

# $\text{Fe}^{2+}$ 对 UASB 厌氧发酵效能的影响研究

高雅<sup>1,2</sup>, 黄显怀<sup>1,2</sup>, 李卫华<sup>1,2</sup>, 田士玉<sup>1,2</sup>, 尹力<sup>1,2</sup>, 汪立寒<sup>1,2</sup>

(1. 安徽建筑大学 环境与能源工程学院, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽建筑大学 水污染控制与废水资源化安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 以蔗糖为底物,通过 UASB 反应器外加铁源的对照试验,研究了  $\text{Fe}^{2+}$  在 7~15 mg/L 的范围内对厌氧发酵过程的影响。结果表明, $\text{Fe}^{2+}$  对厌氧发酵有一定的促进作用。随着  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的升高,COD 去除率由 86.3% 提高至 90.6%。厌氧发酵受抑制时, $\text{Fe}^{2+}$  浓度较高的 UASB 推迟发生严重酸化的时间。经测定 UASB 反应器出水的铁含量始终小于 1 mg/L。进水  $\text{Fe}^{2+}$  浓度降低后,厌氧污泥中的铁含量也随之降低。对荧光光谱图的解析表明,随着  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的增加,出水中类蛋白、辅酶  $\text{F}_{420}$  和类胡敏酸的荧光强度显著增强,且解析得到的色氨酸、酪氨酸、辅酶 NADH 和辅酶  $\text{F}_{420}$  的荧光强度得分均有所提高。

**关键词:**  $\text{Fe}^{2+}$ ; UASB; 厌氧发酵效能; 三维荧光光谱

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0059-05

## Effects of Ferrous Ion on Anaerobic Fermentation Capacity of UASB Reactor

GAO Ya<sup>1,2</sup>, HUANG Xian-huai<sup>1,2</sup>, LI Wei-hua<sup>1,2</sup>, TIAN Shi-yu<sup>1,2</sup>, YIN Li<sup>1,2</sup>,  
WANG Li-han<sup>1,2</sup>

(1. School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;  
2. Anhui Key Laboratory of Water Pollution Control and Wastewater Reuse, Anhui Jianzhu University,  
Hefei 230601, China)

**Abstract:** Using sucrose as a substrate, the effect of  $\text{Fe}^{2+}$  (ranging from 7 to 15 mg/L) in anaerobic fermentation was studied by control experiments of iron addition in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. The results showed that  $\text{Fe}^{2+}$  could enhance the anaerobic fermentation. The removal of COD was improved from 86.3% to 90.6% with an increase in  $\text{Fe}^{2+}$  concentration. When the anaerobic fermentation process was inhibited, severe acidification was postponed in the UASB with a higher concentration of  $\text{Fe}^{2+}$ . The concentration of iron in the effluent of the UASB reactor was always less than 1 mg/L. Iron content in the sludge declined with the decrease of the  $\text{Fe}^{2+}$  concentration in influent. Adding  $\text{Fe}^{2+}$  led to the enhancement of fluorescence intensity of protein, coenzyme  $\text{F}_{420}$ , and humic acids. The fluorescence intensity of tryptophan, tyrosine, coenzyme  $\text{F}_{420}$  and coenzyme NADH were also intensified through analyzing fluorescence spectra results.

**Key words:** ferrous ion; UASB; anaerobic fermentation capacity; three-dimensional fluorescence spectrum

UASB 具有容积负荷高、能耗低、产泥量少等特点,成为处理高浓度有机废水的首选工艺。深入研究影响 UASB 效率的因素,对进一步优化厌氧发酵工艺具有推动作用。Vlyssides 等<sup>[1]</sup>研究证实  $\text{Fe}^{2+}$  能显著促进 UASB 反应器内部颗粒污泥的形成。Lin 等<sup>[2]</sup>投加零价铁(ZVI)于 UASB 反应器中,发现氯代硝基苯的还原转化和脱氮效率提高。

对于铁在厌氧发酵过程中的作用,多数学者的着眼点集中在粒径、有机负荷、水力停留时间(HRT)等方面<sup>[3]</sup>,较少从荧光光谱和铁元素含量方面进行研究。因此,笔者通过三维荧光光谱对 UASB 反应器的出水水样进行表征,并结合常规指标,深入探讨  $\text{Fe}^{2+}$  对厌氧发酵效能的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 试验装置

UASB 反应器由有机玻璃加工而成,内设气、液、固三相分离器,反应区有效体积为 2.0 L,沉降区体积为 2.5 L。反应器由恒温水浴夹层和温度控制装置维持恒温。反应器的厌氧污泥为已驯化成熟的活性污泥,污泥量占反应器有效容积的 30%,污泥浓度为 7.1 g/L,水力停留时间为 19 h。

反应器进水为人工配制的蔗糖溶液,进水中加入  $\text{NaHCO}_3$  以维持反应器正常运行所需的碱度。反应器进水贮存于 4 °C 的冰柜中。进水中常量元素和微量元素的种类和浓度如下:  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_4$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  分别为 155、50、100、25、10、5、5、2.5、15、5、5、5、5 mg/L。

试验采用两组 UASB 反应器同时进行,分别设置为试验组和对照组。试验期间,试验组进水物质浓度变化情况如图 1 所示。

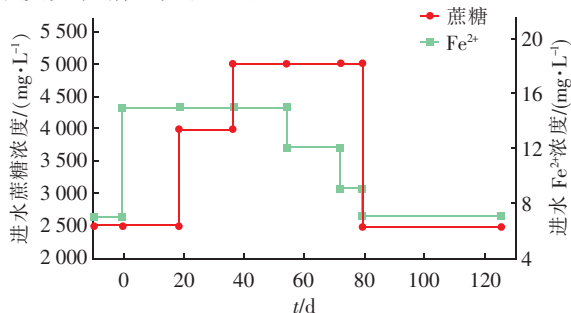


图1 试验期间进水物质浓度的变化

Fig.1 Variation of influent quality during experiment

为确保单一变量原则,对照组的进水  $\text{Fe}^{2+}$  浓度始终保持初始浓度 7 mg/L,其他条件的变化与试验组保持一致。试验前,两组反应器的运行状态一致:进水蔗糖浓度为 2 500 mg/L,出水 COD 浓度在 430 mg/L 左右,出水糖浓度在 15 mg/L 左右,出水 pH 值为 7.5。

### 1.2 试验方法

反应器出水经 12 000 r/min 离心 5 min 后,进行相关指标分析以及荧光测定。COD:重铬酸钾法;pH 值:HQ30d 型 pH 仪;三维荧光光谱:F-7000 型荧光光谱仪。

反应器出水铁元素含量:水样经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后直接由 ICP Optima 8000 测定;厌氧污泥中铁元素含量:厌氧污泥采用四酸消解法<sup>[4]</sup>消解完全,将剩余液体稀释  $10^4$  倍后用 ICP Optima 8000 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}^{2+}$ 对出水 COD 和 pH 值的影响

不同  $\text{Fe}^{2+}$  浓度下 COD 去除率的变化见图 2。

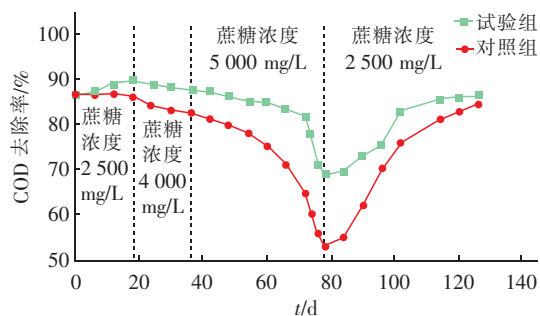


图2 不同  $\text{Fe}^{2+}$  浓度下 COD 去除率的变化

Fig.2 Removal rate of COD under different  $\text{Fe}^{2+}$  concentration

相比于对照组,试验组对 COD 的去除效果更好。当试验组进水  $\text{Fe}^{2+}$  浓度由 7 mg/L 增至 15 mg/L 时,COD 去除率由 86.3% 增至 90.6%,说明在一定程度上提高  $\text{Fe}^{2+}$  浓度能促进厌氧微生物对底物蔗糖的降解。随着进水蔗糖浓度的提高,两组反应器的 COD 去除率均呈下降趋势,试验组和对照组分别在 43 和 32 d 后,出水 pH 值降至 5.3,反应器严重酸化。降低试验组的进水  $\text{Fe}^{2+}$  浓度,过高的有机负荷成为 COD 去除率下降的主要原因,因此  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的降低对 UASB 的影响在本试验中并没有明确体现。降低进水负荷后,COD 去除率逐渐回升,UASB 降解底物蔗糖的能力逐渐恢复。

铁是厌氧微生物所必需的微量元素,大量存在

于酶系统中<sup>[5]</sup>。有机物进入厌氧体系后,微生物通过水解作用将有机大分子转化为易降解的小分子物质。Fe<sup>2+</sup>浓度的提高对增强微生物活性、提高降解有机物的效率有促进作用。这与彭彬等<sup>[6]</sup>所报道的铁刨花在UASB中形成的Fe<sup>2+</sup>能降低出水COD浓度的情况基本一致。

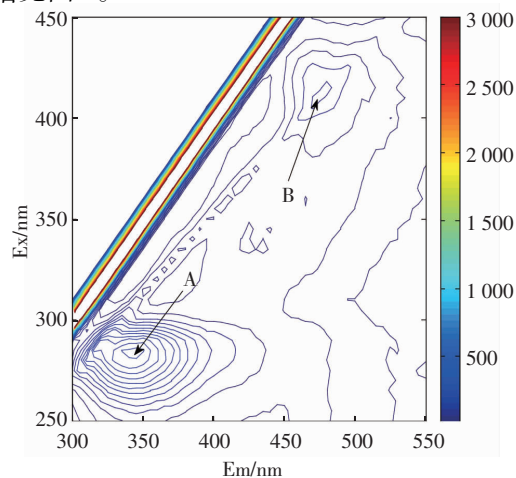
有机负荷过高,导致酸类物质大量生成,而产甲烷菌比其他菌群对胞外环境更为敏感,因此严重酸化的环境抑制了产甲烷菌的活性。相比于对照组,试验组发生酸化的时间推迟了11 d,其原因在于铁存在于产甲烷酶系的活性中心,能促进产甲烷进程<sup>[7]</sup>,因此Fe<sup>2+</sup>能延缓厌氧发酵体系的酸化。

## 2.2 Fe<sup>2+</sup>在污泥中的累积作用

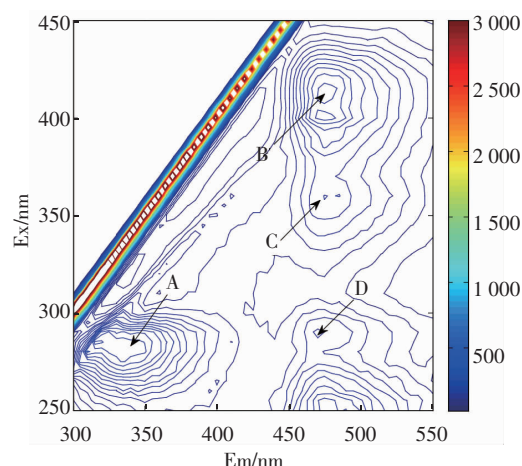
在试验浓度范围内,反应器的出水铁含量较为稳定,其测定结果均不超过1 mg/L。待反应器运行80 d后,将试验组和对照组的活性污泥分别取出进行铁元素含量的测定,结果分别为24 772. 6、15 630. 4 mg/kg。反应器运行124 d后,再次进行试验组活性污泥的测定,其结果为16 096. 9 mg/kg。研究表明,Fe<sup>2+</sup>进入厌氧体系后,小部分随着反应器的出水流失,绝大部分在厌氧污泥中富集。在厌氧颗粒污泥中,铁能够形成硫化铁沉淀,而硫化铁具有很好的表面张力,可被吸附在细菌表面<sup>[5,7]</sup>。进水Fe<sup>2+</sup>浓度降低后,污泥中的铁含量也随之降低,由此推测厌氧污泥中的铁含量可能与进水Fe<sup>2+</sup>浓度呈正相关。

## 2.3 UASB出水三维荧光光谱和平行因子法解析

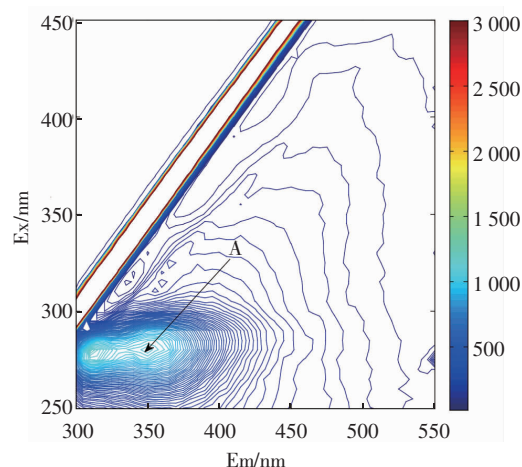
试验组和对照组在不同运行状态下的出水荧光光谱见图3。



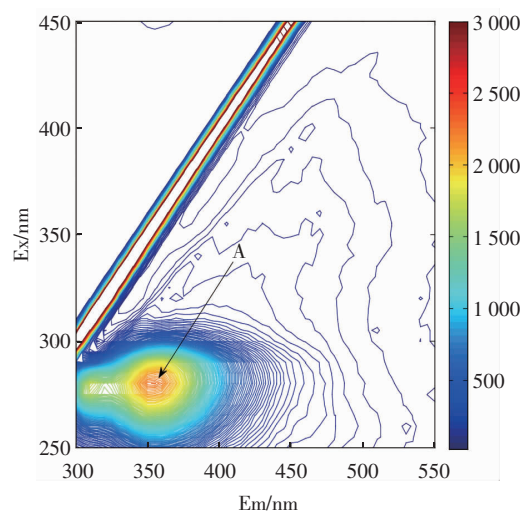
a. 对照组稳定运行  
(蔗糖浓度为2 500 mg/L, Fe<sup>2+</sup>浓度为7 mg/L)



b. 试验组稳定运行  
(蔗糖浓度为2 500 mg/L, Fe<sup>2+</sup>浓度为15 mg/L)



c. 对照组厌氧发酵受抑制  
(蔗糖浓度为5 000 mg/L, Fe<sup>2+</sup>浓度为7 mg/L)



d. 试验组厌氧发酵受抑制  
(蔗糖浓度为5 000 mg/L, Fe<sup>2+</sup>浓度为9 mg/L)

图3 试验组和对照组在不同运行状态下的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectrum of experiment group and control group at different phase



在反应器监测方面,荧光光谱提供了一种快速、准确的分析手段,对于每种荧光物质,都有其特定的光谱信息<sup>[8]</sup>。对照组的荧光光谱图中出现荧光峰A、B,其荧光贡献分别为类蛋白和辅酶F<sub>420</sub>,其激发和发射波长分别为 Ex/Em = 280/340 nm 和 Ex/Em = 420/470 nm,见图3(a)。进水成分为蔗糖和无机盐,因此出水中的类蛋白来源于微生物自身的新陈代谢。辅酶F<sub>420</sub>是产甲烷菌特有的产物,主要产生于厌氧发酵过程中的产甲烷阶段<sup>[9]</sup>。提高Fe<sup>2+</sup>浓度后,荧光光谱图中出现荧光峰C和D,其中心位置分别为 Ex/Em = 360/475 nm 和 Ex/Em = 290/470 nm,荧光贡献均为类胡敏酸<sup>[10]</sup>,见图3(b)。图3(c)、(d)为两组反应器厌氧发酵受抑制时的荧光光谱,进水有机负荷的冲击导致大量微生

物衰亡裂解,蛋白类物质大量增加,厌氧发酵失败。

平行因子分析法是解析三维荧光光谱的常规方法,重叠部分的荧光基团被分解,光谱信息被转化为各主成分的三维荧光光谱及荧光强度得分图,对各组分进行定性分析和半定量分析<sup>[8]</sup>。试验组出水用平行因子法分析得到的各主成分荧光光谱见图4。对照组稳定运行时的出水经解析得到3种主成分:色氨酸、辅酶F<sub>420</sub>和辅酶NADH,而试验组出水另解析出主成分酪氨酸。色氨酸和酪氨酸均属类蛋白<sup>[11]</sup>,其荧光位置分别为 Ex/Em = 280/340 nm 和 Ex/Em = 275/310 nm。辅酶F<sub>420</sub>的荧光位置为 Ex/Em = 420/480 nm。辅酶NADH的荧光位置为 Ex/Em = 320/420 nm,主要参与生物氧化过程,起传递电子的作用<sup>[10]</sup>。

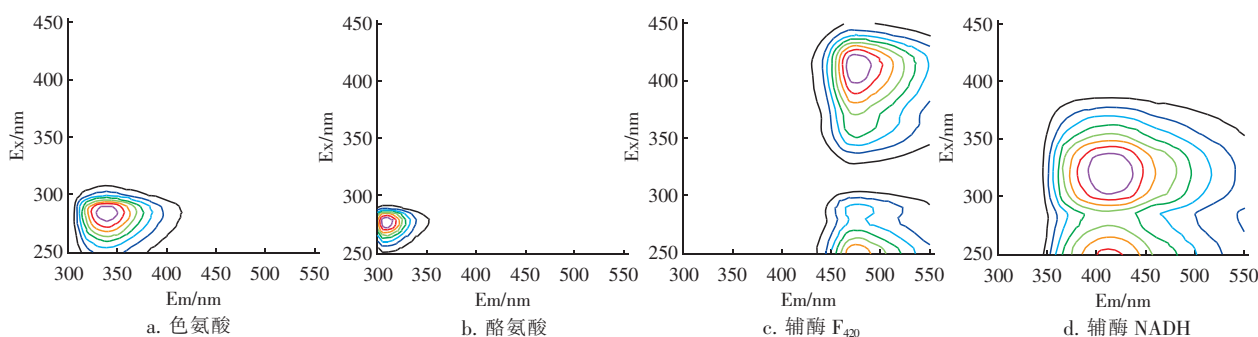


图4 试验组出水用平行因子法分析得到的各主成分荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectrum of principal components of experiment group effluent decomposed by PARAFAC method

将各主成分的荧光强度得分进行平均整理得到图5。

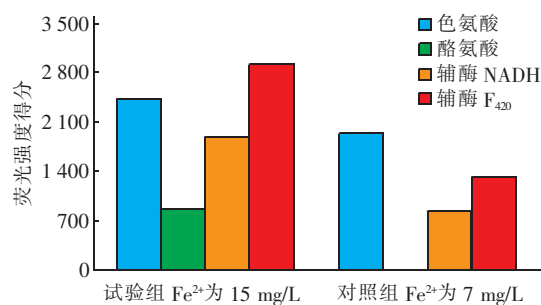


图5 稳定运行的两组反应器在相同蔗糖浓度、不同Fe<sup>2+</sup>浓度下各组分荧光强度得分

Fig. 5 Fluorescence intensity score of main components of experiment group and control group with same sucrose concentration and different Fe<sup>2+</sup> concentration in steady operation stage

Fe<sup>2+</sup>浓度升高,各组分的荧光强度得分均明显增加,其中酪氨酸组分从无到有,说明Fe<sup>2+</sup>促进了

厌氧发酵过程中各阶段的进程,且对代谢过程中产酪氨酸途径影响较大。反应器严重酸化时,荧光物质以类蛋白为主,且荧光强度得分均在15 000左右。有机负荷的冲击导致微生物代谢受抑制,细胞衰亡裂解,胞内物质大量流出,因此蛋白类物质的荧光强度大幅增强。此后降低蔗糖浓度,厌氧发酵性能逐渐恢复,各组分的荧光强度也随之增强。

### 3 结论

① 当Fe<sup>2+</sup>浓度由7 mg/L增加至15 mg/L时,COD去除率由86.3%提高至90.6%。外加Fe<sup>2+</sup>有利于高浓度有机物导致的UASB酸化延缓,使得厌氧反应器具有较好的短时抗冲击负荷能力。

② UASB外加铁源后,绝大部分铁元素在厌氧污泥中富集,少量随反应器出水排出。进水Fe<sup>2+</sup>浓度下降,厌氧污泥中铁含量也随之降低。

③ 进水Fe<sup>2+</sup>浓度增加后,出水中各荧光物质(类蛋白、辅酶F<sub>420</sub>和类胡敏酸)的荧光强度明显增

强,且各主成分(色氨酸、酪氨酸、辅酶F<sub>420</sub>和辅酶NADH)的荧光强度得分提高。

#### 参考文献:

- [1] Vlyssides A, Barampouti E M, Mai S. Influence of ferrous iron on the granularity of a UASB reactor [J]. Chem Eng J, 2009, 146(1): 49-56.
- [2] Lin H Z, Zhu L, Xu X Y, et al. Reductive transformation and dechlorination of chloronitrobenzenes in UASB reactor enhanced with zero-valent iron addition [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2011, 86(2): 290-298.
- [3] Zhang Y B, Jing Y W, Zhang J X, et al. Performance of a ZVI-UASB reactor for azo dye wastewater treatment [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2011, 86(2): 199-204.
- [4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] 张万钦, 吴树彪, 郎乾乾, 等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响 [J]. 农业工程学报, 2013, 29(10): 1-11.
- [6] 彭彬, 刘燕, 张旭栋. 铁刨花对上流式厌氧污泥床反应器室温下处理城镇污水的影响 [J]. 复旦学报: 自然科学版, 2008, 47(3): 398-402.
- [7] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [8] 李卫华, 盛国平, 陆锐, 等. 厌氧产甲烷受抑制过程的三维荧光光谱解析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8): 2131-2135.
- [9] 方晓瑜, 李家宝, 芮俊鹏, 等. 产甲烷生化代谢途径研

究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2015, 21(1): 1-9.

- [10] 李卫华, 盛国平, 王志刚, 等. 废水生物处理反应器出水的三维荧光光谱解析 [J]. 中国科学技术大学学报, 2008, 38(6): 601-608.
- [11] Ni B J, Fang F, Xie W M, et al. Characterization of extracellular polymeric substances produced by mixed microorganisms in activated sludge with gel-permeating chromatography, excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy measurement and kinetic modeling [J]. Water Res, 2009, 43(5): 1350-1358.



作者简介:高雅(1991-),女,安徽宿州人,硕士研究生,从事水处理理论与技术研究。

E-mail: gao6767@126.com

收稿日期: 2016-12-23

提高水源利用效率  
减少生态环境污染  
促进持续稳定发展