酒精废水处理的研究进展

刘红兵[1],王学谦[2],宁 平[2],冯权莉[1*],孙 创[1]
(1. 昆明理工大学化学工程学院,云南 昆明 650500;
2. 昆明理工大学环境科学与工程学院,云南 昆明 650500)

摘要:从生物处理法、膜技术法、其他方法3个方面对酒精废水处理办法和研究进展进行了综述,并做了分析比较。
关键词:酒精废水;生物处理法;膜技术法;进展
中图分类号:X703.1 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2015)06-0026-03

Research progress of alcohol wastewater treatment

LIU Hong-bing[1], *WANG Xue-qian*[2], *NING Ping*[2], *FENG Quan-li*[1*], *SUN Chuang*[1]
(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;
2. Faculty of Environmental Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The methods of treating alcohol wastewater including biological treatment, membrane technology method and the other methods are introduced. Their recent progress is reviewed. Their advantages and disadvantages are also analyzed and compared.
Key words: alcohol wastewater; biological treatment; membrane technology method; progress

酒在中国有着悠久的历史,是中国文化的一种象征,也造就了酒行业的兴旺发达。随着社会的发展,酒精不再仅仅用于造酒,其用途越来越广,在食品、化工、能源、医疗等许多领域都得到了广泛的应用。然而随着酒精生产和应用的增多,酒精废水已经成为了继造纸废水之后的第二大有机污染源[1]。酒精废水成分复杂,在生产过程中原料中只有淀粉或糖分得到了利用,其他成分并没有被破坏,在发酵过程中还会产生氨基酸和蛋白质,是一种高浓度难降解的有机废水[2],特点如下:COD浓度高,达到了10 000~40 000 mg/L;含有大量的有机碳,高达10 000~14 000 mg/L;悬浮物含量高,平均含量达到了40 000 mg/L;SS为13 000~40 000 mg/L;溶液呈酸性,pH为3.5~4.5[3-5];还有着温度高等特点[6],处理难度较大。近年来,酒精废水的处理办法备受科研工作者的关注,各类处理办法层出不穷,但对于各类酒精废水处理办法的综述报道还很少。本文中针对一系列酒精废水处理办法做了分类,从生物处理法、膜技术法、其他方法3个方面进行了综述,为酒精废水处理的研究提供一定的参考和帮助。

1 生物处理法

1.1 好氧生物处理法

好氧生物处理法是在有氧情况下,利用好氧微生物对废水中的有机物进行分解,一般针对中、低浓度的有机废水有着较好的处理效果。目前,酒精废水的好氧处理方式主要是氧化塘法。国外有报道称利用氧化塘法处理酒精废水,其COD和BOD去除率分别可达到90%、97%[7-8]。在国内,广西也有50家糖厂利用氧化塘法处理酒精废水,该法简单、方便易行,处理成本较低。但随着废渣和废液的增加,氧化塘氧化能力会逐渐降低,处理后的废水COD、BOD达不到排放标准[5]。

1.2 厌氧生物处理法

厌氧生物处理法容积负荷高,处理效果稳定,投资和能耗较小,而且产生的能量能够回收,具有一定的经济效益,主要用于对高浓度有机废水的处理。酒精废水有机物含量高,适宜先用厌氧生物法进行处理。目前常用处理酒精废水的厌氧技术主要有上流式厌氧污泥床(UASB)、膨胀颗粒污泥床(EGSB)、厌氧滤池(AF)、厌氧升流式工艺(UFB)、内循环厌氧反应器(IC)和厌氧序批式反应器(ASBR)等。Jianguang等[9]利用升流式固体厌氧反应器(USR)对酒精废水进行处理,在温度为55℃,COD为4 kg/(m^3·d),流出液碱度为3 000 mg/L、VFA低于500 mg/L、pH为6.7~7.6条件下,沼气产量达到了1.8 m^3/m^3,COD去除率高达99%,既有较高的经济效益,出水水质又能够达到排放标准。

收稿日期:2014-12-30
基金项目:昆明理工大学人才科研启动项目(14118606);国家自然科学基金(51268021,U1137603);国家高技术研究发展计划"863"项目(2012AA062504);国家环境保护部(201422004)
作者简介:刘红兵(1989-),男,硕士生;冯权莉(1965-),女,博士,副教授,研究方向为环境化工同,通讯联系人,fengquanli0871@aliyun.com。

陈涛等[10]采用内循环 UASB 对酒精废水进行厌氧处理,对连续进水和脉冲进水 2 种进水方式处理效果进行了对比,结果表明,连续进水冬季处理效果较差,脉冲进水 COD、TP、SS 的平均去除率分别达到了 81.00%、24.02%、51.24%,但由于反应器内的氨化反应,导致 NH_3-N 增加,仍需进一步好氧处理。Intanoo 等[11]利用厌氧序批式反应器(ASBR)处理酒精废水来制得氢气,在温度为 55℃,pH 恒定在 5.5 时,氢气产量达到最高,既净化了废水,又产生了较大的经济效益。陈金荣等[12]利用高温 CSTR-中温 UASB 两级厌氧处理木薯酒精废水,控制高温 CSTR 进水 COD 负荷为 14 kg/(m^3·d),中温 UASB COD 负荷为 3 kg/(m^3·d)时,对 COD、SS 总去除效率分别达到了 94% 和 96%,而产生的沼气也带来了一定的经济效益,但出水中含有大量 N、P,仍需结合好氧工艺后续处理。

1.3　厌氧-好氧组合工艺

目前,厌氧-好氧组合工艺是我国处理酒精废水最为常用的方法[13]。一方面,厌氧处理过程运行成本较低,产泥量少,产生的沼气具有较好的经济效益;另一方面,高浓度酒精废水经厌氧处理达不到排放标准,需要好氧法进行后续处理。国内外许多科研工作者对好氧-厌氧法的优化进行了大量的研究。

在我国传统处理酒精废水的好氧-厌氧组合工艺中,厌氧阶段多采用上流式厌氧污泥床(UASB)工艺,好氧阶段多采用循环活性污泥系统(CASS)工艺。然而经厌氧处理后的酒精废水可生化性较差,进一步好氧处理难度较大,随着排放废水标准日益严格,传统 CASS 工艺很难达到标准。孙俊伟等[14]通过向 CASS 中加入聚丙烯多面空心球填料组成填料-CASS,探讨了玉米酒精废水中 COD 去除率主要影响因素顺序为,DO 的质量浓度 > 填料投加率 > MLSS 的质量浓度 > 曝气时间,在最优条件下,COD 去除率为 89.21%,总氮量去除率为 96.22%。李济源等[15]通过添加填料对传统的循环活性污泥系统(CASS)进行了改进,组建复合型 CASS 反应器,使反应器中的生态系统更加复杂、稳定和多样化,增强了对 COD、TP、TN 的去除效率。何争光等[16]也通过不同进水方式对填料-CASS 进行了研究。严凯等[17]利用 UASB-SBR 组合工艺处理小麦酒精废水,在中温(37±2)℃条件下,利用 3 L 的 UASB 反应器处理小麦酒精废水,容积负荷可达 13 kg/(m^3·d),COD 去除率达 85% 以上,厌氧出水 COD 保持在 1 650 mg/L 以下,好氧处理阶段,SBR 反应器最高负荷为 1.6 kg/(m^3·d),即最大进水 COD 为 1 600 mg/L,去除率可达 80% 以上,小麦酒精废水经 UASB-SBR 组合工艺处理后出水 COD 在 300 mg/L 以下,达到了接入市政污水管网的标准。蓝炳杰[18]利用厌氧(UASB)+好氧(接触氧化)工艺处理某酒厂高浓度的酒精废水,COD 去除率达到了 99% 以上,能耗低,运行稳定,处理效率高,废水中产生的沼气还能够回收,有着较好的经济效益。

2　膜技术法

随着低成本和绿色环保型循环经济的提倡,如何实现资源的循环利用,变废为宝,成为研究的热点。在这种大环境下,膜分离技术以其分离、浓缩、纯化等功能,高效、环保、节能、分子级过滤及过程简单、易于操作等特征应运而生,并在食品、水处理、化工等多行业得到了广泛的应用。在酒精废水处理方面也有着很多的应用和研究。于鲁冀等[19]利用超滤-反渗透集成膜技术深度处理酒精废水,产水浊度、硬度、总铁均小于 0.1 NTU、0.03 mmol/L、0.03 mg/L,电导率处于 60~120 μS/cm 之间,可回用作锅炉补充水。孟昭等[20]采用新型生物膜反应器处理糖蜜酒精废水,在 25℃温度下,4 d 内就能够培养出一定厚度的驯化微生物膜,开始稳定降解污水,5 d 后主要污染物的降解率都可达 99.6% 以上,该系统简单易行、运行成本低,是一种极具发展潜力的处理高浓度难降解有机物污水新工艺。唐敏等[21]对混凝过滤-超滤-膜系统深度处理酒精废水进行了研究,混凝过滤-超滤对废水进行预处理,COD、浊度去除率分别达到了 40% 和 99% 以上,膜系统处理后出水浊度、总铁质量浓度、硬度分别小于 0.1 NTU、0.3 mg/L、0.03 mmol/L,能够满足锅炉用水和冷却循环用水要求,且总成本仅为 2.94 元/m^3,具有较好的应用前景。

3　其他方法

除去传统的生物处理法和膜技术法外,还有很多新型的处理酒精废水方法也得到了研究和应用,张志柏等[22]利用蔗渣活性炭去除糖蜜酒精废水 COD 的方法也取得了较好的效果,在吸附时间 120 min、蔗渣活性炭投加质量 0.30 g、温度为 30℃(常温)、溶液 pH = 7.3(中性)工艺条件下,COD 去除率达到了 74.3%。游少鸿等[23]利用竹炭吸附-微波辐射法去除糖蜜酒精废水中的 COD,探究了竹炭类型、投加量、粒径、微波辐射时间和功率对 COD

去除率的影响,研究表明,利用小粒径高温竹炭在辐射时间为4 min、竹炭投加量0.5 g、微波功率600 W条件下处理效果最好,COD去除率可达84.98%。You等[24]还利用类Fenton试剂深度处理糖蜜酒精废水,也取得了较好的效果,在初始pH = 6.0,$FeCl_3 \cdot 6H_2O$投加量为1 000 g/m^3,体积分数为3%的H_2O_2投加量为6.7 L/m^3,慢速搅拌5 min条件下,COD和色度的去除率分别达到了75.53%和92.76%。石飞虹等[25]利用生物絮凝剂来处理酒精废水,探究了生物絮凝剂与聚合硫酸铁复配对酒精废水SS、COD的去除效果,研究表明,在pH = 9.0,Ca^{2+}添加量质量分数控制在15%,搅拌时间6 min,复合生物絮凝剂投加量为质量分数3×10^{-6}时,SS、COD去除率分别达到了92.6%和65.7%。宋宏杰等[26]也对混凝沉淀法处理酒精废水进行了研究,将聚合硫酸铝作为混凝剂,在投加量为60 mg/L,pH = 8.0,沉降时间为90 min条件下,废水COD、浊度、NH_3-N去除率分别达到了41.91%、46.15%、49.61%,可有效减轻后续处理的工艺负荷。Shen等[27]利用猪粪与糖蜜酒精废水进行混合来处理酒精废水并制得沼气,从沼气产量、COD去除率、微生物结构3个方面进行了检测,研究表明,在猪粪:糖蜜酒精废水 = 1.0:1.5时,沼气产量和COD去除率都达到了最高,随着猪粪与废水比率的改变,微生物成分不变,只是比率发生了变化。陈渊等[28]研究了$BiVO_4$晶体的可见光对糖蜜酒精废水的催化降解,在$BiVO_4$添加量为3.0 g/L,助氧化剂H_2O_2添加量为体积分数9%,通氧量120 L/h,400 W镝灯距液面11 cm照射180 min条件下,废水脱色率达到了88.60%,COD去除率为25.84%,在添加5 g/L的$FeSO_4 \cdot 47H_2O$后,脱色率和COD去除率分别提高到了90.90%和91.26%。Quan等[29]利用微生物燃料电池来处理木薯酒精废水,通过发酵进行预处理后,在输入最大功率密度为(437.13 ± 15.6) mW/m^{2}时,COD去除率为(62.5 ± 3.5)%,进行阳极曝气也能够进一步提高COD去除率。

4 结语

综上所述,目前,厌氧-好氧组合工艺仍是酒精废水处理的主流方法,在这方面的技术也相对成熟,但随着污水排放标准的提高,好氧-厌氧组合工艺也需要进一步改善,改变反应器类型、在反应器中加入不同填料、与其他工艺进行进一步组合或许会成为厌氧-好氧技术进一步发展的有效途径。为了实现绿色化工、资源循环利用等多种社会需求,各种其他的新型处理方法也逐渐在被研究和应用,但这些新型方法仍存在一些问题:出水COD偏高、造价高等,如何进一步解决这些问题是这些新型方法推广的关键。

参考文献

[1] 蒋柱武,谢丽.高温厌氧膨胀床反应器处理木薯酒精废水试验[J].同济大学学报:自然科学版,2014,42(6):918-923.

[2] 孟昭,周立辉,张景林,等.新型生物膜反应器处理糖蜜乙醇废水试验研究[J].湿法冶金,2012,31(1):61-64.

[3] Yu H Q, Zhao Q B, Tang Y. Anaerobic treatment of winery wastewater using laboratory-scale multi- and single-fed filters at ambient temperatures[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(12): 2477-2481.

[4] Potentini M F, Rodriguez-Malaver A J. Vinasse biodegradation by Phanerochaete chrysosporium[J]. Journal of Environmental Biology, 2006, 27(4): 661-665.

[5] 薛艳龙.UASB-生物接触氧化工艺处理酒精废水的研究[D].天津:河北科技大学,2012.

[6] 贾晓风.酒精废水综合处理技术及工程启动研究[D].郑州:郑州大学,2005.

[7] Rao T D, Viraraghavan T. Treatment of an Indian distillery wastewater[J]. Effluent and Water Treatment Journal, 1985, 25(11): 394-396.

[8] Nähle C. Purification of waste water in sugar factories-anaerobic and aerobic treatment, N-elimination[J]. Zuckerindustrie, 1990, 115(1): 27-32.

[9] Jianguang L, Chunyang Z, Guanglan Z, *et al*. Reclaiming bioenergy from alcohol wastewater by upflow anaerobic solid reactor process and high value use of biogas[C]//New Technology of Agricultural Engineering (ICAE), 2011 International Conference on. IEEE, 2011: 537-539.

[10] 陈涛,孔德芳,王惠英,等.内循环UASB两种进水方式处理酒精废水的试验研究[J].工业水处理,2013,32(12):30-33.

[11] Intanoo P, Suttikul T, Leethochawalit M, *et al*. Hydrogen production from alcohol wastewater with added fermentation residue by an anaerobic sequencing batch reactor(ASBR) under thermophilic operation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(18): 9611-9620.

[12] 陈金荣,谢丽,罗刚,等.高温CSTR—中温UASB两级厌氧处理木薯酒精废水[J].工业水处理,2011,31(2):33-36.

[13] Nie Ying-bin, Wang Nan, Can Jing. A project example on deep treatment and reuse of alcohol production wastewater[J]. China Brewing, 2008, 22: 68-72.

[14] 孙俊伟,何争光,吴连成,等.填料-循环活性污泥系统处理酒精废水试验研究[J].水处理技术,2012,38(9):47-49.

[15] 李济源,孙俊伟,曹文平,等.复合式CASS反应器处理酒精废水特性研究[J].水处理技术,2014,40(10):95-98.

[16] 何争光,闫晓乐,吴连成,等.进水方式对填料/CASS工艺处理酒精废水效果的影响[J].工业水处理,2013,33(1):28-30.

[17] 严凯,姜涛,宋雅建,等.UASB-SBR组合工艺处理小麦酒精废水[J].工业水处理,2014,34(9):57-60.

[18] 蓝炳杰.厌氧(UASB)+好氧(接触氧化)在高浓度酒精废水处理中的应用[J].北方环境,2013,25(8):102-103.

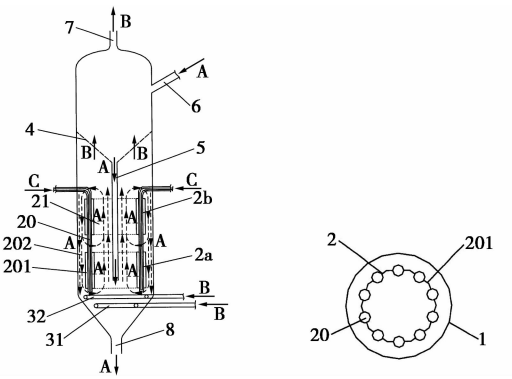
(下转第30页)

入外取热器内部,在流化介质的作用下保持流化状态的同时,与取热管束进行接触换热,温度降低的冷催化剂颗粒再返回再生器或者通过再生管线进入反应系统。利用外取热器干预、调节催化裂化装置的热平衡,通过降低参与反应的催化剂温度,能够有效地提高剂油比。较低的催化剂温度可以使原料油的预热温度提高,改善雾化效果,缩短气化时间,减小油-剂初始接触温度差,减少了热裂化反应的发生,提高了原料的转化率,改善了产品分布,从而实现高再生温度、高剂油比、高原料预热温度的“三高”操作状态[15]。

2　新型高效外取热器研究进展

2.1　环流结构外取热器

卢春喜等[16]开发了环流结构外取热器,将气-固环流原理应用到外取热器的传热强化上,充分利用环流器相间接触好、体积传质系数大等优点[17-19],通过颗粒的环流实现气固之间的高效接触,延长了气体与颗粒在其停留时间内所通过的路径,强化了颗粒的轴向内循环,提高了取热管束外的气固两相对流传热系数,显著提高了热量传递效果。该结构取热管束竖直布置,每根取热管焊接有轴向翅片,相邻取热管上的翅片互相搭接,围成一个闭合区域,从而构成导流筒,结构示意图如图 1 所示。取热管上焊接翅片在轴向位置上可设置多组,进而形成轴向位置上的多段导流筒。自再生器而来的热催化剂进入取热器中,通过调节较高的内环气速及较低的外环气速,形成了导流筒内外环的颗粒密度差,颗粒进而在密度差的驱动下围绕导流筒进行轴向运动,颗粒与取热管壁间进行多次换热,增加了取热表面的颗粒更新速率,减少了对流热阻,从而达到强化传热的目的。



1—外取热器壳体;2—导流筒;2a——段导流筒;2b—二段导流筒;4—多孔筛板;5—中心下料管;6—进料管;7—气体出口管;8—颗粒出口管;20—竖向取热管;21—导流筒区;22—环形区;31—导流筒区气体分布器;32—环形区气体分布器;201—轴向翅片;A—待取热固体颗粒;B—气体;C—冷却水

图 1　CN1627035A 外取热器示意图

环流结构外取热器利用取热管自身翅片形成导流筒架结构,减少了取热管束数量、节约了成本的同时,具有传热效果好、传热强度大、设备简单、调节灵活、节省成本等优点。

Liu 等[20]在一套 Φ600 mm×7 000 mm 半圆形的大型有机玻璃两段气升式气固环流取热器实验装置上,采用 FCC 催化剂,在导流筒区表观气速 0.101 ~ 0.670 m/s,环形区表观气速分别为 0.049 m/s 和 0.099 m/s 范围内,测定了导流筒壁与床层颗粒之间的传热系数、床层密度和颗粒环流速度的分布规律。实验结果表明,两段环流取热器比目前工业催化裂化装置使用的外取热器有较高的传热系数。两段环流装置的传热系数在 675.8 ~ 1 038.8 W/(m^2·k),而目前工业用传热效果较好的下流式催化裂化外取热器传热系数仅为 407 ~ 523 W/(m^2·k)。床层密度和颗粒环流速度是影响传热的主要因素,传热系数随导流筒区气速的增加而增加,适当增加环形区

(上接第 28 页)

[19] 于鲁冀,唐敏,刘培,等. 超滤-反渗透集成膜技术深度处理酒精废水[J]. 环境科学与技术,2012,35(7):82 - 85.
[20] 孟昭,周立辉,张景林,等. 新型生物膜反应器处理糖蜜乙醇废水试验研究[J]. 湿法冶金,2012,31(1):61 - 64.
[21] 唐敏,宋宏杰,孔德芳,等. 混凝过滤-超滤-膜系统深度处理酒精废水试验研究[J]. 水处理技术,2012,38(7):95 - 97.
[22] 张志柏,朱义年,刘辉利,等. 蔗渣活性炭去除糖蜜酒精废水 COD 的实验研究[J]. 工业水处理,2009,29(12):23 - 25.
[23] 游少鸿,覃鸿东,朱义年. 竹炭吸附-微波辐射法去除糖蜜酒精废水中的 COD[J]. 桂林工学院学报,2009,29(4):535 - 538.
[24] You S, Ma L, Xie Q. Advanced treatment of molasses alcohol wastewater using Fenton-like reagent[C]//2011 Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering,2011:1911 - 1913.
[25] 石飞虹,赵银荣,刘利. 生物絮凝剂用于处理酒精废水的实验研究[J]. 中国科技博览,2013,(1):295 - 296.
[26] 宋宏杰,刘培,唐敏,等. 混凝沉淀法深度处理酒精废水[J]. 环境工程学报,2012,6(12):4372 - 4376.
[27] Shen P, Han F, Su S, *et al*. Using pig manure to promote fermentation of sugarcane molasses alcohol wastewater and its effects on microbial community structure[J]. Bio-resource Technology, 2014, 155:323 - 329.
[28] 陈渊,杨家添,刘国聪,等. 水热法制备 $BiVO_4$ 及其可见光催化降解糖蜜酒精废水[J]. 环境科学学报,2011,31(5):971 - 978.
[29] Quan X, Tao K, Mei Y, *et al*. Power generation from cassava alcohol wastewater: Effects of pretreatment and anode aeration[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2014, 37(11):2325 - 2332. ■