

微氧预处理对有机废水厌氧消化产甲烷的影响

陈文宾¹, 胡庆昊^{1*}, 徐国想¹, 马卫兴¹, 邓宇^{2*}

(1. 淮海工学院化学工程学院, 连云港 222005; 2. 农业部能源微生物与利用重点开放实验室, 成都 610041)

摘要: 为了考察微氧预处理对有机废物厌氧消化产甲烷过程的影响, 论文以合成废水为试验材料进行了试验研究。结果表明, 在厌氧消化反应前进行一定时间的微氧预处理, 可以强化水解产酸菌的作用, 促进有机底物的水解酸化, 从而有效促进甲烷的产生。微氧预处理 4 h 可以提高甲烷产量 28%, 提高最大产甲烷速率 57.5%。10 h 的预处理则对产甲烷菌具有毒害作用, 甲烷产量显著降低, 预处理时间过短, 促进效果不明显。最佳的预处理时间为 4~6 h。微氧预处理在控制好处理时间时可促进有机物水解酸化, 因此可应用于复杂有机物如厨余垃圾等的厌氧发酵。

关键词: 微氧预处理, 有机废水, 厌氧消化, 甲烷

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2010.11.044

中图分类号: S216.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2010)-11-0256-04

陈文宾, 胡庆昊, 徐国想, 等. 微氧预处理对有机废水厌氧消化产甲烷的影响[J]. 农业工程学报, 2010, 26(11): 256-259.
Chen Wenbin, Hu Qinghao, Xu Guoxiang, et al. Effect of micro-aerobic pretreatment on anaerobic digestion of organic wastewaters for methane production[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(11): 256-259. (in Chinese with English abstract)

0 引言

以厌氧消化为核心技术、以废弃物资源化为目的的沼气工程已成为处理、利用城市生活垃圾、工业有机废水、畜禽粪便和污水厂剩余污泥最有效、前景最广阔的手段之一。

有机物的厌氧降解一般认为需经历 3 个阶段: 即水解酸化、产氢产乙酸、产甲烷。但对于复杂的有机物来说, 由于其水解酸化的有机酸才是产甲烷的底物, 因此其水解酸化的程度常常决定着甲烷产量的高低。对于污泥、秸秆等底物, 热碱、超声、酶制剂预处理手段由于强化了水解酸化作用, 从而使得甲烷产量大幅提升^[1-2]。但使用热碱、超声、酶制剂等预处理手段由于费用昂贵, 因此在实际工程中难以应用, 寻求合适的预处理方法提高底物的水解酸化程度显得尤为必要。

del Borghi 等人^[3]研究发现, 利用活性污泥作为种泥与城市有机废弃物接触进行厌氧消化, 能够发挥活性污泥中水解菌的水解作用, 使得溶解性化学需氧量 (COD) 大幅增加。事实上, 厌氧污泥是多种菌群的共生体, 其中必然含有一定数量的好氧细菌及兼性菌。如果在厌氧消化前以厌氧污泥作为种泥对底物进行一定时间的微氧预处理, 则可以强化厌氧污泥中兼性菌对复杂有机底物的水解酸化作用, 从而为后续的产甲烷提供更多的挥发性脂肪酸 (VFA) 底物而使得甲烷产量增加。由于微氧预

处理是近几年才发展起来的一种水处理技术, 迄今并没有一个严格的定义, 但文献[4-7]报道的微氧预处理一般是指反应器内的环境溶解氧的质量浓度在 0.2~1.0 mg/L。由于微氧条件下好氧与厌氧环境在同一反应器中同时存在, 使得微生物的代谢中间产物传质及时, 氧化与还原作用可同时发生, 微氧水处理工艺可以强化对一些复杂难降解底物的去除^[8]。因此本试验以厌氧消化污泥为种泥, 在厌氧消化前对有机底物进行微氧预处理, 以利于充分发挥水解细菌的作用, 试图考察该预处理方法对厌氧消化产甲烷的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

接种污泥取自无锡太湖啤酒厂厌氧消化反应器, VS (挥发性固体质量)/TS (总固体质量) = 0.72。试验用水为人工配制的模拟废水, 废水中各组成成分的浓度: 蔗糖 4.5 g/L、牛奶粉 2.2 g/L、NH₄C 13.7 mmol/L、KH₂PO₄ 0.5 mmol/L、Na₂HPO₄ 0.5 mmol/L、MgCl₂ 0.5 mmol/L、CaCl₂•2H₂O 0.89 mmol/L、NaHCO₃ 1.5 g/L、Na₂S 1 mmol/L。微量元素配方如表 1 所示^[9]。1L 模拟废水中加入 0.1 mL 微量元素溶液。

表 1 微量元素溶液的组成
Table 1 Components of trace element solution

成分	质量浓度(mg·L ⁻¹)	
	化合物	元素
FeCl ₂ •4H ₂ O	2 000	562 (Fe)
ZnCl ₂	50	24 (Zn)
MnCl ₂ •4H ₂ O	500	139 (Mn)
CuCl ₂ •2H ₂ O	38	14 (Cu)
NiCl ₂ •6H ₂ O	92	32 (Ni)
CoCl ₂ •6H ₂ O	2 000	495 (Co)
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O	50	27 (Mo)
Na ₂ SeO ₂ •5H ₂ O	164	49 (Se)

收稿日期: 2009-12-09 修订日期: 2010-10-19

基金项目: 农业部能源微生物与利用重点开放实验室资助项目 (004); 连云港市社会发展计划项目 (SH0920, SH0921); 江苏省海洋资源开发研究院开放基金项目 (JSIMR10E01); 江苏省自然科学基金项目 (BK2009652)

作者简介: 陈文宾(1971-), 男, 副教授, 博士研究生, 主要从事水污染防治研究, 淮海工学院化学工程学院, 连云港。Email: chenwenbin111@sohu.com
*通信作者: 胡庆昊(1974-), 男, 博士, 主要从事环境生物技术研究, 淮海工学院化学工程学院, 连云港。Email: huqinghaohu@sina.com

1.2 试验方法

试验采用中温厌氧批式消化，以 125 mL 血清瓶作厌氧消化反应器。量取 30 mL 驯化好的厌氧污泥及 90 mL 模拟废水置于上述血清瓶中，调节 pH 值至 7.0，置于 (35±1) °C 的摇床中微氧预处理 0~10 h，预处理结束后，迅速将血清瓶持续充 N₂ 5 min，以排除瓶中空气，用带有出气孔的橡皮塞密封，保持血清瓶厌氧状态，摇动血清瓶使消化液混合均匀，然后置于 (35±1) °C 的恒温室中进行厌氧消化^[10]。所有的试验均设置 3 个重复，取平均值作为试验结果。

1.3 分析方法

甲烷产量的测定^[11]：试验过程中产生的甲烷量用装有 2 mol/L NaOH 溶液的液体置换装置测定，定时记录甲烷的累积产量，直至甲烷累积产量不再增加时结束试验。期间为使污泥和基质充分接触，每 12 h 摇动血清瓶一次；挥发性脂肪酸 (VFA) 采用水蒸汽蒸馏法测定^[12]；pH 值采用 pHs-3C 型精密 pH 计测定；VS, TS 采用称质量法测定；辅酶 F₄₂₀ 测定：采用分光光度法^[13]；溶解氧 (DO) 采用 YC9010 便携式溶氧仪测定。

2 结果与分析

2.1 微氧预处理过程对挥发性脂肪酸 (VFA) 产生的影响

当预处理结束后，立即取混合液样品进行 VFA 测定分析。由图 1 可以看出，预处理时间对 VFA 的产生有重要作用。在预处理时间为 4 h 时，VFA 产量最高，为 3.1 g/L。而当预处理时间达到 10 h 时，VFA 显著下降，仅为 0.8 g/L，说明 VFA 确实被好氧降解了。试验结果表明：合适的预处理时间对废弃物厌氧消化具有显著影响。在本研究中，当预处理时间为 1 h 时，VFA 产量为 1.2 g/L，与对照样相比相差不多，而当预处理时间为 2~6 h 时，VFA 产量显著高于对照系统，说明通过微氧预处理可以促进有机废弃物的水解。

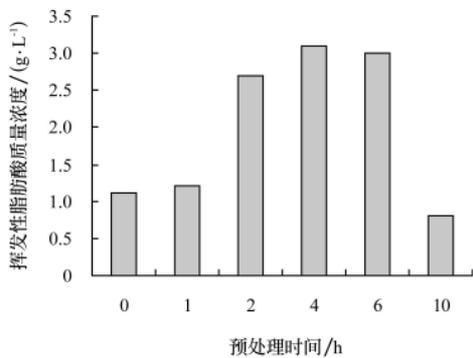


图 1 预处理时间对挥发性脂肪酸产生的影响

Fig.1 VFA concentrations at different micro-aerobic pretreatment conditions

2.2 微氧预处理对产甲烷速率的影响

图 2 表示了产甲烷速率随着时间的变化曲线。与 Graciela G G 等^[14]的研究结果一致，产甲烷速率出现两个峰值。最大产甲烷速率在 12 h 左右，然后产甲烷速率降

低，在 48 h 左右又出现第 2 个产甲烷速率的峰值。预处理时间的不同对产甲烷速率有显著影响。当预处理时间分别为 4 和 6 h 时，最高产甲烷速率分别提高 57.5% 和 17.5%。产甲烷速率提高是由于微氧预处理时间不同导致初始 VFA 浓度不同，从而造成了产甲烷速率的不同。

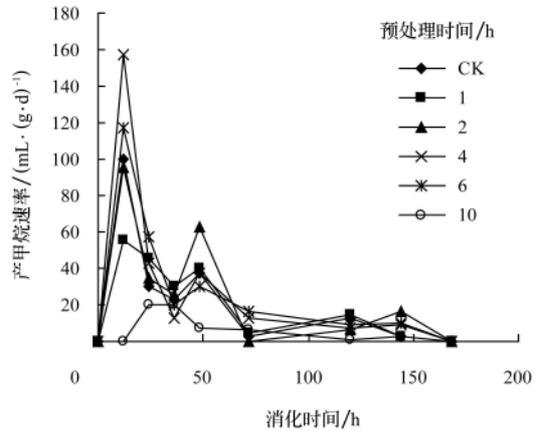


图 2 不同预处理条件下的产甲烷速率

Fig.2 Methane production rate at different pretreatment conditions

2.3 微氧预处理对甲烷产量的影响

经过预处理后迅速测定混合液中的溶解氧质量浓度，在 0.16~0.22 mg/L。微氧预处理对甲烷产量的影响见图 3。可以看出：预处理时间对甲烷产量有明显的影。经过 168 h 的厌氧降解，对照系统的甲烷产量为 100 mL，预处理 1 h 对甲烷产量影响不明显，预处理 2 h 后，甲烷产量提高了 10%，而预处理 4~6 h 对甲烷产量影响最大，其中预处理时间为 4 h 时，甲烷产量提高了 28%。但当预处理时间为 10 h 时，甲烷产量显著减少，降低了 72%。对各处理间的甲烷累计产量做方差分析，结果表明有显著性差异 ($p < 0.01$)，说明选择合适的预处理时间对产甲烷过程显得尤为必要。从本试验结果看，微氧预处理时间 4~6 h 是最佳时间。

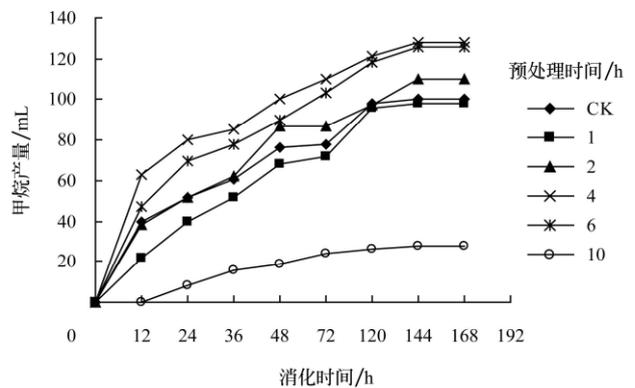


图 3 微氧预处理对厌氧产甲烷的影响

Fig.3 Methane production at different micro-aerobic pretreatment conditions

预处理 1 h 影响不大，说明水解细菌或者兼性菌与底物接触时间不够，未能充分发挥部分好氧菌或者兼性菌

的作用。Anthony Mshandete 等^[15]的研究结果表明：有氧接触时间小于 5 h 时，好氧活性污泥中的微生物诱导产生的水解酶如蛋白酶、纤维素酶、脂肪酶等酶活不高，因此不能充分发挥水解作用。本试验结果同样表明：微氧接触时间是一重要影响因素。但接触时间过长，达到 10 h 时，甲烷产量则又显著下降。这是由于时间过长造成了水解产生的 VFA 被好氧降解了，因此，生成甲烷的前体物质减少从而导致甲烷产量下降。另外一方面，长时间的微氧预处理，可能会对产甲烷菌产生毒害作用，造成污泥的产甲烷活性降低。因此，微氧预处理时间以 4~6 h 为最佳时间。

2.4 微氧预处理对厌氧污泥辅因子浓度的影响

关于辅酶 F_{420} 作为评价污泥产甲烷活性的指标，一直有不同的报道。许敬亮等^[16]运行升流式厌氧污泥床 (UASB) 处理酶制剂废水的研究结果表明^[17]：辅酶 F_{420} 含量变化可定性地判断污泥的产甲烷活性；尹小波等^[17]的研究结果也表明辅酶 F_{420} 含量与产甲烷活性具有明显的相关性。但 K. Kida 等^[18]的研究则认为产甲烷活性与辅酶 F_{420} 含量并没有很好的相关性；本文对不同系统中的 F_{420} 进行了测定，结果见图 4。可以看出：在预处理时间小于 6 h 时，各处理间辅酶 F_{420} 含量相差不大，无显著性差异 ($p>0.05$)；但当预处理时间为 10 h 时，对污泥的辅酶含量影响较大， F_{420} 含量由对照系统的 $1.02 \mu\text{mol/g}$ 下降到 $0.50 \mu\text{mol/g}$ ($p<0.01$)，一般认为对于同种污泥，辅酶 F_{420} 的含量可以用来表征产甲烷菌的活性，所以这一结果表明：微氧预处理时间过长对产甲烷菌产生了明显的毒害作用，采用微氧预处理手段时，需要严格控制处理时间。

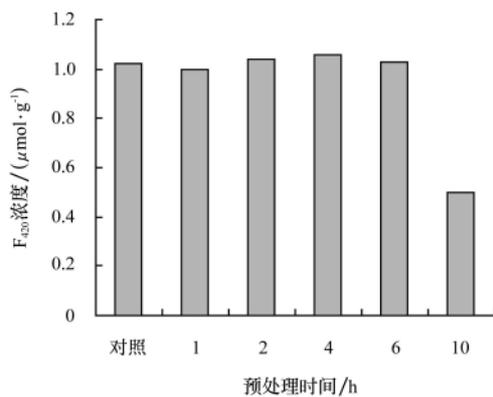


图 4 不同预处理时间对 F_{420} 含量的影响

Fig.4 Effects of different pretreated time on contents of F_{420}

3 结论

1) 在对有机废弃物进行厌氧消化前，采用微氧预处理可以强化水解酸化作用，从而促进挥发性脂肪酸(VFA)的产生。

2) 预处理时间对后续厌氧消化产甲烷具有显著影响。微氧预处理 4 h，可以使甲烷产量提高 28%，提高最大产甲烷速率 57.5%，预处理时间大于 10 h 则对产甲烷菌有毒害作用。

[参 考 文 献]

- [1] Rocher M, Roux G, Goma G, et al. Excess sludge reduction in activated sludge process by integrating biomass alkaline heat treatment[J]. *Water Sci Technol*, 2001, 44(2/3): 437-444.
- [2] Chiu Y C, Chang C N, Lin J G. Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion[J]. *Water Sci Technol*, 1997, 36(11): 155-162.
- [3] del Borghi, Converti A, Pallazi E, et al. Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste[J]. *Biopro Biosys Eng*, 1999, 20(6): 553-560.
- [4] Zitomer D H, Shrout J D. Feasibility and benefits of methanogenesis under oxygen - limited conditions[J]. *Waste Manage*, 1998, 18(2): 107-116.
- [5] Hu L L, Wang J L, Wen X H, et al. Study on performance characteristics of SBR under limited oxygen[J]. *Process Biochem*, 2005, 40(1): 293-296.
- [6] Zitomer D H. Stoichiometry of combined aerobic and methanogenic COD transformation[J]. *Water Res*, 1998, 32(3): 669-676.
- [7] Wang J L, Yang N. Partial nitrification under limited dissolved oxygen condition[J]. *Process Biochem*, 2004, 39(10): 1223-1229.
- [8] 董春娟, 吕炳南, 陈志强. 微氧条件下厌氧颗粒污泥和消化污泥的特性研究[J]. *南京理工大学学报*, 2005, 29(2): 216-219.
Dong Chunjuan, Lü Bingnan, Chen Zhiqiang. Characteristic of anaerobic granular sludge and digestion sludge under microaerobic conditions[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2005, 29(2): 216-219. (in Chinese with English abstract)
- [9] Marcel H Z, Geerts R, Lettinga G. Methanol degradation in granular sludge reactors at sub-optimal metal concentrations: role of iron, nickel and cobalt[J]. *Enzyme Microbiol Technol*, 2003, 33(2/3): 190-198.
- [10] Hu Q H, Li X F, Liu H, et al. Enhancement of methane fermentation in the presence of Ni^{2+} chelators[J]. *Biochem Eng J*, 2008, 38(1): 98-104.
- [11] 李秀芬, 胡庆昊, 陈坚. 不同底物条件下金属离子螯合剂对厌氧消化的影响[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1701-1704.
Li Xiufen, Hu Qinghao, Chen Jian. Effect of metal chelating agent on anaerobic digestion under different substrates[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6): 1701-1704. (in Chinese with English abstract)
- [12] 李清雪, 李龙和, 王欣. COD/ SO_4^{2-} 值对厌氧处理高浓度硫酸盐废水的影响[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(13): 73-75.
Li Qingxue, Li Longhe, Wang Xin. Effect of COD/ SO_4^{2-} on anaerobic treatment of high strength sulfate wastewater[J]. *China Water and Wastewater*, 2007, 23(13): 73-75. (in Chinese with English abstract)
- [13] 赵阳, 李秀芬, 堵国成, 等. 钴的配合物对甲烷发酵和产甲烷过程中关键酶的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2007, 26(5): 71-74.
Zhao Yang, Li Xiufen, Du Guocheng, et al. Effect of cobalt

- and its complexation on methane fermentation and some unique coenzymes in methanogenesis[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2007, 26(5): 71—74. (in Chinese with English abstract)
- [14] Graciela G, Robbert K, Gatzte Lettinga. Effect of nickel and cobalt on kinetics of Methanol conversion by methanogenic sludge as assessed by on-line CH₄ monitoring[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65(4): 1789—1793.
- [15] Anthony M, Lovisa B, Amelia K K. Enhancement of anaerobic batch digestion of sisal pulp waste by mesophilic aerobic pre-treatment[J]. *Water Res*, 2005, 39(8): 1569—1575.
- [16] 许敬亮, 高勇生, 李顺鹏. 运行负荷对酶制剂废水厌氧颗粒污泥形成的影响[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(3): 379—384.
- Xu Jingliang, Gao Yongsheng, Li Shunpeng. Effects of organic load on the formation of anaerobic granular sludge for zymin wastewater treatment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(3): 379—384. (in Chinese with English abstract)
- [17] 尹小波, 连莉文, 徐洁泉, 等. 产甲烷过程的独特酶类及生化监测方法[J]. *中国沼气*, 1998, 16(3): 8—12.
- Yin Xiaobo, Lian Liwen, Xu Jiequan, et al. Unique enzymes and biochemical monitoring methods in Methanogenesis[J]. *China Biogas*, 1998, 16(3): 8—12. (in Chinese with English abstract)
- [18] Kida K, Shigematsu T, Kijima J, et al. Influence of Ni²⁺ and Co²⁺ on methanogenic activity and the amounts of coenzymes involved in methanogenesis[J]. *J Biosci Bioeng*, 2001, 91(6): 590—595.

Effect of micro-aerobic pretreatment on anaerobic digestion of organic wastewaters for methane production

Chen Wenbin¹, Hu Qinghao^{1*}, Xu Guoxiang¹, Ma Weixin¹, Deng Yu^{2*}

(1. School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China;

2. Key-Open Laboratory of Microbial Energy and Its Application, Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China)

Abstract: Taking synthetic wastewaters as materials, the effects of micro-aerobic pretreatment on anaerobic digestion of organic waste for methane production were investigated in this paper by experiments. The results indicated that micro-aerobic pretreatment before anaerobic digestion could stimulate the activity of the hydrolysis bacteria, thus enhance the acidification of organic substrate and methane fermentation. Methane production was increased by 28% when the wastewater was pretreated for 4 hours under micro-aerobic condition and the maximal methane production rate was also increased by 57.5%. However when the pretreated time was 10 hours, methane production bacteria (MPB) could be poisoned and methane production was greatly decreased. Methane production could not also be increased evidently if the pretreated time was too short. The optimal pretreatment time was 4–6 h. So the micro-aerobic pretreatment process can stimulate the acidification of organic substrate and it may be applied in the anaerobic digestion of complex wastes such as kitchen wastes if the pretreatment time is well controlled.

Key words: wastewater, anaerobic digestion, methane, micro-aerobic pretreatment, organic wastewater,