

乙醇沼气耦联发酵工艺中 沼液脱氨的研究

贾宝莹¹, 杜风光¹, 孙沛勇¹, 周鹏¹, 张一飞¹, 张立明²

(1. 河南天冠企业集团有限公司车用生物燃料技术国家重点实验室, 河南 南阳 473000;

2. 天津创举科技有限公司, 天津 300019)

摘要:采用板式膜喷塔作脱氨塔脱除中温沼液中的氨氮, 给出了试验装置、流程及分析方法。探讨了气液比对脱氨效果的影响, 并对发酵结果进行了对比。结果表明, 气液比(1 900~2 100):1条件下可有效脱除中温沼液中的氨氮, 并达到后续工艺需求, 而且经脱氨处理的中温沼液可直接作资源水回用。

关键词:中温沼液; 氨氮; 脱除

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0124-02

Removal of ammonia in biogas slurry process with ethanol fermentation methane coupling

JIA Bao-ying¹, DU Feng-guang¹, SUN Pei-yong¹, ZHOU Peng¹, ZHANG Yi-fei¹, ZHANG Li-ming²

(1. State Key Laboratory of Motor Bio-fuel Technology, Henan Tianguan Group Co., Ltd., Nayang 473000, China;

2. Tianjin Chuangju Technology Co., Ltd., Tianjin 300019, China)

Abstract: The plate film spray tower is used to remove the ammonia nitrogen from biogas slurry. The test device, process and analysis methods are provided in this study. The effect of the gas-liquid ratio on ammonia removal effect is studied. The fermentation results are also compared. The results show that, the ammonia nitrogen can be effectively removed when the gas to liquid ratio is in the range of 1 900:1 - 2 100:1, which can reach the following process requirements. The biogas slurry after ammonia treatment can be directly reused as resource water.

Key words: biogas slurry; ammonia nitrogen; removal

乙醇是一种基本的化工原料, 在医药、食品等领域得到广泛的应用。近年来, 随着石油资源的日益短缺, 乙醇又被作为一种绿色、清洁能源快速推广^[1]。乙醇生产过程中会产生大量的废水, 废水处理是乙醇产业持续发展所必须解决的问题。目前, 几乎在整个乙醇行业内对废水的处理步骤都是: 乙醇废水→(高温+中温)二级厌氧处理→好氧处理→排放, 但这种处理工艺中的“好氧处理”阶段能耗巨大, 而且产生的好氧淤泥可能会对环境产生二次污染^[2-5]。为了解决乙醇废水的处理难题, 河南天冠企业集团有限公司和江南大学以“零能耗、零污染”为目标, 在乙醇沼气耦联发酵新工艺方面做了大量的中试研究。

乙醇废水直接回用拌料的话, 在生产乙醇的“液化段”废水中的氨基化合物会与还原糖发生“拉美德反应”, 大大降低还原糖利用率^[6-8]。本课题组在乙醇沼气耦联发酵中试过程中针对沼液脱氨进行了大量的研究, 提出了一种合适的氨氮脱除工艺, 可以将乙醇废水资源化。

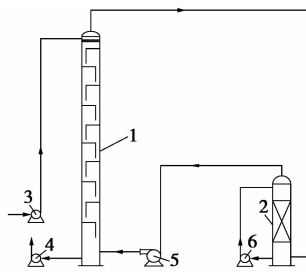
1 试验部分

1.1 试验装置

脱氨塔采用天津创举科技有限公司 $\phi 600$ mm \times 8 400 mm 板式膜喷塔; 硫酸吸收段为定制塑料塔 $\phi 600$ mm \times 3 000 mm, PP 材质, 散堆塑料填料段高 1 500 mm。

1.2 试验流程

试验流程如图 1 所示。



1—MP 板式塔; 2—硫酸吸收塔; 3—进料泵; 4—出料泵;
5—离心风机; 6—硫酸泵

图 1 试验流程示意图

1.3 分析方法与仪器

5B-6(D)型氨氮快速测定仪,连华科技有限公司。

分析方法^[9-11]:①取一定量样品放入容量瓶,稀释100倍待用;②取稀释过的样品10 mL,分别添加LH-N₂和LH-N₃试剂各1 mL,显色10 min;③取少量蒸馏水加入比色皿,用氨氮测定仪作空白;④将显色后的样品加入比色皿,用氨氮测定仪检测。

2 试验结果与讨论

理论上讲,温度越高越有利于氨氮脱除,废水中氨氮质量分数低于 300×10^{-6} 即可满足后续工艺需求。乙醇废水经二级厌氧处理后温度33~35℃,不需补充热量即可达到脱氨效果。

2.1 气液比对脱氨效果的影响

试验中采用气液比为(1 500~2 200):1,氨氮脱除效果见表1。

表1 氨氮脱除效果 10^{-6}

气液比	中温沼液氨氮质量分数	脱氨后沼液氨氮质量分数
1500:1	502.4	465.1
1700:1	484.5	312.8
1900:1	476.8	268.3
2000:1	481.2	269.2
2100:1	478.6	271.6
2200:1	475.8	267.7

从表1可以看出,气液比高于1 900:1脱氨后沼液中的氨氮质量分数均可满足既定指标,但是当气液比 $\geq 2 200:1$ 时,雾沫夹带现象比较严重。因此,气液比在(1 900~2 100):1较为合理。

2.2 重复试验结果

固定气液比为2 000:1进行重复试验,结果见表2。

表2 重复试验结果 10^{-6}

序号	沼液中氨氮质量分数	脱氨后沼液中氨氮质量分数
1	414.9	239.4
2	475.9	270.2
3	484.5	286.7
4	479.4	282.7
5	421.2	248.6

从表2可以看出,二级厌氧后的沼液经脱氨处理,完全可以达到后续工艺需求。

2.3 发酵结果对比

用自来水、未脱氨的沼液、脱氨后的沼液进行发酵实验,结果见表3(脱氨后沼液和表1序号对照,

分别为样1、样2、样3、样4、样5)。

表3 发酵结果

	自来水	中温沼液	样1	样2	样3	样4	样5
酒度/%	14.52	14.31	14.58	14.53	14.51	14.51	14.56
粮耗/t	2.928	2.934	2.923	2.929	2.928	2.929	2.925
淀粉利用率/%	80.8	80.5	80.8	81.0	80.2	80.5	80.6

从表3可以看出,沼液经脱氨处理后作资源水拌料发酵,各项指标基本和自来水拌料发酵结果持平。

3 结论

以MP板式塔为依托,采用空气密闭循环工艺能有效脱除中温沼液中的氨氮,且在工艺链中添加硫酸吸收塔可有效除去空气中的氨。气液比为(1 900~2 100):1,氨氮脱除效果最佳,而且经脱氨处理的中温沼液可直接作资源水回用,不影响乙醇发酵各项指标,因此该工艺可以使乙醇生产过程达到“零污染、零排放”。

参考文献

- [1] 浦跃武,赵晓生,刘族安.木薯酒精废水厌氧处理研究[J].现代食品科技,2009,25(1):50-54.
- [2] 毛忠贵,张建华.燃料乙醇制造的“零能耗零污染”趋势[J].生物工程学报,2008,24(6):946-949.
- [3] 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): 263-267.
- [4] 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.
- [5] Thomas K C, Hynes S H, Ingledew W M. Effect of Lactobacilli on yeast growth, viability and batch and semi-continuous alcoholic fermentation of corD. mash [J]. Journal of Applied Microbiology, 2001, 90(5): 819-828.
- [6] 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):7417-7420.
- [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(9): 285-288.
- [8] 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(3): 177-184.
- [9] 张龙翔,张庭芳,李玲媛.生物化学实验指导[M].北京:人民教育出版社,1983.
- [10] 王福荣.酿酒分析与检测[M].北京:化学工业出版社,2005:267.
- [11] 《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:210-284. ■