

厌氧酸化菌产酸过程研究*

田凯勋 戴友芝 凌运林

(湘潭大学环境工程系 湘潭 411105)

摘要:以葡萄糖模拟废水为研究对象,在温度 $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下,通过对不同影响因素下酸化过程的研究,确定水解酸化最佳条件为 $\text{pH}=6.5$ 。重点对此条件下水解酸化过程中产酸速率的动力学进行了推导,通过计算,得出此条件下的动力学常数为 $V_{\max}=8.45\text{d}^{-1}$, $K_s=1,089\text{mg/L}$ 。说明了酸化过程较好氧过程和完全厌氧过程快的理论依据。

关键词:厌氧酸化菌,产酸过程,动力学

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2007) 01-0108-04

Research on the Acidolysis Process of Anaerobic Acidification Bacterium*

TIAN Kai-Xun DAI You-Zhi LING Yun-Lin

(Department of Environmental Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract: Acidolysis kinetics on the process of the hydrolysis acidification by using glucose as the only energy sources was researched. It was concluded that the acidolysis kinetics constants are $V_{\max}=8.45\text{d}^{-1}$ and $K_s=1089\text{mg/L}$, under the circumstances of a temperature $37^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ and the influent pH value 6.5. The results show that the rate of anaerobic acidification process is greater than that of completed anaerobic or anoxic process.

Key words: Anaerobic acidification Bacterium, Acidolysis process, Kinetics

厌氧生物技术广泛应用于各种有机废水的处理。厌氧过程可分为水解、产酸、产乙酸和产甲烷四个阶段,四个阶段分别由不同的细菌来完成。厌氧酸化工艺作为厌氧处理的一部分,因其负荷高、产泥少、能耗低、适应性强、对有些有毒物质不敏感等优点,可以用作高浓度、难降解有机废水的预处理工艺^[1]。目前,对厌氧工艺的应用研究较多,而对厌氧菌的产酸过程研究较少。本研究通过对葡萄糖模拟废水酸化过程中产生的可挥发性脂肪酸(VFA)的测定,推导出厌氧产酸的动力学常数,为厌氧酸化池工艺设计、运行管理提供理论依据。

1 试验方法与装置

1.1 试验用污泥及其培养

本试验用厌氧污泥均取自运行稳定、效果较

好的厌氧池,分别为湘潭市金迪化纤有限公司上流式厌氧污泥池(UASB)和湘潭钢铁集团公司焦化废水兼性厌氧池污泥,UASB池污泥:兼性厌氧池污泥=1:1混合均匀。以葡萄糖模拟废水(按 $\text{COD}_{\text{Cr}}:\text{N}:\text{P}=200:5:1$ 配制)作为培养液,控制进水 COD_{Cr} 浓度在 $5,000\text{mg/L}$ 左右,水浴恒温振荡器培养,控制水温在 $37^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$,1个月后,污泥成熟。

1.2 试验装置^[2]

本试验采用500mL医用瓶(实际容量为560mL)作厌氧水解酸化反应器,放在水温设置为 37°C 的恒温水浴振荡器中,在医用瓶的橡胶塞处通过软管与史氏发酵管(内装 3mol/L NaOH溶液吸收 CO_2 气体)连接,以收集甲烷气体,计量产甲烷量。装置如图1。

1.3 分析方法

pH值用上海雷磁分析仪器厂生产的PHS-25

* 湖南省教育厅资助科研项目 (No. 06C823)

收稿日期: 2006-03-17, 修回日期: 2006-07-19

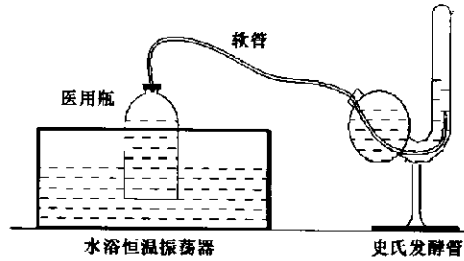


图1 废水厌氧水解酸化试验装置

型酸度计测定；COD 用重铬酸钾法测定；VFA 用碳酸氢盐碱度与可挥发脂肪酸联合滴定法进行测定^[3]。

酸化率 (%) = $\frac{\text{VFA}}{\text{COD}} \times 100$

2 结果与分析

2.1 进水 pH 值的试验结果

首先安排了一组试验，采用固定的初始 COD 值、污泥量、温度等条件，考察进水初始 pH 值对水解酸化的影响，其试验结果如图 2 所示。

表 1 pH=6.5 时水解酸化数据

HRT (min)	0	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160	200	260
COD (mg/L)	4086.5	3904.7	3915.3	3897.2	3878.4	3851.8	3810.4	3754.9	3668.7	3574.1	3487.6	3382.1	3226.5
VFA (mg/L)	11.91	16.85	21.77	26.54	30.76	37.81	42.97	45.51	47.02	47.29	47.21	46.19	45.00
V _{CH4} (mL)	0	0.3	1.3	3.4	7.3	16.7	34	58.5	81.8	99.4	112.7	161.9	226.7

注：用自来水作空白试验时由于空气受热膨胀有 3.2mL 空气进入史氏发酵管，计量时已全部扣除

这里引用莫诺特 (Monod) 方程作为基本的模式^[5]，其基本方程为：

$$V = \frac{V_{max}S}{K_s + S} \tag{1}$$

$$V = \frac{-dS/dt}{X} \tag{2}$$

式中：S 为基质浓度 (mg/L)；K_s 为饱和常数 (mg/L)；V 为基质比去除速度 (d⁻¹)；X 为微生物浓度 (mg/L)；V_{max} 为基质的最大比去除速度 (d⁻¹)。

在此基础上，再进行两个假设：(1) 假设葡萄糖在水解酸化过程中，都是先转化成有机酸，

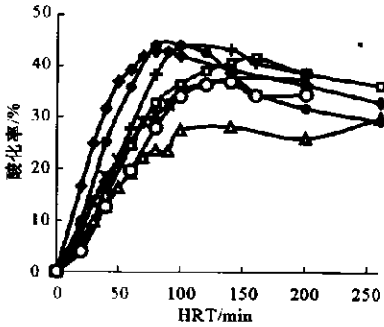


图 2 不同初始 pH 值下的酸化率曲线

—△— pH4.0, —▲— pH5.0, —□— pH6.0, —◆— pH6.5,
—◇— pH7.0, —+— pH8.0, —×— pH8.5

从试验结果可以得出结论：pH 值从 4.0 到 8.5，产酸过程都可以进行，说明厌氧酸化菌对溶液的 pH 值不敏感，适应性强。产酸效果最好的 pH 条件为 6.5，这与其他研究者的结论基本相同^[4]。

2.2 水解产酸动力学分析

下面选用产酸效果最好的 pH=6.5 条件水解酸化的一组数据 (见表 1) 来推导产酸过程的动力学常数和动力学方程。

没有其他转化形式；(2) 葡萄糖转化为 VFA 与 COD 降解类似，其实质为 COD 降解的一个中间产物，其与 COD 降解必定存在关系式：

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} = -k \frac{dS}{dt} \tag{3}$$

式中：S_{VFA} 为溶液中产生的可挥发脂肪酸浓度 (mg/L)；k 为比例系数。

于是式 (1) 就转化成为产酸的动力学方程，但其参数的意义有所变化：

$$V = \frac{V_{max}S}{K_s + S} \tag{4}$$

式中，S 为未酸化基质浓度 (mg/L)；K_s 为饱

和常数 (mg/L); V 为 VFA 比产生速度 (d^{-1}); V_{\max} 为 VFA 的最大比产生速度 (d^{-1}).

表 1 的数据必然存在如下关系式:

$$COD_H = COD_{acid} + COD_{CH_4} \quad (5)$$

$$COD_N = COD_t - COD_{acid} \quad (6)$$

式中, COD_H 为已转化的 COD; COD_N 为未转化的 COD; COD_{acid} 为酸化 COD, 即溶液中以 VFA 形式存在的 COD; COD_{CH_4} 为以甲烷形式存在的 COD; COD_t 为在 t 时刻溶液中总的 COD.

另外, 为计算 COD_{acid} 和 COD_{CH_4} , 引入下面两个计算公式:

$$COD_{acid} = VFA \times 60 \times 1.07 \quad (7)$$

式中, 60 为乙酸的摩尔质量数; 1.07 为乙酸的 COD 当量值^[6].

$$CDO_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{394} \quad (8)$$

式中: V_{CH_4} 为甲烷体积数 (mL); 394 为相当于去除 1gCOD 所产生的甲烷体积数 (标准状况下, mL)^[7].

产酸的速率用以下公式进行近似计算:

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} = \frac{S_{VFA2} - S_{VFA1}}{t_2 - t_1} \quad (9)$$

根据计算的数据, 可以作出产酸速率变化曲线 (图 3).

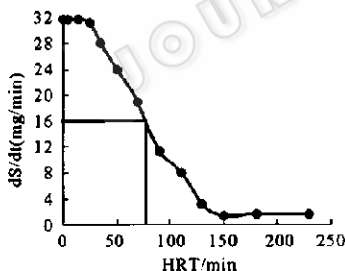


图 3 产酸速率变化曲线

从图 3 可以看出, 在产酸的起始段, 有一段较平的曲线, 可以看成是零级反应段。此阶段中, 产酸菌不受基质浓度的影响, 以最快速度产酸。以这一阶段的平均值作为最大产酸速率值, 计算得 $\frac{dS_{VFA}}{dt} = 31.83 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$

由于试验时间较短, 并且厌氧污泥的增长速度较慢, 我们假定污泥量的变化忽略不计。试验测定反应器中污泥的浓度为 5421.9 mg/L , 则由公

式得:

$$V_{\max} = \frac{1}{X} \cdot \frac{dS_{VFA}}{dt} = \frac{1}{5421.9} \times 31.83 \times 24 \text{ (h)} \times 60 \text{ (min)} = 8.45 \text{ (d}^{-1}\text{)}$$

当 $V = \frac{1}{2} V_{\max}$ 时, (4) 中 $K_s = S$, 根据这个特点, 可以计算出 K_s 值, 即当产酸速率是最大产酸速率一半时反应器中的 COD_N 。在图 3 中, 通过 $dS_{VFA}/dt = 15.92$ 作直线与曲线相交, 再通过交点作垂线与 X 轴相交, 得交点为 $HRT \approx 78 \text{ min}$ 。根据前面 COD_N 的计算公式, 用插入法可以得出此时 COD_N 值为 1089.0 mg/L 。

即: $K_s = 1089.0 \text{ mg/L}$

由此得出温度为 37°C 、 $\text{pH} = 6.5$ 条件下水解酸化产酸的动力学方程为:

$$V = \frac{8.45 \cdot S}{1089.0 + S}$$

据有关资料介绍, 好氧活性污泥处理生活污水的 Monod 常数为: $V_{\max} = 3.8 \sim 9.6 \text{ d}^{-1}$, $K_s = 22 \sim 60 \text{ mg/L}$ ^[7]; 对于较难处理的棉浆粕废水在 30°C 时 $V_{\max} = 0.52 \sim 0.74 \text{ d}^{-1}$, $K_s = 9.3 \sim 14.2 \text{ mg/L}$ ^[8]。中温条件下, 厌氧过程处理生活污水的动力学常数为: $V_{\max} = 0.25 \sim 0.44 \text{ d}^{-1}$, $K_s < 2,000 \text{ mg/L}$; 处理漂白废水的动力学常数为: $V_{\max} = 0.134 \text{ d}^{-1}$, $k_s = 77.75 \text{ mg/L}$ ^[9]。根据试验测定计算得出的数据, 可以看出厌氧酸化产酸过程的 V_{\max} 较大, 这说明产酸过程较好氧过程和完全厌氧过程都要快得多, 这也可以作为厌氧酸化被大量用来作为有机废水预处理的重要理论依据。同时, 厌氧产酸过程的 K_s 值较大, 说明厌氧酸化过程更适宜处理高浓度有机废水。

3 结论

根据试验测定, 得出在 37°C 条件下, 厌氧酸化菌最适应的 pH 值为 6.5, 此 pH 下厌氧酸化菌产酸过程的动力学常数为 $V_{\max} = 8.45 \text{ d}^{-1}$, $K_s = 1,089.0 \text{ mg/L}$, 其 V_{\max} 值较完全厌氧和好氧过程的 V_{\max} 值都大得多, 说明厌氧酸化过程非常迅速。

厌氧酸化作为有机废水预处理过程, 具有降解有机物快、停留时间短等优点, 可以将大分子有机物分解为小分子物质, 提高废水的可生化性, 缩短后续好氧或厌氧处理的时间, 可以在有机废

水预处理中推广应用。

参考文献

- [1] 田凯勋, 戴友芝, 黄妍. 工业水处理, 2003, 23 (3): 20~22.
- [2] 戴友芝, 施汉昌, 钱易, 等. 环境科学, 2000, 21 (2): 40~45.
- [3] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [4] Nguyen P H L, Kuruparan P, Visvanathan C. Bioresource Technol-

- ogy, In Press, Corrected Proof, Available online 9 February 2006.
- [5] 顾夏声. 废水生物处理数学模式 (第二版). 北京: 清华大学出版社, 1997.
- [6] Guerrero L, Omil F, Mendez R, et al. Water Research, 1999, 33 (15): 3281~3290.
- [7] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理 (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [8] 李宇庆, 陈玲, 赵建夫. 给水排水, 2004, 30 (9): 63~66.
- [9] 陈元彩, 陈中豪, 詹怀宇, 等. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2002, 30 (2): 87~90.

• 科技信息 •

微生物 - 生物技术提高石油产率

石油的紧缺是未来一大趋势。多途径开发替代能源 (或洁净新能源) 也是必然趋势。现阶段如何确保石油品质, 提高其采取率? 是石油科学工作者、微生物 - 生物科学工作者关注的重要课题。微生物技术大有应用潜力, 其中微生物生产的多糖用于石油开采早已为科技工作者所关注, 如细菌生产的黄胞胶 (Xanthan gum) 作为石油开采的乳化剂, 这种胞外杂多糖 (酸性多糖) 已于上世纪 60 年代末已实现工业化生产, 其生产菌主要是一种野油菜黄单胞菌 (*Xanthomonas campestris*) 在国际上用 50m³ 发酵罐生产黄胞胶的产量达 200t~240t/a 的生产水平。在我国, 黄胞胶已实现规模生产水平, 取得较好效果 (中国农科院), 用的生产菌也是野油菜黄单胞菌。其实生产黄胞胶的不仅是野油菜黄单胞菌, 还有甘蓝黑腐病黄单胞菌 (美国)、锦葵黄单胞菌、胡萝卜黄单胞菌、木薯萎蔫病黄单胞菌、美人蕉枯叶黄单胞菌等, 显然, 它们及其变异株的生产能力各异, 选择高产菌株或现代生物技术建构高产“工程菌”用于工业化生产是一个趋势。在美国, 也有用一种假单胞菌 (*Pseudomonas* sp.) 或其不同株生产黄胞胶, 其组成成分有葡萄糖、半乳糖、丙酮酸盐; 还有另外一种原始生产菌叫 *Ps. elodea* 生产的微生物多糖叫结冷胶 (gellan gum), 其凝胶性能优于黄胞胶, 不需加热可形成凝胶, 也可用作食品添加剂。这种假单胞菌以后归属于少动鞘脂单胞菌 (*Springomonas campestris*), 产该糖能力低, 发酵水平低 (0.2g/100mL 发酵液), 比野油菜黄单胞菌产黄胞胶 (2.5g~5.0g/100mL 发酵液) 低得多, 经筛选后获得两株产结冷胶能力强的生产菌叫 DSM6314 和 DSM6318, 其产结冷胶能力提高 4~5 倍。

如何提高上述两种微生物多糖生产菌生产能力呢? 除了传统选育方法外, 还应该注意两点: ①克服原生产菌如 *X. campestris* 遗传性的不稳定性、易发生突变性的缺点, 有人小菌落之分。(前者产胶率高, 胶质好; 后者则相反; 胶质量之差异在于丙酮酸含量, 前者高 4% 以上, 后者低 2%~3% 左右), 可充分利用其优势方面; ②对产胶生产菌的基础研究, 以服务提高石油采取率目的的同时, 基因工程技术建构高产菌株有巨大潜力, 使生产胶的“工程菌”及其产品更好地为提高石油采收率做出贡献, 需要加强这方面的实验研究。

柯 为