

水华蓝藻厌氧发酵工艺技术研究

常志州, 杜静, 叶小梅, 严少华, 张振华 (江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏南京 210014)

摘要:以太湖水华蓝藻为底物,用改进的CSTR (continuous stirred tank reactor)工艺,研究了不同有机负荷条件下蓝藻厌氧发酵相关参数与蓝藻藻毒素的去除效果。结果表明:在(35 ±1)条件下,逐步提高有机负荷,系统运行稳定,有机负荷最高可达 $3.53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,此时最大容积产气率达 $0.89 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,COD去除率在70%左右,甲烷体积分数达60%以上。不同负荷条件下,出料中藻毒素(MC-RR, MC-LR)检测均为阴性,已达无害化处理要求,表明该工艺可以有效处置水华蓝藻,实现能量回收与无害化处理的目标。

关键词: 蓝藻; CSTR; 厌氧发酵

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673 - 4831 (2009) 03 - 0079 - 04

Technology for Anaerobic Fermentation of Blue-Green Algae CHANG Zhizhou, DU Jing, YE Xiaomei, YAN Shaohua, ZHANG Zhenhua (Institute of Agricultural Resource and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Efficiency of the use of the modified continuous stirred tank reactor (CSTR) technology in anaerobic fermentation of blue-green algae collected from the Taihu Lake was studied under the different rates of organic loading. Results show that operation of the system at (35 ±1) remained stable with organic loading rate gradually increasing. After 65 days of operation, its organic loading could reach as high as $3.53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, its gas producing rate well as high as $0.89 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, its COD removal rate around 70%, and methane concentration of the biogas it produced over 60%. Test of the discharge from the system showed negative of microcystins (MC-RR or MC-LR) in all loading conditions. The findings suggest that the modified CSTR technology satisfies the requirement for efficient treatment of blue-green algae, while realizing the target of energy recovery and de-hazardization of the blue-green algae.

Key words: blue-green algae; CSTR; anaerobic fermentation

2007年太湖蓝藻暴发给无锡市饮用水安全带来了极大的影响,造成了生态灾害。水华蓝藻的形成与暴发是水体富营养化的集中外在表现,蓝藻细胞死亡腐败后,不仅会造成水质和水体周边环境的恶化,释放的藻毒素还会严重威胁人体健康和动植物生长^[1-2]。水华蓝藻的及时打捞,可净化水质,避免蓝藻在水体中直接腐烂,但如果打捞的蓝藻不能及时有效处置,随意堆放,也会腐烂发臭造成二次污染,还会因氮、磷、藻毒素的地表径流或向下淋溶给水体环境带来新的污染威胁。

水华蓝藻无害化处理与资源化利用方面的研究,国内外均有报道^[3-8]。其中,厌氧发酵技术在实现蓝藻有效处理的同时,还可获得生物质能,因而倍受关注。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。杜静等^[11-12]以太湖水华蓝藻为底物,研究了蓝藻的产气潜力,同时还在ABR (anaerobic baffled reactor)工艺基础上,进行了中试

运行试验,取得一些进展,但在试验研究中发现,若采用常规工艺条件,难以克服蓝藻漂浮特性给工程运行带来的困难。为提高水华蓝藻厌氧发酵工程的运行效率,增加蓝藻产气量,笔者对CSTR (continuous stirred tank reactor)工艺进行了改进,用改进的CSTR反应器进行蓝藻厌氧发酵产沼气试验,以期探索基于蓝藻特征的厌氧发酵工艺新技术。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 发酵原料

取江苏省太湖水域蓝藻,采集时间分别为2007年10月和2008年5月。2007年10月采集的蓝藻贮存于4℃冰柜中,至2008年4月,作为“陈藻”。

基金项目:江苏省自主创新项目(BM2008009);江苏省科学技术厅太湖专项(BS2007147)

收稿日期:2009-02-10

2008年 5月采集的新鲜蓝藻在常温状态下自然放置 3 d后放入 4℃ 冰柜贮存备用,作为“鲜藻”。发酵原料(进样前)的基本性状见表 1。

表 1 反应底物的基本性状

Table 1 Basic properties of substrate

原料	MLSS/ (g·L ⁻¹)	MLVSS/ (g·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	pH	TKN/ (g·kg ⁻¹)
陈藻	18.90	17.14	35 572	6.50	97.2
鲜藻	20.48	18.43	35 300	4.60	98.9

MLSS和 MLVSS分别指混合液的悬浮固体浓度和挥发性悬浮固体浓度, COD为化学需氧量, TKN为总凯氏氮。

1.1.2 接种物

接种物为采自南京市江心洲污水处理厂的剩余污泥,经测定,其 pH值为 7.20,总固体含量(TS)为 14.70%,挥发性固体含量(VS)为 7.37%。

1.2 试验装置及运行方案

试验装置:针对蓝藻的漂浮特性,对容积为 10 L的 CSTR反应罐进行了改进,在反应器的上部增加一个搅拌装置,以加强漂浮层蓝藻与污泥颗粒的接触;同时,将出料口改至反应器的中部,以避免漂浮在表层的蓝藻未经消化就被排出反应器。改进后的 CSTR反应器示意图见图 1。采用外加热的自动加热控制系统控制反应温度为(35±1)℃,气体产生量采用自行设计的自动气体计量仪计量。

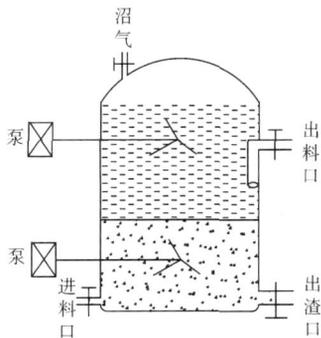


图 1 改进的 CSTR反应器示意图

Fig 1 Schematic configuration of the modified CSTR

运行方案:启动前,接入 5 L污泥,同时加入 5 L浓度为 2 g·L⁻¹的葡萄糖溶液,进行污泥加富培养,至系统不再产气后,开始添加蓝藻。第 1阶段:以陈藻为底物,在有机负荷(organic loading rate, OLR)(以 COD计)为 0.5 kg·m⁻³·d⁻¹条件下启动,水力滞留时间(hydraulic retention time, HRT)为 10 d,

待运行 10 d后,提高 OLR至 1.0 kg·m⁻³·d⁻¹,运行 7 d, HRT为 10 d,最后提高到 2.0 kg·m⁻³·d⁻¹,运行 8 d, HRT为 10 d;第 2阶段:改用鲜藻为底物,在 OLR为 2.12 kg·m⁻³·d⁻¹条件下运行 20 d, HRT为 10 d,系统稳定后,将 OLR提高到 3.53 kg·m⁻³·d⁻¹,运行 17 d, HRT为 10 d。

1.3 测试项目及方法

总固体含量测定采用(105±5)℃烘干法^{[13]17-18};挥发性固体含量测定采用 550~600℃灼烧法^{[13]19}; pH值由 pH S-25型酸度计测定^{[13]30-33}; COD测定采用重铬酸钾氧化-微波消解-比色法^[14];挥发性有机酸(volatile fatty acid, VFA)采用蒸馏滴定法^[15]测定;总氮含量测定采用微量凯式法;甲烷含量采用 GC-9890A气相色谱进行测定^[16],色谱条件为:TCD检测器,单体为国产 TDX-02B(0.20~0.25 mm),柱温 100℃,柱长 0.5 m,直径 4 mm,载气为 H₂,流率 30 mL·min⁻¹,进样量 1 mL;藻毒素测定采用 HPLC法^[17]。

2 结果与分析

2.1 进、出料 pH值的变化

试验总计运行 65 d,运行过程中进、出料的 pH值变化见图 2。由图 2可见,第 1阶段试验第 3天出料 pH值快速下降至 6.3。为防止消化液过酸导致启动与运行失败,将陈藻的 pH值调节至 7.0~7.5,随后,出料 pH值上升并保持在 7.0左右;试验第 27天将底物换为鲜藻,且未调节底物的 pH值,即进料 pH值为 4.6,出料 pH值仍然保持在 7.0左右,这表明系统达到了一定的稳定性。

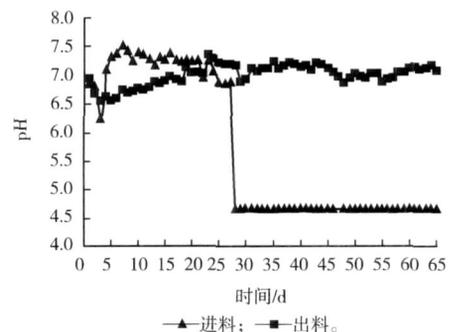


图 2 改进的 CSTR反应器运行中进、出料 pH值的变化

Fig 2 pH variation in substrate and discharge during the operation of the modified CSTR

2.2 进、出料 COD 的变化

试验期间系统进、出料 COD 的变化见图 3。由图 3 可以看出,当进料 COD 低于 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,即 OLR 低于 $1.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,出料 COD 基本稳定;当进料的 OLR 提高到 $2.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,出料 COD 波动上升,特别是在第 27 天底物由陈藻换为鲜藻后,波动更为明显,但经过短暂的适应期后趋于稳定,且在相同 OLR 条件下,鲜藻出料 COD 明显低于陈藻;当 OLR 提高到 $3.53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 后,出料 COD 略有上升。如果不考虑底物中部分有机营养进入污泥颗粒或转化为菌体,用进料与出料 COD 差值除以进料 COD 值,计算 COD 去除率。可以看出,系统运行的大部分时段,COD 去除率达到 80%,即使当 OLR 达到 $3.53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,COD 去除率仍然达到 70% 左右,这表明系统稳定,运行良好。

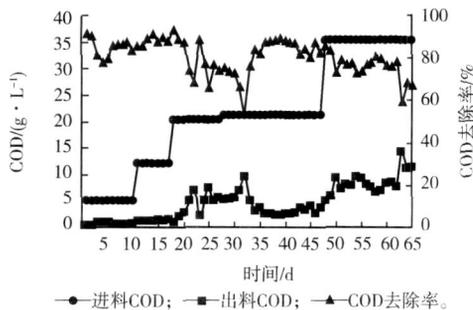


图 3 改进的 CSTR 反应器运行中 COD 的变化
Fig. 3 COD reduction rate during the operation of the modified CSTR

2.3 产气量变化

改进的 CSTR 反应器运行过程中产气量及沼气中甲烷体积分数的动态变化见图 4,不同有机负荷条件下系统的容积产气率见图 5。由图 4 和图 5 可见,产气量随着 OLR 的提高而增加,当 OLR 达到 $3.53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,最大容积产气率达 $0.89 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,沼气中甲烷体积分数均超过 60%,最高达 78%,说明改进后的 CSTR 反应器不仅可以满足蓝藻厌氧发酵产沼气的需要,而且还可以获得较高的沼气质量。

2.4 藻毒素的去除率

微囊藻毒素 (microcystin, MC) 是由蓝藻微囊藻属 (*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^[18-19]。微囊藻毒素在环境水体中释放,会诱发肝癌^[20],同时,人类饮用或直接接触被藻类污染的水,会引起皮肤反应、结膜炎、鼻炎、呕吐、腹泻和胃肠炎等病症^[21],因此,藻毒素的去除率高低是蓝藻无害化处理的重要指标。本试验分析了鲜藻进、出料中 MC-RR 和 MC-LR 的含量,结果表明,进料中 MC-LR、MC-RR 含量分别为 482.9 和 $927.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,而出料中则均未检出。这表明在本试验条件下蓝藻厌氧发酵处理达到了无害化处理要求。

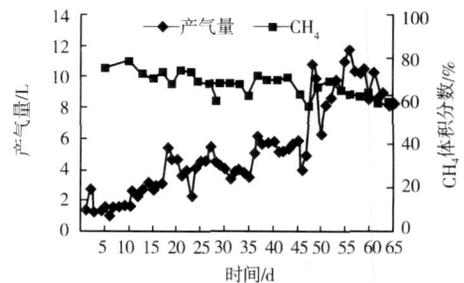


图 4 产气量及沼气中甲烷体积分数的动态变化
Fig. 4 Dynamics of biogas production and methane concentration in the biogas

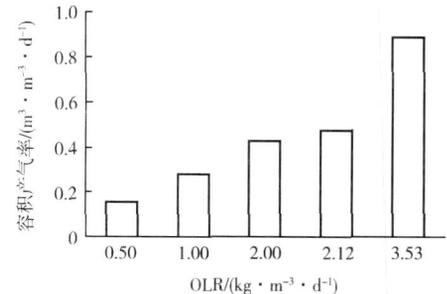


图 5 不同有机负荷条件下的容积产气率
Fig. 5 Variation of biogas production rate with the organic load rate

3 讨论

氮是微生物生长、代谢与繁殖所必需的营养元素,在厌氧条件下,微生物水解底物中的蛋白质或脲,产生大量铵态氮,并形成氨态氮的积累^[22]。浓度低于 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮对厌氧菌代谢是有益的^[23],但超过一定浓度后,将会影响甲烷产量。众多研究表明,当氨浓度达到 $1.7 \sim 14.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,将对厌氧反应产生明显的抑制作用,并使产气量减少

50%以上^[24-26]。蓝藻含氮量高达 10%左右,虽然在本试验中发酵液的铵氮最高浓度低于 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,但如果继续增加有机负荷量或长时间连续运行,是否产生氨抑制现象,还有待进一步研究。

4 结论

采用改进的 CSTR 反应器,对水华蓝藻进行厌氧发酵,可以克服因蓝藻漂浮特征造成发酵底物不能与污泥颗粒充分接触的缺点,系统运行稳定,耐受一定的负荷冲击。在 OLR 为 $3.53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,最大容积产气率达 $0.89 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,COD 去除率在 70%左右,沼液中甲烷体积分数可达 60%以上,藻毒素可完全去除,达到无害化处理要求。本试验结果可为水华蓝藻厌氧发酵产沼气的工程设计与运行管理提供参考和基础数据。

参考文献:

- [1] 王高鸿,黄家权,李敦海,等. 水华藻类的分子鉴定研究进展 [J]. 水生生物学报, 2004, 28(2): 207 - 212.
- [2] 潘卉, 宋立荣, 刘永定, 等. 水华蓝藻产毒特性的 PCR 检测法 [J]. 水生生物学报, 2001, 25(2): 159 - 166.
- [3] VENKA TARAMAN G S. Algae 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的研究 [J]. 水生生物学报, 1981, 7(3): 417 - 423.
- [5] 沈银武, 黎尚豪. 固氮蓝藻培养和应用的的结果与展望 [J]. 水生生物学报, 1993, 17(4): 357 - 364.
- [6] 韩庆国, 沈银武, 胡章立, 等. 滇池水华蓝藻中 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 - 132.
- [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]. 云南师范大学太阳能研究所, 2004.
- [10] 董诗旭, 董锦艳, 宋洪川, 等. 滇池蓝藻发酵产沼气的研究 [J]. 可再生能源, 2006(2): 16 - 18.
- [11] 杜静, 严少华, 常志州, 等. 太湖蓝藻产沼气潜力及复合折流板反应器 (ABR) 工艺中试 [J]. 江苏农业学报, 2008, 24(6): 948 - 953.
- [12] 杜静. 太湖水华蓝藻厌氧发酵技术研究 [D]. 南京农业大学资源与环境学院, 2008.
- [13] 中国科学院成都生物研究所. 沼气发酵常规分析 [M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1984.
- [14] 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]. 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 102 - 107.
- [15] 邹峰, 赵耀亮. VFA 在废水厌氧处理中的应用 [J]. 河南化工, 2000(2): 40 - 41.
- [16] 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.
- [17] 蔡正森, 王海勇, 孙蔚榕. ELISA 法与 HPLC 法检测太湖水藻毒素的比较研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 8(8): 925 - 927.
- [18] LAWTON L A, CODD G A. Cyanobacteria (Blue-Green Algal) Toxins and Their Significance in UK and European Waters [J]. Water and Environment Journal, 1991, 5(4): 460 - 465.
- [19] 王轻晖, 许忠能, 胡韧, 等. 地表水中微囊藻毒素的危害与控制 (综述) [J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2004, 25(1): 110 - 114.
- [20] 肖兴富, 李文奇, 刘娜, 等. 富营养化水体中蓝藻毒素的危害及其控制 [J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2005, 3(2): 116 - 123.
- [21] 朱光灿, 吕锡武. 去除藻毒素的水处理技术研究进展 [J]. 中国给水排水, 2003, 19(8): 37 - 39.
- [22] KAYHAN IAN M. Ammonia Inhibition in High-Solids Biogasification: An Overview and Practical Solutions [J]. Environmental Technology, 1999, 20(4): 355 - 365.
- [23] LIU T, SUNG S. Ammonia Inhibition on Thermophilic Aceticlastic Methanogens [J]. Water Science and Technology, 2002, 45(10): 113 - 120.
- [24] ANGEL DAKI I, ELLEGAARD L, AHRNGB K. A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1993, 42(2): 159 - 166.
- [25] CHAMY R, FOIRRIER P, SCHIAPPACASSE M C, et al. Effect of Ammonia Content in the Biodegradability of the Salmon Industry Wastes [J]. Bioprocess Engineering, 1998, 19(1): 1 - 5.
- [26] GALLERT C, BAUER S, WINTER J. Effect of Ammonia on the Anaerobic Degradation of Protein by a Mesophilic and Thermophilic Biowaste Population [J]. Applied Microbiology Biotechnology, 1998, 50(4): 495 - 501.

作者简介: 常志州 (1957—), 男, 江苏句容人, 研究员, 硕士, 主要从事农业固体废弃物资源化技术研究。E-mail: czhzhou@hotmail.com