

# 碳酸盐-硫酸盐含钙矿物对啤酒废水厌氧产甲烷过程的影响

秦志勇, 马 丁, 岳正波\*

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009)

**摘 要:** 利用外来添加剂是提高有机废水厌氧产甲烷的有效手段之一。通过添加自然界含钙矿物硬石膏、石膏、方解石、白云石, 利用矿物-微生物的交互作用提高啤酒废水的厌氧转化效率。实验结果表明, 添加矿物的反应器中 COD 的去除率均可达到 88% 以上; 添加矿物的反应器甲烷产量显著高于对照; 矿物材料促进了了发酵产酸过程, 丁酸型发酵是主要的发酵产酸途径。添加含钙矿物对啤酒废水厌氧消化过程具有重要的促进作用。

**关键词:** 矿物; 啤酒废水; 厌氧消化; 甲烷; 有机酸

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2017)05-0829-05

## Effects of carbonate-sulfate calcium minerals on the anaerobic methanogenic process of brewery wastewater

QIN Zhiyong, MA Ding, YUE Zhengbo

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

**Abstract:** Adding external additives is one of the effective means for enhancing anaerobic methanogenic process. In the current study, four natural calcium-containing minerals of anhydrite, calcite, gypsum and dolomite were adopted to improve the anaerobic conversion efficiency of brewery wastewater with the interaction between minerals and microorganisms. Results indicated that the removal rate of COD reached 88% and above in all experimental groups. Methane production in the minerals dosed reactor was significantly higher than the control. Minerals also influenced the fermentation and acidification process. The butyric acid type fermentation was the main fermentation process in the minerals dosed reactor. Addition of calcium-containing minerals had a significant promotion effect on the anaerobic digestion process of brewery wastewater.

**Key words:** minerals; brewery wastewater; anaerobic digestion; CH<sub>4</sub>; organic acids

中国自 2003 年已经成为世界第一大啤酒生产国, 啤酒产业得到迅猛发展, 啤酒产量也逐年升高。在啤酒的生产过程中, 洗涤、糖化、发酵和酿造等工序会产生大量的废水<sup>[1]</sup>。据报道, 每生产 1 t 啤酒将产生 4~35 m<sup>3</sup> 高浓度废液。啤酒废水主要有糖类、可溶性淀粉以及醇类等大量有机物, 化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 和 5 日生化需氧量 (five-day biochemical oxygen demand, BOD<sub>5</sub>) 含量高<sup>[2-5]</sup>。大量的高浓度废水必需经过有效处理, 达到标准后才能排放或二次循环利用。因此, 实现啤酒废水的高效处理迫在眉睫。

啤酒废水的 BOD 与 COD 比例在 0.7 左右, 具

有较好的生物可降解性。同时, 啤酒废水中含有一定量的氮、磷等无机盐, 且废水中抑制微生物生长的有毒物质较少, 适合于选用生化法处理。目前, 国内外主要采用厌氧、好氧相结合的处理方法去除废水中的 COD、悬浮性固体 (suspension solid, SS) 等<sup>[6-8]</sup>。厌氧生物处理与好氧生物处理相比, 具有能耗低、负荷高和剩余污泥量少的优点, 在降解高浓度有机废水的同时可以获得沼气、醇类和有机酸等生物质资源。然而厌氧产甲烷反应器往往启动较慢, 甲烷产生效率偏低。

自然界中存在大量的矿物质资源, 研究表明, 矿物与微生物的交互作用能够促进有机物的厌氧转

收稿日期: 2017-03-16

基金项目: 矿物增强有机废物厌氧转化的基础研究 (2011CB411904) 资助。

作者简介: 秦志勇, 硕士研究生。E-mail: 657831962@qq.com

\* 通信作者: 岳正波, 教授。E-mail: zbyue@hfut.edu.cn

化<sup>[9]</sup>。在厌氧发酵过程中,酸碱度影响厌氧发酵系统的 pH 值和消化液的缓冲能力,在弱碱性条件下厌氧发酵效率较高。控制消化液 pH 值的主要化学系统是二氧化碳-重碳酸盐缓冲系统。碳酸盐矿物在溶液中的微溶解可能会充当缓冲物质,维持发酵反应在弱碱性条件下平稳进行。硫酸盐矿物做为另一种自然界中常见的矿物材料,对有机物厌氧分解过程具有增强作用<sup>[10-11]</sup>。本研究选取 4 种含钙矿物,方解石、白云石 2 种碳酸盐矿物和石膏、硬石膏两种硫酸盐矿物作为添加剂,研究含钙矿物材料对啤酒废水厌氧产甲烷过程的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

啤酒废水由安徽省合肥市华润雪花啤酒厂污水厌氧处理车间集水池采集。经检测,水质初始理化指标为: COD (Chemical oxygen demand) 2 100 mg·L<sup>-1</sup>, pH 7.09, 氧化还原电位 (ORP) 为-326 mV。接种污泥是由华润雪花啤酒厂污水厌氧消化处理车间提供,驯化 30 d 所得。

本研究使用方解石、白云石、石膏和硬石膏为添加矿物材料。其中方解石取自安徽省宣城市泾县兰山工业园,白云石矿石取自安徽省合肥市肥东县西山驿白云石岩,石膏取自安徽省滁州市定远县石膏矿,硬石膏采购自安徽省巢湖市恒泰有限公司。各种矿物经破碎研磨后,过 200 目筛备用,使用前除方解石外均采用 5% HCl 进行预先清洗,以防止杂质对实验结果的影响。

### 1.2 实验设计

实验以 300 mL 盐水瓶作为反应器,共设置 4 个实验组,1 个空白对照组,实验组各加入 200 mL 啤酒废水和 5 g 矿物材料,空白对照组添加废水和厌氧污泥。每组设置 3 个平行实验,各组按照添物分别标记为空白、石膏、硬石膏、方解石和白云石。接种厌氧污泥后,用 1 mol 的 HCl/NaOH 调节反应体系 pH 至 7.0±0.1,鼓氩气 5 min 以排除空气,用丁基橡胶塞塞住瓶口后铝盖密封。反应器置于 35 °C 恒温箱中培养,定期注射器抽取混合液 3 mL,用以监测 pH、ORP (Oxidation reduction potential)、COD 和 VFA (Volatile fatty acid),取液前用力摇匀反应器。同时使用排水法测量产气量,用注射器抽取气体样品测定 CH<sub>4</sub> 含量。

### 1.3 分析方法

使用 pH 计 (PHS-3C 型) 测定溶液的 pH 值; ORP 采用 6 位参数仪 (美国 MYRONL 公司) 测

定; COD 采用快速消解仪 (美国 HACH 公司) 消解溶液后通过分光光度法测定; CH<sub>4</sub> 含量测定采用气相色谱法测定 (SP 6890, 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司),采用不锈钢填充柱, TCD 检测器,进样口温度 120 °C,色谱柱温度 80 °C,检测器温度 80 °C,以氩气为载气,流速为 30 mL·min<sup>-1</sup>。反应器中抽取的液体在 12 000 r·min<sup>-1</sup> 条件下高速离心 10 min,并经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后测定 VFA。采用气相色谱法测定溶液中的有机酸含量 (GC-2010, 日本 SHIMADZU 公司),检测器为 FID 检测器,色谱柱采用熔融硅胶毛细管色谱柱 (DB-FFAP),规格为 30 m×0.25 mm×0.25 μm,气化室 SPL 温度为 250 °C, FID 检测器温度为 250 °C,色谱柱初始温度为 80 °C 保留 2 min,采用程序升温至 180 °C,升温速率为 15 °C·min<sup>-1</sup> 停留 3 min。空气流速为 400 mL·min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 流速为 40 mL·min<sup>-1</sup>,采用高纯 N<sub>2</sub> 作载气,流速为 3.0 mL·min<sup>-1</sup>。进样方式为分流进样,分流比为 10:1<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 溶液中 COD 变化

各组反应器中 COD 浓度如图 1 所示。在厌氧消化处理过程中,所有反应器中 COD 含量均呈下降趋势,但各个反应器对有机物的效率有所差别。添加了矿物材料的反应器中 COD 下降速率显著高于没有添加矿物的空白实验组 ( $P < 0.05$ )。4 个实验组中 COD 去除率基本都在 88% 以上,与对照组相比,矿物材料的添加提高了啤酒废水中有机物厌氧处理效率。

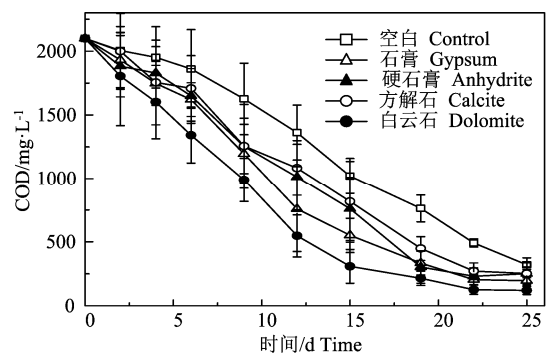


图 1 反应器中 COD 随时间变化

Figure 1 Variation of COD concentrations with time

在添加硫酸盐矿物的反应器中,矿物材料可以缓慢释放硫酸根离子,硫酸根离子作为电子受体能够促进有机物的厌氧代谢过程。与硬石膏相比,含有 2 个结晶水的石膏溶解度较高,在反应过程中更

容易被厌氧微生物还原, 矿物与微生物之间电子传递速率更快, 因此投加石膏比投加硬石膏具有更高的降解效率。方解石和白云石不会还原溶解释放营养元素, 其对有机物厌氧降解的增强作用可能是改善了厌氧体系微生物的生存环境, 如 pH。另外, 微生物在矿物材料表面附着有利于增强微生物新陈代谢活性, 提高有机物的降解效率<sup>[13]</sup>。啤酒废水中的有机质可通过多种作用力吸附于矿物表面, 这些吸附作用不仅可以降低废水中的有机质浓度, 同时也能促进有机质的降解。同时, 矿物可以改善微生物之间以及微生物与矿物之间的电子传递效率, 从而提高了微生物的活性<sup>[14]</sup>。

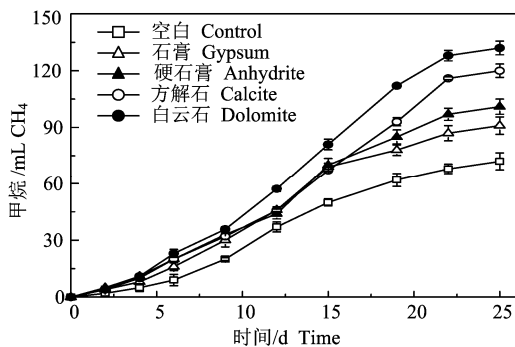


图 2 反应器中甲烷累积产量随时间变化

Figure 2 Variation of cumulative CH<sub>4</sub> productions with time

## 2.2 产气中 CH<sub>4</sub> 变化

图 2 为各反应器中累积产甲烷量随时间变化曲线图。与空白相比, 投加石膏、硬石膏、方解石和白云石反应器累积产甲烷量均显著增加 ( $P < 0.05$ )。

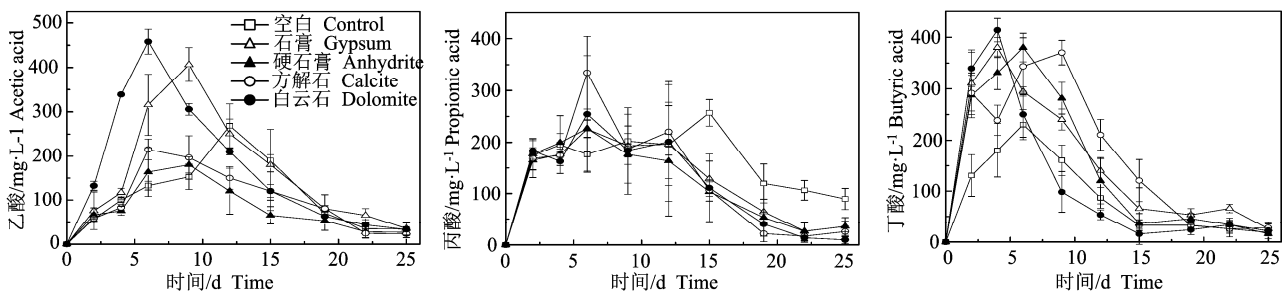


图 3 反应器中有机酸浓度随时间变化

Figure 3 Variation of VFAs concentrations in aqueous solution with time

## 2.4 溶液中 pH 和 ORP 变化

pH 值是厌氧生物处理过程中的一个重要控制参数, 其中产甲烷菌对 pH 尤其敏感。厌氧消化体系中的 pH 值是体系中多方面因素综合作用的结果, 涉及到气液两相间的溶解平衡、液相内在的酸碱平衡以及固液相间离子溶解平衡等, 而这些又与反应器内所发生的生化反应直接相关。pH 值失常首先会

石膏、硬石膏、方解石和白云石 4 种矿物中均含有钙离子, 在厌氧反应器内分解产生的  $\text{Ca}^{2+}$  可能会与溶液中的离子生成沉淀, 降低一些抑制作用。上述矿物材料对啤酒废水厌氧产甲烷的强化效果依次为: 白云石 > 方解石 > 硬石膏 > 石膏。添加石膏和硬石膏的反应器中, 由于带入的硫酸根离子可能会促使反应体系内硫酸盐还原菌的生长, 在初始 COD 相同的情况下, 硫酸根离子增多导致碳硫比下降有利于硫酸盐还原菌对碳源的竞争, 进而影响产甲烷量<sup>[15]</sup>。综上所述, 本研究中碳酸盐矿物强化产甲烷效率高于硫酸盐矿物。

## 2.3 溶液中有有机酸变化

挥发性脂肪酸 (VFA) 主要指小分子酸类物质, 它是在有机质降解的过程中形成的主要的中间代谢产物<sup>[16]</sup>, 通常情况下, VFA 主要以乙酸、丙酸和丁酸为主, 存在少量的戊酸和异戊酸等物质。从图 3 中可以看出, 自发酵开始到第 4 天, 添加白云石和石膏的反应器中丁酸的浓度持续升高, 这是由于在反应初期啤酒废水中的有机物经发酵作用产生了大量的有机酸。此后该组中丁酸浓度迅速降低, 同时乙酸浓度达到峰值, 这说明反应体系中发生了丁酸氧化成乙酸产甲烷的过程。

图 3 可知, 添加矿物的反应器中, 产酸发酵细菌的发酵末端产物主要为乙酸, 矿物材料的添加并没有改变啤酒废水的发酵产酸类型。而从有机酸的生成和降解速率可以得出, 矿物材料促进了啤酒废水发酵产酸和产甲烷的过程。

使产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段受到抑制, 导致产酸过程中形成的有机酸无法正常代谢降解, 从而破坏整个厌氧消化过程的协调平衡。通常研究认为, 厌氧反应器的适宜 pH 值应当控制在 6.5~7.5 之间。因此, 厌氧装置的适宜环境状态是在中性或稍偏碱性下运行。

实验数据表明, 随着反应的进行, 各反应器中

pH 总体呈上升趋势,与空白组相比,矿物材料的添加促使反应体系 pH 升高(图 4)。添加石膏和硬石膏的反应器 pH 上升较快,这可能是由于产生的  $S^{2-}$ ,导致反应体系 pH 迅速上升,这与金鑫等<sup>[17]</sup>的研究报道相一致。啤酒废水中有机物分解过程中会产生二氧化碳和氨,  $CO_2$  和溶液中的  $H^+$  结合形成  $HCO_3^-$ ,消耗了溶液中的  $H^+$ ,从而导致溶液中碱度增强。在添加方解石和白云石的反应器内,矿物溶解及其与溶液的界面作用是导致 pH 变化的主要原因。

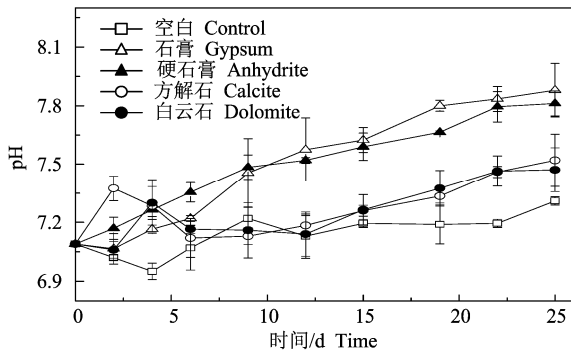


图 4 反应器中 pH 随时间变化

Figure 4 Variation of pH in aqueous solution with time

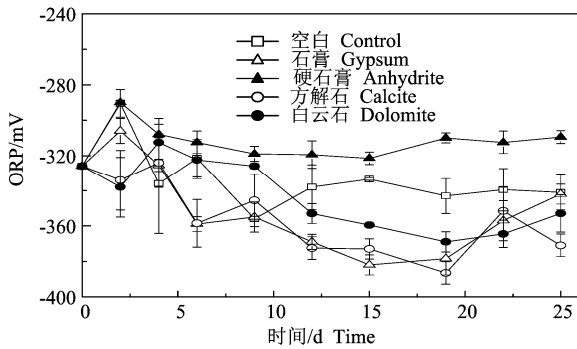


图 5 反应器中 ORP 随时间变化

Figure 5 Variation of ORP in aqueous solution with time

氧化还原电位(oxidation reduction potential, ORP)是厌氧反应的重要控制参数在厌氧消化过程中,由于产甲烷菌不具有过氧化氢酶,因此对氧和氧化剂非常敏感。如图 5 所示,各反应器内的 ORP 在  $-390 \sim -290$  mV 之间波动,总体维持在满足厌氧微生物生长代谢的范围内。产甲烷菌初始繁殖时所需的环境条件为 ORP 不宜高于  $-320$  mV。实验中各组反应器在 5 d 后全部下降维持在  $-320$  mV 以下,能为产甲烷菌提供适宜的生长环境条件。

### 3 讨论与结论

本研究结果表明,通过添加矿物材料有效提高了啤酒废水厌氧发酵效率。目前,对于矿物增强有

机物厌氧转化的机制还缺少清晰的认知。矿物的结晶效应、表面吸附效应以及离子交换效应如何影响厌氧发酵过程,这些问题还值得深入探讨。添加硫酸盐矿物的反应器中,硫酸盐可以作为电子受体,促进微生物对有机物的降解。而碳酸盐矿物与厌氧微生物发酵产生的  $CO_2$  有较高的反应活性,从而可以在溶液中维持较高的总碳酸浓度和一个较稳定的碱度环境,为微生物生长提供了相对适宜的条件,增强了缓冲能力。

啤酒废水厌氧产甲烷过程受多种因素影响,其中产甲烷菌的活性对于甲烷产量至关重要。微量元素能够参与微生物骨架构成、生物酶活性及生物反应过程。天然矿物材料在厌氧消化过程中溶解释放的微量元素,有助于提高微生物的生长活性<sup>[18]</sup>。石膏、硬石膏、方解石和白云石 4 种矿物释放的钙元素是某些产甲烷菌生长的关键成分,同时有助于形成微生物聚集体,进一步提高微生物之间的协同作用<sup>[19]</sup>。与另几种矿物材料相比,白云石中镁元素含量较高。有研究表明<sup>[20]</sup>,钙和镁元素可以促进有机酸到甲烷阶段的转化速率,避免挥发性脂肪酸积累,从而提高厌氧发酵过程的甲烷产量。另一方面,白云石具有较大的比表面积、层间域及阳离子交换容量,可能能够释放更多的钙元素。因此在 COD 降解效率和产甲烷量上,添加白云石的实验组甲烷产生效率更高。

实验结果表明,在啤酒废水中添加含钙天然矿物具有增强啤酒废水中有机物厌氧分解的作用,白云石的强化作用最为有效。添加白云石的反应器 COD 去除率最高。物材料对发酵产酸过程产生了促进作用,主要发酵途径为丁酸型发酵。白云石在自然界中较为常见且储量丰富,低廉的成本有利于工业化应用,对于啤酒废水及其他有机废水的处理和资源化利用具有一定的参考价值。

### 参考文献:

- [1] 王亚军, 吴丹, 陈健初, 等. 啤酒工业废水回用技术研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 34(4): 5-9.
- [2] VIDHVASRI S, SURESH R.S, VIMALKUMAR G. Cultivation of *Chlorella* on brewery wastewater and nano-particle biosynthesis by its biomass[J]. Bioresource Technol, 2016, 211: 698-703.
- [3] BIASE A, DEVLIN T, OLESZKIEWICZ J, et al. Start-Up of an anaerobic moving bed-biofilm reactor and transition to brewery wastewater treatment[J]. J Environ Eng-Asce, 2016, 142(12): 1-5.
- [4] 潘红, 张警中. 啤酒厂废水处理工程实例分析[J]. 污染防治技术, 2015 28(6): 40-42.

- [5] 贾艳萍, 马姣, 贾心倩. 啤酒废水处理技术研究进展[J]. 中国酿造, 2013, 32(8): 5-9.
- [6] 李晓婷. UASB+CASS 组合工艺处理啤酒废水工程实例[J]. 工业水处理, 2016, 36(3): 93-96.
- [7] 李春晖, 郑昌江. 低温条件下活性污泥反应器处理啤酒废水启动过程研究[J]. 化学工程师, 2016, 252(9): 41-45.
- [8] CHEN H, CHANG S, GUO Q B, et al. Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor[J]. *Biochem Eng J*, 2016, 105: 321-331.
- [9] MA D, WANG J, CHEN T H, et al. Ironoxide promoted anaerobic process of the aquatic plant of curly leaf pondweed[J]. *Energ Fuel*, 2015, 29(14): 4356-4360.
- [10] YUE Z B, MA D, WANG J, et al. Goethite promoted anaerobic digestion of algal biomass in continuous stirring-tank reactors[J]. *Fuel*, 2015, 159(12): 883-886.
- [11] 汪华明, 陈天虎, 周跃飞. 碳酸盐-硫酸盐矿物强化垃圾渗滤液厌氧处理研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3750-3754.
- [12] FANG H H P, LIU H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture[J]. *Bioresource Technol*, 2002, 82(1): 87-93.
- [13] TADA C, YANG Y N, HANAOKA T, et al. Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge[J]. *Bioresource Technol*, 2005, 96(4): 459-464.
- [14] KATO S, HASHIMOTO K, WATANBE K. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals[J]. *Environ Microbiol*, 2012, 14(7): 1646-1654.
- [15] 曾从盛, 王维奇, 全川. 不同电子受体及盐分输入对河口湿地土壤甲烷产生潜力的影响[J]. 地理研究, 2008, 27(6): 1321-1330.
- [16] XIAO K, ZHOU Y, GUO C, et al. Impact of undissociated volatile fatty acids on acidogenesis in a two-phase anaerobic system [J]. *J Environ Sci-China*, 2016, 42(4): 196-201.
- [17] 金鑫, 王进, 陈天虎. 铁氧化物对硫酸盐还原菌分解硫酸盐矿物的协同作用[J]. 矿物学报, 2010, 30(3): 343-348.
- [18] 庆承松, 韦玲, 陈天虎, 等. 褐铁矿和白云石对垃圾渗滤液厌氧消化增强作用的初步研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(2): 365-369.
- [19] MURRAY P A, SINGH S K. Nutritional requirements of *methanosarcina* sp. Strain TM-1[J]. *Appl Catal B- Environ*, 1985, 50(1): 49-56.
- [20] DEMIREL B, SCHERER P. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane[J]. *Biomass Bioenerg*, 2011, 35(3): 992-998.