

微波预处理对厌氧颗粒污泥发酵产氢的影响

黄惠莹^{1,2}, 周兴求^{1,2}

(1. 华南理工大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 以高浓度有机废水为发酵底物, 接种颗粒污泥进行厌氧发酵制氢, 研究不同的微波预处理时间对颗粒污泥发酵产氢的影响。结果表明: 最佳的微波预处理时间为 6 min, 此时的比产氢速率高达 8.03 mmolH₂/(gCOD·d); 随着预处理时间的增加, 对 COD 的去除率逐步提高, 但也不宜过长, 否则将会杀灭产酸菌芽孢, 导致去除率降低; 系统启动完成后, 出水 pH 值稳定在 4.5 左右, 对 COD 的去除率约为 40%, 颗粒污泥的 VSS/SS 值为 83.0%, 沉降速率为 23.5 m/h。

关键词: 厌氧颗粒污泥; 发酵产氢; 微波预处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2010)23-0013-04

Influence of Microwave Pretreatment on Fermentative Bio-hydrogen Production by Anaerobic Granular Sludge

HUANG Hui-ying^{1,2}, ZHOU Xing-qiu^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters <MOE>, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Taking high concentrated organic wastewater as fermentative substrates, the inoculated granular sludge was used for fermentative bio-hydrogen production, and the influence of microwave pretreatment time on the fermentative bio-hydrogen production was investigated. The results show that the optimal time of microwave pretreatment is 6 min, and the specific hydrogen production rate is the highest, attaining 8.03 mmolH₂/(gCOD·d). As the pretreatment time increases, the COD removal rate is gradually improved. But the pretreatment time should not be too long, otherwise it would kill spores of acid-producing bacteria to result in lower COD removal. At the end of start-up, pH value of the sample is stable at about 4.5, the COD removal rate is approximately 40%, VSS/SS of granular sludge is 83.0%, and the sedimentation rate is 23.5 m/h.

Key words: anaerobic granular sludge; fermentative bio-hydrogen production; microwave pretreatment

高浓度有机废水的厌氧发酵制氢是通过产氢产酸发酵菌的作用, 将有机质分解为有机酸和乙醇等产物, 同时释放出氢气和二氧化碳的过程。这一过程不仅能降解废水中的污染物, 而且可以获得清洁能源, 达到节能减排的目的。

国内外的学者对厌氧发酵产氢做了大量的研

究, 探究出有机物降解机理和各种发酵类型的特性^[1-3]。目前的研究重点在于如何提高厌氧发酵制氢的产氢量以及优化反应条件等, 但大部分研究均以活性污泥法的剩余污泥作为制氢菌种。与普通絮状污泥相比, 颗粒污泥具有浓度高、沉降性能好、结构紧密等特点, 因此对于实际工程来说反应条件更

易于控制、运行成本更低,具有广阔的应用前景^[4,5]。Liu等^[6]尝试采用厌氧颗粒污泥为产氢菌种处理蔗糖废水,产气量达到0.27 L/g蔗糖。沈良等^[7]研究了厌氧颗粒污泥的不同预处理方式对有机废水厌氧发酵产氢的影响,发现微波预处理的效果最佳。利用微波预处理厌氧颗粒污泥能有效杀灭产甲烷菌,部分产氢和产酸细菌则因具有芽孢而可免受破坏,最终达到利用颗粒污泥产氢的目的。

笔者在以上研究的基础上,以高浓度有机废水作为发酵底物,接种颗粒污泥进行厌氧发酵制氢,研究微波预处理方式对颗粒污泥发酵产氢的影响。

1 装置和方法

1.1 试验装置

试验装置如图1所示,采用125 mL的抽滤瓶作为反应器,用倒置的量筒作为气体收集装置。抽滤瓶放置于(35 ± 1) °C的恒温水浴摇床中,转速为120 r/min,使底物与颗粒污泥充分接触。将人工模拟废水和颗粒污泥以1:1的比例在抽滤瓶中混合,调节pH后置于摇床中进行发酵产氢,抽滤瓶塞接乳胶管,气体进入倒置的带刻度量筒中,以排水法测定产气量,气体检测由抽滤瓶上端的气体取样口取样,发酵液从抽滤嘴取样。

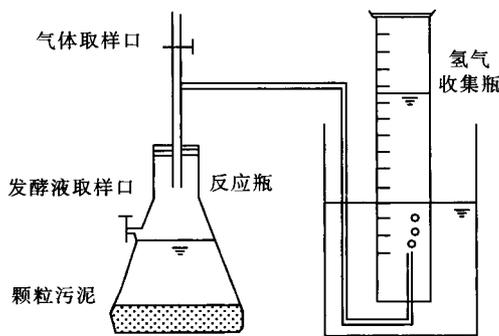


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.2 试验材料

试验采用人工模拟废水,其COD:N:P=200:5:1(成分见表1);接种物为厌氧颗粒污泥,取自广州市某啤酒厂正在运行的IC反应器,其性能良好,外观接近球形,色泽乌黑。污泥的性能见表2。

表1 模拟废水的成分

Tab.1 Composition of simulated wastewater

| 项目 | 葡萄糖 | NH ₄ Cl | KH ₂ PO ₄ | NaHCO ₃ |
|----|----------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|
| 数值 | 2 000 ~ 10 000 | 191 ~ 1 025 | 61 ~ 250 | 1 500 |

表2 接种污泥特征

Tab.2 Characteristics of inoculated sludge

| 项目 | 沉速/ (m · h ⁻¹) | MLSS/ (g · L ⁻¹) | VSS : SS /% | 含水率 /% | 直径/ mm |
|----|-------------------------------|---------------------------------|----------------|-----------|-----------|
| 数值 | 54 | 67.88 | 71.09 | 95.3 | 0.25 ~ 2 |

1.3 分析项目和方法

COD:重铬酸钾法^[8];SS、VSS:重量法;污泥粒径分布:湿式筛法;污泥沉速:重力沉降法;pH:玻璃电极法;产气量:排水集气法;氢气含量:气相色谱仪。

1.4 试验方法

采用微波预处理颗粒污泥。将盛有颗粒污泥的烧杯置于微波炉中,在90 W的辐射功率下分别处理0、2、4、6、8、10 min,然后加入有机废水进行发酵产氢。初始进水COD为2 000 mg/L,HRT为12 h,容积负荷为2 kgCOD/(m³ · d)。其后依据污泥生长状况和对废水的处理效果,逐步提高反应器的容积负荷,每次的提高幅度为2 kgCOD/(m³ · d),反应器稳定运行4~6 d。启动结束后的进水COD为10 000 mg/L,容积负荷达到10 kgCOD/(m³ · d)。

2 结果与讨论

2.1 微波预处理对COD去除率的影响

不同预处理时间下水COD浓度的变化如图2所示。进行微波处理后的第一天,出现了出水COD浓度比进水值高的情况,主要原因是经过微波作用后,部分细菌的细胞结构遭到破坏而导致内容物流出,而存活的芽孢萌发成细胞则需要时间。此后,各样品的出水COD浓度均低于进水值,表明厌氧颗粒污泥中的细菌能够有效降解废水中的有机物。

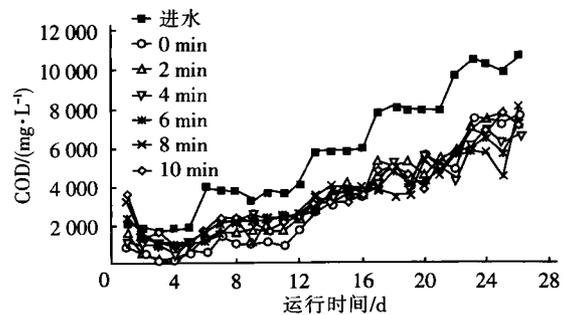


图2 启动过程中进、出水COD浓度的变化

Fig.2 Influent and effluent COD concentration in start-up process

图3为启动结束后对各样品中COD的去除率。经过一段时间的培养后,对COD的去除率在29%

~43%之间。空白样品由于进水碱度不高而产生酸化,产甲烷菌活性大幅下降,对COD的去除率最低。随着处理时间的增加,对COD的去除率逐步提高,说明经过培养后产酸菌的活性较高。但当处理时间增至10 min时去除率下降,说明微波处理时间过长将杀灭产酸菌的芽孢,故微波处理时间不宜过长。

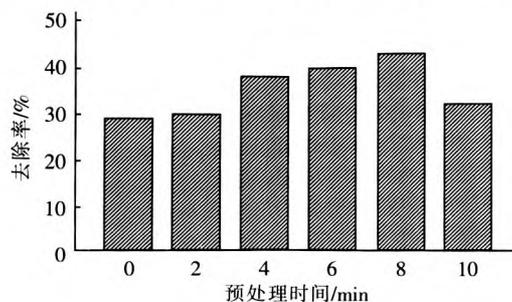


图3 不同预处理时间下对COD的去除率

Fig. 3 COD removal rate at different microwave pretreatment times

2.2 微波预处理对产氢速率的影响

启动过程中各样品的产氢量变化如图4所示,启动结束后各样品的比产氢速率见图5。

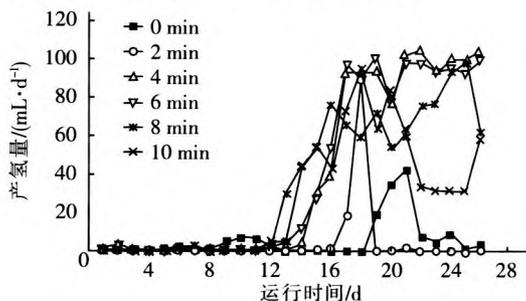


图4 启动过程中产氢量的变化

Fig. 4 Hydrogen production in start-up process

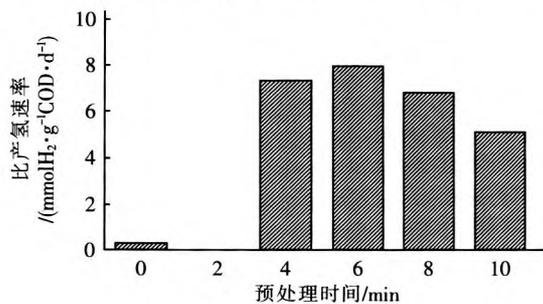


图5 比产氢速率

Fig. 5 Specific hydrogen production rate

空白和经微波处理2 min的样品,其产氢量一直较低,说明处理时间过短时产甲烷菌难以被完全杀灭,产氢菌产生的氢气立刻被产甲烷菌利用。至

第17天,经4 min和6 min处理的样品的产氢量达到90 mL/d以上,且COD容积负荷的提高对其影响不大,产氢量维持稳定。至第16天,经8 min处理的样品的产氢量大幅度提高至77 mL/d,当容积负荷提高至10 kgCOD/(m³·d)时,其产氢量达到98 mL/d,但仅维持了2 d又降至60 mL/d。至第18天,经10 min处理的样品的产氢量达到93 mL/d,其后产氢量下降。这说明在较高的容积负荷下,处理时间长的样品,其稳定性较差。由图5可知最佳微波处理时间为6 min,此时的比产氢速率为8.03 mmolH₂/(gCOD·d)。

2.3 微波预处理后pH的变化

pH是影响产氢混合菌群结构的重要因素之一。产氢发酵细菌对pH的变化十分敏感,pH的改变会造成其繁殖速率和代谢途径的改变。经过微波处理后的颗粒污泥中有部分细菌死亡,对系统的缓冲能力不强,故在第1~4天,处理时间>2 min时出水的pH值均急剧下降至4.3,在增加进水碱度后pH值回升至5.5,最终稳定在4.5左右(见图6)。而处理时间<2 min时,在进水碱度不高的情况下仍有一定的缓冲能力,至第10天出水pH值仍可达6.0左右。而后其pH值急剧下降至4.0,此时由于系统酸化过度,导致颗粒污泥的活性不高,对COD的去除率和产氢能力均较低。

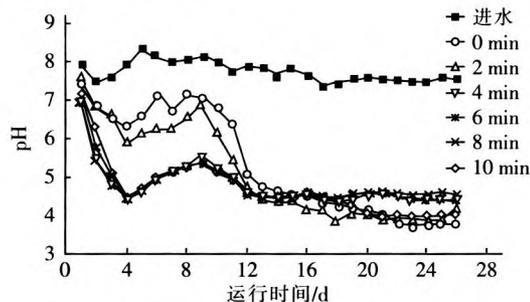


图6 启动过程中进、出水pH的变化

Fig. 6 Influent and effluent pH in start-up process

2.4 VSS、SS值及沉降速率的变化

启动完成后颗粒污泥的VSS、SS值及沉降速率的变化如表3所示。处理时间为6 min的样品的SS和VSS值较大,产氢细菌在此条件下繁殖较快,颗粒污泥内部形成产氢优势种群,产氢效果稳定。而处理时间为10 min的样品,虽SS和VSS值也较大,但产氢能力较前者差,非产氢菌的繁殖速率较产氢菌的快。从表3可知,处理时间过短或过长均不利于形成以产氢菌为优势种群的稳定结构。

表3 启动完成后颗粒污泥的特性

Tab.3 Indexes of granular sludge at end of start-up

| 项目 | SS/ (g·L ⁻¹) | VSS/ (g·L ⁻¹) | VSS:SS /% | 沉速/ (m·h ⁻¹) |
|--------|-----------------------------|------------------------------|--------------|-----------------------------|
| 0 min | 40.6 | 35.5 | 87.4 | 25.1 |
| 2 min | 40.0 | 34.0 | 85.0 | 27.0 |
| 4 min | 42.2 | 34.1 | 80.7 | 22.5 |
| 6 min | 51.4 | 42.7 | 83.0 | 23.5 |
| 8 min | 36.0 | 27.9 | 77.6 | 22.5 |
| 10 min | 54.2 | 42.8 | 79.0 | 40.0 |

3 结论

① 经微波预处理后,厌氧颗粒污泥能够有效降解废水中的有机物,对COD的去除率为29%~43%。随着微波预处理时间的增加,对COD的去除率逐步提高,但也不宜过长,否则将会杀灭产酸菌芽孢,导致去除率降低。

② 微波预处理的最佳时间为6 min,此时的比产氢速率可达8.03 mmolH₂/(gCOD·d)。

③ 启动完成后,出水的pH值稳定在4.5左右,对COD的去除率约为40%,颗粒污泥的VSS/SS值为83.0%,沉速为23.5 m/h。

参考文献:

- [1] 任南琪,李建政,林明,等. 产氢发酵细菌产氢机理探讨[J]. 太阳能学报,2002,23(1):124-127.

(上接第12页)

统出现跑泥现象,出水较混浊。因此,在启动UASB时要注意水力负荷对形成污泥颗粒的影响。

④ 启动过程中,当大幅度提高进水流量时,UASB反应器的出水pH值一直维持在6.8~8.2。由于产甲烷菌适宜生长的pH值为6.5~7.8,因此需添加有机酸等使pH值降到适宜产甲烷菌生长的范围。进水碱度的变化幅度较大,而出水碱度一直稳定在3500 mg/L左右,说明系统的抗冲击及缓冲能力较强。

⑤ UASB系统中存在厌氧氨氧化过程,但系统对氨氮的去除效果并不明显,最高仅达30%,出水还需采用其他生物脱氮技术作进一步处理。

参考文献:

- [1] 宋建华. 垃圾渗滤液及其处理技术[J]. 农业与技术,2007,27(4):134-137.
[2] 胡刚,王里奥,林衍,等. 上流式厌氧污泥床处理垃圾

- [2] Das D,Veziroglu T N. Hydrogen production by biological processes:a survey literature[J]. Int J Hydrogen Energy,2007,26(1):13-28.
[3] Das D. Advances in biohydrogen production processes: An approach towards commercialization[J]. Int J Hydrogen Energy,2009,34(17):7349-7357.
[4] 仲海涛,胡勇有,张宪宁. 颗粒污泥技术在污水处理中的应用研究进展[J]. 江苏环境科技,2006,19(4):35-38.
[5] Zhang Zhenpeng,Tay J H,Shou K Y. Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor[J]. Int J Hydrogen Energy,2007,32(2):185-191.
[6] Liu H,Fang H H P. Hydrogen production from wastewater by acidogenic granular sludge[J]. Water Sci Technol,2002,47(1):153-158.
[7] 沈良,严群,阮文权,等. 新型生物制氢反应器的运行及产氢特性[J]. 太阳能学报,2009,30(3):397-401.
[8] 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,2006.

作者简介:黄惠莹(1985-),女,广东广州人,硕士研究生,研究方向为水污染控制与给水净化。

E-mail:hhyscut@163.com

收稿日期:2010-08-06

渗滤液的效果研究[J]. 中国给水排水,2007,23(13):56-59.

- [3] 胡浩元,周恭明. UASB反应器处理垃圾渗滤液的快速启动方法[J]. 工业用水与废水,2002,33(6):29-31.
[4] 谢勇丽,邓仕槐,段莎丽,等. UASB的启动及其对畜禽废水处理的试验研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(增刊):423-426.
[5] 周少奇,张鸿郭. 垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化的协同作用[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2008,36(3):73-76.
[6] 曹刚,徐向阳,冯孝善. 碱度对UASB污泥颗粒化的影响[J]. 中国给水排水,2002,18(8):13-16.

作者简介:程五良(1977-),男,江西婺源人,博士,从事垃圾发电的运行管理工作。

电话:18958095088

E-mail:w1-cheng@163.com

收稿日期:2010-07-23