

纤维乙醇废水厌氧发酵工艺研究

郑 超, 马晓建*

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 探讨纤维乙醇废水适宜的处理及资源化模式, 为工业上处理纤维乙醇废水提供理论参考。采用 UASB 工艺处理纤维乙醇废水, 分析进水化学需氧量(COD)浓度对 COD 去除率、出水 pH 值以及沼气产率的影响。结果表明, 在中温(35 ± 1)℃环境、进水 COD 浓度 7 000 mg/L 条件下调节进水 pH 值为 5.1 时可满足试验要求, 此时最佳的控制水力停留时间(HRT)为 3 d, 在该条件下, COD 去除率达到 76%, 沼气产量为 20.1 L/d, 其中甲烷含量为 60.45%。

关键词: 纤维乙醇废水; 厌氧发酵; UASB 工艺

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2014)02-0151-04

Study on Anaerobic Fermentation of Cellulosic Ethanol Wastewater

ZHENG Chao, MA Xiao-jian*

(School of Chemical and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The USAB process was introduced to treat cellulosic ethanol wastewater. The effects of influent COD concentration on COD removal rate, effluent pH, and biogas production rate were analyzed. The results showed that when the influent COD concentration was 7 000 mg/L, the influent water pH that met the requirement was 5.1, the optimum hydraulic retention time(HRT) was 3 d, under this condition COD removal rate reached 76%, and biogas production was 20.1 L/d in which methane accounted for 60.45%.

Key words: cellulosic ethanol wastewater; anaerobic fermentation; UASB process

燃料乙醇作为一种重要的工业原料和燃料, 具有辛烷值较高和燃烧清洁等特点, 被广泛认为是最有希望替代石油的可再生能源^[1-3]。对燃料乙醇需求的快速增长使得以廉价木质纤维素为原料生产纤维乙醇受到世界各国的高度重视, 美国能源部预计纤维乙醇的生产技术会在 2015 年之前走向工业化^[4]。

纤维乙醇作为一种生物质能源, 具有原料来源丰富、可再生、减少环境污染等优点, 对纤维乙醇的开发与应用已成为目前研究的热点^[5-6]。在纤维乙醇的生产过程中, 预处理过程产生的废水、发酵醪液经蒸馏提取乙醇后的糟液、发酵冲洗水和其他车间

冲洗水等统称为纤维乙醇废水^[7]。纤维乙醇废水水质十分复杂, 属于较难处理的高浓度有机废水; 废水中含有大量挥发性脂肪酸、呋喃衍生物、酚类化合物、偶氮类化合物, 尤其是多种苯系、环系等有毒有害物质, 增加了废水处理的难度^[8-9]。

随着生产纤维乙醇关键技术取得突破, 纤维乙醇的生产正逐渐走向工业化, 而其过程产生的废水的处理以及资源化问题越来越突出。因此, 探讨适宜的废水处理及资源化模式具有非常重要的意义。对于高浓度有机废水, 应优先考虑采用厌氧生物法进行处理^[10]。本试验采用升流式厌氧污泥床(UASB)工艺在中温环境下处理纤维乙醇废水, 研

收稿日期: 2013-06-28

作者简介: 郑 超(1987-), 男, 河南三门峡人, 在读硕士研究生, 研究方向: 可再生能源利用技术。E-mail: zhengchao1022@126.com

* 通讯作者: 马晓建(1953-), 男, 河南驻马店人, 教授, 主要从事化工及生化设备的研究与开发工作。E-mail: maxj@zzu.edu.cn

究处理工艺的运行效果,以期为工业纤维乙醇废水处理提供理论参考。

1 材料和方法

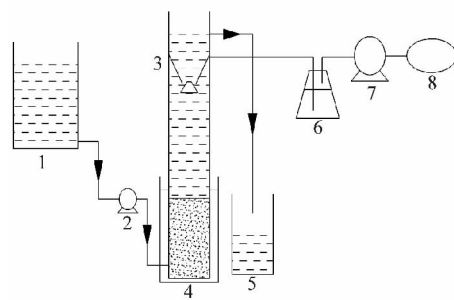
1.1 试验材料

纤维乙醇废水为河南天冠集团以玉米秸秆为原料生产纤维乙醇过程中的废水,呈棕褐色,有酒精和有机酸的混合气味,水质为:化学需氧量(COD) 18 705 mg/L、生化需氧量(BOD_5) 8 517 mg/L、总氮(TN) 485 mg/L、总磷(TP) 135 mg/L, pH 值为 4.16。 $BOD_5/COD > 0.4$,表明废水适合采用生物法处理; COD:N:P 为 138.5:3.6:1,废水 N、P 营养相对富足。

接种污泥为河南天冠集团污水处理厂的厌氧消化污泥,其浓度为 11.74 g/L,含水率为 98.65%,挥发分为 67.68%。

1.2 试验设计

试验采用 UASB 反应器,反应器采用有效内径 190 mm、高度 1 000 mm 的有机玻璃管制作而成,有效容积 25 L。试验采用中温连续发酵,使用超级恒温水浴锅控制温度,使反应器内的温度维持在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$;运行方式为连续流,经过预处理的废水通过蠕动泵由 UASB 反应器底部注入,在反应器内进行厌氧发酵,最后到顶部溢流水,所产沼气经三相分离器后排出,由连接的湿式气体流量计和集气袋计量和收集,工艺流程如图 1 所示。根据 UASB 反应器在运行过程中污泥形态的变化情况以及控制条件的差异,试验分为污泥驯化期、负荷提高期和稳定运行期 3 个阶段,各试验阶段的时间安排与运行参数如表 1 所示。



1. 进液槽; 2. 蠕动泵; 3. UASB 反应器; 4. 超级恒温水浴锅;
5. 出液槽; 6. 水封瓶; 7. 湿式气体流量计; 8. 集气袋

图 1 试验反应装置工艺流程图

表 1 试验的时间安排与运行参数

反应器运行 情况	进水 COD 质量 浓度/(mg/L)	控制水力停留 时间(HRT)/d	运行时间/d
污泥驯化期	600	2	13
负荷提高期	1 500	2	12
	2 000	3	18
	4 000	3	17
	5 000	3	15
	5 000	4	16
稳定运行期	7 000	3	16

1.3 测定项目及方法

pH 值用 PHS-3C 型精密酸度计测定; COD 浓度用重铬酸钾法测定; 沼气产量用湿式气体流量计计量; 甲烷含量用气相色谱法测定。以上 4 个分析指标每天测定 1 次, 具体操作参照文献[11]。

2 结果与分析

2.1 污泥驯化期

启动初期, 在反应器中接种消化污泥, 其可挥发性固体含量为 8 g/L, HRT 为 2 d, 进水采取低负荷的稀释原水来培养驯化污泥, 进水 COD 质量浓度为 600 mg/L, 此阶段的 COD 质量浓度和 pH 值变化情况如图 2 所示。

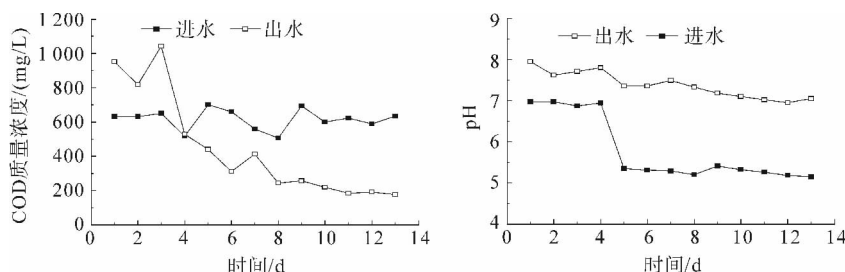


图 2 运行过程中进水 COD 为 600 mg/L 时的进出水 COD 质量浓度和 pH 值变化

由图 2 可知, 在 UASB 反应器启动初期, 反应器的出水 COD 质量浓度高达 1 000 mg/L, 随着时间的延长, 消化污泥中的高浓度有机物被逐步置换出来, 同时厌氧微生物快速生长繁殖, 消化分解有机物, 出水 COD 质量浓度逐渐减少, 最后降到 200 mg/L 以下。

图 2 表明, 在运行的前 4 d, 进水 pH 值为 7.0, 出水 pH 值为 7.8。一般来说, 中温厌氧发酵的 pH 值应维持在 6.5~7.8, 最适值介于 6.8~7.2^[12], 所以在第 4 天后用盐酸调节进水 pH 值至 5.1, 之后出水 pH 值慢慢下降到 7.0, 处于最适范围, 为微生物

的生长提供适宜的 pH 值环境。

2.2 负荷提高期

UASB 反应器启动初期完成后,逐渐增加进水 COD 质量浓度来提高有机负荷。

由图 3 可以看出,当保持 HRT 为 2 d,进水 COD 质量浓度提高到 1 500 mg/L 时,随着运行时间的延长,出水 COD 质量浓度最终稳定在 600 mg/L,COD 去除率出现波动,整体呈下降趋势,最终下降到 58%,去除率较低。说明,当 HRT 为 2 d 时,反应器的处理效果不佳,需要通过延长 HRT 即降低处理量来提高处理效率。此阶段,进水 pH 值为 6.1,未进行人为调节,出水 pH 值稳定在 7.0。

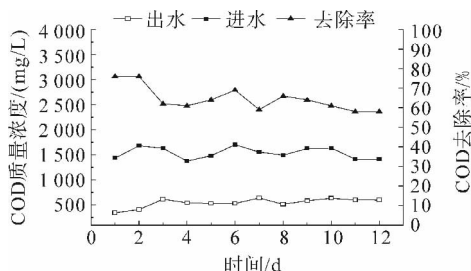
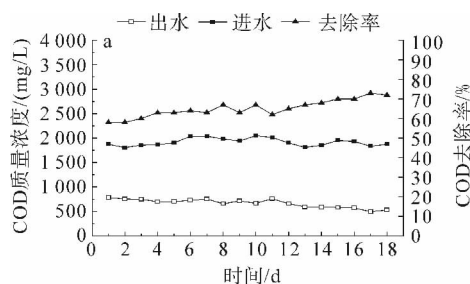


图3 运行过程中进水 COD 为 1 500 mg/L 时的出水 COD 质量浓度和去除率变化



a. 进水 COD 质量浓度为 2 000 mg/L; b. 进水 COD 质量浓度为 4 000 mg/L

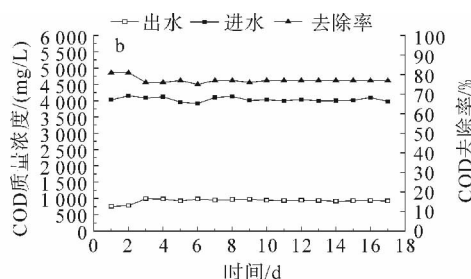
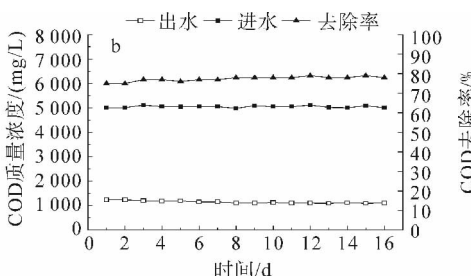
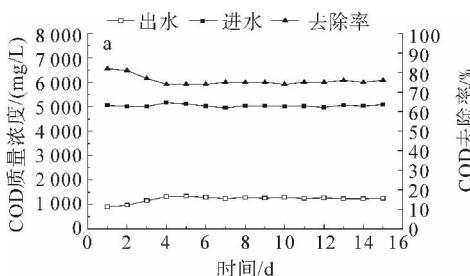


图4 运行过程中进水 COD 为 2 000 mg/L 和 4 000mg/L 时的进出水 COD 质量浓度和去除率变化

图 5a 可以看出,当进水 COD 质量浓度为 5 000 mg/L,保持 HRT 为 3 d 时,此阶段 COD 去除率很快趋于稳定达到 75%,出水 COD 质量浓度最后稳定在 1 240 mg/L。此阶段,为了防止系统酸化,在进水中加入碳酸氢钠溶液调节 pH 值到

由图 4a 可以看出,当延长 HRT 为 3 d,进水 COD 质量浓度为 2 000 mg/L 时,废水与微生物接触更加充分,使较多的有机物被消化分解,出水 COD 质量浓度整体呈下降趋势,最终稳定在 500 mg/L,COD 去除率整体呈上升趋势,最终达到 72%。说明,HRT 是影响废水处理的重要因素。此阶段,进水 pH 值为 5.5,未进行人为调节,出水 pH 值稳定在 7.1。

由图 4b 可以看出,当延长 HRT 为 3 d,进水 COD 质量浓度为 4 000 mg/L 时,COD 去除率很快趋于稳定,最终达到 77%,出水 COD 质量浓度最终稳定在 930 mg/L。此阶段,进水 pH 值为 4.5,未进行人为调节,出水 pH 值稳定在 6.8,与前阶段相比有所降低。这是由于进水 pH 值较低,以及负荷增大使有机物在产酸阶段产生了大量的有机酸的综合作用所致,所以要想维持系统的 pH 值在 6.8~7.2,在继续提高有机负荷的同时需要人为调节进水 pH 值,以防止系统酸化。在最后稳定阶段,沼气产量为 11.3 L/d,其中甲烷含量为 62.53%。



a. HRT 为 3 d; b. HRT 为 4 d

图5 运行过程中进水 COD 为 5 000 mg/L 时的进出水 COD 质量浓度和去除率变化

在以上所有的有机负荷提高阶段,COD 去除率都在 80% 以下,为了得出最佳 HRT,保持进水 COD 质量浓度为 5 000 mg/L、进水 pH 值为 5.1,延长 HRT 为 4 d,此时系统在进水水质不变的情况下很快趋于稳定,COD 去除率达到 79%,出水 pH 值为 7.0,产气量为 10.1 L/d,甲烷含量为 66.73%(图 5b)。与上一阶段(进水 COD 质量浓度为 5 000 mg/L、HRT 为 3 d)相比,处理效果有所提高,但提高幅度较小,然而同时降低了产气量和处理量,综合分析后得出 HRT 的最佳值为 3 d。

2.3 稳定运行期

考虑到废水性质的波动性以及厌氧系统运行的稳定性,工程上进水 COD 质量浓度大多控制在 7 000~8 000 mg/L^[13],因此本试验确定最大进水 COD 质量浓度为 7 000 mg/L。由图 6 可知,保持 HRT 为 3 d、进水 pH 值为 5.1,在进水 COD 质量浓度为 7 000 mg/L 时,系统很快趋于稳定,出水 COD 质量浓度稳定在 1 670 mg/L,COD 去除率达到 76%。另外,出水 pH 值稳定在 6.9,沼气产量为 20.1 L/d,其中甲烷含量为 60.45%。

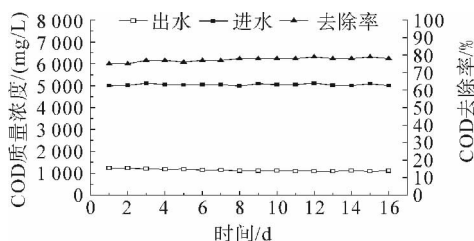


图 6 运行过程中进水 COD 为 7 000 mg/L 时的进出水 COD 质量浓度和去除率变化

3 结论与讨论

本研究结果表明,在温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的环境下,采用 UASB 工艺处理纤维乙醇废水,得出最佳 HRT 为 3 d,同时说明 HRT 是影响厌氧发酵的重要因素;调节进水 pH 值为 5.1 可满足试验要求;在上述条件下,当进水 COD 质量浓度为 7 000 mg/L 时,COD 去除率达到 76%,沼气产量为 20.1 L/d,其中甲烷含量为 60.45%。

纤维乙醇废水适合采取厌氧发酵法处理,不仅可以降解大量有机物,还可以产生清洁能源沼气,使废水变废为宝,实现经济与环境的双赢。

参考文献:

- [1] Sukumaran R K, Singhanian R R, Mathew G M, *et al.* Cellulase production using biomass feed stock and its application in lignocelluloses saccharification for bio-ethanol production [J]. *Renewable Energy*, 2009, 34 (2): 421-424.
- [2] Dwivedi P, Alavalapati J R R, Lal P. Cellulosic ethanol production in the United States: Conversion technologies, current production status, economics, and emerging developments [J]. *Energy for Sustainable Development*, 2009, 13(3): 174-182.
- [3] Farrell A E, Plevin R J, Turner B T, *et al.* Ethanol can contribute to energy and environmental goals [J]. *Science*, 2006, 311(5760): 506-508.
- [4] Solomon B D, Barnes J R, Halvorsen K E. Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2007, 31(6): 416-425.
- [5] 湛含辉, 黄丽霖. 纤维乙醇工艺中酸处理稻秸秆反应条件的优化 [J]. *农业工程学报*, 2011, 27(2): 293-297.
- [6] 赖智乐, 常春, 马晓建, 等. 汽爆玉米秸秆同步糖化发酵产乙醇的工艺优化 [J]. *农业工程学报*, 2010, 26 (7): 250-254.
- [7] 石智慧, 袁继祖, 王宗华. 纤维素乙醇废水处理研究 [J]. *水处理技术*, 2009, 35(4): 93-95.
- [8] 于丽新. 纤维素燃料乙醇废水处理及回用实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [9] 朱振兴, 颜涌捷, 元伟, 等. 铁炭微电解-Fenton 试剂预处理纤维素发酵废水 [J]. *工业用水与废水*, 2009, 40 (2): 27-30.
- [10] 梁凯. 生物处理技术在高浓度有机废水处理中的研究进展 [J]. *工业水处理*, 2011, 31(10): 1-4.
- [11] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水检测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] 马溪平. 厌氧微生物学与污水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 46-47.
- [13] 乔华军, 蒋文化, 姜涛, 等. UASB 工艺处理秸秆乙醇废水的厌氧研究 [J]. *安徽化工*, 2010, 36(6): 61-63.