

牛奶废水厌氧水解酸化试验研究

刘敏¹, 任南琪¹, 李鹏¹, 王相晶¹, 王少锋²

(1. 哈尔滨工业大学 环境生物技术研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090, E-mail: liumin72@sina.com;

2. 兰州自来水公司, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 利用 CSTR 反应器进行了牛奶废水厌氧酸化实验研究。结果表明, 牛奶废水的厌氧水解酸化过程表现为丁酸型发酵; 蛋白质水解为氨基酸是蛋白质类物质厌氧处理的限速步骤; 长链脂肪酸 C18:1 (含一个双键的不饱和油酸) 的积累是造成蛋白质厌氧水解酸化效率降低的主要原因之一; 在牛奶废水的厌氧处理过程中用 CSTR 反应器作为生物产氢反应器是不适宜的。

关键词: 厌氧酸化; 牛奶废水; CSTR 反应器

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0367-6234(2004)03-0331-03

Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of milk wastewater

LIU Min¹, REN Nan-qi¹, LI Peng¹, WANG Xiang-jing¹, WANG Shao-feng²

(1. Research Center of Environmental Bio-technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China,

E-mail: liumin72@sina.com; 2. Lanzhou water supply company, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Experiments were conducted for anaerobic hydrolysis of milk wastewater in CSTR, and experimental results indicated that anaerobic hydrolysis fermentation of milk wastewater was a butyric-type fermentation; Hydrolysis to amino acid was a rate-limiting step for protein anaerobic degradation; Accumulate of C18:1 was the main reason for efficiency drop of protein anaerobic hydrolysis. The CSTR reactor was not a biohydrogen production reactor suitable for anaerobic treatment of milk wastewater.

Key words: anaerobic hydrolysis; milk wastewater; CSTR reactor

我国乳产品在 20 世纪 50 年代初年产量仅有 600 t, 而 1998 年的乳制品年产量已达 54.03×10^4 t^[1]. 乳品厂排放的废水中主要含有蛋白质、脂肪、碳水化合物等营养物质. 目前国内外对于乳品厂废水的处理方法, 主要有活性污泥法、生物滤池法、生物接触氧化法、化学凝聚沉淀法等. 在上述工艺中物化方法由于化学药剂费用较高而且对溶解性 COD 去除效率不高, 因此, 常用生物处理工艺^[2,3]. 在生物处理工艺中, 好氧生物处理工艺需要大量的能量以及随时会遇到污泥膨胀和污泥过量生长等问题, 相比之下厌氧工艺具有较大的优势, 因为它不需好氧曝气装置、污泥生长少, 而且厌氧工艺占地面积较小^[4]. 本研究采用牛奶废水在高效产酸反应器中进行

厌氧酸化产氢试验, 一方面探讨能源回收的可能性, 另一方面探讨提高牛奶废水厌氧处理效率的可能性.

1 材料和方法

1.1 实验材料和方法

实验在有效容积 9.2 L 的高效产酸反应器中进行, 温度控制在 37 ± 1 °C, 运行中以人工配制的奶粉废水为底物连续进水. 主要营养成分: 蛋白质 ≥ 18.5 %、脂肪 ≥ 20 %、蔗糖 ≤ 20 %、其他微量元素.

1.2 分析方法

实验过程中 pH 值、VSS、SS、碱度、ORP 等采用标准方法. 有机酸组成及含量用气相色谱仪 (GC-122 型) 分析, 气相色谱分析条件: 色谱配置 $2m \times \phi 5$ mm 不锈钢螺旋柱, 内装 2 % H_3PO_4 处理过的 GDX-103 担体 (60 ~ 80 目), 载气 (氮气) 流量 37 mL/min, 燃气 (氢气) 流量 30 mL/min, 助燃气 (空气) 流量 360 mL/min, 柱温 190 °C, 汽化室温度 220 °C, 检

收稿日期: 2003-03-24.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2001AA515030).

作者简介: 刘敏 (1972-), 男, 博士研究生.

任南琪 (1959-), 男, 教授, 博士生导师, 长江学者奖励计划特聘教授.

测温度 220 ℃.

氨基酸测定采用凯氏定氮仪和配可见光检测器的全自动氨基酸分析仪,色谱条件:分析柱内装 2169 #阳离子交换树脂的 150 mm × 4.0 mm 不锈钢柱,去氨柱为内填 2650#树脂的 120 mm × 4.0 mm 不锈钢柱,分析柱温度 58 ℃,反应盘管温度 100℃,泵 1 流速 0.55 mL/min,泵 2 流速 0.3 mL/min,进样量 50 μ L.

长链脂肪酸用配氢火焰离子检测器的岛津气相色谱仪. 色谱条件:色谱柱内填 16% DEGS/Chromosorb W AM(60~80 目),柱温 195 ℃,气化室温度 250 ℃,检测器温度 250 ℃,载气流速 35 mL/min.

2 实验结果和分析

2.1 产酸反应器的启动及运行

取生活污水排放沟底泥经过滤、淘洗处理后加牛奶废水进行曝气培养,经过一个月左右污泥由最初黑色变成棕黄色,将污泥接种在产酸反应器中,污泥接种量为 20 g/L,产酸反应器启动. 反应器进出水浓度及出水 pH 值变化情况见图 1. 在整个运行过程中反应器出水 pH 始终稳定在 4.5~5.9,并没有随进水浓度的增加而发生大的变化. 反应器进出水浓度变化曲线表明,反应器去除效率并不高,这是因为在试验中主要考虑改善废水的性质以提高后续厌氧处理工艺效率.

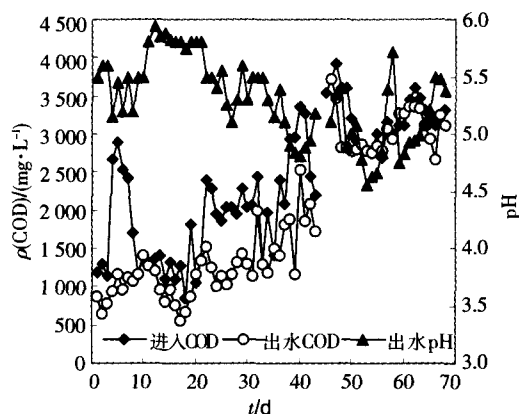


图1 进出水浓度及出水 pH 值变化曲线

2.2 反应器出水中挥发酸变化

牛奶废水厌氧水解酸化后挥发性有机酸的组成及含量见图 2. 牛奶废水经厌氧水解酸化处理后发酵液中乙酸浓度始终保持了较高水平,其次是丁酸,乙醇、丙酸和戊酸浓度较低;在牛奶废水中加入糖蜜废水后出水中挥发酸以丁酸为主,戊酸和乙醇含量明显上升,而丙酸浓度始终很低,在整个试验过程中发酵类型呈丁酸型发酵. 在实验后期戊酸浓度上升对废水的后续处理是不利的,因为戊酸很容易经微生物

作用降解为丙酸和乙酸,而丙酸是比较难降解的短链脂肪酸,在后续的产甲烷处理系统中容易发生丙酸积累而导致反应器酸化. 尽管牛奶废水在厌氧水解酸化过程中丙酸产量较低,但戊酸含量的持续上升间接的相当于丙酸产量的增加,从而对产甲烷相的正常运行造成困难,因此从保证两相厌氧系统各相反应器的正常运行考虑,牛奶废水厌氧水解酸化处理过程中必须严格控制戊酸产量的增加,这方面有待于进一步研究.

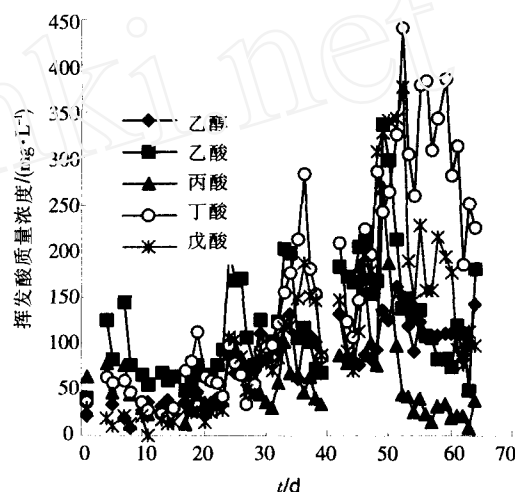


图2 处理出水的挥发酸变化曲线

2.3 反应器中的氨基酸转化

一般来说,各种蛋白质都能在厌氧处理中降解^[5]. 在本试验中考察了蛋白质及氨基酸的转化情况(见表1),结果表明,在所监测的 17 中氨基酸中,除了胱氨酸的转化比较彻底之外(达到 86.7%),其他蛋白质水解氨基酸含量都没有大的变化,氨基酸和蛋白质总量也都没有太大的变化,也就是说蛋白质在厌氧酸化处理过程中没有得到很好的转化,仍然以蛋白质或是多肽的形式存在,相比之下,游离氨基酸的转化则要容易得多,出水中没有检测到游离氨基酸的存在. 在氨基酸的降解过程中,氨基经微生物的非氧化脱氨基作用形成游离氨,出水中检测到的氨浓度高达 319.54 mg/L,而且随着进水浓度的增加,氨浓度也将进一步增加,这对于蛋白质和氨基酸的转化将产生较强的产物抑制作用,而微生物的生理生化作用也将受到一定的影响. 由上可以知道,蛋白质的厌氧酸化处理过程中,由于大量游离氨的影响使蛋白质水解为氨基酸成为蛋白质类物质厌氧水解的限速步骤. 这从另一方面说明在牛奶所含的三大类有机物的厌氧生物转化过程中,蛋白质的分解转化速率是非常缓慢的.

2.4 长链脂肪酸的转化

在有机物的厌氧降解过程中,长链脂肪酸的降解始终是个难点,在牛奶废水厌氧处理中降解很慢,

需要相对长的停留时间,因为它们易于上浮,所以在厌氧反应器(或其他生物处理系统)很难停留很长时间,上浮问题成为它们破坏厌氧或好氧处理的严重问题。乳制品加工废水中含有的脂肪类物质在高速厌氧反应器中常因以下两种原因而破坏厌氧废水处理的稳定性:①污泥上浮,从而引起污泥流失;②长链脂肪酸的毒性较强,引起严重的抑制。

表1 蛋白质水解氨基酸和游离氨基酸的降解情况

名 称	蛋白质水解氨基酸		游离氨基酸	
	进水含量	出水含量	进水含量	出水含量
胱氨酸	18.0	2.4	-	-
蛋氨酸	21.4	24.3	0.125	-
天门冬氨酸	26.8	20.3	0.695	-
苏氨酸	15.4	11.7	0.163	-
丝氨酸	19.8	16.8	0.325	-
谷氨酸	74.8	56.5	0.480	-
甘氨酸	7.0	6.6	0.380	-
丙氨酸	11.2	8.4	0.246	-
缬氨酸	25.6	26.8	-	-
异亮氨酸	18.0	15.6	0.279	-
亮氨酸	31.6	23.1	0.126	-
酪氨酸	14.4	9.1	-	-
苯丙氨酸	20.4	18.0	0.180	-
赖氨酸	32.0	23.0	0.225	-
组氨酸	10.0	9.4	0.290	-
精氨酸	12.8	9.2	0.612	-
脯氨酸	28.2	32.0	0.261	-
氨	5.0	7.0	0.326	319.54
氨基酸总量	376.2	320.3	4.297	-
蛋白质总量	394.6	357.2		

可以皂化的脂类能完全转化为甲烷和 CO_2 ,脂类在厌氧处理过程中可分为三个阶段:①脂的分解,即长链脂肪酸和醇之间的酯键断裂,从而将脂类分解为长链脂肪酸(LCFA)和多元醇;②LCFA和醇的降解,其结果产生乙酸、 CO_2 和氢气;③将乙酸、 CO_2 和氢气转化为甲烷的甲烷化。脂的分解通常不是厌氧处理中限速的一步。整个厌氧过程主要受LCFA降解或者这些脂肪酸的溶解与传质的制约。LCFA易于被吸附到污泥表面。多数研究者认为LCFA抑制微生物生长的机理是由于:①LCFA改变细胞膜的通透性;②LCFA影响细胞壁的表面张力,从而影响细胞的分裂;③不确定的化学过程的影响。

实验中考察了链长为C12到C20的长链脂肪酸的厌氧降解情况(见表2),由表中数据可知除了C18:1(含一个双键的不饱和油酸)之外,其他脂肪酸的转化率都比较高,达到74.3%~83.3%,这其中C18以下的饱和长链脂肪酸经过 β -氧化后降解比较完全,而含有两个或两个以上双键的不饱和C18以及C20脂肪酸很大一部分都转化成了不饱和油酸,另外,因为长链脂肪酸降解过程中产生的中间产

物对其本身的降解具有较强的抑制作用^[6],因此不饱和油酸的含量有明显上升。这从另一方面说明,不饱和油酸在厌氧水解酸化过程中很难得到利用,它的存在和积累是造成厌氧水解酸化效率降低的主要原因之一。

表2 反应器进出水中长链脂肪酸的转化以及相应去除率

名 称	进水中含量		出水中含量		去除率/%
	(mg · L ⁻¹)				
C12: 0	0.0074		0.0019		74.3
C14: 0	0.0276		0.0057		77.7
C16: 0	0.1046		0.0193		81.5
C18: 0	0.0402		0.0090		77.6
C18: 1	0.1744		0.3460		-98.4
C18: 2	0.0792		0.0156		80.3
C18: 3	0.0086		0.0017		80.2
C20: 0	0.0024		0.0004		83.3

在脂类物质的去除过程中,厌氧微生物的生物絮凝起了主要作用^[7],通过厌氧微生物的活动,大多数脂类物质虽然没有被有效的降解,但分散的油脂被聚集在一起形成漂浮在反应器上部的油脂层,在CSTR反应器中,这种情况对反应器的正常运行是不利的,但通过反应器形式的变化,如利用SBR反应器,加上刮渣设备或浮油回收设备,可以有效的利用这种微生物絮凝作用。

2.5 牛奶废水厌氧生物产氢的可行性探讨

牛奶废水中主要含碳水化合物,其中糖类、脂类和蛋白质分别占1/3左右,用牛奶废水进行厌氧发酵法生物产氢具有理论上的可行性。在试验中没有得到满意的结果,大部分时间里没有气体生成,最大产气量只有5L/d,但氢气含量很高,达到65.7%,随后产气过程很快停止,原因主要是:1、反应器产气后水中的脂类物质与污泥大量上浮,脂类物质粘附在污泥上阻碍了污泥与其他底物的接触,微生物的作用得不到发挥;2、蛋白质在厌氧条件下很快发生脱氨作用,游离氨的大量存在具有较大毒性,会部分抑制产氢微生物的活性。但是,这并不是说牛奶废水不能用于发酵法生物制氢,对反应器进行改造,如采用厌氧滤器等可以有效截留微生物的反应器形式,牛奶废水的厌氧发酵法生物产氢还是有可能的。

3 结 论

1)牛奶废水的厌氧水解酸化过程表现为丁酸型发酵;蛋白质水解为氨基酸是蛋白质类物质厌氧处理过程中的限速步骤;长链脂肪酸C18:1(含一个双键的不饱和油酸)的积累是造成蛋白质厌氧水解酸化效率降低的主要原因之一;在脂类物质的厌氧生

(下转第337页)

有机酸后 MgO 消耗完毕时的 pH 降低,而在 pH > 4 时的脱硫率加入有机酸后变低,这也可以由物料平衡得出. 由于 MgO 脱硫时 pH 一般控制在 7 左右,因此 MgO 脱硫时有机酸添加剂对脱硫率的影响是不明显的.

实验中用 MgO 脱硫时产生了结块现象. 因为反应溶液的温度慢慢降低, MgSO_3 的溶解度慢慢变小;同时脱硫率很高,吸收液中的全亚硫酸离子 ($\text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$) 浓度不断升高. 反应结束时结块减少,这可能是因为反应后期脱硫率比较低,溶液中全亚硫酸离子 ($\text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$) 的浓度增加缓慢, pH 却很低的缘故. 因为全亚硫酸离子 ($\text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$) 的溶解度随 pH 的降低而升高^[9].

反应末期溶液的 pH 波动比 CaO 脱硫和 CaCO_3 脱硫都剧烈,并且总体上有升高的趋势. 由物料平衡可以得出,该阶段 MgO 接近反应完毕. 由于气体的冲击使溶液中溶解的 SO_2 不断发生变化,所以 pH 变化剧烈,脱硫率也急剧下降.

3 结 论

1) 添加有机酸添加剂后能减缓脱硫溶液 pH 值的降低过程,通过减少液相传质阻力和气相传质阻力,同时由于有机酸的表面活性作用,增大了脱硫的有效传质面积,从而使脱硫溶液能在较低的 pH 水平得到较高的脱硫率.

2) 添加有机酸添加剂的浓度有一个临界值,不同溶解度和种类的脱硫剂临界浓度不同,溶解度越小,加入相同浓度有机酸的效果就越明显.

3) CaCO_3 为脱硫剂时有机酸添加剂的效果比

CaO 脱硫和 MgO 脱硫时更明显和全面.

参考文献:

- [1] 冯 玲,杨景玲,蔡树中. 烟气脱硫技术的发展及应用现状[J]. 环境工程,1997,15(2):30-35.
- [2] 汪洪涛,吴少华,杜 谦,等. 下降液膜湿法烟气脱硫的实验研究及机理分析[J]. 哈尔滨工业大学学报,2003,35(6):715-718.
- [3] ROCHELLE G T. The effect of additives on mass transfer in CaCO_3 and CaO slurry scrubbing of SO_2 from waste gases[J]. Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals, 1977,16(1):67-75.
- [4] FRANDSEN J B W, KILL H. Optimisation of a wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids[J]. Chemical and Engineering Science, 2001, 51: 3275-3287.
- [5] CUNIL F. Influence of different additives on the reaction between hydrated lime and sulfur dioxide[J]. Environmental Progress, 1991, 10(4):273-277.
- [6] CHANG J C S. Testing and commercialization of byproduct dibasic acids as buffer additives for limestone flue gas desulfurization systems[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1983, 33(10):955-962.
- [7] 黄 梅,李绍箕. 有机羧酸对低浓度 CaCO_3 吸收液烟气脱硫系统影响的初步研究[J]. 热力发电,1999(6):29-34.
- [8] 王乃华,高 翔. 浆液组分添加剂对喷雾干燥烟气脱硫性能影响的研究[J]. 动力工程,2001,21(3):1280-1284.
- [9] 曹 霞,陈秀萍. 浅谈氢氧化镁脱硫技术[J]. 有色冶金设计与研究,2000,21(1):57-62.

(编辑 杨 波)

(上接第 333 页)

物处理过程中,微生物的絮凝作用给脂类物质的回收提供了可能性.

2) 牛奶废水可以作为生物制氢原料,但要持续产氢必须解决污泥上浮和游离氨毒性影响;另外,在牛奶废水的厌氧处理过程中用 CSTR 反应器作为生物产氢反应器是不适宜的.

参考文献:

- [1] 王凯军,秦人伟. 发酵工业废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [2] GVIDAL G, CARVALHO A, MÉNDEZ R, et al. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewater[J]. Bioresource Technology, 2000,74(3):231-239.

- [3] 高大文,彭永臻,王淑莹,等. 利用 ORP 和 pH 控制豆制品废水的处理过程[J]. 哈尔滨工业大学学报,2003,35(6):647-650.
- [4] ZAFAR IQBAL BHATTI, KENJI FURUKAWA, MASANO-RI FUJITA. Feasibility of methanolic waste treatment in UASB reactors[J]. Wat Res,1996,30(11):2559-2568.
- [5] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.
- [6] LALMAN J A, BAGLEY D M. Anaerobic degradation and inhibitory effects of linoleic acid[J]. Wat Res, 2000,34(17):4220-4228.
- [7] LAPSIRIKUL W, CORD - RUWISCH R, HO G. Anaerobic bioflocculation of wool scouring Effluent[J]. Wat Res, 1994,28(8):1743-1747.

(编辑 姚向红)