

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.01.022

活性污泥厌氧初期吸附降解木醋液产甲烷试验*

蒋恩臣¹ 陈亮广¹ 熊磊明¹ 赵创¹ 赵智颖²

(1. 华南农业大学工程学院, 广州 510640; 2. 华南农业大学农学院, 广州 510640)

【摘要】 试验研究活性污泥厌氧初期吸附降解木醋液及产甲烷情况。结果表明,活性污泥对木醋液的厌氧初期吸附在 10 min 内达到动态平衡,木醋液降解率为 15.6%,主要是物理性吸附;10 min 后,吸附为物理性和生物性吸附共同作用;伴随着吸附过程木醋液中有机的水解酸化,醋酸和丙酸含量增加,pH 值下降;被吸附降解的有机物以酚类化合物为主;木醋液及其主要有机物的吸附过程可以很好地用 Freundlich 吸附等温方程描述;甲烷产量随着木醋液初始体积分数的增加而增加。

关键词: 活性污泥 木醋液 厌氧 吸附 甲烷

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)01-0122-05

Anaerobic Initial Adsorption and Degradation of Wood Vinegar on Activated Sludge to Produce Methane

Jiang Enchen¹ Chen Lianguang¹ Xiong Leiming¹ Zhao Chuang¹ Zhao Zhiying²

(1. College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

(2. College of Agriculture, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

Abstract

The utilization of wood vinegar, a by-product of biomass pyrolysis, treated as wastes of agriculture and forest, has been attracting increasing interests all over the world. The anaerobic initial adsorption and degradation of wood vinegar to produce methane was investigated by using the activated sludge. The results indicated that the pseudoequilibrium of the anaerobic initial adsorption could be established in 10 min and the rate of degradation was 15.6% while the physical adsorption played a significant role. Physical and biological adsorption was interacted after 10 min. Accompanied by the acidification, the content of acetic acid and propionic acid were increased resulted in the pH value decreased. The style of organic matter adsorbed and degraded was mainly on phenolic compounds detected by GC - MS technique. The adsorption can be well described by the Freundlich equilibrium model. Methane analyzed by GC technique was increased with the increasing initial volume fraction of wood vinegar. The way of anaerobic adsorption and degradation on the activated sludge is the new path to treat the wood vinegar.

Key words Activated sludge, Wood vinegar, Anaerobic, Adsorption, Methane

引言

生物质能利用技术种类繁多,主要有直接燃烧、热化学转换、生物化学、液化等技术^[1],生物质通过热化学中的干馏热解后的蒸汽经过冷凝得到的轻质液体为木醋液^[2]。木醋液成分复杂,含有有机酸、

醛、酮、醇、酚及其衍生物等多种有机化合物,其中以酸和酚为主。国内外的研究表明木醋液的抑菌有效成分为酚类、乙酸、糠醛^[3-4];木醋液还被用作奶牛、鱼的饲料添加剂^[5-6]。对于将木醋液通过生物降解转化为高热值可燃性气体的研究国内外尚未见报道。

收稿日期: 2011-07-21 修回日期: 2011-08-16

* 广东省科技厅社会发展项目(2010A030200013)

作者简介: 蒋恩臣,教授,博士生导师,主要从事生物质与可再生能源研究,E-mail: ecjiang@scau.edu.cn

木醋液的生物降解方式多样,由于活性污泥中的胞外聚合物^[7-8]含有许多类型官能团,可以为吸附提供吸附位点^[9-10],且吸附是一个很快的过程^[11-12],故被广泛应用到难降解有机物的吸附、生物降解中^[13-14]。活性污泥用于对酚类化合物的吸附降解已有报道^[15-16],也曾用厌氧污泥对苯酚进行降解产甲烷^[17],但对于活性污泥厌氧吸附、降解木醋液产甲烷的研究却少有报道,本文采用活性污泥对木醋液中有机物的初期吸附平衡、吸附等温线、吸附类型、主要气体产物等进行考察,旨在为活性污泥厌氧降解木醋液产甲烷提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

试验用活性污泥取自广州市猎德污水处理厂沉淀池,混合液悬浮固体浓度(MLSS)为42.693 g/L,混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)为18.691 g/L,MLVSS与MLSS之比为0.438。

试验用有机溶液为人工合成,以干馏反应釜500℃热解稻壳2 h所收集的木醋液作为有机物的来源,以氯化铵、磷酸二氢钾为氮源和磷源,碳、氮、磷投加比例为125:5:1,再加入一定的微量元素:H₃BO₃(2.8 mg/L),MnSO₄·H₂O(1.592 mg/L),NaMoO₄·2H₂O(0.752 mg/L),ZnSO₄·7H₂O(0.24 mg/L),Cu(NO₃)₂·3H₂O(0.04 mg/L)。

1.2 初期吸附与降解试验

取30 mL活性污泥于4 000 r/min下离心20 min,去掉上清液,加入化学需氧量(COD)为2 560 mg/L的人工合成有机溶液100 mL(其中木醋液体积分数为20%),置于150 mL血清瓶中,用N₂吹扫血清瓶内的空气后用橡胶瓶塞封好。把1 mL针筒插入橡胶塞并把针筒整体固定在血清瓶上,在35℃恒温振荡器中进行吸附试验,转速为160 r/min,定时取上清液于3 000 r/min下离心10 min,测定上清液的COD、pH值以及初期降解前后挥发性脂肪酸(VFA)含量。试验重复3次,取平均值。

1.3 初期吸附与降解前后有机物类型分析及测定方法

活性污泥对木醋液的厌氧初期吸附、降解有机物类型采用美国Thermo Finnigan TRACE GC-2000型GC-MS气相色谱-质谱联用仪测定,条件为色谱柱:DB-1,30 m×0.25 mm×0.25 μm;程序升温:柱温50℃保持1 min,以6℃/min升高到120℃,保持1 min,再以15℃/min升温至210℃,保持10 min;进样口温度230℃,分流比10,载气He,流速1 mL/min;离

子源EI:70 eV,350 V,质量扫描范围:35~335 m/z。

1.4 吸附等温线试验

分别配置体积分数为5%、10%、15%、20%的试验用木醋液有机溶液,其COD值分别为693、1 333、2 027、2 560 mg/L,其余方法同1.2节。另外分别配置500、1 000、1 500、2 000 mg/L的木醋液中各主要有机物的溶液,分别作活性污泥对其的吸附等温试验。

1.5 初期吸附、降解后气体产物的分析及测定方法

取1.3节试验后收集的气体进行检测,采用Agilent6820型气相色谱仪测定,使用N₂为载气,色谱柱型号为HP-PLOT-Q,长度30 m,柱温保持30℃。热导检测器(TCD)的温度设定为250℃。

1.6 计算

木醋液降解率

$$M = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_0 、 C_t ——原溶液及吸附平衡上清液的COD值,mg/L

吸附量

$$q = \frac{C_0 - C_t}{C_w} \quad (2)$$

式中 C_w ——混合液悬浮固体浓度,g/L

采用Freundlich、Langmuir、Temkin 3种吸附等温方程拟合活性污泥对木醋液的吸附等温线。吸附等温方程表示吸附量 q 与平衡时溶液中COD值 C_t 的关系:

$$\text{Freundlich 公式} \quad \ln q = \frac{1}{n} \ln C_t + \ln k \quad (3)$$

$$\text{Langmuir 公式} \quad \frac{1}{q} = \frac{1}{b q_{\max}} \frac{1}{C_t} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (4)$$

$$\text{Temkin 公式} \quad q = A + B \ln C_t \quad (5)$$

式中 k 、 n 、 b 、 A 、 B ——常数

q_{\max} ——污泥最大吸附量,mg/g

2 结果与分析

2.1 活性污泥对木醋液的厌氧初期吸附过程

活性污泥对木醋液厌氧初期吸附的COD以及pH值的变化如图1所示。从图1可以看出,活性污泥和木醋液接触之后10 min,COD值从2 560 mg/L下降到2 160 mg/L,木醋液降解率为15.6%;之后20 min内,COD值都维持在同一个水平。直到40 min时,COD值有小幅上升,达到2 240 mg/L。40 min后,COD值又开始大幅度下降,到60 min时,COD值为1 840 mg/L,木醋液降解了28.1%。以上结果表明,活性污泥对木醋液初期去除的主要途径

是通过厌氧吸附作用,且吸附速度很快,在10 min中已经达到动态平衡,此吸附过程主要是物理性吸附。40 min时 COD 有所回升是由于活性污泥吸附初期吸附的有机物部分已经水解后重新回到溶液中。40 min后 COD 的下降则是水解酸化及厌氧生物降解作用的结果。最初的吸附总是发生在有机物中能量最有利的官能团上^[18],木醋液中有机物成分多,官能团复杂,并非同时被活性污泥所吸附,所以木醋液的初期降解率不高。

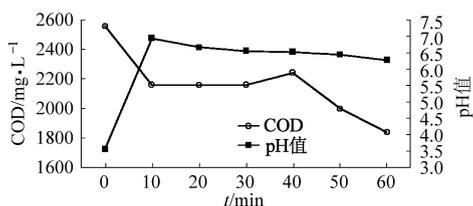


图1 活性污泥对木醋液厌氧初期吸附 COD 与 pH 值的变化

Fig.1 Change of COD and pH value for the anaerobic initial adsorption of the wood vinegar on the activated sludge

图1中,活性污泥在前10 min中对木醋液中有有机物进行了大量的吸附,使得pH值从3.55上升到6.94,而后pH值开始缓慢下降。其中,CH₃COOH吸附前、后质量浓度分别为495.36、656.21 mg/L,吸附后是吸附前的1.32倍;CH₃CH₂COOH吸附前、后的质量浓度分别为45.57、95.04 mg/L,吸附后是吸附前的2.09倍。

以上结果表明,从10 min开始,活性污泥对木醋液的厌氧初期吸附不单纯是物理性吸附,而是物理性吸附和生物性吸附共同作用。此过程中活性污泥表面发酵性细菌群利用它所分泌的胞外酶、淀粉酶、蛋白酶和脂肪酶等,对木醋液中有有机物进行体外酶解,分解成能溶于水的小分子化合物。40 min时COD有所回升,再将产生的小分子化合物吸收进细胞内,分解为乙酸、丙酸和二氧化碳等,为产甲烷菌产甲烷提供物质基础,故吸附结束后,醋酸和丙酸的含量都有不同程度的增加,pH值不断下降。

2.2 活性污泥对木醋液厌氧初期吸附、降解有机物类型判定

活性污泥对木醋液厌氧初期吸附前后主要有机物成分及含量分析如表1所示。

由表1可知,酮类、酚类等有机物在吸附前、后都有不同程度的减少,软脂酸、硬脂酸等长链的酸类物质也呈下降的趋势。尤其是酚类化合物,活性污泥对酚类化合物的厌氧吸附作用非常明显,苯酚、2-甲基苯酚、4-甲基苯酚、愈创木酚、4-乙基苯酚、4-甲基愈创木酚降解率分别为55.15%、67.04%、49.48%、37.47%、55.04%、36.24%。可以得出,一

表1 活性污泥对木醋液厌氧初期吸附前后主要有机物成分及含量分析

Tab.1 Analysis to component and area of the main organic matter for the anaerobic initial adsorption of the wood vinegar on the activated sludge mg/L

成分	化学式	吸附前	吸附后
acetic acid 醋酸	C ₂ H ₄ O ₂	495.36	656.21
2-propanone,1-hydroxy-羟基丙酮	C ₃ H ₆ O ₂	56.81	34.56
propanoic acid 丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	45.57	95.04
phenol 苯酚	C ₆ H ₆ O	482.05	216.22
3-methylcyclopentane-1,2-dione	C ₆ H ₈ O ₂	23.30	20.09
甲基环戊烯醇酮	C ₆ H ₈ O	92.42	30.46
phenol, 2-methyl-2-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	171.01	86.40
phenol, 4-methyl-4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂	315.39	197.21
phenol, 4-ethyl-4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	140.29	63.08
2-methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	113.15	72.14
4-甲基愈创木酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	172.03	138.89
hexadecanoic acid 软脂酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	27.39	18.58
octadecanoic acid 硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		

方面,木醋液中的有机物在溶液状态下的存在形式(分子、离子、络合物等)影响了活性污泥对其的吸附性能。pH值控制着某些有机物的离解度,一般用活性污泥吸附的溶液应呈酸性^[19];另一方面,水解、酸化细菌主要分布在活性污泥表面,而活性污泥的初期吸附也主要发生在表面,在酸性和厌氧条件下,水解、酸化细菌的酶活性以及代谢功能都会提高,有利于活性污泥的生物吸附,尤其是对芳香族化合物的生物吸附。可见,对于难降解的酚类化合物,可选用活性污泥对其进行厌氧吸附、降解。

2.3 活性污泥对木醋液及其中主要有机物的厌氧吸附等温线

分别采用 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 3种吸附等温方程进行拟合,木醋液及其中主要有机物吸附等温线参数如表2所示。

Langmuir模型的吸附是假定条件下的理想吸附,它假定吸附是单分子的,即一个吸附位置只吸附一个分子,被吸附分子之间没有相互作用力,吸附剂表面是均匀的,常表示恒温条件下固体表面发生的吸附现象^[20]。Temkin模型和 Freundlich模型适用于非均匀表面吸附与脱附,且 Freundlich模型是表征多层吸附的经验式,是一个既包括物理吸附又含有化学吸附及生物吸附的复杂过程。木醋液吸附前后部分有机物发生了生物降解,生成了乙酸和丙酸等VFA,所以木醋液中的乙酸和丙酸并不能达到吸附平衡。木醋液中各种有机物由于其本身自带的官

表 2 活性污泥对木醋液及其中主要有机物的厌氧初期吸附等温线拟合结果

Tab. 2 Isotherm parameters for the anaerobic initial adsorption of the wood vinegar and its main organic matter on the activated sludge

模型	参数	木醋液	羟基丙酮	苯酚	甲基环戊烯醇酮	2-甲基苯酚	4-甲基苯酚	愈创木酚	4-乙基苯酚	4-甲基愈创木酚
Freundlich	k	0.017	0.37	0.007 8	2.13	0.15	0.096	0.008 7	0.050	0.098
	$1/n$	0.82	0.43	0.94	0.17	0.58	0.54	0.95	0.65	0.54
	R^2	0.99	0.96	0.91	0.94	0.98	0.88	0.88	0.85	0.88
Langmuir	$b/L \cdot mg^{-1}$	2.57×10^4	2.067×10^5	2.27×10^4	7.97×10^5	9.24×10^4	1.53×10^5	2.33×10^4	1.09×10^5	1.49×10^5
	$q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	24.45	11.17	28.25	7.94	18.18	6.80	31.85	8.80	6.84
	R^2	0.98	0.94	0.91	0.85	0.99	0.80	0.95	0.77	0.83
Temkin	A	-26.17	-12.79	-26.66	-1.03	-19.22	-10.89	-30.33	-16.01	-11.15
	B	4.56	2.95	4.74	1.17	4.05	2.20	5.40	3.03	2.24
	R^2	0.95	0.91	0.85	0.91	0.99	0.82	0.71	0.79	0.80

能团较多,如羟基丙酮有羟基和羰基、2-甲基苯酚有羟基和甲基等,在活性污泥表面被吸附的有机物官能团之间存在着分子间的作用力,且活性污泥表面属于非均匀,故他们各自在活性污泥上的吸附过程基本上能由 Freundlich 等温吸附方程很好地拟合,Langmuir 等温吸附方程拟合度较低。而对于只有一个羟基官能团的苯酚可以用 Langmuir 等温吸附方程拟合。对于木醋液而言,Freundlich 的相关系数比 Langmuir 的大,而且 Freundlich 模型被发现更适宜于描述沉积物对有机物的表面吸附^[21],故 Freundlich 方程拟合得更好。木醋液 Freundlich 等温线拟合结果如图 2 所示。

可见该吸附过程中,活性污泥对木醋液的厌氧初期吸附更接近于多层吸附,木醋液成分非常复杂,被吸附的有机物相互间通过羰基、羧基、羟基等发生微弱的分子间作用。Freundlich 方程中 $1/n$ 一般在 0.1~0.5 之间,表示吸附容易进行,超过 2 时,则表示吸附很难进行。结果表明,活性污泥在厌氧条件下对木醋液及其中主要有机物是一种较好的吸附剂。

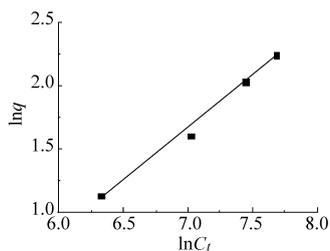


图 2 木醋液 Freundlich 等温线拟合结果

Fig. 2 Isotherm parameters of Freundlich for wood vinegar

2.4 初期吸附、降解后主要气体产物的分析

木醋液体积分数为 5%、10%、15%、20% 的有机溶液在吸附、降解 60 min 后都有甲烷产生,分别为 0.10、0.16、0.22、0.30 mL,并且随着木醋液浓度的增加,甲烷含量也增加。以上结果表明,木醋液的初始体积分数与产甲烷量呈正比关系。这是由于活性污泥物理性吸附后的生物降解作用所产生的乙酸和丙酸被产甲烷菌所利用,放出甲烷和二氧化碳。可见物理性吸附和生物吸附是一个不可分割的连续过程,可以估计,随着木醋液体积分数的上升,活性污泥对木醋液的吸附量也会增加,最终产甲烷的总量会不断上升直到最大值。

3 结论

(1) 活性污泥对木醋液的厌氧初期吸附是一个很快的过程,在 10 min 内达到动态平衡,木醋液降解率为 15.6%,此吸附过程主要是物理性吸附。

(2) 活性污泥对木醋液的厌氧初期吸附、降解是物理性吸附和生物性吸附共同作用的。伴随着吸附过程木醋液中有有机物的水解酸化,醋酸和丙酸含量增加,pH 值有所下降。

(3) 活性污泥对木醋液的厌氧初期吸附、降解有机物类型以酚类化合物为主,对于难降解的酚类化合物,可选用活性污泥对其进行厌氧吸附、降解。

(4) 活性污泥对木醋液及其主要有机物的厌氧初期吸附 Freundlich 型方程拟合得更好,属于多层吸附。

(5) 活性污泥对木醋液的厌氧初期产甲烷量随着木醋液体积分数的增加而增加。

参 考 文 献

- 1 袁振宏,吴创之,马隆龙,等. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:1~2.
- 2 何光设,蒋恩臣. 生物质成型材料干馏裂解工艺试验[J]. 农业工程学报,2006,22(1):129~131.
He Guangshe, Jiang Enchen. Technology process experimental research on carbonization of biomass extrusion materials [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(1):129~131. (in Chinese)
- 3 尉芹,马希汉,郑滔. 核桃壳木醋液的制取、成分分析及抑菌试验[J]. 农业工程学报,2008,24(7):276~279.
Wei Qin, Ma Xihan, Zheng Tao. Preparation, chemical constituents analysis and antimicrobial activities of pyroigneous acid of walnut shell [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(7):276~279. (in Chinese)
- 4 毛巧芝,赵忠,马希汉,等. 苦杏壳木醋液抑菌活性和化学成分分析[J]. 农业机械学报,2010,41(2):164~170.
Mao Qiaozhi, Zhao Zhong, Ma Xihan, et al. Preparation, toxicity and components for bitter almond shell wood vinegar [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(2):164~170. (in Chinese)
- 5 Jin Hyung Yoo, Seung Cheol Ji, Gwan Sik Jeong. Effect of dietary charcoal and wood vinegar mixture (CV82) on body composition of olive flounder *paralichthys of ivaceus* [J]. Journal of the World Aquaculture Society, 2005, 36(2):203~208.
- 6 Kook K, Kim K H. The effects of supplemental levels of bamboo vinegar on growth performance, serum profile and meat quality in fattening Hanwoo cow [J]. Korean Journal of Animal Science and Technology, 2003, 45:57~68.
- 7 Li D H, Ganczarzyk J J. Structure of active sludge flocs [J]. Biotechnol. Bioeng., 1990, 35(1):57~65.
- 8 高永青,彭永臻,王建龙,等. 剩余污泥水解酸化过程中胞外聚合物的影响因素研究[J]. 中国环境科学,2010,30(1):58~63.
Gao Yongqing, Peng Yongzhen, Wang Jianlong, et al. Influential factors of extracellular polymer substances in activated sludge hydrolysis and acidification [J]. China Environmental Science, 2010, 30(1):58~63. (in Chinese)
- 9 AKSU Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(3~4):997~1006.
- 10 Veglio F, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review [J]. Hydrometallurgy, 1997, 44(3):301~306.
- 11 Riffat Rumana, Dague Richard R. Laboratory studies on the anaerobic biosorption process [J]. Water Environment Research, 1995, 67(7):1104~1110.
- 12 张自杰,周帆. 活性污泥生物学与反应动力学[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989:350~352.
- 13 Karim K, Gupta S K. Biosorption of nitrophenols on anaerobic granular sludge [J]. Environmental Technology, 2002, 23(12):1379~1384.
- 14 Liu J J, Wang X C, Fan B. Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9):5305~5311.
- 15 邵瑞莹,王建龙. 温度对4-氯酚在厌氧颗粒污泥上吸附性能的影响[J]. 清华大学学报:自然科学版,2007,47(9):1469~1472.
Gao Ruiying, Wang Jianlong. Effect of temperature on the biosorption of 4-chlorophenol onto anaerobic granular sludge [J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2007, 47(9):1469~1472. (in Chinese)
- 16 陈元彩,陈竹,蓝惠霞,等. 微氧条件下固定化颗粒污泥的氯酚降解及菌群结构[J]. 华南理工大学:自然科学版,2006,34(9):128~132.
Chen Yuancai, Chen Zhu, Lan Huixia, et al. Chlorophenol degradation and microorganism community structure of immobilized granular sludge under micro-aeration condition [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2006, 34(9):128~132. (in Chinese)
- 17 Fedorak P M, Hrudey S E. Anaerobic microbiological treatment of high-strength phenolic wastewaters [J]. Canada Centre for Mineral and Energy Technology, 1988, 8(23):101~117.
- 18 徐宏英,李亚新,岳秀萍,等. 厌氧颗粒污泥对有机物的初期吸附[J]. 环境科学学报,2008,28(9):1807~1812.
Xu Hongying, Li Yaxin, Yue Xiuping, et al. Initial adsorption of organic substrates onto anaerobic granular sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(9):1807~1812. (in Chinese)
- 19 刘庆余,谢君,周颖辉,等. 城市污泥发酵处理中微生物对有机物的降解[J]. 中国环境科学,1995,15(3):215~218.
Liu Qingyu, Xie Jun, Zhou Yinghui, et al. Study of microbial degradation of toxic organic compounds in fermentation treatment of municipal sludge [J]. China Environmental Science, 1995, 15(3):215~218. (in Chinese)
- 20 贺凯,卢少勇,金相灿,等. 五种填料对磷酸盐的等温吸附-解析特性[J]. 农业工程学报,2008,24(8):232~235.
He Kai, Lu Shaoyong, Jin Xiangcan, et al. Adsorption-desorption characteristics of phosphate by five kinds of substrates [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(8):232~235. (in Chinese)
- 21 Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil its humin acid and humin fractions; potential sources of the sorption nonlinearity [J]. Environmental Science Technology, 2000, 34(7):1254~1258.