

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

任守军^{1,2}, 孙永明^{1*}, 孔晓英¹, 王瑶¹, 袁振宏¹

(1.中国科学院广州能源研究所可再生能源国家重点实验室, 广州 510640;

2.兰州理工大学甘肃省生物质能与太阳能互补供能系统重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 糖蜜酒精废水中高浓度的硫酸盐会抑制生化处理产甲烷性能。该文采用活性炭、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及铁碳微电池法对糖蜜酒精废水中的硫酸盐进行预处理,并分析了预处理前后硫酸根及化学需氧量COD的变化,同时,也分析评价了几种方法对产气性能的影响。结果表明:在500.0 g糖蜜酒精废水中加入8.0 g活性炭,硫酸根去除率达80.0%以上,且产气性能相对最好,累计产气率可达437.3 mL/g。在500.0 g糖蜜酒精废水中,根据S元素含量和 BaSO_4 的分子组成比例,添加70%的化学试剂 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,能全部去除硫酸根,累计产气率可达483.2 mL/g,产气效果相对最好,同等条件下,添加70%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,硫酸根也能全部去除,累计产气率可达436.6 mL/g。铁碳微电池处理的糖蜜酒精废水,能有效抑制硫酸根的影响,并且可以提高废水的可生化性,累计产气率为451.0 mL/g,是对照处理293.1 mL/g的1.5倍。各处理效果的产气性能排序为70% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > 铁碳微电池 > 8.0 g活性炭吸附 > 70% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ > 对照组。

关键词: 废水; 发酵; 沼气; 物化法; 硫酸根; 产气性能

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.05.036

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-05-0251-06

任守军, 孙永明, 孔晓英, 王瑶, 袁振宏. 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 http://www.tcsae.org

Ren Shoujun, Sun Yongming, Kong Xiaoying, Wang Yao, Yuan Zhenhong. Sulfate removal effect of molasses alcohol wastewater pretreated by physical and chemical methods and its biogas production performance[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(5): 251-256. (in Chinese with English abstract)

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.05.036 http://www.tcsae.org

0 引言

糖蜜酒精废水是一种高浓度、高色度的有机废水,是以糖蜜为原料生产酒精的副产物。据统计,2014年中国糖蜜酒精产量约为1000万t^[1],每生产1t糖蜜酒精约产生12~18t废水,其COD(chemical oxygen demand)高达80000~120000 mg/L。若进行厌氧处理,每吨废水可制备生物燃气28~42 m³,年产气潜力约2.8亿m³,不仅能解决污染问题,还可以获得一定的能源效益。因此,糖蜜酒精废水的处理和资源化回收利用一直都是工业废水处理研究的重点之一^[2]。

目前,国内外研究了多种糖蜜酒精废水处理或资源化利用的工艺技术,厌氧法是应用最广泛的方法之一^[3],但糖蜜酒精废水中高浓度硫酸根的存在,抑制了其产甲烷的正常进行^[4],也影响糖蜜酒精废水的资源化利用。因此,降低硫酸根含量是保证厌氧法处理糖蜜酒精废水的

关键,也一直是该方向的研究热点。对于消除硫酸根对厌氧发酵的抑制作用,主要有物理吸附、化学沉淀以及生物处理等方法。本文着重探讨了物理/化学方法对糖蜜酒精废水硫酸根的去除和抑制效果,并分析了剩余有机物的产气性能。

活性炭为多孔结构,故其可以吸附糖蜜酒精废水中的色度、硫酸根,但其也会对COD进行吸附,影响后续的厌氧产甲烷; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可以和废水中的硫酸根产生钡盐沉淀,消除硫酸根对厌氧发酵的抑制,但其也会引入 Cl^- ,且价格昂贵; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以与硫酸根产生微溶于水的 CaSO_4 ,降低高浓度的硫酸根对厌氧消化的抑制,同样也会引入新离子,但价格比较便宜;铁碳微电池,产生的二价铁离子可以提高废水的可生化性,降低废水的色度,可以与硫酸盐还原产物硫化物形成 FeS 沉淀,也是厌氧发酵过程中必需的微量元素,能有效缓解高浓度的硫酸根对厌氧发酵的抑制作用。

为降低或消除糖蜜酒精废水中高浓度的硫酸根对厌氧发酵的抑制,本文设计了活性炭吸附、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化学沉淀以及铁碳微电池4种糖蜜酒精废水预处理方法,分别设置了不同梯度的试剂添加量和比例,并设置平行组。主要测定硫酸根的去除率、COD含量变化以及厌氧产气效果等,并通过对厌氧产气性能的影响来评价处理效果。

收稿日期: 2015-08-25 修订日期: 2016-01-13

基金项目: 国家高新技术研究发展计划(863计划)(2012AA101802); 中国科学院重点部署(KGZD-EW-304-1)

作者简介: 任守军,男,研究方向: 厌氧发酵制生物燃气。广州 中国科学院广州能源研究所可再生能源国家重点实验室, 510640。

Email: rensj@ms.giec.ac.cn

*通信作者: 孙永明,男,博士,研究员,研究方向: 生物质生化转化。广州 中国科学院广州能源研究所可再生能源国家重点实验室, 510640。

Email: sunym@ms.giec.ac.cn

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 糖蜜酒精废水: 取自防城港上思县昌菱制糖有限公司; 具体参数见下表:

表 1 糖蜜酒精废水水质参数

Table 1 Water quality parameters of molasses alcohol wastewater							
化学需氧量 COD/ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	pH 值	S/%	总固 体 TS/%	挥发 性固 体 VS/%	密度 ρ/(g·cm ⁻³)
138000	6402	181	4.0	1.60	13.30	3.47	1.05

2) 菌种: 取自中国科学院广州能源所生化转化实验室, 菌种的 TS=1.73%, VS=0.79%;

3) 试验试剂: 颗粒活性炭由天津市科密欧化学试剂有限公司生产, 平均粒径 1~2 mm。

Ca(OH)₂、BaCl₂·2H₂O 由天津市大茂化学试剂厂生产。

1.2 试验设计

1.2.1 活性炭吸附预处理试验

分别于 500.0 g 糖蜜酒精废水中依次加入 4.0、8.0、12.0、16.0 g 活性炭, 静置 30 min, 待达到吸附平衡后, 取出处理过的糖蜜酒精废水, 稀释 50 倍, 检测对硫酸根的去除效果, 以及 COD 含量变化及其产气性能。

1.2.2 化学试剂预处理糖蜜酒精废水

根据糖蜜酒精废水 S 元素所含质量百分比 (全部以硫酸根计), 确定对应 BaCl₂·2H₂O 及 Ca(OH)₂ 的量。分别取 5 只烧杯, 放入 300.0 g 糖蜜酒精废水, 再按所需化学药品用量分别添加 0 (对照组)、30%、50%、70%、100% 的 BaCl₂·2H₂O 及 30%、50%、70%、100%、150% 的 Ca(OH)₂ 对糖蜜酒精废水进行预处理。充分混合 24 h 后, 检查硫酸根的去除情况。

1.2.3 铁碳微电池预处理糖蜜酒精废水

取 315.9 g 糖蜜酒精废水, 置于 1 000 mL 烧杯中, 并向其中投加 150.0 g 还原铁粉、38.6 g 活性炭颗粒, 置于 250 r/min 摇床之上常温震荡反应。反应时间取 90 min, 静置沉淀 1 h 后取上清液测定 BOD、COD 及铁离子含量。

1.2.4 厌氧反应试验装置与操作

以 2 500 mL 的抽滤瓶作为厌氧发酵反应器, 添加糖蜜酒精废水, 接种物与底物的 VS 之比取 1:1, 物料添加后, 吹入氮气 1 min, 排尽反应器顶部空间的空气, 保证反应的厌氧环境。用橡胶塞密封反应器, 置于已设定温度的水浴锅内进行中温(35±1)℃批式厌氧消化, 试验进行至产气结束为止。每天手动摇匀发酵液 2 次, 每天定时测量产气量。每 2~3 d 分析产气成分的变化。试验模型图 1 所示。

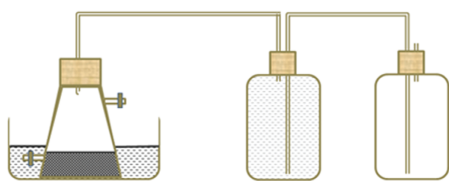


图 1 恒温厌氧发酵装置

Fig.1 Thermostat anaerobic fermentation equipment

1.3 分析方法与仪器

TS、VS 采用(105±1)℃烘干及(550±1)℃煅烧法测定; S 元素的含量采用 Vario EL cube 元素分析仪测定; 产气量采用排饱和食盐水法测定; 生物燃气的气体成分含量采用岛津 GC-2014 型高效气相色谱测定 (TCD 检测器, Porapak Q 色谱柱, 载气为 Ar, 柱箱和检测器温度分别为 50 和 120 ℃, 测样时间 5 min); pH 值采用上海雷磁 pHS-29A 型 pH 计测定; 氨氮及硫化物由哈希水质分析仪 HACH-DR 2700 测定; COD 由 DRB 200 消解法测定; 硫酸根由 883 型离子色谱仪测定。

1.4 数据分析和计算

1.4.1 曲线拟合

对于微电解过程中铁离子的浓度的变化符合零级动力学方程^[5]。

$$[Fe]=a+bt, \quad (1)$$

式中 a 为线性方程在 y 轴上的截距; b 为线性方程的斜率; t 为反应时间; a, b 可以通过微电解试验数据拟合得到。

1.4.2 数据处理

用 CurveExpert 1.4 软件对 Fe 离子浓度进行拟合; 采用 Origin 9.0 软件进行数据处理及绘图。

2 结果与讨论

2.1 物化法预处理效果分析

2.1.1 活性炭吸附预处理对硫酸根及 COD 的影响

通过用不同质量的活性炭对糖蜜酒精废水进行预处理, 硫酸根及 COD 的变化见表 2。硫酸根去除率随活性炭添加量从 4.0~8.0 g 迅速上升, 8.0~16.0 g 变化不显著, 但都达到 80% 以上。活性炭对 COD 有一定的影响, 为 6.9%~12.4%, 去除率随活性炭添加量的增加而增加, 投加 4.0 与 8.0 g 的减少量的变化分别为 6.9% 和 8.1%, 变化不显著, 而添加 8.0 与 12.0 g 相比增加了 3.1%, 影响显著增强。

表 2 活性炭对 COD 及硫酸根的处理效果

Table 2 COD and sulfate activated carbon treatment effect					
活性炭添加量 Active carbon/ g	硫酸根 剩余量 Sulfate maining amount/ (mg·L ⁻¹)	COD 保存量 COD maining amount/ (mg·L ⁻¹)	硫酸根去 除量 Sulfate removal/ (mg·L ⁻¹)	硫酸根去 除率 Sulfate removal efficiency/ %	COD 的损失 率 Reduce amount of COD/%
4	5120b	123000a	398b	7.2b	6.9b
8	1220a	121400a	4298a	77.9a	8.1b
12	843.9a	117200b	4663.6a	84.5a	11.3a
16	854.4a	115800b	4674.1a	84.7a	12.4a

注: 同列标注不同小写字母表示差异显著 (P<0.05), 标注相同字母表示差异不显著。下同。
Note: Different column labels lowercase letters indicates significant difference (P<0.05), same letter indicates no significant difference. The same as below.

2.1.2 化学试剂预处理对硫酸根的去除效果

化学试剂的详细处理参数见表 3, 由于所测硫元素全部以硫酸根计, BaCl₂·2H₂O 的添加量以此为基础, 因此其应为过量添加, 当添加量为 30% 时, 对硫酸根的去除率已经达到 82.1%, 添加量到达 70% 时, 硫酸根的去除率已经达到 100%。由于 Ca(OH)₂ 微溶于水, 30% 添加量时,

对硫酸根去除率为 71.3%低于同浓度 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的处理效果。70%添加量时对硫酸根的去除率同样可以达到 100%。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不仅可以起到去除部分硫酸根而且可以起到调节 pH 值的作用。有研究报道 Ca 在 120 mg/L 以下可以促进生物膜的形成，但是过量的钙导致碳酸盐和磷酸盐的沉淀，使反应器和管路结垢，使微生物被包裹，比产甲烷活性降低，同时会使厌氧降解的缓冲能力降低，基本营养成分损失，对厌氧发酵产生抑制作用^[6]。

表 3 化学试剂对硫酸根的处理效果

Table 3 Sulfate removal effects by chemical reagent treatment		
化学试剂添加百分比 Content/%	硫酸根去除率 Sulfate removal efficiency/%	
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
30	71.3a	82.1a
50	69.4a	89.9a
70	71.6a	100.0b
100	100.0b	100.0b

2.1.3 铁碳微电池预处理效果

对铁碳体积比为 1:1，铁废水体积比为 1:5，在未调节 pH 值的情况下零价铁在酸性环境中持续不断地释放电子，氧化降解有机物。COD、BOD₅及色度去除率分别在 30、60、90、120、150、180、210、240 min 处被表征^[7]，建立了处理时间—铁离子含量—处理效果之间的对应关系。因反应过程中 H^+ 的消耗，故 pH 值会相应发生变化^[8]，进而影响反应速率，但在短时间内（150 min）并不会有明显变化，pH 值随反应时间的变化见表 4，因此铁离子浓度随时间可视为线性变化的（见图 2a），即铁屑的溶解符合零级反应动力学，通过 Origin 9.0 进行拟合得铁离子浓度与时间的关系式，见图 2a。

$$[\text{Fe}]=5536.8+25\ t\quad R^2=0.978\quad (2)$$

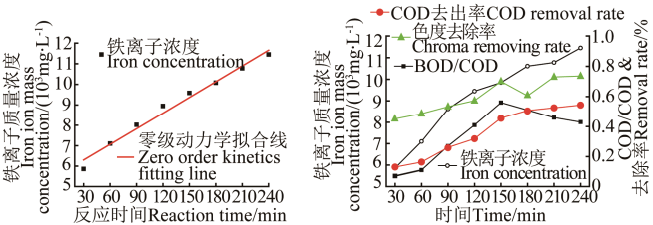
表 4 pH 值随反应时间的变化

Table 4 pH value change with reaction time								
时间 Time/min	30	60	90	120	150	180	210	240
pH 值	4.00	4.02	4.03	4.05	4.06	4.08	4.09	4.10

用 Origin 9.0 对铁离子浓度随时间的变化关系进行拟合（见图 2a）。铁离子释放及处理效果见图 2b，铁离子质量浓度从最初的 800 mg/L，到 30 min 时达到 5 862.4 mg/L，从 30 到 240 min 铁离子浓度随时间的增加而增加，到第 240 min 时，铁离子浓度达到 11 448 mg/L，相应的 BOD/COD 从最初的 0.27 到 150 min 逐渐增加达到 0.56，从 150~240 min，随时间逐渐降低，到 240 min 降为 0.43。对于色度的去除率从 30~240 min，随时间逐渐增加，在第 30 分钟时已经达到 45.2%，到 240 min 时达到 73.6%。

上述试验结果与相关文献比较，利用活性炭去除糖蜜酒精废水中硫酸根的效果与 Figaro 等的处理效果接近，根据物理吸附动力学模型^[9]可知，活性炭吸附的效果受废水中初始 COD、硫酸根值以及所用活性炭比表面积的限制，考虑到活性炭的经济成本和不可重复利用的特性，

在研究糖蜜酒精废水中硫酸根去除的基础理论上可以应用，但工程应用需要慎重考虑。对于化学处理硫酸钡沉淀与于文波等^[10]描述的基本一致，对于硫酸钙沉淀法将硫酸根的去除率达到 100%。铁碳微电池处理糖蜜酒精废水在铁离子浓度方面与 Zhang 等研究结果相近^[11]，但就废水可生化性 BOD/COD 而言最高可达 0.56 高于王喜全等的研究结果 0.45^[12]，这可能与本试验采用常温摇床震荡避免了分层现象，以及废水的特定性质不同造成的。



a. 铁离子浓度与时间关系的拟合
a. Fitting of iron ion concentration and time

b. 铁碳微电池预处理效果
b. Treatment effect of iron-carbon micro-battery biodegradability

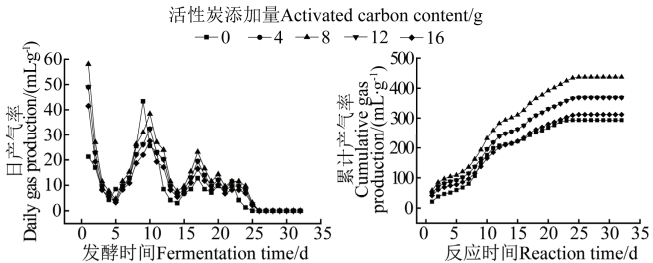
图 2 铁离子浓度及铁碳微电池预处理效果

Fig.2 Iron ion concentration and pre-treatment effect of iron-carbon micro-battery biodegradability

2.2 废水预处理后对产气效果的影响

2.2.1 活性炭吸附后与未吸附的产气效果对比

日产气率及累计产气率见图 3。分析不同的活性炭添加量的处理效果对产气性能的影响。分析发现：几种处理浓度对产气性能没有明显的影响，在第 1~5 天为水解阶段，6~10 d 为产酸阶段，到第 10 天左右出现第 1 个产气高峰，最大为 8.0 g 活性炭处理的糖蜜酒精废水所对应的产气量，日产气率达到 38.4 mL/g，这可能是活性炭吸附了大部分硫酸盐，降低了高浓度硫酸盐对厌氧发酵的抑制作用的结果^[13]，在第 15~20 天出现第 2 个产气小高峰，这可能是难降解的丙酸在这一时期开始被快速利用的结果^[14]。累计产气率到第 24 天基本保持不变，最大为 8.0 g 活性炭处理的糖蜜酒精废水所对应的累计产气率 437.3 mL/g，也证实了低浓度的硫酸盐对厌氧发酵有促进作用的结论^[15]，但活性炭也吸附 COD，故若活性炭量偏大的话，会降低发酵液 COD 的浓度，使累积产气量降低。同时活性炭对发酵液各微量元素的吸附影响以后会进一步的进行证实。



a. 日产气率
a. Daily gas production

b. 累积产气率
b. Cumulative gas production

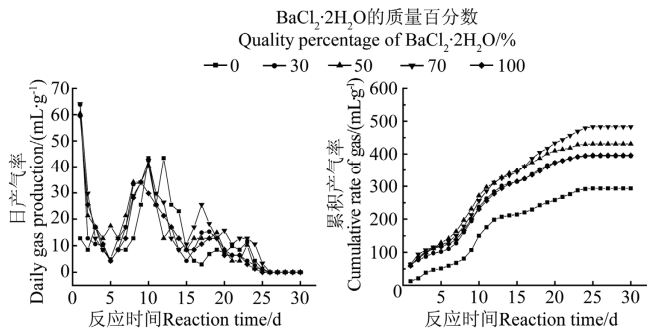
图 3 活性炭预处理糖蜜酒精废水的产气性能

Fig. 3 Gas properties of molasses alcohol wastewater with activated carbon pretreatment

2.2.2 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 预处理后与对照组产气效果分析

日产气率及累计产气率见图 4。 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 处理后的

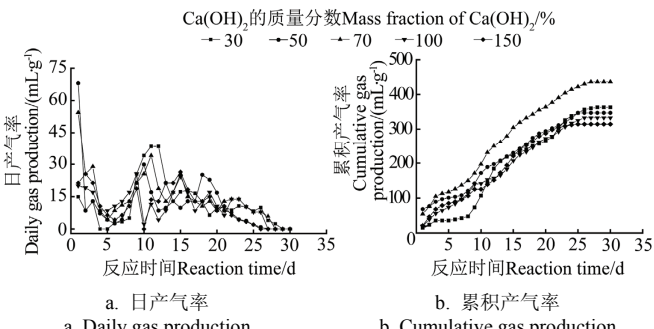
糖蜜酒精的废水厌氧发酵的产气性能（累计产气率，累计产甲烷率）得到不同程度的提升，添加量从 30%~70%，处理效果是逐渐增强的。发酵周期为 30 d 左右，1~5 d 为水解阶段，6~13 d 为产酸阶段，在第 12 天出现第 1 个产气高峰，日产气率最大为 42.5 mL/g，15~20 d 日产气率出现第 2 个小高峰，可能是难降解的丙酸在这一时期开始被快速利用的结果。累计产气量到 28 d 左右基本保持不变，最大为试剂投加量为 70% 时的 483.2 mL/g。当 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 添加到 100% 时产气性能略有下降，累计产气量仅比 30% 试剂投加量的时候略有增加，为 396.0 mL/g，这可能与低浓度硫酸盐的存在有利于厌氧发酵的进行有关。



a. 日产气率
a. Daily gas production
图 4 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 预处理糖蜜酒精废水的产气性能
Fig.4 Gas properties of molasses alcohol wastewater with $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pretreatment

2.2.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理糖蜜酒精废水的产气效果分析

日产气率及累计产气率见图 5。与 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 处理效果类似，在 1~5 d 为水解阶段，6~12 d 为产酸阶段，到第 11、12 天左右出现第 1 个产气高峰，添加 70% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的产气性能是最优的，日产气率最大为 34.0 mL/g。在第 15~20 天产气出现第 2 个小高峰，这可能是因为难降解的丙酸在这一时期被快速利用的结果。累计产气率到第 28 天基本保持不变，为 436.6 mL/g。可能是因为硫酸钙本身微溶于水的原因，对硫酸根的去除效果没有 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 好，再者虽然低浓度的 Ca^{2+} 可以加速生物膜的形成，这也是 30% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在处理硫酸根上虽然没有高浓度处理效果好，产气性能仍然很好的原因。但高浓度的 Ca^{2+} 对厌氧发酵产生抑制作用^[16]，故质量分数 150% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理的糖蜜酒精废水的产气性能略有下降。



a. 日产气率
a. Daily gas production
图 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理糖蜜酒精废水的产气性能
Fig.5 Gas properties of molasses alcohol wastewater with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreatment

2.2.4 铁碳微电池处理糖蜜酒精废水的产气效果分析

由菌种中 SO_4^{2-} 的质量浓度为 $436.0 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ ，废水中 SO_4^{2-} 质量浓度为 $6402.0 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ ，接种物与底物的 VS 之比取 1:1，由糖蜜酒精废水的 VS 为 3.47%，厌氧菌种的 VS 为 0.79%，则两者体积比为 4.39，则可以算出发酵液中的 SO_4^{2-} 为 1540.0×10^{-6} ，根据亚铁离子 Fe^{2+} 与 SO_4^{2-} 大致对应的原则，菌种中 Fe^{2+} 质量浓度为 $24 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ 及铁碳微电池处理废水铁离子的浓度随时间的对应关系知，取反应时间为 90 min 时，发酵液的 Fe^{2+} 含量与发酵液中 SO_4^{2-} 的含量大致相等。

与对照组进行对比，对产气性能的影响见图 6。从图中可以看出在日产气率方面，试验组的产气周期比对照组短 2~3 d，铁碳微电池处理的糖蜜酒精废水在第 12 天左右出现第 1 个小产气高峰，这可能与铁碳微电池提高废水的可生化性有关^[17-18]，在第 22 天左右试验组与对照组同时达到产气高峰，日产气率达到 65.0 mL/g 以上，这可能是难降解的丙酸在这一时期被快速利用的结果^[19-20]。在累计产气量方面，铁碳微电池处理过的糖蜜酒精废水的累计产气率为 451.0 mL/g 是对照组 293.1 mL/g 的 1.5 倍。

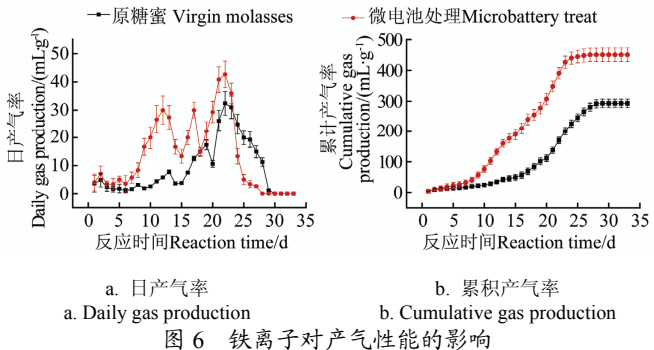


Fig.6 Influence of iron ion on gas performance

2.2.5 各处理效果之间综合比较分析

通过 2.2.1-2.2.4 可知，对于活性炭吸附处理糖蜜酒精废水，8.0 g 活性炭添加量所对应的废水产气性能最优；对于化学试剂处理糖蜜酒精废水，70% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 70% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理的糖蜜酒精废水的产气性能最优；铁碳微电池处理的糖蜜酒精废水产气效果明显优于对照组。各处理方式对产气性能的影响见表 5。70% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 处理的糖蜜酒精废水的累计产气量可达 483.2 mL/g，在各处理方法中所对应的产气性能最优。各处理效果的产气性能排序：70% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > 90 min 铁碳微电池 > 8.0 g 活性炭吸附 > 70% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ > 对照组。

表 5 各物化处理方式效果对比				
Table 5 Contrasting effects of physical and chemical treatment				
处理方式 Treatment	COD 去除率 COD removal rate/%	硫酸根去除率 Sulfate radical removal rate/%	日最大产气量 Daily maximum biogas produce/(mL·g ⁻¹)	累计产气量 Accumulative biogas production/(mL·g ⁻¹)
活性炭吸附 8 g	8.1a	77.9a	38.4a	437.3a
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 70%	0a	100a	42.5b	483.2b
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 70%	0a	100a	34.0a	436.6a
铁碳微电池 90 min	26.1b	0b	42.7b	451.0a

3 结 论

本文用对产气性能的影响对于处理效果进行评价, 对于活性炭吸附, 化学沉淀、铁碳微电池三者处理糖蜜酒精废水得到以下结论:

1) 活性炭对硫酸根的吸附可以达到 80% 以上, 但吸附少量 COD ($<12\%$)。化学试剂对硫酸根的去除可以达到 100%, 且对 COD 没有影响, 但引入新离子对厌氧发酵可能产生潜在的影响。铁碳微电池不直接去除硫酸根, 但产生的铁离子可以和硫酸盐还原产物硫化物形成 FeS 沉淀, 并且可以在一定程度上提高废水的可生化性以及降低废水的色度。

2) 8.0 g 活性炭处理的糖蜜酒精废水的产气性能最优; 70% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理的糖蜜酒精废水的产气性能最优; 铁离子的处理效果明显高于对照组的产气效果。通过对各处理方式对比可知: 70% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 处理的糖蜜酒精废水的累计产气量可达 483.2 mL/g 在各预处理方法当中所对应的产气性能最好。各处理效果的产气性能排序: 70% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > 铁碳微电池 > 8.0 g 活性炭吸附 > 70% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ > 对照组。

3) 虽然 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 处理糖蜜酒精废水的产气性能较优, 但其昂贵的价格限制了其在工程上的应用, 铁碳微电池在产气量上虽然略低于 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 但其成本低廉, 所产生的生物燃气中 H_2S 的含量低, 可望将其投入到实用化阶段。

在工程实际中, 各种处理方法均有其局限性, 建设投资费用及运行费用由工程使用要求决定。选用何种处理方法取决于工程实际情况、已有处理设施以及当地的环境排放标准等。在实际含硫废水处理中往往多种方法联合使用, 以达到所需要的处理效果。

参 考 文 献

- [1] 胡亚萍, 马晓力, 董贝贝. 制糖废水的主要处理工艺及发展方向刍议[J]. 环境科学导刊, 2012(6): 78—82, 133.
- [2] AustermannHaun U, Seyfried C F, Rosenwinkel K H. Full scale experiences with anaerobic pre-treatment of wastewater in the food and beverage industry in Germany[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(2/3): 321—328.
- [3] 徐文忻, 李蘅, 张生炎, 等. 糖蜜酒精废水生化法的研究进展[J]. 矿产与地质, 2002(6): 375—380.
Xu Wenxin, Li Heng Zhang Shengyan, et al. research development of biochemical method for sugar honey alcohol waste liquid[J]. Journal of Mining and Geology, 2002(6): 375—380. (in Chinese with English abstract)
- [4] 左剑恶, 胡纪萃. 含硫酸盐有机废水的厌氧生物处理[J]. 环境科学, 1991(3): 67—71, 49.
Zuo Jian'e, Hu Jicui. The anaerobic biological treatment of wastewater containing sulfate[J]. Journal of Environmental Science, 1991(3): 67—71, 49. (in Chinese with English abstract)
- [5] 王晓阳, 费学宁, 周立峰. 铁碳微电解降解高浓度制药废水[J]. 环境科学与管理, 2011(5): 100—105.
Wang Xiaoyang, Fei Xuening, Zhou Lifeng. High

- concentration of pharmaceutical wastewater treatment with Fe-C micro-electrolysis[J]. Journal of Environmental Science and Management, 2011(5): 100—105. (in Chinese with English abstract)
- [6] 高艳娇, 赵树立, 刘元. 金属离子对厌氧消化的影响[J]. 辽宁化工, 2010(3): 257—259.
Gao Yanjiao, Zhao Shuli, Liu Yuan. Effects of metal Ions on anaerobic digestion[J]. Journal of Liaoning Chemical Industry, 2010(3): 257—259. (in Chinese with English abstract)
- [7] Luo J H, Song G Y, Liu J Y, et al. Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 435: 21—25.
- [8] Coca M, Pena M, Gonzalez G. Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation[J]. Chemosphere, 2005, 60(10): 1408—1415.
- [9] Gunay A, Arslankaya E, Tosun I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/2): 362—371.
- [10] 于文波, 胡明成. 硫酸盐的环境危害及含硫酸盐废水处理方法[J]. 科技信息, 2011(11): 401—402.
Yu Wenbo, Hu Mingcheng. Sulfate environment harm and containing sulfate wastewater treatment[J]. Journal of Information Science and Technology, 2011(11): 401—402. (in Chinese with English abstract)
- [11] Zhang C, Zhou M H G, Ren B, et al. Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway[J]. Water Research, 2015, 70: 414—424.
- [12] 王喜全, 胡筱敏, 沈雪, 等. 铁炭微电解法处理染料废水[J]. 环保科技, 2008(4): 27—30.
Wang Xiquan, Hu Xiaomin, Shen Xue, et al. The iron carbon micro electrolysis treatment of dye wastewater[J]. Journal of Environmental Science and Technology, 2008(4): 27—30. (in Chinese with English abstract)
- [13] Jeong T Y, Cha G C, Seo Y C, et al. Effect of COD/sulfate ratios on batch anaerobic digestion using waste activated sludge[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(5): 693—697.
- [14] 李东, 叶景清, 甄峰, 等. 稻草与鸡粪配比对混合厌氧消化产气率的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(2): 232—238.
Li dong, Ye Jingqing, ZhenFeng, et al. The ratio of rice straw and chicken manure on the influence of mixed anaerobic digestion rate of producing gas[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2013, 29(2): 232—238. (in Chinese with English abstract)
- [15] 冀滨弘, 章非娟. 高硫酸盐有机废水厌氧处理技术的进展[J]. 中国沼气, 1999(3): 3—7.
Ji Binhong, Zhang Feijuan. Progress of Anaerobic Digestion Technology for The High-sulphate-concent Wastewater Treatment[J]. China biogas, 1999(3): 3—7. (in Chinese with English abstract)

- [16] 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.
Zhang Wanqin, Wu Shubiao, Lang Qianqian, et al. Trace elements on influence of anaerobic fermentation in biogas projects[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2013, 29(10): 1—11. (in Chinese with English abstract)
- [17] Jimenez A M, Borja R, Martin A. Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater[J]. Process Biochemistry, 2003, 38(9): 1275—1284.
- [18] Ofir E, Oren Y, Adin A. Comparing pretreatment by iron of electro-flocculation and chemical flocculation[J]. Desalination, 2007, 204(1/2/3): 87—93.
- [19] Marchaim U, Krause C. Propionic to acetic-acid ratios in overloaded anaerobic-digestion[J]. Bioresource Technology, 1993, 43(3): 195—203.
- [20] Wang K, Yin J, Shen D S, et al. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH[J]. Bioresource Technology, 2014, 161: 395—401.

Sulfate removal effect of molasses alcohol wastewater pretreated by physical and chemical methods and its biogas production performance

Ren Shoujun^{1,2}, Sun Yongming^{1*}, Kong Xiaoying¹, Wang Yao¹, Yuan Zhenhong¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Gansu Key Laboratory of Complementary Energy System of Biomass and Solar Energy, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Molasses alcohol wastewater normally contains high quantity of SO_4^{2-} which can restrain the production of the biogas. In this paper, we used the activated carbon, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and iron carbon micro cell to pretreat the molasses alcohol wastewater. Results showed that addition of 8.0 g activated carbon in 500.0 g molasses alcohol wastewater, the sulfate removal rate reached 80% and the gas production was the best which reached 437.3 mL/g. Activated carbon adsorption of sulfate can reach more than 80%, with a small amount of adsorption COD (<12%). Based on the content of S element and BaSO_4 molecules, in the 500 g molasses alcohol wastewater, addition of 70% of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ removed all sulfuric acid. The cumulative gas production rate reached 483.2 mL/g. In the same way, addition of 70% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ removed all the sulfuric acid, the cumulative gas production rate reached 436.6 mL/g, which is the relatively best. The removal rate of chemical reagents sulfate can reach 100%, and there was no effect on the COD. But the introduction of new ion could have a potential impact on the anaerobic fermentation. Calcium sulfate is slightly soluble in water, so the removal effects of sulfate is not better than that with $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pretreatment, though low Ca^{2+} concentrations can accelerate the formation of biofilm. Using the Iron carbon micro cell method to handle the molasses alcohol wastewater can effectively suppress the influence of sulfate and improve the wastewater treatment. For daily gas production rate, gas production cycle was shorter in the experimental group than the control group for 2 to 3 d. The first small peak gas production of molasses alcohol wastewater treated with iron-carbon micro-battery appeared in the first 12 d. The cumulative gas production rate with iron carbon micro cell addition can reach 451.0 mL/g which was 1.5 times of the control group. Iron-carbon micro-cell affected sulfate removal by producing iron sulfide and sulfate-reducing product FeS which precipitated in the wastewater. As such, the addition can improve the wastewater treatment. Although $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ could improve sulfur removal and increase gas production in treating molasses alcohol wastewater, its high cost limited its application. The iron-carbon micro battery in the gas production, although slightly lower than $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ had a low cost. The treatment effect of gas production performance was: 70% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > iron carbon micro cell > 8.0 g activated carbon adsorption > 70% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ > the control group.

Keywords: wastewater; fermentation; biogas; physic-chemical method; sulfate radical; gas production performance