

24489

S216

21

短期借閱

先 詔 外 國

第 九 集

林产工业设计研究院

★
图 书 资 料

科学技术文献出版社重庆分社

x 25 >
x 1-1

国外沼气

第九集

农牧渔业部沼气办公室
中国沼气协会 编辑
中国科学技术情报研究所重庆分所
重庆技术文献出版社重庆分社 出版
重庆市市中区胜利路132号
新华书店重庆发行所 发行
中国科学技术情报研究所重庆分所印刷厂 印刷

开本：787×1092毫米1/16 印张：4.5 字数：11万
1988年12月第1版 1988年12月第1次印刷
科技新书目：183—306 印数：1—1740

ISBN7-5023-0283-2/S·35 定价：1.20元

国外沼气

一九八八年

第九集

目 录

高温UASB反应器处理酸性废水过程中生物质的颗粒化·····	W. M. Wiegant (1)
厌氧消化动力学模型·····	R. Moletta等 (9)
利用乙酸、丙酸和丁酸混合底物的产甲烷发酵·····	Chiu-Yue Lin等 (15)
在混合式厌氧消化器中控制pH及温度对 产酸阶段代谢产物的影响·····	W. A. Joubert等 (24)
猪舍废水甲烷发酵消化液的净化处理·····	龟岡俊则等 (29)
马铃薯淀粉生产厂废水的厌氧净化·····	H. J. Ninninga等 (37)
果胶在牛粪厌氧消化中的作用·····	D. B. Madamwar等 (43)
厌氧固定膜反应器处理糖类废水·····	K. J. Kennedy等 (46)
嗜碱甲烷杆菌(新种)——一种新的 中度嗜碱高温自养产甲烷菌·····	Karl-Heinz Blotvogel等 (55)
史氏甲烷短杆菌的表面抗原嵌合体——用单克隆 抗体对抗原决定簇和分离物的鉴定·····	E. Conway de Macario等 (61)
用改良的厌氧瓶琼脂平板法分离限定气相中的 产甲烷菌或其它厌氧菌·····	Monique Hermann等 (67)
甲烷生产菌的培养法·····	贯名康之 (69)

高温UASB反应器处理酸性废水 过程中生物质的颗粒化

W. M. Wiegant等

作者用乙酸和乙、丁酸混合物模拟酸性废水作为实验基质,研究了高温(55℃)UASB反应器中颗粒污泥的形成。当出水中乙酸的浓度低于200和700mgCOD/L时,增加负荷率,即培育出了含有甲烷丝菌(*Methanothrix*)或甲烷八叠球菌(*Methanosarcina*)的颗粒。这二种菌是裂解乙酸的主要甲烷菌。当水力滞留时间达到21分钟时,由甲烷丝菌组成的颗粒的最高甲烷产率达到162kg CH₄-COD/m³天,或2.53 mole CH₄/L天。甲烷丝菌颗粒的形成,既不依赖于接种材料的类型,也不依赖于惰性支持粒子的添加。用驯化过的接种物,即使是低浓度接种,颗粒也可快速地生长。用中温种泥接种,颗粒生长的时间就较长。高温甲烷丝菌的颗粒与“丝状”类型的中温颗粒十分相似。本文还讨论了某些决定高温颗粒化过程的因素。

前 言

用高温范围内(45-65℃)的运行,代替厌氧废水处理高效系统的中温运行,是颇有吸引力的。例如,以糖为基质的高温甲烷消化已获得了成功。该系统的工作温度为55℃,其启动和运行亦较为简便。

在多数情况下,UASB反应器没有填充物,这就使得该类反应器综合了生物质停留时间长和空隙体积大的优点。这也致使在过去几年内安装了50多个UASB反应器。然而,成功运行的先决条件,是培养和维持具有良好沉降特性的污泥。

当污泥生长形成颗粒时,实验室规模反应器(UASB)和大规模装置均能获得最佳效果。非酸性的和主要由挥发性脂肪酸构成的酸性基质的中温厌氧降解,均可发生颗粒化作用。虽然发生颗粒化作用的原因还不完全清楚,但是酸性基质和非酸性基质都不是颗粒化作用的决定因素和必要条件。不同的研究者认为的许多主要因素有:产甲烷细菌

生长的适当条件;二价阳离子的浓度;水力滞留时间或液体流速;进水浓度;污泥颗粒的沉降性;稀放的沼气表面负荷率。认为,冲出较小的凝块对于选择沉降性能好的细菌凝聚团是有利的。接种物的产甲烷活力和特性,以及其中适量的惰性颗粒,在颗粒化过程中都起着重要的作用。

在高温条件下,用糖作基质容易实现颗粒化。当使用酸性基质时,颗粒污泥能达到很高的负荷率(高达105kg COD/m³·天),并具有高的处理效果。在30℃和55℃的实验中,现已确认,颗粒化作用发生时其表面沼气的负荷率是明显相似的。然而,废水的COD通常并不单独由糖组成。因此,用挥发性脂肪酸作基质,在高温条件下是否也会出现颗粒化,这个问题对于高温UASB工艺的应用是非常重要的。在中温范围内,用挥发性脂肪酸作基质,颗粒化是非常可能的。这些颗粒中主要的细菌,是一种丝状的可使乙酸转化成甲烷的索氏甲烷丝菌(*Methanothrix soehngenii*)。由甲烷八叠球菌(*Methanosarcina* sp)组成的高温和中温颗粒都能

够在混合培养中形成,而在UASB反应器中却很少发现。

在当前的研究中,人们在对下述的一个问题寻找答案,即在高温的条件下,用乙酸作为产甲烷的基质,UASB反应器中是否也会发生颗粒化。因为人们相信甲烷丝菌类型的颗粒比甲烷八叠球菌类型的颗粒更有效,所以现在的研究目的在于获得甲烷丝菌类型的颗粒。最近已报道了嗜热甲烷丝菌,虽然该菌的丝状体较短,但看上去还是和中温甲烷丝菌非常类似。为了进行比较,曾企图在搅拌培养中获得被描述过的甲烷八叠球菌类型的颗粒。利用控制出水的乙酸浓度,来选择两种裂解乙酸的产甲烷细菌。由于甲烷八叠球菌的低基质亲和力,高的比产甲烷速率,因而可以用维持高的出水乙酸浓度的方法选择甲烷八叠球菌。另一方面,由于甲烷丝菌的基质亲和力较高,维持低的出水乙酸浓度,甲烷丝菌就可成为主要的裂解乙酸的产甲烷菌。所以,用不同的条件启动UASB反应器,就可以促进所选择的裂解乙酸产甲烷菌的生长。

本实验还研究了控制颗粒化过程的某些因素:如不同接种材料的应用;种泥中惰性粒子的添加;以及丁酸在进料中的应用。另外,本实验还介绍了当出水乙酸浓度已达临界值后,负荷增加的百分率。

材料和方法

温度 所有实验都在55℃的条件下进行。

培养基 在多数实验中,乙酸是主要的碳源和能源(3.05kgCOD/m³, NaOH中和90%)。除以前介绍过的基础培养物外,再补加0.15kg/m³的酵母膏。硫酸盐作为硫源(Na₂SO₄·10H₂O, 0.08kg/m³)。当乙酸浓度增加时,培养基中其他成份也成比例地增加。在两个实验中,用乙酸(COD1.07kg/m³)和丁酸(COD3.33kg/m³)进料,补加

方式如上所述。

用氮气冲洗5分钟,以除去培养基中多数的氧,并用充满氮气的贮气袋连接装培养基的容器,以保持培养基上部顶空无氧。当培养基的用量超过10L/天,进水中的氧不再被去除。每天将培养基制备后,在30℃下贮存。只有当水力滞留时间低于1.4小时,才将进水加热至50℃。进水pH为5.7。

接种材料

所用接种物如下:

(1) 荷兰Ede城市污水处理厂的消化污泥。此污泥在32℃下滞留30多天。

(2) 荷兰Duiven一个实验农场奶牛的新鲜粪便。使用前在4℃下保存。

(3) 接种物取自5.5L的反应器。该反应器以新鲜牛粪(VS0.2%左右)作为接种材料,用12—15kg/m³的乙酸进料,滞留时间2.2天多,在55℃条件下连续运行。6个星期后,反应器中形成直径约为1mm的颗粒。

(4) 接种物取自5.5L全混合式的反应器。该反应器运行温度为55℃,滞留时间为3.8—4.1天以上,用上述的乙酸和丁酸培养基进料。新鲜牛粪(0.08%VS)接种,运行7个星期后取接种样。此反应器中,主要是类似索氏甲烷丝菌的丝状细菌,并认为,这是一种主要裂解乙酸的嗜热甲烷丝菌。

装置 所用的5个UASB反应器的体积均为5.75L,内径9cm,并装有一个用于间歇搅拌的搅拌叶片(每三分钟搅拌1秒钟)。

2个UASB反应器的体积为0.68L,内径5cm,无搅拌装置。这7个反应器均由耐热的有机玻璃制成。另一个反应器用玻璃制成,体积16.7L,内径为28cm,无搅拌装置。5.75L的反应器中产生的沼气,通过一个碱石灰柱后,用湿式流量计计量。这样测出的气体被计为(湿)甲烷。其它反应器产生的沼气用液体(0.1MH₂SO₄)置换法或湿式流量计测定,沼气中的甲烷浓度用气相色谱测定。

操作规程 根据高温范围内甲烷八叠球

菌和甲烷丝菌的比产甲烷速率及基质饱和系数, 甲烷八叠球菌的 K_s 值, 我们可以估计出甲烷丝菌在乙酸浓度低于 $120-100\text{mg/L}$ 时有较高的生长速率。在所有的反应器中(两个除外), 只要在出水乙酸浓度低于 0.2kg COD/m^3 时, 增加负荷率, 并有利于对甲烷丝菌的选择。为了进行实验, 16.7L 反应器中的出水乙酸浓度确定为 0.35kg COD/m^3 。在另一个反应器中, 这一浓度确定为 0.7kg COD/m^3 , 以选择甲烷八叠球菌。只要出水乙酸浓度降到上述值以下, 四个反应器的负荷率即增加30%, 而另四个反应器的负荷率则增加100%。

接种物、添加物、进水浓度和出水临界浓度, 负荷增加均见表1。

显微镜观察分类 单一基质的使用, 即使生长在团块中的少数细菌种得以保留。既然如此, 则只需寻找产甲烷细菌中的甲烷丝菌属和甲烷八叠球菌属。大的球形菌团经鉴定为甲烷八叠球菌。用放大1000倍的垂直荧光显微镜观察这些菌团时, 可看到这些菌团是大的蓝绿球状物。常聚集成团的细长丝状细菌经鉴定为甲烷丝菌。这些丝状菌无荧光。因为这两种细菌实际上是添加乙酸的反应器运行两个月后唯一能观察到的细菌。所以, 互营乙酸氧化显然不是主要的。上述方法尚未证实, 但培养基的单一性以及这两个属的细菌的已知荧光性, 似乎又证实了这一分类法的正确。尽管如此, 在嗜热甲烷丝菌中毕竟观察到过气泡, 这点必须予以注意。

分析 把污泥样品倒入培养皿中测定颗粒大小的分布, 然后用立体显微镜(放大倍数 $10-40$)的测微目镜测量单个颗粒的大小。所有其他的分析采用过去报道的方法。

结 果

使用两个由消化污泥接种的反应器来研究加有惰性颗粒的进水运行。1号反应器(反应器编号参见表1)作为对照。实验开始时,

在2号反应器的接种材料中加入 0.4kg/m^3 的细小砂砾($50-100\mu\text{m}$), 运行52天后再加入 16.2kg/m^3 的砂砾。水力滞留时间为 $3.0-3.4$ 天时运行约67天后, 出水乙酸浓度低于 0.2kg COD/m^3 。然后, 以较高速度进水, 提高负荷30%。这一循环要等出水乙酸浓度低于 0.2kg COD/m^3 时, 随即增加负荷, 再多次重复, 直到滞留时间降至21分钟(1号反应器)。3号反应器用低浓度的新鲜牛粪接种, 在实验开始和运行44天后分别加入 0.4 和 16.9kg/m^3 的砂砾。3个反应器的产甲烷过程见图1。3号反应器最后三次负荷的增加, 不是采用增加进水量的方法, 而是采用增加进水浓度的方法。实验结束时, 进水浓度为 9.2kg COD/m^3 , 出水乙酸浓度低于 0.35kg COD/m^3 , 负荷为 55kg COD/m^3 天。

另外两个反应器的接种物取自全混合反应器。4号反应器的接种物取自添加稀牛粪(约1%VS)的高温消化器。5号反应器的接种物取自添加乙酸和丁酸(浓度分别为 1.06 和 3.33kg COD/m^3)混合反应器。5号反应器的进料在实验中亦添加乙酸和丁酸。 0.7-L 反应器均用以前所述的各种方式运行, 一旦出水乙酸浓度降低至 0.2kg COD/m^3 , 负荷就增加100%而不是30%。由于负荷率的增量较大, 所以导致甲烷产率大大增加(图2)。在4号5号两个反应器中观察到了罕见的高产气率, 即4号反应器用乙酸进料时, 产气率为 $113\text{kg CH}_4\text{-COD/m}^3$, 5号反应器用乙酸和丁酸进料时, 产气率甚至达到了 $162\text{kg CH}_4\text{-COD/m}^3$ 。

在一个以新鲜牛粪作接种物的 5.75L 的反应器中(6号), 重复了上述实验中的运行方式, 结果观察到了完全类似的甲烷产率的增长速率(图2, 表2)。以前的实验都是在有机玻璃反应器中进行的。在这些反应器中观察到了部分生物质附着在反应器的壁上。为了减少附壁, 实验5用一个玻璃制成的 16.7L 反应器(7号)进行了重复实验。该反应器有比较大的体积与壁的表面比。在7号

反应器启动后的三个星期内,不能使出水乙酸浓度达到低于 $0.2\text{kgCOD}/\text{m}^3$,只要当出水乙酸浓度降低至 $0.35\text{kgCOD}/\text{m}^3$ 以下,就会增加其负荷。7号反应器的甲烷产率过程见图2。

8号反应器的接种物取自添加高浓度乙酸的混合式消化器。此消化器中可观察到小的八叠球菌聚合体,其直径约为 0.1mm 。8号反应器在高浓度乙酸条件下运行,当出水中的乙酸浓度低于 $0.7\text{kgCOD}/\text{m}^3$ 时,就增加负荷30%。该反应器接种后,在水力滞留时间为1.8天时,其甲烷产率陡然下降,这就表明污泥严重流失。增加负荷后,亦观察到这一现象:在最初2天或3天内甲烷产率增加,随后的3到5天内甲烷产量即减少到最低点,然后甲烷产率又缓慢增加。在实际运行中,最大的甲烷产率为 $17\text{kgCH}_4\text{-COD}/\text{m}^3\text{天}$,将进水浓度从 5kg 增加至88天和89天的 $14\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{天}$,仅使甲烷产率增加了

34%。该实验的甲烷产率变化见图3,甲烷产率的增长率见表2。

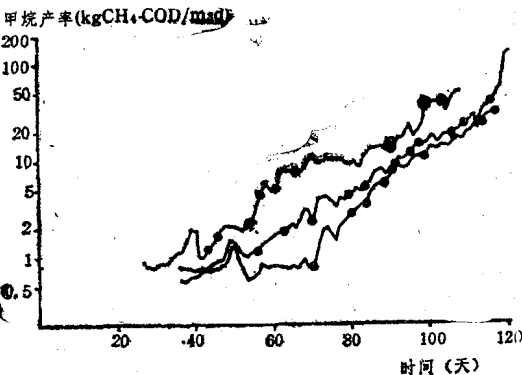


图1 当乙酸浓度低于 $0.2\text{kgCOD}/\text{m}^3$ 时,增加负荷率30% (●) 实验中产甲烷速率曲线。接种材料都是消化污泥,没有加砂砾(1),加砂砾(2),加鲜牛粪和砂砾(3)。图中(1)表示加砂砾。反应器3最后的负荷率增加是乙酸浓度增加 4.2 、 6.8 和 $9.2\text{kg COD}/\text{m}^3$,如以(○)表示。反应器编号参见表1。

表1 实验的有关数据

反应器号	反应器体积(L)	接种材料	接种浓度(kgvs/M³)	变更	进水C₂浓度(kgCOD/M³)	出水C₂浓度(kgCOD/M³)	增加百分数(%)
1	5.75	DSS	7.8		3.05	0.200	30
2	5.75	DSS	5.6	加砂砾	3.05	0.200	30
3	5.75	FCM	1.5	加砂砾	3.05	0.200	30
4	0.68	DCM	10		3.05	0.200	100
5	0.70	CSTR	0.025	丁酸培养基	...	0.200	100
6	5.75	FCM	22		3.05	0.200	100
7	16.7	CSTR	0.041	丁酸培养基	...	0.350	100
8	5.75	CSTR	ND ^d		5.09	0.700	30

a 接种材料: DSS降解污泥; FCM新鲜牛粪; DCM降解牛粪(55℃); CSTR添加乙酸和丁酸 (1.06 和 $3.33\text{kg COD}/\text{M}^3$), 滞留时间为 $3.8-4.1$ 天(反应器5和7)的混合反应器内容物, 或添加乙酸($12-15\text{kgCOD}/\text{M}^3$)滞留时间为 2.2 天(反应器8, 1:1接种)的反应器内容物

b 负荷率增加时的出水浓度

c 负荷率百分增量

d 未测定

e 乙酸 1.06 , 丁酸 $3.33\text{kg COD}/\text{m}^3$

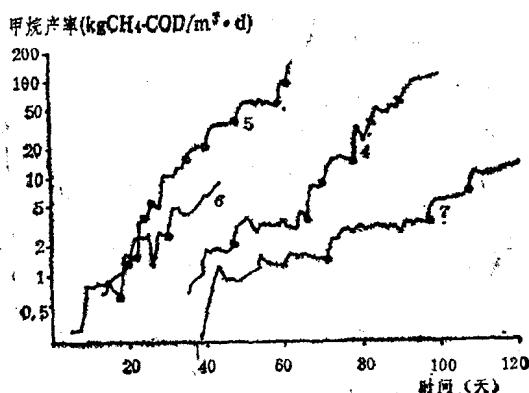


图2. 当乙酸浓度低于0.2(4, 5, 6)和0.35(7)kg COD/m³时, 成倍增加负荷率(●)实验中产甲烷速率曲线。接种材料是: 消化的牛粪(4); 鲜牛粪(6); 添加乙酸和丁酸的全混合反应器内含物(5, 7), 乙酸和丁酸作为(5, 7)的添加物。反应器7的曲线沿x轴移动35天。编号参见表1。

表2 各反应器甲烷产生速率的增长率(反应器编号参照表1)

反应器号	增长率 (day ⁻¹)	r ²	时间 间隔 (天)	平均乙 酸浓度 (kgCOD/M ³)
1	0.053	0.97	42—104	0.32±0.18
2	0.067	0.95	75—110	0.38±0.15
3	0.044	0.73	50—90	0.27±0.09
4	0.080	0.92	36—96	0.51±0.36
5	0.109	0.95	5—62	—
6	0.070	0.82	19—43	0.66±0.62
7	0.035	0.87	12—85	0.47±0.10
8	0.057	0.96	10—50	1.12±0.37

表3 实验终止时测定的污泥活性(反应器编号参照表1)

反应器号	产甲烷速率 ^b (kgCH ₄ -COD /m ³ , 天)	污泥浓度 (kgVSS/m ³)	污泥活性 (kgCH ₄ -COD /kg VSS, 天)	乙酸浓度 ^a (kgCOD/m ³)	水力滞留 时间 (h)
2	31	5.6	5.4	0.12	2.2
3	51	7.0	7.3	0.30	4.2
4	113	24.8	4.6	0.50	0.6
5	162	26.1	6.2	0.33	0.5
7	14	3.2	4.2	0.57	7.0
8	20	2.8	7.0	1.30	5.6

a 实验的某一时刻测定

b 64kgCH₄-COD/M³相当于1 mol CH₄/L, 天

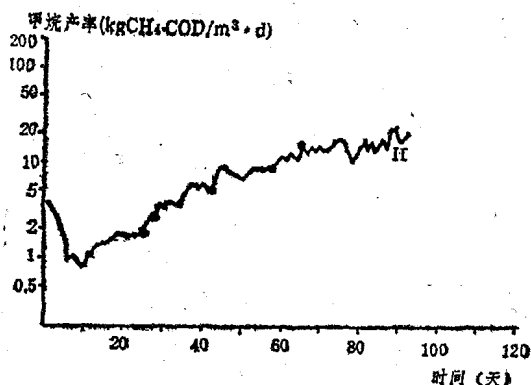


图3 实验中的产甲烷速率曲线, 当乙酸浓度低于0.7kgCOD/m³时, 负荷率增加30% (●). (1)表示进水乙酸浓度为14.2kgCOD/m³的天数。

污泥特性

定期检查所有反应器的污泥样品: 有关的甲烷菌数量和细菌聚合体生长的情况。用降解污泥和鲜牛粪(或消化牛粪)接种的1—4号反应器的污泥, 均显示出相同的特征。运行大约40天后, 观察到最初出现的甲烷丝菌。随后甲烷丝菌越来越多, 直到运行约60—80天后, 实际上只能观察到甲烷丝菌所形成的小的聚合体。在以乙酸和丁酸进料的5号、7号反应器中, 同时能观察到甲烷丝菌和小的杆状荧光细菌。

用消化污泥接种的1号、2号反应器,

讨 论

运行84天后,可首次看到直径大于0.2mm左右的颗粒,而用新鲜牛粪接种的3号反应器,运行69天后就看到了同样的结果。此同,表面沼气负荷率从1.6上升到3.9m³/天。运行109天后,从反应器底部取样,可清楚地看到直径达3mm的污泥颗粒。在含有砂砾的反应器,小颗粒中含有砂砾。在实验末期,用鲜牛粪接种的3号反应器中,存在着两种类型明显不同的甲烷丝菌颗粒。第一种颗粒颜色微白,由包裹得相当松散的长丝状菌构成。这种颗粒与称之为丝状体的颗粒非常类似。第二种颗粒为暗绿色(可能是金属硫化物沉淀的缘故),同样含有长丝状菌,但颗粒包裹得非常紧密。肉眼观察这种颗粒更象称为杆状型的颗粒。除了这两种明显不同的类型外,还有大量细菌生长密度和颜色都居中间类型的颗粒。

在另一些反应器中,只观察到了第二种类型的甲烷丝菌颗粒。以上描述的第二种颗粒的扫描电镜照片见图4(照片略)。照片显示了大颗粒释放沼气的典型的孔洞(图4a),孔洞细部见图4b,非常致密的颗粒结构见图4c,更清晰的菌体见图4d。图4d更确切地显示了钝端丝状体这一甲烷丝菌的特征。

在玻璃制成的7号反应器中,未观察到附着生长的现象。在实验的末期,反应器下部形成了一个由小的颗粒聚合体(大小为0.1—1.0mm)组成的浅而密集的污泥床。此时的沼气负荷率为1.20m³/天。

实验末期从2、3、8号反应器的污泥层取样,这些样品的粒径分布见图5(a)。图5(b)表示累计频率和粒径之间的对数呈正相关性。

当反应器活性变化很大时,测定污泥活性(甲烷产率除以VSS的量)的结果见表3。7号反应器中较低的污泥活性、低的生物质浓度以及出水乙酸浓度高的综合现象表明,该反应器已发生了严重的短流,致使该反应器性能差。

上述结果,首先清楚地表明,UASB反应器高温厌氧降解乙酸能够获得极好的结果。尽管实验不是专门为了达到较高的指标,但当水力滞留时间降低到21分钟时,甲烷产率仍高达162kgCH₄-COD/m³天(2.53 mole CH₄/L·天),处理效率亦好。当反应器中生物质浓度不太高时,也可望得到更高的最大比产甲烷速率。

由甲烷八叠球菌组成的污泥,运行效果明显比由甲烷丝菌组成的污泥差。尽管甲烷八叠球菌极易形成颗粒,但是,这些颗粒容易被冲出反应器。因此可以认为,要达到最佳效果,应采用选择甲烷丝菌的方法,而不采用选择甲烷八叠球菌的方法。高温甲烷丝菌颗粒的活力为4.2—7.3kgCH₄-COD/kg VSS·天,明显高于已报道的中温甲烷丝菌颗粒在30℃时的活力(2.2—2.4kgCH₄-COD/kg VSS·天)。

有关中温颗粒化的几篇报道,非常强调接种物的浓度和产甲烷菌的活力以及接种物中惰性颗粒的性质和数量。在本实验中,观察了用降解污泥、降解牛粪和新鲜牛粪作接种物(接种浓度1.5—10kgVS/m³,加或不加惰性粒子)的颗粒化过程。经驯化的接种物甚至以0.025kgVS/m³的低浓度进行接种,仍可颗粒化。可以认为,接种物和惰性支持材料的添加对高温颗粒化,均不具有特别的意义,只不过可能对颗粒化过程的时间及其速度有影响。所以,甲烷丝菌的选择显然是一个重要的因素。图1、2的结果表明甲烷产率快速增加,但各实验中速率开始增加的时间各异。只有当接种物已经有高浓度的甲烷丝菌(5号反应器),才能在8天内启动。用另外的接种物显然所需时间更长。只有用甲烷丝菌富集物接种的5号反应器,22天甲烷产率就达到了2kgCH₄-COD/m³·天出水

浓度低于 $0.2\text{kgCOD}/\text{m}^3$ 。而1至4号反应器用了47—74天。用高浓度鲜牛粪启动的6号反应器,在这方面不能与1—5号反应器相比较,因为在反应器终止运行时,不清楚是何种裂解乙酸的甲烷菌占优势。

显然,要是惰性粒子的添加没有效果,其原因可能是接种物中甲烷丝菌数目很少。在中温实验中对消化污泥添加氢化无烟煤颗粒(粒径为 $0.25\text{—}0.42\text{mm}$),形成颗粒的时间显著缩短。这一效应可能是由于丝状细菌更好地附着在惰性粒子上,以至滞留期长,从而使甲烷产率有较大的增长速度,亦可能是惰性粒子对分散的丝状细菌的“收集”作用,促使细菌形成聚集体,但滞留时间并未增加。图1和表2尚不能证实上述现象的原因。在前半部分的实验中,加入砂砾似乎有负效应,但是,我们可以从表2看出滞留稍好一些。2号反应器的甲烷产率的增长率比1号反应器高,但是必须注意,2号反应器的平均乙酸浓度也比1号反应器高,而甲烷产率的增加并未显示出引人注目的差异。因此在高温UASB工艺中大量添加砂砾未必有正效应。

实际上嗜热甲烷菌的颗粒化过程与中温条件下甲烷菌的颗粒化过程相同,在两种温度范围内获得的颗粒是相似的。当维持高的出水乙酸浓度时,就形成含有甲烷八叠球菌的颗粒,而当出水乙酸浓度低时,就可发现甲烷丝菌的颗粒。不同类型的甲烷丝菌颗粒均可形成,但是与中温范围内形成的甲烷丝菌颗粒恰恰相反,高温甲烷丝菌颗粒的两种类型都含有长的丝状体。这两种颗粒肉眼看非常类似于Hulshoff Pol等人描述过的“杆状型”和“丝状体”颗粒。

在高温条件上,由于存在着许多中间类型的颗粒,所以具有非常致密结构的第二类甲烷丝菌颗粒显然是从第一类型发展而来。由于在开始时只能观察到絮状聚集体,所以,从致密结构的颗粒长成低密度结构的颗粒是极不可能的。中间类型的存在,说明“致密

结构”颗粒的形成,也许和颗粒的泥龄有关。虽然还不清楚中温甲烷丝菌的颗粒形成是否与菌龄有关,但由解体的同一类型的颗粒可长成“杆状”甲烷菌颗粒这一事实,又似乎暗示了中温甲烷丝菌颗粒的形成与菌龄无关。然而,致密的杆状型颗粒,是从具有非常致密结构的小聚合体发展而来的。因此,在两种温度范围内,致密结构的颗粒可以从不太致密结构的颗粒长成,或由较小的具有非常致密结构的聚合体长成。在 30°C 的实验条件下,从第一类型颗粒长成第二类型颗粒,需要很长时间。

高温颗粒化时,表面沼气负荷率的变化范围为 $1.6\text{—}3.9\text{m}/\text{天}$ 。而中温颗粒化表面沼气负荷率为 $2.0\text{—}8.0\text{m}/\text{天}$,二者相比较是可以理解的。糖培养的颗粒的表面沼气负荷率的值似乎有点高。在实验结果中未提到的一个实验中,我们试图证明一个正效应,即向反应器内吹氮气,对反应器内进行适度的气体搅拌。但是,这个实验失败了,也许是通气造成了反应器短流。该实验的污泥活性很低($2.4\text{kgCH}_4\text{—COD}/\text{kgVSS}$),在水力滞留时间低时,运行60天也未使出水达到低的乙酸浓度。

在大多数使用的反应器中,生物质的有效部分附着在壁上,这显然是由于反应器的直径小和使用了有机玻璃材料。在这些反应器中,附着生长也许在颗粒化过程中有着重要的作用:从反应器壁上脱落下来的细菌聚集体,加快了颗粒化的速度。然而,在玻璃制成的反应器中也可看到颗粒形成,在该反应器中没有观察到附着生长的现象。

图5(b)的结果说明,三种污泥的粒径分布大致一样,粒径的对数呈现出正态分布。图5(b)中的点呈很好的线性关系。这一事实证明了上述分布(曲线的后半部分呈非线性,显然是由于大颗粒是由附着到壁上的生物质组成)。这些线几乎是平行的,表明相对标准偏差几乎相等,但有不同的中位数。中等颗粒粒径的等级与液体流速和甲烷

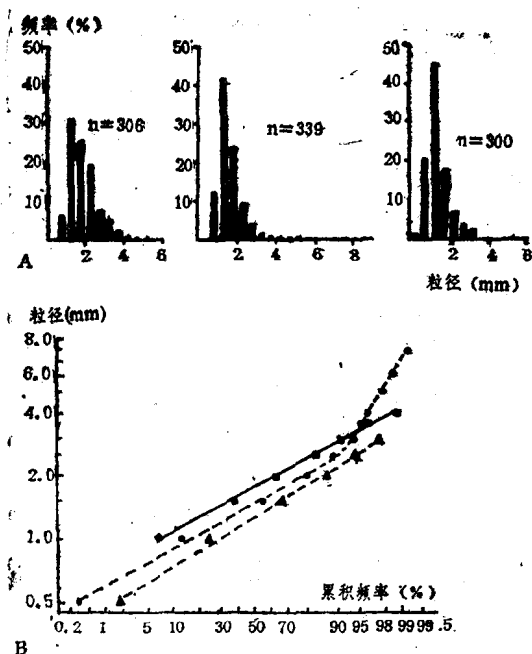


图5 (a) 实验结束时, 从污泥床中所取污泥样品的粒径分布。这些参数值根据取样的时间可分别给出液体上升流速 (m/天) 和甲烷产生速率 ($\text{kgCH}_4 \cdot \text{COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$)。从左至右: 反应器2, 加砂砾(0.97, 30.5)的降解污泥接种; 反应器3, 用加砂砾(0.51, 29.3)的鲜牛粪接种; 反应器8, 含有产甲烷八叠球菌的颗粒(0.38, 19.6)。反应器参照表1。(b) 用粒径对数对累积频率作图, 与(a)对反应器2 (●), 3 (○) 和8 (▲) 给出的分布一致。反应器编号参见表1。

(上接14页)

生产进行恰当的模拟。

合成基质的厌氧消化: 与前面的实验一样, 模型对蔗糖-乙酸混合液批量培养的模拟性良好 (图8和9略), 尽管4克/升的蔗糖和1克/升的乙酸在消化过程中观察到大的pH变化。

结 论

本模型考虑的是两步过程, 即易发酵的糖转化为乙酸的产酸阶段和乙酸脱羧产生甲烷与二氧化碳的产甲烷阶段。这类代谢产物

产率一致。这些现象和图1至3的结果都说明, 颗粒化是一个连续的过程, 即每次负荷增加都增大了液体的流速和表面沼气负荷率, 从而也就增进了搅拌。因为增进了搅拌小的颗粒被冲出反应器, 剩下的颗粒又可生长出新的生物质。很显著, 这个过程并不一定要使大量污泥冲出, 就象通常由降解污泥启动的中温颗粒化的情况一样。图2的结果表明, 用浓度很低的已驯化的生物质启动, 其过程亦相同。以上描述的颗粒化“机制”, 不能解释颗粒的形成优于絮体的形成, 也不能解释颗粒的球形状。但是, 首次观察到颗粒化时, 高温和中温降解糖和挥发性脂肪酸时的表面沼气负荷率都类似。这有力地说明, 沼气的释放是颗粒生长选择和颗粒球形化的主要原因。

(参考文献16篇略)。

张辉译自《Biotechnology and Bioengineering》, 1986, Vol. 28, 718—727

赵一章校

(酸和甲烷) 不能看作是相应的细胞体产物成正比的, 不同的动力过程用不同的方程表示。

未电离酸浓度抑制微生物生长 (产酸和产甲烷菌) 和产甲烷速率。

本模型经合成基质 (蔗糖和乙酸) 和豌豆漂白废水批量厌氧消化的模拟检验。在理化条件差异甚大时, 模拟甲烷生产的结果良好。我们将来的是用连续发酵的pH值模拟检验模型。

胡荣鸟译自《Wat. Res.》1986, Vol. 20, №4, 427—434

厌氧消化动力学模型

R. Moletta等

本文介绍的厌氧消化模型为两步工艺。首先产酸菌把葡萄糖转化为乙酸盐, 然后甲烷菌把乙酸盐转化为甲烷和二氧化碳。用不同的关系式描述了微生物和代谢物的产生速率。因此, 在微生物的生长和代谢物有关的能量产生之间没有直接的关系。未电离酸浓度对菌群的生长率和乙酸产甲烷的速率这二者的抑制影响分开进行了考虑。用两种有机负荷的批量培养中检验了模型, 一种是豌豆漂白废水, 另一种是含有蔗糖和有机酸的合成基质。模型能在各种不同运行条件下良好地模拟甲烷生产。

符号:

$\frac{dA}{dt}$ = 总乙酸浓度变化率 ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$)。

$\frac{dCH_4}{dt}$ = 产甲烷速率 ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$)。

$\frac{dS}{dt}$ = 产酸阶段基质 (葡萄糖) 浓度变化率 ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$)。

$\frac{dX}{dt}$ = 微生物浓度变化率 ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$)。

A = 总乙酸浓度 (kg/m^3)。

AH = 未电离乙酸浓度 (kg/m^3)。

D = 稀释率 ($1/\text{天}$)。

H^+ = 氢离子浓度 ($\text{摩尔}/10^{-3}\text{m}^3$)。

K = 常数。

S = 葡萄糖当量浓度 (kg/m^3)。

SUB = 产酸或产甲烷基质浓度 (kg/m^3)。

V = 比产气率 ($\text{kgCH}_4/\text{m}^3\text{池} \cdot \text{kg}$ 甲烷菌)。

X = 微生物浓度 (kg/m^3)。

Y = 产率 (kg/kg)。

μ = 比生长率 ($1/\text{天}$)。

a = 与乙酸有关的。

d = 与微生物死亡有关的。

e = 与酸离解有关的。

m = 与甲烷有关的。

max = 最大值。

n = 与维持生命能量有关的。

* 单位似有误, 疑为 (kgCH_4/kg 甲烷菌·天)

一译者注。

p = 微生物产生的。

S = 与葡萄糖有关的。

x = 与微生物有关的。

0 = 与进料有关的。

1 = 与产酸阶段有关的。

2 = 与产甲烷阶段有关的。

前言

有机物的厌氧消化包括由特定的菌群完成的三个生物学步骤。生活污水厌氧消化中所得的碳素和能量流已由McCarty (1981) 描述过, 并在图1中所示。

由于生物过程的复杂性, 建立数学模型来反映生物变化的真实性是有困难的。所以文献中所描述的模型都是进行了简化的。最初建立的模型之一, 仅用了乙酸降解速率来描述有机物消化的总速率。Hill 和 Barth (1977) 在他们的模型中包括了水解和产酸阶段, 致使产生的超有机负荷以及挥发性脂肪酸 (VFA) 积累对甲烷化速率的影响。这些作者在牛粪消化中应用了这一模型。在该模型中, 未电离的VFA抑制两种菌群的生长, 而未电离氨仅抑制产甲烷菌。

Sinechal等 (1979) 提出, 当剩余乙酸浓度高于 $0.1\text{g}/\text{l}$ 时, 产酸菌的代谢会发生变

化,当超过上述浓度时,则认为产酸菌产生了VFA的混合物和在模型中引进了一个抑制系数(特别是丙酸)。

Mosey (1982) 认为NADH/NAD⁺比值

调节不同种类VFA的合成。他的模型考虑了各种具体的VFA在代谢中的形成和降解的途径。

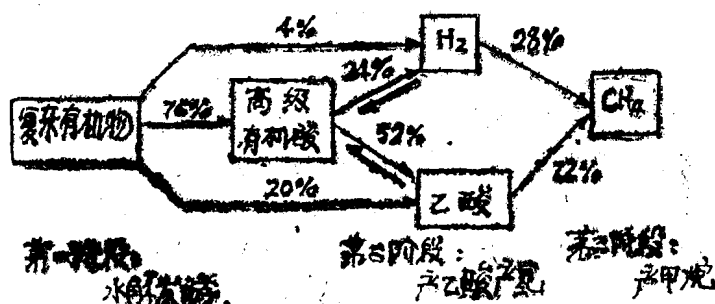


图1. 甲烷发酵的三个阶段和复杂有机物代谢为甲烷所经各阶段中以COD表示的能量百分比。

模型的描述

本模型是模拟全搅拌式反应器中易发酵基质的中温厌氧消化过程。

所考虑的两步为：基质（葡萄糖）转化为乙酸和乙酸产生甲烷与二氧化碳。

该模型将生长和代谢物产率的表达式分开处理以便于描述休眠期细胞中代谢物的产生。后一参数可能与为了维持产生的能量而消耗的基质有关。引入污泥的间隙pH作为可计算未电离VFA浓度的参数。还考虑了酸对产酸菌和产甲烷菌的生长以及甲烷产率的影响。

显然这种简化方案并未包括各单个VFA的产乙酸反应以及由此产生的氢和乙酸对丙酸降解速率的抑制作用。

模型的数学表达

微生物生长

质量平衡：产酸菌和产甲烷菌生物质的变化由下面的关系表示：

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = D(X_0 - X) - K_d X + \mu X \quad (1)$$

速率表达式：产酸菌和产甲烷菌的比生长率用Andrews(1969)、Hill和Barth(1977)的方程计算，其中有VFA的抑制作用：

$$\mu = \mu_{max} \frac{1}{1 + \frac{K}{(SUB)} + \frac{(AH)}{K_i}} \quad (2)$$

在产酸和产甲烷阶段，基质(SUB)分别以葡萄糖和乙酸作为当量物。

基质消耗

质量平衡 酸化和甲烷化分别用下面的关系表示：

$$\left(\frac{dS}{dt}\right) = D(S_0 - S) - \left(\frac{dS}{dt}\right)_{x1} - \left(\frac{dS}{dt}\right)_a \quad (3)$$

产甲烷：

$$\left(\frac{dA}{dt}\right) = D(A_0 - A) + \left(\frac{dA}{dt}\right)_p - \left(\frac{dA}{dt}\right)_{x2} - \left(\frac{dA}{dt}\right)_m \quad (4)$$

速率表达式

产酸 基质 (葡萄糖) 转化为产酸菌和
乙酸的表达式如下:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{x_1} = \frac{\mu_1 X_1}{Y_{x_1 S}}$$

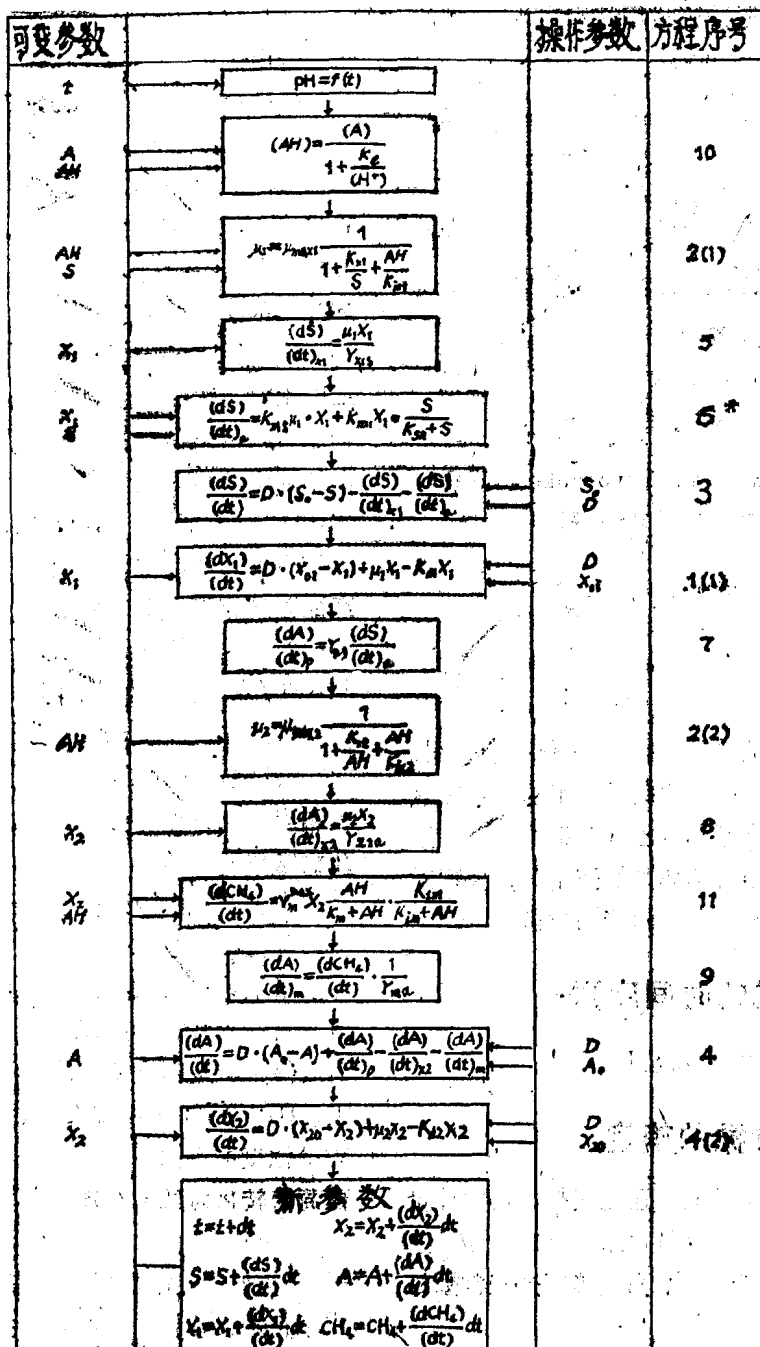
(5)

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_0 = K_{Sx_1} \mu_1 \cdot X_1 + K_{Sx_2} \cdot X_2$$

$$\frac{S}{K_{sn} + S} \cdot$$

(6)

后一方程反映了基质分解代谢过程中的



*原文方程第1项中无 μ_1 ,似有误,译文作了改正——译者注。

图3 时间增值一次的计算程序

*原文方程第一项中无 μ_1 ,似有误,译文作了改正——译者注。

能量守恒。它包括生长和维持耗能两项。所以乙酸产生速率是：

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_s = Y_{s1} \left(\frac{dS}{dt}\right)_s \quad (7)$$

产甲烷 耗用乙酸生成甲烷菌的速率 $(dA/dt)_{x2}$ 和脱羧形成甲烷和二氧化碳的速率 $(dA/dt)_m$ 分别为：

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{x2} = \frac{\mu_2 X}{Y_{x2a}} \quad (8)$$

和

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_m = \left(\frac{dCH_4}{dt}\right) \frac{1}{Y_{ma}} \quad (9)$$

未电离酸浓度由乙酸离解总浓度计算：

$$(AH) = \frac{(A)}{1 + \frac{K_a}{(H^+)}} \quad (10)$$

甲烷产生

产甲烷速率方程由Yarovenko和Nakhmanovich (1973) 的方程推导而来：

$$\left(\frac{dCH_4}{dt}\right) = V_{max} \cdot X_2 \cdot \frac{AH}{AH + K_m} \cdot \frac{K_{im}}{K_{im} + AH} \quad (11)$$

由上式所得模型的一个例子示于图2(略)。用适应了蔬菜罐头厂废水的工业厌氧污泥进行了50毫摩尔的乙酸分批培养。在适应期之后，产甲烷速率则快速上升，模型对乙酸浓度的影响进行了恰当的模拟。

数学式的时间序列

图3为计算的步骤图。

模型参数的确定

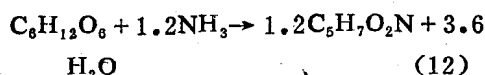
模型中的常数既可通过模拟、化学计量关系得到，又可从文献得来。表1列出了这些常数值及其意义。下面是确定这些常数的方法。

确定最大生长产率 Y_{x1s} 、 Y_{x1a}

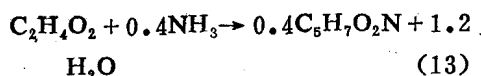
确定这些产率值时假定微生物的成份可用分子式 $C_5H_7O_2N$ 表示。

已经知道，这些元素代表了总细胞干重的92%。因此，基质（葡萄糖或乙酸）转化为微生物的方程分别为：

产酸菌：



产甲烷菌：



式(12)和(13)给出 Y_{x1s} (原文为 Y_{x2s} ，似有误—译注) 和 Y_{x2a} 的相同结果：0.82克/克。

产酸菌的生长能量产率 K_{sx1}

K_{sx1} 为基质转化过程所释能量供1克干细胞生产所需的数量。我们认为从1分子葡萄糖可得3分子乙酸，同时产生6分子ATP。供细胞生产的能量产率的最大值选定为每摩尔ATP 32克细胞。因此，1克细胞合成需要0.93克葡萄糖产生的能量。

产酸菌的维持能量产率 K_{sx1}

产酸菌的能量维持系数选定为0.0169摩尔ATP/克细胞·小时。考虑到产生1分子乙酸将合成2分子ATP，而1分子葡萄糖可产生3分子乙酸，故为了维持能量所耗葡萄糖的量相应为12.1克/克细胞·天。

死亡常数 K_{d1} 和 K_{d2}

由于下述原因死亡常数选定为零：首先，分批实验进行的时间很短，死亡的影响可忽略不计；其次，在我们看来，这一常数非常低。其实，厌氧消化器启动迅速，数月后停止，这不会使 K_d 的值高到接近0.02/天。Hill等(1983)假定微生物死亡率是VFA浓度的函数。

葡萄糖转化为酸的产率 (Y_{as}) 的最大值

葡萄糖转化为乙酸的产率的化学计量值等于1克乙酸/克葡萄糖。但事实上，产酸基质不止是葡萄糖，酸产物也并不止是乙酸，这意味着最大产率要低一些。我们发现0.83克乙酸当量/克葡萄糖当量是 Y_{as} 的一个良好近似值。

如何表示出料的复杂成份

出料的复杂成份用葡萄糖或乙酸作为当量物来表示。

有机酸和乙醇浓度均根据表2的化学计量方程确定并以乙酸当量表示。所得值代表直接被甲烷菌摄取的基质(乙酸)。从废水总COD中减去相应于乙醇和有机酸的COD,将结果换算成葡萄糖当量,并以1克葡萄糖具有1.066克O₂的COD计算。

模型验证

为了检验模型,用豌豆漂白废液和蔗糖-

有机酸混合液于35℃下进行批量实验,将所得生产甲烷的实验结果与模拟结果进行了比较。

实验程序

用500 ml有搅拌器的瓶式反应器进行批量培养。所用污泥收集自一个处理罐头废水的工业消化器。表3为这些污泥的特性。

豌豆漂白废水以占总混合液12%, 20%和50%的比例与厌氧污泥混合。

总容积(污泥和废水)为250毫升。出水主要含乳酸(7.45克/升)、pH 3.4。表3列出了COD和悬浮固体浓度,分别为11.18克/升和8.6克/升,都是以乙酸和葡萄糖当量物表示的。

在同样条件下做了另外两个厌氧消化实

表1

模型所用参数的意义和数值

参数	数值和单位	意义	文中方 程序号
K_e	1.728×10^5	乙酸35℃离解常数	10
K_{im}	0.059克/升	乙酸(未电离形式)对甲烷产生的抑制常数	11
K_{ix1}	0.02克/升	产酸菌生长抑制常数(未电离乙酸形式表示)	2(1)
K_{ix2}	0.04克/升	产甲烷菌生长抑制常数(未电离乙酸形式表示)	2(2)
K_m	0.0208克/升	产甲烷饱和常数(未电离乙酸形式表示)	11
K_{nx1}	12.1克/克·天*	转化为乙酸时所产之能可供1克产酸菌维持一天所需的基质数量	6
K_{sn}	0.26克/升	维持需能所耗葡萄糖表达式中的饱和常数	6
K_{sx1}	0.93克/克*	转化为乙酸时所产之能可供1克产酸菌合成之需的基质(葡萄糖)数量	6
K_{x1}	0.26克/升	产酸菌生长表达式中的饱和常数	2(1)
K_{x2}	0.003克/升	产甲烷菌生长饱和常数(以未电离乙酸形式表示)	2(2)
V_m^{max}	0.5克/克·天	每克产甲烷菌每天最大产甲烷(以克计)速率	11
Y_{as}	0.83克/克	葡萄糖转化为乙酸的最大产率	7
Y_{ma}	0.26克/克	乙酸的甲烷产率	9
Y_{x1s}	0.82克/克	葡萄糖转化为产酸菌体的最大产率	5
Y_{x2a}	0.82克/克	乙酸转化为产甲烷菌体的最大产率	8
μ_{max1}	1.5/天	产乙酸菌最大比生长率	2(1)
μ_{max2}	0.138/天	产甲烷菌最大比生长率	2(1)

* 原文符号和单位有误,译文作了改正——译注。

表2

中间代谢物与当量物乙酸间的转化关系

			产 率
分子氢	$4\text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3-\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$		1/4mol 乙酸/mol H_2
丙 酸	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_3-\text{COO}^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$		1.75mol 乙酸/mol 丙酸
丁 酸	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3-\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$		2.5mol 乙酸/mol 丁酸
戊 酸	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$		3.25mol 乙酸/mol 戊酸
乳 酸	$3\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COO}^- \rightarrow 2\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{CH}_3-\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$		1.5mol 乙酸/mol 乳酸
乙 醇	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$		1.5mol 乙酸/mol 乙醇

表3 污泥和废水的理化特性

	可溶COD (克/升)	总COD (克/升)	SS* (克/升)	VSS* (克/升)	pH
污泥	0.392	10.87	12.8	8.6	7
废水	16.7	21.5	4.6	4.5	3.93

*SS—悬浮固体。+VSS—挥发性悬浮固体。

验。在250毫升污泥中加入蔗糖和乙酸的负荷，在第一个实验中分别为1.5克/升和0.75克/升，在第二实验中分别为4克/升和1克/升。

所有这些实验均平行地进行。最初的气体组成为 N_2/CO_2 (85/15)。用气体流量计测定气体流率，以Van Huystens (1967)的方法用配有一个热导检测器的气相色谱测定

气体成分。为了表示出每升污泥所产甲烷的体积而进行了必要的修正。所产甲烷体积用35℃和1大气压条件下的数值表示。取3毫升样品测定pH值。pH值随时间的变化用多项式方程表示。这对于本模型中未电离酸浓度的表达式是必需的。

结 果

豌豆漂白废水的厌氧消化：图4为一个应用于12%废水和88%污泥混和液的模拟例子。图5、6和7（略）为豌豆漂白废水产甲烷的模拟和实验结果的比较。

实验的pH值和产甲烷速率对于不同的实验差别相当大。我们的模型能对甲烷生产

(下转8页)

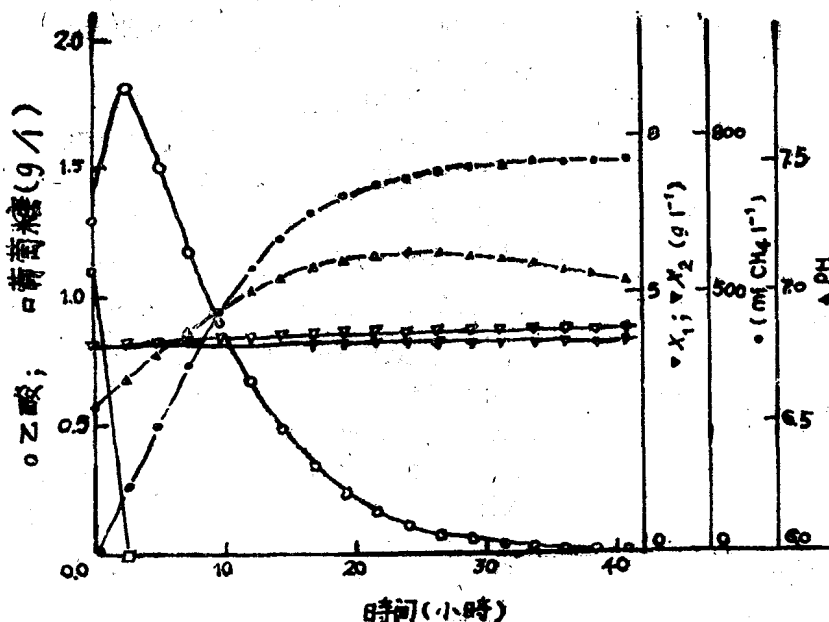


图4、对豌豆漂白废水批量处理消化器的模拟图（以12%废水和88%污泥计算）