

木薯酒精废醪液处理工艺研究进展

杜金宝¹, 黄加军¹, 王国庆², 杨 森³, 任苗苗², 莫绪飞²

(1.广西中粮生物质能源有限公司, 广西 北海 530028; 2.天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072;
3.中石油东北炼化工程有限公司吉林设计院, 吉林 132000)

摘要: 木薯是现阶段一种经济上可行、可以规模种植的酒精生产非粮原料, 其发展潜力较大, 但木薯酒精生产过程中产生的废醪液是一种高浓度的有机废水, 处理难度大, 一定程度上制约着木薯酒精产业的发展。对木薯酒精废醪液处理工艺中多采用的清液厌氧-好氧工艺及全糟厌氧-好氧工艺的生产现状及存在的问题进行了分析, 并对以厌氧污泥回用、好氧污泥改性零排放等为特征的全糟厌氧清液协同处理工艺的应用状况进行了评述。

关键词: 环保; 木薯酒精; 废醪液; 全糟厌氧; 好氧污泥

中图分类号: TS262.2; TS261.4; X797

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2012)01-0089-04

Research Progress in the Treatment of Cassava Fuel Ethanol Wastewater

DU Jinbao¹, HUANG Jiajun¹, WANG Guoqing², YANG Miao³, REN Miaomiao² and MO Xuifei²

(1.Guangxi COFCO Biomass Energy Co.Ltd., Beihai, Guangxi 530028; 2.Petrochemical Technology R&D Center of Tianjin University, Tianjin 300072; 3. PetroChina Northeast Refining & Chemical Engineering Co. Ltd. Jilin Design Institute, Jilin 132000)

Abstract: Ethanol production by non-food raw material has become a worldwide technical trend. Cassava is by now an economically viable non-food material for ethanol production which can be planted in large scale. There is a great potential to develop cassava ethanol production. However, cassava ethanol wastewater is a kind of high-concentration organic wastewater. The treatment of such wastewater is very hard and it restricts the development of cassava ethanol industry. In this paper, the present status of and the existed problems in anaerobic-aerobic fermentation with decantation or without decantation which were widely used in the treatment of cassava ethanol wastewater were introduced. Furthermore, the application of anaerobic-aerobic fermentation with or without decantation synergistic processing technology, characterized by recycling of anaerobic sludge and zero emission of aerobic sludge, was also commented.

Key words: environmental protection; cassava ethanol; wastewater; anaerobic fermentation without decantation; aerobic sludge

近年来, 以生物质为原料生产酒精成为了人们关注的焦点。酒精燃料燃烧后不会产生氮氧化合物和烃类物质, 达到清洁环保。生产酒精的生物质原料如玉米、木薯等还可循环再生^[1]。因而大力发展酒精生产可为工业提供清洁的能源供应、减少污染气体排放以及增加农业收入^[2-3], 具有良好的经济社会效益。目前, 我国酒精发酵主要以玉米、稻谷、小麦等粮食作物为原料, 但随着粮食安全问题日益受到关注, 国家在规划发展酒精生产的同时, 明确提出不与人争粮的政策, 强调以“非粮原料”作为发展酒精生产的主要原料^[4]。木薯作为一种非粮作物, 淀粉含量高, 种植面积广, 产量大、耐旱、耐贫瘠, 不与粮食作物争地, 相对玉米、小麦、甘蔗等粮食作物为原料更具有经济性, 能获得良好的经济效益^[5], 且与汽油、柴油和玉米酒精相比, 木薯酒精具有更高的能量效率^[6]。因此, 木薯是现阶段一种在经济上可行、可以规模种植的

酒精生产非粮原料, 具有很大发展潜力。

木薯酒精生产过程中会产生大量废醪液, 其主要含有残余淀粉、糖分、粗蛋白、纤维素、各种无机盐及菌体蛋白等物质, pH 值为 3~5, COD 浓度 20000~80000 mg/L, 悬浮物含量高达 20000~40000 mg/L, 是一种高浓度、高温、高悬浮物、粘度大、呈酸性的有机废水, 治理难度大, 制约着木薯酒精产业的发展。因此, 开发木薯酒精废醪液高效处理利用技术是薯类酒精实现低碳清洁生产的技术关键, 这方面的研究也越来越受到业界的关注。

目前, 酒精废醪液处理方法有农灌法、生物蛋白饲料法^[7]、厌氧好氧生物处理法等^[8]。农灌法适用于甘蔗酒精废醪液的处理, 因为甘蔗酒精废醪液含有较丰富的氮、磷、钾、钙、硫、有机质和氨基酸等农作物生长所必需的营养物质, 可以直接灌溉甘蔗田。生物蛋白饲料法一般适用于以玉米为原料的酒精废醪液处理, 玉米酒精废

收稿日期: 2011-09-21

作者简介: 杜金宝(1968-) 男, 主要从事酒精生产及工程技术开发研究。

通讯作者: 王国庆(1986-) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为化工过程新工艺的开发。

优先数字出版时间: 2011-12-06; 地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20111206.0949.003.html>。

醪液蛋白质(35.1%)和脂肪(14.7%)含量高^[9],可以用来生产生物饲料;而木薯酒精废醪液蛋白质(10.1%)和脂肪(3.8%)含量低,纤维(41.1%)含量高,难以满足饲料营养的要求,不适合浓缩生产生物饲料。

厌氧好氧生物处理法是处理木薯酒精废醪液的有效方法。废醪液经厌氧发酵后,可除去大部分COD,再经过后续好氧处理,COD能达到废水排放标准。该方法能将COD转化为沼气,用作锅炉燃料,降低企业的生产成本。厌氧好氧生物处理法可以采用清液厌氧、全糟厌氧以及改进的全糟厌氧清液协同处理等工艺。不同工艺路线的好氧处理过程大致相同,均为好氧细菌进一步发酵降解有机物的过程,而不同路线的厌氧发酵过程却存在很大差别,厌氧发酵过程也是影响整个废醪液处理效果的关键环节,因此研究者对厌氧工艺进行了广泛研究。笔者重点对厌氧发酵工艺进行了综述。

1 清液厌氧工艺

清液厌氧工艺是木薯酒精废醪液的传统处理工艺^[10]。其工艺流程如图1所示^[11]。

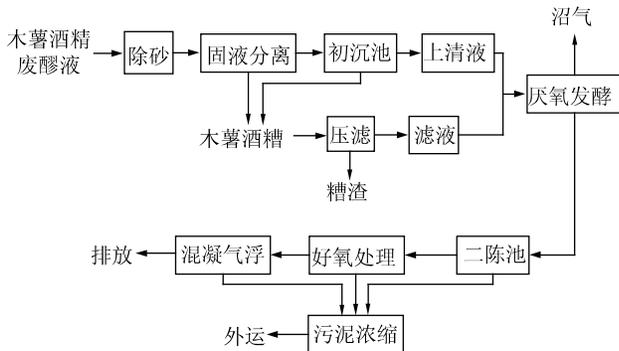


图1 清液厌氧工艺流程图

1.1 固液分离及酒糟处理

传统的固液分离采用的是离心机、压滤机等分离设备,但木薯酒精废液中悬浮物含量高、黏度大,固形颗粒软,仅采用离心机、压滤机进行固液分离提取糟渣,其中的细小颗粒物难以去除,不能达到理想的固液分离效果。龚敏^[12-13]等采用了离心机固液分离与ABR(厌氧折流板反应器)厌氧水解酸化工艺对废醪液进行预处理,ABR池中铁屑、焦炭等填料能截留掉废液中90%以上的悬浮物质,能强化固液分离的效果。

清液厌氧工艺固液分离后产生的木薯酒糟需要进一步处理。目前对酒糟的资源化处理利用研究得较深入和广泛的方法有生产饲料、培养食用菌等^[14]。基于木薯酒糟粗蛋白质和粗脂肪含量低及粗纤维含量高的特点,其很难满足饲料营养的要求,不适合生产生物饲料。而关于木薯酒糟用于培养食用菌,有研究者进行了一些研究。陈丽新^[15-16]等把木薯酒精废糟用作生产木耳菌种的培养基,通过培养基配方试验,用木薯酒精废糟代替棉籽壳及杂

木屑生产木耳菌种,达到了降低生产成本、提高菌种质量的目的。但目前木薯酒糟用于生产食用菌的研究仅处于试验阶段,不能进行大批量生产。

1.2 清液厌氧发酵反应器的选择

厌氧发酵是在厌氧条件下,微生物通过无氧呼吸和发酵作用使有机物降解转化为甲烷、二氧化碳等的过程。厌氧发酵是整个厌氧好氧处理工艺的核心部分,可在高负荷下达到较高的污染物去除率,可将醪液中90%的可降解有机物转化为沼气^[17]。目前国内企业常采用的厌氧反应器类型大致有3种:厌氧接触反应器(ACP)、升流式厌氧污泥床反应器(UASB)、厌氧生物滤池(AF)^[18]。

升流式厌氧污泥床反应器(UASB)是高浓度有机废醪液的最佳处理技术之一。20世纪70年代初,由荷兰农业大学环境系Lettinga等提出。UASB反应器内含有大量的厌氧污泥,上部设有固、液、气三相分离器,能将沼气、污泥与处理过的废水分离。UASB反应器可以形成沉降性能良好的颗粒状污泥,具有很高的容积负荷率,并且水力停留时间短,处理周期大为缩短^[19]。但UASB反应器在处理酒精废醪液时,对废液中悬浮物浓度比较敏感,当废液中悬浮物浓度 ≥ 5000 mg/L时,很难形成厌氧颗粒污泥,絮状污泥的沉降性能较差,三相分离器难以保证厌氧污泥层的污泥浓度^[20],会使反应器的有效容积减小,甚至引起堵塞。清液厌氧工艺固液分离后,要保证清液中悬浮物的含量 ≤ 5000 mg/L,要采用UASB高效反应器。因此,清液厌氧工艺对固液分离要求较高。

1.3 清液厌氧工艺存在的问题

随着发酵成熟醪酒度的提高,清液厌氧工艺在处理木薯酒精废醪液过程中逐渐不能满足日益严格的污水排放标准要求,存在着以下问题:①木薯酒精废醪液悬浮物含量高、黏度大,固形颗粒软,固液分离效果不佳,悬浮物去除率低,影响后续高效厌氧工艺的运行;②固液分离后的清液中含有大量的乙酸、乳酸、醛、酯等有机物,未经处理直接回用会对酵母的代谢过程产生抑制,从而影响酒精的发酵效率;③经固液分离后的湿糟含水量高,干燥过程需要消耗额外的能量,增加了处理成本;④木薯酒糟粗纤维素含量高,粗蛋白含量低,不能满足饲料营养要求,利用价值低;⑤利用木薯酒糟生产食用菌研究仅处于试验阶段,不能进行大批量生产应用;⑥湿糟中带走部分可降解有机物,降低了清液厌氧的沼气产量。基于这些问题,研究人员又开发了先厌氧后分离的全糟厌氧工艺。

2 全糟厌氧工艺

2.1 全糟厌氧工艺

清液厌氧工艺中,固液分离效果差;经固液分离后得到的糟渣处理困难,现阶段仍没有较好的利用方法,研究者提出了木薯酒精废醪液的全糟厌氧处理工艺。印辉^[21]

等介绍了全糟厌氧工艺过程,其工艺流程如图2所示。

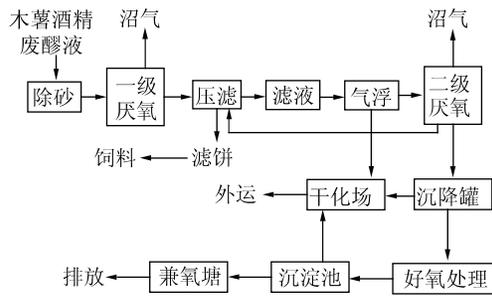


图2 全糟厌氧工艺流程图

张绪跃、李素贞^[22]探讨了木薯酒精废醪液全糟厌氧的机理,认为木薯酒精废醪液中粗纤维含量高,酒精生产中高温蒸煮和蒸馏过程破坏了纤维素大分子间的结合。另外,废醪液处理过程中,厌氧微生物菌群产生的酶能够直接或间接分解纤维素,打断纤维素的氢键结合,分解木质素的保护作用,从而可实现全糟的成功厌氧发酵。

木薯酒精废醪液进行全糟发酵,由于糟渣部分也用来发酵产沼气,增加了沼气产量,同时充分利用了废醪液中的有机物,厌氧处理后的消化水黏度降低,液固分离容易,得到的渣泥水含量低,干燥后可作燃料或肥料。此工艺既能降低酒精的生产成本,又能降低废醪液对环境的污染,同时也解决了糟渣的再利用问题。

2.2 全糟厌氧发酵反应器的选择

全糟厌氧工艺进水悬浮物含量可高达 50000 mg/L,如此高悬浮物含量的有机废醪液难以用厌氧生物滤池(AF)或升流式厌氧污泥床反应器(UASB)进行处理。废醪液中较多的悬浮物易引起 AF 的堵塞;当废醪液中悬浮物含量 ≥ 5000 mg/L 时,UASB 反应器污泥床中积累大量的悬浮固体,影响颗粒污泥的絮凝和沉淀性能,降低污泥的产甲烷活性,使反应难以正常进行。比较而言,单相厌氧接触反应器(ACP)比较适合全糟厌氧工艺,ACP 能处理悬浮物和有机物浓度高的废醪液,但其处理能力低,无法体现 UASB 反应器高容积负荷的特点,其 COD 容积负荷仅为 $5\sim 6$ $\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$,高温时仅可达 $9\sim 10$ $\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。

为了提高全糟厌氧发酵的处理能力,使全糟发酵也能采用 UASB 等高效反应器,研究人员开发了全糟两级厌氧工艺,通过采用两级反应器处理废醪液,提高了处理效率。

陈金荣^[23]等采用一级高温 CSTR-二级中温 UASB 两级厌氧工艺处理木薯酒精废醪液。使全糟厌氧工艺也能采用 UASB 等高效反应器。一级厌氧利用酒精蒸馏废醪液自身的热能,保证了厌氧发酵效率;二级厌氧采用中温 UASB 发酵处理,UASB 底部维持很高的污泥浓度,反应器运行稳定并能充分利用中温条件下不同种类厌氧微

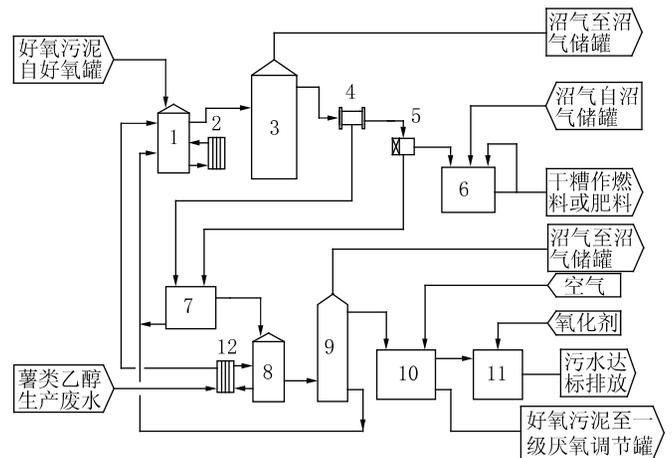
生物的特性继续处理废醪液,同时回收能量,处理效果较好。

2.3 全糟厌氧工艺存在的问题

全糟厌氧工艺虽然解决了清液厌氧工艺中存在的一些问题,在增加沼气产量、解决酒糟利用等方面取得了进步,但其仍存在以下问题:①全糟厌氧反应器处理效率低,反应器体积大,占地面积大;②一级厌氧罐厌氧温度通过进料量多少进行控制,操作温度控制困难,操作不稳定,经常发生异常发酵等情况;③废醪液一级厌氧出水固液分离过程中,厌氧罐中大量的活性厌氧污泥随渣泥排出,厌氧罐中活性污泥存量降低,全糟厌氧操作不稳定,厌氧消化异常,沼气收率低;④全糟厌氧发酵出水 B/C 值较低,二级厌氧操作效果不理想;⑤二级厌氧不能采用高温厌氧操作,降低了厌氧消化的效率;⑥好氧操作产生的污泥数量较大,脱水后的污泥含水量高,作为燃料在经济上不合理。

3 全糟厌氧清液协同处理工艺

针对传统全糟厌氧工艺存在的全糟厌氧活性污泥流失、操作不稳定、二级厌氧进水 B/C 值较低、好氧污泥量大等问题,张敏华^[24-26]等提出了以厌氧污泥回用、好氧污泥改性零排放等为特征的全糟厌氧清液协同处理工艺,部分关键技术已在广西中粮等公司木薯燃料乙醇生产装置上成功应用,具体过程详见图3。



1.一级厌氧调节罐;2.废水冷却器;3.一级厌氧罐;4.活性污泥分离装置;5.液固分离机;6.渣泥干燥装置;7.污泥沉淀浓缩装置;8.二级厌氧调节罐;9.二级厌氧罐;10.好氧罐;11.深度氧化处理装置;12.二级厌氧调节罐加热器

图3 全糟厌氧清液协同处理工艺流程图

该工艺通过设置厌氧活性污泥分离筛分装置和污泥沉淀浓缩装置对厌氧活性污泥进行浓缩回用,提高了酒精废醪液全糟厌氧消化过程中活性污泥的浓度,强化了厌氧操作,解决了全糟厌氧反应器体积大、处理效率低的问题,同时提高了沼气收率,实现了厌氧污泥的减量排

放;将对于固液分离产生的渣泥经浓缩脱水、干燥后作为燃料使用,实现了渣泥的资源化利用;对于一级厌氧温度不稳定的问题,通过对厌氧罐设置换热器进行温度控制,使厌氧操作温度不随进料及外界温度变化而变化,厌氧操作稳定高效;对于二级厌氧不能高温操作的问题,通过使用生产过程中排出的高温废水来加热二级厌氧罐,实现了低能阶热量的循环利用,提高了二级厌氧高温操作效率,降低了操作费用。

为了解决全糟厌氧发酵出水 B/C 值较低,二级厌氧操作效果不理想的问题,该工艺将 70%~80% 的木薯酒精废醪液进行全糟发酵及一级厌氧处理,另外在 20%~30% 的木薯酒精废醪液中加入一定量的蛋白絮凝剂后,经固液分离后的清液与上述一级厌氧的清液混合后送至高效 IC 厌氧反应器进行厌氧发酵,提高了 IC 厌氧反应器进水的 B/C 值,且厌氧处理后出水的 COD 浓度 ≤ 1500 mg/L。

该工艺还将好氧罐排出的好氧污泥返回至全糟厌氧罐,经厌氧操作将其中的有机物继续厌氧消化,不能降解的固相物通过厌氧操作改性后作为厌氧渣泥排出,实现了好氧污泥改性零排放,解决了好氧操作过程中好氧污泥数量大、含水量高、干燥焚烧费用高、污染环境的问题。木薯酒精废醪液的全糟厌氧清液协同处理工艺,解决了制约木薯酒精废醪液全糟处理实现清洁生产的关键技术瓶颈。

4 结束语

木薯是现阶段一种经济上可行、可以规模种植的酒精生产非粮原料,但木薯酒精生产过程中产生的高浓度有机废醪液处理难度较大。传统的清液厌氧工艺及全糟厌氧工艺存在着诸如固液分离困难、厌氧发酵效率低、活性污泥流失、厌氧罐温度不稳定等问题。以活性污泥循环利用、好氧污泥回用、低能阶热量利用等为特征的全糟厌氧清液协同处理工艺能够解决传统工艺存在的问题,达到木薯酒精废醪液清洁高效的处理效果,社会效益显著,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Chandra McGee, Amy B. Chan Hilton. Analysis of federal and state policies and environmental issues for bioethanol production facilities [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011(45): 1780-1791.
- [2] Demirbas A. The importance of bioethanol and biodiesel from biomass [J]. *Energy Sources: Part B: Economics Planning and Policy*, 2008, 3(2): 177-185.
- [3] Walter A, Rosillo-Calle F, Dolzan P, et al. Perspectives on fuel ethanol consumption and trade [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32(8): 730-748.
- [4] 熊承永,钟娅玲,钟雨明,等.非粮薯类酒精蒸馏废液的有效利用途径[J].*食品发酵与工业*, 2008, 34(1): 100-104.
- [5] 张代.发展木薯酒精大有可为[J].*致富天地*, 2006(12): 42.
- [6] Du Dai, Zhiyuan Hu, Gengqiang Pu, et al. Energy efficiency and potentials of cassava fuel ethanol in Guangxi region of China [J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47: 1686-1699.
- [7] Kim J S, Kim B G, Lee C H. Distillery waste recycle through membrane filtration in batch alcohol fermentation [J]. *Biotechnology Letters*, 1999, 21(5): 401-405.
- [8] Wolmarans B, de Villiers GH. Start-up of a UASB effluent treatment plant on distillery wastewater [J]. *Water SA*, 2002, 28(1): 63-68.
- [9] Giada Franceschin, Andrea Zamboni, Fabrizio Bezzo, et al. Ethanol from corn: a technology and economical assessment based on different scenarios [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2008(86): 488-498.
- [10] Mustafa Balat, Havva Balat, Cahide, et al. Process in bioethanol processing [J]. *Process in Energy and Combustion Science*, 2008, (34): 551-573.
- [11] 李克勋,王太平,张振家.薯干酒精糟液治理途径探讨[J].*工业水处理*, 2005, 25(2): 13-15.
- [12] 龚敏,赵九旭,蒲仕刁,等.ABR 工艺预处理木薯酒精废液的工程应用[J].*环境科学与技术*, 2002, 25(5): 36-37.
- [13] 龚敏,赵九旭.铁、炭反应池预处理木薯酒精废液的工程应用[J].*净水技术*, 2002, 21(3): 28-30.
- [14] 马晓建,陈俊英,张如意,等.酒精综合利用的发展前景[J].*酿酒科技*, 2006(4): 96-98.
- [15] 陈丽新,陈振妮,王灿琴,等.木薯酒精废渣在木耳制种上的应用研究[J].*中国食用菌*, 2009, 28(1): 20-22.
- [16] 陈丽新,黄卓忠,韦仕岩,等.木薯酒精废渣营养成分分析及栽培毛木耳试验[J].*食用菌*, 2009(6): 34-35.
- [17] 刘学伦,杨为瑞,陈安平,等.薯干酒精糟液治理技术与实践[J].*山东环境*, 1997(2): 11-12.
- [18] 方亚叶,石贵阳.酒精废糟液的综合处理[J].*酿酒*, 2003, 30(1): 74-77.
- [19] 杨历军.消化液回流对高浓度有机废水厌氧生物处理影响的研究[D].河南农业大学, 2004.
- [20] 张德清.薯类酒精废糟液治理工程设计探讨[J].*给水排水*, 1999, 25(7): 34-36.
- [21] 印辉,魏梅.“全糟厌氧+UASB+好氧”工艺在酒精废水治理中的应用[J].*江苏环境科技*, 2005, 18(4): 21-23.
- [22] 张绪跃,李素贞.木薯酒精废水全渣厌氧机理的探讨[J].*甘蔗糖业*, 2006(3): 36-39.
- [23] 陈金荣,谢丽,罗刚,等.高温 CSTR-中温 UASB 两级厌氧处理木薯酒精废水[J].*工业水处理*, 2011, 31(2): 33-36.
- [24] 吕惠生,马振忠,董秀芹,等.薯类酒精废水处理过程好氧污泥零排放工艺[P].CN1010162364.1.
- [25] 张敏华,董秀芹,吕惠生,等.提高酒精废水全糟厌氧消化过程活性污泥浓度的方法[P].CN1010167513.3.
- [26] 吕惠生,董秀芹,陶敏莉,等.薯类酒精废水高效处理新方法[P].1010229088.6.