

纳米气泡的特性及其在有机固体废物厌氧消化中的应用

吴若愚¹, 李万华², 张庆芳¹, 王天烽^{1*}

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州华星高科技开发有限公司研发设计部, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 基于国内外研究现状, 分析了纳米气泡(NBs)的基本性质和产生方式, 以及改善厌氧消化性能的作用机理, 综述了NBs在有机固体废物厌氧消化中的研究进展, 以及在增强厌氧消化稳定性、加快水解速率、提高甲烷产量等3个方面的应用, 提出了加强不同气体NBs理化性质研究、开发多种气源、提升检测能力、降低能耗和成本等后续研究展望。

关键词: 纳米气泡; 厌氧消化; 有机固体废物; 稳定性; 水解速率; 甲烷产量

中图分类号: TB383.1; X705 文献标志码: A 文章编号: 1006-2009(2024)02-0007-05

Characteristics of Nanobubbles and Their Application in Anaerobic Digestion of Organic Solid Waste

WU Ruoyu¹, LI Wanhua², ZHANG Qingfang¹, WANG Tianfeng^{1*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China;
2. R & D and Design Department of Lanzhou Huaxing High-Tech Development Co., Ltd., Lanzhou, Gansu 730050, China)

Abstract: Based on the current research situation at home and abroad, the basic properties, generation mode of nano-bubbles (NBs) and the mechanism of improving the performance of anaerobic digestion were analyzed. The research progress of NBs in anaerobic digestion of organic solid waste and its application in enhancing the stability of anaerobic digestion, accelerating hydrolysis rate and increasing methane production were reviewed. Further research prospects such as strengthening the research of NBs physicochemical properties of different gases, developing a variety of gas sources, improving detection capabilities, reducing energy consumption and cost were put forward.

Key words: Nanobubbles; Anaerobic digestion; Organic solid wastes; Stability; Hydrolysis rate; Methane production

随着社会发展和人口增长, 畜禽粪便、污泥、农林废弃物、生活垃圾等有机固体废物的产量逐年上升, 其处理已成为我国面临的环境挑战^[1-3]。据统计, 2020年我国大、中城市生活垃圾年产量为23 560.2万t^[4], 畜禽粪便、农林废弃物年产量分别约为38亿t、9亿t^[5]。有机固体废物若处理不当, 则会向周边环境排放病菌、臭气、垃圾渗滤液、重金属等, 直接或间接危害人体健康^[6-7]。

厌氧消化(AD)是一种微生物介导技术, 被广泛应用于有机固体废物处理^[8]。厌氧消化虽然可以无害化处理有机固体废物, 产生富含甲烷的沼

气^[9-10], 但存在稳定性差、水解速率慢、甲烷产量低等问题。纳米气泡(NBs)具有尺寸小、水中停留时间长、氧化性强、传质效率高、Zeta电位高、无二次污染等特性^[11-13], 可被应用于厌氧消化过程。目前, 利用NBs改善有机固体废物厌氧消化性能的

收稿日期: 2023-02-09; 修订日期: 2024-02-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51741805, 52060016); 甘肃省自然科学基金资助项目(22JR5RA257)

作者简介: 吴若愚(1998—), 男, 宁夏中卫人, 在读研究生, 研究方向为固体废物资源化与能源化。

*通信作者: 王天烽 E-mail: gloomysmile@163.com

研究尚不多见。今探讨 NBs 的基本性质和产生方式,综述其在有机固体废物厌氧消化方面的研究进展和应用效果,并提出未来的研究方向。

1 NBs 的基本性质和产生方式

1.1 NBs 的基本性质

1.1.1 尺寸和水中停留时间

根据气泡大小,可将其分为宏观气泡($10^2 \mu\text{m} \sim 10^4 \mu\text{m}$)、微米气泡($10 \mu\text{m} \sim 10^2 \mu\text{m}$)、亚微米气泡($1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$)、NBs 或超微米气泡($10^{-3} \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$)^[14-15]。气泡的尺寸与其水中停留时间密切相关^[16],水中停留时间是影响气泡在液体中行为的关键参数。在没有湍流的静态条件下,可以用 Stokes 定律描述气泡的上升速度 v ,见公式(1):

$$v = \frac{(\rho_l - \rho_i) g d_b^2}{18 \mu} \quad (1)$$

式中: ρ_l 为液体密度; ρ_i 为气体密度; g 为重力加速度; d_b 为气泡直径; μ 为液体黏度。

由公式(1)可知,气泡上升速度与其直径的平方成正比。生活中肉眼可见的气泡水中停留时间短,仅停留几秒至几分钟就上浮至水面,最终破裂。NBs 在水中上升时会随着表面张力的增大而缩小,上浮至水面的时间比宏观气泡长,水中停留时间可达数小时至数月不等(见图 1)^[17]。

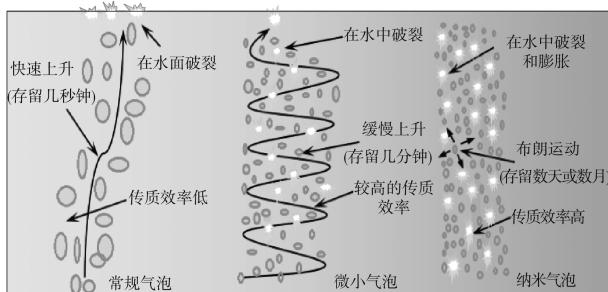


图 1 常规气泡、微小气泡和 NBs 在液体中的行为

Fig. 1 Behavior of regular bubbles, microbubbles and NBs in liquids

1.1.2 Zeta 电位

Zeta 电位是胶体体系中的电动力学电位,也是影响 NBs 稳定性的重要表面特性^[17]。由于静电引力作用,Zeta 电位绝对值较低会导致 NBs 聚集,极大降低传质效率。电位对气泡表面吸附性能的影响也较大,电位值的高低很大程度上决定了 NBs

界面的吸附性能,负电位越高,吸附能力越强。NBs 具有高表面能和携带负电荷等独特的理化特性,可以有效吸附水中污染物、悬浮物等,并产生大量氢氧自由基,从而增强氧化能力^[18-19]。

1.1.3 传质效率

NBs 在上升过程中受表面张力影响,气泡不断收缩,气泡越小在水中停留时间越长,气体与液体接触时间越长,传质效率越高^[20],即使在溶解气体饱和状态依然可以保持高传质效率。同时,NBs 具有很大的比表面积,气体与溶液的接触面积大,在溶液中反应速率快,衰减期短,承载的 O_2 、 O_3 等气体能在水中得到充分利用,保证了活性氧的必需反应时间^[21-22]。通过测量体积传质系数来表征传质特性,可以得出传质效率取决于气泡的大小分布、比界面面积、上升速度、溶质性质等因素^[17]。

1.2 NBs 的产生方式

随着 NBs 越来越受关注,对其产生机理的研究日益增多,NBs 产生装置也在更新换代。目前,NBs 的产生方法包括多孔膜法、超声空化法、水力空化法等^[23]。

1.2.1 多孔膜法

多孔膜法是指利用膜组件作为液体和气体分散的介质,其中气相通过膜的孔隙被压入流动水相的过程能在较短时间内产生大量尺寸可控的气相 NBs,是一种较为成熟的 NBs 产生方法^[24]。Ahmed 等^[25]根据多孔膜法,利用陶瓷膜过滤器制造 NBs,其直径受到界面能、亲疏水性与膜孔径的影响,可以通过杨氏方程描述,见公式(2):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

式中: γ_{SV} 为固-气界面能; γ_{SL} 为固-液界面能; γ_{LV} 为液-气界面能; θ 为 NBs 平衡接触角。

1.2.2 超声空化法

超声空化是指当超声波能量足够高时,存在于液体中的微小气泡(空化核)在超声场作用下振动、生长并不断聚集声场能量,当能量达到某个阈值时,空化气泡急剧崩溃闭合的现象^[26]。Demangeat^[27]研究表明,在饱和蒸汽压下,利用压力的显著降低,通过超声波可以局部压缩-膨胀循环产生 NBs,并发现动力学在创建溶质的上层结构方面起关键作用。

1.2.3 水力空化法

水力空化法是产生微小气泡应用最为广泛的技术之一。当均匀液相由于压力突然降低至某个

临界值以下而发生相变时,会形成空穴产生气泡,通过压力、温度可以控制气泡的大小^[28]。该方法产生 NBs 的作用机制是加压机械循环、旋转流动和空化的组合。Yang 等^[29]将去离子水和 N₂ 通过管道泵入装置,分别控制气体和水的流速,并保持一定的压力,30 min 后可产生 N₂-纳米气泡水(N₂-NBW)。

2 NBs 在有机固体废物厌氧消化中的应用

2.1 NBs 在厌氧消化中的研究进展

自 1999 年 1 月 1 日起,截至 2022 年 12 月 31 日,Web of Science 收录的论文中以 NBs 为主题的科研、学位、会议等论文共 1 218 篇,发文量呈逐年上升趋势,近几年涨幅明显,2022 年高达 182 篇,被引频次也逐年增加。

NBs 技术在环境工程应用领域的论文有 214 篇,主要分为水、固体废物、气、其他 4 类,占比分别为 68.2%、9.4%、4.2%、18.2%。虽然 NBs 在气方面的应用研究占比最低,但多篇论文同时涉及水、固体废物等,其实际应用占比高于 4.2%。NBs 在固体废物方面的应用研究占比也较低,在国内期刊上发表的论文相对较少,在国外期刊上有部分前沿性的研究,主要应用于有机固体废物厌氧消化系统,使厌氧消化更加稳定、高效。目前,NBs 联合厌氧消化工艺仍存在很多不足,从侧面反映出 NBs 在厌氧消化方面的研究还有很大的提升空间。

2.2 NBs 改善厌氧消化性能的作用机理

水在厌氧消化过程中起着重要作用,会促进底物水解,并将水解产物和其他中间体转移至可以利用微生物的位置,因而 NBs 在厌氧消化过程中的应用以纳米气泡水(Nanobubbles Water, NBW)的形式居多。此外,不同的 NBs 气体可以产生不同类型的 NBW,如空气、N₂、CO₂、O₂、H₂ 等产生的 NBW 可被用于增强各种基质的降解,以改善沼气的生产^[30]。因此,在动物粪便、污水污泥、食物垃圾、木质纤维素生物质等各种有机固体废物方面探索不同气体 NBW 的应用潜力较大。

不同的 NBs 气体具有不同的理化性质,如 H₂ 和 CO₂ 可被用于氢营养甲烷生成和生物沼气升级,通过提高氢营养甲烷化活性,增加甲烷浓度^[31]。使用空气或 O₂-NBs 进行微曝气,可以提升电子传递体系活性和水解速率,促进氢营养甲烷生成^[32-33]。将其应用于厌氧消化系统,还可以解

决硫化物毒性(尤其是对产甲烷菌)、高 H₂S/HS⁻水平引起的管道和反应器腐蚀等问题^[30]。

综上所述,虽然不同气体类型的 NBs 作用效果不同,但在改善厌氧消化性能方面的研究主要集中在稳定性、水解速率和甲烷产量 3 个方面,相关作用机理见图 2。

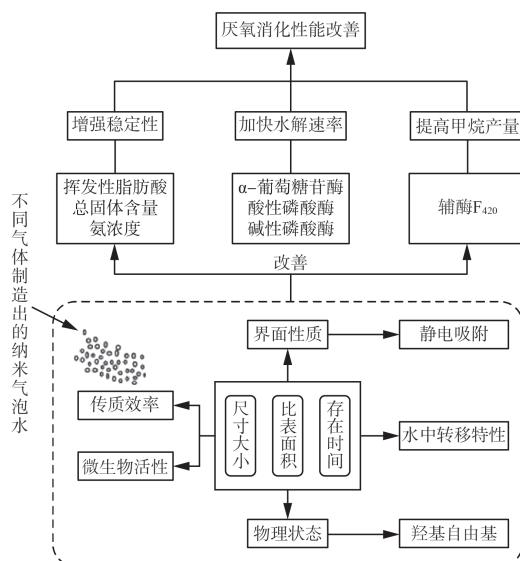


图 2 NBs 改善厌氧消化性能的作用机理

Fig. 2 Mechanism of action of NBs to improve anaerobic digestion performance

2.3 NBs 在厌氧消化中的应用

厌氧消化主要分为 4 个阶段,即水解、酸化、乙酸化和甲烷化^[34],各阶段微生物共存于混合基质中进行串联有序的代谢反应,上一个群组的代谢产物往往是下一个群组的底物。因此,厌氧消化过程对扰动非常敏感,任何环节失稳都可能导致整个过程崩溃,如 pH 值、氨浓度、总固体含量等^[35]。水解通常是厌氧消化过程的主要限速阶段,在水解过程中水解酶或辅酶附着在有机质颗粒上,长链多聚物在酶的作用下分解成短链聚合物,整个厌氧消化的降解速度主要取决于水解过程的速度^[36]。同时,厌氧消化的甲烷化通常是限制甲烷产量的阶段,辅酶 F₄₂₀ 是氢营养甲烷生成的必需氢化物载体,其活性高低直接影响甲烷产量^[37]。

2.3.1 增强厌氧消化的稳定性

Fan 等^[38]模拟了酸性抑制下的厌氧消化过程,将 pH 值分别设定为 5.5、6.0 和 6.5,评估在酸性抑制条件下添加空气-NBW 对厌氧消化稳定性

的影响。结果表明,添加空气-NBW 提高了总碱度(TA)和部分碱度(PA),降低了挥发性脂肪酸(VFA)与 TA 的比值,从而维持了厌氧消化过程的稳定性。该团队后续又模拟了氨抑制下的厌氧消化过程,研究在富氨猪粪厌氧消化系统中添加空气-NBW,达到缓解氨抑制、提高稳定性和甲烷产量的目的。结果表明,NBW 组的 TA 和 PA 迅速增加,VFA/TA 值迅速下降,厌氧消化系统的稳定性提高,氨抑制减轻^[39]。

2.3.2 加快厌氧消化的水解速率

Yang 等^[29]研究了厌氧消化生产甲烷期间添加 N₂-NBW 对水解步骤的影响,结果表明,不溶性有机部分或高分子量化合物(如蛋白质和多糖)水解成可溶性或低分子量有机物质(如氨基酸和单糖)是厌氧消化过程中的限速步骤,在 N₂-NBW 反应器中,可溶性蛋白和多糖的下降量分别为 36.2 mg/L 和 18.9 mg/L,高于对照组(24.5 mg/L 和 5.2 mg/L),证明添加 N₂-NBW 可以加速化合物水解。Wang 等^[40]将 4 种气体(空气、N₂、CO₂ 和 H₂)引入自来水制备 NBW,添加至废活性污泥的厌氧消化系统中,评估水解效率和甲烷产量。结果表明,NBs 可以提高水迁移率,营养物向微生物细胞的质量转移增加,酶的活性增强,促使具有更多沼气产量的底物有了更高的分解速率。

2.3.3 提高厌氧消化的甲烷产量

Hou 等^[41]在餐厨垃圾厌氧消化系统中分别添加 N₂ 和 空气-NBW,研究对 H₂ 和 甲烷产率的提升效果。结果表明,添加空气-NBW 后,水解酶的相对活性在第一阶段提高了 8% ~ 47%,辅酶 F₄₂₀ 的活性在第二阶段提高了 34%,H₂ 产率提高了 38%,甲烷产率提高了 24%。Bassani 等^[31]研究发现,添加 H₂-NBs 可以增加甲烷浓度,原因可能是 H₂-NBs 使氢营养甲烷化活性增强。He 等^[42]探讨了添加不同占比的 H₂-NBW(0、20%、40%、60%、80% 和 100%)对利用玉米秸秆生产甲烷的影响,与对照组相比,甲烷产量提高了 11.54% ~ 25.29%,H₂-NBW 占比为 60% 时最大累积甲烷产量达到 254.36 mL/g(VS)。

3 总结与展望

NBs 作为一种不会产生二次危害的绿色纳米技术,可以改善厌氧消化系统的性能。随着两个研究领域的深入集成,发现不同气体种类的 NBs 可

以增强厌氧消化系统的稳定性,加快复杂底物的水解速率,从而提高甲烷的整体产量。该技术的不足在于:①目前 NBs 与气体结合方面的研究存在很大欠缺,不同气体 NBs 的物理状态和电位不同,具有不同的传质效率和活性氧生成能力;②该技术目前所研究的气源相对单一,多数研究集中于 O₂、H₂、N₂、空气等气源产生的 NBs,对其他气源的应用还有待进一步开发;③现有的 NBs 检测手段受各种因素制约,阻碍了对 NBs 性质的深入探索;④如何在低能耗、低成本的条件下产生更多的 NBs,对于拓宽 NBs 技术的应用研究尤为重要。随着后续研究的不断深入,NBs 技术可以在厌氧消化领域获得更多的应用。

〔参考文献〕

- [1] 马彩云,李伟,李杰,等. 有机固体废物高效腐殖化微生物调控原理与技术[J]. 化工环保,2022,42(2):134~142.
- [2] 汪平生,陈俊,陈召明,等. 合肥市生活垃圾产量多模型预测与分析[J]. 环境监测管理与技术,2022,34(4):64~67.
- [3] 郝鑫瑞,李姝静,曾媛,等. 生活垃圾填埋气中甲烷短期产生时空变化规律探究[J]. 环境监测管理与技术,2020,32(5):52~55.
- [4] 李啸,石垚,金炳界,等. 粤港澳大湾区典型固废综合处置园区能量代谢特征研究[J]. 环境科学学报,2022,42(12):481~494.
- [5] YAO X F, ZHOU H B, MENG H B, et al. Amino acid profile characterization during the co-composting of a livestock manure and maize straw mixture[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278: 123494.
- [6] DİDEM Ö, BENAN İ, TEVFIK K A, et al. Hydrothermal carbonization processes applied to wet organic waste streams[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(12): 16109~16126.
- [7] 罗唯叶,朱靖宜,陈涛,等. 生物炭修复与改良矿区重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境监测管理与技术,2021,33(4):8~12.
- [8] 杨洁. 猪场废弃物循环水浸粪渗滤床联合沼气发酵工艺研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2019.
- [9] 杨兴盛,王尚,何晴,等. 典型有机固废厌氧消化微生物研究现状与发展方向[J]. 生物工程学报, 2021, 37(10): 3425~3438.
- [10] 周慧敏. 水平流厌氧消化系统处理高含固厨余垃圾的效能与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [11] PHAN K K T, TRUONG T, WANG Y, et al. Nanobubbles: Fundamental characteristics and applications in food processing[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 95: 118~130.
- [12] LYU T, WU S B, MORTIMER R J G, et al. Nanobubble technology in environmental engineering: Revolutionization potential

- and challenges [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(13):7175–7176.
- [13] AZEVEDO A, ETCHEPARE R, CALGAROTO S, et al. Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features [J]. Minerals Engineering, 2016, 94:29–37.
- [14] 李永健. 体相微纳米气泡的生成及特性表征研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [15] 王小平, 秦佳圆. 微纳米气泡水处理技术的研究综述 [J]. 应用化工, 2022, 51(8):2464–2469.
- [16] NIRMALKAR N, PACEK A W, BARIGOU M. On the existence and stability of bulk nanobubbles [J]. Langmuir, 2018, 34(37):10964–10973.
- [17] 代朝猛, 张峻博, 段艳平, 等. 微纳米气泡特性及在环境水体修复中的应用 [J]. 同济大学学报(自然科学版), 2022, 50(3):431–438.
- [18] AGARWAL A, NG W J, LIU Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment [J]. Chemosphere, 2011, 84(9):1175–1180.
- [19] USHIKUBO F Y, ENARI M, FURUKAWA T, et al. Zeta-potential of micro- and/or nano-bubbles in water produced by some kinds of gases [J]. IFAC Proceedings Volumes, 2010, 43(26):283–288.
- [20] XIA Z R, HU L M. Theoretical model for micro-nano-bubbles mass transfer during contaminant treatment [J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2019, 14(3):157–167.
- [21] MICHAILIDI E D, BOMIS G, VAROUTOGLOU A, et al. Bulk nanobubbles: Production and investigation of their formation/stability mechanism [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2020, 564:371–380.
- [22] OHGAKI K, KHANH N Q, JODEN Y, et al. Physicochemical approach to nanobubble solutions [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(3):1296–1300.
- [23] 周亚丽. 不同气体纳米气泡在去离子水和盐溶液中的稳定性及稳定机理研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2021.
- [24] 张睿毅, 陈岚, 葛广路. 体相纳米气泡的消除与尺寸调控研究进展 [J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(4):1310–1316.
- [25] AHMED A K A, SUN C Z, HUA L, et al. Generation of nanobubbles by ceramic membrane filters: The dependence of bubble size and zeta potential on surface coating, pore size and injected gas pressure [J]. Chemosphere, 2018, 203:327–335.
- [26] 鲍乔泽. 新型节流释气式微纳米气泡发生器在沼液臭氧化中的应用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [27] DEMANGEAT J L. Gas nanobubbles and aqueous nanostructures: the crucial role of dynamization [J]. Homeopathy, 2015, 104(2):101–115.
- [28] PANDA D, SAHARAN V K, MANICKAM S. Controlled hydrodynamic cavitation: A review of recent advances and perspectives for greener processing [J]. Processes, 2020, 8(2):8020220.
- [29] YANG X J, NIE J M, WANG D, et al. Enhanced hydrolysis of waste activated sludge for methane production via anaerobic digestion under N_2 -nanobubble water addition [J]. Science of the Total Environment, 2019, 693:133524.
- [30] CHUENCHART W, KARKI R, SHITANAKA T, et al. Nanobubble technology in anaerobic digestion: A review [J]. Bioresource Technology, 2021, 329:124916.
- [31] BASSANI I, KOUGIAS P G, TREU L, et al. Biogas upgrading via hydrogenotrophic methanogenesis in two-stage continuous stirred tank reactors at mesophilic and thermophilic conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(20):12585–12593.
- [32] NGUYEN D, KHANAL S K. A little breath of fresh air into an anaerobic system: How microaeration facilitates anaerobic digestion process [J]. Biotechnology Advances, 2018, 36(7):1971–1983.
- [33] NGUYEN D, WU Z Y, SHRESTHA S, et al. Intermittent micro-aeration: New strategy to control volatile fatty acid accumulation in high organic loading anaerobic digestion [J]. Water Research, 2019, 166:115080.
- [34] SILWADI M, MOUSA H, AL-HAJJI B Y, et al. Enhancing biogas production by anaerobic digestion of animal manure [J]. International Journal of Green Energy, 2022, 20(3):257–264.
- [35] 李蕾. 餐厨垃圾厌氧消化过程失稳的动力学特征及微生物机理研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [36] REN Y Y, YU M, WU C F, et al. A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies [J]. Bioresource Technology, 2018, 247:1069–1076.
- [37] LAMBRECHT J, CICHOCKI N, HÜBSCHMANN T, et al. Flow cytometric quantification, sorting and sequencing of methanogenic archaea based on F_{420} autofluorescence [J]. Microbial Cell Factories, 2017, 16(1):180.
- [38] FAN Y J, YANG X J, LEI Z F, et al. Novel insight into enhanced recoverability of acidic inhibition to anaerobic digestion with nano-bubble water supplementation [J]. Bioresource Technology, 2021, 326:124782.
- [39] FAN Y J, YANG X J, LEI Z F, et al. Alleviation of ammonia inhibition via nano-bubble water supplementation during anaerobic digestion of ammonia-rich swine manure: Buffering capacity promotion and methane production enhancement [J]. Bioresource Technology, 2021, 333:125131.
- [40] WANG D, YANG X J, TIAN C X, et al. Characteristics of ultrafine bubble water and its trials on enhanced methane production from waste activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2019, 273:63–69.
- [41] HOU T T, ZHAO J M, LEI Z F, et al. Enhanced energy recovery via separate hydrogen and methane production from two-stage anaerobic digestion of food waste with nanobubble water supplementation [J]. Science of the Total Environment, 2021, 761:143234.
- [42] HE C, SONG H, LIU L, et al. Enhancement of methane production by anaerobic digestion of corn straw with hydrogen-nanobubble water [J]. Bioresource Technology, 2022, 344:126220.