

太湖蓝藻产沼气潜力及复合折流板反应器 (ABR) 工艺中试

杜 静^{1,2}, 严少华¹, 常志州¹, 黄红英¹, 全桂香^{1,2}, 叶小梅¹, 张建英¹

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014; 2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

摘要: 采用批次发酵方式研究了太湖蓝藻产沼气潜力, 并进行了理论值推算。同时采用复合折流板反应器 (ABR) 工艺, 进行了太湖蓝藻厌氧发酵的中试运行, 以评估 ABR 工艺处理蓝藻的可行性。研究表明, 在 35 ℃、发酵 60 d 条件下, 蓝藻实际 TS (总固体) 产气潜力为 378.61 ml/g, VS (挥发性固体) 产气潜力为 410.80 ml/g, 发酵前 15 d, 产气量占到总产气量的 60% 以上, 化学需氧量 (COD) 去除率达到 46.7%。中试运行结果表明: 在有机负荷为 10 000 ~ 30 000 mg/L、外界气温 28 ℃ 左右、水力停留时间 (HRT) 为 10 d 的条件下, COD 去除率平均达到 65% 左右, pH 值较稳定; 而当外界温度下降后, 延长 HRT 至 20 d, COD 去除率降低至 45% 左右。此外, 中试发酵沼液中的藻毒素 (MC-RR, MC-LR) 含量, 均低于世界卫生组织 (WHO) 已制定的基准值 (1 μg/L), 表明厌氧发酵处理可以达到蓝藻无害化处理的目的。

关键词: 蓝藻; 沼气; 复合折流板反应器; 藻毒素

中图分类号: TQ920.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2008)06-0948-06

Potential of Methane Production of Blue Algae and Its Feasibility of Fermentation with Anaerobic Baffled Reactor

DU Jing^{1,2}, YAN Shao-hua¹, CHANG Zhi-zhou¹, HUANG Hong-ying¹, QUAN Gui-xiang^{1,2}, YE Xiao-mei¹, ZHANG Jian-ying¹

(1. Institute of Agricultural Resource and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The theoretical and practical potential of methane production of blue algae from Taihu Lake were investigated using batch anaerobic fermentation method; meanwhile, a pilot-scale experiment was conducted to investigate the feasibility of anaerobic fermentation of blue algae using ABR (anaerobic baffled reactor) method. The practical potential of methane production of blue algae total solid from the Taihu Lake was 378.61 ml/L, and the practical potential of methane production of blue algae volatile solid from the Taihu Lake was 410.80 ml/L at 35 ℃ for 60 d fermentation. In the first 15 d, the volume of methane production accounted for more than 60% of total methane production and the reduction rate of COD (chemical oxygen demand) reached 46.7%. The results of pilot-scale experiment indicated that the reduction rate of COD was about 65% on average and the value of pH was stable under the organic load between 10 000 to 30 000 mg/L, with the outside temperature around 28 ℃, and the HRT (hydraulic retention time) of 10 d. However, the reduction rate of COD decreased to 45% when the outside temperature decreased and the HRT doubled. In addition, the contents of

microcystins (MC-RR, MC-LR) in the biogas slurry were lower than the values recommended by World Health Organization (WHO), indicating that the anaerobic fermentation can be used for blue algae disposal.

Key words: blue algae; methane; anaerobic baffle reactor (ABR); microcystins

收稿日期: 2008-04-09

基金项目: 江苏省科技厅太湖治理专项 (BS2007147); 江苏省农业自主创新项目 (BM2008009)

作者简介: 杜 静 (1982-), 男, 四川眉山人, 硕士研究生, 研究方向为固体废弃物处理与资源化利用。

通讯作者: 常志州, (Tel) 025-84390238; (E-mail) czhizhou@hotmail.com

水华形成是蓝藻爆发性生长的结果,是水体富营养化的集中外在表现,蓝藻细胞死亡腐败后,不仅使水质恶化、腐烂发臭影响水体周边环境,而且释放的藻毒素还会严重威胁人体健康、动植物生长及饮用水安全^[1,2]。蓝藻的及时打捞与收集可从水体带走大量氮、磷而净化水体,同时可避免蓝藻在水体中直接腐烂而导致水质的进一步恶化;若打捞的蓝藻不能及时有效处置而随意堆放,则会因蓝藻的腐烂发臭而产生二次污染,同时因蓝藻降解产生的氮、磷、藻毒素通过地表径流或淋溶而重新进入水体;因此,打捞蓝藻的及时有效处理与利用,成为太湖蓝藻治理中亟待需要解决的关键技术之一。

蓝藻无害化处理与资源化利用的研究,国内外均有报道^[3-8],其中因厌氧发酵技术在实现蓝藻有效处理的同时可获得生物质能,而倍受关注。徐锐^[9]、董诗旭等^[10]以滇池蓝藻为原料进行了产沼气潜力研究,但因试验条件与材料间存在差异,蓝藻产气潜力结果相差甚远,有关蓝藻厌氧发酵的其它研究报道鲜见,更未有中试运行结果的报道。

本研究以太湖蓝藻为底物,进行了产沼气潜力研究,并通过测定蓝藻中主要有机组分含量,依据巴斯维尔(Buswell)^[11]公式对蓝藻产气潜力进行理论推算,以验证试验结果;同时,采用复合折流板反应器(ABR)工艺对太湖蓝藻厌氧发酵进行中试运行,探索 ABR 工艺处理蓝藻的可行性,以期在水华蓝藻的无害化处理与资源化利用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 蓝藻产气潜力试验

1.1.1 材料 蓝藻采自江苏省太湖,采集后的蓝藻样品,放入冰箱 4℃ 保存、备用。新鲜蓝藻样品基本理化性状为:总固体含量(TS)2.68%,挥发性固体含量(VS)为 2.47%,化学需氧量(COD)23 040 mg/L;接种物采自南京市江心洲污水处理厂剩余污泥,其中 TS 为 6.30%,VS 为 3.16%。

1.1.2 试验方法 蓝藻理论产气潜力用巴斯维尔(Buswell)公式计算,各类有机物被完全降解生成的沼气数量和成分由其物料的化学组成推出,公式表达如下:

$$C_n H_a O_b + (n - a/4 - b/2) H_2 O = (n/2 - a/8 + b/4) CO_2 + (n/2 + a/8 - b/4) CH_4$$

依据有机物质组成含量直接计算得出理论产气

量(表 1)。

实际产气潜力经试验获得,试验组设置 7 个重复,空白对照不设重复。发酵瓶为 500 ml 三角瓶,用排水集气法收集并测定产气量。试验组加入约 100 ml 污泥和 200 ml 藻液,另添加 100 ml 清水;对照组加入 100 ml 污泥和 300 ml 清水。发酵瓶置于恒温培养箱中(35±1)℃ 培养 60 d,发酵开始时及开始后每间隔 15 d 取样测定 pH、COD、CH₄ 含量等,以了解料液性状变化对产气进程的影响。每天定时测定产气量,为避免蓝藻分层对产气的影响,每次测定产气量后均充分摇匀发酵瓶。

表 1 不同有机物质理论产气量

Table 1 Volume of theoretical methane production of different organic matter

有机物质 Organic matter	沼气产量 Biogas output (m ³ /kg)	甲烷产量 Methane output (m ³ /kg)
碳水化合物 Carbohydrate	0.75	0.37
脂肪 Fat	1.44	1.04
蛋白质 Protein	0.98	0.49

1.2 蓝藻 ABR 中试运行试验

1.2.1 试验装置 中试运行工艺采用复合折流板反应器(ABR),试验装置如图 1 所示,它由酸化池、厌氧反应池、贮气柜与贮液池组成,其中,酸化池为加盖的三格折流式池并在前端设有栅栏,酸化设置为三格折流式目的是为蓝藻在酸化过程中完成膨胀,同时,使蓝藻浆 pH 值由初始 5.5 上升到 6.5 左右。厌氧反应池总容积 35.28 m³,有效容积 27.48 m³,为钢筋混凝土浇筑;反应器分隔成 4 个单室,前 3 个单室由一下流室和上流室组成,单隔室大小为 2.1 m×2.0 m×2.4 m,上流室宽为 1.6 m,下流室宽 0.5 m,二者宽度比为 3.2:1.0,体积约为 10.08 m³,通往上流室的挡板下部边缘有 45° 倒角的导流板用于布水,使蓝藻与水充分混合接触。第 4 单室为沉淀池,呈倒梯子形,总体积约为 5.04 m³。各单室从底部往上间隔 50 cm 共设置三个取样口,各单室分别设导气管。贮气柜为 10 m³ 浮罩式储气罐。贮液池体积为 10 m³。

1.2.2 试验方法 蓝藻从太湖中打捞获得,接种污泥取自无锡市芦村污水处理厂厌氧池活性污泥。启动阶段用时 15 d,每天逐步添加低浓度蓝藻,以获得

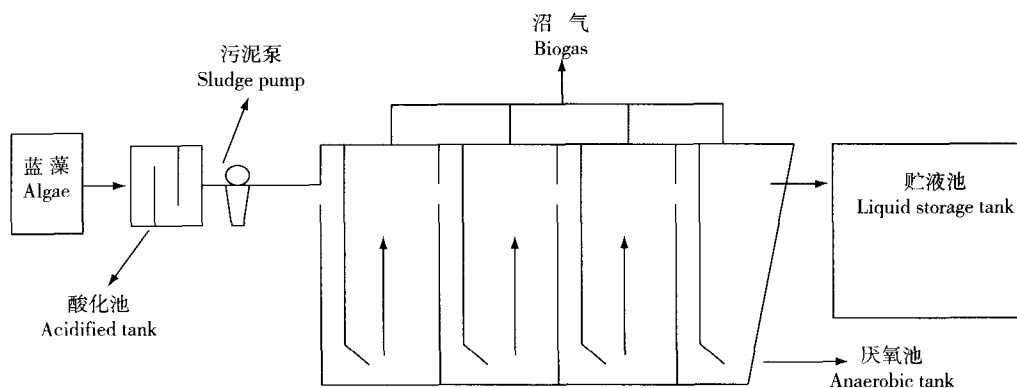


图1 ABR 工程运行流程图

Fig. 1 Flow chart of ABR

足够量的厌氧微生物。运行初期有机负荷 (VLR) 为 $1.043 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 水力停留时间 (HRT) 为 10 d, 共计 26 d; 然后将 HRT 延长为 20 d, VLR 为 $0.393 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 共计 24 d。每次进料前进行回流处理, 回流量为总进料量的 20%。

1.2.3 分析方法 总固体含量 (TS) 采用 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘干法^[12]测定, 挥发性固体含量 (VS) 采用 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧法^[12]测定, pH 值由 pHS-25 型酸度计测定^[12], 气体成分分析通过 GC-9890A 气相色谱仪测定^[13], COD 采用重铬酸钾标准法^[14]; 藻毒素含量采用 HPLC 法^[15]测定。

2 结果

2.1 蓝藻产气潜力

2.1.1 理论产气潜力 表 2 所示为太湖蓝藻的理论产气量和甲烷产量。从表 2 中可以看出, 通过对蓝藻原料中主要有机物质的分析检测, 得出太湖蓝藻的理论产气量为 $0.6890 \text{ m}^3/\text{kg}$, 理论产甲烷量为 $0.3496 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

另外, 利用巴斯维尔公式, 以 COD 去除量估算理论产甲烷量为: 350 ml/g , 即每去除 1 g COD , 可以生成 0.25 g 甲烷 (标准状态下为 0.35 L)。

2.1.2 实际产气潜力

2.1.2.1 产气速率 在 35°C 恒温条件下, 历时 60 d 的蓝藻发酵产气速率变化如图 2 (因第 50 d 后, 几乎不产气, 故忽略不计)。从图 2 可以看出, 发酵 15 d 的产气量占总产气量的 60% 以上, 其后发酵速率明显减缓, 第 35 d 到第 50 d 期间产气量仅占整个周期的 10% 左右, 表明蓝藻发酵所产沼气主要集中在

前期 (15 d 左右)。

表 2 太湖蓝藻理论沼气产量和甲烷产量

Table 2 Volume of theoretical methane production of Taihu Lake blue algae

蓝藻中有机物质 Organic matter in algae	含量 Content (%)	产气量 Biogas output	
		沼气 Biogas (m^3/kg)	甲烷 Methane (m^3/kg)
碳水化合物 Carbohydrate	8.00	0.060 0	0.029 6
脂肪 Fat	1.64	0.024 0	0.017 0
蛋白质 Protein	61.81	0.605 0	0.303 0
合计 Total		0.689 0	0.349 6

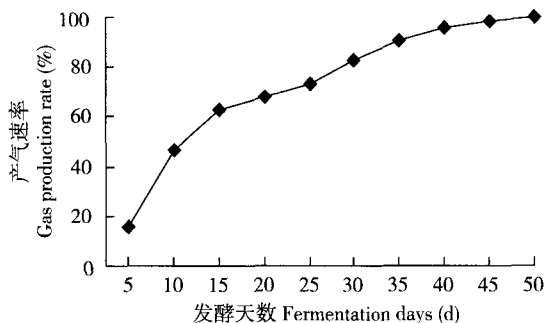


图2 蓝藻批次发酵产气速率

Fig. 2 The rate of gas production during the batch fermentation of blue algae

2.1.2.2 COD 降解率 在废水处理工程中, COD 降解率通常是评价工艺好坏的主要指标。从图 3 中 COD 的降解情况看, 发酵 15 d COD 降解率达到

46.68%,而整个发酵周期 COD 由初始的30 981.60 mg/L 降低至11 351.60 mg/L,降解率达到 60.28% (COD 测定样品为料液混合样)。对照组 COD 从 9 523.80 mg/L 降至9 081.28 mg/L,COD 降解量为 442.50 mg/L,与处理组降解量(19 630.00 mg/L)相比,仅为 2.3%,对试验组的结果影响不大。

2.1.2.3 产气潜力 本试验中蓝藻实际 TS 产气潜力为 378.61 mL/g(表 3),蓝藻产气潜力实际值与理论推导值(689.00 mL/g)相比,占理论值的 55% 左右,这与试验过程中 COD 降解量 60.28% 基本相符。

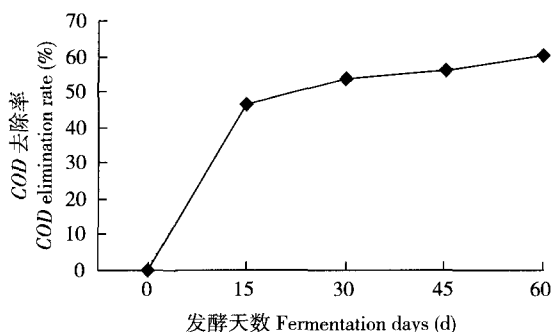


图3 蓝藻发酵进程中 COD 降解情况

Fig.3 Elimination effect of COD during the fermentation of blue algae

表 3 太湖蓝藻实际产气潜力

Table 3 Volume of practical methane production of Taihu Lake blue algae

处理 Treatment	总产气量 Total biogas output (ml)	容积产气量* Volume of gas production* [ml/(L·d)]	TS 产气率* Total soil of gas production rate* (ml/g)	VS 产气率* Volatile solid of gas production rate* (ml/g)	TS 产甲烷率* Total solid of methane production rate* (ml/g)
试验组 Test group	2 240.00	81.17	378.61	410.80	278.77
对照组 Control group	211.00	8.44	0.83	1.24	—

* 为已扣除对照相应参数。—表示忽略不计。* means corresponding parameters after discounting the effect of control. — means ignoring.

2.2 ABR 中试运行

2.2.1 不同 HRT 与有机负荷下 ABR 运行结果

HRT 为 10 d 时,不同有机负荷条件下,COD 的降解率变化如图 4。虽然有机负荷 COD 在 10 000 ~ 30 000 mg/L 波动变化,但 COD 降解率波动较小,处

于 65% ~ 70%,表明发酵系统对负荷冲击有一定的耐受性。但运行 20 d 后,当有机负荷进一步加大,COD 降解率出现了下降趋势,究其原因可能是气温下降或有机负荷太大所致。

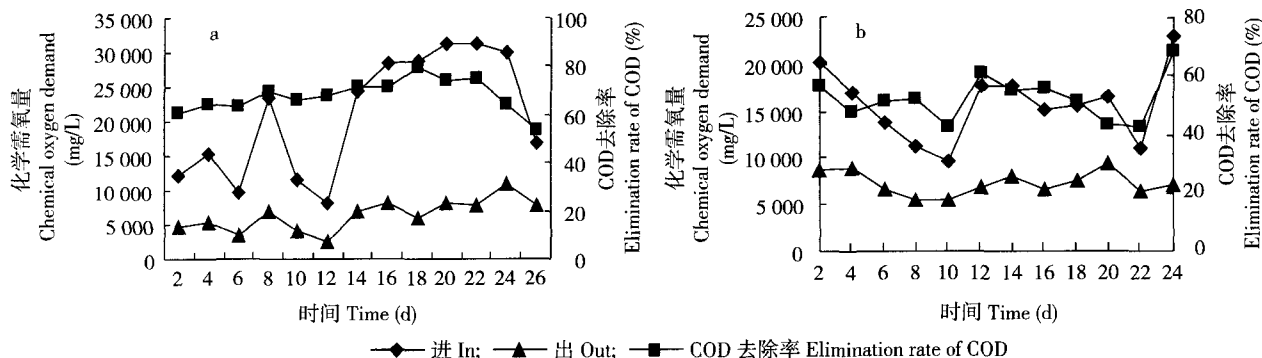


图4 HRT 为 10 d(a)和 20 d(b)时不同进料负荷对 COD 降解效果的影响

Fig.4 Elimination effect of COD under different organic loading when HRT was 10 d(a) and 20 d(b)

当将 HRT 延长 1 倍,COD 降解率反而在 42% ~ 68% 波动变化,原因可能是外界温度下降导

致池内均温在 16 ~ 27 °C 波动(图 5),明显超过了产甲烷细菌适宜的 5 °C 温度变幅警戒线^[16],从而导致

系统出现紊乱状态。另外,从图 5 可知,两阶段运行中出料 pH 都稳定在 7.5 左右,受进料 pH、负荷以及

均温的影响不大。

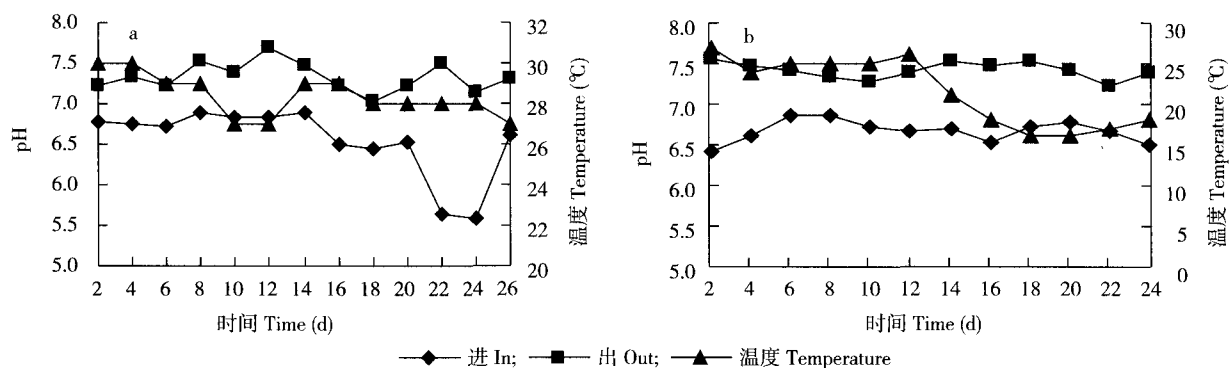


图 5 HRT 为 10 d(a)、20 d(b) 时进出料 pH 和温度变化

Fig. 5 Changes of pH and temperature under different organic input and output when HRT was 10 d (a) and 20 d (b)

2.2.2 藻毒素去除 微囊藻毒素 (*Microcystin*, MC) 是由蓝藻中的微囊藻属 (*Microcystis*)、鱼腥藻属 (*Anabaena*)、颤藻属 (*Oscillatoria*) 及念珠藻属 (*Nostoc*) 的某些微藻产生的次生代谢产物。目前已分离鉴定出 60 多种异构体,其中存在最普遍、含量最多的是 MC-LR、MC-RR^[17,18]。检测了进出料中 MC-RR 和 MC-LR 含量(图 6),从图 6 中看出,HRT 为 10 d 时

进料藻毒素含量相对较低,可能是由于高温或酸化处理时间太长导致其含量有所降低,但从 MC-RR 和 MC-LR 的降解趋势来看,其含量都显著降低,其中 MC-RR 的降解率高达 97%,而 MC-LR 降解率略低,但它明显低于世界卫生组织 (WHO) 已制定的基准值 1 $\mu\text{g/L}$ ^[19]。结果表明,在所试验条件下,厌氧处理达到了蓝藻无害化处理要求。

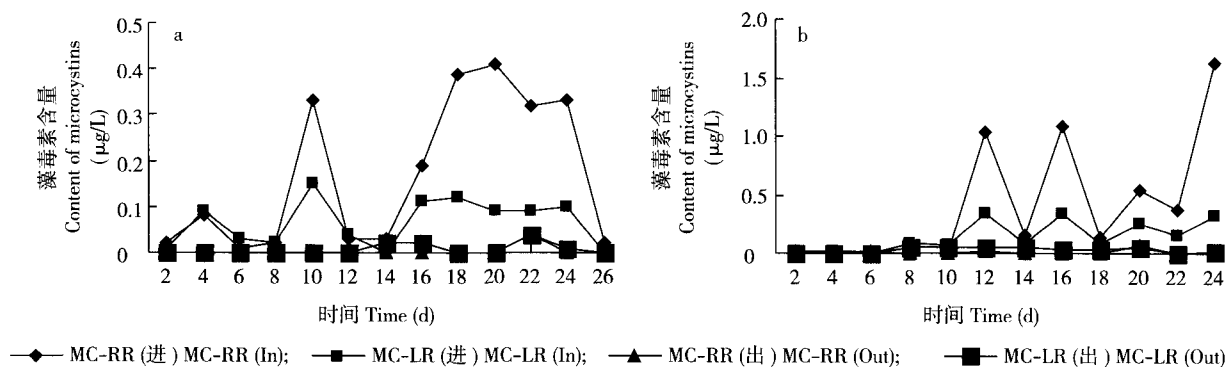


图 6 HRT 为 10 d(a)、20 d(b) 时藻毒素含量变化

Fig. 6 Changes of microcystin content when HRT was 10 d (a) and 20 d (b)

3 讨论

3.1 通过室内批式发酵试验发现,太湖蓝藻在 35 °C 条件下发酵 50 d,其实际 TS 产气潜力为 378.61 ml/g 沼气、VS 产气潜力为 410.80 ml/g 沼气。其结果与董诗旭等^[10]以滇池蓝藻为底物的试

验结果相比较,产气潜力略低,分析太湖蓝藻产气潜力偏低的原因,可能是原料不同或排水计量法误差所致。

3.2 ABR 中试运行结果表明,当 HRT 为 10 d 时,有机负荷 COD 虽在 10 000 ~ 30 000 mg/L 波动变化,但 COD 降解率稳定处于 65% ~ 70%,中试运行

中也发现,由于蓝藻上浮现象严重,在有机负荷大或滞留时间长条件下,蓝藻极易上浮并结壳,影响产气效率,因此,以蓝藻为主要底物的厌氧发酵工艺还待进一步研究或优化。

3.3 厌氧发酵处理可以达到蓝藻无害化处理的目的,藻毒素(MC-RR、MC-LR)含量低于世界卫生组织(WHO)已制定的基准值 1 $\mu\text{g/L}$ 标准。

参考文献:

- [1] 王高鸿,黄家权,李敦海,等. 水华藻类的分子鉴定进展[J]. 水生生物学报,2004,28(2):207-212.
- [2] PAN H, SONG L R, LIU Y D, et al. Characterization of toxic water bloom-forming Cyanobacteria by modified PCR[J]. Acta Hydrobiologia Sinica, 2001, 25(2):159-166.
- [3] VENKATARAMAN G S. Algal bio-fertilizers and rice cultivation [M]. New Delhi: Today & Tomorrow's Printers & Publishers, 1972:46-52.
- [4] 黎尚豪. 固氮蓝藻作为晚稻肥源研究[J]. 水生生物学报, 1981, 7(3):417-423.
- [5] 沈银武,黎尚豪. 固氮蓝藻培养与应用的结果与展望[J]. 水生生物学报,1993,17(3):357-463.
- [6] 韩庆国,沈银武,胡章立,等. 滇池水华蓝藻 γ -亚麻酸的提取与含量分析[J]. 生物技术,2004,14(5):50-52.
- [7] 周万平,余源盛,徐志俊,等. 蓝藻湖靛对水稻肥效的研究[J]. 海洋与湖沼,1988,19(2):125-131.
- [8] 邓 宇,钱贻伯,林世平,等. 藻类的产甲烷及产烃潜力实验[J]. 中国沼气,2000(4):24-26.
- [9] 徐 锐. 滇池蓝藻的沼气发酵及低密度蓝藻水体处理研究[D]. 昆明:云南师范大学,2004.
- [10] 董诗旭,董锦艳. 滇池蓝藻发酵产沼气的研究[J]. 再生能源, 2006, 2(126):16-18.
- [11] 曹承昭. 《沼气技术》培训教材[M]. 成都:农牧渔业部成都沼气科学研究所,1983:12.
- [12] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版. 北京:中国环境科学出版社,1989:102-107.
- [13] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:262-264.
- [14] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测(修订版)[M]. 北京:高等教育出版社,1994:389-391.
- [15] 蔡正森,王海勇,孙蔚榕. ELISA 法与 HPLC 法检测太湖水中藻毒素的比较研究[J]. 中国卫生检验杂志,2006, 8(8):925-927.
- [16] 马溪平. 厌氧微生物学与污水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2005:51-57.
- [17] LAWTON L A, CODD G A. Cyanobacteria (blue-green algae) toxins and their significance in UK and European waters[J]. J Inst Water Environ Manage, 1991, 382(5):461-465.
- [18] 王轻晖,许忠能,胡 韧,等. 地表水中微量藻毒素的危害与控制[J]. 暨南大学学报:自然科学版,2004,25(1):110-114.
- [19] WHO. Guide lines for drinking water quality, health criteria and other supporting information[M]. Geneva: World Health Organization, 1998:95-110.