



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005060

中图分类号 X703

文献标识码 A

何士龙, 刘静, 陈焱, 等. 高 pH 条件下 UASB 反应器处理含硫酸盐废水的性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 501-511.
HE Shilong, LIU Jing, CHEN Yi, et al. Performance of UASB system on treating sulphate containing wastewater under high pH condition[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 501-511.

高 pH 条件下 UASB 反应器处理含硫酸盐废水的性能

何士龙*, 刘静, 陈焱, 李瑞杰, 朱家葆

中国矿业大学环境与测绘学院, 徐州 221116

第一作者: 何士龙(1977—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境污染物控制技术。E-mail: hslongrcees@163.com
*通信作者

摘要 利用升流式厌氧活性污泥床(UASB)反应器处理高含硫有机废水, 考察了其在 pH=8.5 条件下的运行性能、MPA(产甲烷菌)与 SRB(硫酸盐还原菌)的竞争规律及微生物群落结构特征。结果表明: 在 pH=8.5 的厌氧生物处理系统中, COD 的去除率达到 70% 以上和硫酸盐去除量达到 $1\ 600\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在整个运行期间均保持较好的性能; 在 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 1~10 时, MPA 始终占有主导地位; 在整个运行期间, 水相中游离 H_2S 浓度最高仅为 $5.7\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 沼气中的 H_2S 浓度处于较低水平(最高为 $1.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。系统中主要的耐碱性 MPA 为甲烷丝菌属、甲烷短杆菌、未分类甲烷杆菌科。由此可见, 高 pH 可以有效解除游离态 H_2S 对 MPA 活性抑制, 亦可减少沼气中的 H_2S 含量。

关键词 硫酸盐; 高 pH; 微生物群落; 耐碱性 MPA

由于厌氧生物技术具有低能耗、可回收甲烷以及污泥产量低等优点, 常作为高浓度有机废水处理的首选工艺。然而, 在一些化工合成材料和医药中间体生产过程中由于大量硫酸的使用, 使得废水具有高硫碳比的特点。对于这类废水如果使用厌氧生物处理技术, 由于硫酸盐还原菌(SRB)与产甲烷菌(MPA)的竞争生长, 会产生大量还原态硫, 这会带来 2 个问题: 一是硫化氢会对产甲烷菌的活性产生抑制作用, 往往致使系统失稳甚至崩溃; 二是处理过程中产生的沼气由于硫化氢含量高, 从而导致后期气体净化成本大幅增加^[1-2]。为此, 有学者尝试在处理系统中添加 SRB 的抑制剂(钼酸盐), 抑制 H_2S 的产生, 但钼酸盐同时也抑制了 MPA, 且随着 SRB 的逐渐驯化, 这种抑制作用逐渐减弱^[3]。而添加铁盐或铝盐形成硫化物沉淀, 也可以减轻 H_2S 对 MPA 的抑制毒性^[4-6], 但系统运行费用会显著增加, 而且产生的大量沉淀物如何有效处理也是一个难题。一般认为, 游离的分子态 H_2S 的抑制行为是硫化物抑制 MPA 活性的主要作用形式^[7], 而硫化物浓度受 pH 的波动变化较大(pH=7.0, H_2S 约 50%; pH>8.0, H_2S 低于 10%)。因此, 基于硫化物的存在形态随 pH 的变化而改变, 提高反应器运行的 pH, 一方面可能会改善游离态 H_2S 对 MPA 活性的毒性抑制, 另一方面亦可减少沼气中 H_2S 含量, 为甲烷气体的利用提供便利。虽然有一些研究^[8-10]表

收稿日期: 2020-05-12; 录用日期: 2020-08-31

基金项目: 中央高校基本科研学科前沿科学研究专项基金(2019XKQYMS78)

明, 高 pH ($\text{pH} \geq 8.0$) 不利于常规 MPA 的生长代谢, 会致使系统中的 SRB 成为优势菌种。但也有研究^[11]发现, 在人工或自然环境中存在着大量的嗜碱产甲烷菌, 而且表现出较好的产甲烷活性。最早的一株嗜碱产甲烷杆菌是从沼气工程的厌氧污泥中分离得到的, 其最适 pH 为 7.5~8.5, 在 pH 为 6.5~10.0 时均可以生长。有研究^[12-13]从不同的高碱性湖中分离得到嗜碱产甲烷八叠球菌 LN1 和嗜碱产甲烷八叠球菌 NY-728, 其在 pH 为 6.5~9.5 下均可生长, 最适 pH 分别为 8.9 和 8.1~8.7。这些嗜碱产甲烷菌的存在, 就为高 pH 运行的厌氧产甲烷微生物体系的构建提供了可能。

鉴于此, 本文搭建了一套 pH 为 8.5 的升流式厌氧污泥反应器 (UASB), 将其用于含高硫酸盐有机废水的处理, 考察了不同运行条件下的系统净化性能, 探究了高 pH 下 MPA 和 SRB 的竞争机制以及微生物群落结构演变特征, 以为厌氧生物系统在高 pH 运行下处理高含硫有机废水反应器的构建及调控提供一定的理论依据和数据支撑。

1 材料和方法

1.1 反应装置和接种污泥

本研究反应装置如图 1 所示, 反应器的有效容积为 2.5 L, 颗粒污泥体积占反应器有效体积约 2/3, 反应器双层壁连接水浴加热装置以将温度控制在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, 模拟废水通过蠕动泵从反应器底部进入系统。

反应器接种污泥取自江苏省徐州市某制药厂的 UASB 厌氧污泥罐, 污泥初始混合悬浮物浓度 (MLSS) 和混合挥发性悬浮物浓度 (MLVSS) 分别为 $15.81 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $9.55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 且具有良好的产甲烷性能。

1.2 反应器运行

反应器进水采用模拟废水, 碳源和硫源分别由 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 和 Na_2SO_4 提供。反应器整个运行期间, 控制 COD 在 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过改变水力停留时间 (HRT) 控制系统有机负荷 (OLR), 通过调整 Na_2SO_4 的投加量以控制 COD/ SO_4^{2-} 的比例。模拟废水中营养物质由 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 NH_4Cl 和 KCl 组成。微量元素包括 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。利用 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 调控反应系统的 $\text{pH}=8.5$ 。具体运行参数如表 1 所示。

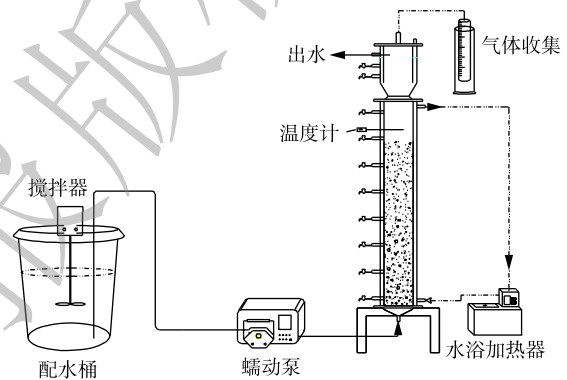


图 1 实验室规模 UASB 反应装置

Fig. 1 Laboratory-scale UASB device

表 1 UASB 反应器运行情况

Table 1 Operation of UASB

阶段	运行时间/d	HRT/h	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD/ SO_4^{2-}	COD负荷/ ($\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$)	SO_4^{2-} 负荷/ ($\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$)
I	60	96	2000	200	10	0.5	0.05
	90	48	2000	200	10	1	0.1
	120	24	2000	200	10	2	0.2
II	150	16	2000	200	10	3	0.3
	180	16	2000	250	8	3	0.375
	210	16	2000	400	5	3	0.6
III	240	16	2000	1000	2	3	1.5
	270	16	2000	2000	1	3	3
	330	16	2000	4000	0.5	3	6

1.3 测试分析方法

1) 常规指标。在整个反应装置运行期间, 每 2 d 从反应器出水口取样对各指标分析测定, 其中 COD 测试采用重铬酸钾法; SO_4^{2-} 测试采用铬酸钼分光光度法; S^{2-} 测试采用 N, N-二乙基对苯二胺分光光度法; 挥发性有机酸 (VFA) 测试采用硫酸法; 气体 H_2S 浓度测试采用气体检测管, 其中色谱的条件为 GC 9790 II, 以 N_2 为载气, 进样口、检测器和聚四氟乙烯柱的运行温度分别为 120、150 和 120 $^\circ\text{C}$; 用气密性注射器 (400 μL , Agilent Syringe) 以手动进样的方式进样。

液体中游离 H_2S 浓度根据式 (1) 进行计算。

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{C_{\text{硫化物}}}{1 + (K_1/10^{-\text{pH}})} \quad (1)$$

式中: $C_{\text{H}_2\text{S}}$ 为 H_2S 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{硫化物}}$ 为总硫化物浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_1 为 H_2S 的第一电离常数。

电子流计算: 反应器中 MPA 和 SRB 的电子利用情况^[14]通过式 (2) 和式 (3) 计算, 结果均取 3 次平均值。

$$K_1 = \frac{M_{\text{CH}_4\text{-COD}}}{M_{\text{CH}_4\text{-COD}} + S_{\text{H}_2\text{S-COD}}} \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{S_{\text{H}_2\text{S-COD}}}{M_{\text{CH}_4\text{-COD}} + S_{\text{H}_2\text{S-COD}}} \quad (3)$$

式中: K_1 为 MPA (产甲烷菌) 的电子流占比; K_2 为 SRB (硫酸盐还原菌) 的电子流占比; $M_{\text{CH}_4\text{-COD}}$ 为产生 CH_4 所消耗的 COD (产生 CH_4 的摩尔数 $\times 64$ g); $S_{\text{H}_2\text{S-COD}}$ 是产生 H_2S 所消耗的 COD (产生 H_2S 的摩尔数 $\times 64$ g)。

2) 微生物群落多样性指标。待反应器第 3 阶段不同 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比例条件下反应器运行稳定后, 取 5 mL 颗粒污泥分析微生物群落结构特征。样品送至美吉生物, 通过 Fast DNA Spin Kit for Soil 试剂盒 (MP Biomedicals, USA) 提取 DNA, 以及 16S rRNA 扩增序列数据。

2 结果与讨论

2.1 系统的运行性能

UASB 的整个运行周期可分为 3 个阶段: 驯化阶段 (I)、提升负荷阶段 (II)、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 改变阶段 (III)。在 HRT 为 96 h、OLR 为 $0.5 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 10 的条件下 (阶段 I), 启动了 $\text{pH}=8.5$ 的厌氧 UASB 产甲烷系统。由图 2(a) 可见, 系统的甲烷产量由初始的 $230 \text{ mL}\cdot\text{d}^{-1}$ 达到 $350 \text{ mL}\cdot\text{d}^{-1}$, 系统 COD 和硫酸盐的去除率通过驯化分别达到 78.9% (图 2(b)) 和 52% (图 2(c)), 并保持稳定, 反应器出水硫化物浓度维持在 $20\sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 2(d)), 游离 H_2S 浓度仅为 $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 2(e)), 这表明系统运行到 60 d 基本达到稳定, 且具有良好的净化性能以及甲烷产率。

系统启动成功后, 通过降低 HRT 提升系统 OLR 依次为 1、2 和 $3 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (阶段 II), 考察 OLR 对厌氧系统净化性能的影响。随着 OLR 的增加, 系统经历短暂的适应后, 甲烷产量逐渐增加, 在 OLR 为 $3 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时甲烷产量达到 $470 \text{ mL}\cdot\text{d}^{-1}$ 。而 OLR 的提高对系统的 COD 去除性能产生一定冲击, 导致 COD 去除率略微下降, 由最初的 78.9% ($0.5 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$) 下降到 74% ($3.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$); 硫酸盐的去除率伴随着 OLR 的升高而大幅上升, 由最初的 52% ($0.5 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$) 上升到 72% ($3.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$)。但蒋永荣等^[15]利用 UASB 处理高硫有机废水研究发现, 在 HRT 从 16 h 缩短为 12 h, 提高负荷的条件下, COD 的去除率能继续维持稳定, 但硫酸盐的去除率则有所下降, 推测可能是由于 SRB 易被清洗并从反应器脱除导致硫酸盐去除率下降。而本研究可能是由于 SRB 的富集较于 MPA 的富集需要更长时间, 随着运行时间的延长, SRB 逐渐被富集导致硫酸盐的去除率逐渐增加, 因此, 关于 HRT 对 SRB 的影响还需进一步深入研究。系统出水硫化物的浓度与驯化阶段相比

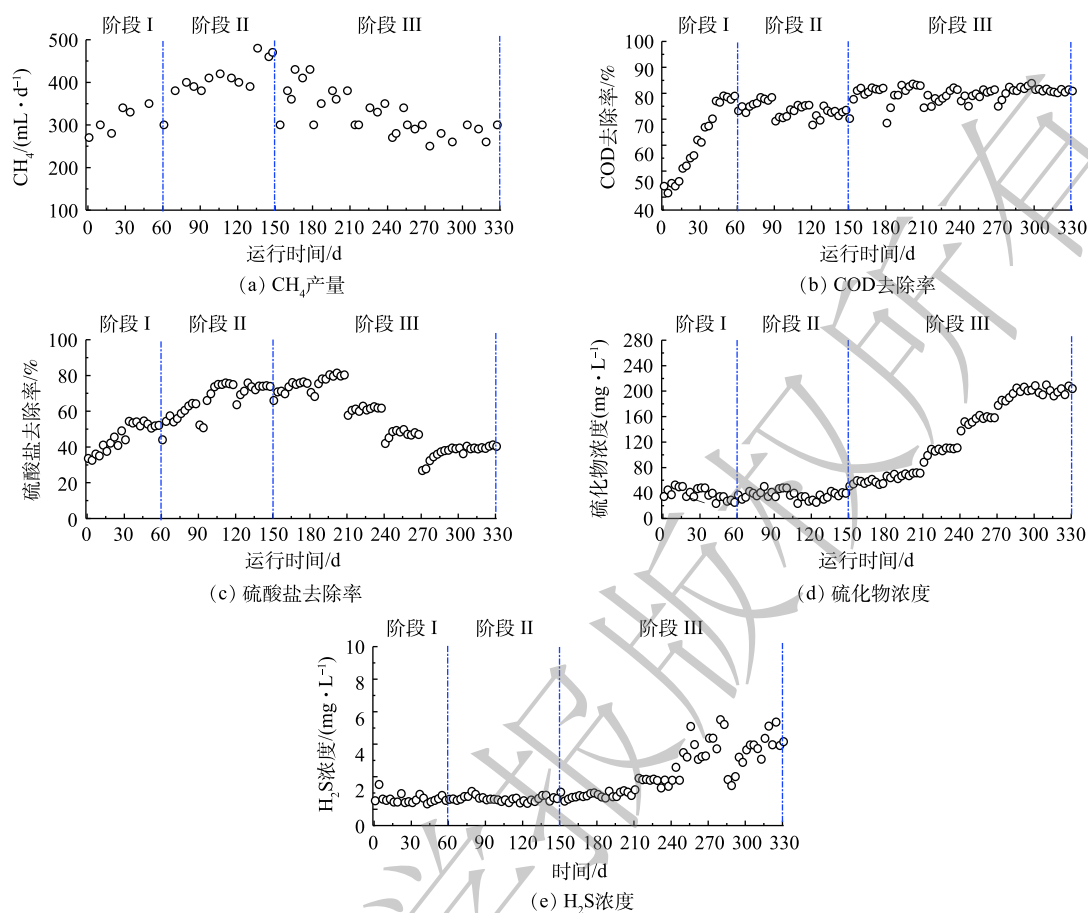


图2 系统的运行状况

Fig. 2 Overall operating performance of the system

略微上升, 维持在 $40\sim 60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 而游离 H_2S 浓度变化不大, 保持在 $0.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 2(e)), 不足以对 MPA 产生严重抑制作用。

维持 OLR 在 $3\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 通过改变 Na_2SO_4 的投加量调整 COD/ SO_4^{2-} 比例分别为 8、5、2、1 和 0.5, 考察 COD/ SO_4^{2-} 对反应器净化性能的影响(阶段 III)。由图 2(a) 可以看出, 甲烷产量随着 COD/ SO_4^{2-} 的降低而降低。这可能是因为进水硫酸盐含量升高加剧基质分流程度^[16], SRB 的还原产物硫化物(主要是游离 H_2S) 会对 MPA 的活性产生次级抑制^[17]。与之对应, COD 的去除效果随着 COD/ SO_4^{2-} 的下降缓慢减弱(总保持 70% 以上, 图 2(b))。殷增杰等^[18] 的研究表明, 在保持 COD/ SO_4^{2-} 不低于 0.4 的条件下, TOC 的去除率仍能维持在 71% 以上, 这说明高 pH 厌氧产甲烷系统经驯化后能较好地应对 COD/ SO_4^{2-} 的持续降低。然而, 由图 2(c) 可知, 在逐渐降低 COD/ SO_4^{2-} 的过程中, 硫酸盐的去除率呈现出先升后降的趋势, 当 COD/ SO_4^{2-} 为 10~5 时, 硫酸盐的去除率升至 80%; 当 COD/ SO_4^{2-} 比为 5~0.5 时, 硫酸盐的去除率降至 40%。这表明适当增加进水硫酸盐浓度可对硫酸盐还原效果有积极作用, 也进一步说明高 pH 厌氧产甲烷系统的硫酸盐还原作用具有相当的潜力。殷增杰等^[18] 在控制厌氧系统内部维持较高 pH(7.5~8.5) 的条件下, 也发现硫酸盐去除效果优良, 且当进水硫酸盐浓度过高时, 虽然硫酸盐的去除率呈现出下降趋势, 但是硫酸盐的绝对去除量逐渐增加, 出水硫化物浓度也呈现出增加趋势。这说明随着硫酸盐浓度的增加, SRB 在系统中的主导优势逐渐加强, 从而导致系统中甲烷的产量逐渐降低。虽然在 COD/ SO_4^{2-} 为 0.5 时, 硫化物的浓度达到了 $209.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 但游离 H_2S 浓度始终维持在较低浓度水平 ($\leq 5.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 而 HU 等^[19] 在控制 pH=7.5 左右的

研究表明, 在 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 0.5 时, 游离 H_2S 的浓度远远高于本实验所得结果。这是由于在弱碱性的系统环境下导致游离态 H_2S 解离为 HS^- 与 S^{2-} , 从而降低了 H_2S 的毒性作用, 说明 $\text{pH}=8.5$ 可有效解除游离 H_2S 对系统的毒性抑制。这也间接表明系统产甲烷活性随着 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的降低呈现出下降趋势, 不是由于游离 H_2S 浓度的抑制作用, 而是由于 MPA 对基质的竞争能力在低 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 条件下弱于 SRB 所致。

系统运行过程中出水 VFA 的变化如图 3 所示。系统驯化成功后, VFA 由初始的 $56.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $29.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这可能是驯化过程中 MPA 代谢水平不断上升, 可以利用更多水解产物, 导致系统中没有过多 VFA 累积。随着 OLR 的提升, VFA 呈现出上升趋势, 在 OLR 为 $3 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时, VFA 浓度达到了 $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这可能是由于水解发酵菌 (AB) 相比于产甲烷菌时代周期短、适应性较强^[20], 其产生的 VFA 没有被 MPA 有效利用而导致有一定的累积。随着 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的降低, 系统中 VFA 也呈现出轻微的累积趋势, 这可能是由于低的 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 导致 MPA 的主导优势在系统中逐渐下降, 而导致 VFA 不能得到有效利用。此外, 这也说明在高 pH 条件下, 水解酸化菌群可以保持较高的活性, YUAN 等^[21] 研究也发现中性环境的 VFA 产量低于碱性环境的 ($\text{pH}=9.0$)。虽然系统中出现了一定的 VFA 累积, 但是并未发生酸化现象, 说明在高 pH 条件下厌氧系统可以稳定运行。

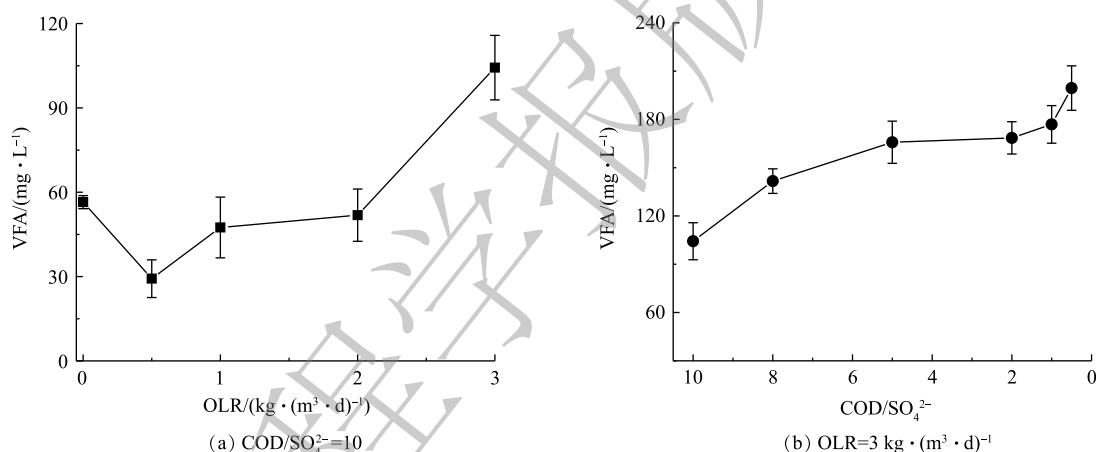


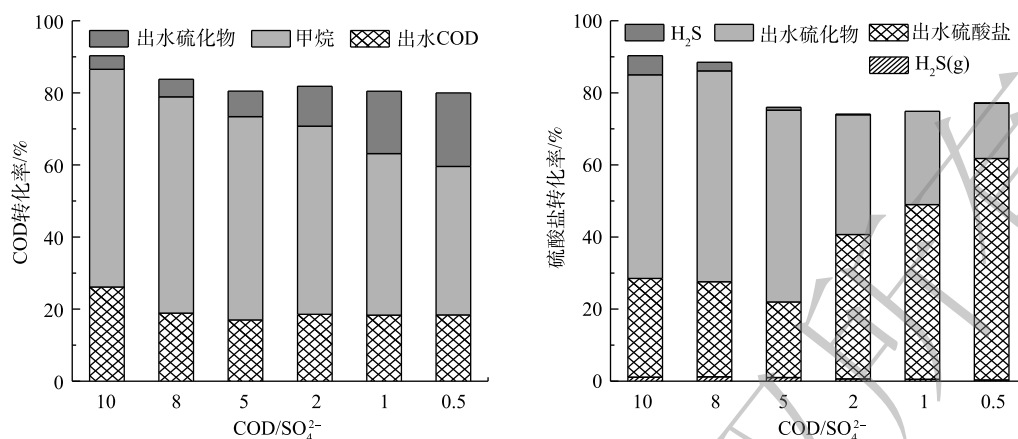
图 3 不同 OLR 和 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 条件下的 VFA

Fig. 3 VFA values at different OLR and $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$

2.2 碳硫质量平衡以及电子流分析

1) 碳守恒和硫守恒。不同 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 条件下的碳守恒计算结果如图 4 所示。当 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 10 时, 有 60.4% 的 COD 转换成甲烷, 而硫化物的 COD 转化率最低 (3.8%), 反应器出水 COD 占 26.2%。出水 COD 占比自 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 降至 8 后便保持相对稳定。当 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 持续降至最低, 甲烷占比降至最低 (41.2%), 出水硫化物的 COD 转化率持续上升至 20.4%, 这比 LU 等^[22] (3.6%~11.4%) 和 HU 等^[19] 的研究结果 (5.2%~12.1%) 略高。

不同 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 条件下的硫守恒计算分析结果如图 4 所示。 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 从 10 降至 0.5, 用于硫酸盐还原的比例从 56.5% 降至 15.3%, 而流出物中的硫酸盐占比从 27.4% 升至 61.5%, 游离 H_2S (初始 5.3%) 和沼气中的 H_2S (初始 1.1%) 均降至较低 (0.3% 以下), 这与 CHEN 等^[23] 和 HU 等^[19] 的研究结果相似。有研究^[19] 以乙醇和乙酸作为碳源同样发现 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 降低硫化物的转化也会随之降低。然而, 也有研究^[18] 利用淀粉作为碳源观察到硫化物的转化情况不降反而上升。因此, 推测硫酸盐浓度、碳源种类、HRT 以及 pH 等其他可控因素发生变化都会产生不同结果。在本研究 pH 8.5 的条件下发现沼气中的 H_2S 含量极低 ($\leq 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 这大大减少了沼气的净化成本。

图4 不同 COD/SO₄²⁻ 的碳平衡和硫平衡Fig. 4 COD and sulfate conversion at different values of COD/SO₄²⁻

2) 电子流分析。不同 COD/SO₄²⁻ 的条件下的 MPA 和 SRB 的电子计算分析结果如图 5 所示。随着 COD/SO₄²⁻ 从 10 降低至 0.5 过程中, MPA 所利用的电子占比持续下降 (92.6%~45.3%), 而 SRB 所利用的电子流呈现升高趋势 (7.4%~54.7%)。这表明随着硫酸盐浓度的增加, SRB 对硫酸盐的还原能力会逐渐增强^[18], 对基质的竞争能力也逐渐增强, 但是在 COD/SO₄²⁻ 大于 1 时, MPA 始终处于主导地位。MIZUNO 等^[16] 利用丁酸盐为碳源时发现, SRB 在 COD/SO₄²⁻ 为 0.5 时利用的电子流不低于 50%, 与本研究所得结果相一致。LI 等^[24] 在以苯酸盐为基质时, 当 COD/SO₄²⁻ 由 20 降为 0.5 时, 被 MPA 所利用的电子流占比为 69%。然而, JEONG 等^[25] 指出在以污泥为基质时, 当 COD/SO₄²⁻ 的比值低于 5 时, SRB 成为了优势菌种。虽然在厌氧生物反应系统中, 不同的碳源结构影响着 MPA 和 SRB 对电子利用竞争, 但是在高 pH 条件下也可以建立稳定的以产甲烷为主的厌氧发酵系统。

2.3 微生物群落分析

系统运行过程中对不同 COD/SO₄²⁻ 条件下的污泥样品取样进行微生物测定分析, 污泥微生物多样性指标表明样本的 chao、ace 指数随 COD/SO₄²⁻ 降低而波动下降 (表 2), 表明高 pH 厌氧系统菌群

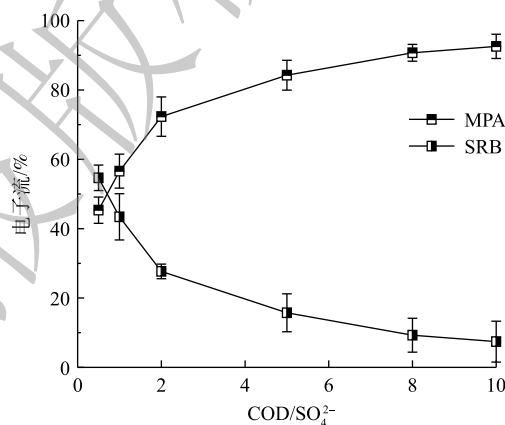
图5 不同 COD/SO₄²⁻ 条件下的电子流Fig. 5 Electron flow at different values of COD/SO₄²⁻

表2 厌氧污泥的细菌多样性指标

Table 2 Bacterial diversity indices of anaerobic granules

COD/SO ₄ ²⁻	sobs	shannon	simpson	ace	chao	覆盖率/%
10	596	3.90	0.08	670.97	689.19	99.75
8	339	2.52	0.29	425.74	422.32	99.72
5	428	2.38	0.35	499.15	505.94	99.85
2	375	2.27	0.32	449.78	444.41	99.77
0.5	383	2.27	0.30	546.77	467.17	99.85

丰度整体呈现降低趋势。不同 COD/SO₄²⁻ 下的微生物群落结构见图 6。

1) 门水平下的微生物群落结构。高 pH 运行条件下厌氧系统细菌群落结构如图 6(a) 所示。厚壁菌门 (*Firmicutes*) 丰度随着 COD/SO₄²⁻ 的下降呈上升趋势并且一直处于优势地位 (49%~79%)，厚壁菌门能够将挥发性脂肪酸 (丁酸及其类似物等) 分解释放氢气^[26]，这对后续被 MPA 进一步转化为甲烷

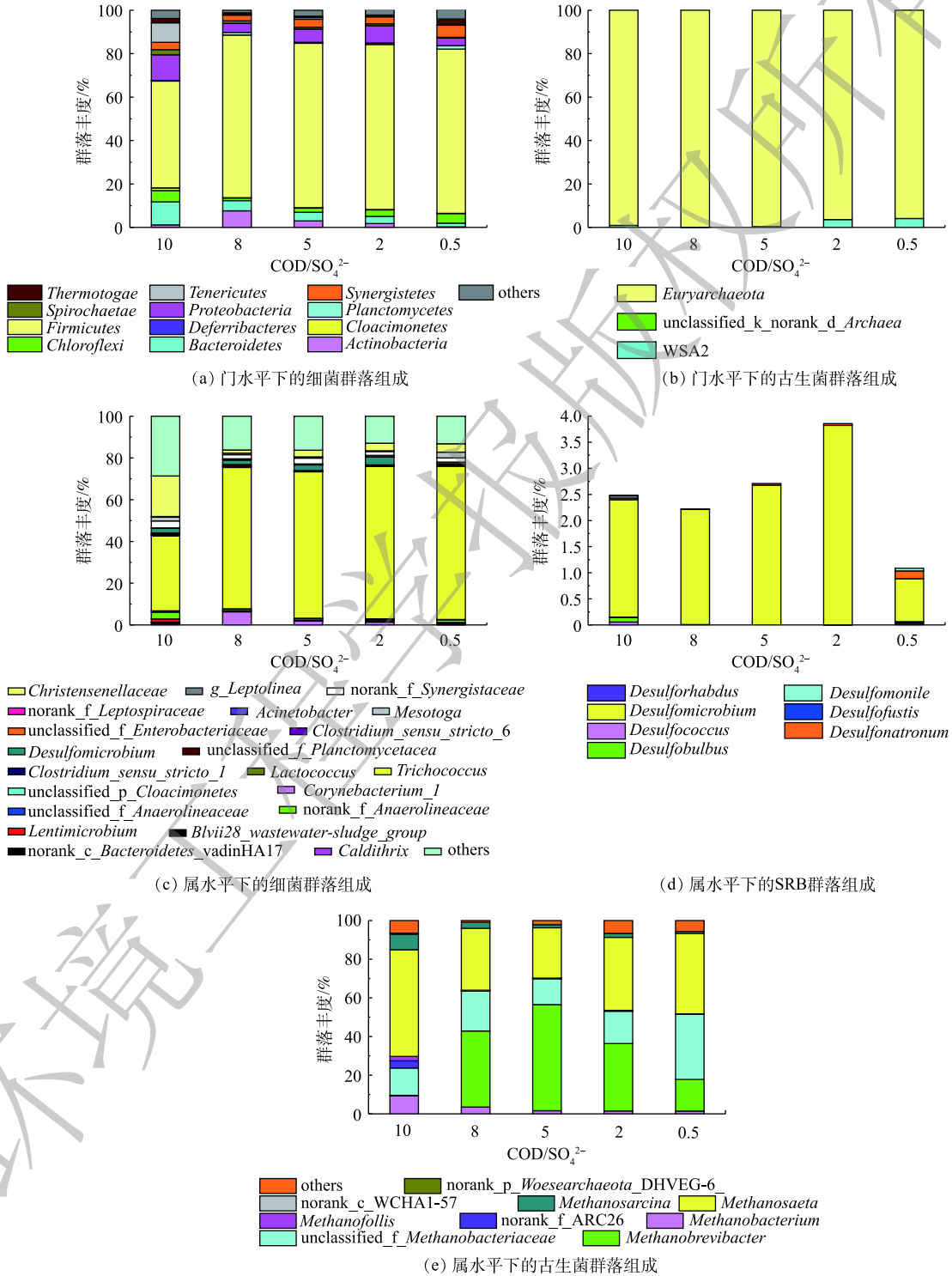


图 6 不同 COD/SO₄²⁻ 下的微生物群落结构

Fig. 6 Microbial community structure at different COD/SO₄²⁻ values

起到关键作用^[27]。此外,本系统变形菌门(*Proteobacteria*)相对丰度随着碳硫比的降低而降低,LI等^[28]研究发现,在大多数富含硫酸盐环境中可以观察到变形菌门,而JIANG等^[29]在研究中发现,变形菌门的相对丰度不受碳硫比的影响。采集的样品中,仅广古菌门(*Euryarchaeota*)和WSA2可被检测出,且广古菌门始终处于绝对优势(95.93%~99.92%)(图6(b))。

2)属水平下的群落结构。属水平下的细菌群落分析如图6(c)所示,为革兰氏阳性细菌的明串珠菌属(*Trichococcus*)随着COD/SO₄²⁻的降低呈上升趋势,并始终处于优势地位,其可使碳水化合物经发酵转化为酸。属水平下的SRB菌群,检测到脱硫球菌属(*Desulfococcus*)、脱硫叶菌属(*Desulfobulbus*)、脱硫微杆菌属(*Desulfomicrobium*)、脱硫弯曲杆菌属(*Desulfonatronum*)、脱硫念珠菌属(*Desulfomonile*)(图6(d))。脱硫微杆菌始终为优势菌(COD/SO₄²⁻为2,占比为3.82%;COD/SO₄²⁻为0.5,占比为0.65%),但SRB功能菌群多样性随COD/SO₄²⁻的下降而减少。值得注意的是,COD/SO₄²⁻为0.5时,脱硫弯曲杆菌属占比上升至0.15%。LU等^[30]利用甲醇作为碳源,发现脱硫弧菌属从3.06%降到0.4%(COD/SO₄²⁻为20~0.5),且培养出新的SRB(*Desulfobacca* sp.)。这说明COD/SO₄²⁻、碳源种类等均对微生物群落结构有影响。除脱硫念珠菌属和脱硫叶菌属之外,本系统检测到的其他脱硫菌均具有耐碱性,特别是脱硫微杆菌属,是pH为8.5系统下的优势SRB。

在属水平下的MPA主要为甲烷八叠球菌目下的甲烷八叠球菌属(*Methanosarcina*)和甲烷丝菌属(*Methanosaeta* sp.)、甲烷杆菌目下的甲烷短杆菌(*Methanobrevibacter*)、甲烷杆菌科下未分类属(*unclassified_f_Methanobacteriaceae*)和甲烷微菌目下的甲烷泡菌属(*Methanofollis*)(图6(e))。仅能利用乙酸作为唯一碳源生产甲烷的甲烷丝菌属在高pH系统中的含量较低,但JIANG等^[29]控制pH为7.0~7.5,发现厌氧系统中的MPA主要是甲烷丝菌属,OMIL等^[31]在pH为8.0的厌氧反应系统中也发现,甲烷丝菌属是主要的MPA(69.2%),这表明更高的pH环境可能不适合部分甲烷丝菌属生长,仅其中较少一部分具有耐碱性。甲烷杆菌属在本系统的含量也极低,而LU等^[32]在控制厌氧系统pH为6.9~7.5时发现,甲烷杆菌属为优势菌种,这表明高pH环境也不利甲烷杆菌属的生长。在本系统中占优势的MPA主要为甲烷短杆菌属和未分类_甲烷杆菌科,这表明这2种产甲烷菌可能具有较高的耐碱性,这需要进一步深入研究。

3 结论

1)本研究成功启动了pH=8.5的UASB厌氧产甲烷反应器,系统在提升负荷以及降低COD/SO₄²⁻阶段反应器的整体运行性能良好。COD的去除率保持70%以上,虽然随着COD/SO₄²⁻的下降,硫酸盐的去除率有所下降,但绝对去除量增加。

2)在整个运行阶段,游离H₂S浓度最高仅为5.7 mg·L⁻¹,沼气中H₂S浓度低于1.5 mg·L⁻¹,说明高pH可有效解除游离硫化氢对MPA的抑制,且可降低沼气中的H₂S含量。

3)电子流核算表明:在COD/SO₄²⁻=10~1、pH=8.5时,系统由MPA主导;在COD/SO₄²⁻=0.5时转换为SRB主导,与之对应,此时硫酸盐的去除量达到最高,MPA处于劣势地位。

4)微生物群落分析发现,系统中存在的甲烷丝菌属、甲烷短杆菌、未分类_甲烷杆菌科等可能具有很好的耐碱性,是高pH厌氧产甲烷系统保持良好产甲烷性能的原因所在。

参考文献

- [1] JANSSEN A J H, LENS P N L, STAMS A J M, et al. Application of bacteria involved in the biological sulfur cycle for paper mill effluent purification[J]. *World Pulp & Paper*, 2010, 407(4): 1333-1343.
- [2] LIU B, WU W, ZHAO Y, et al. Effects of ethanol/SO₄²⁻ ratio and pH on mesophilic sulfate reduction in UASB reactors[J].

- African Journal of Microbiology Research, 2010, 4(21): 2215-2222.
- [3] ISA M H, ANDERSON G K. Molybdate inhibition of sulphate reduction in two-phase anaerobic digestion[J]. [Process Biochemistry](#), 2005, 40(6): 2079-2089.
- [4] LIU Y, ZHANG Y, NI B J. Evaluating enhanced sulfate reduction and optimized volatile fatty acids (VFA) composition in anaerobic reactor by Fe (III) addition[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2015, 49(4): 2123-2131.
- [5] 徐中慧, 李东伟, 王克浩, 等. 两相厌氧反应器相分离实验研究[J]. [环境工程学报](#), 2010, 4(12): 2786-2788.
- [6] 苗英霞, 王静, 张雨山. 含盐污泥厌氧消化过程中金属离子对硫化氢产气率的抑制作用[J]. [工业水处理](#), 2010, 30(3): 16-19.
- [7] CHEN J L, ORTIZ R, STEELE T W J, et al. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review[J]. [Biotechnology Advances](#), 2014, 32(8): 1523-1534.
- [8] VISSER A, POL W H, LETTINGA G. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria[J]. [Water Science & Technology](#), 1996, 33(3): 99-110.
- [9] OFLAHERTY V, MAHONY T. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic, and sulfate-reducing bacteria[J]. [Process Biochemistry](#), 1998, 33(5): 555-569.
- [10] HAO T W, XIANG P Y, MACKEY H R, et al. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment[J]. [Water Research](#), 2014, 65: 1-21.
- [11] BLOTEVOGEL K H, FISCHER U, MOCHA M, et al. *Methanobacterium thermoalcaliphilum* spec. nov.: A new moderately alkaliphilic and thermophilic autotrophic methanogen[J]. [Archives of Microbiology](#), 1985, 142(3): 211-217.
- [12] NAKATSUGAWA N, HORIKOSHI K. Studies of methanogens which grow in extreme environments screening, isolation, identification and growth characteristics of novel super-methanogens[J]. [Kagaku Kogaku Ronbunshu](#), 1991, 17(3): 655-666.
- [13] THAKKER C D, RANADE D R. An alkalophilic *Methanosarcina* isolated from Lonar crater[J]. [Current Science](#), 2002, 82(4): 455-458.
- [14] 刘娜. 硫酸盐还原菌的分类鉴定及抑制规律研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [15] 蒋永荣, 刘可慧, 刘成良, 等. UASB处理硫酸盐有机废水的启动[J]. [环境工程学报](#), 2014, 8(9): 3572-3576.
- [16] MIZUNO O, LI Y Y, NOIKE T. Effects of sulfate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulfate reduction for butyrate[J]. [Water Science & Technology](#), 1994, 30(8): 45-54.
- [17] 陈业钢, 祁佩时, 刘云芝, 等. 硫酸盐对抗生素废水厌氧生物处理的影响[J]. [中国给水排水](#), 2002, 18(6): 18-22.
- [18] 殷增杰, 薛嵘, 臧立华, 等. 高浓度硫酸根废水厌氧系统处理效果及产气研究[J]. [济南大学学报\(自然科学版\)](#), 2016, 30(4):

293-297.

- [19] HU Y, JING Z, SUDO Y, et al. Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater[J]. *Chemosphere*, 2015, 130: 24-33.
- [20] 李俊, 李燕, 罗干, 等. 两相厌氧工艺处理硫酸盐有机废水研究进展[J]. *工业用水与废水*, 2016, 47(3): 6-10.
- [21] YUAN H, CHEN Y, ZHANG H, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAS) from excess sludge under alkaline conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 2025.
- [22] LU X, ZHEN G, NI J, et al. Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on biodegradation behaviors of starch wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 175-183.
- [23] CHEN Y, HE S, ZHOU M, et al. Feasibility assessment of up-flow anaerobic sludge blanket treatment of sulfamethoxazole pharmaceutical wastewater[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2018, 12(5): 13.
- [24] LI Y Y, LAM S, FANG H H P. Interactions between methanogenic, sulfate-reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzoate[J]. *Water Research*, 1996, 30(7): 1555-1562.
- [25] JEONG T Y, CHUNG H K, YEOM S H, et al. Analysis of methane production inhibition for treatment of sewage sludge containing sulfate using an anaerobic continuous degradation process[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(5): 1319-1322.
- [26] RIVIÈRE, DELPHINE, DESVIGNES V, et al. Towards the definition of a core of microorganisms involved in anaerobic digestion of sludge[J]. *ISME Journal*, 2009, 3(6): 700-714.
- [27] DAI X, HU C, ZHANG D, et al. A new method for the simultaneous enhancement of methane yield and reduction of hydrogen sulfide production in the anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 914.
- [28] LI W, WANG C, TIAN Z, et al. Anaerobic treatment of p-acetamidobenzene sulfonyl chloride (p-ASC)-containing wastewater in the presence or absence of ethanol in a UASB reactor[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 98: 81-88.
- [29] JIANG Y, LI H, QIN Y, et al. Spatial separation and bio-chain cooperation between sulfidogenesis and methanogenesis in an anaerobic baffled reactor with sucrose as the carbon source[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 138: 99-105.
- [30] LU X, NI J, ZHEN G, et al. Response of morphology and microbial community structure of granules to influent COD/SO₄²⁻ ratios in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating starch wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 456-465.

- [31] OMIL F, OUDE S, LENS P, et al. Effect of the inoculation with *Desulforhabdus* amnigenus and pH or O₂ shocks on the competition between sulphate reducing and methanogenic bacteria in an acetate fed UASB reactor[J]. *Bioresource Technology*, 1997, 60(2): 113-122.
- [32] LU X, ZHEN G, NI J, et al. Sulfidogenesis process to strengthen re-granulation for biodegradation of methanolic wastewater and microorganisms evolution in an UASB reactor[J]. *Water Research*, 2017, 108(1): 137-150.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Performance of UASB system on treating sulphate containing wastewater under high pH condition

HE Shilong*, LIU Jing, CHEN Yi, LI Ruijie, ZHU Jiabao

School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

*Corresponding author, E-mail: hslongrcees@163.com

Abstract A laboratory-scale up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) was used and consciously operated at the high pH of 8.5 to investigate the removal performance on high sulfur organic wastewater in terms of the competitive rule between methane producing archaea (MPA) and sulfate-reducing bacteria (SRB) and the structure characteristics of microbial community. The results showed that UASB had a COD removal rate over 70% and sulfate removal of about 1 600 mg·L⁻¹ when the system was operated at the pH = 8.5, which maintained a good performance during the operation. Although the ratio of COD to SO₄²⁻ (i.e., COD/SO₄²⁻) was an important impact factor on the reactor performance, the MPA was still a dominant bacteria when COD/SO₄²⁻ widely fluctuated from 1 to 10. At the whole operating stage, the concentration of free H₂S in aqueous was lower than 5.7 mg·L⁻¹, and the concentration of H₂S in biogas was at a low level (≤1.5 mg·L⁻¹). The three main alkali-resistance MPAs were identified as *Methanosaeta* sp., *Methanobrevibacter* and unclassified_f *Methanobacteriaceae*, respectively. Thus, high pH could contribute to take away the toxicity inhibition of free H₂S on MPA activity, and also reduce the content of H₂S in biogas, which can provide reference for high pH anaerobic treatment of sulfuric acid wastewater.

Keywords sulfate; high pH; microbial community; alkali-resistance MPA