

文章编号: 1673-1689(2010)02-0276-06

酒精沼气双发酵偶联中厌氧沼气的发酵行为

张静^{1,2}, 翟芳芳^{1,2}, 张建华^{1,2}, 孙付保^{1,2}, 张宏健^{1,2}, 毛忠贵^{* 1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 在酒精沼气双发酵偶联新技术中, 研究了一级高温(60 ℃)厌氧消化液(化学需氧量 COD 20 000 mg/L 左右)直接作为酒精发酵配料用水的工艺。结果表明: 随着循环批次的增加, 厌氧沼气发酵过程中可溶性 COD(sCOD)、可溶性总氮(TN)逐步累积; 可溶性总磷(TP)和磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)未见累积; 乙酸、丙酸逐步累积但 酸未见累积。电导率在循环 4 批之后基本稳定。高温厌氧消化液中累积的乙酸盐、丙酸盐导致了酒精发酵时间的延长。一级高温厌氧消化液再串接第二级中温(35 ℃)厌氧降解(COD 2 000 mg/L 左右), 使得双发酵偶联工艺顺利进行。

关键词: 酒精; 沼气; 双发酵; 循环; 累积

中图分类号: TQ 920.6

文献标识码: A

The Behavior of Anaerobic Fermentation in the Technique of Alcohol Fermentation Cooperate with Methane Fermentation

ZHANG Jing^{1,2}, ZHAI Fang-fang^{1,2}, ZHANG Jian-hua^{1,2},
SUN Fu-bao^{1,2}, ZHANG Hong-jian^{1,2}, MAO Zhong-gui^{* 1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, the characteristics of the alcohol fermentation couple with methane production was study. The results showed that soluble COD, soluble TN, acetic acid and propionic acid were gradually accumulated during the methane fermentation. However, without any $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and butyric acid was found. The conductivity has remained unchanged after four cycle. It was found that the accumulation of acetic acid and propionic acid led to the extension of alcohol fermentation.

Key words: alcohol, methane, double-fermentation, cycle, accumulation

酒精是食品、医药、化工等行业的重要原料。随着全球能源的短缺, 酒精作为一种清洁环保的生物物质能源受到人们的普遍关注。国内外对木薯酒

精蒸馏废水的处理做了大量的研究。目前普遍采用的工艺流程是: 酒精蒸馏废液 $\rightarrow$ 高温厌氧处理 $\rightarrow$ 中温厌氧处理 $\rightarrow$ 好氧处理 $\rightarrow$ 达标排放。上述模式

收稿日期: 2009-05-11

基金项目: 国家 863 计划项目(2008AA10Z338)。

* 通信作者: 毛忠贵(1954-), 男, 江苏溧水人, 工学硕士, 教授, 博士生导师, 主要从事清洁生产、功能性物质开发及纤维资源高值转化方面的研究。Email: maozg@vip.163.com

的根本弊端在于大规模的低浓度废水好氧处理能耗巨大, 大量好氧污泥形成了新的污染, 且各项环境指标完全“达标”十分困难, 潜在的环境威胁依然存在。由此, 国内外探索部分使用酒精蒸馏废液作为下一批次酒精发酵的工艺配料水的方法^[1-2], 蒸馏废液的部分循环回用使酒精行业向清洁生产的方向迈出了一大步, 但是酒精蒸馏废液的回用依然存在着诸多问题。例如酸性热废液对固液分离装备腐蚀性大、废液 pH 值为 3.8, 与淀粉酶适宜的 pH 6.0 不匹配, 需外加碱上调 pH 值; 引入了使发酵液渗透压增大的无机离子; 蛋白质类物质随循环而累积造成发酵液粘度增大不利于固液分离; 发酵时间的延长等等。按生态学的视角, 酒精蒸馏废液的回用不符合生态营养链理论, 酒精发酵时酵母排出的代谢末端产物是酵母生理有害无益的物质, 它们随蒸馏废液进入下一批次的酒精发酵, 势必对酵母细胞的繁殖和发酵产生不利影响。为解决这一问题, 作者所在研究室研究人员在前期研究中发现并证实, 使用酒精蒸馏废液经二级沼气发酵后的消化液(沼液)作为酒精发酵的工艺配料水是可行的^[4]。

沼气发酵菌群是生物界最后的分解者。它们将复杂有机物分解成简单的有机和无机小分子物质, 理论上存在可降解酵母代谢末端产物, 解除沼液循环对酵母生长抑制的可能性。

作者通过沼液全循环, 实现了酒精和沼气双发酵的偶联。重点研究了一级高温厌氧沼液直接循环作为酒精发酵工艺配料水时的高温厌氧发酵行为, 考察了循环过程中基本物质的变化及其对双发酵偶联过程的影响, 最后与“高温+中温”二级厌氧的沼液循环进行了对比。

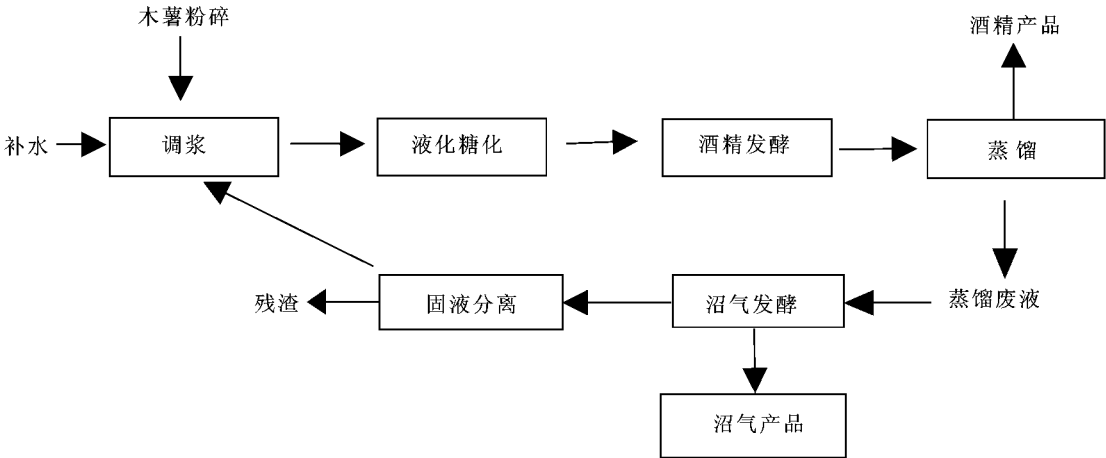


图 1 双发酵偶联厌氧消化液全回用工艺流程

Fig. 1 The flow sheet of amaeobic diqestion liquid full reused in a coupled fermentation process

的去除率见图 2。在沼气发酵开始阶段, 由于容

1 材料与方

1.1 试验装置与材料

酒精发酵罐: 10 L, 上海保兴生物工程设备有限公司制造; 上流式厌氧污泥床反应器(UASB): 自制, 有效容积为 12 L, 其中反应区为 10 L, 沉降区为 2 L。高温厌氧以恒温循环水浴控制反应区温度在(60±1)℃

木薯: 河南天冠集团提供; 污泥: 采自江苏某木薯酒精厂。

1.2 分析方法

pH 测定: 采用 PHS-3TC 型 pH 计; COD: 国标(GB11914-89)重铬酸钾氧化法; 可溶性 COD(sCOD): 过 0.45 μm 微孔滤膜除去固形物, 用国标重铬酸钾法测定; 可溶性总磷(TP): 过硫酸钾氧化-钼锑抗分光光度法^[5]; 可溶性正磷酸盐(PO₄³⁻-P): 钼锑抗分光光度法^[5]; 可溶性总氮(TN): 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[5]; VFAs: 气相色谱法(GC112A); 电导率: DDS-111C 电导率仪测定。

1.3 酒精沼气双发酵偶联厌氧消化液全回用工艺流程

酒精沼气双发酵偶联厌氧消化液全回用工艺流程见图 1。

2 结果与分析

2.1 双发酵偶联一级高温厌氧沼液直接循环配料与 COD 的变化关系

一级高温厌氧反应器带渣运行, 期间进出水 COD、sCOD、反应器的容积负荷以及 COD、sCOD

负荷过高, 处理效率有所下降, 出现了反应器的酸

化迹象,所以在第 7 天、第 10 天停止进水以使沼气发酵恢复到正常状态。其中第 1, 2 批酒精发酵采用自来水作为配料水,以后各批酒精发酵直接使用一级高温厌氧出水作为配料水。其中第 3 批酒精发酵的配料水并未离心去除固体泥渣,从图 2 中可以看出第 3 批酒精废水的 sCOD 及 TCOD 都较第 4 批酒精废水高。

从图 2 可以看出,一级厌氧反应器的进水 COD 及 sCOD、出水 sCOD 随循环呈现上升趋势,表明双

发酵偶联过程中存在某些可溶性物质随循环不断累积。分析酒精沼气双发酵全过程, sCOD 的累积可能是: 一级高温沼气发酵时因某种原因抑制了甲烷菌将底物小分子有机物转化为甲烷的活力造成的。sCOD 的累积又与酒精发酵终点延长呈正相关,甲烷的前体物质多是小分子有机酸,因此有必要对一级高温厌氧出水中的乙酸、丙酸等挥发性小分子有机酸进行分析和研究。

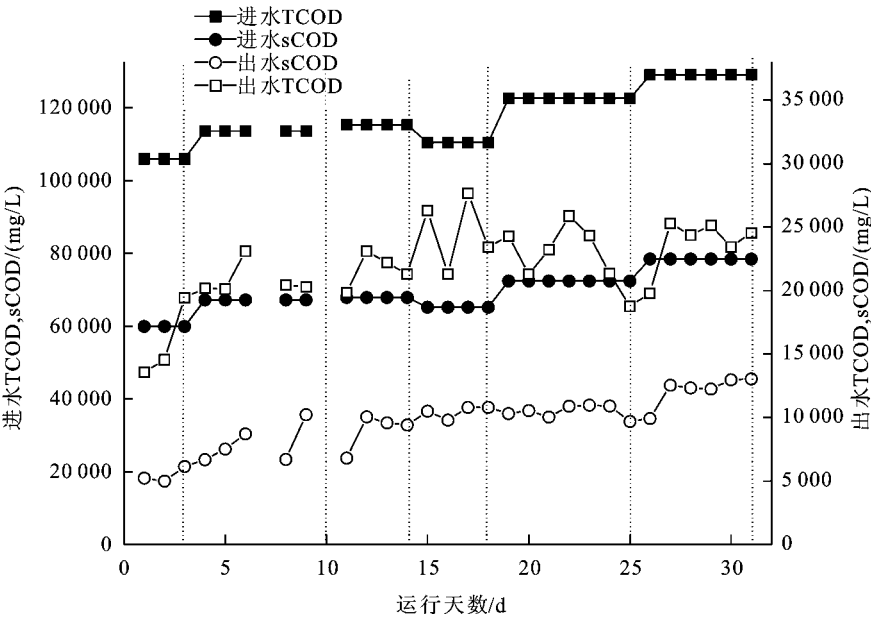


图 2 沼气发酵过程中 TCOD、sCOD 的变化(虚线表示循环批次)
Fig. 2 Process curve of COD, sCOD during methane fermentation

2.2 沼气发酵过程中挥发酸及 pH 值的变化情况

图 3 表明,在双发酵偶联过程中,高温厌氧沼气发酵出水中的乙酸、丙酸、丁酸质量浓度随循环和发酵天数的变化情况。随着循环批次的增加,乙酸和丙酸呈现明显的累积现象,丁酸未见累积。虽然出水中含有大量的有机酸,但是出水 pH 值始终稳定在 7.6 左右,说明高温厌氧反应器中含有可中和有机酸的碱性物质。乙酸的累积还表明甲烷菌的活性受到抑制。

抑制甲烷菌活性,使乙酸、丙酸累积的物质主要来自两个方面: 1) 来自有机酸自身的抑制,由于开始阶段有机负荷偏高,产生了较高质量浓度的有机酸,高质量浓度的有机酸引起“酸中毒”,抑制了甲烷菌等的活性。其中丙酸是许多细菌的中间代谢产物,被转化为乙酸的速度最慢,而且对甲烷菌的毒性最强,甲烷菌对丙酸的耐受质量浓度在 1 000 mg/L 以下^[6]; 2) 硫酸盐的竞争性抑制^[7]以及硫化物对甲烷菌的毒害作用^[8],导致乙酸和丙酸累

积,而硫酸盐是酒精发酵初醪,需用硫酸调节至 pH 4.0。

在双发酵循环外的单因素实验中发现,一定质量浓度的乙酸和丙酸对酵母生长、酒精发酵都有抑制作用,当乙酸质量浓度达到 4 g/L 或者丙酸质量浓度达到 1 g/L 时,对酒精发酵抑制作用相当明显。主要表现为: 酒精发酵液中一定质量浓度范围的乙酸或者丙酸,将导致酒精发酵时间的延长,但产酒率并不降低。这一结果与双发酵循环过程中酒精发酵终点时间延长、产酒率基本稳定的实验结果一致。因此可判断,一级高温厌氧出水中的乙酸、丙酸是抑制酒精发酵,最终造成酒精发酵终点延长的主要原因。为使双发酵偶联工艺顺利运行,需降低小分子有机酸在沼液中的质量浓度。从第 7 批循环开始,对一级高温 UASB 串接了二级中温 UASB,以降低沼液中乙酸、丙酸的质量浓度,试验结果见表 1。二级中温厌氧出水的乙酸、丙酸等已降至影响酒精发酵的质量浓度以下,酒精发酵抑制

予以解除, 发酵时间恢复正常。与张成明^[4]等人直接用二级厌氧出水为酒精发酵配料水的研究结论一致, 基本得出二级厌氧出水(COD 2 000 mg/L左右) 可以作为酒精发酵配料水多次循环使用的结论。

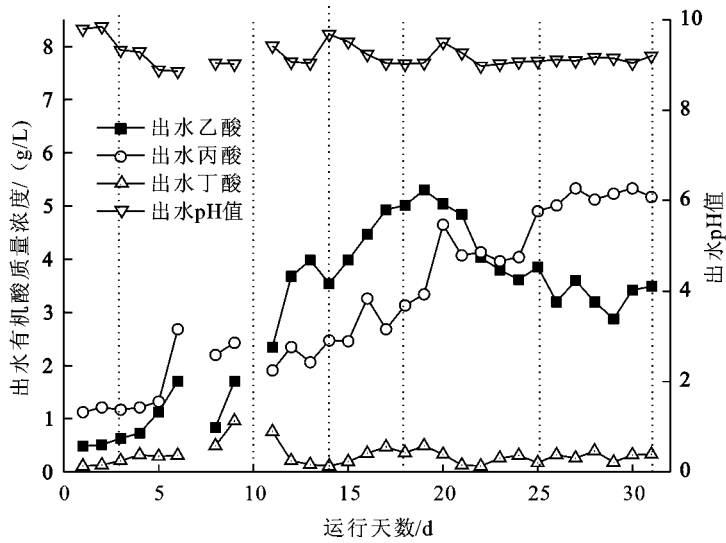


图 3 沼气发酵过程中乙酸、丙酸、丁酸和 pH 值的变化(虚线表示循环批次)
Fig. 3 Process curve of acetic, propionic, butyric acid and pH during methane fermentation

表 1 一级厌氧处理及二级厌氧处理后主要参数的对比

Tab. 1 Comparison of the key parameters between one and two stage anaerobic digestion treatments

试验 批次	一级厌氧出水 作为配料水		一级出水中 有机酸质量浓度		试验 批次	二级厌氧出水 作为配料水		二级出水中 有机酸质量浓度	
	发酵 时间/h	酒精体积 分数/%	乙酸质量 浓度/(g/L)	丙酸质量 浓度/(g/L)		发酵 时间/h	酒精体积 分数/%	乙酸质量 浓度/(g/L)	丙酸质量 浓度/(g/L)
1	48	9.7	0.63	1.19	8	48	10.4	0.08	0
2	48	10.4	1.58	1.32	9	48	10.5	0.239	0.023
3	54	10.5	3.35	2.03	10	48	10.8	0.143	0.033
4	60	10.4	4.18	2.83	11	48	10.9	0.05	0
5	75	10.2	4.38	4.36	12	48	10.1	0.357	0
6	86	10.3	3.19	5.13	13	48	10.9	0.113	0.0292
7	96	11.2	3.31	6.03					

2.3 双发酵偶联对沼气发酵氮、磷的影响

酒精发酵过程中, 每批次添加 0.3 g/dL 的尿素作为氮源, 依靠木薯本身的磷作为营养盐满足酵母生长的需要, 不另外添加磷营养盐, 酒精蒸馏废水中的可溶性 TN、可溶性 TP 及 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 随循环的变化趋势见图 4、5。循环过程中进出水可溶性 TN 累积趋势明显, 蒸馏废液和高温厌氧出水中的可溶性 TP 及 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 稳定, 并没有出现明显的累积现象。其中第 3 批蒸馏废水的可溶性 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 陡增, 这是由于第 3 批酒精发酵的配料水含有大量的厌氧菌体。从图 4 可以看出, 运行至 16 d 的时候, 出水可溶性总氮几乎和进水可溶性总氮相同。

第 20~ 24 天时, 可溶性总氮明显下降, 是由于在第 5 批以后的沼气发酵过程中对反应器的上升流速进行了更改, 由原来的 1.5 m/h 提高到了 3 m/h, 以期降低厌氧出水中有机酸的质量浓度, 但上升流速的改变并未使有机酸质量浓度降低。由于反应器不是完全密封的, 反应器的最上部与空气接触, 硝化细菌进行了硝化反应, 内循环使得硝化、反硝化、氨氧化^[10]等反应反复进行, 使得氮变成氮气, 脱离整个循环系统, 厌氧出水可溶性总氮含量下降。但是反应器对氮的降解能力毕竟是有限的, 随着循环批次的增多, 蒸馏废水的可溶性总氮不断增多, 出水可溶性总氮也随之增多, 这从厌氧出水中的可溶性

总氮整体呈上升趋势中可以看出。由图 5 可知,在整个循环过程中,可溶性 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在蒸馏废液和高温厌氧出水过程中都未出现明显的波动。整个循环体系中除木薯外未加入另外的磷源,高温厌氧菌对酒精蒸馏废液中磷的降解和吸收在一定程度上达到了平衡,内循环使得磷也发生着聚磷和释磷两种反应,反应器上部发生的聚磷反应使得高温厌氧出水中的可溶性 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 维持在一个稳定的水平。

2.4 一级厌氧出水直接循环对电导率的影响

由于在循环过程中加入了木薯,木薯经酒精发酵后厌氧分解,其中含有的钾、钠等可能以离子的形式累积,酵母种子液中含有一定量的营养盐,在循环过程中每批次都加入一定量的种子液,即加入一定量的无机离子,无机离子累积会对细胞渗透压等造成影响,但同时无机离子中的钙、镁等离子是酵母某些重要酶合成的必须离子,适当的无机离子有利于酵母更好的生长和酒精发酵。同时,一定质

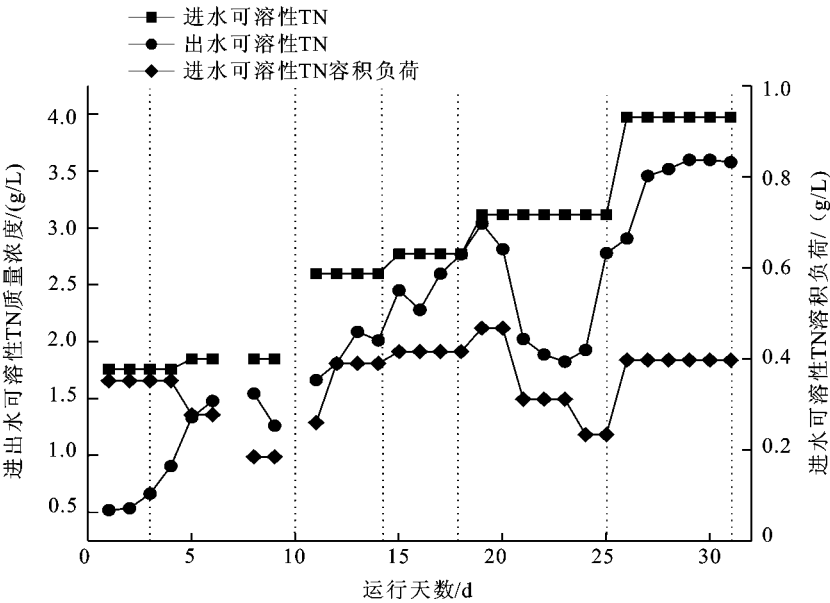


图 4 沼气发酵过程中可溶性总氮的变化(虚线代表循环批次)

Fig. 4 Variations of total soluble nitrogen during the operation of methane fermentation(broken line indicates the circulation batch)

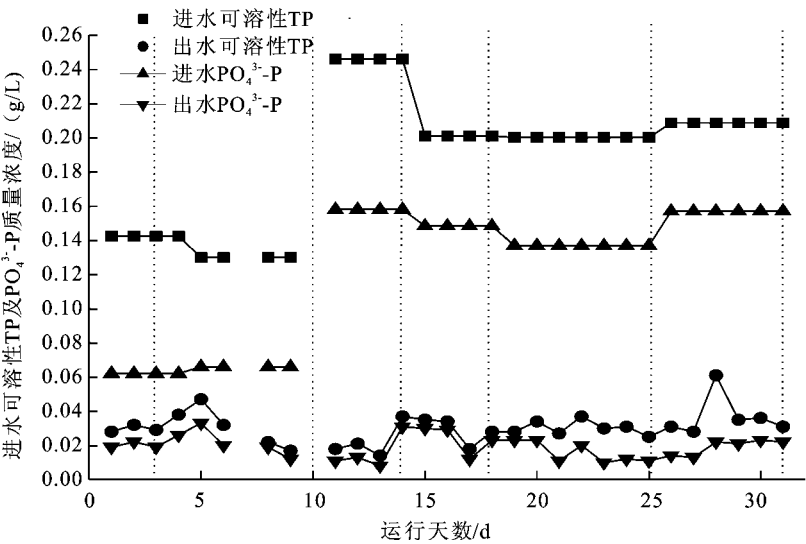


图 5 沼气发酵过程中可溶性总磷,正磷酸盐的变化(虚线代表循环批次)

Fig. 5 Process curve of TP, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ during methane fermentation

量浓度的钠盐可能对甲烷菌的活性有促进作用^[11], 因此通过考察电导率的方式考察了无机离子的变

化规律, 结果见图 6。高温厌氧出水的电导率在经过第 3 批、第 4 批的较大幅度的上升后, 基本稳定在 $1.4 \mu\text{s}/\text{cm}$ 左右, 这说明无机离子的质量浓度基本稳定。无机离子稳定的原因主要是高温厌氧出水中含有大量未被降解的木质纤维素, 它可以作为吸附剂吸附大量的离子, 经离心后污泥排出整个循环体系。因此, 循环过程中离子质量浓度在经历一个明显的上升阶段之后, 基本稳定在一定的范围以内。

3 结 语

- 1) 一级高温厌氧循环过程中 sCOD 累积, 并且 sCOD 的累积主要是由于高温厌氧出水中含有的乙酸和丙酸累积引起的。乙酸、丙酸的累积是造成酒精发酵时间延长的主要原因。
- 2) 各种形式的磷酸盐在一级高温循环过程中未发生明显累积, 高温厌氧出水中可溶性 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 质量浓度稳定。高温厌氧出水可溶性总氮累积, 对高温沼气发酵采用中温降解后, 配料水中可溶性总氮质量浓度稳定。
- 3) 在循环过程中, 离子质量浓度在大幅度上升

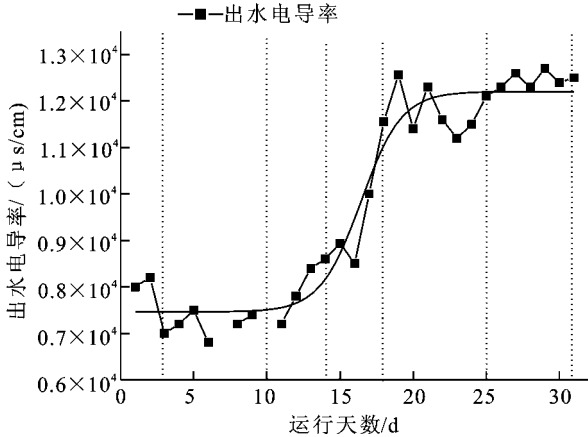


图 6 沼气发酵过程中电导率的变化(虚线代表循环批次)
Fig. 6 The curve of conductivity during methane fermentation

- 之后稳定在一定的范围内, 并未随循环批次的增加而不断上升。
- 4) 在双发酵过程中, 酒精发酵的产酒率并未降低, 制约循环继续进行的主要障碍是沼气发酵过程中累积乙酸和丙酸引起的酒精发酵时间的延长, 因此应当采取一定的措施使得厌氧消化液中有机的含量减少到影响酒精发酵时间的质量浓度以下, 可作为酒精发酵的配料水使用。

参考文献(References):

[1] Jae-Sok Kim, Byung-Gee, Chung-Hak Lee, et al. Development of clean technology in alcohol fermentation industry[J]. **J Cleaner Prod**, 1997, 5(4): 63- 267.

[2] 张建华, 段作营, 李永飞, 等. 酒精蒸馏废液全循环工艺的研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(4): 31- 34.
ZHANG Jian-hua, DUAN Zu-ying, LI Yong-fei, et al. Study on distillery waste fully recycling technique[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2006, 32(4): 31- 34. (in Chinese)

[3] 毛忠贵, 张建华. 酒精制造的“零能耗零污染”趋势[J]. 生物工程学报, 2008, 24(6): 946- 949.
MAO Zhong-gui, ZHANG Jian-hua. Trend of “zero energy consumption and wastewater” in fuel ethanol production[J]. **Chinese Journal of Biotechnology**, 2008, 24(6): 946- 949. (in Chinese)

[4] 张成明, 翟芳芳, 张建华, 等. 木薯酒精生产中厌氧消化液回用工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(17): 7417- 7240.
ZHANG Cheng-ming, ZHAI Fang-fang, ZHANG Jian-hua, et al. Study on the recucling process of anaerobic-digested alcohol effluent in cassva ethanol fermentation[J]. **Journal of Anhui Agricultural Sciences**, 2008, 36(17): 7417- 7240. (in Chinese)

[5] 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 210- 284.

[6] Hanaki K, Hirunmasuw an S, Matsuo T. Protection of methanogenic bacteria from low pH and toxic materials by immobilization using polyvinyl alcohol[J]. **Water Research**, 1994, 28(4): 877- 885.

[7] Schonheit P, Kristjansson J K, Thauer R K. Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate[J]. **Arch Microbiol**, 1982, 132: 285- 288.

[8] Stefanie J W H, Oude Elferink, André visser, et al. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors[J]. **FEMA Microbiol Rev**, 1994, 15: 119- 136.

[9] Lay J J, Li Y Y, Noike T, et al. Analysis of environm ental-factors affecting methane production from highsolds organic waste[J]. **Water Science and Technology**, 1997, 36(6- 7): 493- 500.

[10] Mulder A, vande Graaf A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. **FEMS Microbiol**, 1995, 16: 177- 184.

(责任编辑: 李春丽)