

国外沼氣

第十集

科学技术文献出版社重庆分社

国外沼气

一九八九年

第十集

目 录

污水厌氧处理.....	W. J. Jewell (1)
厌氧降解纤维素的高速两相工艺: 应用有效产酸的瘤胃微生物.....	H. J. Gijzen等 (8)
固定流化细胞的生物甲烷化.....	R. A. Binot等 (15)
厌氧生物反应器和膜分离系统工业废水处理法.....	中村 忠 (22)
利用固定于中空纤维上的热自养甲烷杆菌细胞由 H_2 和 CO_2 生产甲烷 ...	Hae Sung Jee等 (30)
处理合成肉类废水的四种厌氧方法的起动和运转的评价.....	T. Stephenson等 (33)
干酪乳清和乳牛粪混合液的中温厌氧消化	K. V. Lo等 (41)
从市场废物生产沼气.....	D. R. Ranacle等 (45)
UASB处理含胶质模式废水时颗粒污泥的形成.....	D. Schulze等 (48)
巴氏甲烷八叠球菌在产甲烷和生长过程中对 H_2 -甲醇的利用.....	V. Müller等 (50)
废水的厌气性活性污泥处理法.....	远藤郁夫 (56)

污水厌氧处理

W. J. Jewell

迄今,专业性的废水处理团体把厌氧消化看作是敏感的生物工艺,因为它要求严格控制pH和温度以及防止毒物的危害。还认为厌氧消化在废水处理中的作用是有限的,不适合在生活污水处理中应用。但是,目前那些对该工艺持有陈旧观念的人和设计工程师与污水处理厂操作者之间的分歧正在消失,这种工艺的可接受性正在增加。

废水的厌氧净化可以消除难以处置的二次污泥,而代之产生的则是沼气。进行生物处理而不产生污泥的建议,似乎是违反了基本原则,在工程界被认为是一种邪说。但是快速增长的知识结构证明,这种目标非但可以达到,而且还在废水厌氧消化或厌氧甲烷发酵的许多应用中体现出比好氧工艺更多的优点。本文综述了废水厌氧处理的状况并注意到这一领域的研究与发展要求。

有效的厌氧甲烷发酵废水处理工艺的发展,应是废水净化的一个重要特点。每年美国城市和工业废水处理的能耗总费用超过了五亿美元。在有机污染物中所包含的能量,其价值与此值大致相同。处理工艺所产生的大量好氧污泥作为废弃的活性污泥,包含了大量的基建和投资费用。因此需要认真寻求一项能量有效利用和可产生能量的废水处理替代方法。

装置要求

城市废水的特点认为用厌氧法难于处理;温度变化大(10~35℃)并常低于10℃。基质浓度低,三分之二以上的有机成分为悬浮颗粒物或胶质物质。有害物质浓度变化范

围大。其它反应如硫酸盐的还原会抑制甲烷的产量。

厌氧微生物生长缓慢,细胞产量低。还未发现已知产甲烷菌最佳生长条件低于20℃。产甲烷微生物在35℃时最少繁殖时间为3天,但是只有为数很少的研究测定在10℃时的微生物特性,这一温度是美国北部冬季污水的典型温度。在10℃时繁殖时间要多于50天是很可能的。最后,污水中较低浓度的可溶性基质及较高效率的工艺要求意味着基质向细胞的扩散率(驱动力率)将会很低。

好氧与厌氧系统的最大差异是细胞产量,好氧系统所去除的基质有一半以上可生成新的微生物物质或污泥;而厌氧条件下的产量只为所去除基质的15%以下。因此厌氧条件下从废水中去除有害物质的数量大大高于好氧系统。在好氧系统中BOD的去除会导致废水问题转为污泥问题。

厌氧系统污泥产量低既是优点又是缺点。污泥产量低可使工艺不排放污泥,因为在出水浓度中若低于所要求的悬浮固体排放限度时,总的微生物生长量可在出水中损失掉,例如,当水力停留时间为6小时,进水BOD为250mg/l,如果出水平均值为25mg/l时,总的微生物产量相当于出水的悬浮固体量。相反,就需要有一个运行装置维持微生物固体的浓度低于25mg/l,以便在系统中积累微生物的生物量。

表1列出厌氧甲烷发酵系统的生长特性,并表明处理生活污水的可能性和限度。有机物质有效转化的一个关键参数是要求可溶性物质的浓度能够维持微生物的生长。

表1

35℃时厌氧甲烷发酵的典型生长特性

微生物种类	生长特性		
	半速率常数 ($K_s \text{BOD}_L \text{mg/l}$)	最大单位生长率 ($U_{\text{最大}}/\text{天}$)	最大产量系数 ($\text{kgVSS}/\text{kgCOD}$)
产酸菌	200	1.5	0.15
产甲烷菌	50	0.3	0.03
混合培养物	—	0.3	0.18

用于描述这种理论的通用指数是 K_s ，即可以利用的可溶性基质浓度，达50%的最大生长率。厌氧系统在35℃时所报导的 K_s 值范围是最终生物需氧量(BOD_L)的20~400mg/l。所列出的废水 K_s 值是很少的，也不知道对于废水的低温值。在35℃的数值表明，该系统缓慢地生长才达到出水总可溶性 BOD_L 值，即30mg/l，或在低温时此值要低一些。

需要最低的基质浓度以维持微生物生长的数量而替代损失的生物量（例如呼吸或冲洗所造成的损失），这一浓度代表了生物系统所能达到的最大效率。在35℃最有利的条件下，厌氧生物膜反应器内可溶性有机废水的最低浓度约为3.7mg/l BOD_L 。即使在低温下数值会高些，这样低的值也是令人鼓舞的。

产甲烷菌的生长率规定了生物量需要在系统中存留的最低时间，在此之后才可被替换。最大单位生长率的倒数是微生物群体的最小倍增时间，在35℃时为3.3天，见表1。

为达到最大去除率和工艺的稳定，生物质的停留时间常常最少是十倍的最小倍增时间。因此完全混合的污泥消化器可要求33天的水力停留时间。由于微生物系统生长极慢，较低的温度就要求大大增加停留时间。经验法则是每降低10℃生长率减少50%。因此反应器可要求微生物固体停留时间约200天，以便在10℃时达到最高的效率。

较少的反应器能够有效地控制微生物生物量，以达到在低温时处理低浓度生活污水所要求的较长固体停留时间。如果出水的悬

浮固体为30mg/l，以微生物量为5克/升的接触式反应器要求28小时的水力停留时间，可达到200天的固体停留时间。反应器的生物质浓度较高就可采用较短的水力停留时间。例如当出水悬浮固体为30mg/l，水力停留时间为3小时，50克/升生物质附着膜反应器可有200天的固体停留时间。

成功的处理污水的条件描述了厌氧工艺的前景。有两种改进生物工艺的方法：选择快速生长的微生物或采用具有大量生长慢的微生物工艺。由于处理系统中筛选更好的微生物是有限的，因此集中于现有的微生物希望更大些。这种方法导致开发出一些系统以克服厌氧微生物处理污水的限制。

背景和现状

开发厌氧污水处理工艺取得了进展，其特点是增加了控制工艺的变量，特别是控制微生物固体。图2示出了一些厌氧处理工艺。表2按年月顺序示出各工艺的发展情况。最简单、最古老且应用最广的工艺是化粪池。生物分解池(biolytic tank)的首次应用是在1910年。五十年代曾致力于活性污泥法，合并成有污泥循环的厌氧系统。发展这种方法对于污水处理一般是不成功的。

五十年代，对生物分解池重新试验。目前该系统普遍称为上流式厌氧污泥床(UASB)。在分离的澄清池与碎石滤池的结合中已应用这种工艺。六十年代中期，对使用浸没式碎石作为厌氧滤池的可能性进行了进一

步的研究。随着工艺的发展而采用了一些厌氧滤池，如膨胀床工艺，使微生物附着在细小的惰性颗粒上。

对生活污水厌氧处理成功与否的判断，其难点是涉及到悬浮固体去除的情况，以及

有效去除可溶性有机物或BOD方面的困难。几乎任何工艺都能够去除悬浮固体，但是很少能够转化可溶性有机物，特别是在低温情况下。

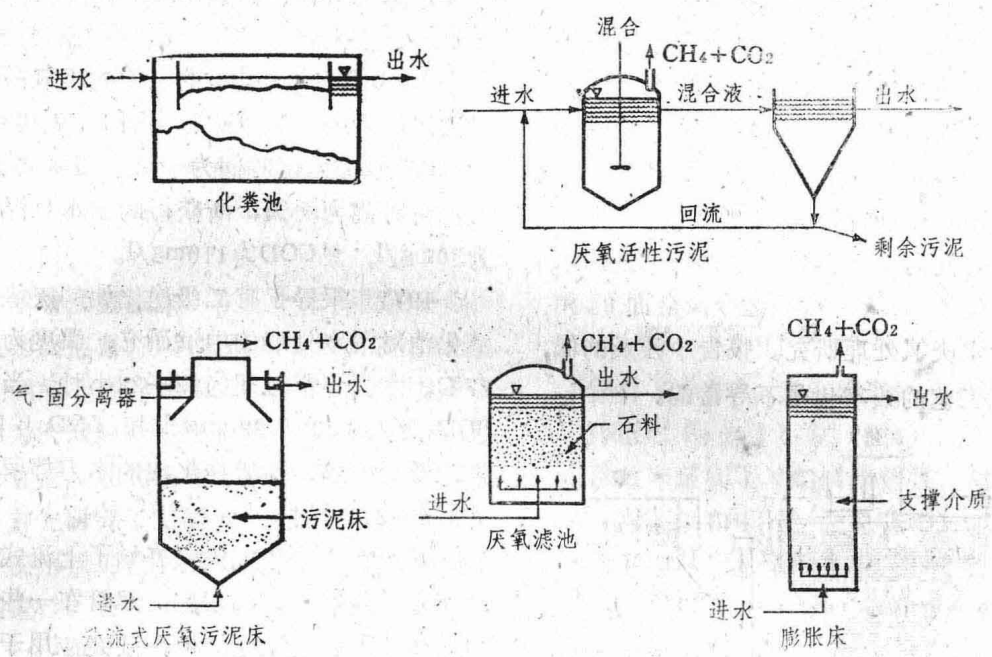


图2 厌氧处理工艺

表2 生活污水厌氧处理工艺开发

时间	设 施
1881	Mouras自动清除器
1891	上流式污泥床和厌氧滤池
1895	化粪池
1899, 1904	污泥储存池和发酵池隔开的化粪池
1905	英霍夫池
1910	生物分解池、水解池、上流式污泥床
1951	厌氧接触工艺、厌氧活性污泥床
1956	厌氧碎石滤池、上流式污泥床
1969	厌氧滤池
1979	上流式污泥床
1981	附着膜膨胀床

化粪池 用化粪池处理原污水，出水BOD为110mg/l，悬浮固体为36mg/l。当增加分隔室时，平均出水BOD和悬浮固体分别

减少80mg/l和28mg/l。由于化粪池水力停留时间为5天，故负荷率低。世界上有的地区采用此法，因该地区水的消耗率低，较高的环境温度，使BOD和悬浮固体去除率更高。

例如在印度农村化粪池的平均去除效率为：悬浮固体81~83%，BOD 91~95%，而其进水浓度比美国的平均值高出10倍。因此厌氧化粪池在不控制温度或固体时，去除效率BOD可达65~80%，悬浮固体为70~80%。

上流式厌氧污泥床 第一个上流式厌氧污泥床即生物分解池是1910年由Winslow和Phelps使用的。水力停留时间为8.5小时，他们的结论是，生物分解池的悬浮固体去除率和化粪池所得结果差不多，而固体液化优于化粪池，后来的报告说生物分解池的运行效果不令人满意。

与生物分解池类似的装置是由Coulter等人建造的（见图3），试图研制一种用于居民小区的简单而且处理费用低的系统。它包括上流式厌氧污泥床反应器和内部的固-液分离器，然后是厌氧过滤。在Robert A. Taft卫生工程中心，是由辛辛那提的美国公共卫生署实行检查，为确定生活污水经完全厌氧处理后能否获得安全的、无害的出水。

经过45周的实验室研究后，又进行了3周中试性设备的研究。实验室研究试验了温度为25℃和4℃时的情况。实验室反应器的水力停留时间为1.65小时，中试性设备的水力停留时间为1.1天。这是迄今最全面的和成功的污水厌氧处理研究。报告中涉及的低温下厌氧工艺的效率也是不寻常的。

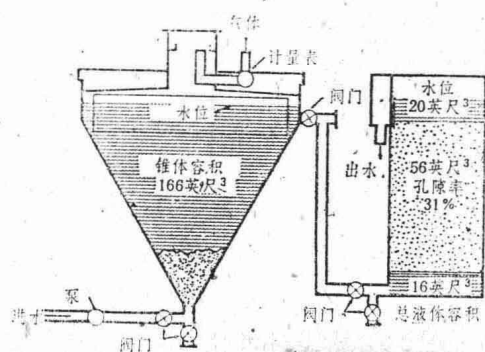


图3 小居住区的处理系统

向上流式厌氧污泥床反应器接种20%装置体积的消化污泥，实验室反应器快速起动， BOD_5 的平均去除效率（测定5天）在25℃时为82%，出水浓度10~35mg/l。在4℃时出水 BOD_5 浓度大幅度提高，平均去除率为67%，浓度变化在40~90mg/l。悬浮固体的去除率例外，在两种温度下变化在2mg/l至25mg/l，平均为9mg/l。该小型实验室装置的出水洁净，令人惊异的是没有臭味。硫化氢检出值接近于化验值。

而后，将该装置扩大，但不太成功。6 m³反应器在无厌氧接种物情况下起动，七周后 BOD_5 去除率为65%，悬浮固体去除率为90%。运行三周后开始产气。该工艺产生的臭味很大，因此认为在小居住区应用也会

出现这个问题。后来的报告表明，上流式厌氧污泥床的水力停留时间为18小时的时候，取得了如下的去除效果：整个装置的悬浮物去除率为91%， BOD 为66%。在冬季出水悬浮固体和 BOD 浓度分别为74mg/l和54mg/l。夏季，相应的浓度值分别为88mg/l和77mg/l。

Pretorius对Coulter的上流式厌氧污泥床过滤器系列处理装置进行了研究。在20℃时，UASB的水力停留时间为一天，过滤器的水力停留时间为一天，所获得的出水悬浮固体为30mg/l，总COD为110mg/l。

1971年报导了有二级净化池的厌氧接触消化池对污水处理的中试研究，温度为20—27℃，水力停留时间为12—22小时。当进水 BOD_5 变化在330—390mg/l时， BOD 去除率为78%至91%。两级净化池的水力停留时间为3.5~8.2小时。

荷兰在七十年代末又开始了上流式厌氧污泥床反应器工艺的研究。尽管在一些研究中已使用了这一工艺，但主要是应用于温度和浓度较高的工业废水中。在工业废水处理中，该装置已作为商品设备使用。

一些短期的研究检验了应用该装置处理污水的情况。1981年使用了非沉淀性污水，温度为12—20℃，水力停留时间为8—24小时， BOD 的去除率达60—80%。类似于以前的120升设备，建造了6m³的中试性设备并进行了研究。反应器固体保持在每立方米含有10—15克的挥发性固体。该研究取得的总COD去除率为20—60%。

在英国斯蒂夫巴奇的水研究中心，完成了用附着膜工艺和上流式厌氧污泥床反应器厌氧处理污水的短期筛选研究。在上流式厌氧污泥床取得了成功之后，建造了32 m³的中试性设备。至1985年春已运转了一年。这一年中在温度较高的时期，该装置的去除率与以前所报导的相同。但是当污水温度接近10℃时，该装置运行失败了。

厌氧过滤器 投加石料的上流式过滤器

试验始于1910年，六十年代中期由Young和McCarty进一步发展了厌氧过滤器。一些研究人员将其用于生活污水处理。许多研究结果是BOD的去除有限，但悬浮固体去除较好。在用厌氧过滤器处理污水的最全面研究中，使用的反应器体积为102m³。每日处理190m³污水的装置，在温和气候条件下运行了800天，BOD和悬浮固体平均去除率分别为53%和69%，20%的BOD转化为甲烷。固体在厌氧过滤器中的积累会减少一些处理体积。上述结果与Wheatley和Cassell所报导的相类似。

附着膜膨胀床 在七十年代试图研制一种生物反应器，可积累最大活性附着生物量，可处理细小悬浮固体而不发生堵塞。这一工艺称为厌氧附着膜膨胀床(AAFEB)系统。在最有竞争性的条件下进行了这项工艺试验。首先研究了它的污水处理能力。图4示出了使用该工艺取得的较大成果。曾对该系统又进行了另外16项研究。

一些研究试图重复用厌氧附着膜膨胀床处理污水的研究成果，但是没有能够做到，所有的研究或者持续时间短，或者使用了流化床，或者是颗粒大小不适合该工艺。

为了证明这一工艺在早期获得的效率，1976年进行了试验，并在1985年春又重复了这一试验。‘附着膜介质在室温、无摄食条

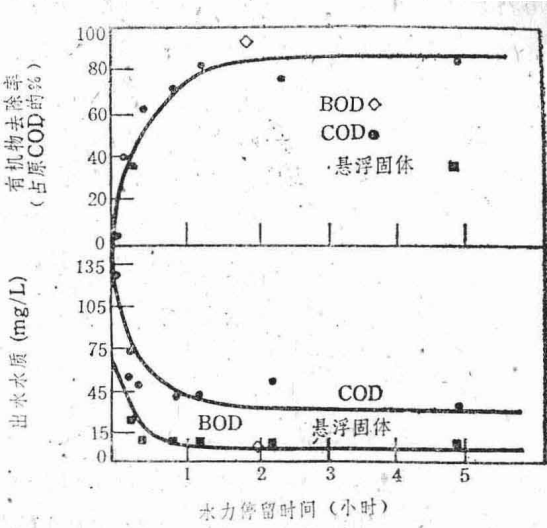


图4 厌氧附着膜膨胀床的污水处理能力

下储存了六年’，又在附近的处理厂使用，水力停留时间为2小时(图4)。于24小时内去除效率证实了早期试验结果。与以往的试验(只测试和报导了总COD)不同，在这次研究中对出水BOD进行了试验。运转初期出水BOD₅为10mg/l。储存系统的快速启动和很高的效率，表明了厌氧附着膜的明显特点。

在1985年的一次讨论会上对污水厌氧处理的状况进行了综述。表3是这次会议上对污水厌氧处理状况的概述。在南美洲大规模使用改进的工艺，如英霍夫池和上流式厌氧件污泥床，证明简便、低费用的应用这一工艺

表3 目前污水厌氧处理的试验

工 艺	温 度 (℃)	水力停留时 间(小时)	出水浓度(mg/l)			工艺出水 (%去除率)		
			BOD	COD	SS ^a	BOD	COD	SS
改进的英霍夫池	20	2~3	—	—	—	30—40	—	—
系列英霍夫池- 厌氧滤池	10—26	英霍夫池120 滤池6—17	—	—	—	35	79	86
厌氧滤池	10—20		—	—	—	63	—	80
UASB	25	2.4—31 ^b	23~57		50~150	50—74	30~60	~
流化床	环 境 温 度	1~2	33	128	62	70	60	63
流化床	17—29	0.6~9.5	100	100	75~150	40	—	<15
膨胀床	14~18	2	9	10		90	—	—

a: SS, 悬浮固体 b: 4小时数据

是大有希望的。这次会议认为小规模厌氧附着膜膨胀床工艺是最有效的高速率工艺。

应用厌氧工艺所遇到的一个局限是它对冲击负荷的适应性不强。尽管冲击负荷影响的现有资料有限,但是完成了一系列的试验。在用成熟附着膜的AAFEFB中研究了变化流速、有机物浓度和温度。一般而论,25℃时瞬间冲击变化从10℃至35℃,有机负荷率变化20倍,流速变化20倍,对该工艺没有什么影响。

有两项研究检验了颗粒物在厌氧附着膜膨胀床中的转化。一项研究的运行温度为10℃、20℃和30℃;另一项运转温度为55℃。两项研究都使用了纯纤维素作为典型的颗粒底物。高温附着膜工艺开拓了替代普通污泥消化池的可能性,前者反应器的体积只有后者的5%。

有害化学物质的去除

一个新进展是证实在许多环境中可以用厌氧生物降解难以处理的有毒化学物质。污水中发现的物质有有机溶剂,其它卤化物如三卤甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯和1,1,1-三氯乙烷,以及有关的1至3碳化合物。卤代脂族化合物作为污染物,经常在地下水中出现,造成严重的水质问题。

事实表明,许多卤代脂族化合物可被厌氧甲烷发酵培养物转化成二氧化碳、水、氯气和甲烷。但卤代脂族化合物浓度应较低,对厌氧处理系统其浓度一定要低于1mg/l的抑制浓度。

即使污水中卤代脂族化合物是普通的,可以被厌氧处理生物转化成无害物质,但也要经过试验证实这一可能性。在厌氧处理系统中可以生物降解的其它难于处理的物质包括木质素化合物和各种芳香族化合物。

技术现状

由于许多其它厌氧甲烷发酵系统的去除率有限,厌氧附着膜膨胀床在较短的水力停留时间内却有极高的去除率,这是令人难以理解的。微生物膜的特性提供了问题的关键,装置中大量积累的生物量导致较长的固体停留时间。

1980年发表了迄今为止最全面的研究成果,即温度和基质浓度对厌氧甲烷发酵生物膜的影响。研究资料表明,若运行适当,在低至10℃时这种甲烷发酵工艺对于合成碳水化合物也是有效的。图5示出在改变反应器有机负荷率时所取得的出水可溶性有机物浓度。对于合理的水力停留时间,污水负荷率为2—3公斤/米³/天,模式与污水基质又能相似时,总COD去除率可达80%左右。需要说明的是当图中表示的总可溶性COD包括不可生物降解的有机物。

低浓度废水处理

生物处理工艺最重要的特性是它的固体停留时间。如果能够估计出工艺效率所要求的固体停留时间,合理开发厌氧废水处理工艺是可能的。这种估计也可以开发处理系统的模式。

纵观早期的研究情况,可以从经验上估算这一数值。为得到30℃、可溶性物质为200—600mg/l COD的最大工艺效率,固体停留时间估计为130天。在10℃最大效率时最低的固体停留时间为320天。这些数值确定了这样的看法,即成功的厌氧污水处理需要极有效的悬浮物控制和高活性的生物量浓度。

薄且密度大的膜与厌氧附着膜膨胀床的效率有关。与低温膜相比,高温膜的开发能够对更高的基质浓度和负荷率进行试验。实质上所有低温和低负荷反应器能取得230克/

升以上的生物量膜密度,有些超过了400克/升。高温膜密度稍低,但是较厚,可达到170 μm 。1980年报告指出所有的膜都低于20 μm 。为便于比较,需要说明的是好氧膜密度一般为32克/升,或是比厌氧膜密度小90%。

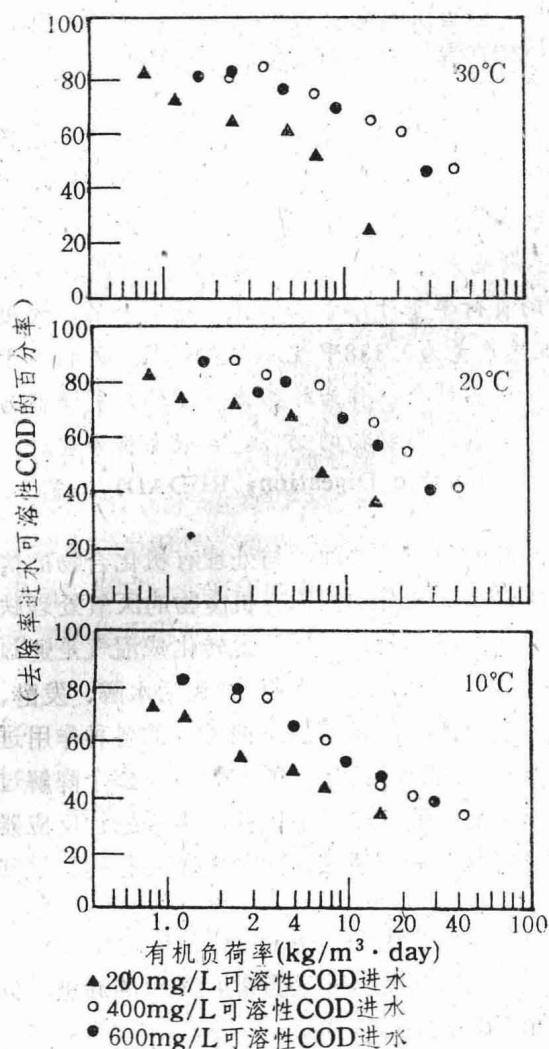


图5 厌氧附着膜膨胀床工艺的有机物去除率

极高的附着生物量密度表明有希望开发高效的厌氧处理工艺。在反应器中有大的表面积供微生物附着,就象膨胀床中的小颗粒一样,生物反应池浓度可能超过300克/升挥发性固体。这可能是迄今观察到的浓度的三倍。

总之,曾进行了有限的然而持续的努力以开发有效的废水厌氧处理工艺。到目前

为止,许多研究废水处理技术的人士曾怀疑使用厌氧工艺能够完全处理生活污水。这是因为厌氧工艺在较低的基质浓度和低温情况下厌氧菌的繁殖率较低。总结过去厌氧工艺的应用和在低温、低浓度污水时厌氧甲烷发酵的条件,可以看到这可能是废水处理中最困难的微生物应用,但是污水厌氧处理是可能达到的。

研究与发展

厌氧工艺已证明能有效地处理废水。但是该技术的不足之处,包括工艺可能性的认识、可鼓励开发这项技术的政策,特别是现场变化对工艺影响的评价等。以现实的观点看,现有污水处理厂系统的更新改造也是很有价值的。

此外,厌氧系统中硫酸盐转化的影响和硫化物的管理是处理系统很重要的方面。硫酸盐要与产甲烷菌争BOD,以及溶解的硫化物具有很高的需氧量。

发展厌氧处理的最大挑战是要了解厌氧附着膜的基本特性。许多上流式工艺产生的粒状污泥被认为是附着膜。附着膜和颗粒物密度高的原因以及能较好管理这些工艺的因素都是需要进一步注意。

尽管这些要求很多,但是不会妨碍对这项技术进行广泛考虑。在开发活性污泥法几十年后才对该法有了基本了解。已知厌氧废水处理的可能性是很大的,其它一些成功的范例对进一步研究和商品化工作起到了强大的推动作用。

未来发展趋势

研究人员需要提供进一步开发废水厌氧处理技术的依据。在这领域有一系列项目要探讨:

- 需要制订合理的研究和开发政策,要认识到能源效率高的工艺价值,这些工艺还

厌氧降解纤维素的高速两相工艺： 应用有效产酸的瘤胃微生物

H. J. Gijzen等

本文研制了一种新的，使纤维素微生物转化为沼气的两相厌氧工艺。在第一相中，瘤胃细菌和纤毛虫的混合群体被用于纤维素的水解和发酵。在产酸反应器中产生挥发性脂肪酸(FVA)，接着在UASB型的产甲烷反应器中转化为沼气。

负荷率逐步从11.9增加到25.8g VS/l/天，不影响产酸反应器的降解效果，而产甲烷反应器在最大负荷率下似乎是超负荷的。在所使用的负荷率下纤维素降解几乎是完全的。还用液体闭路试验了两级厌氧工艺。在这种情况下甲烷总产量为0.438甲烷L/添加gVS，这相当于理论值的98%。提出应用瘤胃微生物和高速甲烷反应器结合，作为纤维素残留物厌氧降解为甲烷的有效方法。因为，这种新发展的两相系统，是以反刍动物的方法和微生物为基础，并把它称作“瘤胃诱导厌氧消化”(Rumen Derived Anaerobic Digestion, RUDAD) 工艺。

前 言

纤维素生物质经过工农业生产活动产生固体废物，但是这些固体废物，在另一方面可看作生产生物燃料(像酒精或沼气)的潜在来源。纤维素残留物的厌氧消化可给废物减少和稳定提供有吸引的方法，同时回收作为

能源的甲烷。然而，与处理有机化合物的情况相比，现有的固体有机废物的厌氧处理缺乏高的降解效果。纤维素转化成沼气是通过代谢上不同的微生物菌群(包括水解、发酵、产氢产乙酸的和产甲烷菌种)的各种作用进行的。通常把纤维素的水解看作整个降解过程的速率限制步骤。因此，提高生物反应器的纤维素分解活性，对经济上可行的厌氧降

能产生能量，并且只产生少量污泥。

——截留工艺。

- 应提供有关实验室和现场变化所产生影响的资料。

- 应确定一个装置停止运行的静止时间和重新起动的要求。

- 要研究在0°—10℃之间温度变化的影响，以确定限制性因素，特别是类脂化合物的降解问题。

- 需要有测定生物膜反应器的更为统一的和基本的方法，例如描述生物膜厚度、密度、总的和截留的挥发性固体，比生长率和固体停留时间。

- 应该确定生物膜的形成、出现和特性问题，包括附着微生物生物质的体积重量。

- 应确定最终工艺能力，即好氧BOD分析是否代表厌氧工艺的处理能力。

- 需要研究冲击影响和事故后恢复的可能性。

- 进一步确定有毒有机物分解和在被污染的地下水源应用该工艺可能是有益的。

- 需要定量化研究气体溶解于出水(特别是甲烷和硫化物)的后果，以及对这些气体管理的方法。

金增林译自《Environ, Sci. Technol.》

1987, vol.21, No.1, 14—20

- 应确定生物膜系统中悬浮固体的过滤

解方法是非常重要的。

一种普遍的,以高效工作的天然纤维素分解系统存在于反刍动物的瘤胃中。已知这一系统的一些优势细菌和纤毛虫显示出高水平的纤维素酶活性,通过它们的作用甚至能水解晶态纤维素。我们在以前的报导中,曾提出应用瘤胃微生物来改进纤维素残留物的降解作用,并且,我们还描述了一种瘤胃微生物(包含有纤毛虫的)的简单连续培养。通过采用这种系统,能将牧草-谷物混合物高速转化成挥发性脂肪酸(VFA)和沼气。为了防止发酵培养液的酸化和维持高的降解活性,我们将产生的脂肪酸有效地移去。

本文报导,在不同的负荷率下滤纸纤维素高速两相转化成沼气。纤维素的水解和产酸作用在第一个反应中通过瘤胃微生物的作用进行的,而产生的VFA接着在第二个反应中转化成为沼气。两个反应器的发酵液相互串连,形成一个密闭的系统,该系统使固体底物转化为沼气。

材料与方法

产酸相

如以前所述,纤维素产生酸是在3升容积的连续“人工瘤胃”发酵器中完成的。发酵装置的接种和操作条件稍微作了修改。根据Rufener及其同事的缓冲溶液用添加 NH_4HCO_3 (2.2克/升)或 NH_4Cl (1.5克/升)修正,按Vishniae和Santer的报导,作为氮源和微量元素。

各实验都是用接羊中抽取250ml瘤胃液接种发酵器开始。接种后,各发酵器用缓冲液装到1.5升的工作容积。对所有实验,缓冲液进入和滤过的流出液流速都调至每天二个发酵器容积(FV/天)。在实验期间,除样品分析外,没有从发酵器中除去固体物。供给发酵器的底物由滤纸纤维素(Whatman 19级)组成,把滤纸纤维素制成5—10mm的颗粒,用地面(1—2mm)干苜蓿补加,作为额

外的营养源。底物每天加一次,除第一天外,添加每天正常量的两倍。发酵器内含物用旋转振荡(125rpm)每30分钟混合45秒的时间。

产甲烷相

产酸反应器与一个总容积为2.5L UASB产甲烷反应器进行串连。产甲烷反应器包含有一个带水罩的玻璃圆柱(内径9 cm,高28 cm),一个锥形底部(高5 cm),澄清器和气体收集部分。沼气借助气体收集部的倒置漏斗收集的。气体收集部分的容积为0.5L。反应器用1.25L左右的沉淀颗粒污泥起动,颗粒污泥是由大规模处理马铃薯加工废水的UASB装置中获得的。

来自产酸反应器的流出液(含有溶解的有机物),以每天3升的速率连续地加到产甲烷反应器。在这流速下,污泥层和产甲烷反应器中的水力停留时间(HRT)分别约为10和12小时。在对纤维素负荷率影响的试验中,排出产甲烷反应器的流出液。为测试系统与密闭液体循环的性能,把产甲烷反应器的流出液,以每天3升的速率连续地进到产酸反应器。在这些情况下中止缓冲液的供给。

两个反应器借助温浴循环器恒温地控制在39℃,39℃温度是从瘤胃的活体状况得出的。两相工艺的示意图如图1所示。

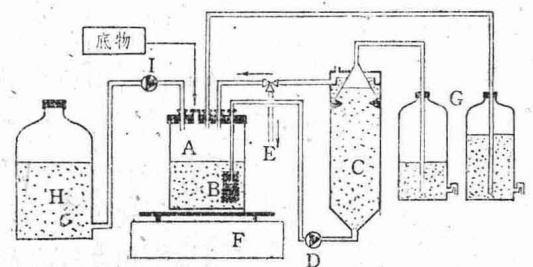


图1 用于纤维素转化为甲烷的两相厌氧工艺的示意图:

(A)产酸反应器;(B)30 μm 孔径的滤器;(C)UASB-型甲烷反应器;(D)过滤流出液回收泵;(E)产甲烷反应器的流出液;(F)旋转振荡器;(G)Mariotte瓶;(H)发酵培养基容器;(I)发酵培养基给料泵。

实验条件

在四个短期试验(每个试验为35天)中,研究了负荷率对两相消化工艺的影响。产酸反应器负荷率为10、15、20和25克干重/升/天的滤纸纤维素,用3.33克干重/升/天的干苜蓿补加。底物的化学成分表1所示。用 NH_4HCO_3 作为整个实验的氮源,只是在最低负荷率条件下用 NH_4Cl 作为氮源。在发酵周期65天,负荷率为15克干重/升/天的滤纸纤维素和3.33克干重/升/天的干苜蓿条件下,研究了第二相流出液再循环的效果。在这一试验期间用 NH_4Cl 作为发酵培养基的氮源。在接种后19天开始液体在两相过程中完全再循环。

表1 底物的成分^a

测定	苜蓿干草	滤纸纤维素
干重 (%)	92.3±0.6	93.9±0.1
挥发性固体(%干重) ^b	87.4±0.9	99.8±0.1
灰分 (%干重)	12.6±0.9	0.2±0.1
中性洗涤纤维(%干重)	43.6±0.2	未测定
酸性洗涤纤维(%干重)	31.5±0.7	未测定
半纤维素(%干重)	12.3±0.6	未测定
纤维素(%干重)	21.8±0.2	98.5
木质素(%干重)	9.7±0.9	未测定
菌体可溶物(%干重)	43.6±0.6	1.3
COD ($\text{gO}_2/\text{g干重}$)	1.08±0.04	1.22±0.02

a. 数值表示为平均值±标准误差

b. 干重

取样与分析

每周三次,从产酸反应器内含物和产甲烷反应器流出液中取出10 ml样品,为了测定pH、原生动物数量(只是在产酸反应器)和挥发性脂肪酸浓度。在不同负荷率下进行实验时,在接种后一周达到稳态状况着手取样。样品都是在底物添加后4小时取样,因为初步的实验已表明,这时获得的值似乎是24小时发酵周期的平均值。原生动物数量和种的分布以及个别VFA的浓度按以前描述的方法测定。

产酸和产甲烷反应器的产气量,用盛有酸化自来水(约0.02% HCl)的马氏烧瓶法详

细计算。沼气的甲烷含量按Hutten等人的方法每周测定一次。

从产酸反应器每周取一次为测定蛋白质(1毫升)和辅酶 F_{420} (5毫升)的样品。根据Gorris和Van der Drift的方法进行了辅酶 F_{420} 的提取和高压液相色谱分析。用添加0.5ml 1.5N NaOH和在沸水中加热30分钟提取1ml匀浆蛋白质样品。在添加0.5ml 1.5N HCl和0.2ml 0.15%的脱氧胆酸钠后,样品充分混合并让混合样品在室温下静止30分钟。样品于7000转下离心15分钟,存在于上清液中的蛋白质用三氯乙酸沉淀。把离心后(7000转离心10分钟)获得的沉淀物悬浮在1ml 0.5N NaOH溶液中,以及按Herbert及其同事的双缩脲法计算蛋白质。第一次离心后获得的颗粒沉淀物按整个方法作二次提取,获得的蛋白质物加到第一次提取得到的蛋白质中。

底物的中性洗涤纤维(NDF)、酸洗涤纤维(ADF)、纤维素、半纤维素和木质素含量,按Goering和Van Soest的方法测定。菌体可溶物依VS减NDF确定。

结 果

在不同负荷率下纤维素的降解

初步实验证明,以 NH_4Cl 作为氮源的发酵培养基的缓冲能力,在负荷率达到16.6克VS/1/天不是足够的。然而,在高负荷率下,在产酸反应器中出现暂时酸化($\text{pH} < 5.7$),接着发生纤维素的积累。酸化作用对发酵过程导致不可逆的影响。因此,在所有负荷率下(除11.9克VS/1/天),用 NH_4HCO_3 代替 NH_4Cl 得到较高缓冲能力的发酵培养基。

产酸反应器的不同负荷率对各种发酵参数的影响已在四个实验中被确定。每个实验持续进行35天,其中包括7天稳定时间。在所有负荷率下,产酸反应器的平均pH值保持在6.1和6.6(表2)。在整个35天的连续运转期间,通过取样分析从产酸反应器中除去小于0.5%的加入总固体物。由于在所应用的

负荷率下，都没有观察到底物的大量积累，则可认为产酸反应器的消化作用是完好的。图2表明，根据纤维素进料率的作用，产酸反应器中VFA产生（浓度和稀释率）的平均稳态数据。VFA的总产量几乎与负荷率的增加成比例地提高，但是，在最大负荷率下，VFA的产量略有下降。在所应用的负荷率下，乙酸，丙酸和丁酸的克分子百分比分别约为68%、25%和7%。pH值受到产酸反应器中VFA浓度的增加的影响（表2）。在负荷率达21.2gVS/l/天，产甲烷反应器中总VFA的平均降解效率变动在93和97%之间，但在应用最大负荷率时降至53%（图3）。在各种负荷率下，丁酸显示出最高转化。在最高负荷率下VFA的转化效率低可归因于丙酸，丙酸经过甲烷反应器几乎没有影响。

表2 负荷率对产酸和产甲烷反应器流出液的影响

负 荷 率 (gVS/l/天)	pH ^a	
	产酸反应器	产甲烷反应器
11.9	6.6±0.2	7.5±0.1
16.6	6.6±0.2	7.8±0.1
21.2	6.3±0.2	7.8±0.2
25.8	6.1±0.2	7.4±0.4

a 值表示平均±误差

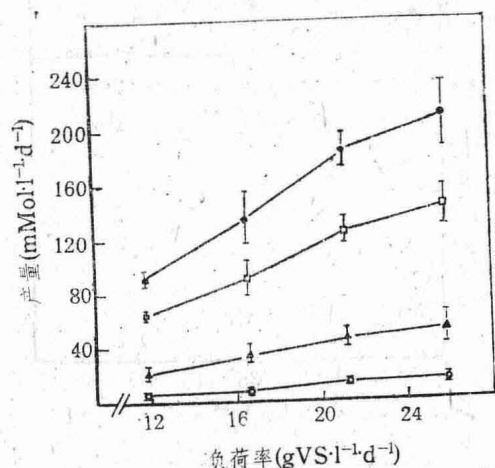


图2 纤维素负荷率对产酸反应器产生(□) 乙酸、(▲) 丙酸、(○) 丁酸和 (●) 总VFA的影响。在稳态性能下，全部数值按平均数（±标准误差）表示。

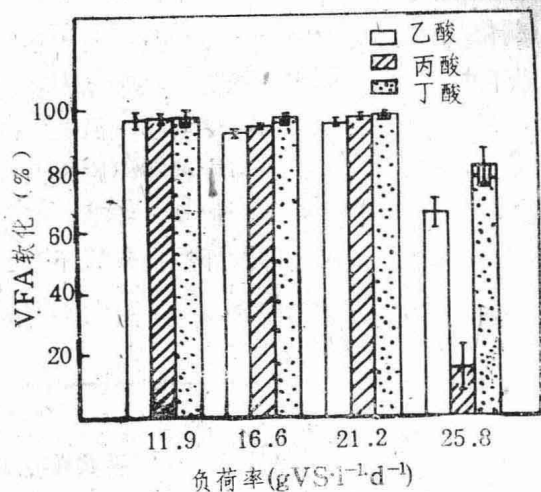


图3 纤维素负荷率对产甲烷反应器转化VFA的影响。在稳态性能下，全部数值按平均数表示。

产酸反应器的沼气和甲烷产量表明与所使用的负荷率密切相关（图4）。在负荷率达21.2gVS/L/天的条件下，观察到产甲烷反应器的甲烷产量成比例增加。在最大负荷率下比产气量(l/gVS)明显减低，因为VFA转化不完全。产酸和产甲烷反应器中沼气的甲烷含量分别在35—40%和78—90%之间。

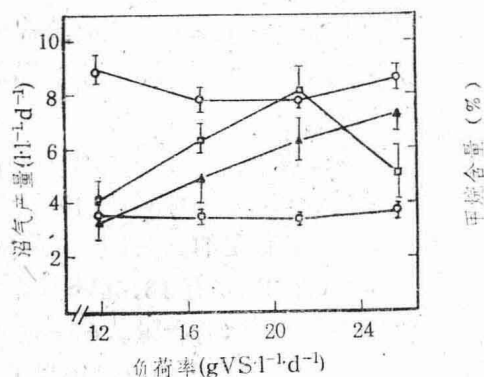


图4 纤维素负荷率对产酸和产甲烷反应器中沼气产量和沼气中甲烷含量的影响：(▲)产酸反应器中的沼气，(□)产甲烷反应器中的沼气，(○)产酸反应器沼气的甲烷含量，(●)产甲烷反应器沼气的甲烷含量。在稳态性能下，全部数值按平均数（±标准误差）表示。

产酸反应器中瘤胃纤毛虫的总数及其种的分布都不受负荷率的影响（表3）。接种物中存在的纤毛虫大部分属于内纤毛虫属(En-

todinium), 但是在接种后的6—8天内, 两腰纤毛虫属 (*Diplodinium*) 的纤毛虫在供给纤维素的反应器中占优势。接种物中存在大量的(12%) 全毛目原生动物, 但是, 在接种后的几天内消失。与接种物相比纤毛虫总数受三个因子而降低, 但是, 纤毛虫生物量的比较认为, 属于两腰纤毛虫属的纤毛虫

比内纤毛虫属的纤毛虫表现较高的生物量含量。

产酸反应器中蛋白质的含量在所有负荷率下保持相当恒定, 这就证明在所有试验中微生物生物量是一样的。辅酶F₄₂₀的浓度, 产甲烷菌数量的表示在各种负荷率下也保持相当的稳定 (表3)。

表3 纤维素负荷率对产酸反应器中微生物群体的影响, 在稳态性能下, 所有数值按平均数表示 (±标准误差)

负 荷 率 (gVS/L/天)	纤 维 素 (10 ³ ml/L)	种的分布(总数的%)			蛋白质 (g/L)	辅酶F ₄₂₀ (μmol/L)
		两腰纤毛虫	外纤毛虫	内纤毛虫		
11.9	72±13	83±13	12±4	5±3	3.5±0.4	0.43±0.12
16.6	84±12	81±7	6±1	13±6	4.1±0.3	0.45±0.02
21.2	93±15	90±3	5±2	5±3	5.2±0.4	0.41±0.07
25.8	71±12	95±13	2±1	3±1	4.0±0.9	0.43±0.10
接种物	2.68±44	20±5	3±2	64±6	未测	未测

液体再循环的效果

在16.6gVS/L/天 (没有去除固体), 除取样外, 发酵周期68天确定了液体再循环的效果。运转19天后, 液体没有从两相系统中去除或向两相系统再添加。在整个实验期间, 估算了底物转化几乎是完全的。稍有苜蓿干草残留物的积累仅仅是在运行几周后观察到。

在运行的最初30天, 通过VFA浓度 (图5A)和沼气产量 (图6A) 的估算, 产酸反应器中发酵过程是相当稳定的。在这一时期的VFA和沼气产量比得上加有 16.6gVS/L/天底物的负荷率实验期观察的产量。在一时期的VFA平均产量总计为135±11 (标准误差) 毫克分子/升/天和乙酸、丙酸和丁酸的分子百分比分为70、21和9%。

从运行的30天时期起, 观察到发酵曲线某些变化。乙酸浓度逐步降低, 直到运行50天约达到5mM (图5A)。产酸反应器中丁酸消失, 但是丙酸的浓度在整个试验期间保持不变。由于VFA浓度降低, 产酸反应器内含物的pH逐渐地从5.8上升到7.0左右 (图7)。VFA总浓度的降低伴随发生沼气产量和沼气

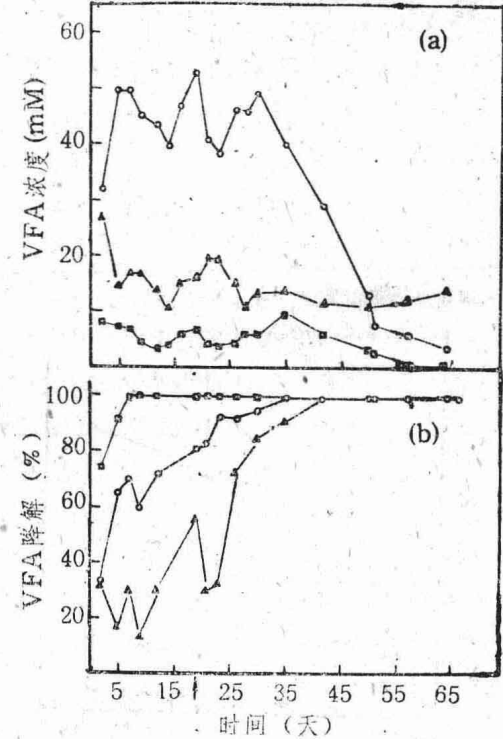


图5 延长液体再循环对产酸反应器 (A) 中 (○) 乙酸、(▲) 丙酸和 (□) 丁酸浓度及其在产甲烷反应器 (B) 中转化效果的影响。箭头表示液体再循环的起点。

中甲烷含量的增加 (图6A)。显然, 乙酸和丁酸通过氧化丁酸的产乙酸细菌与乙酸分解和产氢营养型的甲烷菌共同作用, 在产酸反应器中早已转化为沼气。这一过程可能是通过产甲烷反应器中不絮凝细菌的转移引起

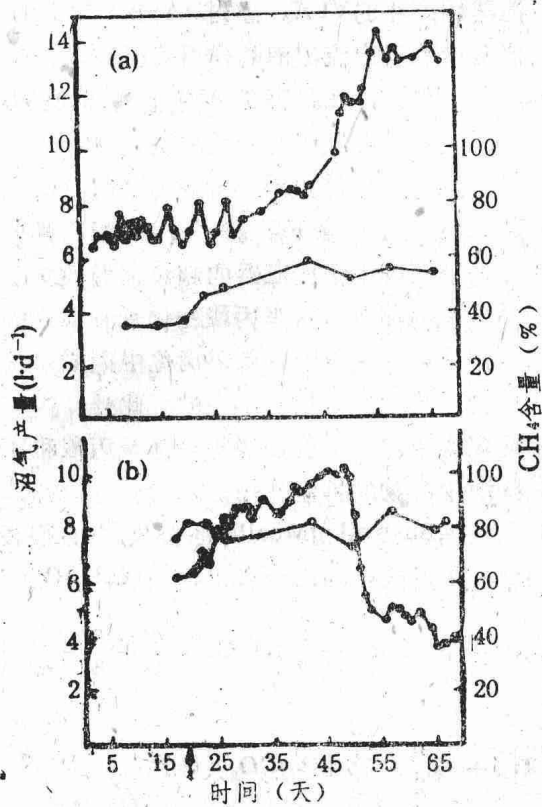


图6 延长液体再循环对产酸 (a) 和产甲烷 (b) 反应器中沼气产量 (●) 和沼气的甲烷含量 (○) 的影响。箭头表示再循环的起点。

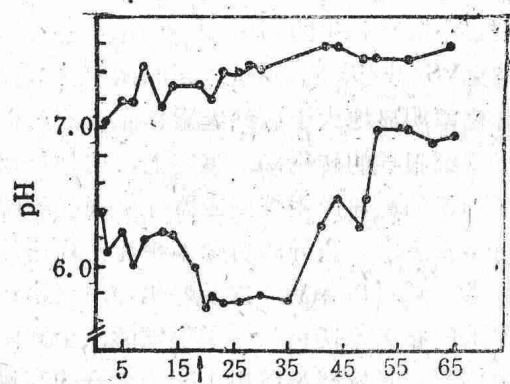


图7 延长液体再循环对 (●) 产酸和 (○) 产甲烷反应器流出液pH的影响。箭头表示液体再循环的起点。

的, 以及随后在产酸反应器中生长。在发酵培养基再循环后, 观察到沼气中甲烷含量提高, 可能是由于产酸反应器发酵液的pH升高 CO_2 相对减少引起的。

发酵曲线的急剧变化证明, 发酵培养基的再循环显著地影响产酸反应器中微生物群体。差向荧光显微镜观察证明; 在接种后的最初30天期间只呈现出杆状的产甲烷菌, 大概是瘤胃甲烷杆菌 (*Methanobrevibacter ruminalium*), 产氢营养菌种通常存在于瘤胃中。然而, 在延长液体再循环后, 甲烷八叠球菌菌种积聚。液体再循环除了影响微生物菌种的组成外, 还影响微生物的总数, 这根据产酸反应器中蛋白质浓度增加所表明 (图8)。在开始再循环后, 原生动物数量立即强力地增加, 然后其数量再减少到大约 10^3 菌体/毫升的稳定的水平 (图9)。各种原生动物种的相对数量是不受液体再循环的影响, 并且可与负荷率试验时发现的原生动物相比较 (图10)。图8表明产酸反应器中辅酶 F_{420} 浓度曲线。观察到 F_{420} 的增加证明由于再循环的结果产甲烷菌的数量或活性增加。

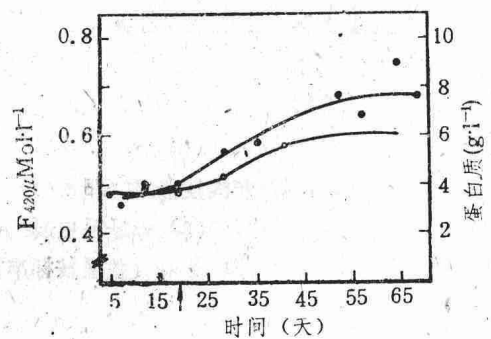


图8 延长发酵培养基的再循环对产酸反应器中蛋白质 (○) 和辅酶 F_{420} (●) 浓度的影响。箭头表示液体再循环的起点。

用于本试验的产甲烷反应器性能, 在运行的最初几天不良, 可能是由于在试验开始以前颗粒污泥在 4°C 下贮存几个星期的结果。VFA转化逐渐改善, 直到运行30天以后, 几乎达到完全转化 (94%) (图5B)。转化效果的改进, 导致流出液pH和沼气产量的提高

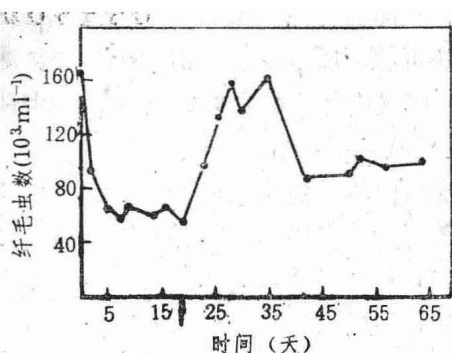


图9 延长发酵培养基的再循环对产酸反应器中原生动物数量的影响。箭头表示再循环的起点。

(图6B)。然而,在延长液体循环后,由于产酸反应器中乙酸和丁酸几乎完全降解,缺乏底物补充,沼气产量明显降低。沼气的甲烷含量在整个实验期间仍然未达到 $78 \pm 4\%$ (标准误差)。

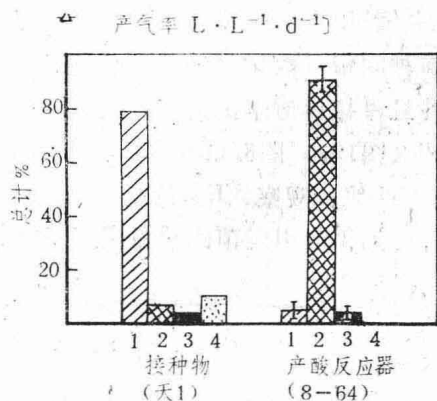


图10 延长再循环对产酸反应中属于(1)内纤毛虫, (2)两腰纤毛虫, (3)外纤毛虫属的或全毛目的原生动物相对数量的影响 (数值按标准误差表示)。

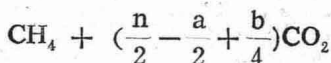
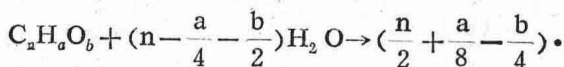
讨 论

研究表明,由于存在瘤胃微生物,表现出高纤维素分解活性的产酸反应器与高速UASB-型甲烷反应器结合引起纤维素有效厌氧降解成沼气。在产酸反应器的所有负荷率(从11.9至25.8克VS/升/天)下,底物的降解几乎是完全的,只是在延长运行周期后,观察到干苜蓿残留稍有积累。产酸反应

器中甲烷和VFA的产率几乎是恒定的,平均值分别为0.1升/克VS和8.2毫克分子/克VS。这些结果表明,产酸反应器的发酵过程不受试验范围内负荷率的影响。

负荷率等于21.2克VS/升/天时,产酸反应器中产生的VFA,通过UASB产甲烷反应器对产酸反应流出液的作用几乎完全转化为沼气。然而,在最高负荷率下(25.8gVS/升/天)产甲烷反应的产气率明显地下降,并且产气的绝对量和VFA的转化与21.2克VS/升/天的负荷率下所获的结果相比都要低。这证明产甲烷反应器的超负荷导致抑制VFA转化为沼气。看来丙酸转化受到最大的抑制,这可能是由于在厌氧消化中丙酸氧化作用在热力学上是相当不利的。此外,产甲烷反应器中乙酸浓度提高也许涉及丙酸和丁酸降解中产物的抑制作用。

根据Buswell和Mueller的公式,并且假设加到产酸反应中的部分有机物是 $(C_6H_{10}O_6)_n$,



在11.9、16.6、21.2和25.8克VS/升/天的负荷率下,计算出产酸和产甲烷反应器的混合产气量分别为理论最高值的93、91、89和63%。在最高负荷率下,这种差额可通过细胞生长和没有转化的VFA计算出。在接近25.8克VS/升/天下,用这种新的两相法取得的转化率明显地大于以纤维素作底物的其他厌氧系统报导的转化率。事实上,这种负荷率可与新的高速产甲烷反应器(处理易降解的可溶性废液)报导的负荷率相比。高速的纤维素水解可以保持,以及酸化作用可通过发酵液的移去来防止,为了使发酵液全部降解成沼气,将发酵液应用于一个分开的高速产甲烷反应器中。

这些研究结果证明,用产甲烷反应器的流出液回流到产酸反应器中的密闭液体循

固定流化细胞的生物甲烷化

R. A. Binot等

前言

最近几年,人们从考虑能源和关心环境出发,对工业废水,特别是低浓度废水的生物甲烷化增加了兴趣,为改进这一方法,因而进行了许多研究。这些研究的主要目的在于达到每单位反应器体积较高负荷率(C_V)考虑如下的方面:

1. 对于低浓度废水,相应高的单位容积负荷率(C_V)与低的水力平均停留时间(θ);
2. 决定生物甲烷化作用的活性生物物质组成之厌氧细菌,特别是产甲烷菌,具有低的

环,这种工艺操作是十分满意的。在这一装置中产甲烷反应器还起着缓冲pH系统的作用。在延长发酵培养的再循环后,部分产甲烷活性由产酸反应器接替,大概是由于非絮凝产甲烷菌分布在两个反应器上。在这种情况下,产甲烷反应器作为pH调节系统仍是一种次要作用(图7),而产甲烷反应器的主要功能是丙酸降解(图5)。在产酸反应器中没有观察到丙酸降解。实验时间大概对产酸反应器中建立氧化丙酸菌群仍太短,因为这类菌的世代时间长。另外,由于产酸反应器中存在乙酸以及还可能有抑制浓度的氢,所以,丙酸降解的分开,在这种密闭的液体循环中可看作是VFA完全降解的先决条件。

由于产酸反应器中VFA基本上转的结果,pH值上升和酸化作用可能很少发生。因此,液体回流速度可能比本文中应用的速度还要慢。上述处理在大规模应用中将是具有吸引力的。在用密闭的液体循环工艺中,纤维素底物只是在两相系统中进入,以及沼气只

比生长率;从而,甲烷消化器的活性生物物质平均停留时间(θ_X)必须够长,从防止这些生物物质从反应器内冲洗出。

3. 如果必须维持给定的转换水平,反应器单位活性生物物质的负荷率(F/M_X)就必须保持在一定限度内。

传统的甲烷消化器——连续搅拌反应罐(CSTR图1)里,没有积聚活性生物物质,水力平均停留时间(θ)与活性生物物质平均停留时间(θ_X)并无不同,混合液中活性生物物质浓度(X_{ML})相当低,因此不能采用高的容积负荷率(C_V),特别是对于低浓度废水。为了保持活性生物物质平均停留时间(θ_X)和水力平

是排出满足了这一情况。两个反应器的总产气量为理论最大值的98%。这样的产气量明显地大于负荷率试验时观察到的产气量。在没有从系统中除去微生物生物量和发酵产物的条件下获得了较高的沼气产量。在接种后19—68天期间,产酸反应器中微生物和产甲烷菌的生物物质通过其蛋白质和辅酶F₄₂₀的数量表明稍有增加。然而,在这时期纤维素转化的总量(813克/升)与生物物质的增加是不成比例的。按大规模单独培养的方法明显地进行着纤维素转化为沼气,可能是由于在分子和生理学水平上的解偶联,或是由于涉及菌体和菌群的作用(互相作用)。对阐明这一惊人的结果必需进一步研究。

上述的两相工艺在此将称为“瘤胃诱导的厌氧消化器”(RUDAD)工艺。应用这种两相工艺在工业规模厌氧消化纤维素废物的经济可行性方面可能有着重要的意义。

缪连兴 译自《Biotech. Bioeng.》,1988, Vol.31, №5, P.418—425