

纤维素燃料乙醇废水水质分析及预处理技术

于丽新, 于艳玲, 冯玉杰

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, hgxyx@hotmail.com)

摘要: 对中粮集团(COFCO)纤维素乙醇厂醪液废水进行了水质分析, 废水中悬浮物含量达 123 868 mg/L、COD_{Cr} 为 127 667 mg/L. 利用 GC-MS 技术对废水中有机物成分进行了定性分析, 检测出该废水中可定性的有机物 52 种, 挥发酸中乙酸含量达 29 188 mg/L. 以固液分离的液体得率、COD_{Cr} 去除率、处理速率、能耗等为指标, 比较了自然沉降、离心分离、板框压滤 3 种物理预处理方法对该废水的处理效果. 研究表明: 板框压滤是一种较好醪液预处理方法, 在 0.6 h/L 的处理速率下, 液体得率为 66.44%、COD_{Cr} 去除率为 64.75%, 耗能为 0.22(kW·h)/L, 大部分常规水质指标和离子浓度随着固液分离的进行均明显降低.

关键词: 纤维素乙醇; 悬浮物分离; 板框压滤; 自然沉降; 离心分离

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0972-05

Quality analysis and pretreatment of cellulosic ethanol wastewater

YU Li-xin, YU Yan-ling, FENG Yu-jie

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, hgxyx@hotmail.com)

Abstract: The quality of the wastewater from the equipment of COFCO's cellulosic ethanol was analyzed and it was determined that the suspended solid was high to 123 868 mg/L, meanwhile COD_{Cr} was over 12 000 mg/L. At least 52 kinds of organic compounds were detected according to the GC-MS analysis and acetic acid as high as 29188 mg/L was found, which was dominated in the volatile fatty acids (VFAs) in the wastewater. Taking COD_{Cr} removal rate, liquid yield after pretreatment for SS removal, treatment rate and energy consumption per unit volume as evaluation parameters, three physical pretreatment methods for suspended solid removal was tested, including natural subsidence(NS), centrifugation separation(CS), plate and frame filter press method in laboratoryscale. Results show that the SS removal rate is 66.44% for plate and frame filter-press filtration and COD removal rate can reach 64.75%. The plate and frame filter press method is also predominant in the treatment rate (0.6 h/L) and energy consumption per unit (0.22(kW·h)/L). Most of the conventional water quality indicators and the ion concentration decrease significantly with the solid-liquid separation.

Key words: cellulosic fuel ethanol; suspended solid separation; plate and frame filter press; natural subsidence; centrifugation separation

燃料乙醇作为一种重要的工业原料和车用燃料与汽油相比具有较高的辛烷值以及较低的 CO₂ 排放量, 被广泛认为是最有希望全部或部分替代石油的可再生能源^[1-3]. 目前世界燃料乙醇的需求快速增长, 据 2005 年统计数据 displays, 世界燃料

乙醇消费总量已超过 4.1×10^{10} L, 总价值超过 160 亿美元^[4]. 对燃料乙醇需求的快速增长使得以纤维素类物质为原料进行燃料乙醇制备引起重视, 美国能源部预计以廉价纤维素原料产乙醇技术会在 2015 年之前走向工业化^[4].

20 世纪 70 年代以来, 纤维素燃料乙醇生产规模逐渐扩大. 美国 BC International 公司以蔗渣和稻壳为原料, 年产乙醇 2×10^7 gal^[5]; 加拿大 Iogen 公司于 2004 年 4 月开始纤维素乙醇的商业生产, 产

收稿日期: 2010-03-01.

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划(NCET-05-0338)

作者简介: 于丽新(1984—)女, 硕士研究生;

冯玉杰(1966—)女, 教授, 博士生导师.

量达 1×10^6 gal/a^[3];日本 JGC 公司与美国 Arkenol 公司在美国加州 Orange County 建设 3×10^7 L/a 纤维素乙醇装置^[6]. 国内,中粮集团于 2006 年底在黑龙江肇东建成了连续汽爆法的 500 t/a 纤维素乙醇中试规模试验装置^[7];上海华东理工大学依托 863 项目“纤维素废弃物制取乙醇技术”,建成了由纤维素废弃物产乙醇 600 t/a 的示范工程^[8];河南天冠集团将建成 3 000 t/a 的乙醇中试生产线,生产乙醇的原料转化率可以达到 18% 以上,达到约 6 t 秸秆生产 1 t 乙醇的效果^[9].

随着纤维素乙醇工业的发展,在关键技术突破的同时,其产生废水的处理以及资源化的问题也会越来越突出,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,也属于行业发展和企业急需. 本文以 COFCO 集团玉米秸秆纤维素燃料乙醇生产中产生的醪液废水处理为目标,在对废水水质进行全面分析的基础上,研究了 3 种物理预处理方法的处理效果,为废水后续的生物处理及资源化创造有利条件.

1 材料与方法

1.1 废水的来源

废水来自中粮集团生化能源肇东有限公司以玉米秸秆为原料的纤维素产乙醇工艺产生的废水. 中粮集团采用的是蒸汽爆破预处理工艺,其工艺流程如图 1,发酵液经过蒸馏提取乙醇后的废水我们称之为醪液,也就是本文的研究对象.

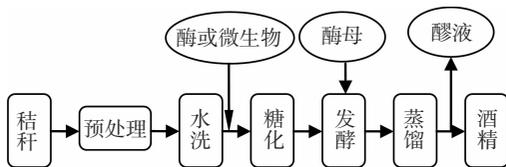


图1 秸秆纤维素乙醇废水来源示意图

1.2 废水水质分析方法

1.2.1 废水的水质指标分析方法

本研究对醪液进行了系统的水质分析,根据其生产工艺特点、原材料特征以及后续废水处理所需确定的水质指标,水质分析研究选定了以下参数. 水质分析项目以及分析方法见表 1.

1.2.2 废水中有机物分析方法

醪液废水中主要有有机物分析首先使用液液萃取衍生化方法进行预处理,使用 GC-MS 作为检测手段,并进行谱图分析定性得出. 其中的挥发性有机酸使用气相色谱进行定量检测.

(1)有机物定性检测预处理方法^[12]:取醪液 20 mL,加入 20 mL 二氯甲烷,混匀静止分层后,分

表1 水质分析方法

分析项目	分析方法	参考文献
色度	稀释倍数法	[10] 91-92
悬浮物	103-105°C 烘干的不可滤残渣(A)	[10] 107-108
溶解性固体	103-105°C 烘干的可滤残渣(A)	[10] 106
总有机碳	燃烧氧化法	[10] 236-239
COD _{Cr}	重铬酸钾法(A)	[10] 211-213
可溶性 COD _{Cr}	重铬酸钾法(A)	[10] 211-213
BOD ₅	稀释接种法(A)	[10] 227-231
总氮	燃烧氧化法	[11]
氨氮	纳氏试剂光度法(A)	[10] 276-281
总磷	电感耦合等离子发射光谱法	[10]
全盐量	重量法	[10] 109-110
钾、钠、钙、镁、铝、铁、锌、铬、汞、锰、铜、镍	电感耦合等离子发射光谱法	[10] 291-418
电导率	实验室电导率仪法	[10] 112-113
总碱度	电位滴定法(B)	[10] 124-126
pH 值	玻璃电极法	[10] 102-103

离出有机相液体;将适量的无水碳酸钠加入到有机相中,用以去除有机相中残留的水分. 当加入的无水碳酸钠不再结块时有机相中的水分完全去除;然后,将干燥后的有机溶液用旋转蒸发器浓缩至 1 mL 左右,水浴温度保持在 42 °C;将 1 mL 浓缩液转移至色谱进样瓶中,加入 100 μL 的 BSTFA + 1% TMCS 衍生剂^[13],衍生化的反应机理为将羟基结构硅烷化. 混匀静置 30 min,待测.

GC-MS 仪器:Agilent 6890N GC-5973N MS 气相色谱-质谱仪,HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 μm × 0.25 mm i. d.).

GC 条件:以氦气为载气,恒流流速为 1.0 mL/min,进样口温度为 250 °C,升温程序:初始温度为 45 °C,保持 2 min,然后以 10 °C/min 升至 200 °C 并保持 5 min,再以 25 °C/min 升至 300 °C 并保持 10 min. 不分流方式进样,进样体积为 1.0 μL.

MS 条件:接口温度为 250 °C,离子源温度为 230 °C,电离方式为 EI,电子轰击能量为 70 eV,溶剂延迟时间为 3 min,以全扫描模式($m/z = 15 \sim 750$)定性.

(2)挥发酸定量检测预处理方法^[14]:样品经过 0.45 μm 滤膜过滤,取 1 mL 样品至色谱进样瓶中,再加入 50 μL 甲酸、100 μL 内标物,内标物为环己酮或乙酸乙酯的甲醇溶液.

挥发酸定量分析检测仪器:Agilent 7890A GC 气相色谱仪,HPINNWAX 毛细管柱(30 m × 1 μm × 0.53 mm i. d.).

气相色谱条件:以氦气为载气,恒流流速为

10 mL/min, 进样口温度为 250 ℃, 2:1 分流进样, FID 检测器, 进样体积为 1.0 μL.

1.3 废水预处理方法

对比研究了 3 种物理手段进行固液分离的处理效果, 包括自然沉降、离心分离、板框压滤.

1.3.1 自然沉降法

在 500 mL 量筒中倒入 500 mL 醪液, 静置. 观察固液分离情况, 每 12 h 记录固液界面的刻度, 用以计算上清液体积、液体得率. 最后取上清液样品进行 COD_{Cr} 分析测试, 计算 COD_{Cr} 去除效果.

1.3.2 离心分离法

离心分离法涉及两个重要参数: 离心时间和离心转数. 设计了在同等离心时间内, 不同离心转数对固液分离效果影响的实验. 实验所用离心机的型号为 SIGMA 3K30; 离心时间设为 5 min; 实验研究了 6 个离心转数的效果, 分别是 1 000, 3 000, 5 000, 7 000, 9 000, 11 000 r/min. 分别取 80 mL 醪液样品同时做 6 个离心转数的实验, 记录 6 组上清液的体积, 用以计算液体得率, 并分别取上清液样品进行 COD_{Cr} 分析测试, 计算去除效果. 对比液体得率和 COD_{Cr} 去除效果, 选出最佳固液分离效果的离心转数, 与另外两种方法进行综合比较.

1.3.3 板框压滤法

将 3 400 mL 样品醪液经过板框压滤机处理后, 测量滤液体积, 计算液体得率, 并取滤液进行分析测试, 计算 COD_{Cr} 去除效果. 板框压滤机的型号为: BK-3 型板框过滤实验装置. 板框压滤运行过程中的压力为 0.2 MPa.

1.4 计算方法

为了对比 3 种固液分离方法的处理效果, 以 4 个指标作为对比参数, 包括 COD_{Cr} 去除率、液体得率、处理速率、能耗. 各个参数的计算方法:

$$(1) \text{COD}_{Cr} \text{ 去除率}(\%) = \frac{\text{处理前水样 COD} - \text{处理后水样 COD}}{\text{处理前水样 COD}} \times 100\%$$

$$(2) \text{液体得率}(\%) = \frac{\text{处理后水样上清液的体积}}{\text{处理前水样的总体积}} \times 100\%$$

$$(3) \text{处理速率}(\text{h/L}) = \frac{\text{处理时间}}{\text{样品体积}}$$

$$(4) \text{能耗}(\text{kW} \cdot \text{h/L}) = \text{仪器功率} \times \text{仪器使用时间}$$

2 结果与讨论

2.1 水质数据分析

2.1.1 废水水质分析结果

秸秆纤维素乙醇醪液呈深棕色, 偏黑, 有酒精

与有机酸的混合气味, 液体浓稠, 表 2 是纤维素水质分析结果.

表 2 醪液废水水质分析

分析项目	检测值	分析项目	检测值
色度 / 倍	100000	全盐量 / (mg/L)	43199
悬浮物 / (mg/L)	123868	钾 / (mg/L)	399.2
溶解性固体 / (mg/L)	43385	钠 / (mg/L)	1873.0
总有机碳 / (mg/L)	18360	钙 / (mg/L)	419.4
COD _{Cr} / (mg/L)	127667	镁 / (mg/L)	351.3
可溶性 COD _{Cr} / (mg/L)	57333	铝 / (mg/L)	23.5
BOD ₅ / (mg/L)	51067	铁 / (mg/L)	2252.5
总氮 / (mg/L)	789	电导率 / (μS/cm)	4735
氨氮 / (mg/L)	5.0	总碱度 / (mg/L)	27
总磷 / (mg/L)	87.6	pH 值	3.86

可以看出, 废水色度、悬浮物质量浓度高. 废水的 COD_{Cr} 质量浓度与可溶性 COD_{Cr} 质量浓度值相差较大, 废水中的悬浮物对总的 COD_{Cr} 浓度贡献率在 55% 以上. 基于以上分析, 对于此类高浓度有机废水的处理与资源化, 首先需考虑的问题应该是废水的固液分离.

分析表 2 数据, 还看到废水 B/C 比约为 0.4, 可以利用生物方法处理该废水; 废水本身的 C:N:P 约为 583:9:1, 其氮、磷元素相对不足, 尤其磷元素缺乏; 同时, 可以看出废水的 pH 值低至 3.86, 总碱度几乎低于检测限, 所以, 在废水后续的生物处理与资源化时, 还需要考虑对其营养盐和 pH 值进行调节.

水中还检测出了多种离子, 导致废水的电导率为 4 735 μS/cm. 检测结果表明钠离子含量最高, 原因是纤维素燃料乙醇生产过程中需投加氢氧化钠调节 pH 值.

2.1.2 废水中主要有机物构成分析

针对废水的复杂性, 对其有机成分进行了 GC-MS 分析, 发现醪液中含有的可检测成分为: 乙醇、乙酸、丙酸、三氟乙酰胺、丁硫醇、呋喃酮、糠醛、丙二醇、丁二醇、正丁酸、异丁酸、2-呋喃甲酸、苯、二甲基萘、甲基脲嘧啶、丙烯酸、己酸、苯甲酸、甘油、戊烷、琥珀酸、三甲基色氨酸、苯甲醛、癸烷、己烯、苯并吡啶、辛酸、乙酰苯、苯甲醛、尿刊酸、对羧基苯乙醇、苯丙氨酸、香草醇、D-木糖、吡喃(型)半乳糖、氢化肉桂酸、葱并三苯、萘烯、乙二醇、苯丙酸、肉桂酸、正十七酸、香草酸、香兰素、丁香酸、丁香醛、阿拉伯糖、儿茶酚、对苯二酚、棉子糖、木糖醇等.

对废水中的有机挥发酸进行气相色谱的定量测试, 含量为乙酸 29 188 mg/L、丙酸 7 848 mg/L、正丁酸 6 803 mg/L、异丁酸 6 441 mg/L. 说明废水

中挥发性乙酸对 pH 的贡献较大。

2.2 预处理方法的比较与分析

2.2.1 自然沉降法

自然沉降法醪液液体得率如图 2 所示。可以看出,上清液体积、液体得率随时间的增加而提高。但是,在 72 h 后,上清液体积不变,达到最大值,液体得率为 16.4%。经检测上清液的 COD_{Cr} 为 48 933 mg/L, COD_{Cr} 去除率为 61.8%。

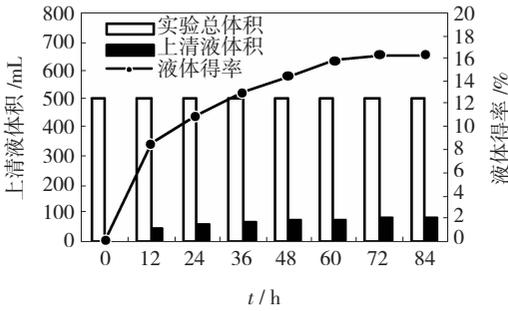


图 2 自然沉降法醪液液体得率

2.2.2 离心分离法

离心分离法醪液液体得率如图 3 所示。可以看出,上清液体积、液体得率随转数的增加而提高。但是在 5 000 r/min 后,上清液体积增加不明显,液体得率仅从 60.0% 增加到 66.2%。

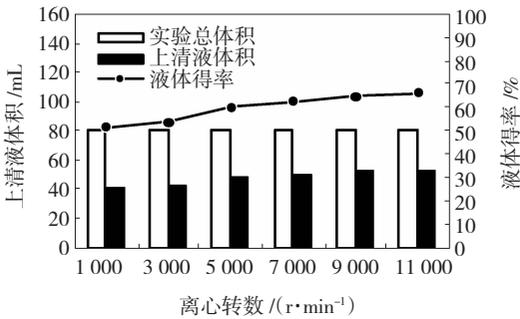


图 3 离心分离法醪液液体得率

离心分离法不同转数对 COD_{Cr} 去除率有较大影响,如图 4 所示。可以看出,离心时间 5 min,离心转数为 5 000 r/min 时 COD_{Cr} 最低,达 44 033 mg/L,同时 COD_{Cr} 去除率最高,达 65.5%。

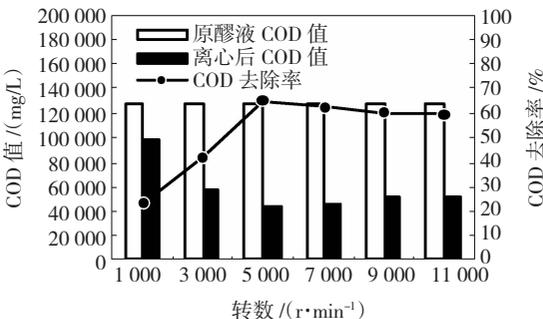


图 4 离心分离法醪液 COD_{Cr} 去除效果

综合液体得率和 COD_{Cr} 去除效果两个参数,可以看出,在利用离心分离法时,离心转数在 5 000 r/min 固液分离效果最好。同时,根据仪器的功率与使用时间算出该预处理方法处理 1L 醪液所需要消耗的能量约为 0.73 kW·h。

2.2.3 板框压滤法

板框压滤法醪液固液分离以及 COD_{Cr} 去除效果见表 3。根据压滤机使用功率与使用时间可以算出该预处理方法处理 1L 醪液所需要消耗的能量约为 0.22 kW·h。

表 3 板框压滤法醪液固液分离效果

实验总体积/ mL	滤液体积/ mL	液体得率/ %	原醪液 COD _{Cr} 值/ (mg/L)	滤液 COD _{Cr} 值/ (mg/L)	COD _{Cr} 去除率/ %
3400	2259	66.4	127667	45000	64.8

2.2.4 3种预处理方法综合比较

根据以上实验结果,对 3 种预处理方法在液体得率、COD_{Cr} 去除率、处理速率以及能耗 4 个方面进行综合比较,见表 4。可以看出,在液体得率、COD_{Cr} 去除以及处理速率上,板框压滤法效果最好;从能耗上看,自然沉降法效果最好,但是由于其处理速率低且液体得率低(16.40%),当水量很大时,此种方法占地面积较大,故单独使用自然沉降方法不可行。综合各项指标,可以看出板框压滤法作为固液分离的预处理方法具有明显优势。

表 4 3种预处理方法综合比较

预处理方法	液体得率/%	COD _{Cr} 去除率/%	处理速率/(h/L)	能耗/((kw·h)/L)
自然沉降法	16.4	61.8	72.0	0.00
离心分离法	60.0	65.5	1.0	0.73
板框压滤法	66.4	64.8	0.6	0.22

2.2.5 板框压滤法处理前后水质变化

综合以上实验结果,对最优固液分离预处理方法——板框压滤法处理前后的水样进行了检测与分析。常规水质变化如图 5 所示。

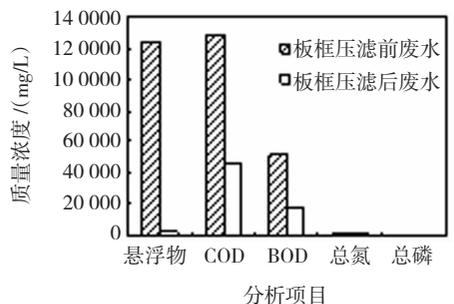


图 5 板框压滤预处理前后常规水质指标变化

从图 5 可以看出,经过板框压滤预处理后,大部分常规水质指标明显降低. 经过板框压滤悬浮物去除率为 97.7%,固液分离效果较好. 同时废水的 C:N:P 由 583:9:1 变成 535:23:1,可以看出磷元素随着悬浮物的去除而大量减少,故后续生物处理时,仍需进行磷元素的调节.

对板框压滤法预处理前后的废水进行了各项离子质量浓度的检测,结果见表 5. 可以看出,废水经过板框压滤处理后,大部分离子质量浓度随着悬浮物的去除而减少. 但是金属元素在酸性条件下还是多以离子态存在于废水中.

表 5 各种离子质量浓度板框压滤前后对比

分析项目	mg/L	
	板框压滤前废水 质量浓度	板框压滤后废水 质量浓度
K	399.20	349.05
Na	1873.00	1354.00
Ca	419.35	350.85
Mg	351.30	271.00
Al	23.53	9.68
Fe	2252.50	1758.00
Zn	1.49	1.55
Cr	0.80	0.39
Hg	0.08	0.02
Mn	12.29	9.38
Cu	0.15	0.04
Ni	0.59	0.55

3 结 论

1) 秸秆纤维素乙醇醪液水质十分复杂,色度高、悬浮物质量浓度高、pH 低、有机物种类繁多、无机离子含量相对较高. 废水 B/C 约为 0.4, C:N:P 约为 583:9:1,氮、磷元素相对不足.

2) 比较了 3 种固液分离预处理方法,板框压滤法液体得率可达 66.44%,固液分离处理效果最佳, COD_{Cr} 去除率为 64.75%,在处理效率和能耗上也占优势.

3) 采用板框压滤法进行预处理后,在悬浮物去除的同时,废水的常规水质指标均有所改善.

参考文献:

[1] SUKUMARAN R K, SINGHANIA R R, MATHEW G

M, *et al.* Cellulase production using biomass feed stock and its application in lignocellulose saccharification for bio-ethanol production[J]. *Renewable Energy*, 2009, 34:421-424.

[2] PIMENTAL D, PATZEK T W. Ethanol production using corn, switchgrass and wood[J]. *Natural Resources Research*, 2005, 14(1):65-76.

[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, 37:416-425.

[5] FULTON L, HOWES T. Biofuels for Transport: An international Perspective [M]. Paris: International Energy Agency, 2004:74-77.

[6] MACDIARMID A G. Agrienergy: What does the future Hold[J]. *Exp Biol Med*, 2006, 231(7):1212-1224.

[7] YANG Bin, LU Yanpin. The promise of cellulosic ethanol production in China[J]. *Chem Technol Biotechnol*, 2007, 82:6-10.

[8] QU Yinbo, ZHU Mingtian, LIU Kai. Studies on cellulosic ethanol production for sustainable supply of liquid fuel in China[J]. *Biotechnol J*, 2006, 1(11):1235-1240.

[9] 常世彦,张希良,柴麒敏. 纤维素乙醇技术创新风险对我国燃料乙醇产业的影响[J]. *中国科技论坛*, 2008,5:58-61.

[10] 国家环保总局,《水和废水检测分析方法》编委会. 水和废水检测分析方法[M]. 第四版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[11] 郭姿珠. 水体中总氮测定方法的研究[D]. 长沙:中南大学,2008.

[12] 王淑娟. 典型水处理过程中有毒有机物质的污染与去除[D]. 北京:北京林业大学,2006.

[13] SCHUMMER C, DELHOMME O, APPENZELLER B, *et al.* Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis[J]. *Talanta*, 2009, 77: 1473-1482.

[14] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:313-317.

(编辑 赵丽莹)