

光生物反应器对厌氧消化液的处理效能

谢冰涵¹, 公维佳², 梁恒^{1,3}, 唐小斌¹, 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090;
2. 东北农业大学 工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 3. 城市水资源开发利用<北方>国家
工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 迅速发展的集约化畜禽养殖场产生了大量的厌氧消化液(ADE),若不妥善处置将对环境产生不可逆的破坏。在光生物反应器(PBR)内,微藻可以利用 ADE 丰富的无机盐满足自身生长的同时实现废水的处理。为此,构建了菌藻共生体系(进水为未灭菌 ADE)和单一微藻体系(进水为灭菌 ADE)两个 PBR,对比分析了其对 ADE 的处理效能及微藻生物量的积累情况。结果表明,相比单一微藻体系,菌藻共生体系可显著提高对 ADE 的处理效能,对 TN、TP 和 COD 的去除率分别高达($82.1 \pm 1.9\%$)%、100% 和($83.5 \pm 1.8\%$)%。三维荧光光谱分析表明,灭菌使得 ADE 废水中荧光类有机物的成分和峰值均发生了变化;相较于单一微藻体系,菌藻共生体系对荧光类有机物的降解优势明显,大分子蛋白类有机物被有效降解成小分子腐殖酸类有机物。菌藻共生体系可应用于扩大化培养微藻同步实现 ADE 废水的处理,该体系节约了高温高压灭菌的成本,并可获得更为理想的 ADE 处理效果。

关键词: 光生物反应器; 厌氧消化液; 微藻; 菌藻共生; 三维荧光光谱

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)17-0014-05

Treatment Efficiency of Anaerobic Digestion Effluent by Photobioreactor

XIE Bing-han¹, GONG Wei-jia², LIANG Heng^{1,3}, TANG Xiao-bin¹,
LI Gui-bai¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 3. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090, China)

Abstract: A large amount of anaerobic digestion effluent (ADE) has been produced as the rapid development of intensive livestock and poultry farms, and irreversible damage will be imposed to the environment if ADE is not properly disposed. Microalgae can consume abundant nutrient in ADE to meet their own growth and achieve ADE treatment in the photobioreactor (PBR). Therefore, two PBRs were constructed, namely bacterial-microalgal symbiosis system (unsterilized ADE influent) and individual microalgae system (sterilized ADE influent), and the treatment efficiency of ADE and biomass accumulation of microalgae were compared. The results showed that the bacterial-microalgal symbiosis

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12521037)

通信作者: 梁恒 E-mail:hitliangheng@163.com; 公维佳 E-mail:gongweijia@126.com

system significantly improved the treatment efficiency of ADE compared with the individual microalgae system, and the removal rates of TN, TP and COD reached up to $(82.1 \pm 1.9)\%$, 100% and $(83.5 \pm 1.8)\%$, respectively. Three-dimensional fluorescence spectrum analysis showed that the composition and peak value of fluorescent organic matters in ADE changed after sterilization. Compared with the individual microalgae system, the bacterial-microalgal symbiosis system showed significant advantages in the degradation of fluorescent organic matters, in which the macromolecular protein organic matters were effectively degraded into small molecule humic acid organic matters. Therefore, the results demonstrated that the bacterial-microalgal symbiosis system could be applied in microalgae expansion cultivation and simultaneous treatment of ADE. The system could save the cost of high temperature autoclave sterilization and obtain more ideal ADE treatment effect.

Key words: photobioreactor (PBR); anaerobic digestion effluent (ADE); microalgae; bacterial-microalgal symbiosis; three-dimensional fluorescence spectrum

处理集约化畜禽养殖场产生的粪便和养殖废水的沼气工程会产生大量的厌氧消化液(ADE),其含有高浓度的无机盐(氮源、磷源)和难降解有机物,并且碳氮比失衡^[1],若不妥善处置,将会对环境造成难以恢复的严重污染^[2]。近年来,微藻因其能高效去除营养盐、生长快速且适应性强等优点而被用于处理各种废水^[3-6],在光生物反应器(PBR)内,利用微藻处理废水,可以同步完成低成本的生物质能源回收^[7]。有研究表明,菌藻共生体系可显著提高对废水的处理效能,在该体系下微藻光合作用释放的O₂可被细菌利用而加速对污染物的降解,细菌呼吸作用释放的CO₂可充当碳源被微藻利用^[4,8]。但在利用微藻处理实际ADE废水的相关研究中,有关菌藻共生体系和单一微藻体系对ADE废水处理效能的对比研究鲜有报道。因此,笔者构建了菌藻共生体系(进水为未灭菌ADE)和单一微藻体系(进水为灭菌ADE)两个光生物反应器,对比两个不同体系对ADE的处理效能以及微藻生物量的积累情况。

1 材料与方法

1.1 原水水质和微藻

试验原水为某沼气工程产生的实际ADE废水,经10 000 r/min(10 min,4 ℃)离心后用于本试验。试验用水包括灭菌和未灭菌ADE废水,其中灭菌ADE废水通过将离心后的ADE废水放入高温高压灭菌锅(121 ℃,20 min)获得。未灭菌ADE废水的TN、TP和COD浓度分别为 (55.04 ± 0.39) 、 (27.16 ± 1.24) 、 (1168.92 ± 3.14) mg/L;灭菌ADE废水的TN、TP和COD浓度分别为 (40.04 ± 1.26) 、 (25.32 ± 2.42) 、 (600.54 ± 2.57) mg/L。普通小球藻购于中

科院水生所,采用BG-11培养基培养,待其生长到对数期(14 d)时用于试验。

1.2 试验装置及分析方法

序批式光生物反应器见图1,有效体积为800 mL,高为40 cm、直径为3 cm。将700 mL灭菌和未灭菌ADE废水分别加入到两个PBR中,然后将70 mL普通小球藻($OD_{686} = 1.8$,10%的接种率)分别接入到两个PBR中。对两个PBR进行连续曝气,运行温度维持在30 ℃,光照强度为5 000 lx(光暗比为12 h : 12 h)。一个序批式试验周期为10 d,每个周期重复3次。在运行期间,每天固定时间从两个PBR内取10 mL样品,经10 000 r/min(10 min,4 ℃)离心后检测COD、TN和TP等指标,同时借助三维荧光光谱进行有机物分析。微藻细胞干质量与 OD_{686} 呈线性关系,具体计算公式如下:微藻细胞干质量(g/L) = $0.489 \times OD_{686}$, $R^2 = 0.9967$ 。

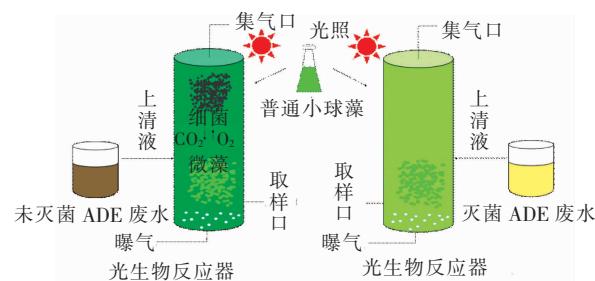


图1 光生物反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of photobioreactor

2 结果与讨论

2.1 光生物反应器对ADE废水的处理效能

2.1.1 对无机盐的去除效果

两个光生物反应器对ADE废水中TN和TP的

去除效果见图 2。可以看出,反应器运行稳定后,进水为未灭菌 ADE 的菌藻共生体系 PBR 对 TN 的去除效果更好,去除率高达($82.1 \pm 1.9\%$)%,而进水为灭菌 ADE 的单一微藻体系 PBR 对 TN 的去除率为($77.5 \pm 2.5\%$)%。与灭菌 ADE 废水相比,未灭菌 ADE 废水含有丰富的微生物群落,接入微藻后可形成稳定的菌藻共生体系。有研究报道证明,废水中存在的功能性细菌菌群能够与微藻积极地相互作用,从而提高废水处理效率^[5,9]。另外,本研究发现在 PBR 运行至第 5~6 天时,TN 去除率急剧下降,这可能是因为微藻在生长过程中释放胞内有机物,降低了光生物反应器的运行稳定性。在未灭菌 ADE 光生物反应器内,细菌和藻类之间的共生系统对污染物的去除具有积极的协同作用,而且废水中被消耗的氮源可用于合成蛋白质,有利于微藻能源积累^[10]。而在灭菌 ADE 光生物反应器内,原来存在于 ADE 中的功能性微生物被高温灭菌失活,不能构成菌藻共生体系,在单一微藻体系下,氮源仅供于微藻生物量积累。

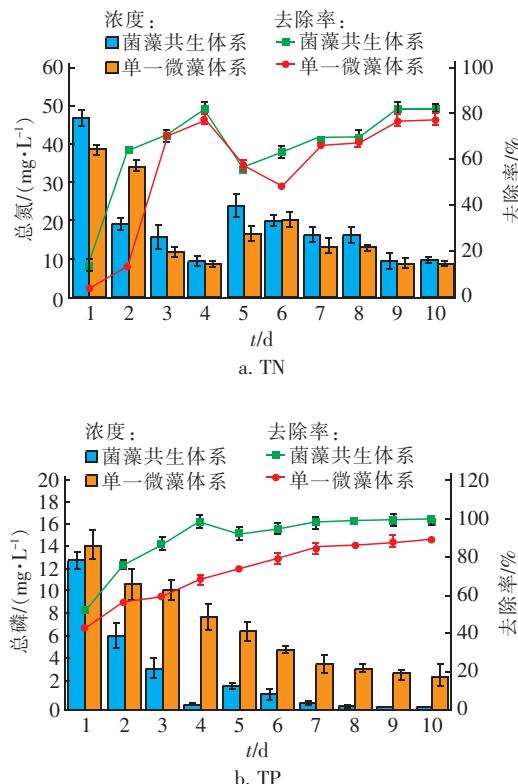


图 2 光生物反应器对 ADE 废水中 TN 和 TP 的去除效果

Fig. 2 Removal effect of TN and TP in ADE by PBR

从图 2(b)可以看出,菌藻共生体系 PBR 可几乎完全去除 ADE 中的 TP,而单一微藻体系 PBR 对

TP 的去除率亦高达($88.4 \pm 1.8\%$)%;运行 6 d 后,两个光生物反应器对 TP 的去除效果基本稳定。由此表明,利用微藻处理 ADE 废水可实现对磷源的高效去除,微藻可以利用 ADE 内丰富的磷源合成核酸和磷脂,提高微藻能源积累^[7,10]。

综上,利用光生物反应器处理实际 ADE 废水时,未灭菌 ADE 废水组对氮、磷的去除效果明显高于灭菌 ADE 废水组,这说明相较于单一微藻体系,菌藻共生体系可提高对实际 ADE 废水的处理效能,这为利用 ADE 废水培养微藻同步实现 ADE 废水的高效处理提供了可能性,而且无需灭菌这一步骤,可大大节省成本。

2.1.2 对有机物的去除效果

灭菌对 ADE 废水的 COD 浓度影响较大,ADE 废水在灭菌前后的 COD 浓度分别为($1 168.92 \pm 3.14$)、(600.54 ± 2.57) mg/L。两个光生物反应器对 ADE 废水中 COD 的去除效果如图 3 所示。

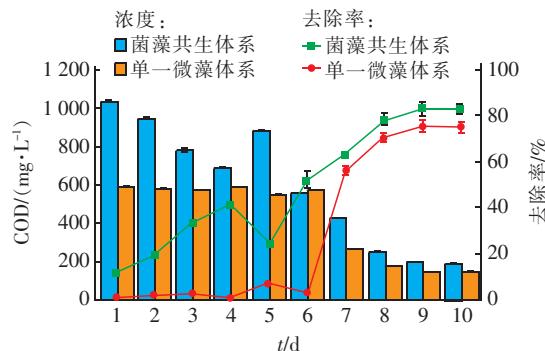


图 3 光生物反应器对 ADE 废水中 COD 的去除效果

Fig. 3 Removal effect of COD in ADE by PBR

与 TN 的去除趋势一致,COD 去除率也经历了升高 - 降低 - 升高的过程,而且菌藻共生体系光生物反应器对有机物的降解效能明显高于单一微藻体系光生物反应器。一个运行周期结束后,菌藻共生体系光生物反应器对 COD 的去除率高达($83.5 \pm 1.8\%$),而单一微藻体系光生物反应器对 COD 的去除率为($75.4 \pm 2.4\%$)%。未灭菌 ADE 废水中含有丰富的功能性菌群,可以和微藻互相作用,有利于形成稳定的菌藻共生系统,在该体系下,细菌可以利用微藻光合作用产生的 O₂ 加速有机物的降解^[4];而在进水为灭菌 ADE 的光生物反应器内,微藻要适应新的环境,导致反应器运行初期对 COD 的降解能力较差。另外,微藻和细菌在进行正常的新陈代谢过程中会释放溶解性有机物和胞内聚合物,这将导致反

应器内的有机物浓度升高^[7],但随着微藻逐渐适应 ADE 废水环境,微藻自身生物量积累会加速对有机物的去除。

2.1.3 三维荧光光谱分析

为进一步探究有机物在两个不同体系中的降解情况,利用 EEM 分析一个运行周期内不同时间(0、3、5、7、10 d)的水样,结果如图 4 所示。

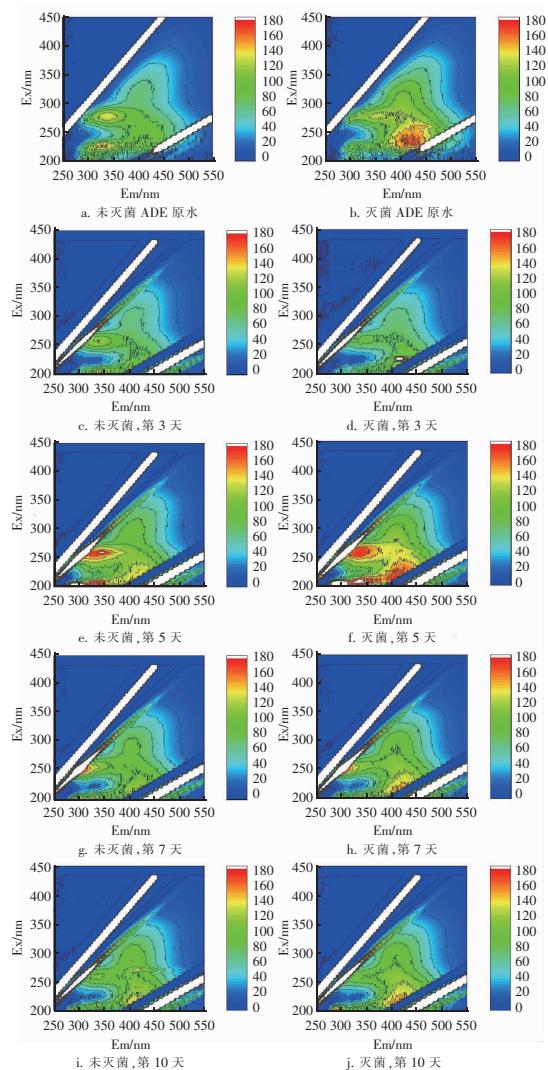


图 4 不同水样的三维荧光光谱

Fig. 4 EEM fluorescence spectra of different water samples

由图 4(a)和(b)可知,灭菌对实际 ADE 废水中的有机物组分产生了影响,未灭菌的 ADE 废水在 $\text{Ex}/\text{Em} = 225(280)$ nm/340 nm 处存在显著特征峰,该荧光类有机物以大分子的蛋白类物质为代表^[11];灭菌的 ADE 废水在 $\text{Ex}/\text{Em} = 250$ nm/425 nm 处和 225(275) nm/304 nm 处存在显著特征峰,分别代表蛋白类和腐殖酸类有机物^[12]。运行到第 3 天时,两

个光生物反应器内的荧光类有机物含量都有降低趋势;到第 5 天时,蛋白类和腐殖酸类荧光有机物的峰值显著升高,尤其在单一微藻体系光生物反应器中,这与上述 COD 去除效果一致;到第 10 天,在菌藻共生体系下,大分子蛋白类峰值显著降低,腐殖酸类峰值相对升高,但都明显低于原水中两类荧光性有机物的峰值,这说明在菌藻共生体系光生物反应器内,通过细菌和微藻的相互作用,荧光类有机物成分发生改变,大分子蛋白类物质被有效降解成小分子腐殖酸类有机物。在单一微藻体系光生物反应器内,荧光类有机物成分没有改变,但其荧光峰值显著降低。EEM 分析结果亦表明,与单一微藻体系光生物反应器相比,菌藻共生体系光生物反应器对 ADE 废水中的有机物去除效果更好。

2.2 微藻生物量积累

两个光生物反应器内的微藻生物量变化如图 5 所示。一个运行周期后,菌藻共生体系和单一微藻体系中的微藻细胞干质量分别为 (1466.1 ± 18.6) 、 (890.2 ± 15.3) mg/L。在运行初期,微藻适应新的生态系统,生长速度较慢,随后微藻逐渐适应 ADE 废水,其生长速度从第 5 天之后急剧升高。有研究表明,微藻可以利用废水中丰富的无机盐和有机物供自身生物量积累,合成磷酸、油脂、蛋白质等^[10]。相较于单一微藻体系,菌藻共生体系中的细菌呼吸作用产生的 CO₂可充当碳源被微藻利用,提高微藻光合作用、加速微藻细胞生物量积累^[4,7]。因此,菌藻共生体系实现了微藻生物量高产,并且该工艺避免了灭菌的能源消耗,节约了成本,可为利用实际 ADE 废水扩大化培养微藻提供理论基础。

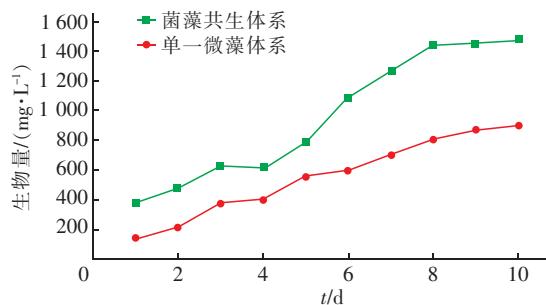


图 5 微藻生物量的变化

Fig. 5 Change of microalgae biomass

3 结论

利用光生物反应器处理未灭菌和灭菌的实际厌氧消化液(ADE),结果表明,未灭菌 ADE 组构建的

菌藻共生体系更有利于提高厌氧消化液的处理效能和微藻生物量,对 TN、TP 和 COD 的去除率分别高达($82.1 \pm 1.9\%$)%、100% 和($83.5 \pm 1.8\%$)%。三维荧光光谱分析表明,在菌藻共生体系下,大分子蛋白类有机物被有效降解成小分子腐殖酸类有机物。与灭菌 ADE 组构建的单一微藻体系相比,未灭菌 ADE 组构建的菌藻共生体系对 ADE 的处理效果更好,而且省略了高温高压灭菌这一步骤,既节约成本又避免资源浪费,为未来扩大化利用实际 ADE 废水培养微藻同步实现废水处理提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 黄学平,万莉,李攀荣,等. 基于小球藻的 BCO - SBBR 系统处理猪场沼液的研究 [J]. 中国给水排水,2015,31(13):15 – 18.
Huang Xueping,Wan Li,Li Panrong,*et al.* Treatment of piggery biogas slurry by BCO-SBBR based on *Chlorella* [J]. China Water & Wastewater,2015,31(13):15 – 18 (in Chinese).
- [2] Saidu M,Yuzir A,Salim M R,*et al.* Influence of palm oil mill effluent as inoculum on anaerobic digestion of cattle manure for biogas production [J]. Bioresour Technol,2013,141:174 – 176.
- [3] Foladori P,Petrini S,Andreottola G. Evolution of real municipal wastewater treatment in photobioreactors and microalgae-bacteria consortia using real-time parameters [J]. Chem Eng J,2018,345:507 – 516.
- [4] Hernández D,Riaño B,Coca M,*et al.* Microalgae cultivation in high rate algal ponds using slaughterhouse wastewater for biofuel applications [J]. Chem Eng J,2016,285:449 – 458.
- [5] Rada-Ariza A M,Lopez-Vazquez C M,van der Steen N P,*et al.* Nitrification by microalgal-bacterial consortia for ammonium removal in flat panel sequencing batch photobioreactors [J]. Bioresour Technol,2017,245 (Part A): 81 – 89.
- [6] 樊婷婷,李娜,郭天鹏,等. 不同废水培养小球藻提取生物柴油的营养优化研究 [J]. 中国给水排水,2017,33(5):76 – 79.
Fan Tingting,Li Na,Guo Tianpeng,*et al.* Nutrition optimization research on cultivating *Chlorella vulgaris* as biodiesel feedstock by different types of wastewater [J]. China Water & Wastewater,2017,33(5):76 – 79 (in Chinese).
- [7] Xie B,Gong W,Tian Y,*et al.* Biodiesel production with the simultaneous removal of nitrogen, phosphorus and COD in microalgal-bacterial communities for the treatment of anaerobic digestion effluent in photobioreactors [J]. Chem Eng J,2018,350:1092 – 1102.
- [8] 翟俊,赵宇婷,黎小廷,等. 不同充水比下 SBR 光生物反应器的脱氮除磷效能 [J]. 中国给水排水,2018,34(9):6 – 10.
Zhai Jun,Zhao Yuting,Li Xiaoting,*et al.* Nitrogen and phosphorus removal efficiency of domestic wastewater by SBR photobioreactor under different water filling ratios [J]. China Water & Wastewater,2018,34(9):6 – 10 (in Chinese).
- [9] Cho D H,Ramanan R,Heo J,*et al.* Enhancing microalgal biomass productivity by engineering a microalgal-bacterial community [J]. Bioresour Technol,2015,175:578 – 585.
- [10] Fu L,Cui X,Li Y,*et al.* Excessive phosphorus enhances *Chlorella regularis* lipid production under nitrogen starvation stress during glucose heterotrophic cultivation [J]. Chem Eng J,2017,330:566 – 572.
- [11] Wang H,Park M,Liang H,*et al.* Reducing ultrafiltration membrane fouling during potable water reuse using pre-ozonation [J]. Water Res,2017,125:42 – 51.
- [12] Murphy K R,Hambly A,Singh S,*et al.* Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model [J]. Environ Sci Technol,2011,45(7):2909 – 2916.



作者简介:谢冰涵(1991 –),女,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,主要从事菌藻共生处理废水同步回收生物质能源及膜污染方面的研究。

E-mail:byxiebinghan@163.com

收稿日期:2019 – 05 – 09