

文章编号:1674-2869(2011)06-0038-04

白酒废水厌氧条件优选的实验研究

刘煦晴, 贺 珍, 邓光天, 向 科, 熊 诚
(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:对小型酱香型白酒厂的锅底水、窖底水等高浓度有机废水在实验室进行了高温厌氧消化试验,结果表明:在 55 ℃ 的高温反应条件下,经连续培养,锅底水、窖底水的混合水样比单独的锅底水、窖底水厌氧消化效果好,混合水进水浓度以 24 000 mg/L 为宜,最佳配比为锅底水:窖底水 5:1、HRT 48 h 时 COD 去除率达最高值 90.17%、最佳 pH7.0、反应器中 VFA 的浓度在 1 869 mg/L 时产气量达峰值,COD 浓度可降至 2 575 mg/L. 参数条件优选试验结果表明:该废水厌氧过程存在着明显的两相阶段,处理工艺以两相厌氧为宜;水解酸化反应器 HRT 以 16 h 为宜,厌氧反应器(产甲烷阶段)HRT 可控制在 32 h.

关键词:酱香型白酒废水;锅底水;窖底水;厌氧反应;COD;VFA

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.06.008

0 引 言

白酒生产是中国经济的重要支柱产业之一,在生产过程中会产生高浓度有机废水,即俗称的锅底水、窖底水,窖底水的 COD 浓度最高可达 100 000 mg/L 以上. 目前,除个别大型国有企业(规模 20 000 t/a 以上)建有污水处理设施外,其余多数小型白酒企业废水或不处理直接排放,或不能做到达标排放,成为行业的环保难题. 熊诚等^[1]采用贵州某小型白酒厂(规模 600 t/a)的锅底水、窖底水做实验,探讨了该类型白酒废水高温、中温厌氧产甲烷及回收利用的可行性,本文在此基础上,重点针对高温厌氧消化,在实验室进行了条件实验以及消化中间产物 VFA 与 COD 浓度和甲烷产气量的关系研究,并推荐小型酱香型白酒企业高浓度有机废水处理的适宜工艺及优化控制条件,为企业的水污染治理提供科学依据.

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示.

自制厌氧反应器 8 套(由碘量瓶、血清瓶,量筒及接管组成,见图 1),厌氧产生的沼气经导气管进入集气装置,用排水法记录甲烷气产量,测试处理前后 COD 浓度,计算去除率. 厌氧反应器放置于 SHZ-C 恒温水浴振荡器中,确保反应器内污泥的均匀分布及温度恒定.

实验污泥取自湖北省某市柠檬酸厂 IC 厌氧反应器中的厌氧颗粒污泥.

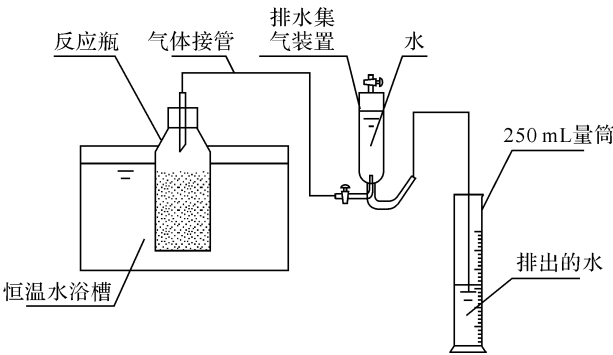


图 1 厌氧反应器实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of equipment of anaerobic reactor

1.1 实验方法

取 8 份等量厌氧污泥(约 50 mL)置于 8 个厌氧反应瓶中,实验初期分别向 8 个厌氧反应瓶中加入 50 mL 的原水稀释液,投加一定量的碳酸氢钠调节 pH 为 7.0,并置于恒温水浴锅中进行厌氧污泥的驯化与培养^[2-3],逐步提高厌氧反应温度至 55 ℃^[4]. 待装置运行稳定后,向反应器中加入窖底水与锅底水的配比液,采用逐步提高进水浓度的方法,连续运行 48 h,通过排水法记录甲烷气产量并定时取样分析 COD 及 VFA 质量浓度,计算去除率.

1.2 实验内容

取贵州省某小型酱香型白酒生产车间的锅底水、窖底水进行高温厌氧试验,窖底水、锅底水的

水质指标见表 1.

表 1 实验白酒废水各污染指标

	liquor products wastewater			mg/L
	COD	BOD ₅	NH ₃ —N	
锅底水	19 650	5 920	380	3 150
窖底水	100 000	35 000	500	800

1.2.1 锅底水、窖底水及两者混合样的高温厌氧实验 取 8 份不同浓度的锅底水、窖底水及两者的混合液各 50 mL 置于 8 个厌氧反应瓶中,投加一定量的碳酸氢钠调节 pH 为 7.0,并置于恒温水浴锅中进行厌氧实验,观察并记录实验结果.

1.2.2 水力停留时间(HRT)对厌氧反应效果影响的实验 取混合水样 50 mL 置于厌氧反应瓶中,加入一定量的碳酸氢钠调节 pH 为 7.0,并置于恒温水浴锅中进行厌氧实验.每隔8 h记录产气量并测定上清液 COD 质量浓度^[5].

1.2.3 pH 对厌氧反应效果影响的实验 取混合水样 50 mL 置于厌氧反应瓶中,加入一定量的碳酸氢钠调节进水的 pH 值,并置于恒温水浴锅中进行厌氧实验.记录不同 pH 条件下的产气量和上清液 COD 质量浓度^[6].

1.2.4 厌氧反应过程中 VFA 与 COD 去除率及产气量的关系实验 取混合水样 50 mL 置于厌氧反应瓶中,加入一定量的碳酸氢钠调节 pH 为 7.0,并置于恒温水浴锅中进行厌氧实验.每隔 8 h 记录产气量并测定上清液 COD 浓度及 VFA 质量浓度^[7].

2 结果与讨论

2.1 锅底水、窖底水及两者混合样的高温厌氧实验 单独锅底水、窖底水及两者混合样的 COD 去除效果及产气量试验结果见表 2 和表 3.

由表 2 和表 3 可知,单独锅底水、窖底水 COD 去除效果、产气量都不如混合水样,且 COD 去除率都未超过 90%.混合样锅底水:窖底水配比为 5:11时 COD 去除率达 90.84%,且产气量最高.由此认为,混合样锅底水:窖底水配比以 5:11 为宜,进水质量浓度为 24 000 mg/L 时,混合样整体 COD 去除率较高,所以进水质量浓度以 24 000 mg/L 最佳.

因此,后续试验均采用混合水样,锅底水:窖底水为 5:11,进水质量浓度 24 000 mg/L.

表 2 厌氧反应 COD 去除效果以及产气量情况

Table 2 Anaerobic reaction COD removal efficiency and gas production situation							
进水 COD/(mg/L)		出水 COD/(mg/L)		COD 去除率/%		产气量/(mL)	
锅底水	窖底水	锅底水	窖底水	锅底水	窖底水	锅底水	窖底水
12 000	12 000	1 934.0	3 018.3	83.83	74.85	281	298
14 000	14 000	2 013.0	3 218.6	85.62	77.01	328	314
16 000	16 000	2 170.0	3 380.2	86.44	78.87	379	397
18 000	18 000	2 360.4	3 528.4	86.89	80.40	415	473
20 000	20 000	2 470.0	3 471.1	87.65	82.64	443	531
	22 000		3 018.4		86.28		629
	24 000		3 988.3		83.38		596
	26 000		4 499		82.70		547

注:锅底水最高质量浓度不超过 20 000 mg/L.

表 3 混合水样厌氧反应 COD 去除效果以及产气量情况

Table 3 Mix water anaerobic reaction COD removal efficiency and gas production situation												
窖底水与锅底水体积比		3 : 2				3 : 1				4 : 1		
进水 COD/(mg/L)	20 000	22 000	24 000	26 000	20 000	22 000	24 000	26 000	20 000	22 000	24 000	26 000
出水 COD/(mg/L)	3 046.4	2 726.4	2 662.4	3 360	3 474.2	3 424.1	2 854.4	3 662.4	3 870.6	2 982.4	3 078.4	3 837.2
COD 去除率/%	84.77	87.61	88.91	87.08	82.63	84.44	88.11	85.91	80.65	86.44	87.17	85.24
产气量/mL	523	573	671	597	427	437	602	559	501	531	638	536
窖底水与锅底水体积比		5 : 1				6 : 1				9 : 1		
进水 COD/(mg/L)	20 000	22 000	24 000	26 000	20 000	22 000	24 000	26 000	20 000	22 000	24 000	26 000
出水 COD/(mg/L)	3 165.1	2 493.1	2 198.4	3 686.4	3 110.2	3 281.4	2 982.4	3 762.4	3 594.3	2 982.4	2 579.2	3 388.8
COD 去除率/%	84.17	88.67	90.84	85.82	84.45	85.08	87.57	85.53	82.03	86.44	89.25	86.97
产气量/ mL	415	523	675	539	398	471	554	481	416	543	562	497

2.2 水力停留时间(HRT)对厌氧反应效果影响的实验

水力停留时间 HRT 对 COD 去除率及产气量的影响实验结果见图 2。

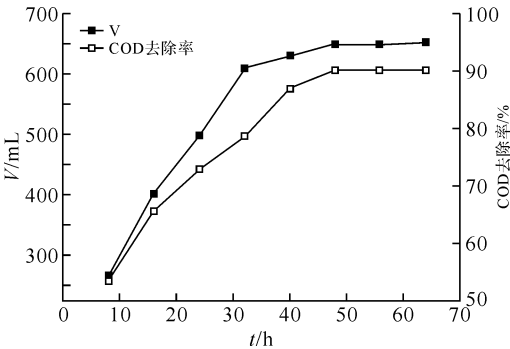


图 2 HRT 对 COD 去除率及产气量影响的结果

Fig. 2 HRT on gas production and COD removal would affect the result

由图 2 可知，32 h 之前厌氧反应较快，产气量大，但 COD 去除率不高，到 40 h 后，COD 去除率迅速提高，反应趋于平和，到 48 h 后，COD 去除率达 90.17%，产气量达 650 mL，处于峰值，在之后的反应中，COD 去除率以及产气量都变化不大，说明厌氧反应在 48 h 后基本结束。

因此，厌氧反应控制 HRT48 h 为宜。

2.3 pH 对厌氧反应效果影响的实验

pH 对 COD 去除率及产气量的影响实验结果见图 3。

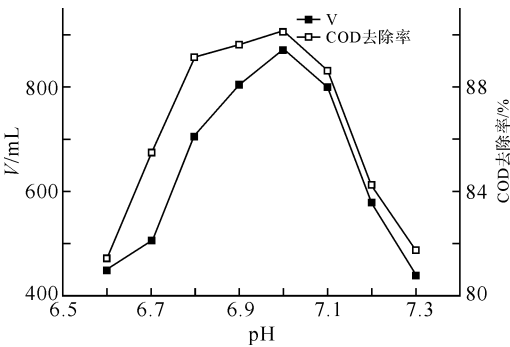


图 3 pH 对 COD 去除率及产气量影响的结果

Fig. 3 pH on gas production and COD removal would affect the result

由图 3 可知，pH 从 6.6 上升到 7.0 的过程中，COD 去除率、产气量都在逐步增大；当 pH 为 7.0 的时候，COD 去除率达最高 90.12%，产气量达最大 872 mL。当 pH 从 7.0 继续升高到 7.3 的过程中发现，COD 去除率及产气量都在逐步降低。因此，厌氧反应最佳 pH 是 7.0。

2.4 VFA 与 COD 去除率及产气量的关系试验

当 VFA 浓度居高不下，醋酸菌消化就会成为主导^[8]。因此控制 VFA 的积累量是有效去除 COD

并获得较高甲烷产量的重要指标。

VFA 对 COD 去除率及产气量的影响试验结果见图 4 和图 5。

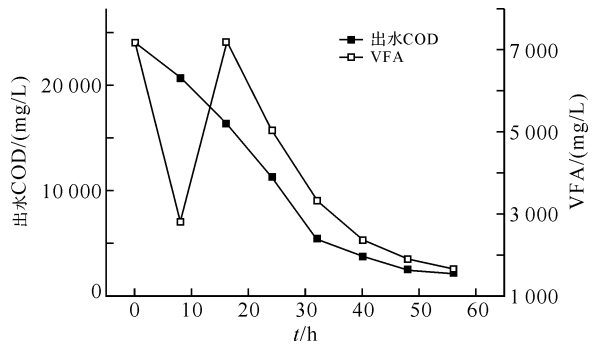


图 4 VFA 对 COD 去除率影响的结果

Fig. 4 VFA on COD removal would influence on the result

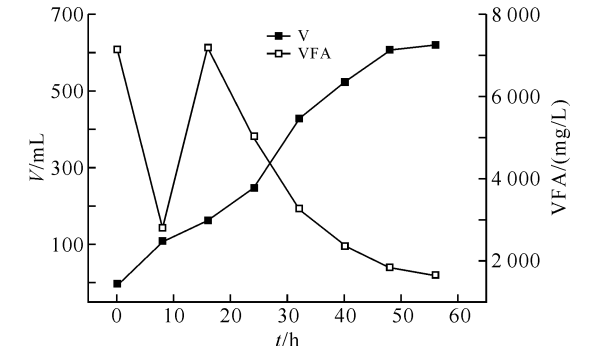


图 5 VFA 对产气量影响的结果

Fig. 5 VFA to influence the result of gas production

由图 4 和图 5 可知，HRT16 h 之前，反应器中 VFA 浓度逐渐升高，至 16 h 达顶峰，而此阶段产气量不高，COD 去除率低，说明厌氧反应处于水解酸化阶段，当 HRT16 h 之后，VFA 的浓度逐渐降低，产气量迅速上升，COD 去除率迅速提高，在 HRT48 h 时出现峰值，COD 去除率降至 2 575 mg/L，产气量达 608 mL，说明此阶段进入产甲烷阶段，HRT48 h 之后，COD 去除率及产气量变化不大。

因此，厌氧反应中 VFA 的积累量是影响 COD 去除率及产气量的重要指标。

3 结 语

小型酱香型白酒厂窖底水、锅底水最佳厌氧条件参数如下：

- a. 锅底水与窖底水最佳混合配比(v/v)为 5:11.
- b. 厌氧过程 HRT 16 h 前 VFA 浓度逐渐升高，至 16 h 达顶峰，此后甲烷气产量逐步抬升，COD 去除加快.
- c. HRT 48 h，COD 去除率达 90.17%，产气量达 650 mL，处于峰值.
- d. 厌氧过程最佳 pH 7.0.

对废水厌氧处理工艺的优选结论为:
根据最佳厌氧条件参数,该类型白酒厂高浓度有机废水厌氧过程存在着明显的两相阶段,其废水厌氧处理工艺以两相厌氧为宜,出水 COD 可降解至 3 000 mg/L 以下,有利于后续的好氧处理.水解酸化反应器 HRT 以 16 h 为宜,厌氧反应器(产甲烷阶段)HRT 可控制在 32 h.

参考文献:

[1] 熊诚,向家新,向科,等. 小型酱香型白酒废水厌氧产甲烷及回用的研究[J]. 环境科学与技术,2011,34(3):72-75.
[2] 韩育宏,季民,柴建荣,等. 高温厌氧消化污泥的培养试验研究[J]. 环境工程,2009,27(1):78-84.
[3] Sen Q,Yuki K,Toichiro K, et al. Partial nitrification of raw anaerobic sludge digester liquor by swim-bed and swim-bed activated sludge processes and comparison of their sludge characteristics [J].

Journal of Bioscience and Bioengineering, 2008,106(5):433 - 441.
[4] Eskicioglu C, Kennedy K J, Marin J, et al. Anaerobic digestion of whole stillage from dry-grind corn ethanol plant under mesophilic and thermophilic conditions[J]. Bioresource Technology, 2010.
[5] 战立伟. ABR 法处理变性淀粉废水的试验研究[D]. 济南:山东大学环境科学与工程学院,2007.
[6] 李丽,周健,管秀琼,等. 厌氧流化床处理白酒废水的启动试验安徽农业科学[J]. Journal of Anhui Agri Sci,2010,38(8):3919-3921.
[7] 杨亚静. 污水处理厂污泥酸性发酵实现挥发酸产量最大化实验研究[D]. 太原:太原理工大学环境科学与工程学院,2006.
[8] Kaan Y,Zehra S-Z. Stochastic modeling applications for the prediction of COD removal efficiency of UASB reactors treating dilutedreal cotton textile wastewater [J]. Stoch Environ Res Risk Assess,2007,23:113-26.

Liquor wastewater anaerobic conditions optimization of experiments

LIU Xu-qing , HE Zhen , DENG Guang-tian , XIANG Ke , XIONG Cheng

(Wuhan University of Engineering Environment and Civil Engineering,
Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074, China)

Abstract: The pot bottom water、cellar bottom water of sauce sweet model liquor enterprise, high concentration organic waste water treatment of the pot bottom water and cellar bottom water of sauce sweet model liquor enterprise was made in the laboratory at high emperature with anaerobic digestion test. The experimental results show that at the high temperature of 55 ℃ reaction conditions, by continuous training, of pot of water, the mixed water cellar bottom water than is better than single pot of water and bottom water. The mixed water inlet concentration to 24 000 mg/L is perferabhle, Best ratio for pot water: bottom water cellar 5:1, HRT 48 h COD removal would reach peak 90. 17%, best pH7. 0. In reactor in 1 869mg VFA concentration when gas production peaked, COD concentration can be reduced to 2 575 mg/L. Parameters optimization experiment results show that the wastewater anaerobic processes exist obvious two-phase stage, treatment process to two-phase anaerobic preferable; Hydrolysis acidification reactor HRT to 16 h preferable, anaerobic reactors (methanogenesis stage) HRT can be controlled in 32 h.

Key words: sauce sweet model liquor enterprise wastewater; pot of water; cellar bottom water; anaerobic reaction;COD;VFA

本文编辑:张瑞