

# 蓝藻与污泥混合厌氧发酵产沼气的初步研究

胡萍<sup>1</sup> 严群<sup>1,2</sup> 宋任涛<sup>3</sup> 阮文权<sup>1,2\*</sup>

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122;

2. 江南大学工业生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122;

3. 上海大学生命科学学院, 上海 200085)

**摘要** 为了实现太湖蓝藻打捞后的快速处置,对厌氧颗粒污泥、消化污泥、剩余污泥与蓝藻混合厌氧发酵产沼气进行了研究。结果表明,蓝藻与污泥混合可以有效促进沼气发酵。在蓝藻与厌氧颗粒污泥物料比为6:1时,产气效果最佳,沼气产率为73 mL/g VS,平均甲烷含量为69%,最大产气速率为138 mL/d,累计产甲烷量为50 mL CH<sub>4</sub>/g干物质,分别是蓝藻与消化污泥、剩余污泥混合发酵时的1.5倍和2.3倍。厌氧颗粒污泥、消化污泥、剩余污泥与蓝藻混合,其VS降解率为11.40%~13.73%,COD减少了27.97%~46.38%。厌氧发酵对蓝藻毒素的含量有较大影响,分别从356、366和244 μg/L降低到检测限5 μg/L以下。

**关键词** 蓝藻 沼气 厌氧发酵 污泥

中图分类号 X17 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)03-0559-05

## Biogas production through anaerobic digestion from the mixture of blue algae and sludge

Hu Ping<sup>1</sup> Yan Qun<sup>1,2</sup> Song Rentao<sup>3</sup> Ruan Wenquan<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122;

2. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122;

3. School of Life Science, Shanghai University, Shanghai 200085)

**Abstract** The feasibility of methane production from blue algae through anaerobic fermentation from the mixture of blue algae and anaerobic granular sludge, digestive sludge and excessive sludge, respectively, were investigated. It indicated that methane fermentation would be enhanced by co-digestion of blue algae and sludge. The biogas yield was 73 mL/g VS, average methane content was 69%, and maximum biogas production rate was 138 mL/d when the material ratio of blue algae and anaerobic granular sludge was 6:1. Methane yield was 50 mL CH<sub>4</sub>/g VS for the mixture of blue algae and granule sludge, which was 1.5 and 2.3 times as high as that of the co-digestion with digestive and excessive sludge, respectively. Moreover, the algae toxin content was decreased sharply, for it was below the detection limitation of 5 μg/L after the anaerobic fermentation process finished.

**Key words** blue algae; biogas; anaerobic digestion; sludge

2007年太湖蓝藻大规模暴发给无锡市以及太湖流域造成了一定程度的生态危机;而在另一方面,由于藻类中含有较丰富的营养成分及能量,因此对其进行资源化利用,使之变害为利、变废为宝,将对解决当前面临的环境、能源等问题从而达到综合治理目的具有十分重要的现实意义。

目前国内外对于蓝藻资源化利用的研究主要有将其加工为高效氨基酸肥料<sup>[1]</sup>、焚烧和提取蛋白质<sup>[2]</sup>等,但在其产业化开发过程中,蓝藻脱水脱毒已逐渐成为蓝藻资源化利用的瓶颈。而将蓝藻作为生物质原料进行厌氧发酵产沼气既可以大规模产业

化处理,又无需对其进行脱水(含固率3%~8%即可),且发酵过程中藻毒素也得到一定程度的降解,从而实现太湖流域蓝藻的减量化、无害化和资源化。

**基金项目:**江苏省高技术研究项目(DG2006044);江苏省自然科学基金资助项目(BK2006023);江苏省太湖专项科技攻关项目(BS2007099);上海市能源作物育种与应用重点实验室开放课题

**收稿日期:**2008-07-07; **修订日期:**2008-08-03

**作者简介:**胡萍(1984~),女,硕士研究生,主要从事固体废物资源化研究工作。E-mail:huping-1984@163.com

\* 通讯联系人, E-mail:wquran@jiangnan.edu.cn

因此蓝藻厌氧发酵产沼气的蓝藻资源化利用开辟了新途径,但目前相关研究报道不多<sup>[3]</sup>。

通过将厌氧颗粒污泥、消化污泥和剩余污泥这3种污泥与蓝藻混合进行厌氧发酵,考察其产沼气性能及藻毒素降解情况,从而为蓝藻资源化利用提供理论依据和技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

蓝藻取自无锡市胡埭镇蓝藻堆放池,存放期约为9个月。接种污泥分别为:无锡市某柠檬酸厂正在运行的IC反应器中的厌氧颗粒污泥、无锡芦村污水处理厂经脱水后的消化污泥和无锡城北污水处理厂经脱水后的剩余污泥。其主要性状指标如表1所示。

表1 发酵原料的组成成分

Table 1 Components of the materials for digestion

原料	TS (%)	VS (%)	TN (mg/g)	TP (mg/g)
蓝藻	5.96	81.79	2.62	0.76
厌氧颗粒污泥	16.40	77.48	2.12	0.62
消化污泥	17.85	42.56	1.06	0.58
剩余污泥	16.56	47.89	0.50	0.47

### 1.2 实验装置

如图1所示,采用500 mL的抽滤瓶作为反应器,用倒置的量筒作为气体收集装置。反应温度由电热恒温水浴锅控制。气体检测由抽滤瓶上端的气体取样口取样,发酵液从抽滤嘴取样。

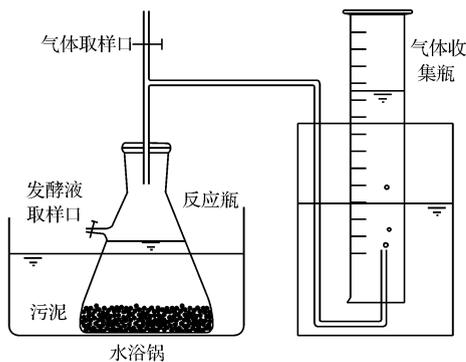


图1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

### 1.3 实验方法

实验采用分批发酵的方式。接种污泥有厌氧颗粒污泥、消化污泥和剩余污泥,发酵前测定原料含固

率,控制反应容器中干物质总量为20 g,按照蓝藻与接种污泥干物质质量之比为1:0、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、2:1、1:1和0:1分别装料。蒸馏水定容至600 mL。在37℃下进行厌氧发酵。实验期间,每天2次摇晃震荡反应器5 min左右,记录产气量并测定甲烷含量。

### 1.4 分析项目及方法

TS和VS的测定见参考文献[4];

COD采用重铬酸钾法(GB 11914-1989)<sup>[5]</sup>;

沼气成分:甲烷含量测定采用气相色谱仪(GC910,上海科创色谱仪器有限公司),色谱柱为不锈钢填充柱,填料为5A分子筛,柱长:1 m × d<sub>6</sub> mm,柱温90℃,汽化温度100℃,检测器温度100℃,载气为氩气,进样量100 μL;

沼气计量:排水法;

总氮测定:凯氏定氮法<sup>[5]</sup>;

总磷测定:钼锑抗分光光度法<sup>[5]</sup>;

辅酶F<sub>420</sub>:紫外分光光度法<sup>[6]</sup>。

藻毒素提取:将1 L的蓝藻水样与10 mL冰乙酸混合过夜,8 000 r/min离心20 min取上清液①。沉淀物回收后加入40%的甲醇,8 000 r/min离心10 min取上清液②。取100 mL①+②经活化过后的SPE固相萃取柱净化富集。用二次蒸馏水10 mL,10%甲醇10 mL,及20%甲醇5 mL分别淋洗萃取柱,用5 mL 80%甲醇洗脱毒素,并旋转蒸发后用1 mL纯水定容。

藻毒素检测:高效液相色谱法(Agilent 1100,美国)。藻毒素标准品购自瑞士Alexis公司。流动相V(H<sub>2</sub>O,含0.05%三氟乙酸):V(乙腈)=70:30,流速1 mL/min,色谱柱恒温箱设为30℃,进样量20 μL,紫外检测波长为238 nm。实验根据保留时间定性,外标法定量。

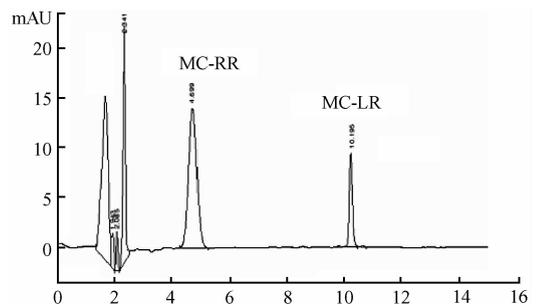


图2 标样(MC-LR及MC-RR)的HPLC色谱图

Fig. 2 HPLC chromatograms of standard sample (MC-LR and MC-RR)

## 2 结果与讨论

### 2.1 蓝藻与污泥不同物料比对厌氧发酵甲烷产量的影响

沼气发酵过程中,选择合适的物料比一方面可以最大限度的消化蓝藻,提高蓝藻利用率;一方面可以大大减少发酵过程所剩余的沼渣,有效降低对环境的二次污染。

图3和图4分别为蓝藻与厌氧颗粒污泥、消化污泥、剩余污泥按照不同的物料比进行厌氧发酵的累计产气量及甲烷含量情况。由图可知,当蓝藻与厌氧颗粒污泥、消化污泥、剩余污泥干物质质量之比分别为6:1、5:1和4:1时,产气量及甲烷含量都达到最高。同一种污泥与蓝藻以不同的比例混合厌氧发酵,发酵液中的C/N比不同,从而导致产气量及甲烷含量不同。不同的污泥与蓝藻混合厌氧发酵达到最高产气量及甲烷含量时的物料比不同,这是因为不同污泥菌种组成及其产甲烷活性不同的缘故。

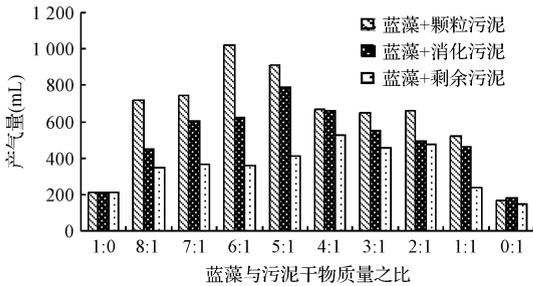


图3 蓝藻与污泥厌氧发酵的累计产气量

Fig. 3 Total volume of biogas during anaerobic fermentation of blue algae and sludges

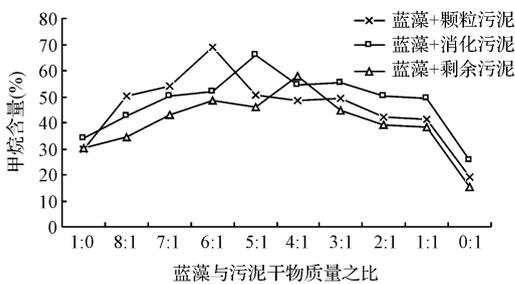


图4 蓝藻与污泥厌氧发酵的甲烷含量

Fig. 4 Methane content during anaerobic fermentation of blue algae and sludges

蓝藻与污泥混合厌氧发酵产气速度非常快,第1 d的产气量已占总产气量的35%左右,其原因应

该是实验所采用的原料为存放期达9个月的蓝藻,营养成分已部分或全部溶出,接种污泥营养供给充足,发酵反应启动快。单独3种污泥分别厌氧发酵的产气量则很少,不到混合发酵组的1/5,并且气体中的主要成分为 $N_2$ 和少量 $CO_2$ ,这说明接种物中可生物利用的物质很少<sup>[7]</sup>。而单独蓝藻厌氧发酵缺乏一定的接种物,其产气效果也不佳。蓝藻与厌氧颗粒污泥在物料比为6:1时厌氧发酵的累计产气量及甲烷含量远远高于其他实验组及对照组,最大产气速率为138 mL/d,单位质量蓝藻的产气量达73 mL/g VS,累计产甲烷量为50 mL  $CH_4$ /g干物质,分别是蓝藻与消化污泥、剩余污泥的1.5倍和2.3倍。因此,以厌氧颗粒污泥作为蓝藻发酵的接种物可以获得较高的产气效果。

### 2.2 蓝藻与污泥混合厌氧发酵产沼气过程中有机质的变化

图5是蓝藻与污泥在最佳物料比的混合条件下发酵前后发酵液的TS和VS的降解情况。由图5可知,发酵前后相比,蓝藻与污泥混合厌氧发酵料液TS、VS降解率较高,其中蓝藻与厌氧颗粒污泥组降解率最高,TS值和VS值分别减少了16.86%和13.73%。而蓝藻与消化污泥组及剩余污泥组,其TS和VS降解率则分别为12.67%、11.48%和13.29%、11.39%,对照组单独蓝藻及3种污泥分别厌氧发酵变化不大,TS、VS降解率在1.84%~4.97%;这说明发酵过程中主要是蓝藻被消化,污泥对消化过程起到了促进作用。

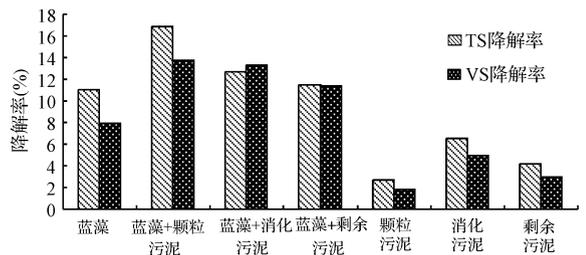


图5 蓝藻与污泥混合厌氧发酵TS和VS降解率

Fig. 5 TS, VS removal of blue algae and sludge mixture during anaerobic fermentation

表2是蓝藻与污泥混合厌氧发酵COD和pH变化情况。发酵初期,即产气较为剧烈的时期,COD的下降比较快,第5 d开始下降较平缓,与产气情况相一致。实验采用的原料是堆放9个月的蓝藻,细胞内蛋白质、糖类等营养物质基本上已经释放到胞

外,直接为接种污泥所利用,因此 COD 去除较快。蓝藻与颗粒污泥、消化污泥、剩余污泥组在最佳物料比的条件下混合发酵的 COD 去除率较大,分别为 46.38%、33.42% 和 27.97%,而单独蓝藻及 3 种污泥组的 COD 去除率在 14%~18%。发酵结束后,料液中的 COD 仍然较高,其原因有 2 点:其一,陈藻中含有较多的杂质和其他一些不能被微生物所利用的物质;其二,厌氧发酵不完全,在今后的研究过程中需进一步优化发酵条件,提高产甲烷菌活性,使蓝藻细胞中的有机质尽可能溶出,从而提高发酵效率和产气潜能。

表 2 蓝藻与污泥混合厌氧发酵 COD 和 pH 变化

Table 2 COD and pH changes of blue algae and sludges' mixed anaerobic fermentation

	COD			pH	
	发酵前 (mg/L)	发酵后 (mg/L)	去除率 (%)	发酵前	发酵后
蓝藻	42 957	36 684	14.60	7.08	6.86
蓝藻 + 颗粒污泥	41 023	21 995	46.38	7.58	6.75
蓝藻 + 消化污泥	40 905	27 234	33.42	7.11	6.81
蓝藻 + 剩余污泥	41 417	29 831	27.97	7.21	6.77
颗粒污泥	5 981	5 006	16.30	8.02	6.88
消化污泥	7 934	6 553	17.41	7.98	6.57
剩余污泥	6 806	5 791	14.91	8.11	7.22

pH 的变化可引起反应其中微生物种群和代谢途径的剧烈变化<sup>[8]</sup>。整个发酵过程中,pH 值基本趋于稳定,并且维持在最佳 pH 范围 6.8~7.4<sup>[9]</sup>以内,说明有机酸产生后没有被积累而是很快被利用进入产甲烷阶段,没有出现酸中毒现象。整个发酵过程无需进行人为调节。

### 2.3 蓝藻与污泥混合厌氧发酵产沼气过程中 $F_{420}$ 浓度的变化

辅酶  $F_{420}$  是产甲烷细菌所特有的一种辅酶,可作为低电位电子转移的载体,在甲烷的形成过程中起着重要作用。目前除了产甲烷菌外,还没有发现其他专性厌氧菌存在有辅酶  $F_{420}$  和其他在 420 nm 激发、480 nm 处发射荧光的物质<sup>[10]</sup>。在有机废弃物厌氧处理中,常常可利用辅酶  $F_{420}$  的荧光特性来鉴别产甲烷细菌,并可据此定性地判断污泥的产甲烷活性<sup>[11]</sup>。

图 6 为在反应结束后各反应组污泥的  $F_{420}$  含量。由图可知,蓝藻与厌氧颗粒污泥、消化污泥和剩

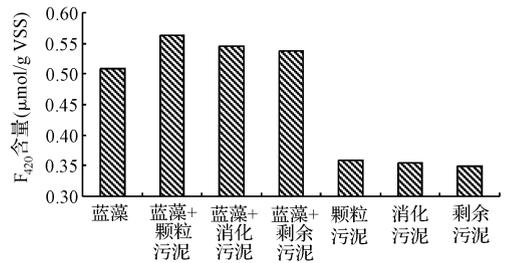


图 6 蓝藻与污泥混合厌氧发酵  $F_{420}$  含量变化

Fig. 6  $F_{420}$  content of blue algae and sludge mixture during anaerobic fermentation

余污泥混合厌氧发酵组中污泥的辅酶  $F_{420}$  含量较大,分别是单独厌氧颗粒污泥、消化污泥和剩余污泥厌氧发酵的 1.57、1.53 和 1.53 倍。单独污泥厌氧发酵产甲烷细菌活性很低,其  $F_{420}$  浓度也低,蓝藻的加入促进了产甲烷菌的生长,提高了产甲烷的效率。其中厌氧颗粒污泥与蓝藻混合厌氧发酵辅酶  $F_{420}$  含量最高,达  $0.563 \mu\text{mol/g VSS}$ ,较对照组(未加蓝藻,  $0.358 \mu\text{mol/g VSS}$ )升高了 57%,产甲烷菌活性最强,因此产沼气情况最佳。比较图 3 和图 6 可知,辅酶  $F_{420}$  的量与沼气产量成正相关。

### 2.4 蓝藻与污泥混合厌氧发酵产沼气中藻毒素含量的变化

藻毒素是淡水水华中广泛存在的一类肝毒性单环七肽物质。根据其组成氨基酸的种类和构型,MC 有近 60 种异构体,其中 MC-LR 毒性较大,对小鼠进行皮下注射的半致死量  $LD_{50}$  为  $0.05 \text{ mg/kg}$ ,而氰化钠为  $4.3 \text{ mg/kg}$ <sup>[12]</sup>。因此,藻毒素的降解情况是解决蓝藻问题的关键。自然存放状态下藻毒素降解非常缓慢,文献报道,太湖蓝藻自然存放 3 个月后,其藻毒素 MC-RR、MC-LR 仍高达 38 和  $120 \mu\text{g/kg}$ ,远超过饮用水标准。蓝藻厌氧发酵前后分别测定了藻毒素的含量,数据如表 3 所示。

表 3 蓝藻与污泥混合厌氧发酵藻毒素变化

Table 3 Variation of toxin content of blue algae and sludge mixture during anaerobic fermentation

	藻毒素含量 ( $\mu\text{g/L}$ )		
	蓝藻 + 颗粒污泥 (6:1)	蓝藻 + 消化污泥 (5:1)	蓝藻 + 剩余污泥 (4:1)
发酵前	366	356	244
发酵后	<5	<5	<5

由表3可知,发酵前蓝藻与厌氧颗粒污泥、消化污泥和剩余污泥混合厌氧发酵组的藻毒素含量分别为366、356和244  $\mu\text{g/L}$ ,但是发酵结束后藻毒素含量已经低于仪器的检测下限5  $\mu\text{g/L}$ ,说明藻毒素在厌氧状态下的降解速率远远大于自然存放的降解速率。因此,可将蓝藻发酵产沼气后的沼液、沼渣作为肥料用于花木、林地等。

### 3 结论

当蓝藻与厌氧颗粒污泥、消化污泥和剩余污泥干物质量之比分别为6:1、5:1和4:1时,其厌氧发酵产沼气量及甲烷含量都达到最高。其中,以厌氧颗粒污泥与蓝藻的混合发酵液产气效果是最佳,产沼气效率最高可达59 mL/g TS和73 mL/g VS,平均甲烷含量为69%。因此,厌氧颗粒污泥为蓝藻厌氧发酵产沼气的最佳接种污泥。其TS、VS降解率和COD去除率分别为16.86%、13.73%和46.38%。更重要的是,厌氧发酵过程结束后,蓝藻藻毒素的含量已低于检测下限。这表明,蓝藻以及厌氧颗粒污泥混合厌氧发酵产沼气不仅可以实现打捞后蓝藻处置过程的无害化、减量化以及资源化,还可以将沼气发酵后的沼液、沼渣作为肥料。但要实现上述过程的规模化应用,还需要在沼气发酵过程的优化以及沼液、沼渣农肥化过程的安全性评价等方面展开深入研究。

### 参考文献

[1] Tripathi R. D. , Dwivedi S. , Shukla M. K. , *et al.* Role of blue green algae biofertilizer in ameliorating the nitrogen demand and fly-ash stress to the growth and yield of rice

- (*Oryza sativa* L. ). *Plants Chemosphere*, **2008**, 70(10): 1919 ~ 1929
- [2] 杨苏,陈朝银,赵声兰,等. 滇池蓝藻资源综合利用的研究进展. *云南化工*, **2006**, 33(3): 49 ~ 53
- [3] Xu R. , Gao T. R. Biochemical methane potential of blue-green algae in biogas fermentation progress. *Journal of Yunnan Normal University*, **2007**, 27(5): 35 ~ 38
- [4] 袁振宏,吴创之,马隆龙. 生物质能利用原理与技术. 北京:化学工业出版社, **2005**. 71 ~ 75
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 北京:中国环境科学出版社, **2002**. 211 ~ 255
- [6] 俞毓馨,吴庆国,孟宪庭. 环境工程微生物检验手册. 北京:中国环境科学出版社, **1990**. 186 ~ 189
- [7] 董诗旭,董锦艳,宋洪川,等. 滇池蓝藻发酵产沼气的研究. *可再生能源*, **2006**, (2): 16 ~ 18
- [8] 张波,蔡伟民,何晶晶. pH调节方法对厨余垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响. *环境科学学报*, **2006**, 26(1): 45 ~ 49
- [9] 彭景勋. 沼气发酵中的酸中毒处理技术. *能源工程*, **1998**, (2): 34 ~ 36
- [10] Dörfing J. , Bloemen W. Activity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments. *Journal of Microbiology Methods*, **1985**, 4(1): 1 ~ 12
- [11] 许敬亮,高勇生,李顺鹏. 运行负荷对酶制剂废水厌氧颗粒污泥形成的影响. *环境科学学报*, **2005**, 25(3): 379 ~ 384
- [12] Angeline K. , Philip M. , Ellie E. Biotransformation of the cyanobacterial hepatotoxin Microcystin-LR, as determined by HPLC and protein phosphatase bioassay. *Environ. Sci. Technol.* , **1995**, 29: 242 ~ 246