

水力停留时间对 DC 厌氧反应器处理中药废水污泥特性的影响

宿程远^{1,2,*}, 王恺尧¹, 李伟光¹

(¹哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; ²广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 研究了不同水力停留时间 (HRT, 24h、18h、15h、12h) 对双循环 (DC) 厌氧反应器处理中药废水效能的影响, 并对颗粒污泥的粒径分布 (PSD)、胞外聚合物 (EPS)、微生物群落等变化情况进行了分析。结果表明, HRT 由 24h 缩短为 12h 后, DC 厌氧反应器对 COD 的去除率仍在 90% 以上。虽然出水中乙酸含量升高到 339.69mg/L, 但未造成 VFA 的过度累积; 出水中辅酶的荧光吸收峰有所降低, 而类腐殖酸与类富里酸的吸收峰增强, 不适宜再继续降低 HRT。随着 HRT 的缩短, 颗粒污泥的 EPS 总量、蛋白含量、多糖含量均降低, 其中酪氨酸对于保持污泥的稳定性发挥着重要作用。而磷脂脂肪酸分析 (PLFA) 表明, HRT 缩短对于 DC 厌氧反应器第二反应区内微生物群落分布影响显著, 革兰氏阳性菌由原来占总脂肪酸生物量的 44.24% 下降到 32.69%, 而革兰氏阴性菌由 32.69% 增大到 38.66%。

关键词: 厌氧; 生物反应器; 废水; 水力停留时间; 颗粒污泥; 胞外聚合物

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141882

中图分类号: X 703.1 文献标志码: A

Influence of hydraulic retention time on sludge characteristics of DC anaerobic reactor for treating traditional Chinese medicine wastewater

SU Chengyuan^{1,2,*}, WANG Kaiyao¹, LI Weiguang¹

(¹ School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang, China;

² School of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The influence of hydraulic retention time (HRT, 24, 18, 15 and 12 h) on the performance of double circle (DC) anaerobic reactor for treating traditional Chinese medicine wastewater was investigated. Additionally, the characteristics of granular sludge were studied, including particle size distribution (PSD), extracellular polymeric substances (EPS), and distribution of microbial communities. When HRT was reduced from 24h to 12h, the DC anaerobic reactor demonstrated good COD removal of 90%. Although concentration of acetate increased to 339 mg/L, the process was operating favorably without acidification. But humic acid-like and fulvic acid-like absorption peaks were stronger and coenzyme F₄₂₀ absorption was weaker in the EEM spectra of soluble microbial products (SMP) at HRT 12h. It was not recommended to further reduce HRT. The contents of EPS, protein, and polysaccharide decreased in the sludge at HRT 12h, and tyrosine played an important role in maintaining stability of the sludge. The phospholipid fatty acids analysis showed that reducing HRT affected significantly distribution of microbial community in the second reaction area of the DC anaerobic reactor. Gram-positive bacteria decreased from 44.24% to 32.69%, while gram-negative bacteria increased from 32.69% to 38.66%.

Key words: anaerobic; bioreactors; waste water; hydraulic retention time; granular sludge; extracellular polymeric substances

2014-00-00 收到初稿, 2015-00-00 收到修改稿。

联系人及第一作者: 宿程远 (1981-), 男, 副教授, 博士研究生。

基金项目: 国家科技重大专项项目 (2012ZX07205-002); 广西自然科学基金 (2013GXNSBA019213)。

Received date: 2014-

Corresponding author: SU Chengyuan, suchengyuan2008@126.com

引言

厌氧生物处理技术具有能耗低、污泥产量少、抗冲击负荷能力, 并可产生能源等优势, 因此在处理高浓度有机工业废水领域得以广泛应用^[1], 并诞生了 EGSB、IC 等高效厌氧反应器。而在厌氧反应器的实际应用过程中, 其处理效能会受到水力停留时间 (HRT)、进水有机物浓度、温度、pH 等运行参数的影响。HRT 是厌氧反应器非常重要的工程控制参数, 一方面 HRT 过低, 废水与微生物的接触反应时间过短, 可能引起反应器内挥发酸 (VFA) 的累积, 从而对厌氧微生物的生长环境造成冲击, 最终影响出水水质; 而 HRT 过长, 会增大厌氧反应器的基建投资且造成反应器有效容积的浪费^[2-3]。而厌氧反应器在实际应用时另一个关键的影响因素就是需要培养出活性高、沉淀性好、性能稳定的颗粒污泥^[4-5]。结合 EGSB 与 IC 反应器各自的特点, 笔者设计了新型双循环 (DC) 厌氧反应器, 该反应器主要分为第一反应区 (产酸区) 与第二反应区 (产甲烷区), 为产酸菌与产甲烷菌创造各自适宜的生长环境, 从而达到高效处理高浓度工业废水的目的。本文研究了 HRT 的缩短对 DC 厌氧反应器处理中药废水效能的影响, 并对颗粒污泥的粒径分布 (PSD)、胞外聚合物 (EPS)、微生物群落分布等变化情况进行了系统分析, 旨在为 DC 厌氧反应器的实际应用及保证其运行稳定性提供一定的参考。

1 试验装置及方法

1.1 试验用水

试验用水取自某中药厂调节池, COD 浓度为 5000-6500mg/L, SS 为 450-550mg/L, 色度为 250-300 倍, pH 为 5.0-5.5。试验过程中在中药废水中加入适量的 NaHCO_3 , 调节进水 pH 为 7.5-8.0, 以保证 DC 厌氧反应器内有足够的缓冲能力^[6]。

1.2 试验装置与试验方法

试验装置如图 1 所示, 该反应器由有机玻璃加工, 总高度为 150cm, 第一反应区的有效容积为 2.4L, 直径为 8cm, 第二反应区的有效容积为 4.4L, 直径为 10cm。内循环废水进入第一反应区, 外循环废水进入第二反应区。反应器外部设有水浴夹套, 对其进行加热, 控制温度为 30℃左右。

本试验考察了 HRT 对于 DC 厌氧反应器处理中药废水效能及污泥特性的影响, 主要分为 4 个主要阶段, HRT 为 24h (前 18d)、HRT 为 18h (19-38d)、HRT 为 15h (39-50d) 以及 HRT 为 12h (50-88d)。

1.3 分析方法

进出水 COD 采用重铬酸钾法测定。出水 VFA 的组分变化利用高效气相进行分析。厌氧颗粒污泥 PSD

采用 Malvern Mastersizer 粒度测定仪进行分析。出水的三维荧光 (EEM) 分析^[7-8]: 取 20mL 反应器出水, 4000r/min 离心 10min, 上清液过 0.45 μ m 滤膜, 而后取 5mL 滤液, 用 FP6500 荧光光谱仪进行分析, 分析条件为, Em 为 220-550nm, Ex 为 220-450nm, 狭缝为 3nm。颗粒污泥的 EPS 分析^[8-9]: 取一定的污泥混合液, 4000 r/min 离心 10 min, 弃掉上清液, 用蒸馏水洗涤 2 次后用生理盐水补满离心管, 放置于 80 °C 的水浴锅中热提 30 min, 而后于 9000 r/min 离心 10 min, 取上清液过 0.45 μ m 滤膜, 一份采用蒽酮比色法测定多糖的含量, 采用考马斯亮蓝法测定蛋白质的含量; 另一份放入蒸发皿内, 45°C 烘箱烘干后, 借助 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪测定其红外光谱图 (FTIR), 分析条件为, 波长 4000-400 cm^{-1} 。利用美国 MIDI 公司 SHERLOCK 微生物鉴定系统和安捷伦 6890 高效气相色谱, 采用 MIDI 公司提供的标准样品提纯方法和样品分析程序对不同运行阶段下 DC 厌氧反应器内颗粒污泥的特征脂肪酸 (PLFA) 进行测定, 从而对微生物群落进行分析。

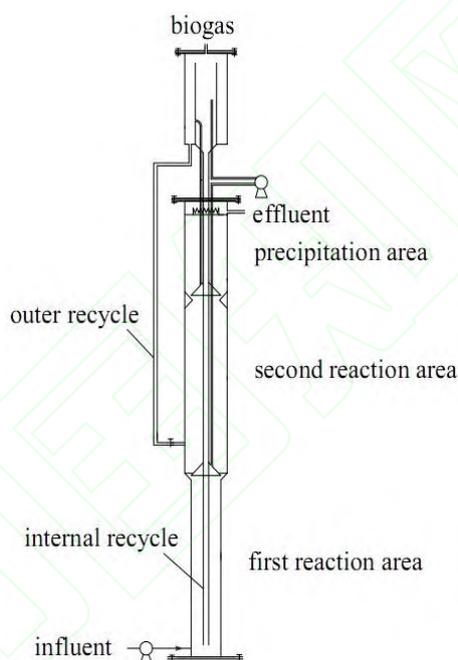


图 1 DC 厌氧反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental reactor

2 结果与讨论

2.1 HRT 对 COD 去除与产气率的影响

本试验对不同 HRT 条件下, DC 厌氧反应器处理中药废水过程中, COD 去除率的变化情况进行了分析, 如图 2 所示。

由图 2 可知, 在 HRT 为 24h、18h 及 15h 时, DC 厌氧反应器运行良好, 出水 COD 浓度在 400mg/L 以下, 平均 COD 去除率为 93%。而后继续缩短 HRT, 将其缩短到 12h, 初期反应器出水效果迅速变差, 出水 COD 达到 1000mg/L 左右, COD 去除率下降到 80%, 原因在于 HRT 过短对反应器冲击较大, 导致废水中需要较长降解时间的有机污染物降解的不够充分, 从而使得出水水质变差。经过 1 周左右的运行之后,

DC 厌氧反应器的处理效果逐渐趋于稳定, COD 去除率在 90% 左右, 出水 COD 能够稳定在 300mg/L 以下, 说明该反应器具有良好的抗冲击负荷能力, 在较短的停留时间下也能够稳定运行。

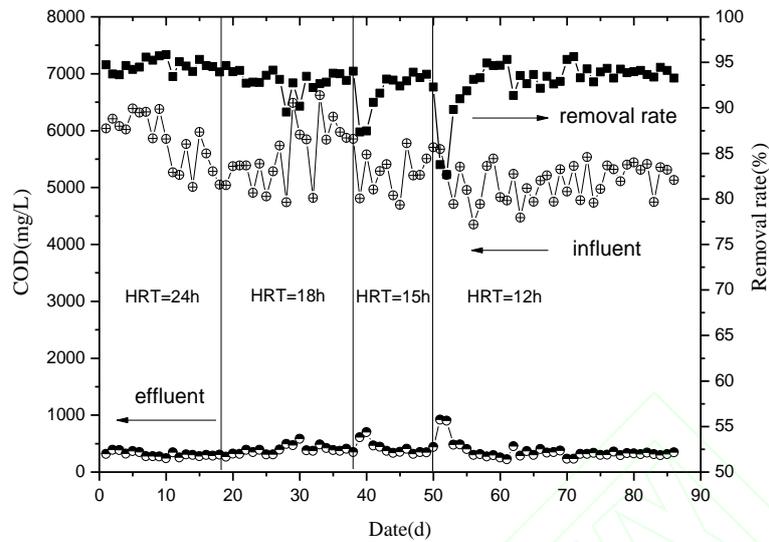


图 2 不同 HRT 下的 COD 去除情况

Fig. 2 Variation of the removal rate of COD at different HRT

2.2 HRT 对出水 VFA 组分的影响

出水 VFA 是厌氧反应器运行时一个重要的参数, 它能直观反映厌氧反应器的运行状况^[10-11], 本试验对不同 HRT 条件下, DC 厌氧反应器出水的 VFA 组分进行了分析, 如图 3 所示。

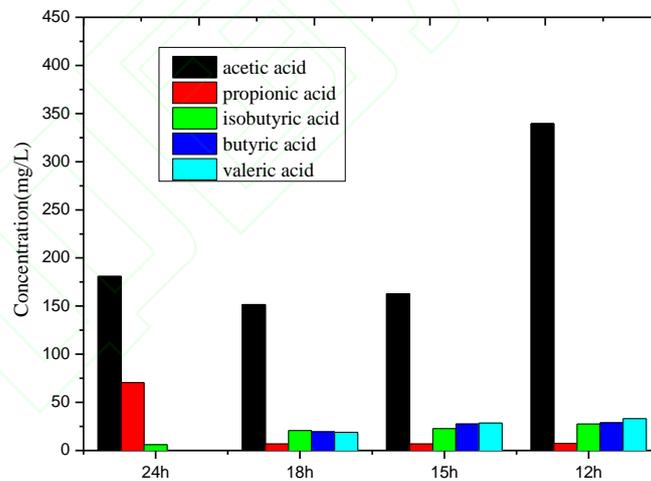


图 3 不同 HRT 下出水 VFA 的组分情况

Fig. 3 The component of VFA at different HRT

由图 3 可知, 在 HRT 为 24h、18h 以及 15h 时, 出水 VFA 均以乙酸为主, 但其含量较低, 均低于 200mg/L。而在 HRT=12h 时, 乙酸含量有所升高, 达到了 339.69mg/L, 此时乙酸积累量略高, 表明产甲烷菌的活性受到一定的影响, 使乙酸向甲烷转化过程受到了的影响, 但并未造成 VFA 的过度累积, 说明 DC 厌氧反应器可以在此条件下运行, 但不适宜再继续缩短 HRT。

2.3 不同 HRT 下反应器出水的 EEM 光谱分析

由于 HRT 为 12h 时，DC 厌氧反应器出水 VFA 出现了一定的变化，因此对 HRT 为 24h 与 12h 时，DC 厌氧反应器的出水情况进行了 EEM 光谱分析，如图 4 所示。

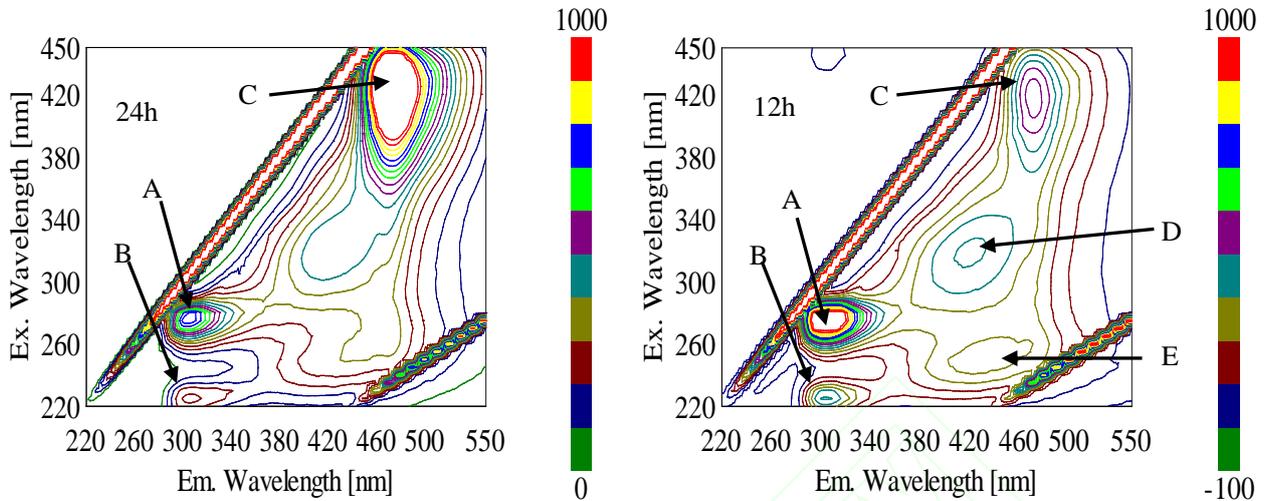


图 4 不同 HRT 下颗粒污泥 SMP 的三维荧光光谱

Fig. 4 EEM spectra of the SMP of granular sludge at different HRT

由图 4 可知，在 HRT 为 24h 时，在 DC 厌氧反应器出水的 EEM 光谱中，Ex/Em=420/470nm 出现了明显的荧光吸收峰，而这个峰所对应的是辅酶 F₄₂₀，它的荧光强度与厌氧污泥的 SMA 具有良好的正相关，表明此时 DC 厌氧反应器内产甲烷菌具有良好的活性^[11]，同时还有简单芳香蛋白（Ex/Em=220nm/300nm）以及色氨酸类蛋白（Ex/Em =280/300nm）吸收峰^[12-13]。而当 HRT 降低为 12h 后，出水中辅酶的荧光吸收峰有所降低，同时在 Ex/Em=320/420nm 以及 Ex/Em=250/440nm 吸收峰增强，与之相对应的是处类腐殖酸与类富里酸^[12,13]，表明厌氧污泥的性状发生了变化，不适宜再继续降低 HRT。

2.4 不同 HRT 下颗粒污泥的 PSD 分析

由于 HRT 为 12h 时，DC 厌氧反应器运行出现了一定的变化，因此对 HRT 为 24h 与 12h 时，DC 厌氧反应器内颗粒污泥的 PSD 进行了分析，如图 5 所示。

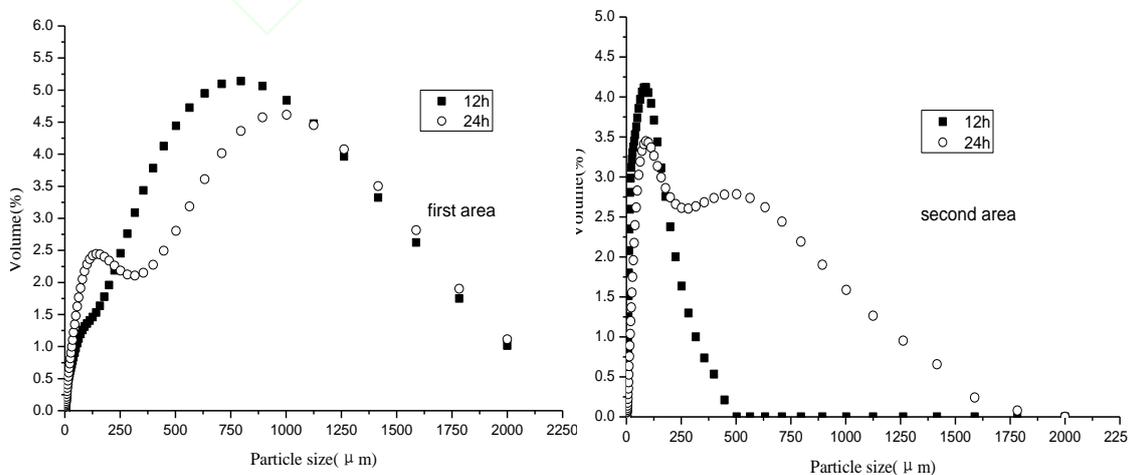


图 5 不同 HRT 下颗粒污泥的粒径分布

Fig.5 Particle size distribution of granular sludge at different HRT

图 5 可知, 对于第一反应区的颗粒污泥而言, 在 HRT=24h 时, 颗粒污泥的粒径大多在 1000 μm 以上, 大颗粒污泥占绝对数量。而当 HRT 下降至 12h 时, 颗粒污泥粒径分布趋势有所左移, 粒径大概在 750 μm 左右, 分析原因可能在于 HRT 的减小带来了负荷的提高与上升流速的增大, 导致了颗粒污泥受到冲击而裂解破碎, 但对第一反应区的影响不大, 表明产酸菌对于环境变化的适应能力更强。而第二反应区内的颗粒污泥粒径都不大, 分析在于胞外聚合物在厌氧污泥絮凝过程中发挥着重要的作用, 可与二价金属离子发生吸附架桥作用, 从而使颗粒污泥粒径增大, 可能产甲烷菌所分泌的胞外聚合物量要少于产酸菌, 导致了颗粒污泥的粒径偏小; 特别是 HRT 下降至 12h 时, 颗粒污泥粒径减少的更为显著, HRT 的缩短对于第二反应区内的颗粒污泥 PSD 影响显著。

2.5 不同 HRT 下颗粒污泥的 EPS 变化

EPS 微生物在生长过程中向其外部所分泌的一种物质, 它对于维持颗粒污泥的稳定性以及抵抗外来有毒物质对微生物的伤害发挥着重要的作用, 同时 EPS 的组成及含量的变化可以反映颗粒污泥中微生物特性的改变^[14-15], 因此本试验对 HRT 为 24h 与 12h 时, DC 厌氧反应器内颗粒污泥 EPS 的组分与含量进行了分析, 如图 6 与图 7 所示。

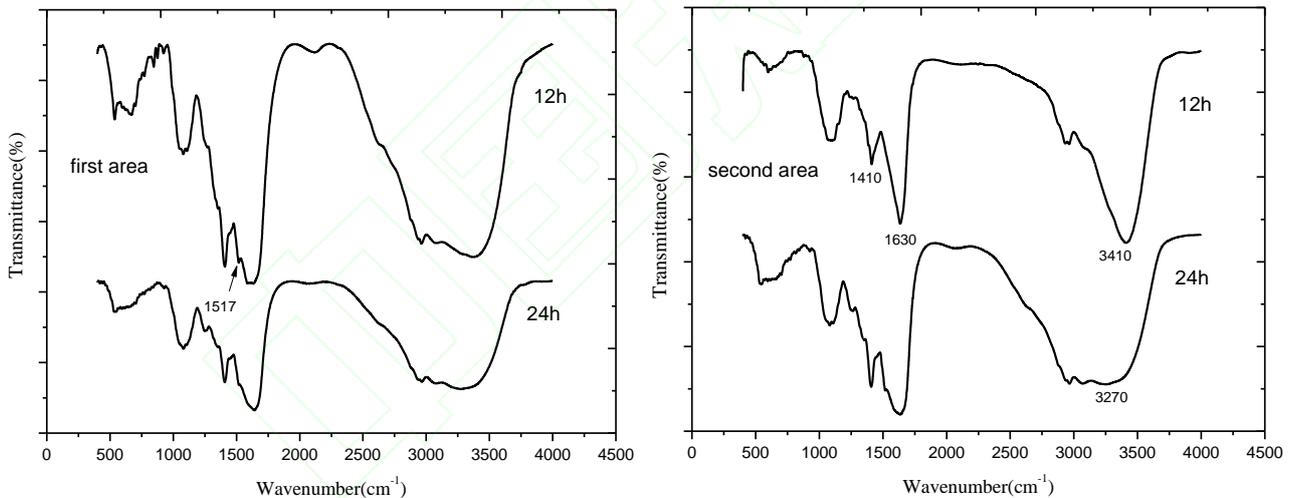


图 6 不同 HRT 下颗粒污泥 EPS 的 FTIR 光谱

Fig. 6 FTIR spectra of the EPS of granular sludge at differ HRT

由图 6 可知, 在 EPS 的 FTIR 光谱中均 3500-3300 cm^{-1} 处出现了 N-H 的伸缩振动, 3000-2920 cm^{-1} 出现了 C-H 的伸缩振动, 1550-1600 cm^{-1} 处所对应的为蛋白质肽键, 同时在 1120-1020 cm^{-1} 处出现代表多聚糖的 C-O-C 的伸缩振动^[14-15], EPS 以多糖与蛋白为主。在 HRT 为 12h 时, 第一反应区颗粒污泥 EPS 的 FTIR 光谱中, 1517 cm^{-1} 处出现了酪氨酸的吸收峰^[16]; 第二反应区颗粒污泥 EPS 的 FTIR 光谱中, 氨基的吸收峰由原来的钝峰变为 3400 cm^{-1} 处的尖峰, 可能是停留时间的缩短造成了第二反应区厌氧污泥的破碎, 厌氧污泥中的金属离子溶出, 而 EPS 中含有大量的蛋白质, 蛋白质上的 N、O 原子等与金属离子络合, 生成配合物,

造成了其红外光谱的变化，反映出反应器内的厌氧污泥性状发生了一定的改变，不宜继续降低 HRT。

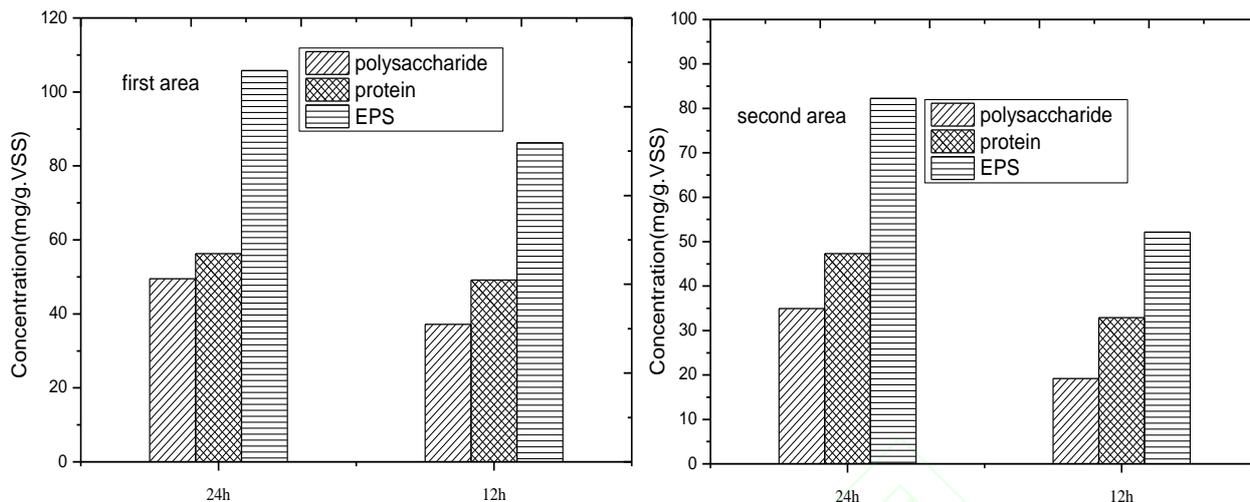


图 7 不同 HRT 下 EPS 中蛋白与多糖的含量

Fig. 7 The contents of protein and polysaccharide in EPS at different HRT

而由图 7 可知，在 HRT 为 24h 时，第一反应区内颗粒污泥的 EPS 总量、蛋白含量、多糖含量分别为 105.8mg/gVSS、56.29mg/gVSS 和 49.51mg/gVSS；第二反应区内颗粒污泥的 EPS 总量、蛋白含量、多糖含量则分别为 82.24mg/gVSS、42.29mg/gVSS 和 34.95mg/gVSS，此时颗粒污泥保持了良好的活性与稳定性。而当 HRT 减少为 12h 时，第一反应区与第二反应区内颗粒污泥的 EPS 总量、蛋白含量、多糖含量均出现了降低，特别是第二格室内的变化更为显著，多糖含量仅为 19.21mg/gVSS，而多糖含量的减少必然影响到颗粒污泥的粒径，这与颗粒污泥 PSD 的变化也是一致的。

2.6 不同 HRT 下 DC 厌氧反应器内的微生物群落变化

PLFA 技术可以确定生态环境中微生物的生物量分布，同时可以得到较完整的“存活”微生物群落在数量和结构方面的重要信息，因此被广泛地应用于土壤、堆肥样品、河流沉积物和污泥等微生物群落研究^[17-20]。虽然其不能用于古细菌的分析，具有一定的局限性，但与 DGGE、FISH 等相比，对技术和仪器条件要求相对较低，因此，对本试验对 HRT 为 24h 与 12h 时，DC 厌氧反应器内微生物群落的变化进行了分析，如图 8 与图 9 所示。

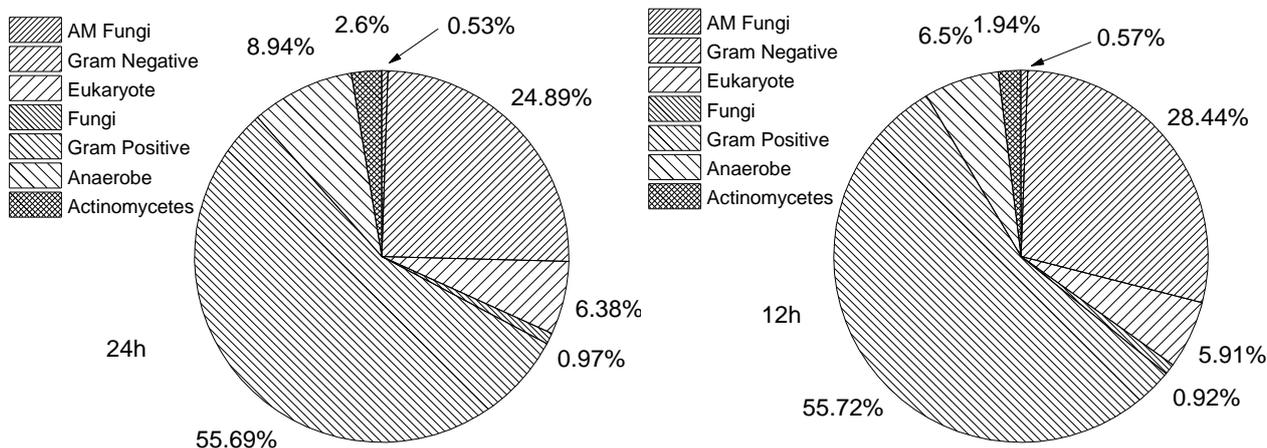


图 8 不同 HRT 下 DC 厌氧反应器第一反应区的微生物群落分布

Fig.8 Distribution of microbial communities under different HRT in DC anaerobic reactor of first area

由图 8 和图 9 可知, 对于第一反应区而言, 在 HRT 为 24h 时, 颗粒污泥中占有所有微生物比重较大的是革兰氏阳性菌, 占总脂肪酸生物量的 55.69%, 其次是革兰氏阴性菌与厌氧细菌, 分别占总脂肪酸含量的 24.89% 和 8.94%; HRT 缩短为 12h 后对微生物群落的影响并不显著, 表明产酸菌对于 HRT 的变化有良好的适应能力。但 HRT 的缩短, 对于第二反应区影响非常显著, 在 HRT 为 24h 时, 微生物比重最大的是革兰氏阳性菌, 占总脂肪酸生物量的 44.24%, 其次是革兰氏阴性菌与厌氧细菌, 分别占总脂肪酸含量的 32.69% 和 12.73%; 而 HRT 为 12h 时, 微生物比重最大的变成了革兰氏阴性菌, 占总脂肪酸生物量的 38.66%, 革兰氏阳性菌则下降为 32.69%。

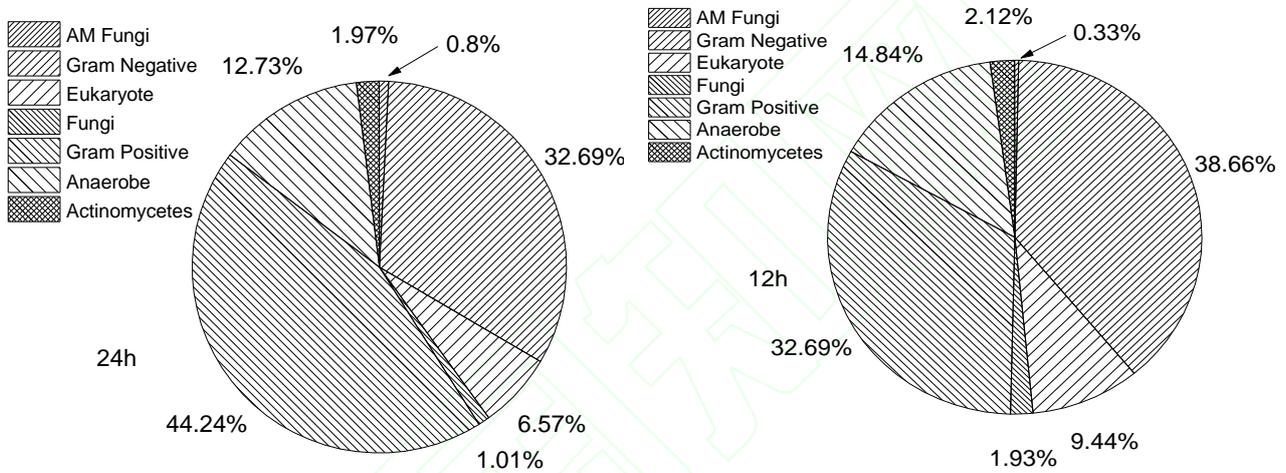


图 9 不同 HRT 下 DC 厌氧反应器第二反应区的微生物群落分布

Fig.9 Distribution of microbial communities under different HRT in DC anaerobic reactor of second area

3 结论

(1) HRT 由 24h 缩短为 12h 后, 虽然初期 DC 厌氧反应器对中药废水处理效能有所下降, 但运行稳定后对 COD 的去除率在 90% 以上, 并未出现 VFA 的过度累积, 表明 DC 厌氧反应器具有良好的抗冲击负荷能力。

(2) 当 HRT 降低为 12h 后, 出水中辅酶的荧光吸收峰有所降低, 同时类腐殖酸与类富里酸的吸收峰增强, 并且第一反应区与第二格反应区内颗粒污泥的 EPS 总量、蛋白含量、多糖含量均出现了降低, 特别是第二反应区颗粒污泥 EPS 的多糖含量仅为 19.21 mg/gVSS, 同时厌氧污泥粒径显著减少, 不适宜再继续降低 HRT。

(3) PLFA 分析表明, HRT 缩短为 12h 后, 第一反应区内的微生物群落未发生明显的变化, 产酸菌对于 HRT 的变化有着更好的适应性。而第二反应区内微生物群落的变化非常显著, 革兰氏阳性菌由原来占总脂肪酸生物量的 44.24% 下降到 32.69%, 而革兰氏阴性菌由 32.69% 增大到 38.66%, 因此在 DC 厌氧反应器实际运行过程中, 应加强对于第二反应区颗粒污泥特性与微生物群落的分析。

References

- [1] Guo Yuing(郭昱廷), Peng Jianfeng(彭剑峰), Dong Yonghui(宋永会), et al. Influence of temperature on the pollutant removal efficiency and the microbial community of the anaerobic baffled reactor[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2012, 32 (7): 1542-1548
- [2] Rosman N H, Anuar A N, Chelliapan S, et al. Characteristics and performance of aerobic granular sludge treating rubber wastewater at different hydraulic retention time[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 155-161
- [3] Ban Qiaoying(班巧英), LI Jianzheng(李建政), Zhang Ligu(张立国), et al. Impacts of HRT on UASB performance and propionate-oxidizing bacteria[J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2012, 63 (11): 3673-3679
- [4] Wang Qiang(王强), Wang Luguang(王路光), Wang Jingfei(王靖飞), et al. The change of granular sludge characteristics in the starting-up of EGSB reactor[J]. *Environment Pollution and Control(环境污染与防治)*, 2009, 31 (8): 28-33
- [5] Li Wenying(李文英), Dong Chunjuan (董春娟), Wang Zengzhang(王增长), et al. Start-up of EGSB reactor treating coking wastewater under microaerobic condition[J]. *China Water and Wastewater(中国给水排水)*, 2012, 28 (3): 67-70
- [6] Colussi I, Cortesi A, Della Vedova L, et al. Start-up procedures and analysis of heavy metals inhibition on methanogenic activity in EGSB reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 6290-6294
- [7] Wang Zhiping, Zhang Tong. Characterization of soluble microbial products (SMP) under stressful conditions[J]. *Water Research*, 2010, 44: 5499-5509
- [8] Wang Zhiwei, Wu Zhichao, Tang Shujuan. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2009, 43: 2504-2512
- [9] Liu Yin(刘尹), Liu Haining(刘海宁), Zhang Kaisong(张凯松), et al. Effect of sludge loading on process performance and sludge properties of UASB treating low-strength municipal wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报)*, 2013, 7 (12): 4773-4779
- [10] Xu F, Huang Z X, Miao H F, et al. Identical full-scale biogas-lift reactors (BLRs) with anaerobic granular sludge and residual activated sludge for brewery wastewater treatment and kinetic modeling[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25: 2031-2040
- [11] Dong Fang, Zhao Quanbao, Zhao Jinbao, et al. Monitoring the restart-up of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor for the treatment of a soybean processing wastewater[J]. *Water Research*, 2009, 43:2504-2512
- [12] Tian Wenjie(田文杰), He Xunwen (何绪文), Huang Qing(黄擎), et al. Three-dimensional fluorescence characterization of dissolved organic matter in the eluates leached from purple soil with simulated acid rain[J]. *Environmental Chemistry(环境化学)*, 2011, 30(11): 1844-1850
- [13] Luo Jinghai, Hao Tianwei, Wei Li, et al. Impact of influent COD/N ratio on disintegration of aerobic granular sludge[J]. *Water Research*, 2014, 62: 127-135
- [14] Zhang P, Chen Y P, Guo J S, et al. Adsorption behavior of tightly bound extracellular polymeric substances on model organic surfaces under different pH and cations with surface plasmon resonance[J]. *Water Research*, 2014, 57:31-39
- [15] Wang B B, Peng D C, Hou Y P, et al. The important implications of particulate substrate in determining the physicochemical characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge[J]. *Water Research*, 2014, 58: 1-8
- [16] Zhu Liang, Qi Hanying, Lv Meile, et al. Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124: 455-459
- [17] Du Cheng(杜诚), Xiao Enrong(肖恩荣), Zhou Qiaohong(周巧红), et al. Enzymatic activities and phospholipid fatty acids analysis of activated sludge from a submerged membrane bioreactor[J]. *China Environmental Science(中国环境科学)*, 2008, 28(7): 608-613
- [18] Zhu Liang(朱亮), Sun Lingyu(孙凌宇), Chu Xuhua(储如花), et al. On the characteristic of sediments microbial community

structure of urban polluted river[J]. *Advances in Water Science*(水科学进展), 2013, 4 (1): 132-137

[19] Yan Hui(颜慧), Cai Zucong(蔡祖聪), Zhong Wenhui(钟文辉). PLFA analysis and its applications in the study of soil microbial diversity[J]. *Acta Pedologica Sinica*(土壤学报), 2006, 43 (5): 851-85

[20] Yu Man(喻曼), Xiao Hua(肖华), Zhang Qi(张棋), et al. Changes of bacterial communities in composting by PLFA and DGGE methods [J]. *Journal of Agro-Environment Science*(农业环境科学学报), 2011, 30 (6): 1242-1247

