在 -230 mV 以上. 随着环境因子的改变, 丙酸型发酵细菌的优势地位逐渐被丁酸型发酵细菌所取代, 丁酸型发酵阶段逐渐形成(9~21 d), 系统 ORP 值持续下降, 维持在 $-257 \sim -327 \text{ mV}$ 变化. 而后, 比较耐酸的乙醇型发酵种群开始快速繁殖并与丁酸型发酵种群形成竞争, 最终导致了发酵类型向乙醇型方向的演替, 在乙醇型发酵细菌的作用下 ORP 值又逐渐上升, 最终稳定在 $-230 \sim -250 \text{ mV}$.

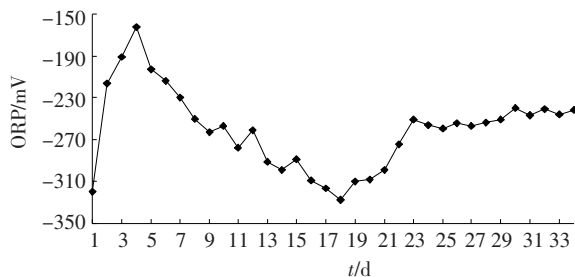


图7 ORP 值变化

2.4 COD 去除率的变化

由图8可以看出, 在初始阶段, 由于产甲烷菌仍具有一定活性, 可将所产生的乙酸快速代谢, 从而表现出较高的 COD 去除能力. 随着体系内 VFA 的积累和 pH 值以及 ORP 环境条件的迅速变化, 产甲烷菌的活性受到严重抑制, 而此时产酸发酵细菌的数量没有得到快速增长, 因此, COD 去除

率迅速下降, 由初期的 47.9% 降至 1.1% 左右. 而后在较高的容积负荷下, 产酸发酵细菌迅速繁殖, 自身合成代谢旺盛, 从而使 COD 去除率迅速上升, 最高可达 19.2% 左右. 当容积负荷进一步上升至 $28.79 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, COD 去除率略有下降, 最终保持在 15% 左右. 分析认为, 启动后期有机负荷提高迅速, 进而导致营养物质过剩, 部分 COD 未能被转化利用而随出水流出, 因此, COD 去除率略有下降趋势.

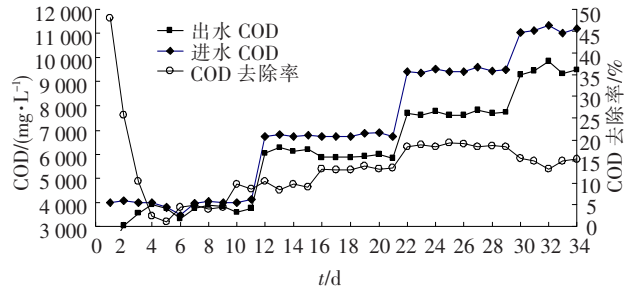


图8 COD 去除率的变化

2.5 污泥的变化

从图9中可以看出, 在1~3 d 由于接种的颗粒污泥结构比较密实, 尽管容积负荷较高, 污泥并没有迅速解体, 其活性迅速降低 ($m(\text{VSS})/m(\text{SS}) = 0.26$). 在启动后的3~9 d, 由于颗粒污泥内层的产甲烷菌大量死亡, 导致部分原有粒径较大的颗粒污泥在水力剪切和碰撞作用下破碎, 部分污泥被洗出, VSS 值也降至 20.2 g/L 左右. 而后颗粒污泥洗出量逐渐减少, 污泥的活性也逐渐升高 ($m(\text{VSS})/m(\text{SS}) = 0.32$), 与此同时, 颗粒污泥的表观颜色也发生变化, 由黑色逐渐转变为黄褐色和淡黄色, 但其黑色内核仍然十分明显. 随着容积负荷的提高污泥量和活性都呈持续上升趋势, 到启动结束时污泥量增长为 30.1 g/L , $m(\text{VSS})/m(\text{SS})$ 达到 0.42 左右. 颗粒污泥表观颜色持续变浅, $1/3$ 左右呈土黄色和黄褐色, 少部分呈乳白色或乳黄色; 剩余 $2/3$ 左右的颗粒污泥仍存在黑色内核, 外部包裹土黄色的膜状物质. 颗粒污泥的粒径较小, 多在 $0.50 \sim 1.25 \text{ mm}$.

2.6 酸化度的变化

本研究中以酸化度^[12]来衡量反应器内有机物的酸化程度. 启动阶段酸化度的变化如图10所示. 可以看出, 酸化度在运行初期快速上升, 且变化幅度较大, 最高达 47.68% , 而后随容积负荷的提高有所下降, 其变化幅度明显减小, 最终稳定在 27% 左右, 分析认为这种现象的产生与反应器的水力停留时间、发酵类型的动态演替以及接种污泥的性质等因素有关.

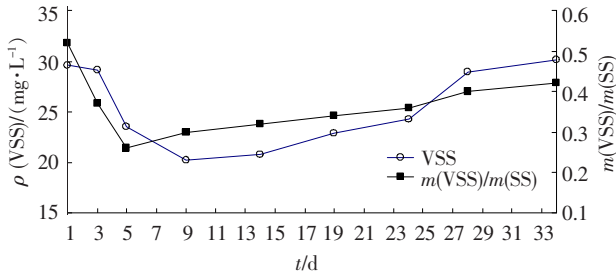


图9 水解酸化反应器内 VSS 和 $m(VSS)/m(SS)$ 变化

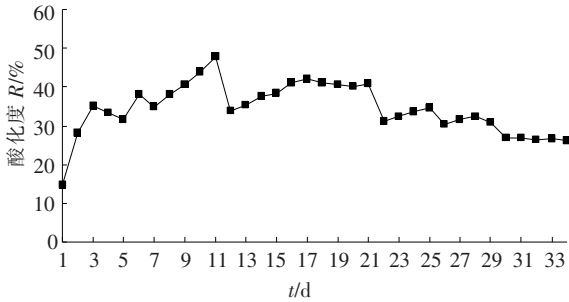


图10 水解酸化反应器内酸化度的变化

3 结 论

1) 接种厌氧颗粒污泥后,通过控制启动负荷、负荷提高幅度、pH 值等生态因子,在 34 d 内完成快速启动,并形成较为稳定的乙醇型发酵.液相末端产物中乙醇 + 乙酸质量质量浓度之和占液相末端产物的质量分数达 75.9%.

2) 启动结束时,容积负荷达 $28.95 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, COD 去除率稳定在 15% 左右,酸化度稳定在 27% 左右;反应器内的 pH 值随着容积负荷的提高而逐渐稳定下降,最终稳定在 4.1 ~ 4.3; ORP 值随着发酵类型的动态演替而呈现出先下降后上升的变化规律,最终稳定在 $-230 \sim -250 \text{ mV}$.

3) 反应器内接种厌氧颗粒污泥的性质发生明显变化,其外观颜色逐渐由黑色和灰黑色变为土黄色和黄褐色;粒径较小;启动结束时污泥质量浓度达 30.1 g/L , $m(VSS)/m(SS)$ 达 0.42 左右.

参考文献:

[1] AZBAR N, URSILLO P. Effect of process configuration

and substrate complexity on the performance of anaerobic processes [J]. *Wat Res*, 2006, 35(3): 817 - 829.

[2] JEYASEELAN S, MATSUO T. Effects of phase separation in anaerobic digestion on different substrates [J]. *Wat Sci Tech*, 2007, 31(9): 153 - 162.

[3] DEMIRER G N, OTHMAN M. Two - phase thermophilic acidification and mesophilic methanogenesis anaerobic digestion of waste - activated sludge [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(9): 1291 - 1300.

[4] PI K, GONG W Q, ZHANG X H. Ultrafiltration/two - phase anaerobic process for treating tea polyphenols wastewater [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2008, 24(5): 392 - 399.

[5] LI D W, YUAN X. Study on characteristics of organic wastewater with two - phase anaerobic treatment [J]. *Chongqing Jianzhu Daxue Xuebao*, 2006, 28(2): 83 - 85.

[6] WEI C H, WANG W X, WU C F. Two - phase anaerobic digestion process for treating high concentration sulfate - organic wastewater with jet - loop anaerobic fluidized bed reactor [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, 58(1): 205 - 211.

[7] 李东伟, 王克浩, 李斗, 等. 两相厌氧消化的研究现状及展望 [J]. *水处理技术*, 2007, 33(12): 1 - 5.

[8] 任南琪, 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.

[9] 秦智, 任南琪, 李建政, 等. 产酸相反应器的过酸状态及其控制 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2003, 35(9): 105 - 108.

[10] 赵丹, 任南琪, 王爱杰, 等. 产酸相稳定发酵类型微生物生态学研究 [J]. *环境科学技术*, 2003, 26(6): 37 - 66.

[11] 刘艳玲. 两相厌氧系统底物转化规律与群落演替的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 2001.

[12] 李东伟. 二相厌氧 - 好氧处理中药生产废水技术研究 [D]. 重庆: 重庆大学资源及环境科学学院, 2004.

(编辑 刘 彤)