

超声波强化醋糟产氢废水厌氧消化产甲烷性能研究

张存胜*, 王振斌, 邵淑萍

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:为提高醋糟产氢废水的甲烷产量,研究了超声波对厌氧消化产甲烷的影响,以超声功率和超声时间为影响因素进行了响应面分析,实验结果表明,超声功率对厌氧消化产甲烷有显著的影响。响应面结果表明最佳的超声条件:超声功率为24 W,超声时间为29 s。基于最优超声条件下的醋糟产氢废水厌氧消化实验表明,超声能够显著提高醋糟产氢废水的甲烷产率,最高的甲烷产率为228 mL/g-VS_{醋糟},比未超声组提高了21%。甲烷菌细胞的传质效率的提高和较高的生物活性是甲烷产量提高的原因。

关键词:厌氧消化;醋糟;甲烷;超声波;响应面

中图分类号:X792

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0100-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.025

Enhancement of methane production from biohydrogen wastewater of vinegar residue in anaerobic digestion by ultrasonic-wave

ZHANG Cun-sheng*, WANG Zhen-bin, SHAO Shu-ping

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: To improve the biogas production of wastewater from vinegar residue, the effect of ultrasonic wave on the performance of anaerobic digestion is investigated. The analysis of response surface is carried based on the parameters of power and time of ultrasonic wave. The results show that the ultrasonic power has significant influence on anaerobic digestion, which is higher than the ultrasonic time. The optimum ultrasonic conditions are 24 W and 29 s. The methane yield could be obviously improved with ultrasonic wave under the optimum condition. The corresponding methane yield is 228 mL/g-VS, which is 21% higher than the control group. The improvement of mass transfer of methanogen cell and the higher biological activity might be the main reason for higher biogas production.

Key words: anaerobic digestion; vinegar residue; methane; ultrasonic wave; response surface

醋糟是食醋厂生产过程中的下脚料,每生产1 t 固体发酵二级食醋就可产生0.6~0.7 t 新鲜醋糟^[1]。传统的醋糟处理方法(如堆肥、饲料化、焚烧等)无法实现醋糟的绿色处理^[2]。厌氧消化是近年来研究较热的一种生物质废弃物处理方法,由于消化过程是在微生物的作用下产生能源气体(氢气和甲烷),且该工艺符合环保要求,所以被广泛地应用于秸秆、禽粪、市政有机废弃物和农林废弃物处理^[3-6]。目前的沼气工程中大多数厌氧消化技术采用的是单相工艺生产甲烷,但从能源利用角度看,两相厌氧消化工艺能够生成燃烧热值更高的氢气,具有更高的能源回收效率。因此,两相厌氧消化联产氢气和甲烷已成为近年来的研究热点之一。

两相厌氧消化工艺的第2阶段为产氢废水的甲烷转化,与生物质废弃物原料不同,产氢废水中除葡

萄糖、淀粉、纤维素质量分数较低之外,还含有大量的挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFAs)和产氢菌的次级代谢产物,挥发性脂肪酸虽然是甲烷菌代谢底物,但初始阶段大量酸的存在会严重破坏甲烷菌的生长环境,甚至较低的pH会抑制甲烷菌的活性^[7]。因此,生物质废弃物的产氢废水甲烷转化往往存在一定难度。

前期在研究醋糟产氢废水的甲烷转化过程中发现,产氢废水厌氧消化虽然能够产生甲烷,但甲烷产率相对较低,产氢废水中的VFAs转化率较低。为提高产氢废水的甲烷产率,采用超声波强化手段改善厌氧消化产甲烷的性能,研究了超声波对醋糟产氢废水甲烷转化的影响规律,考察了超声功率和超声时间对醋糟厌氧消化产甲烷的影响,分析了超声波促进甲烷生成的机理。

收稿日期:2016-06-05

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20150487);中国博士后科学基金(2014M561589);国家自然科学基金青年科学基金项目(51608232)

作者简介:张存胜(1983-),男,博士,讲师,研究方向为食品工业废弃物资源化利用,通讯联系人,0511-88780201, zhangcs@mail.ujs.edu.cn。

1 材料与方法

1.1 厌氧活性污泥

厌氧污泥取自实验室 40 L CSTR 反应器,污泥厌氧消化时间在 1 a 以上。

1.2 超声及厌氧消化实验

首先利用 500 mL 质量浓度为 2 g/L 的葡萄糖溶液作为消化底物优化超声条件^[8],然后考察超声波对产氢酸性废水厌氧消化产甲烷的影响规律。

超声设备为超声波细胞生长仪(CY-5D型,宁波新芝生产)。超声条件:间歇比为 2/3,超声频率为 20 kHz,超声功率分别为 8、16、24、32、40 W,对应的功率密度分别为 0.027、0.053、0.08、0.107、0.133 W/mL。超声时间选取 15、30、45 s 和 60 s。取 300 mL 厌氧活性污泥于 1 L 消化瓶中,将超声探头深入到消化液液面以下 1 cm 处进行超声作用,超声完毕后加入底物并向消化瓶中通入高纯氩气以制造厌氧环境,于 37℃ 水浴锅中进行厌氧消化产甲烷实验。为使厌氧污泥与产氢发酵液充分混合,提高有机质降解效率,每天手摇消化瓶 3 次,每个消化瓶做 3 组平行实验。通过排水法收集产生的气体,发酵过程中取厌氧消化的液相产物进行分析。

厌氧消化所需的产氢酸性废水为产氢发酵液,将 500 mL 产氢发酵液与 300 mL 预处理后的活性污泥于 1 L 消化瓶中混合^[9],消化瓶的有效体积为 800 mL。将厌氧体系的初始 pH 调至(7.0 ± 0.1),厌氧环境制造方法、发酵温度、手摇次数均与葡萄糖底物发酵条件相同。

1.3 化学分析

沼气中的 CH₄、CO₂ 等成分及组成采用气相色谱仪(SP-6890型,山东鲁南瑞虹生产)进行分析。该气相色谱仪配置 TCD 检测器,装有 TDX-01 不锈钢填充柱(2 m × 3 mm,填料为碳分子筛);进样口温度、柱温和检测器温度分别为 160、140℃ 和 160℃;载气为氩气,气体流速为 25 mL/min。

挥发性脂肪酸(VFAs)由气相色谱仪(GC-5890型,HP生产)检测,配置氢火焰检测器(FID)和毛细管柱(30 m × 0.250 mm,INNOWAX,美国安捷伦生产)。进样口和检测器温度分别为 240℃ 和 260℃,柱温采用升温程序:初温 100℃ 保持 1 min,以 15℃/min 的速率升温至 220℃ 保持 5 min。以氮气作为载气,氮气、氢气和空气的流速分别为 290、170 mL/min 和 290 mL/min。

pH 采用便携式 pH 计(PH B-1 型,上海三信)

进行测定;蛋白质质量分数通过凯氏定氮法测定;还原糖质量分数通过 DNS 比色法测定。

1.4 响应面分析

在单因素实验的基础上,根据 Box-Behnken 中心组合试验设计原理,选取超声提取时间(A)、超声提取功率(B)作为影响因素,设计两因素三水平的响应面分析试验,利用统计分析软件 Design Expert v8.0.5b 设计实验并进行结果分析。响应面分析因素与水平如表 1 所示。

表 1 响应面分析因素与水平

因素	编码值	水平		
		-1	0	1
超声功率/W	A	16	24	32
超声时间/s	B	15	30	45

2 结果与讨论

2.1 超声条件的单因素实验

在超声时间为 30 s 的条件下,不同超声功率对污泥消化产气量的影响如表 2 所示。

表 2 超声功率对产气量的影响

超声功率/W	0	8	16	24	32	40
累积产气量/mL	175	195	204	220	190	180

由表 2 可知,在低超声功率下,甲烷产量随功率的增加而逐渐提高,功率达到 24 W 时产气量最高,功率大于 24 W 时,污泥活性随超声功率增大而逐渐下降,因此,最佳的超声功率为 24 W,此时对应的功率密度为 0.08 W/mL,沼气的产量比对照组提高了 26%。杨金美等^[10]研究发现,超声波在 0.2 W/mL 时可以提高污泥活性,超声发生空化作用的阈值为 0.4 W/mL^[10],本实验中,最大声密度(0.133 W/mL)低于阈值,因此污泥不受超声波空化产生的机械作用的影响。另外,低密度的超声波产生的微声流,可提高微生物细胞内外的传质效率和微生物的生长活性^[11-14]。因此,较低的声密度促进了甲烷菌的生长。

超声功率为 24 W 时,超声时间对厌氧活性污泥消化产甲烷的影响规律如表 3 所示。由表 3 可

表 3 超声时间对产气量的影响

超声时间/s	0	15	30	45	60
累积产气量/mL	170	172	220	195	168

知,产气量随超声时间延长有所提高,超声时间为 30 s 时沼气产量最高,为 220 mL;随着超声时间增加,沼气产量会逐渐下降。当超声时间为 60 s 时,沼气产量低于对照组。许多研究表明,超声时间在 10 min 以内会促进生物活性^[15-16],这说明在一定的超声强度下,较短的超声时间可以促进微生物的生长,提高其对有机物的降解消化能力。但过长时间的超声会破坏甲烷菌的细胞结构稳定,甚至会杀死部分甲烷菌,导致沼气产量下降。Schlafe 等^[17]分析认为,超声只强化细菌胞内新陈代谢过程中的某些步骤,对其他反应步骤反而会产生抑制作用,过长时间的超声会抑制微生物活性。

2.2 超声对沼气产量影响的响应面分析

响应面分析结果如表 4 所示。对回归模型进行方差分析,结果如表 5 所示。

表 4 响应面分析结果

编号	A/W	B/s	产气量/mL
1	24.00	30.00	220
2	24.00	51.20	215
3	24.00	8.79	208
4	32.00	15.00	205
5	32.00	45.00	200
6	35.30	30.00	180
7	16.00	15.00	175
8	16.00	45.00	160
9	12.70	30.00	187

表 5 二次回归模型的方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均差	F 值	P 值	显著性
模型	3807.51	5	761.50	4.31	0.0413	①
A-超声功率	466.66	1	466.66	2.64	0.1483	—
B-超声时间	15.40	1	15.40	0.087	0.4764	—
AB	20.25	1	20.25	0.11	0.7450	—
A ²	3159.81	1	3159.81	17.87	0.0039	②
B ²	371.98	1	371.98	2.10	0.1902	—
残差	1237.56	7	176.79	—	—	—
失拟项	1237.56	3	412.52	—	—	—
误差	0.000	4	0.000	—	—	—
总和	5045.08	12	—	—	—	—

注:①P < 0.05,模型或考察因素有显著影响;②P < 0.01,模型或考察因素有极显著影响。

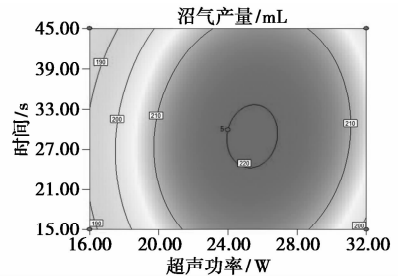
污泥生物效应影响大,得到拟合模型为:

$$Y = 220 + 7.64A - 1.39B + 2.25AB - 21.31A^2 - 7.31B^2 \quad (1)$$

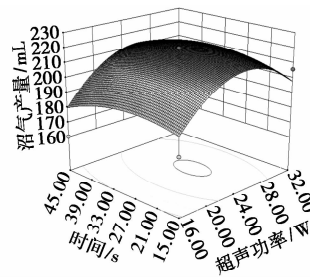
由表 5 可知,回归模型达到显著水平(P < 0.05),其中超声功率的自交互作用(A²)对产气量的影响达到极显著,对产气量影响的显著性顺序为:超声功率 > 超声时间。

2.3 超声条件响应面分析

响应曲面图和等值线图如图 3 所示。



(a) 响应面



(b) 等值线

图 3 超声功率和超声时间交互作用的响应面和等值线图

极值条件出现在等高线的圆心处,由图 3 可以直观地观察到因素之间的交互情况,等值线图越圆,说明他们之间相互作用影响小;而等值线图越扁平,表示因素之间的相互影响越大^[18],图 3 中出现了椭圆形等值线,说明超声功率和超声时间两因素之间的影响作用较大。

为确定各因素的最佳取值,通过 SAS 软件进行岭脊分析,得出回归模型存在最大值点,Y 的最大估计值为 220 mL,稳定点(A,B)的代码值为(7.64, -1.39),与之对应的实际值:超声功率为 25.4 W,超声时间为 28.97 s,此时产气量最大估计值为 220.72 mL。超声功率过大会导致沼气产量下降,推测其原因是:在低强度超声辐照下,细胞膜表面受到切应力而瞬间造成微伤,导致细胞壁局部破裂,从而改变细胞膜的通透性。在较短时间内,微小伤口容易被细胞自身修复,超声的作用可促进微生物细胞的生长,减少次生代谢产物的积累对微生物的代

在相同污泥浓度和混合液体积下,超声功率对

谢抑制作用,促进代谢产物的合成,而没有对生物体造成损伤或死亡,超声作用过强时,伤口无法修复而导致细胞死亡^[19]。

为了验证响应面的正确性,选取超声功率(A)为25 W,超声时间(B)为29 s,在此条件下进行3次平行验证实验,得到的甲烷产量为220.12 mL,与预测值220.72 mL之间的误差较小(0.3%),说明采用RSM法可对实验结果进行精确的预测。

2.4 超声对醋糟厌氧消化影响

超声对产氢酸性废水产甲烷的影响如表6所示。

表6 超声对甲烷产气及VFA成分影响

项目	甲烷产	甲烷体	乙酸	丙酸	异丁酸
	量 ^① /[mL· (g-VS) ⁻¹]	积分/ %	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
产氢废水	—	—	3837	190	114
空白组	189	55	200	59	103
超声组	228	58	142	32	102

项目	正丁酸	异戊酸	正戊酸	己酸/
	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
产氢废水	1952	227	79	308
空白组	56	224	66	167
超声组	54	223	63	111

注:①基于干物质。

经过超声处理后,产氢废水的甲烷产量为228 mL/g-VS,对应的甲烷体积分数为58%,总甲烷产量比空白组提高了21%。VFA中被产甲烷菌消化利用的主要成分是乙酸、丙酸、正丁酸和己酸。超声处理加速了VFA的分解和转化,其中,乙酸和丁酸的转化率均高于96%。实验结果表明,超声处理可提高产甲烷污泥活性,促进更多的挥发性脂肪酸向甲烷的转化。

3 结论

响应面回归模型可准确地预测超声辅助提高甲烷产率,厌氧消化最佳超声条件为:超声功率为25 W,超声时间为29 s。最佳超声条件下产氢废水的甲烷产量为228 mL/g-VS,对应的甲烷体积分数为58%。在超声波作用下,产氢废水中的乙酸和丁酸转化率在96%以上,总甲烷产量提高了21%。这说明超声波可以显著增大产氢废水甲烷转化效率,提高有机质的生物利用率。

参考文献

- [1] 魏本平,陈闯,卢秀红,等. 醋糟干发酵产沼气潜力研究[J]. 中国沼气,2012,30(3):30-33.
- [2] 张存胜,王振斌,马海乐. 醋糟能源转化技术研究进展[J]. 农产品加工,2015,12:54-56.
- [3] Zhang C, Xiao G, Peng L, *et al.* The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 129:170-176.
- [4] Kim M, Liu C, Noh J W, *et al.* Hydrogen and methane production from untreated rice straw and raw sewage sludge under thermophilic anaerobic conditions[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2013, 38(21):8648-8656.
- [5] Zhu H, Stadnyk A, Beland M, *et al.* Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process[J]. *Bioresour. Technol*, 2008, 99(11):5078-84.
- [6] 孙岩斌. 不同预处理对餐厨垃圾厌氧联产氢气和甲烷的影响及其机理研究[D]. 北京:北京化工大学硕士学位论文,2013.
- [7] Quémeñeur M, Hamelin J, Barakat A, *et al.* Inhibition of fermentative hydrogen production by lignocellulose-derived compounds in mixed cultures[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2012, 37:3150-3159.
- [8] 张存胜,王振斌,马海乐,等. 产氢菌的分离鉴定及发酵性能研究[J]. 化工进展,2016,35(4):1184-1189.
- [9] Wang Z, Shao S, Zhang C, *et al.* Pretreatment of vinegar residue and anaerobic sludge for enhanced hydrogen and methane production in the two-stage anaerobic system[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2015, 40:4494-4051.
- [10] 杨金美,张光明,王伟. 超声波强化活性污泥活性的试验研究[J]. 给水排水,2006,32(1):37-40.
- [11] 丁文川. 低强度超声波辐射活性污泥的生物效应及其应用试验研究[D]. 重庆:重庆大学博士学位论文,2006.
- [12] 冯若,李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥:安徽科学出版社,1992.
- [13] Pitt W G and Ross S A. Ultrasound increases the rate of bacterial cell growth[J]. *Biotechnol Prog*, 2003, 19(3):1038-1044.
- [14] Liu Y, Takatsuki H, Yoshikoshi A, *et al.* Effects of ultrasound on the growth and vacuolar H⁺-ATPase activity of aloe *arborescens* callus cells[J]. *Colloid Surfaces B*, 2003, 32:105-116.
- [15] Lafitte-Trouqué S, Forster C F. The use of ultrasound and γ -irradiation as pre-treatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge at mesophilic and thermophilic temperatures[J]. *Bioresour Technol*, 2002, 84:113-118.
- [16] 曾晓岚,龙腾锐,丁文川. 低能量超声波辐射提高好氧污泥活性研究[J]. 中国给水排水,2006,22(5):88-91.
- [17] Schläfer O, Sievers M, Klotzbücher H, *et al.* Improvement of biological activity by low energy ultrasound assisted bioreactors[J]. *Ultrasonics*, 2000, 38:711-716.
- [18] 王晓阳,唐琳,赵奎. 响应面法优化刺槐花多酚的超声提取工艺[J]. 食品科学,2001,32(2):66-70.
- [19] 戴传云,王伯初. 低功率超声波对微生物消化的影响[J]. 重庆大学学报,2003,26(2):15-21. ■