



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202112108

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

祁梦娇, 赵伟仲, 周艺璇, 等. 不同厌氧发酵系统在造纸废水处理中的应用[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2416-2424. [QI Mengjiao, ZHAO Weizhong, ZHOU Yixuan, et al. Application of different anaerobic digestion systems in paper mill wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2416-2424.]

## 不同厌氧发酵系统在造纸废水处理中的应用

祁梦娇<sup>1</sup>, 赵伟仲<sup>1,✉</sup>, 周艺璇<sup>2</sup>, 夏大平<sup>2</sup>, 孙长彦<sup>1</sup>

1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000; 2. 河南理工大学能源科学与工程学院, 焦作 454000

**摘要** 在“碳达峰和碳中和”目标下寻求高效处理造纸废水的方法尤为迫切。以某造纸厂的废水为研究对象, 利用不同的厌氧发酵系统对其进行微生物降解, 分别对厌氧发酵过程中的生物甲烷组分、液体组分、液体 DOM、微生物群落结构进行了测定和分析, 优化了处理系统。结果表明: 不同厌氧发酵系统对废水中各组分降解去除能力依次为 MEC-AD>MFC-AD>AD+磁铁矿>AD; MEC-AD 处理造纸废水具有高效性, 可促使生物甲烷高峰期相对 AD 提前 8 d, SCOD、TP 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率分别达到了 77.79%、86.73% 和 75.98%, 废水 DOM 中酪氨酸类蛋白质、色氨酸类蛋白质和溶解性微生物的含量显著降低, 生物甲烷高峰期菌群的优势菌属为 *Proteobacteria*、*Bacteroidetes*。

**关键词** 厌氧发酵; 造纸废水; 微生物电解池; 微生物燃料电池; 纳米磁铁矿

我国造纸行业废水年排放量达 40×10<sup>9</sup> t, 占全国工业废水排放量的 1/6<sup>[1]</sup>。造纸废水中含有大量的半纤维素、木质素及化学药品, 耗氧量大, 对生态环境造成严重破坏, 因此, 造纸废水的处理是社会关注的热点之一<sup>[2-4]</sup>。在碳达峰和碳中和的目标下, 既要保证造纸行业的增产, 提高造纸行业的经济效益, 也要减少造纸废水的排放, 实现节能减排的目标, 提高环境效益<sup>[5]</sup>。造纸废水的处理可分为化学处理法、物化处理法、生化处理法<sup>[6]</sup>。化学处理法和物化处理法虽可实现造纸废水的达标排放, 但处理成本较高, 易消耗更多的能源和物料, 不符合节能降耗的理念。而生化处理法具有环保性和经济可行性, 处理效果好, 适用于有机物浓度高的造纸废水<sup>[7-8]</sup>。

由于造纸废水中含有难降解物质, 造纸废水的可生化性较低, 导致生物处理的有效性降低<sup>[9]</sup>, 因此, 对传统生物处理技术的优化和改进成为研究热点<sup>[10]</sup>。生物电化学系统 (bio-electrochemical systems, BES) 是近年来环境领域一种新型的厌氧处理反应器, 因其在电活性微生物介导的生物电化学作用下通过细菌代谢能够消除废水中存在的各种污染物, 如难降解有机物和氮物质, 而受到越来越多的关注<sup>[11-12]</sup>, 目前应用最广泛的为微生物电解池 (microbial electrolysis cell, MEC) 和微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC)<sup>[13]</sup>。有研究表明, 在 pH=7、外加电压为 0.6 V、(30±2) °C 的条件下, 用 MEC 系统处理造纸废水, 在 7 d 的批量循环中, 500 mL 废水的化学需氧量 (以 COD 计) 去除率为 34%, 显著提高了造纸废水的处理效率<sup>[14]</sup>。LIU 等研究表明 MEC-AD 系统可加速碳的生物转化, 生物甲烷生成速率提高了 3 倍<sup>[15]</sup>。有研究将厌氧生物膜反应器和 MFC 相结合, 用于处理制浆

收稿日期: 2021-12-15; 录用日期: 2022-06-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (42072193); 河南省优秀青年科学基金项目 (202300410168)

第一作者: 祁梦娇 (1998—), 女, 硕士研究生, 1760439886@qq.com; ✉通信作者: 赵伟仲 (1991—), 男, 博士研究生, 111903010003@home.hpu.edu.cn

造纸废水, 22 d后添加陶粒的MFC表现出更好的生物电性能, COD去除率达到65.6%<sup>[16]</sup>。当向造纸废水中加入磷酸盐缓冲溶液时, 在500 h的间歇循环中, 可溶化学需氧量(SCOD)去除了(73±1)%, 总化学需氧量(TCOD)去除了(76±4)%, 纤维素几乎完全被去除<sup>[17]</sup>。除BES外, 外加金属导电材料也是一种强化厌氧发酵的新方法<sup>[18]</sup>。有研究提出向级联暗发酵和厌氧消化体系中引入200 mg·L<sup>-1</sup>导电材料纳米磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs), 生物甲烷产量提高了22.9%, 酪氨酸类蛋白质的荧光响应从59.11%下降到52.38%<sup>[19]</sup>, 证实了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs可用于有机废物稳定、高速的生物甲烷化<sup>[20]</sup>。MEC、MFC和外加金属导电材料都可以创新开发高效稳定的生物处理新工艺, 但针对不同厌氧发酵系统处理造纸废水的对比研究相对较少。

基于上述研究结果, 本文以造纸废水为研究对象, 构建了不同的厌氧发酵系统, 测定了不同厌氧发酵系统中生物甲烷组分、液体组分、液体DOM以及微生物群落结构, 通过对比生物甲烷量、总磷(TP)去除率、COD去除率、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率、溶解性有机质(DOM)变化特征和菌群群落结构, 优选出微生物降解造纸废水高效的处理系统。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验水质

本研究采用的造纸废水来源于河南省焦作市某造纸厂, 通过造纸废水的水质分析可得: pH为8.80、SCOD为7 197.93 mg·L<sup>-1</sup>、TP为26.33 mg·L<sup>-1</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N为43.45 mg·L<sup>-1</sup>。不同厌氧发酵系统实验所用菌源来源于实验室长期驯化的菌液。

### 1.2 实验设计

1) 构建对照组。对照组为传统微生物厌氧发酵系统(AD), 以1 000 mL的锥形瓶作为厌氧发酵的反应容器, 造纸废水的添加量为900 mL, 菌液的添加量为100 mL; 往反应容器中通入氮气除氧, 密封后放入35℃的恒温培养箱。

2) 构建实验组。实验组分别为微生物单室电解池系统(MEC-AD)、微生物双室燃料电池系统(MFC-AD)和微生物加导电材料厌氧发酵系统(AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs)。实验组A: MEC-AD用碳毡作为阳极, 不锈钢网作为阴极, 并用钛丝连接阴阳两极。反应容器、造纸废水和菌液的添加量同AD, 通入氮气除氧, 密封后置于磁力搅拌器上进行搅拌, 转速350 r·min<sup>-1</sup>, 温度设置为35℃, 串联10 Ω的电阻, 外接0.6 V的直流电压。实验组B: MFC-AD阴阳两极材质、反应容器及阳极室造纸废水和菌液的添加量同MEC-AD, 阴极室以乙酸盐作为底物, 阳极室与阴极室通过质子交换膜传递质子, 阳极室除氧后密封置于磁力搅拌器上(参数同MEC-AD), 串联1 000 Ω的电阻。实验组C: AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs造纸废水和菌液的添加量同AD, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs的添加量为2 g·L<sup>-1</sup>, 除氧密封后放入35℃培养箱。(实验组①和②中所用碳毡跟不锈钢网大小均为10 cm×6 cm, 在使用前要先进行预处理, 先用1 mol·L<sup>-1</sup>的HCL浸泡24 h后用蒸馏水冲洗至中性, 再用1 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH浸泡24 h后用蒸馏水冲洗至中性, 放到干燥箱中进行烘干)。

3) 4种厌氧发酵系统中各接1个500 mL的集气袋, 每隔2 d分析生物甲烷组分且记录生物甲烷量。4种厌氧发酵系统隔10 d取1次液体, 测定pH、COD、TP和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, 测定厌氧发酵反应前后液体DOM, 并对生物甲烷高峰期的菌群结构进行鉴定。

### 1.3 分析方法

1) 不同厌氧发酵系统生物甲烷组分测定采用Agilent 7890A GC型气相色谱仪, 检测器温度100℃, 载气为He, 流速为30 mL·min<sup>-1</sup>, 采用进样针手动进样, 每次进样体积1 mL。

2) 产生物甲烷动力学分析。根据改进的Gompertz模型(式(1))<sup>[21]</sup>对不同厌氧发酵系统产生物甲烷阶段进行拟合修正。

$$G_t = G_o \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_{max} e}{G_o} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中： $G_t$ 为 $t$ 时生物甲烷累计产量，mL； $G_o$ 为模拟的生物甲烷累计产量，mL； $R_{max}$ 为模拟的生物甲烷最大日产量，mL； $\lambda$ 为延滞期，d； $t$ 为厌氧发酵时间，d。

3) 液体组分分析。pH利用pH计(型号：PHS-3C)测定；COD、TP和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ：取1g液体进行稀释，按照标准方法测定(型号：多通道水质快速测定仪TR-408)，设定3个平行样。

4) 液体三维荧光测试(3D-EEM)。将厌氧发酵前后的液体进行离心取上清液，经过0.45  $\mu\text{m}$ 微孔滤膜抽滤后，采用Hitachi F-7000荧光光度计测定，采用Origin软件进行处理3D-EEM数据，结合特定区域的光谱值进行分析表征。

5) 菌群结构的鉴定。取50 mL生物甲烷高峰期的液体，在10 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心20 min，取离心后沉淀物质进行DNA提取、PCR扩增、高通量测序鉴定菌群结构。选取349F(5'-GYGCASCA GKCGMGAAW-3')和806R(5'-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3')作为引物，高通量测序交付上海生工完成<sup>[22]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同厌氧发酵系统对产生物甲烷性能的影响

不同厌氧发酵系统的生物甲烷量情况如图1所示。AD系统的生物甲烷峰值出现在第16天左右，为162.95 mL，生物甲烷总量为1 277.81 mL。MEC-AD系统的生物甲烷峰值出现在第8天左右，为266.11 mL，相比于AD系统提前了8 d，相比于AD系统增加了103.16 mL；生物甲烷总量为898.91 mL，相比于AD系统下降了29.65%。MFC-AD系统的生物甲烷峰值出现在第12天左右，为260.99 mL，相比于AD系统增加了98.04 mL，相比于AD系统提前了4 d；生物甲烷总量为1 248.24 mL，相比于AD系统下降了2.31%。有机质的厌氧发酵过程可分为水解、产酸、产乙酸、产甲烷4个阶段。MEC-AD系统和MFC-AD系统在水解阶段可以加速大分子和不溶性物质水解成可溶性小分子有机物，并在酸化阶段中加速小分子有机物进一步分解为挥发性脂肪酸、乙酸、丙酮酸等，而后通过产甲烷菌将酸化阶段的产物转化为生物甲烷<sup>[23]</sup>，加快了造纸废水各组分降解速率和生物甲烷生成速率，对厌氧发酵具有明显的促进作用。厌氧发酵后期MEC-AD、MFC-AD系统内微生物可降解利用的碳源不足，抑制了厌氧发酵进程<sup>[24]</sup>；此外，MEC-AD、MFC-AD系统在利用底物产生物甲烷的同时也会损耗一部分能量产电。上述2种原因导致MEC-AD、MFC-AD系统的生物甲烷产率急速降低，生物甲烷总量比AD系统低。AD+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 系统的生物甲烷高峰出现在第14天左右，相比于AD系统提前了2 d，峰值为185.15 mL，相比于AD增加了22.2 mL；生物

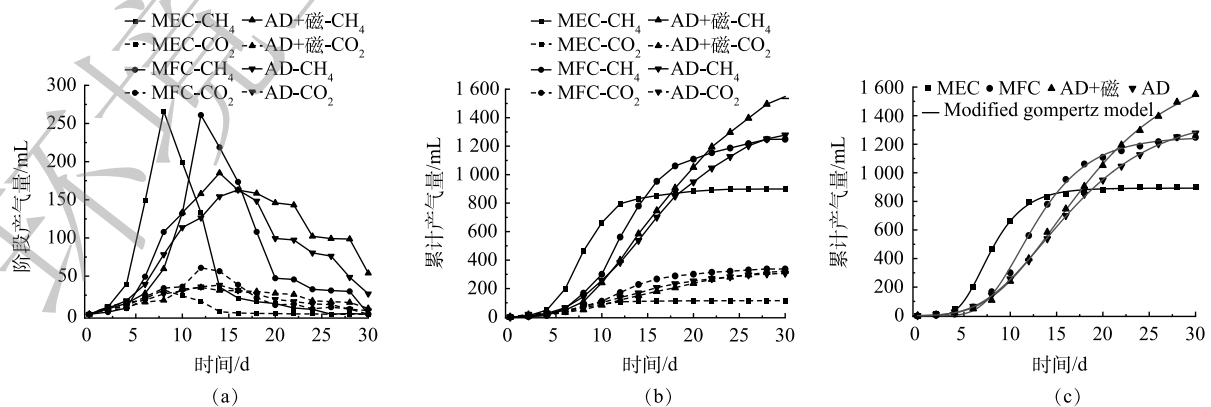


图1 不同厌氧发酵系统的产气性能

Fig. 1 Gas production performance of different anaerobic digestion systems

甲烷总量为 1 548.74 mL，相比于 AD 提高了 21.20%。只有 AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统提高了生物甲烷总量，可能由于磁铁矿与菌群形成了复杂的聚集结构，介导了产乙酸菌与产甲烷菌之间的种间直接电子传递 (DIET)，在这个过程中保留了更多的生物量并改善了厌氧微生物的代谢活性，从而降低短链脂肪酸的积累，提高生物甲烷产率和总量<sup>[20,25]</sup>。

使用修正的 Gompertz 模型计算  $R_{\max}$  和  $\lambda$  以研究造纸废水在不同厌氧发酵系统中的消化机制，参数如表 1 所示。图 1(c) 反映了不同厌氧发酵系统用修正的 Gompertz 模型拟合的  $G_0$ 。基于拟合的参数，采用  $\lambda$  和  $R_{\max}$  评估各厌氧发酵系统厌氧消化周期内的产生物甲烷性能。 $\lambda$  反映了厌氧发酵系统中微生物对底物的降解情况， $\lambda$  值越低，产甲烷菌对底物适应能力越强<sup>[26]</sup>，MEC-AD 系统、MFC-AD 系统、AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统相较于 AD 系统均可以有效缩短生物甲烷的迟滞期，促进生物甲烷的快速产出，由于生物电化学和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 的刺激进一步促进了微生物的生长和增殖，增强了增溶、水解酸化的过程； $R_{\max}$  表示厌氧发酵系统中底物的消耗率<sup>[27]</sup>， $\lambda$  值和  $R_{\max}$  值保持负相关性，表明产生物甲烷速率与微生物适应性具有协同性。此外， $R^2$  均大于 0.99 证明了修正的 Gompertz 模型可靠的预测精度。

## 2.2 不同厌氧发酵系统对造纸废水处理效果评价

图 2 为经不同厌氧发酵系统处理前后造纸废水中各组分浓度和去除率的变化情况。在第 10 天各系统 pH 降到最小值，这是由于水解阶段与产酸发酵阶段 AD、AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统中高分子有机物在菌群的作用下生成了大量的小分子酸类，引起 pH 的降低，同时也造成了 SCOD 的升高。此外，MEC-AD、MFC-AD 系统中 SCOD 下降。分析原因为，废水中可见的不溶性大分子有机物经厌氧消化而溶于水中，变成了均质溶液，随着厌氧发酵的进行，SCOD 呈降低趋势。MEC-AD 系统结束后 SCOD 为 1 598.43 mg·L<sup>-1</sup>、TP 为 3.50 mg·L<sup>-1</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 为 10.44 mg·L<sup>-1</sup>，其去除率分别为 77.79%、86.71% 和 75.97%。由于 MEC-AD 系统外加电压刺激了菌群的活性，促进了菌群的生长，废水中更多的 SCOD 被菌群降解利用，余下的 SCOD 作为有机碳源为反硝化菌群提供了可靠的电子供体在反硝化脱氮过程中被消耗，降解磷的生物群落在缺氧环境中同时以硝态氮或者亚硝态氮替代氧气作为电子受体，从而达到生物除磷的目的<sup>[28]</sup>。MFC-AD 系统结束后 SCOD 为 1 992.54 mg·L<sup>-1</sup>、TP 为 4.20 mg·L<sup>-1</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 为 13.23 mg·L<sup>-1</sup>，其去除率分别为 72.32%、84.05% 和 69.55%。MFC-AD 系统阳极表面电化学活性微生物厌氧降解废水中的 SCOD 产生电子通过质子交换膜达到阴极，与阴极含氮、含磷化合物发生氧化还原反应从而实现脱氮除磷。AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统结束后 SCOD 为 3 588.71 mg·L<sup>-1</sup>、TP 为 9.46 mg·L<sup>-1</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 为 19.03 mg·L<sup>-1</sup>，其去除率分别为 50.14%、64.07% 和 56.23%。AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 可以协助促进菌群与废水中矿物之间的电子传递交互过程，可促进微生物代谢和能量的流动，从而提高了脱氮除磷的效率。4 个厌氧发酵系统中的菌群从造纸废水中获得能量，一部分用于产气，一部分用于脱氮除磷，MEC-AD、MFC-AD 系统更适合脱氮除磷，因而产气较少；AD、AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统更适合产气，因而对废水中各组分去除效果较差。由此可见，相比 AD，MEC-AD、MFC-AD、AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统均可提高废水中各组分的去除率，去除效果表现为 MEC-AD > MFC-AD > AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs > AD。

## 2.3 不同厌氧发酵系统溶解性有机质分析

对微生物降解前后的造纸废水进行三维荧光测试及解析，分析液体 DOM 的变化。根据激发波

表 1 修正的 Gompertz 模型对不同厌氧系统中甲烷进行模拟的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of Modified Gompertz model for the simulation of methane in different anaerobic digestion systems

系统	修正的 Gompertz 模型			
	$G_0/\text{mL}$	$\lambda/\text{d}$	$R_{\max}/(\text{mL}\cdot\text{d}^{-1})$	$R^2$
MEC-AD	892.70	4.42	130.06	0.999
MFC-AD	1 251.60	7.07	114.66	0.998
AD+磁	1 746.51	7.66	88.67	0.999
AD	1 400.14	7.89	76.76	0.999

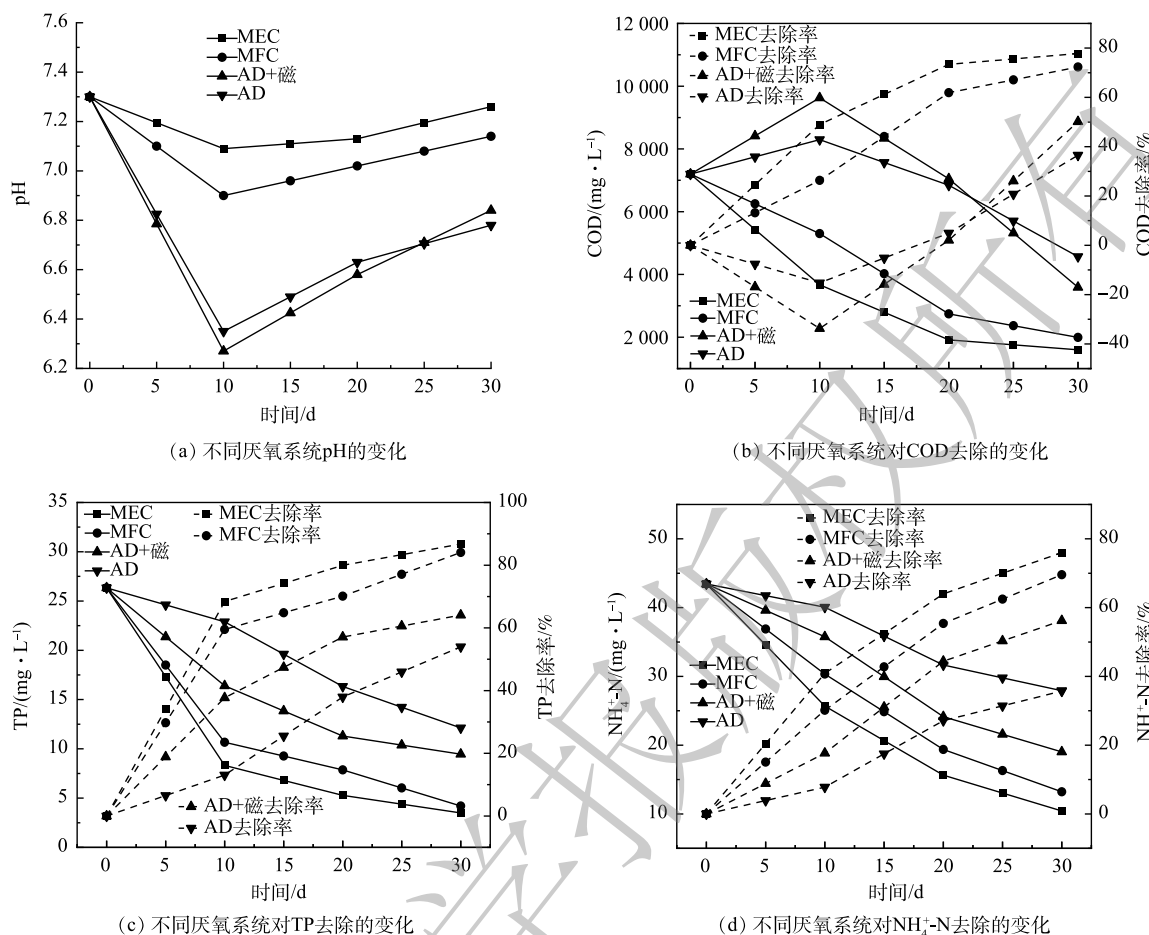


图2 不同厌氧发酵系统对pH、COD、TP和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除效果的影响

Fig. 2 Effects of different anaerobic digestion systems on pH, COD, TP and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal

长 ( $E_x$ ) 和发射波长 ( $E_m$ ) 的不同对 3D-EEM 光谱进行区域划分可得: I 区 ( $E_x=200\sim 250$  nm,  $E_m=240\sim 330$  nm) 为类酪氨酸、II 区 ( $E_x=200\sim 250$  nm,  $E_m=330\sim 380$  nm) 为类色氨酸、III 区 ( $E_x=200\sim 250$  nm,  $E_m=380\sim 600$  nm) 为类富里酸、IV 区 ( $E_x=250\sim 420$  nm,  $E_m=240\sim 380$  nm) 为溶解性微生物产物、V 区 ( $E_x=250\sim 420$  nm,  $E_m=380\sim 600$  nm) 为类腐殖质<sup>[29]</sup>。由图3中可以看出, 厌氧降解之前原水包含2个荧光峰, 解析出3种物质, 分别为酪氨酸类蛋白质、色氨酸类蛋白质和溶解性微生物代谢物, 蛋白质样峰在造纸废水中占主导地位。经厌氧降解后的废水均包含4个荧光峰且荧光峰对应位置相同, 仅荧光强度不同, 解析出5种物质, 分别为酪氨酸类蛋白质、色氨酸类蛋白质、类富里酸物质、溶解性微生物代谢物和类腐殖酸物质。与原水相比, 处理过后的废水多了类富里酸和类腐殖酸2种物质。这说明原造纸废水经过4个厌氧发酵系统处理后, 废水中大分子和不可溶性物质被微生物分解成可溶性小分子有机物, 导致可溶性微生物副产物及分解的荧光机质 DOM 显著增加, 表现为类富里酸和类腐殖酸。由图3中可以看出, 4种厌氧发酵系统对不同物质均可降解, 污水中的 DOM 均有不同程度的降低。说明微生物群落能更好的利用可溶性小分子物质进行生长代谢, 最终由产甲烷菌生成生物甲烷。由荧光峰强度的大小来看, MEC-AD 系统对于酪氨酸类蛋白质、色氨酸类蛋白质和溶解性微生物代谢物降解效果最显著; MFC-AD 系统对于类富里酸和类腐殖酸两种物质降解效果最显著; AD、AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统对4种组分降解效果都不显著, 但相比 AD, AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统对类腐殖质物质降解效果更好。由图3可见, 降解能力整体依然表现为 MEC-AD>MFC-AD>AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs>AD。这与4种厌氧发酵系统对造纸废水各组分去除能力的结论相一致。

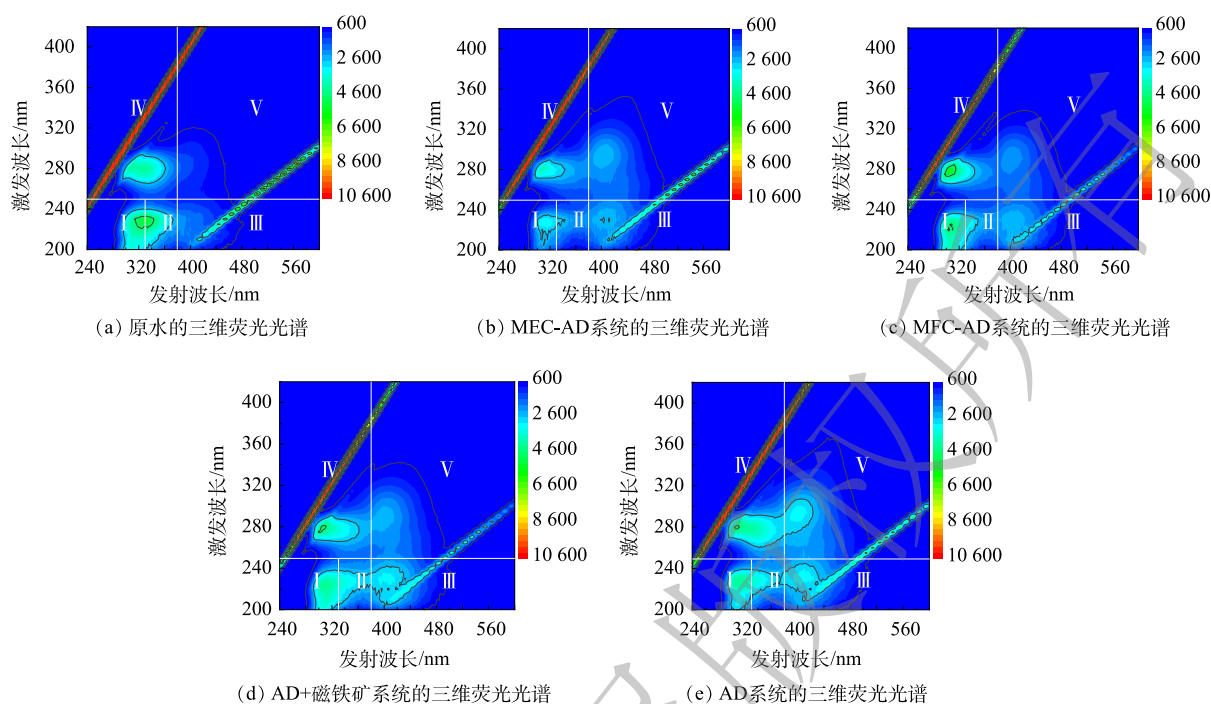


图 3 不同厌氧发酵系统处理前后造纸厂废水的三维荧光光谱

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra of paper mill wastewater before and after treatment by different anaerobic digestion systems

#### 2.4 不同厌氧发酵系统菌群分析

为了查明反应体系菌群结构对造纸废水降解程度的影响，对不同厌氧发酵系统在产生物甲烷高峰期进行微生物群落结构鉴定，各系统物种丰富度呈 MEC-AD>MFC-AD>AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs>AD，菌群种类及相对丰度见图 4。由图 4(a) 可见，4 个厌氧发酵系统原始混合菌群中优势细菌为 *Proteobacteria*、*Bacteroidetes*、*Pseudomonas*、*Macellibacteroides*，丰度分别为 6.1%~40.3%、7.2%~18.1%、4.2%~28.1%、9.3%~30.2%。其中 *Proteobacteria* 和 *Bacteroidetes* 是生物降解碳氮磷的主要细菌门类<sup>[30]</sup>。*Proteobacteria* 为革兰氏阴性菌，在降解去除有机物和硝酸盐等方面具有重要作用<sup>[31]</sup>。*Bacteroidetes* 为发酵菌门，多为厌氧细菌，可以将小分子的有机物转化成水溶性醇类、各种有机酸以及 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 等，并且在蛋白质的降解中起重要作用<sup>[32-33]</sup>。*Proteobacteria* 和 *Bacteroidetes* 在 MEC-AD、MFC-AD 系统的相对丰度远大于其他 2 个厌氧发酵系统，说明反应系统中的有机物可以在厌氧发酵阶段被快速降解，促进生物甲烷的快速产出。*Macellibacteroides* 属于化能自养型微生物，主要参与大分子如蛋白质、糖、纤维素等的降解，其次也参与单糖的发酵产生酸、氢气和二氧化碳<sup>[34]</sup>，在 AD+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs 系统中相对丰度高。*Pseudomonas* 属于假单胞菌科，本属细菌大多数为化能有机营养型，是一种降解能力极强的菌属，其对短链及长链烷烃、芳烃均有降解能力，同时也能参与碳水化合物的发酵<sup>[35]</sup>，在 AD 系统中相对丰度高。*Macellibacteroides* 和 *Pseudomonas* 在提高生物甲烷产量方面具有很大贡献。由图 4(b) 可知四个厌氧发酵系统原始混合菌群中优势古菌为 *Methanobacterium*、*Methanosaeta*、*Methanosarcina*，相对丰度分别为 8.1%~34.9%、5.1%~33.1%、9.2%~40.1%。*Methanobacterium* 为氢营养型产甲烷菌，能将 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 还原生成生物甲烷<sup>[36]</sup>，为 MEC-AD 系统中的优势古菌。*Methanosaeta* 是专性乙酸营养型产甲烷菌的代表，只利用乙酸产生甲烷，而且利用乙酸的效率很高，可将所利用乙酸分子中 98%~99% 的甲基转化成甲烷<sup>[37]</sup>，为 MFC-AD 系统中的优势古菌。*Methanosarcina* 为严格厌氧型，为甲基类发酵型产甲烷菌的主要菌属，能量代谢表现为甲基胺或甲

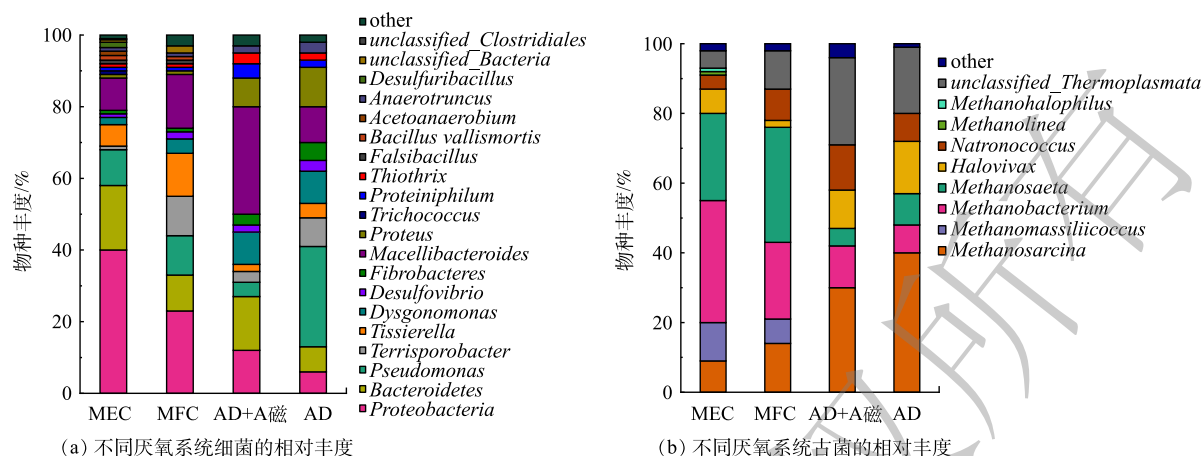


图4 不同厌氧发酵系统微生物群落分布

Fig. 4 Microbial community distribution in different anaerobic digestion systems

醇转化为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$ ，在  $\text{H}_2$  存在时，其可以结合  $\text{H}_2$  将小分子化合物还原为  $\text{CH}_4$ ，*Methanosarcina* 为 AD、AD+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$  系统中的优势古菌。4 个厌氧发酵系统中均有较多的产甲烷菌群，可以利用细菌分解有机物提供的各种底物，通过不同途径产生  $\text{CH}_4$ ，但 AD+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$  系统中丰度最高的 *Macellibacteroides* 可以广泛利用单糖和双糖作为电子供体，为微生物合成甲烷提供丰富的碳源和能量，这说明 AD+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$  系统可提高生物甲烷总产量。

### 3 结论

1) MEC-AD、MFC-AD、AD+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$  系统均可以促进生物甲烷的快速产出，MEC-AD 系统促进效果最为显著，且可使产气高峰期提前 8 d；AD+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$  系统不仅促进了生物甲烷的产出，还提高了生物甲烷的总产量，产率提高了 21.20%。

2) 各系统对废水中各组分的去除率整体表现为 MEC-AD>MFC-AD>AD+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ >AD，MEC-AD 系统 SCOD、TP 和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除率分别为 77.79%、86.71% 和 75.97%。

3) 由荧光峰强度的大小来看，MEC-AD 系统降解能力最强且对酪氨酸类蛋白质、色氨酸类蛋白质和溶解性微生物代谢物这 3 种物质降解效果最显著。

4) *Proteobacteria* 和 *Bacteroidetes* 是 MEC-AD 系统中生物降解碳氮磷的主要细菌门类，更适合造纸废水厌氧发酵处理。

5) MEC-AD 系统是微生物降解造纸废水最高效的处理系统。

### 参考文献

- [1] SING A K, KUMAR A, BILAL M, et al. Organometallic pollutants of paper mill wastewater and their toxicity assessment on Stinging catfish and sludge worm[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 101831.
- [2] LIANG J, MAI W, WANG J, et al. Performance and microbial communities of a novel integrated industrial-scale pulp and paper wastewater treatment plant[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123896.
- [3] KRISHNA K V, SARKAR O, MOHAN S V. Bioelectrochemical treatment of paper and pulp wastewater in comparison with anaerobic process: Integrating chemical coagulation with simultaneous power production[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 174: 142-151.
- [4] SONKAR M, KUMAR V, DUTT D. Use of paper mill sludge and sewage sludge powder as nitrogen and phosphorus sources with bacterial consortium for the treatment of paper industry wastewater[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, 30: 101843.
- [5] JOHANSSON M T, BROBERG S, OTTOSSON M. Energy strategies in the pulp and paper industry in Sweden: Interactions between efficient resource utilisation and increased product diversification[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 311: 127681.

- [6] VASHI H, IORHEMEN O T, TAY J H. Aerobic granulation: A recent development on the biological treatment of pulp and paper wastewater[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 9: 265-274.
- [7] MEYER T, EDWARDS E A. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge[J]. *Water Research*, 2014, 65: 321-349.
- [8] CHATTERJEE P, LAHTINEN L, KOKKO M, et al. Remediation of sedimented fiber originating from pulp and paper industry: Laboratory scale anaerobic reactor studies and ideas of scaling up[J]. *Water Research*, 2018, 143: 209-217.
- [9] GARCIA-SEGURA S, OCON J D, CHONG M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents: A review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113: 48-67.
- [10] KLIDI N, PROIETTO F, VICARI F, et al. Electrochemical treatment of paper mill wastewater by electro-Fenton process[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 841: 166-171.
- [11] ANGLADA Á, URTIAGA A, ORTIZ I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, 84: 1747-1755.
- [12] KHANDAKER S, DAS S, HOSSAIN M T, et al. Sustainable approach for wastewater treatment using microbial fuel cells and green energy generation: A comprehensive review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 344: 117795.
- [13] 谢嘉玮, 朱国营, 谢军祥, 等. 难降解废水生物电化学系统强化处理的研究进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(10): 1-7.
- [14] CHAURASIA A K, SHANKAR R, MONDAL P. Effects of nickel, nickel-cobalt and nickel-cobalt-phosphorus nanocatalysts for enhancing biohydrogen production in microbial electrolysis cells using paper industry wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 298: 113542.
- [15] LIU W, CAI W, GUO Z, et al. Microbial electrolysis contribution to anaerobic digestion of waste activated sludge, leading to accelerated methane production[J]. *Renewable Energy*, 2016, 91: 334-339.
- [16] CHEN F, ZENG S, LUO Z, et al. A novel MBBR-MFC integrated system for high-strength pulp/paper wastewater treatment and bioelectricity generation[J]. *Separation Science & Technology*, 2019: 1-10.
- [17] HUANG L, LOGAN B E. Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 80: 349-355.
- [18] ZHUANG H, ZHU H, ZHANG J, et al. Enhanced 2, 4, 6-trichlorophenol anaerobic degradation by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on water hyacinth biochar for triggering direct interspecies electron transfer and its use in coal gasification wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 296: 122306.
- [19] CHENG J, LI H, DING L, et al. Improving hydrogen and methane co-generation in cascading dark fermentation and anaerobic digestion: the effect of magnetite nanoparticles on microbial electron transfer and syntrophism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125394.
- [20] BAEK G, JUNG H, KIM J, et al. A long-term study on the effect of magnetite supplementation in continuous anaerobic digestion of dairy effluent—magnetic separation and recycling of magnetite[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 830-840.
- [21] 蒋昌旺, 李靖, 何迪, 等. 热碱预处理对高含固剩余污泥厌氧消化的影响及其动力学研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(8): 906-909+915.
- [22] SOGIN M L, MORRISON H G, HUBER J A, et al. Microbial diversity in the deep sea and the underexplored “rare biosphere”[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(32): 12115-12120.
- [23] 尤惠, 郑纯智, 张国华, 等. 餐厨垃圾两相厌氧发酵技术的研究进展[J]. *广州化工*, 2021, 49(5): 41-43.
- [24] 张森, 朱晨杰, 范亚骏, 吕小凡, 季俊杰, 葛丽英, 吴军. 进水C/N比对部分反硝化过程亚硝酸盐氮积累和微生物特性的影响[J/OL]. *中国环境科学*: 1-9[2022-07-31]. DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210928.015.
- [25] 李建, 王鸿辉, 马美萍, 等. 磁铁矿促进微生物种间电子传递的机制[J/OL]. *应用与环境生物学报*, 2021: 1-15.
- [26] MAO C, WANG X, XI J, et al. Linkage of kinetic parameters with process parameters and operational conditions during anaerobic digestion[J]. *Energy*, 2017, 135: 352-360.
- [27] PASALARI H, ESRAFILI A, REZAEI A, et al. Electrochemical oxidation pretreatment for enhanced methane potential from landfill leachate in anaerobic co-digestion process: Performance, Gompertz model, and energy assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130046.
- [28] 孙峰, 余昕洁, 武威, 等. 基于SNADPR作用的复合式人工快速渗滤系统的运行性能及微生物学特征[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(10): 3387-3399.
- [29] 蔡文君, 孙瑞芃, 王浩, 等. 济南市北大沙河水体溶解性有机物的三维荧光光谱分析[J]. *环境与发展*, 2020, 32(8): 132-134.
- [30] WANG Q, LV R, RENE E R, et al. Characterization of microbial community and resistance gene (CzcA) shifts in up-flow constructed wetlands-microbial fuel cell treating Zn (II) contaminated wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122867.
- [31] JIANG Y, WEI L, YANG K, et al. Rapid formation of aniline-degrading aerobic granular sludge and investigation of its microbial community succession[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 166: 1235-1243.
- [32] 郭南飞, 韩智勇, 史瑞, 等. 农村垃圾厌氧-准好氧时空联合生物反应器中微生物群落分析[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(19): 200-208.
- [33] CHEN D, WANG H, YANG K, et al. Performance and microbial communities in a combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system at low temperature[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 337-342.
- [34] PODOSOKORSKAYA O A, KOCHETKOVA T V, NOVIKOV A A, et al. *Tenuifilum thalassicum* gen. nov., sp. nov., a novel moderate



- thermophilic anaerobic bacterium from a Kunashir Island shallow hot spring representing a new family *Tenuiflaccaceae* fam. nov. in the class *Bacteroidia*[J]. *Systematic and Applied Microbiology*, 2020, 43(5): 126126.
- [35] GRABOWSKI A, NERCESSIAN O, FAYOLLE F, et al. Microbial diversity in production waters of a low-temperature biodegraded oil reservoir[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2005, 54(3): 427-443.
- [36] QIN R, LIN X, CHEN Z, et al. Evaluation of characteristics and microbial community of anaerobic granular sludge under microplastics and aromatic carboxylic acids exposure[J]. *Science of The Total Environment*, 2021: 148361.
- [37] 占迪, 何环, 廖远松, 等. 褐煤强化产甲烷菌群的群落分析及条件优化[J]. *微生物学报*, 2018, 58(4): 684-698.

(责任编辑: 曲娜)

## Application of different anaerobic digestion systems in paper mill wastewater treatment

QI Mengjiao<sup>1</sup>, ZHAO Weizhong<sup>1,\*</sup>, ZHOU Yixuan<sup>2</sup>, XIA Daping<sup>2</sup>, SUN Changyan<sup>1</sup>

1. School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

\*Corresponding author, E-mail: 111903010003@home.hpu.edu.cn

**Abstract** It is particularly urgent to seek high-efficiency treatment of papermaking wastewater under the goal of 'Carbon peaking and carbon neutrality'. In this study, the wastewater from a paper mill was selected as the research object, and different anaerobic digestion systems were used to microbially degrade it. The biomethane composition, liquid composition, liquid DOM and microbial community structure in the anaerobic digestion process were determined to optimize the treatment system. The results showed that the order of degradation and removal ability of the components in wastewater by different systems was MEC-AD > MFC-AD > AD + magnetite > AD. Compared to AD, MEC-AD presented high-efficiency in papermaking wastewater treatment, which could promote 8 days in advance for the occurrence of biomethane peak period. The removal rates of SCOD, TP and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N reached 77.79 %, 86.73 % and 75.98 %, respectively. The tyrosine protein, tryptophan protein and soluble microorganisms in the wastewater DOM were significantly reduced. The dominant bacteria in biomethane production peak in MEC-AD were *Proteobacteria* and *Bacteroidetes*.

**Keywords** anaerobic digestion; papermaking wastewater; microbial electrolysis cell; microbial fuel cell; magnetite