



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106830308 B

(45)授权公告日 2020.02.18

(21)申请号 201710026321.2

C02F 101/34(2006.01)

(22)申请日 2017.01.13

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106830308 A

US 2006131231 A1, 2006.06.22, 说明书摘要.

US 2012138527 A1, 2012.06.07, 说明书摘要.

(43)申请公布日 2017.06.13

(73)专利权人 大连理工大学

审查员 刘悦

地址 116024 辽宁省大连市高新园区凌工路2号

(72)发明人 张耀斌 赵智强 全燮 李杨

(74)专利代理机构 大连格智知识产权代理有限公司 21238

代理人 刘晓琴 张亚男

(51)Int.Cl.

C02F 3/28(2006.01)

C02F 3/34(2006.01)

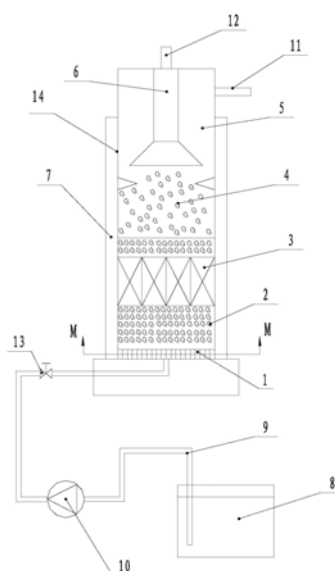
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种利用乙醇和生物炭加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法

(57)摘要

一种利用乙醇和生物炭加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法包括以下步骤:采用乙醇按照化学需氧量的比例为4:1-1:1添加进含丙酸或丁酸的废水,运行厌氧消化装置。控制该装置的水力停留时间,该装置内的pH值和温度。将生物炭投加到该装置内生物炭填充层,密封该装置。运行该装置后逐步减少乙醇的添加量,直到废水中不含乙醇,同时监测该装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量。本发明的技术方案,可达到如下技术效果:加快厌氧丙酸或丁酸的分解速率,维持产甲烷酸性平衡,提高甲烷产量。该技术的投资成本少,操作简单,提高效果明显。可用于恢复处于酸化或甲烷化受到抑制的厌氧消化装置,也可用于厌氧消化装置为抵抗高进水负荷冲击的升级改造。



1. 一种利用乙醇和生物炭加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法,该方法使用上流式厌氧消化装置,该装置设有外保温层(7)的筒体(14)内自下向上依次设有布水器(1)、污泥层(2)、生物炭填充层(3)与悬浮污泥层(4),筒体(14)内上方为三相分离区(5),三相分离器(6)固定于所述筒体(14)的上盖;进水阀门(13)一端连接所述布水器(1)而另一端连接进水管(9)经进水泵(10)插入进水池(8);所述三相分离器(6)的上端设有排气管道(12)而所述筒体(14)的上方侧面设有出水管(11),其特征在于:使用所述上流式厌氧消化装置加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法包括下述工序:

1) 采用浓度 $\geq 99.7\%$ 的分析纯乙醇,按照乙醇与COD比例为4:1-1:1将乙醇添加到含丙酸或丁酸的废水中;

2) 选用生物炭通过作物秸秆或树枝落叶在450-550℃的厌氧条件下烧制6-8个小时,选用的生物炭为片状或颗粒状,粒径控制在10-30mm;

3) 采用工序1)所述废水,运行上流式厌氧消化装置10-20天,同时监测该装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量;

4) 厌氧消化装置的水力停留时间控制在6-12小时,厌氧消化装置内pH控制在6.5-7.5之间,厌氧消化装置内温度控制在30-37℃;

5) 采用工序3)中所述条件,运行厌氧消化装置10-20天之后,称取工序中2)所述生物炭中5-20g投加到厌氧消化装置内生物炭填充层(3);

6) 密封厌氧消化装置,并运行该装置10-20天,同时监测该装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量;

7) 逐步减少废水中乙醇的添加量,按照乙醇与废水的COD比例从4:1-1:1逐步减少至废水中不含乙醇;

8) 在每个乙醇添加比例下,依次运行厌氧消化装置10-20天,同时监测该装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量。

一种利用乙醇和生物炭加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环境保护领域。

背景技术

[0002] 厌氧甲烷化技术是目前实现污染物资源化最现实、最有效的方法之一。厌氧的产酸与产甲烷在微生物的生态、代谢速度等方面的差异较大,容易导致甲烷化失衡而停顿。在厌氧甲烷化故障时,经常表现为厌氧消化装置内丙酸和丁酸浓度的升高,破坏厌氧甲烷化的酸性平衡,进而抑制产甲烷。

[0003] 半个世纪以来,厌氧丙酸和丁酸的代谢一直被认为是酸化菌与产甲烷菌交换氢电子的过程,即种间氢气传递——酸化菌分解丙酸或丁酸为乙酸并释放 H_2 ,耗氢产甲烷菌利用 H_2 还原 CO_2 为 CH_4 。然而,酸化菌和产甲烷菌之间的这种电子链接受到产氢底物、氢扩散速度、耗氢甲烷菌活性等影响,一些微小的波动可能使种间氢气传递受阻, H_2 分压升高,使丙酸和丁酸积累,产甲烷停顿。

[0004] 最近的研究表明,厌氧丙酸和丁酸的分解能够在纯菌共培养体系中通过某些酸化菌,比如地杆菌等与耗乙酸产甲烷菌直接交换电子来实现,即直接种间电子传递——酸化菌分解丙酸或丁酸并释放电子和 H^+ ,耗乙酸产甲烷菌直接接受电子和 H^+ 还原 CO_2 为 CH_4 。由于耗乙酸产甲烷菌在常规厌氧消化装置内占优势地位,这种直接种间电子传递机制也被寄予厚望来缓解厌氧消化装置内丙酸或丁酸的积累。然而,受电子传递速率的影响,这种通过直接种间电子传递来分解丙酸和丁酸的机制在常规的厌氧消化装置内并不普遍。一些研究尝试将导体碳材料,比如颗粒活性炭,石墨棒和碳布等投加到厌氧消化装置,提高直接种间电子传递速率,以达到加快丙酸和丁酸分解的目的。但是,收到的效果却不明显。原因被归结为能够分解丙酸和丁酸,并将产生的电子直接传递给耗乙酸产甲烷菌的酸化菌,比如地杆菌,在常规厌氧消化装置内的丰度较低。因此,在常规厌氧消化装置内富集具备直接种间电子传递能力的酸化菌,同时提高直接种间电子传递速率,是加快厌氧丙酸和丁酸分解的关键。

发明内容

[0005] 为解决厌氧消化装置内丙酸和丁酸的积累,导致酸性失衡,进而抑制甲烷化的问题,本发明提出以下技术方案:设有外保温层的筒体内自下向上依次设有布水器、污泥层、生物炭填充层与悬浮污泥层,筒体内上方为三相分离区,三相分离器固定于所述筒体的上盖。进水阀门一端连接布水器而另一端连接进水管经进水泵插入进水池。三相分离器的上端设有排气管道而筒体的上方侧面设有出水管。

[0006] 一种使用上述的上流式厌氧消化装置利用乙醇和生物炭加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法,其特征在于包括下述工序:

[0007] 采用浓度 $\geq 99.7\%$ 的分析纯乙醇,按照化学需氧量(COD)的比例为4:1-1:1添加到含丙酸或丁酸的废水。

[0008] 选用生物炭通过作物秸秆或树枝落叶在450-550℃的厌氧条件下烧制6-8个小时。选用的生物炭为片状或颗粒状,粒径控制在10-30mm。

[0009] 采用工序1)所述废水,运行上流式厌氧消化装置10-20天,同时监测该装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量。

[0010] 厌氧消化装置的水力停留时间控制在6-12小时。厌氧消化装置内pH控制在6.5-7.5之间。厌氧消化装置内温度控制在30-37℃。

[0011] 采用工序3)中所述条件,运行厌氧消化装置10-20天之后,称取工序中2)生物炭中5-20g投加到厌氧消化装置内生物炭填充层(3)。

[0012] 密封厌氧消化装置,并运行该装置10-20天,同时监测该装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量。

[0013] 逐步减少废水中乙醇的添加量,按照乙醇与废水的COD比例从4:1-1:1逐步减少至废水中不含乙醇。

[0014] 在每个乙醇添加比例下,依次运行厌氧消化装置10-20天,同时监测该装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量。

[0015] 这种利用乙醇和生物炭加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法,其特点是:采用乙醇按照化学需氧量(COD)的比例为4:1-1:1添加进含丙酸或丁酸废水。厌氧消化装置内可以逐步地富集出能够分解丙酸或丁酸,并将产生的电子直接传递给耗乙酸产甲烷菌的酸化菌,比如地杆菌。该酸化菌,比如地杆菌的丰度在厌氧消化装置内明显提高。投加生物炭至厌氧消化装置内生物炭填充层,加快直接种间电子传递速率。生物炭表面的多孔结构有效地截留微生物,降低其受外界环境扰动的影响。将这两种技术方案同时应用到厌氧消化装置内,所富集的酸化菌,比如地杆菌,和耗乙酸产甲烷菌有效地截留在生物炭的表面或孔隙内,通过直接种间电子传递途径而不是传统的种间氢气传递途径来分解丙酸和丁酸。因此,丙酸和丁酸的分解速率得以加快,甲烷产量得到提高。

[0016] 采用上述这种利用乙醇和生物炭加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法的技术方案,达到如下技术效果:加快厌氧丙酸和丁酸的分解速率,缓解由于丙酸和丁酸的积累导致的厌氧甲烷化停滞或抑制,维持厌氧消化装置内酸性平衡,提高厌氧消化装置的甲烷产量。该技术的投资成本少,操作简单,提高效果明显。乙醇只需初次投加,无需反复。该技术方案可以应用于恢复正处于酸化或甲烷化受到抑制的厌氧消化装置,以及用于厌氧消化装置为抵抗高进水负荷冲击的升级改造。

附图说明:

[0017] 图1是上流式厌氧消化装置工作原理图

[0018] 图2为图1的M-M剖面放大图

[0019] 图中:1、布水器,2、污泥层,3、生物炭填充层,4、悬浮污泥层,5、三相分离区,6、三相分离器,7、保温层,8、进水池,9、进水管,10、进水泵,11、出水管,12、排气管,13、进水阀门14、筒体。

具体实施方式

[0020] 本发明的应用机理是:

[0021] 1、乙醇是具备直接种间电子传递能力的酸化菌,比如地杆菌,比较喜欢利用的底物之一。采用乙醇按照COD比例为4:1-1:1添加进含丙酸或丁酸的废水,可以在厌氧消化装置内逐渐地富集这种不仅能够分解丙酸或丁酸,并将产生的电子直接传递给耗乙酸产甲烷菌的酸化菌。提高该酸化菌在厌氧消化装置内的丰度。

[0022] 2、投加生物碳至厌氧消化装置内生物碳填充层,加快直接种间电子传递速率。所富集的酸化菌,比如地杆菌,和耗乙酸产甲烷菌附着在生物炭的表面,依靠生物炭高电导性,进行直接种间电子交换。所富集的酸化菌,比如地杆菌,和耗乙酸产甲烷菌依托生物碳进行电子传递,无需生长导电的细胞菌丝和色素进行直接种间电子传递,降低所富集的酸化菌和耗乙酸产甲烷菌细胞的能量消耗。此外,生物碳的多孔结构可以有效地截留微生物,降低其受外界环境扰动的影响。

[0023] 3、将上述两种技术方案同时应用到厌氧消化装置内,所富集的酸化菌,比如地杆菌,和耗乙酸产甲烷菌可以有效地截留在生物炭的表面和孔隙内,通过直接种间电子传递途径分解丙酸和丁酸。生物碳提高直接种间电子传递效率。生物碳表面和孔隙内进行的丙酸或丁酸分解是不受生物碳表面和孔隙内以外的微生物种间氢气传递受阻而影响。因此,乙醇只需初次投加,无需反复。

[0024] 这种利用乙醇和生物碳加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法使用上流式厌氧消化装置,设有外保温层7的筒体14内自下向上依次设有布水器1、污泥层2、生物炭填充层3与悬浮污泥层4。筒体14内上方为三相分离区5。三相分离器6固定于筒体14的上盖。进水阀门13一端连接布水器1而另一端连接进水管9经进水泵10插入进水池8。三相分离器6的上端设有排气管道12而筒体14的上方侧面设有出水管11。采用取自污泥处理厂的厌氧消化污泥回流来驯化厌氧消化装置,使该装置内的悬浮固体浓度(MLSS)达到10-20g/L。

[0025] 使用上述装置利用乙醇和生物炭加快厌氧丙酸和丁酸分解的方法,其特点在于包括下述具体操作工序:

[0026] 采用浓度 $\geq 99.7\%$ 的分析纯乙醇,按照化学需氧量(COD)比例为4:1-1:1添加到含丙酸或丁酸的废水。作为优选,添加的乙醇与废水COD的最佳比例为4:1。进水中应包含微生物所必需的微量元素和矿物质。

[0027] 选用生物炭通过农林废弃物在450-550℃的厌氧条件下烧制6-8个小时。作为优选,农林废弃物应选用作物秸秆或树枝落叶。选用的生物炭为片状或颗粒状,粒径应该控制在10-30mm。为了增加处理效果,选用的生物炭需在5mol/L的盐酸溶液中浸泡3-5小时,在用清水淋洗0.5-1小时,以达到去除表面灰分和杂质的目的。

[0028] 采用上述添加乙醇的废水,运行厌氧消化装置10-20天。最佳时间为15天。同时监测厌氧消化装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量。

[0029] 厌氧消化装置的水力停留时间控制在6-12小时,最佳水力停留时间为10小时。

[0030] 厌氧消化装置内pH控制在6.5-7.5之间,最佳pH为7.2。

[0031] 厌氧消化装置内温度控制在30-37℃,最佳温度为37℃。

[0032] 称取上述生物炭5-20g投加到厌氧消化装置内生物碳填充层。作为优选,选用生物炭为片状,粒径为20mm。生物炭的最佳投加量为20g。

[0033] 密封厌氧消化装置,运行该装置10-20天,最佳时间为15天,同时监测厌氧消化装置出水丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量。

[0034] 逐步减少废水中乙醇的添加量,按照乙醇与废水的COD比例从4:1-1:1减少至废水中不含乙醇。

[0035] 每个乙醇添加比例下,依次运行厌氧消化装置10-20天。最佳时间为15天。同时监测该装置出水中丙酸或丁酸的浓度和该装置的甲烷产量。

[0036] 下面通过实施例对本发明做进一步说明:

[0037] 实施例1:

[0038] 有效容积为1L的上流式厌氧消化装置,接种厌氧污泥400mL,污泥浓度 (MLSS) 为13g/L。废水中丙酸的浓度为5137.5mgCOD/L。采用浓度 $\geq 99.7\%$ 的分析纯乙醇,按照COD比例为4:1添加至该废水,运行厌氧消化装置15天。厌氧消化装置内pH控制为7.2,温度控制为37℃。厌氧消化装置的水力停留时间控制为12小时。称取5g生物碳(片状,粒径20-30mm)投加到厌氧消化装置内生物碳填充层,密封厌氧消化装置,并运行厌氧消化装置15天。逐步减少废水中乙醇的添加量,按照乙醇与废水的COD比例为4:1依次减少至3:2、2:3、1:4,直到废水中不含乙醇。每个乙醇添加比例条件下,依次运行厌氧消化装置15天。丙酸的去除率提高17%,产甲烷速率提高16%。

[0039] 实施例2:

[0040] 有效容积为1L的上流式厌氧消化装置,接种厌氧污泥400mL,污泥浓度为13g/L。废水中丁酸的浓度为5137.5mgCOD/L。采用浓度 $\geq 99.7\%$ 的分析纯乙醇,按照COD比例为4:1添加至该废水,运行厌氧消化装置15天。厌氧消化装置内pH控制为7.2,温度控制为37℃。厌氧消化装置的水力停留时间控制为12小时。取5g粒径为20-30mm的片状生物碳投加到厌氧消化装置内生物炭填充层,密封厌氧消化装置,并运行厌氧消化装置15天。逐步减少废水中乙醇的添加量,按照乙醇与废水的COD比例为4:1减少至3:2、2:3、1:4,直到废水中不含乙醇。每个乙醇添加比例条件下,依次运行厌氧消化装置15天。丁酸的去除率提高23%,甲烷产量提高25%。

[0041] 实施例3:

[0042] 有效容积为1L的上流式厌氧消化装置,接种厌氧污泥350mL,污泥浓度为17g/L。废水中丙酸浓度为5031mgCOD/L。采用浓度 $\geq 99.7\%$ 的分析纯乙醇,按照COD比例为4:1添加进该废水中,运行厌氧消化装置10天。厌氧消化装置内pH控制为7.2,温度控制为37℃。厌氧消化装置水力停留时间控制为6.7小时。取10g生物碳(片状,粒径20-25mm)投加到该厌氧消化装置内生物碳填充层,密封厌氧消化装置,并运行厌氧消化装置10天。逐步减少废水中乙醇的添加量,按照乙醇与废水的COD比例为4:1至3:1、2:1,直到废水中不含乙醇。每个乙醇添加比例条件下,依次运行厌氧消化装置10天。厌氧丙酸去除率提高23%,甲烷产量提高40%。

[0043] 实施例4:

[0044] 有效容积为1L的上流式厌氧消化装置,接种厌氧污泥350mL,污泥浓度为17g/L。废水中丁酸浓度为5031mgCOD/L。采用浓度 $\geq 99.7\%$ 的分析纯乙醇,按照COD的比例为3:2添加至该废水,运行厌氧消化装置10天。厌氧消化装置内pH控制为7.2,温度控制为37℃。厌氧消化装置水力停留时间控制为6.7小时。取10g粒径为15-20mm的片状生物碳投加到厌氧消化装置内生物碳填充层,密封厌氧消化装置,并运行厌氧消化装置10天。逐步降低废水中乙醇的添加量,按照乙醇与废水的COD比例从3:2至2:3、1:4,直到废水中不含乙醇。每个乙醇添

加比例条件下,依次运行厌氧消化装置10天。厌氧丁酸去除率提高20%,甲烷产量提高1倍。

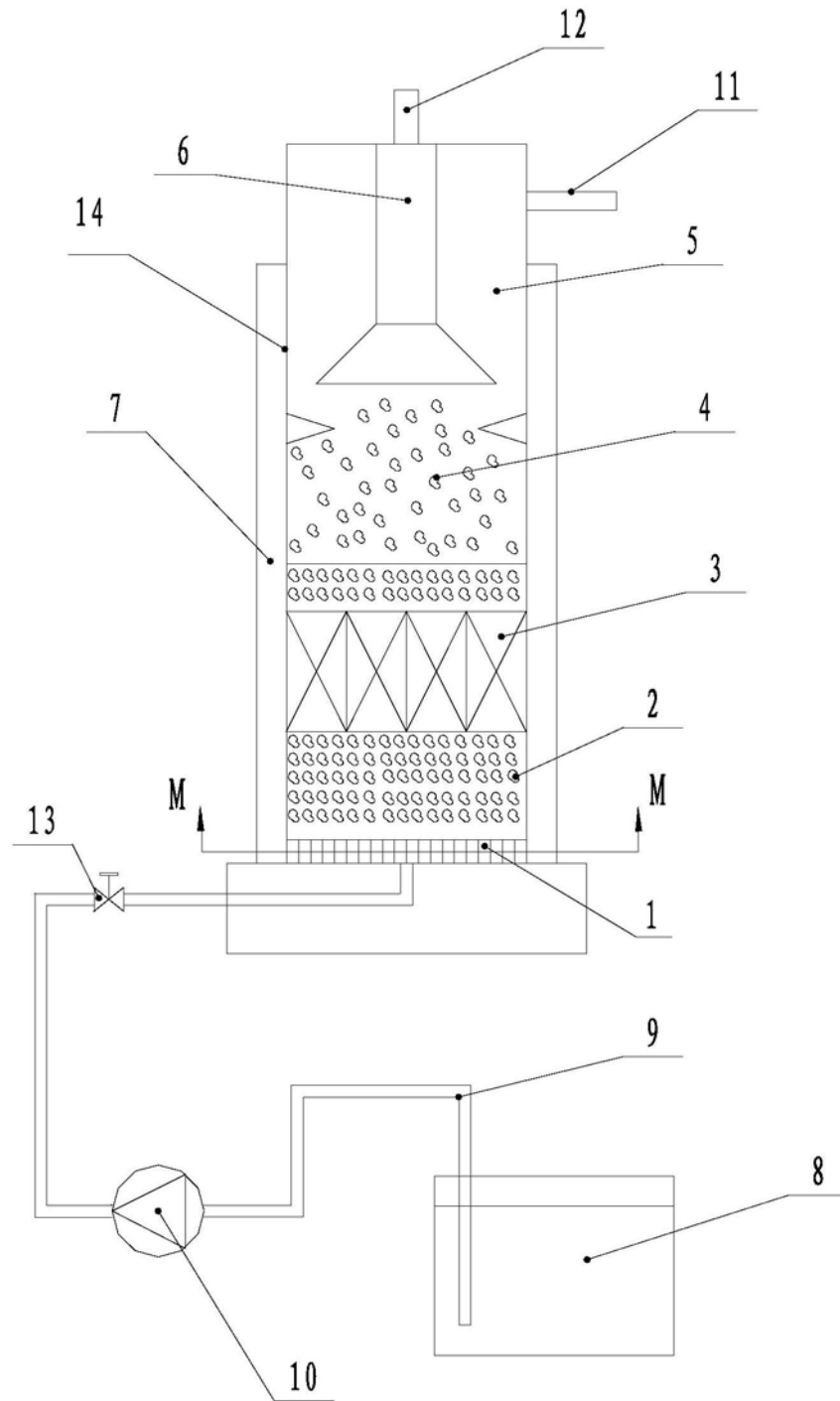


图1

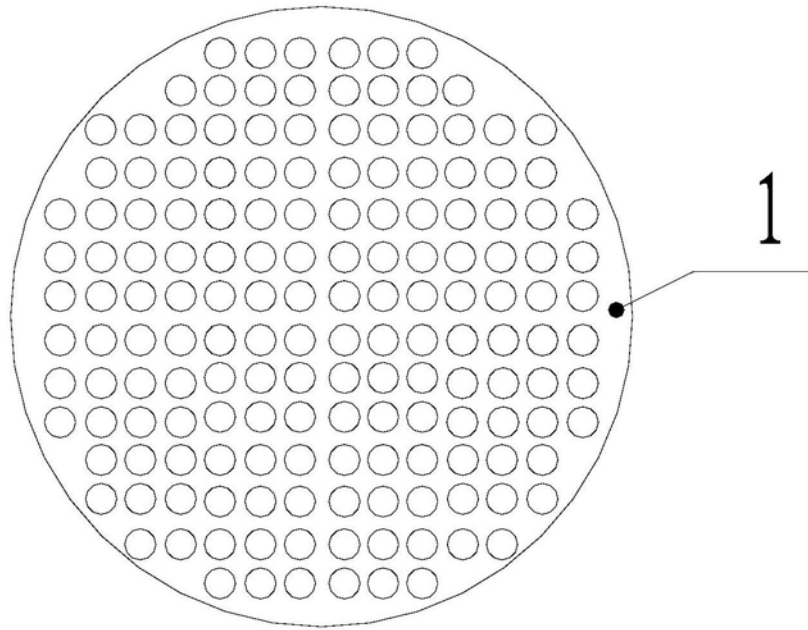


图2