

二价铁离子对糖蜜酒精废水厌氧发酵的影响*

张佳^{1,2,3,4}, 孙永明^{1,2,3†}, 李金平⁴, 孔晓英^{1,2,3}, 任守军^{1,2,3,4}, 陈晓洁^{1,2,3,4}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 兰州理工大学, 西部能源与环境研究中心, 兰州 730050)

摘要: 为提高糖蜜酒精废水的厌氧发酵效率, 实现其资源化再利用, 本文研究了添加一定量 Fe^{2+} 对糖蜜酒精废水厌氧发酵处理过程的影响。结果表明: 添加 Fe^{2+} 后发酵液中 SO_4^{2-} 的去除率由 77.12% 提高至 90.79%; COD 去除率由 57.34% 提高至 81.14%; 累积沼气产量由 $386 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ 提高至 $475 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$; 产气周期由 29 天缩短为 26 天; 其氧化还原电位 (ORP) 升高, pH 值降低。

关键词: 二价铁离子; SO_4^{2-} 去除率; COD 去除率; 产气量

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.06.002

Effect of Fe^{2+} on Anaerobic Digestion of Molasses Alcohol Wastewater

ZHANG Jia^{1,2,3,4}, SUN Yong-ming^{1,2,3}, LI Jin-ping⁴, KONG Xiao-ying^{1,2,3},
REN Shou-jun^{1,2,3,4}, CHEN Xiao-jie^{1,2,3,4}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. China Western Energy & Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to improve the anaerobic digestion efficiency and realize the recycle of molasses alcohol wastewater, the effects of Fe^{2+} on the digestion process were investigated. The results showed that with the addition of Fe^{2+} , the SO_4^{2-} removal rate increased from 77.12% to 90.79%, the COD removal rate increased from 57.34% to 81.14%, the accumulative biogas yield increased from $386 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$ to $475 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$, and the biogas production period was shortened from 29 d to 26 d, respectively; in addition, the oxidation-reduction potential (ORP) rose and the pH value decreased.

Key words: Fe^{2+} ; SO_4^{2-} removal rate; COD removal rate; biogas production

0 引言

随着糖蜜酒精工业的发展, 副产物糖蜜酒精废水(一种富含 SO_4^{2-} 和 COD 的高浓度有机废水)的处理和利用越来越受到重视。据统计, 2015 年我国糖蜜酒精废水产量约为 6 000 万 t~9 000 万 t, 其 SO_4^{2-} 浓度高达 4 500~8 000 mg/L, COD 浓度高达 60 000~150 000 mg/L^[1]。如果未经处理直接排入河流, 会造成水体缺氧和富营养化, 同时造成资源浪费。糖蜜酒精废水常见的处理方法有农灌法、浓缩法、生物处理法和化学处理法等, 其中生物处理法以其安全高效、成本低等优点成为

目前应用最广泛的方法, 目前厌氧处理方式受到众多学者的青睐, 因其可以变废为宝, 能在减少环境污染的同时生产清洁的能源^[2-3]。

采用厌氧生物处理法处理糖蜜酒精废水需要先降低 SO_4^{2-} 的浓度, 因为当废水中 SO_4^{2-} 浓度大于 800 mg/L 时, 开始对产甲烷菌产生抑制^[4]。顾蕴璇等^[5]发现 FeCl_2 、 FePO_4 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 四种铁盐对 SO_4^{2-} 抑制的解除有较好的效果。黄贞贞等^[1]利用铁屑对糖蜜酒精废水进行预处理, 与未预处理的相比, 厌氧反应更稳定, 产气量更高。鉴于此, 本文首先分析添加一定量 Fe^{2+} 对糖蜜酒精废水 SO_4^{2-} 去除效果的影响, 然后分析了 Fe^{2+} 对 COD 去除率、氧化还原电

* 收稿日期: 2016-04-22

修订日期: 2016-06-30

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2014BAD02B04); 广东省科技计划项目 (2015B020215011)

† 通信作者: 孙永明, E-mail: sunym@ms.giec.ac.cn

位 (ORP)、pH 值及产气性能等方面的影响, 总结产生影响的原因, 以期为我国以糖蜜酒精废水为原料的沼气工程的高效稳定运行提供一定的理论参考。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

糖蜜酒精废水: 自防城港昌菱制糖有限公司取

表 1 糖蜜酒精废水原料特性

Table 1 Raw material properties of molasses alcohol wastewater

COD / mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ / mg·L ⁻¹	TS / %	VS / %	pH	NH ₃ -N / mg·L ⁻¹	S / %	ρ / g·cm ⁻³
138 000±500	6 402±57	13.30±0.10	3.47±0.05	4.0±0.1	181±2	1.60±0.02	1.05±0.01

1.2 实验设计

实验参数如表 2 所示, 实验装置如图 1 所示。菌种与废水原料按体积比 4.4 : 1 加入发酵瓶, 并加入 NH₄HCO₃ 调节 pH 值, 然后向发酵瓶中吹入高纯 N₂ 以排出其上部的空气, 保证反应的厌氧环境。实验期间, 反应器置于温度为 (35±1) °C 的水浴锅中进行批式厌氧发酵, 每天手动摇匀反应器 2 次, 实验直至无气体产生为止。每天在相同时间对产气量和产气成分进行记录和分析, 并取液相分析其中 SO₄²⁻、COD 及 pH 值, 得到 SO₄²⁻ 去除率、COD 去除率及产气量等与时间之间的关系。实验设置处理组和对照组, 处理组加入 Fe²⁺, 取 Fe²⁺ 摩尔浓度与发酵液中 SO₄²⁻ 摩尔浓度相同, 对照组为未加入 Fe²⁺ 的空白对照组。对照组和处理组均做两组平行实验。

表 2 实验参数

Table 2 Experimental parameters

参数	数值
SO ₄ ²⁻ 菌种 / (mg·L ⁻¹)	435.65 ± 24
SO ₄ ²⁻ 废水 / (mg·L ⁻¹)	1 540 ± 30
VS 菌种 : VS 废水	1 : 1
V 菌种 : V 废水	4.4 : 1
V 发酵液 / L	1.8
FeCl ₂ ·4H ₂ O / mg	5 746 ± 112

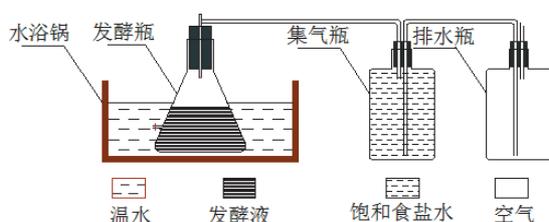


图 1 厌氧发酵实验装置

Fig. 1 Setup of the anaerobic digestion experiment

三组样品, 测得的原料特性^[3]见表 1。

菌种: 取自惠州某养猪场正常运行的沼气工程发酵罐内, 取回后在 (35±1) °C 下驯化 15 天左右 (总固含量 TS 为 1.68%, 可挥发性固含量 VS 为 0.79%)。

试剂: FeCl₂·4H₂O、NH₄HCO₃ 由天津市福晨化学试剂厂生产。

1.3 分析测试方法

TS、VS 采用烘箱 105°C 烘干及马弗炉 550°C 煅烧法测定; 产气量采用排饱和食盐水法测定; S 元素的含量采用德国 Elementar Vario EL cube 元素分析仪测定; 产生的气体成分采用日本岛津 GC-2014 型高效气相色谱测定; pH 值采用上海雷磁 PHS-29A 型 pH 计测定; ORP 采用上海精密 ORP-412 便携式 ORP 测定仪测定; COD 由美国 Hach 水质分析仪 DRB 200 消解法测定; SO₄²⁻ 由瑞士万通 883 型离子色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 Fe²⁺ 对 SO₄²⁻ 去除效率的影响

处理组和对照组 SO₄²⁻ 去除率随时间变化如图 2 所示。前 5 天两组 SO₄²⁻ 去除率增长变化均较大, 原因可能是发酵处于水解酸化阶段^[6], 硫酸盐还原菌大量繁殖将 SO₄²⁻ 还原为 S²⁻。第 5 天到第 15 天产甲烷菌大量繁殖, 与硫酸盐还原菌产生了竞争, 导致 SO₄²⁻ 去除率变化趋缓。第 15 天到第 22 天 SO₄²⁻ 去除率变化增快, 原因可能是发酵产生大量酸积累, 再次促进了硫酸盐还原菌的繁殖^[7]。22 天之后 SO₄²⁻ 去除率变化很小, 此时 pH 值逐渐升高, 产甲烷菌占优势, 但此时 COD 浓度较低, 产气基本进入尾声。对比两组实验结果, 处理组 SO₄²⁻ 去除率明显较高: 处理组 SO₄²⁻ 去除率高达 90.79%, 对照组相应的 SO₄²⁻ 去除率为 77.12%。

Fe²⁺ 能够促进 SO₄²⁻ 的去除, 原因可能是 Fe²⁺ 能够和硫酸盐还原菌产生的 S²⁻ 反应生成 FeS 沉淀, 抑制 H₂S 的产生, 减少 H₂S 对厌氧菌的毒害^[8]; 同时

铁元素作为微生物必须的微量元素，其添加可促进厌氧微生物的生长繁殖^[7,9]。

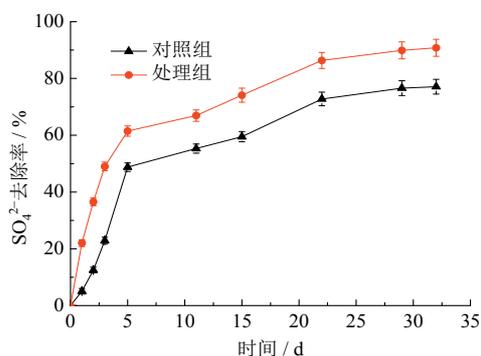


图 2 厌氧消化过程中 SO_4^{2-} 去除率的变化

Fig. 2 Changes of SO_4^{2-} removal rate during the process of anaerobic digestion

2.2 Fe^{2+} 对 COD 去除效率的影响

COD 去除发生在产气阶段，有机物以 CH_4 和 CO_2 的形式溢出，使 COD 含量降低^[10-11]。处理组和对照组的 COD 去除率如图 3 所示。

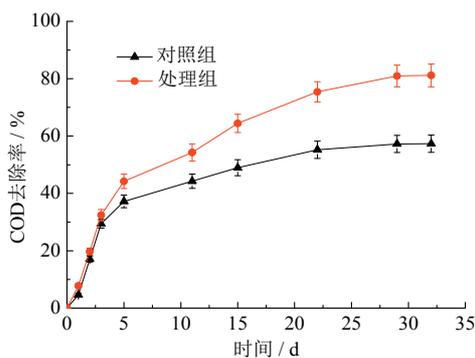


图 3 厌氧消化过程中 COD 去除率的变化

Fig. 3 Changes of COD removal rate during the process of anaerobic digestion

由图 3 可知，前 5 天两组 COD 去除率增长变化均较大，因为原料中丰富的有机物为各种微生物提供了良好的生长环境，有机物被产气细菌分解成 CH_4 和 CO_2 等气体。第 5 天到第 15 天两组 COD 去除率变化均趋缓，原因可能是酸的积累抑制了各阶段的反应速率与效率^[12]。第 22 天后 COD 去除率基本稳定下来，细菌活性降低。对比两组实验结果，处理组 COD 去除率明显高于对照组：处理组 COD 去除率高达 81.14%，对照组相应的 COD 去除率为 57.34%。原因可能是微量元素铁对产甲烷菌和产甲烷菌有激活作用，甚至会增加产酸活性^[13]；处理组 Fe^{2+} 也在一定程度上减弱了 SO_4^{2-} 抑制作用。

2.3 Fe^{2+} 对 ORP 及出水 pH 值的影响

在厌氧法处理糖蜜酒精废水工艺中，ORP 是反映反应体系运行状态的一项关键指标。各种微生物对 ORP 的要求不同^[14]，但只有在较低的 ORP 下，厌氧微生物才能正常生长，这是由于一些微生物酶，包括辅助酶 I、铁氧还原蛋白和黄素蛋白等，只有在较低的 ORP 下才能保持活性^[15]。如图 4 所示， Fe^{2+} 的加入会导致 ORP 的升高，但仍然在厌氧微生物正常生长范围内。

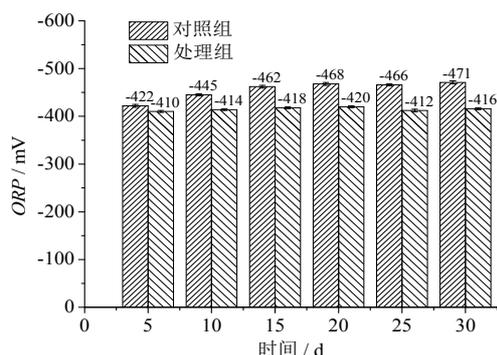


图 4 厌氧消化过程中 ORP 的变化

Fig. 4 Changes of ORP during the process of anaerobic digestion

pH 值对产甲烷菌的活性影响很大，过高或过低的 pH 值都会影响微生物酶的活性，不利于微生物的生长和代谢^[16-17]。由图 5 可以明显看出两组 pH 值都先变小，此时可能大量酸积累导致 pH 值降低。对照组在第 9 天后波动上升，处理组在第 11 天后波动上升；随着 pH 值的波动上升，产甲烷菌逐步占据优势，甲烷含量增加。处理组 pH 值波动性比对照组更强烈，原因可能是 Fe^{2+} 的加入促进了产甲烷菌的繁殖，而产甲烷菌对环境变化比较敏感。从曲线整体上看，处理组的 pH 值低于对照组，但均保持在 6~8 之间。 Fe^{2+} 的加入可以促进厌氧发酵产酸过程的进行^[11,18]，在这个阶段大量的酸积累使 pH 值降低。

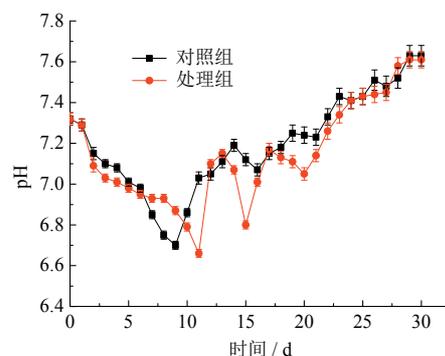


图 5 厌氧消化过程中 pH 值的变化

Fig. 5 Changes of pH during the process of anaerobic digestion

2.4 Fe^{2+} 对厌氧过程产气量及产气周期的影响

产气量是衡量厌氧发酵系统内有机物降解程度的重要指标之一^[19]。分别对处理组和对照组的产气量进行了统计,日产气量如图 6 所示,累积产气量如图 7 所示。

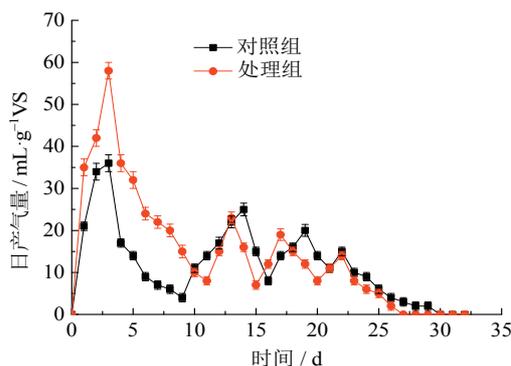


图 6 厌氧消化过程中日产气量的变化

Fig. 6 Changes of daily biogas production during the process of anaerobic digestion

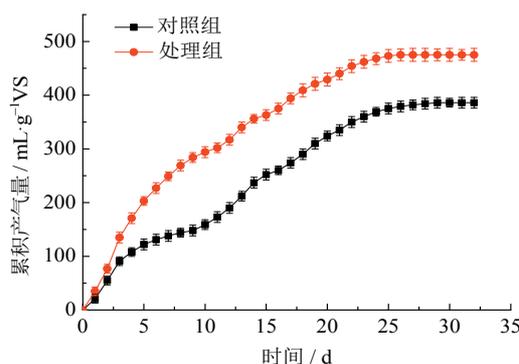


图 7 厌氧消化过程中累积产气量的变化

Fig. 7 Changes of cumulative biogas production during the process of anaerobic digestion

由图 6 可以看出,在前 9 天处理组的日产气量比对照组的高,原因可能是处理组中 Fe^{2+} 的加入减弱了 SO_4^{2-} 的抑制作用。处理组和对照组均在第 3 天出现第一个产气高峰,也是日产气最高峰,大量的有机物发酵产生沼气^[20],COD 浓度也快速降低;处理组在第 13 天出现第二个产气高峰,对照组在第 14 天出现第二个产气高峰,此时产甲烷菌大量繁殖促进产甲烷的进行, SO_4^{2-} 的抑制作用变小;处理组在第 17 天出现第三个产气高峰,对照组在第 19 天出现第三个产气高峰,此时产甲烷菌与硫酸盐还原菌相互激烈竞争^[21];两组均在第 22 天出现第四个峰。对比四个峰值,依次减小的主要原因是 COD 浓度越来越低,各种微生物不再如最初阶段

那么活跃。处理组在第 27 天停止产气,对照组第 30 天停止产气。

由图 7 可知,处理组累积产气量明显高于对照组。处理组累积产气量为 $475 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$,产气周期为 26 天;对照组累积产气量为 $386 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$,产气周期为 29 天。处理组产气量高于对照组原因可能是:(1)可溶性铁盐是厌氧微生物中一些酶的重要组成部分,存在于细胞色素和铁氧还原蛋白中,适量的 Fe^{2+} 能够提高细菌的厌氧消化能力^[22];(2)微量元素铁对丙酸菌和产甲烷菌有激活作用,甚至会增加产酸活性^[23];(3) Fe^{2+} 可与硫酸盐还原菌生成的 S^{2-} 发生化学反应生成 FeS 沉淀,减弱 SO_4^{2-} 对产甲烷的抑制^[24-25]。

综上所述,厌氧法处理糖蜜酒精废水,适当的加入 Fe^{2+} 可以减弱 SO_4^{2-} 对产甲烷的抑制作用,进而提高产气量和缩短产气周期,最终达到高效处理和资源化回收利用糖蜜酒精废水的目的。

3 结 论

(1) Fe^{2+} 的添加可以提高 SO_4^{2-} 和 COD 去除率,从而促进糖蜜酒精废水厌氧消化产甲烷。处理组 SO_4^{2-} 去除率为 90.79%,COD 去除率为 75.43%;对照组 SO_4^{2-} 去除率为 77.12%,COD 去除率为 60.43%。

(2) Fe^{2+} 的添加使产气量增加的同时缩短了产气周期。处理组累积沼气产量为 $475 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$,产气周期为 26 天;对照组累积沼气产量为 $386 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$,产气周期为 29 天。结果表明, Fe^{2+} 一定程度上能够提高糖蜜酒精废水的处理效果和促进其资源化回收利用。

Fe^{2+} 的添加量以及其他元素对含不同浓度 SO_4^{2-} 的糖蜜酒精废水厌氧消化的影响仍需进一步深入的研究,以便为我国以糖蜜酒精废水为原料的沼气工程的高效稳定运行提供更多的理论参考。

参考文献:

- [1] 黄贞岚,张忠民,陆长清,等.糖蜜酒精废水厌氧反应实验研究[J].工业水处理,2008,28(11):44-45. DOI: 10.11894/1005-829x.2008.28(11).44.
- [2] 张磊,宁毅,胡恒.糖蜜酵母废水处理技术研究进展[J].大众科技,2014(9):93-96. DOI: 10.3969/j.issn.1008-1151.2014.09.038.
- [3] 任守军,孙永明,孔晓英,等.物化法去除糖蜜酒精废水硫酸盐效果及其产气性能的比较[J].农业工程学报,2016,32(5):251-256. DOI: 10.11975/j.issn.1002-6819.

- 2016.05.036.
- [4] 李永会. 二级厌氧-好氧与物化结合工艺处理糖蜜醇母废水的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [5] 顾蕴璇, 符征鸽, 黄志龙, 等. 高硫废水厌氧消化中硫酸盐抑制解除方法的研究[J]. 中国沼气, 1996, 14(4): 11-16.
- [6] 任济伟. 单相与两相厌氧工艺发酵特性及微生物生态机理比较研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [7] 陈志剑. 添加金属离子对有机垃圾两相厌氧消化促进效果的试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [8] 刘燕. 硫酸根对有机废水厌氧生物处理的影响[J]. 环境科学, 1992, 13(5): 50-52, 24.
- [9] 任海伟, 姚兴泉, 李金平, 等. 玉米秸秆储存方式对其与牛粪混合厌氧消化特性的影响[J]. 农业工程学报, 2014, 30(18): 213-222.
- [10] Rao P V, Baral S S, Dey R, et al. Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(7): 2086-2094. DOI: 10.1016/j.rser.2010.03.031.
- [11] 杨霞. 糖蜜酒精废液的厌氧生物处理及反应器中微生物群落结构分析[D]. 南宁: 广西大学, 2012. DOI: 10.7666/d.y2160923.
- [12] 樊丽, 徐龙君, 王辉. 微量元素对牛粪低温厌氧发酵的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2809-2812.
- [13] 刘翱飞. 厌氧生物技术在工业废水处理中的应用[J]. 资源节约与环保, 2015(2): 52, 54. DOI: 10.3969/j.issn.1673-2251.2015.02.046.
- [14] 李建政, 任南琪. 产酸相最佳发酵类型工程控制对策[J]. 中国环境科学, 1998, 18(5): 398-402. DOI: 10.3321/j.issn:1000-6923.1998.05.005.
- [15] 汤桂兰, 汤亲青, 黄健, 等. 不同底物种类对厌氧发酵产氢的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2345-2349. DOI: 10.3321/j.issn:0250-3301.2008.08.045.
- [16] MACARIE H, GUYOT J P. Use of ferrous sulphate to reduce the redox potential and allow the start-up of UASB reactors treating slowly biodegradable compounds: application to a wastewater containing 4-methylbenzoic acid[J]. Environmental Technology, 1995, 16(12): 1185-1192. DOI: 10.1080/09593331608616354.
- [17] 李永峰, 王艺璇, 程国玲, 等. 二价铁离子对UASB反应器厌氧发酵产氢效能的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2290-2294.
- [18] 时昌波, 王进, 彭书传, 等. 三价铁离子促进玉米秸秆厌氧发酵[J]. 农业工程技术: 新能源产业, 2013, 29(7): 218-225.
- [19] 吴树彪, 郎乾乾, 张万钦, 等. 微量元素对餐厨垃圾厌氧发酵的影响实验[J]. 农业机械学报, 2013, 44(11): 128-132. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2013.11.023.
- [20] TRAVERSI D, ROMANAZZI V, DEGAN R, et al. Microbial-chemical indicator for anaerobic digester performance assessment in full-scale wastewater treatment plants for biogas production[J]. Bioresource Technology, 2015, 186: 179-191. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.03.042.
- [21] CHEN T H, WANG J, ZHOU Y F, et al. Synthetic effect between iron oxide and sulfate mineral on the anaerobic transformation of organic substance[J]. Bioresource Technology, 2014, 151: 1-5. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.10.014.
- [22] 张万钦, 吴树彪, 郎乾乾, 等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(10): 1-11. DOI: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.10.001.
- [23] XIE J L, XU L J, WU J, et al. Effect of trace metals on anaerobic digestion of solid waste from farming trade market[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2007, 30(5): 23-26. DOI: 10.3969/j.issn.1000-582X.2007.05.006.
- [24] 郭鑫. 基于硫酸根自由基的高级氧化法深度处理造纸废水的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [25] LIANG X L, ZHONG Y H, ZHU S Y, et al. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/3): 112-120. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.101.

作者简介:

张 佳 (1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质能源生物燃气技术研究。

孙永明 (1977-), 男, 博士, 研究员, 主要从事生物质能源生化转化研究。