

文章编号:1009-038X(2004)06-0064-04

发酵甘油废水的处理工艺

刘建伟, 诸葛斌, 张一波, 诸葛健*

(江南大学生物工程学院 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036)

摘要: 针对发酵甘油生产过程中的淀粉质原料浸泡废水固体悬浮物质量浓度高和提取废水难以生物降解的特性, 分别采用沉淀法和 Fenton 试剂法对其进行预处理, 再与发酵废水混合后, 采用 UASB-SBR 组合工艺进行处理。结果表明: 当进水 COD 为 6 800~7 360 mg/L 时, 处理后出水 COD 可降到 100 mg/L 以下, 出水 $\text{NH}_3\text{—N}$ 降到 15 mg/L 以下, 系统出水可以达标排放。

关键词: 上流式厌氧污泥床(UASB); 序批式活性污泥法(SBR); 发酵甘油生产废水; 废水处理

中图分类号: X 79

文献标识码: A

Research on Treatment Process for Wastewater from Glycerol Fermentation

LIU Jian-wei, ZHUGE Bin, ZHANG Yi-bo, ZHUGE Jian*

(School of Biotechnology, Key Lab of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Glycerol production by fermentation is a newly-developing high-tech industry. There is a great difference between wastewater from glycerol production and wastewater from other industries. In this study, wastewater from raw materials dipping-in process with a high concentration of SS and wastewater from glycerol extraction process with un-biodegradable substances were pretreated by the method of precipitation and Fenton reagent, respectively. The waste water was then mixed with wastewater from fermentation process, and treated by UASB-SBR process. The results showed that: the effluent COD decreased below 100 mg/L, from the influent COD 6 800~7 360 mg/L, and the effluent $\text{NH}_3\text{—N}$ decreased below 15 mg/L. The effluent COD content meet the national discharge standards.

Key words: upflow anaerobic sludge blanket (UASB); Sequencing Batch Reactor (SBR); wastewater from glycerol production; wastewater treatment

甘油的发酵法生产在国内已经实现了工业化。发酵甘油的生产经过原料预处理、淀粉糖化、发酵、甘油提取、精制等几个工序, 主要生产原料为芭蕉芋淀粉, 产生的废水即为淀粉质原料浸泡废水、设

备冲洗水、发酵废水、提取废水。废水成分主要为淀粉、糖类、脂类、色素类、焦糖化和美拉德反应产物等, 属于高质量浓度有机废水。在发酵甘油的生产过程中, 原材料消耗较大, 大部分残留在废水和废

收稿日期: 2003-12-24; 修回日期: 2004-07-08.

作者简介: 刘建伟(1979-), 男, 山东济宁人, 环境工程硕士研究生; * 通讯作者。

渣里,废水水质复杂,特别是提取废水,质量浓度很高、色度大,成分主要为较复杂的焦糖化反应和美拉德反应产物^[1],生化处理前需要预处理.对于此种废水,国内外研究尚不多见.

针对发酵甘油生产废水的特点,分别采用沉淀法和 Fenton 试剂法对发酵甘油生产过程中的淀粉质原料浸泡废水和提取废水进行预处理,然后并入发酵废水,进行中温厌氧消化,厌氧出水再和设备冲洗水混合利用序批式活性污泥法(SBR)好氧生物处理,出水即可达标排放.

1 材料与方法

1.1 废水水质

试验用水来自发酵甘油生产过程中的原料浸泡废水、设备冲洗水、发酵废水、提取废水,试验用水的水质见表 1,试验时几种废水体积比为 20 : 4 : 4 : 1.

表 1 发酵甘油生产废水水质

Tab.1 Quality of wastewater from glycerol fermentation

废水类别	COD 质量 浓度/ (mg/L)	BOD ₅ 质量 浓度/ (mg/L)	NH ₃ -N 质量浓度/ (mg/L)	固体 悬浮物 质量浓度/ (mg/L)	pH
浸泡废水	9 400	4 000	152.3	3 500	9~10
冲洗水	566	200	2.5	300	7~9
发酵废水	1 692	1 350	3.2	700	3~5
提取废水	13 500	2 500	—	1 200	5~7

1.2 工艺流程

工艺流程见图 1.

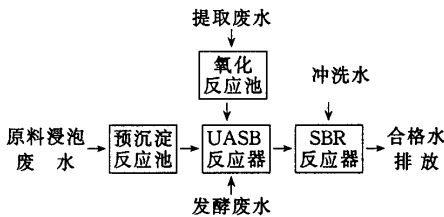


图 1 发酵甘油废水处理工艺流程

Fig.1 Treatment process for wastewater from glycerol fermentation

1.3 试验装置与方法

1.3.1 Fenton 试剂法预处理试验方法 取水样 100 mL 于 500 mL 三角烧瓶,投加绿矾后,再按一定比例投加双氧水,置于摇床内振荡,振荡速度 200 r/min,反应 2 h 后用 10 g/L 的 NaOH 溶液调 pH 值至 9~10,静置 30 min,过滤,取样分析.

1.3.2 上流式厌氧污泥床(UASB)试验装置 反

应器选用有机玻璃加工而成,总高度 1 200 mm,反应器总有效容积为 1.2 L.反应器温度控制在(35+1)℃.废水经蠕动泵由反应器底部注入,顶部溢流出水.由湿式气体流量计计量产气量.

1.3.3 序批式活性污泥法(SBR)试验装置与运行方式 试验装置:SBR 反应器为有机玻璃制成,圆柱形,直径 12 cm,高 20 cm,有效容积 1.5 L;内置曝气用烧结砂芯,由空气泵产生的压缩空气进行曝气充氧;供气量使用流量计控制;反应器排水利用橡皮管虹吸法.共 6 个 SBR 反应器以进行对比试验.试验在 30℃的恒温室内进行.

运行方式:进水期:采用瞬时进水后闲置 1 h 的方式,进水体积 1 L,有效体积 1.5 L;反应期:由试验确定;沉淀期:1 h;排水期:0.5 h,排水 1 L;闲置期:闲置时段可有弹性的调节,但不应超过 20 h,以免缺氧时间过长降低污泥活性.

1.4 分析项目及方法

化学需氧量(COD):COD 快速测定仪法;生化需氧量(BOD₅):稀释接种法^[2];总固体(TSS)和挥发性固体(VSS):标准法^[2];产气量:B5D-0.5 湿式气体流量计测量;碱度:滴定法^[2];NH₃-N:纳氏试剂法^[2].

2 结果与讨论

2.1 原料浸泡废水的沉淀法预处理

UASB 反应器不适宜干处理悬浮物含量很高的废水^[3].由于原料浸泡水中固体悬浮物(SS)含量较高,若直接进入反应器中,在底部污泥区会使污泥粘接在一起或占据一部分有效容积,影响厌氧污泥与废水的混合接触,使系统负荷承受能力下降,同时在水出区会出现污泥流失,从而降低了厌氧污泥的活性.而且,过多的厌氧污泥进入后续好氧池,会对好氧活性污泥产生抑制,影响好氧处理的正常反应.

因此,在 UASB 反应器前增设沉淀池是必要的,以去除废水中大量的 SS.试验表明,原料浸泡水经沉淀池预处理后可去除 30%~35%的 SS 和 25%~30%的 BOD₅与 COD.

2.2 提取废水的 Fenton 试剂法预处理

发酵甘油提取废水是一种高浓度、高色度、生物难降解的废水,可生化性较差,在其并入其它工段废水进行生化处理前,试验采用了 Fenton 试剂法对其进行预处理,使得废水中的大分子难降解有机物发生氧化、偶合、断链,生成小分子物质,从而改变它们的可溶解性和混凝沉淀性,以利于其接入

后续的生物处理单元。

试验结果表明:在 H_2O_2 用量按 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 质量比为 2.0 投加,绿矾用量按 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 0.3 投加,反应时间为 2 h, H_2O_2 投加次数为 2 的反应条件下,Fenton 试剂法可使提取废水中的 COD 从 13 500 mg/L 降至 4 030 mg/L, 废水 COD 去除率达 70.1%, 废水的 BOD_5/COD 值从 0.202 提高至 0.568, 废水的可生化性得到较大提高, 为后续处理创造了条件。

2.3 UASB 试验

对预处理后的淀粉质原料浸泡废水、预处理提取后的废水和发酵废水按比例混合后, 进入 UASB 反应器, 进行中温消化。UASB 反应器的运行分为启动和菌种驯化阶段、负荷运行阶段和稳定运行阶段。

2.3.1 启动和菌种驯化阶段 厌氧反应器的启动阶段所要达到的主要目的是使污泥经过培养驯化逐渐适应新基质, 提高污泥活性, 使反应器顺利进入负荷运行阶段。

此阶段反应器进水 COD 为 1 538.5~3 354 mg/L。启动开始采用稀释后的发酵甘油生产废水,

逐步增加废水质量浓度, 直至原水进料。经 53 d 的驯化过程后, 进水的 COD 质量浓度达 3 354 mg/L, COD 容积负荷由初始的 0.3~0.5 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 提高到 1.3~1.4 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, COD 去除率达 97.8%, 沼气产生量正常, 出水水质稳定, 表明污泥已完成驯化, 反应可进入提高负荷期。

2.3.2 负荷运行阶段 经启动阶段后, 厌氧污泥已基本适应了发酵甘油生产废水的水质条件, 进入负荷运行期。由表 2 可以看出, 经过 76 d 运行, 反应器进水 COD 达 6 692~6 958 mg/L, COD 去除率达到 85.6%, 出水 COD 为 977.3 mg/L, 反应器沼气产率达 2.42 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 反应器水力停留时间由运行阶段开始时的 59.4 h 减少到 11.3 h, 反应器容积负荷达到 14.44 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。继续提高负荷到第 83 天, 当反应器进水 COD 为 6 852~6 958 mg/L 时, COD 去除率达到 81.6%, 出水 COD 为 1 268.5 mg/L, 反应器沼气产率达 3.10 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 反应器水力停留时间减少到 9.3 h, 反应器容积负荷达 17.83 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。由于继续提高负荷, COD 去除率会继续降低, 低于 80%, 试验中没有再继续提高负荷。

表 2 反应器提高负荷阶段运行情况

Tab. 2 The performance of the UASB reactor during the period of increasing the volumetric COD loading

运行 时间/d	进水 COD 质量浓度/ (mg/L) 范围	进水 COD 质量浓度/ (mg/L) 均值	出水 COD 质量浓度/ (mg/L)	COD 去除率/ %	COD 负荷/ [kg/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)]	COD 负荷/ [kg/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)]	沼气容积 产率/ [m^3 / ($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)]	水力停留 时间/h
1~6	3345~3365	3349	98.4	97.1	1.34~1.37	1.36	0.45	58.8
7~13	4334~4350	4341	147.6	96.6	1.79~1.82	1.81	0.52	58.5
14~20	4946~5072	5005	170.1	96.6	2.01~2.08	2.04	0.64	58.5
21~27	6151~6187	6158	153.9	97.5	2.47~2.50	2.49	0.83	59.4
28~34	6151~6187	6180	228.7	96.3	3.33~3.34	3.33	1.05	44.4
35~41	6691~6727	6705	328.5	95.1	4.67~4.80	4.71	1.24	34.3
42~48	6920~6943	6929	471.2	93.2	6.06~6.11	6.09	1.40	27.2
49~55	6844~6920	6882	536.8	92.2	7.35~7.61	7.54	1.55	21.7
56~62	6464~7262	6717	638.1	90.5	9.01~10.20	9.55	1.83	17.1
63~69	6692~7072	6831	792.4	88.4	11.11~11.71	11.45	2.11	13.9
70~76	6692~6958	6787	977.3	85.6	14.19~14.74	14.44	2.42	11.3
77~83	6852~6958	6894	1268.5	81.6	17.65~17.84	17.80	3.10	9.3

2.3.3 稳定运行阶段 控制反应器进水 COD 在 6 800~7 360 mg/L, 水力停留时间 10.5~11.8 h, 运行负荷为 14.3~16.2 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 运行一段时间, 考察系统的稳定性。试验结果表明, 虽然水质波

动较大, 出水 COD 稳定在 972.4~1 212.5 mg/L 范围内, COD 去除率一直稳定在 83.6%~85.7%。这说明系统有较好的稳定性, 为后续好氧生物处理创造了条件。

2.4 SBR 试验

厌氧处理后的废水 COD 仍在 972.4~1 212.5 mg/L,NH₃—N 质量浓度也较高,利用 SBR 法进一步处理.确定废水 SBR 处理运行工艺参数的基本原则是:在满足出水水质的前提下,尽量缩短水力停留时间(曝气时间、厌氧反应时间、缺氧时间与沉淀时间)及确定最佳曝气量,以达到降低处理系统的基建费用、运行费用的目的^[4].

2.4.1 好氧污泥培养与驯化 试验用接种污泥取自污水处理站二沉池的活性污泥,然后加入稀释后的厌氧出水,进水 COD 质量浓度从 400 mg/L 逐步增加到 972.4~1 212.5 mg/L,经 20 d 适应驯化

后,COD 去除率保持在 90%以上,镜检观察菌胶团完整,并有原生动物出现.至此,培养驯化阶段完成.

2.4.2 曝气时间的确定 维持混合液污泥质量浓度在 3 500~4 000 mg/L,进水 COD 质量浓度为 1 203.8 mg/L,曝气量 0.6 L/min 的条件下,考察 COD 和 NH₃—N 随曝气时间的变化,结果见表 3.曝气 4 h 时 COD 去除率达 90.0%,氨态氮去除率为 83.1%,4 h 后 COD 去除率趋于稳定,6 h 后氨态氮去除率高于 90%.但曝气时间过长,将过分消耗水中的有机物,且在节能降耗方面不可取,综合考虑确定最佳曝气时间为 6 h.

表 3 曝气时间与 COD 和 NH₃—N 去除率的关系
Tab.3 The relation of aeration time and the the removal rate of COD and NH₃—N

曝气 时间/ h	进水 COD 质量浓度/ (mg/L)	出水 COD 质量浓度/ (mg/L)	COD 去除率/%	进水 NH ₃ —N 质量浓度/ (mg/L)	出水 NH ₃ —N 质量浓度/ (mg/L)	NH ₃ —N 去除率/%
1	1203.8	445.3	63.0	98.8	31.6	68.0
2	1203.8	35.8	71.9	98.8	21.3	78.5
3	1203.8	171.7	85.7	98.8	27.9	71.8
4	1203.8	120.8	90.0	98.8	16.7	83.1
5	1203.8	96.2	92.0	98.8	12.4	87.4
6	1203.8	94.3	92.2	98.8	9.2	90.7
7	1203.8	92.4	92.3	98.8	9.4	90.5
8	1203.8	91.5	92.4	98.8	9.4	90.5

2.4.3 优化条件下连续运行的处理效果 在优化条件下连续运行一段时间,结果见表 4.结果表明,工艺处理效果良好,且比较稳定.

表 4 最佳工艺条件下 SBR 反应器连续运行结果
Tab.4 Performances of SBR reactor in the optimal process conditions

最佳运行条件	进水质量浓度/ (mg/L)	出水质量浓度/ (mg/L)
限制性曝气瞬时 进水后闲置 1 h, 曝气时间为 6 h, 沉淀时间为 1 h	COD 972.4~1212.5	COD <100
	BOD ₅ 250~300	BOD ₅ <30
	NH ₃ —N 95~135	NH ₃ —N <15

3 结 论

- 1) 分别运用沉淀法和 Fenton 试剂法预处理淀粉质原料浸泡废水和发酵甘油提取废水,可取得良好的效果,预处理后的废水可直接进行后续的生物处理.
- 2) 采用 UASB-SBR 工艺处理发酵甘油废水是可行的,废水经 UASB 稳定处理后,出水 COD 可降到 972.4~1 212.5 mg/L,然后再经 SBR 处理后,出水 COD 可降到 100 mg/L 以下,出水 NH₃—N 可降到 15 mg/L 以下.

参考文献:

[1] 高晓杉.谈食品中碳水化合物在加热处理中的几种变化[J].食品科技,2000,(1):61—63.
[2] 国家环保局.水和废水监测分析方法(第三版)[M].北京:中国环境科学出版社,1997.
[3] 贺延龄.废水的厌氧生物处理[M].北京:中国轻工业出版社,1998.125—126.
[4] 杨朝晖,曾光明,陈信常,等.规模化养猪厂废水处理工艺的研究[J].环境工程,2002,12(6):19—21.
(责任编辑:杨勇)