

用多级厌氧消化器处理豆腐废水

梁家骥 马克森 苏京军 肖 颀 程光胜

(中国科学院微生物研究所, 北京)

本文报道用自行设计的实验室规模的多级厌氧消化器处理豆腐废水的实验结果。消化器总容积5L, 进水COD为14000—28000mg/L, 发酵温度30℃, COD去除率可达98%左右, 每去除1g COD可产沼气0.42—0.65L, 其中甲烷含量53%以上。

关键词 甲烷发酵; 豆腐废水; 多级厌氧消化器

近年来报道的有机废水厌氧处理装置种类很多, 主要有含滤料的消化反应器(AF)^[1], 上流式污泥床(UASB)^[2,3], 含滤料的上流式污泥床(AF+UASB), 厌氧附着膜膨胀床(AAPB)^[4,5], 厌氧流化床反应器^[6], 接合式厌氧折流反应器(HABR)^[7]等。UASB装置仍在不断改进中。国内曾报道用填充式的上流式污泥床和固定化污泥颗粒处理豆腐废水^[8-10]。我们在研究沼气发酵微生物的工作中, 设计了一种适用于实验室的小型豆腐废水厌氧消化器, 它吸取了以上各种反应器的某些长处, 又考虑到豆腐废水COD不稳定的特点, 在实验过程中, 发现该消化器不仅有利于进行微生物学研究, 而且处理豆腐废水效果较好。

材 料 和 方 法

(一) 多级厌氧消化器的结构和运转

1. 结构: 由多个体积为1L的圆柱形特制容器串联而成, 废水逐个通过每个容器, 称多级厌氧消化器(MABD)。

2. 废水来源和接种物的获得: 废水取自北京海淀区豆制品六厂, 为沉淀出豆腐后的废水, 俗称黄浆水。接种物最初取

自北京海淀区豆制品六厂阴沟, 为黑色有强烈臭气的污泥。污泥在实验室于消化器中以黄浆水为原料长期厌氧驯化后, 实验证明有强烈产甲烷活性。

3. 沼气发酵的启动和运转: 每个容器加入10%的接种物, 装入COD被水调整为8000mg/L左右的黄浆水1L, 调整pH为7.0, 置于30℃下保温。记录产气量, 测量pH并检测产甲烷情况。开始各罐pH下降, 有少量甲烷产生, 约10天以后pH回升至7.0, 日产气量开始下降。此时开始加入新原料, 同时从最末端容器的出水口排放同体积液体。加入量可逐日增加, 直至1L。约一个月后, 各罐pH稳定, 日产气量亦趋稳定, 消化器开始正常运转。

(二) 分析方法

1. pH: 用pH试纸或ZD-2型自动电位滴定计测定。

2. 总固体、挥发性固体及悬浮固体: 见参考文献[10]。

3. 碱度: 参考文献[11]。

4. COD: 用重铬酸钾法测定^[11]。

本文于1989年12月18日收到。

此项研究在王大相教授指导下进行。

5. 总糖和还原糖: DNS 法^[12]。

6. 氧化还原电位: 用 ZD-2型自动电位滴定计测定。以铂电极为指示电极; 用饱和甘汞电极为参比电极。使用前用铁氰化钾和亚铁氰化钾溶液(0.0033mol/L)及氯化钾溶液(0.1mol/L)在 25°C 校准其 Eh 为 -186mV, 取足够量消化液在氮气保护下测定。

7. 挥发性脂肪酸、非挥发性脂肪酸和醇类: 用气相色谱法测定。色谱仪为岛津 GC-7AG, 记录仪为 C-RIB, 氢焰检测, 固定相 GDX-401 (60—80目), 进样口温度 220°C, 柱温 210°C, 以高纯氮为载气。测定挥发性脂肪酸时、流速 60ml/min, 氢气压力 0.6kg/cm², 空气压力 0.5kg/cm²。进样前样品用浓度为 50% 的硫酸调节 pH 为 2.0 以下, 进样量 1 μ l; 测定非挥发性脂肪酸时, 载气流速为 50ml/min, 1ml 样品用 2ml 甲醇和 0.4ml、50% 硫酸在室温酯化 17—18h 后, 加 1ml 蒸馏水和 0.5ml 三氯甲烷, 离心, 取 1 μ l 下层溶液测定; 醇类的测定除载气流速为 50ml/min 外, 其它条件同挥发性脂肪酸测定。

8. 气体成分分析: 用气相色谱法测定。色谱仪为四川分析仪器厂 S-3A 型气相色谱仪, XW-100/AB 型长图自动平衡记录仪。热导检测, 固定相 TDX-02, 柱温 80°C, 热导池温度 60°C, 桥流 80mA, 载气为高纯氮, 流速 90ml/min, 进样量为 1 μ l。

9. 碳素分析: 岛津 TOC-10B 型总碳素分析仪, 岛津 R-111 台式平衡记录仪, 进样量 20 μ l。总碳测定温度 900°C, 无机碳测定温度 170°C, 有机碳为总碳与无机碳之差。

10. 氮素分析: 采用 BUCHI322/HX20 全自动定氮系统。总氮测定取消化后的样品 5ml, 氨态氮取样品 25ml。

结果和讨论

(一) 多级厌氧消化器处理豆腐废水的结果

由表 1 可见, 此消化器处理豆腐废水时, 有较高的 COD 去除率, 每去除 1g COD 产生的沼气也较多。

(二) 处理前后豆腐废水中各种成分的变化

见表 2。测定了 5 个依次串联的消化

表 1 多级厌氧消化器处理豆腐废水的效果
Table 1 The efficiency of treatment on soybean cake waste water with MABD

进 水 量		0.5	0.5	0.5
Influent(L/day)				
COD (mg/L)	进 水 Influent	19130	22474	28419
	出 水 Effluent	57.3	213.5	587
	去 除 率 Reduction (%)	99.4	98.1	97.9
进 水 负 荷 率 Feed loading rate (g COD/L·day)		3.83	4.50	5.72
处 理 负 荷 率 Removal loading rate (g COD/L·day)		3.81	4.44	5.61
产 气 量 Gas production (L/day)		6.08	6.60	6.40
产 气 率 Rate of gas production (L/L·day)		2.43	2.64	2.56
废 水 产 气 率 Rate of gas production from soybean cake waste water (L/L)		12.16	13.20	12.80
甲 烷 含 量 (%) Methane content of gas		54	58.6	60

表 2 处理前后豆腐废水中各种成分的变化

Table 2 Change of components of soybean cake waste water before and after treatment

测定项目 Items for analysis	进水 Influent	消化罐序号 Ordinal numbers of digester				
		1	2	3	4	5
总固体 Total solid(%)	1.70	0.80	0.77	0.49	0.47	0.48
挥发性固体 VS (%)	1.33	0.47	0.45	0.15	0.13	0.13
悬浮固体 Suspended solid (mg/L)	9800	6000	5200	2200	2100	1900
pH	5.3—6.0	4.3—4.6	4.4—4.8	6.5—7.2	7.2—7.4	7.3—7.6
氧化还原电位 Eh(mV)	+20	-122	-133	-331	-330	-330
碱度 Alkalinity (mg/L, as the CaCO ₃)	943	1555	1765	3203	3293	3315
COD (mg/L)	22474	9844	8686	3741	674	213.5
还原糖 Reducing carbohydrate (mg/L)	416.8	116.2	112.5	107	91.6	90.4
总糖 Total carbohydrate(mg/L)	7084.4	147.32	143.1	136.5	131.8	116.2
总氮 Total nitrogen(mg/L)	5248	459.8	457.3	499.9	478.4	451.4
氨态氮 Ammoniacal nitrogen (mg/L)	28.4	118.4	126.8	323.3	333.4	350.4
总碳 Total carbon (mg/L)	8600	5650	5310	3209	1029	899
无机碳 Inorganic carbon (mg/L)	72	84	86	388	838	751
有机碳 Organic carbon (mg/L)	8528	5566	5224	2821	191	148
碳氮比 C:N ratio	16.4	12.3	11.6	6.4	2.2	2.0

罐中各种成分的变化。结果表明: 1. 黄浆水中的氮大部分以结合态形式存在, 氨态氮只占 5.4%, 经厌氧消化后, 氨态氮增加了 11.3 倍, 说明蛋白质的降解较完全。总氮含量变化不大, 是因为生物量增加而掩盖了废水中蛋白质的减少。在 pH 中性条件下, 氨态氮会以铵离子的形式与发酵液中的碳酸根和碳酸氢根结合生成具有较强缓冲能力的弱酸弱碱盐, 从而使第

3—5 罐出水的碱度都在 3000mg/L 以上, 这表明消化过程是较令人满意的。pH 保持 7.5 左右适合产甲烷细菌的生长, 因此产甲烷较多。2. 在逐个串联的多级消化罐中, 可明显看出有机物分阶段降解的过程, 前两罐由于产酸菌的旺盛生长和产酸, 消化液 pH 下降, 后三罐中, 由于有机酸的降解和碱度的增加, pH 稳定在 7—8 范围内, 产甲烷菌功能活跃, 故

3、4 两罐产甲烷量剧增。正因为如此，我们研究组从这两罐中分离到几种与产甲烷有关的功能细菌^[13-16]。3. 后 3 罐的氧化还原电位测定值都是 -330mV 以下，正适合产甲烷细菌的生长，显示了这种消化器适合产生甲烷。4. 此消化器有较高的去除 COD 的性能，出水的总碳含量较进水减少 90% 以上，有机碳减少了 98% 以上，总糖也减少了 98% 以上。因此，这一消化器对蛋白质和碳水化合物类的降解效率都较好。

(三) 处理前后豆腐废水中有机酸和醇类的变化

处理前后豆腐废水中挥发性脂肪酸的变化见表 3。由此可见，我们的串联式消化器将甲烷发酵的产酸与产甲烷过程，在一定程度上加以分开了。在前 2 罐中有机物被水解性产酸细菌分解，挥发性脂肪酸剧增，在后面 3 个罐中，产氢产乙酸菌和产甲烷细菌协同作用，产生甲烷。

在消化过程中，还测定到乳酸、丙酮酸、草酸、丙二酸、琥珀酸等不挥发酸，

表 3 处理前后豆腐废水中挥发性脂肪酸的变化

Table 3 Change of volatile fatty acids in soybean cake waste water before and after treatment

挥发性脂肪酸 Volatile fatty acid (mg/L)	废水批号 Batch of waste water	进 水 Influent	消 化 罐 序 号 Ordinal numbers of digester				
			1	2	3	4	5
乙 酸 Acetate	1	0	1000	522	493	113	48
	2	0	797	700	600	203	4
	3	0	1191	566	705	870	198
丙 酸 Propionate	1	0	93	211	897	187	54
	2	0	324	295	541	17	12
	3	0	242	171	534	645	198
异 丁 酸 Isobutyrate	1	3	0	0	0	0	0
	2	12.4	0	0	0	22	0
	3	0	0	0	0	69	0
丁 酸 Butyrate	1	50	1127	2860	1654	0	34
	2	241	2024	1989	825	66	0
	3	68	1038	2891	2246	691	44
异 戊 酸 Isovalerate	1	0	0	0	0	0	2
	2	282	0	0	80	25	0
	3	12	0	0	0	29	0
戊 酸 Valerate	1	0	169	503	414	14	3
	2	0	423	536	390	191	0
	3	0	115	301	676	372	64
己 酸 Caproate	1	0	331	1056	780	124	10
	2	0	3326	3584	910	2	0
	3	0	1062	1431	1792	332	4
总 和 Total VFA	1	53	2720	5152	4278	383	216
	2	534	6899	7104	3436	526	16
	3	12	3648	5432	6963	3008	508

以及 1 个至 5 个碳原子的醇类。它们是大分子化合物降解过程中必然出现的中间代谢产物，所以在第 4、5 罐中未测定出。

(四) 各消化罐中产气量的变化

各消化罐中产气量的变化见图 1。图 1 结果表明，日产气量与进水的 COD 的高低有很明显的关系。COD 高，在较后的消化罐中出现最高产气量；COD 低，在较前的消化罐中出现最高产气量。这表明我们所设计的串联式多级消化器有较强的自身调控适应能力，可处理 COD 值变化幅度较大的废水，无须在进料前增加预处理的操作。

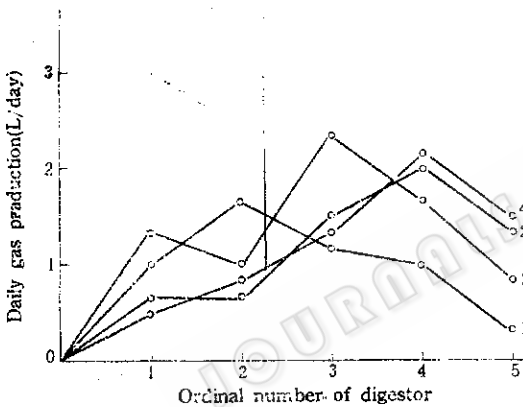


图 1 不同进水负荷时多级消化器各罐的日产气量

Fig.1 Daily biogas production in MABD with different feed loading in each digester
COD(mg/L): 1. 14670 2. 19130
3. 22474 4. 28619

(五) 各消化罐中 COD 的去除率和产甲烷量

各消化罐中 COD 的去除率和产甲烷量如图 2 所示。由图 2 可看出，各罐中所产气体中甲烷含量变化和 COD 的去除率的变化是一致的，说明 COD 的去除是通过产甲烷实现的。

(六) 各消化罐中挥发性脂肪酸的消长

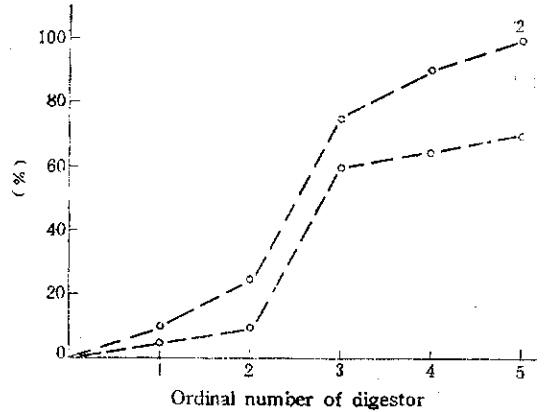


图 2 各罐产生气体中的甲烷含量和 COD 去除率
Fig.2 Methane content in biogas and COD reduction in each digester

- 1. 甲烷含量 Methane content in biogas
- 2. COD 去除率 COD reduction

图 3 表示前后各罐中不同碳数挥发性脂肪酸在全部挥发性脂肪酸中所占比例的消长。第 1、2 两罐中，己酸和丁酸最多，第 4、5 罐则以乙酸为多。这使我们较易在后两个消化罐中分离到产氢产乙酸菌。在第 5 罐中，丙酸所占比例最高，正合乎丙

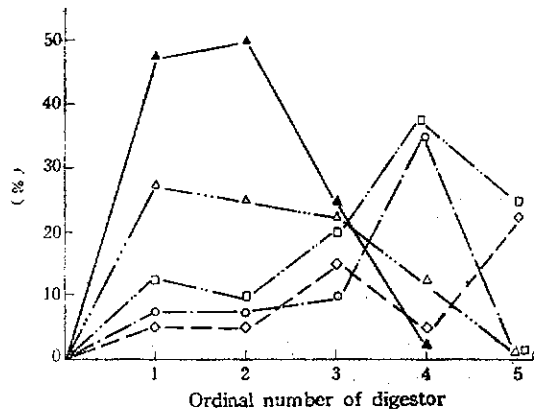


图 3 各罐中挥发性脂肪酸的含量(按占总挥发性脂肪酸量的百分比计)

Fig.3 Contents of volatile fatty acids in each digester (by percentage of individual one in total volatile fatty acid)

- 乙酸 Acetate
- ◇ 丙酸 Propionate
- △ 丁酸 Butyrate
- 戊酸 Valerate
- ▲ 己酸 Caproate

酸降解的热力学规律。

(七) 各消化罐处理前后豆腐废水 COD 的变化

正常运转后加入 0.5 升豆腐废水处理一天后, 各消化罐中废水 COD 的变化列于表 4。结果说明, 废水中的 COD 为

15000mg/L 时, 经这种装置处理后达到了排放标准。当废水 COD 更高时, 如在 5 个消化罐后再串联一个或数个消化罐, 实验证明也可使其达到排放标准。这正是我们的设计特点所在。

表 4 各消化罐处理前后豆腐废水 COD 的变化

Table 4 Reduction of COD of soybean cake waste water flowed through a series of digesters

进水COD Influent COD (mg/L)		14670	22474
消化罐序号 Ordinal number of digester			
1	剩余COD Residual COD	6044	9844
	COD去除率 (%) Reduction	17.6	12.4
2	剩余COD Residual COD	3716	8686
	COD去除率 (%) Reduction	25.3	22.7
3	剩余COD Residual COD	279.5	3741
	COD去除率 (%) Reduction	88.9	66.9
4	剩余COD Residual COD	242	674
	COD去除率 (%) Reduction	96.6	94.0
5	剩余COD Residual COD	121	214
	COD去除率 (%) Reduction	98	98.1

参 考 文 献

- [1] Young, J.C. et al., *J. Water Poll. Control. Fed.*, 41: 160—171, 1969.
- [2] Lettinga, G. et al., *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 2: 253—283, 1984.
- [3] Hulshoffpol, L.W. et al., *Water Sci. Technol.* 15: 291—304, 1983.
- [4] Switzenbaum, M.S. et al., *J. Water Poll. Control. Fed.* 52: 1953—1965, 1980.
- [5] Berg, C. et al., *Biotechnology Letters*, 3: 165—170, 1983.
- [6] Binot, R.A. et al., Biomethanation by immobilized fluidized cell in preprints iawpr specialised seminal anaerobic treatment of waste water in fixed film reactors, 16—18, June, Copenhagen, pp. 221—223, 1982.
- [7] Yang Xianshan et al., Process differences between a sludge bed filter and an anaerobic baffled reactor treating soluble wastes, in "Fifth International Symposium on anaerobic digestion" pp, 353—360, 1983.
- [8] 茹征徽等, 中国沼气, 1(4): 15—17, 1983.
- [9] 顾宗祥等, 江苏省沼气研究所简报, 1983年.

- [10] 杨秀山等：农业工程学报，5(1):56—61,1989。
[11] 中国科学院程度生物研究所沼气发酵常规分析编写组：沼气发酵常规分析，科学出版社，北京，1984。
[12] 北京大学生物系生物化学教研室编：生物化学实验指导，高等教育出版社，pp.22—23,1979。
[13] 刘聿太等：中国沼气，6(1):8—11,1988。
[14] 刘聿太等：微生物学报，28(2):97—105,1988。
[15] 刘聿太等：微生物学报，30(5):319—323,1990。
[16] 凌代文：微生物学报，(待发表)

Treatment of Soybean Cake Waste Water with A Multiple Anaerobic Bed Digester

Liang Jiayuan Ma Kesen Su Jinjun Xiao Xie Cheng Guangsheng
(*Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing*)

Soybean cake waste water has been treated successively with a multiple anaerobic bed digester (MABD) designed by this group in laboratory scale. The total effective volumn is 5 litres. The COD content of waste water treated is 14—28g/L. After treatment 98% of COD is diminished. About 0.45—0.65L of biogas is produced per gram of COD. Methane content in the biogas is over 53%.

Key words

Methane fermentation, soybean cake waste water, multiple anaerobic digester