

纤维素乙醇废水处理研究

石智慧¹, 袁继祖¹, 王宗华², 王志钦³

(1. 武汉理工大学, 湖北武汉430070; 2. 南阳师范学院, 河南南阳473000; 3. 南阳市环境保护工程有限公司, 河南南阳473000)

摘要: 采用微电解+厌氧折流板反应器 (ABR) + 上流式厌氧污泥床 (UASB) + 膜生物反应器 (MBR) 组合工艺对纤维乙醇滤液进行处理。结果表明, 当滤液COD在12000mg · L⁻¹左右, 该组合工艺中厌氧停留时间 (HRT) 为48h时, 厌氧COD去除率达到72%, MBR停留时间 (HRT) 20h时, COD的去除率在80.8% ~ 87.5%之间, 出水COD浓度稳定在301 ~ 537mg · L⁻¹, 且MBR抗冲击负荷能力较强。

纤维素乙醇以秸秆、农作物壳皮茎秆、树枝、落叶、林业边角余料和城乡有机垃圾等纤维为原料经预处理、发酵生产, 作为燃料燃烧时排放的温室气体不仅比汽油减少90%, 远低于谷物类乙醇燃料, 且纤维素是地球上资源量最丰富的可再生资源之一, 每年仅陆生植物可产生纤维素约500亿吨; 纤维素资源还是最重要的生物质资源, 占地球生物总量的40%^[1], 因此纤维素发酵降解是一个具有巨大潜力的新领域。

本世纪初, 伴随着国际石油价格的一路狂飙及世界各国对能源需求的增加, 利用纤维质原料生产乙醇的研究和开发成为目前国内外研究的重点。国外在这方面作了大量的工作, 将纤维素乙醇作为燃料应用。巴西已有200万辆汽车用乙醇作燃料; 美国国会早已通过法案, 鼓励用乙醇部分或完全代替汽油, 扶植非汽油燃料的发展, 2000年, 美国全年燃料乙醇销售量达559万吨, 大约有100万辆机

动车使用乙醇-汽油双燃料^[2-3]

; 国内将全面推广机动车使用乙醇汽油, 2~3年内将占到市场份额的25%~30%, 国内首家生产燃料乙醇的河南天冠集团的产品已率先在河南省郑州、洛阳、南阳3市5000多辆机动车中试用。

由于纤维素乙醇原料秸秆化学结构复杂^[4], 纤维素、半纤维素不但被木质素包裹, 而且半纤维素共价和木质素结合, 纤维素具有高度有序晶体结构, 因此必须经过预处理^[5-6], 破坏晶体结构, 降低聚合度。本文主要针对某纤维乙醇预处理过程中产生的滤液进行处理达标排放所作的研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料及水质

以河南天冠每年3000吨纤维乙醇项目生产预处理过程产生的废水为对象, 预处理采用蒸汽爆碎技术, 废水中含有部分纤维素、木质素、半纤维等难生物降解物质, 其水质情况为: COD为12000mg · L⁻¹, BOD为4700mg · L⁻¹, SS为600mg · L⁻¹, pH为4~5。

1.2 工艺流程

试验采用厌氧-好氧处理工艺, 工艺流程为: 废水经滤布去除粗大杂物, 在调节水槽内对废水进行调节, 由蠕动泵进行计量并提升至微电解槽内。由于废水的pH较低, pH在4.0~5.0之间, 生化性较差, 微电解可以提高废水的pH和可生化性, 废水经微电解自流至ABR及UASB反应器进行厌氧处理, 同时部分纤维素、半纤维素、木质素被拦截, 降低后继处理负荷。

UASB出水自流至膜生物反应器 (MBR), MBR工艺是膜分离技术与生物技术有机结合的新型废水处理技术。它利用膜分离设备将生

化反应池中的活性污泥和大分子有机

物截留, 因此, 活性污泥浓度可以大大提高^[7-8]

, 从而能提高体积负荷, 降低污泥负荷; 水力停留时间 (HRT) 和污泥停留时间 (SRT) 可以分别控制, 而难降解的物质在反应器中不断反应和降解, 从而显著减少污泥产量, 剩余污泥产量低^[9], 污泥处理费用低; 由于膜的截流作用使SRT延长, 利于提高难降解大分子有机物的处理效率和促使其彻底的分解; 因此, 膜-生物反应器工艺通过膜的分离技术大大强化了生物反应器的功能。

1.3反应器参数

微电解反应器: 200mm × 600mm, 17L, HRT为7h, 提高废水可生化性, 有效分解发色分子集团, 降低废水色度, 调节pH; ABR: 600mm × 170mm × 350mm, 有效容积30L, HRT为12h, 材料为有机玻璃, 降解、分解有机物, 截留纤维

素、半纤

维素; UASB反应器

: 450mm × 900mm, 有效容积120L, 材

料为有机玻璃, 容积负荷 $4.0\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$

, 厌氧条件下降解、分解有机物; MBR: 500mm × 350mm × 350mm, 有效容积50L, 内置孔径 $0.25\ \mu\text{m}$ 中空纤维膜组件, 材质为聚丙烯, 依靠蠕动泵间歇抽吸, 膜出水通量

为 $65\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 污泥负荷为 $0.35\text{kgCOD} \cdot \text{kgMLSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 污泥浓度 $4000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 膜分离与好氧相结合降解污染物。

1.4测试项目与方法

COD: 铬法COD; 浊度: WGZ-200型光电浊度仪; pH: PHS-25型数字式酸度计。

2结果与讨论

2.1系统总体处理效果

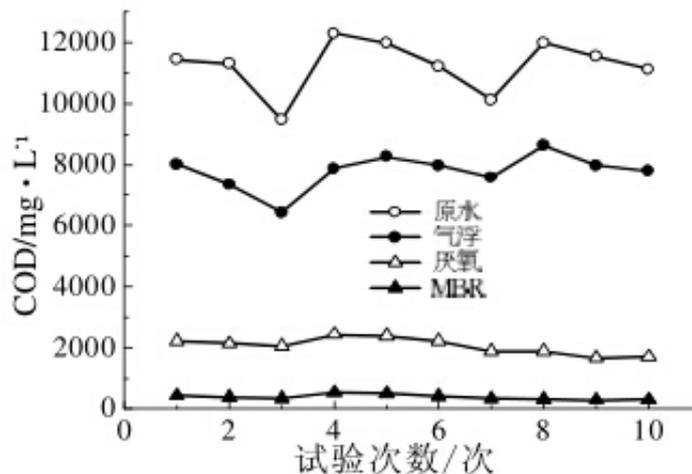


图1 设备运行效果

Fig.1 Running results of wastewater treatment

系统去除效果如图1所示。由图1可知, 保持进水量 2.5L

$\cdot \text{h}^{-1}$, 进水浓度在 $9470 \sim 12310\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

之间波动时, 气浮出水浓度在 $6440 \sim 8640\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

之间, 厌氧出水在 $1674 \sim 2442\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, MBR出水稳定在 $301 \sim 537\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

之间, 可以看出采用该工艺处理是可行的。

废水中含有部分纤维素、半纤维素、木质素, 不易生物降解, 通过微电解使部分纤维素分解, 减少对后继生物处理的负担, 后经过ABR, 大分子物质分解为小分子物质, 部分纤维素、半纤维素、木质素被污泥层截留, 为后继生化处理提供条件, 使生化处理达到较高的去除率。

2.2停留时间对厌氧处理效果影响

由图2可知, 厌氧去除率随停留时间的增长而增大, 当HRT为48h时, COD的去除率达到72%, 增大停留时间, 对COD的去除率增大程度不大。若继续增大停留时间, 对厌氧出水的COD总去除率没有太大的意义, 对于厌氧装置而言, 延长HRT即降低设备的处理量, 增大设备体积, 增大一次性投资费用, 所以HRT为48h时, 试验装置效果较好。

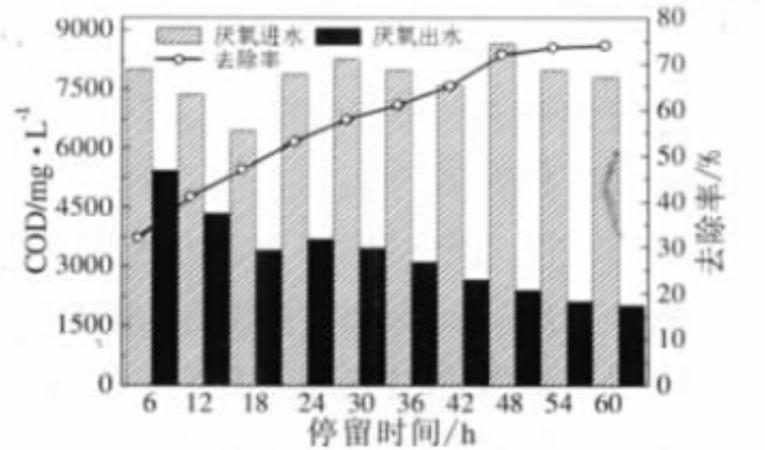


图2 停留时间对厌氧处理效果影响

Fig.2 Effect of HRT on disposal efficiency of UASB

2.3pH对厌氧处理效果影响

-1。

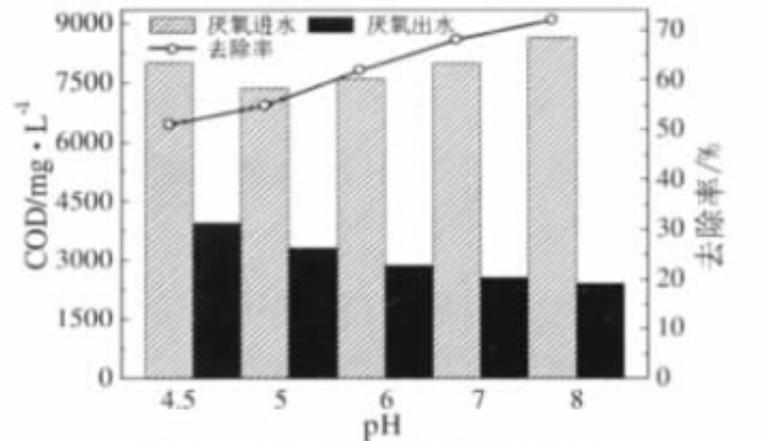


图3 pH对厌氧处理效果影响

Fig.3 Effect of PH on disposal efficiency of UASB

2.4停留时间对MBR出水COD浓度影响

通过改变MBR进水量改变停留时间，考察停留时间对MBR的影响，试验结果如图4所示。由图4可知，COD去除率随MBR停留时间的增加而增加，当HRT20h时，COD的去除率在80.8%~87.5%之间，增大停留时间，对COD的去除率增大幅度不大，稳定于一个值，若继续增大停留时间即降低了此设备的处理量，增大设备体积，增大一次性投资费用，所以当HRT为20h时，处理效果较好。

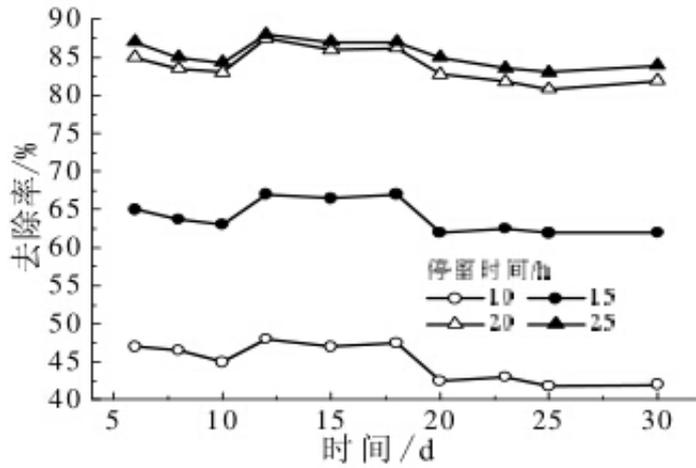


图4 停留时间对 MBR 去除 COD 的影响

Fig.4 Effect of HRT on disposal efficiency of MBR

2.5容积负荷和污泥负荷对去除效果的影响

从图5、图6中可以看出

，MBR中COD容积负荷、污泥负荷的变化分别为1.1

$7 \sim 1.52 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ， $0.27 \sim 0.57 \text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$

，但出水水质和各项指标的去除率并无大的变化，表明MBR系统具有较强的抗冲击负荷能力。

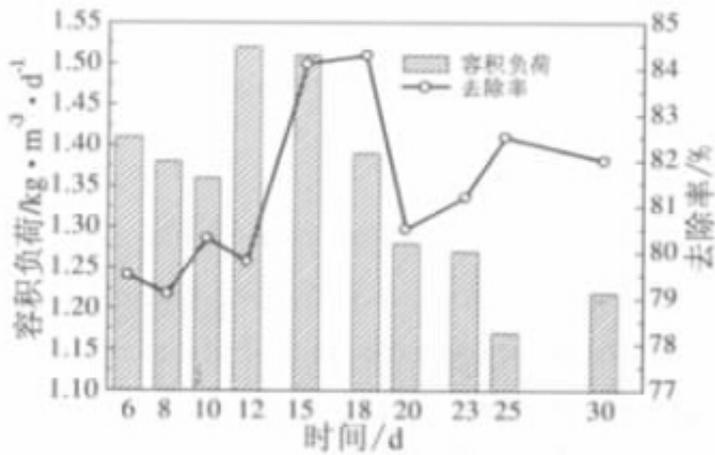


图 5 容积负荷对 COD 去除率的影响

Fig.5 Effect of volume loading on COD disposal efficiency

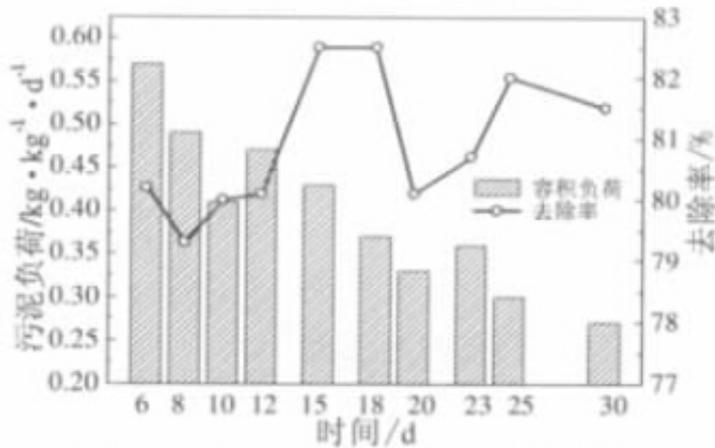


图 6 污泥负荷对 COD 去除率的影响

Fig.6 Effect of sludge loading on COD disposal efficiency

由于该废水含有生物难以降解物质如木质素、纤维素等，采用普通活性污泥处理难以降解，但MBR依然有较好的处理效果，处理效率维持在80%以上，可看出MBR对有机物降解具有独特的优势，同时MBR对难以降解物质通过膜的截流而积累在生物反应器中，达到较好的去除效果。

2.6膜出水通量随时间的变化

由图7可知，膜出水通量在30d的时间内基本维持在65L·m⁻²·d⁻¹

，随着时间的增长，出水通量逐渐减小，60d出水通量减少到51.1L·m⁻²·d⁻¹，90d出水通量减少到38.3L·m⁻²·d⁻¹，随着时间的增长，出水量减小幅度较大，在92、93d，出水通量减少至36.8、35.2L·m⁻²·d⁻¹，减少幅度达43.4%、45.8%，需要对膜进行化学清洗。

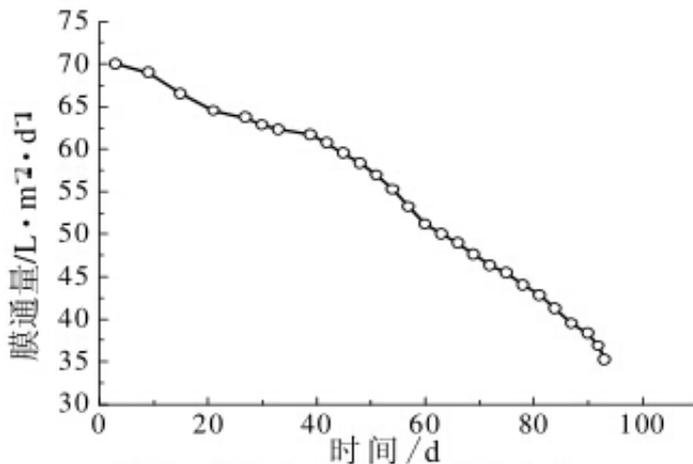


图7 膜出水通量随时间的变化

Fig.7 Transient behavior of flux vs time

3结论

采用微电解+ABR+UAS

B+MBR处理纤维素乙醇废水,出水COD浓度稳定在 $301 \sim 537 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,采用该工艺处理是可行的。

当厌氧HRT为48h, pH为8时厌氧COD去除率达到72%,当MBRHRT为20h时, COD的去除率在80.8%~87.5%之间。

MBR可承受COD容积负荷、污泥负荷分别为 $1.17 \sim 1$ 。

$52 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, $0.27 \sim 0.57 \text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,具有较强的抗冲击负荷能力。

试验在运行过程中UASB反应器出水有较多的浮渣需定期清理,在工程应用中应设置浮渣清理装置;MBR在试验运行过程中采用表面冲洗、逆向冲洗和定期药洗相结合的冲洗方式,其中逆向冲洗和药洗时MBR停止工作。为了延长膜的运行周期,在膜的下部设置空气扩散管,外设气泵,利用曝气产生的紊流对膜表面进行冲洗,防止悬浮物在膜表面附着沉淀;采用该工艺处理出水仍不能达到排放标准,需与物化处理相结合使出水达标排放,有待进一步研究。

参考文献:

[1]冀春雪,杜风光,等.纤维素乙醇用纤维素酶的研究发展[J].酿酒科技,2007(7):118-121.

[2]章克吕.酒精与蒸馏工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1997.

[3]Moreira, Jose R Goldemberg, Jose. Alcohol program[J].Energy Policy, 1999, 27(4):229-245.

[4]曲音波.纤维素乙醇产业化[J].化学进展,2007(7):1099-1108.

[5]李燕松,张志鹏,等.酶解木质纤维素的预处理技术研究进展

[J].酿酒科技,2006(8):97-100.

[6]潘亚杰,张雷,郭军,等.农作物秸秆生物法降解的研究[J].可再生能源,2005(3):33-35.

[7]VISVANATHAN C, BEN A R, PARAMESHWARAN K. Mem-brane separation bioreactors for wastewater treatment [J].Crit Rev Environ Sci Technol., 2000, 30(1):1-48.

[8]ROSENBERGER S, WITZIG R, MANZ W, et al. Operation of different membrane bioreactors:experimental results and physio-logical state of the microorganisms[J].Water Sci Technol., 2000, 41(10/11):269-277.

[9]杨元晖. 影响膜生物反应器膜过滤过程的因素[J]. 机电设备, 2003(3):35-37.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98793.html>