酒精废水处理工艺

一．概述

酒精工业是国民经济重要的基础原料产业，酒精广泛应用于化工、食品工业、日化、医药卫生等领域，同时又是酒基、浸提剂、溶剂、洗涤剂和表面活性剂。

我国酒精生产的原料比例为：淀粉质原料（玉米、薯干、木薯）占75%，废糖蜜原料占20%，合成酒精占5%。由此，我国酒精生产的原料主要是玉米、薯干等淀粉质原料。

酒精企业酒精糟的污染是食品与发酵工业最严重的污染源之一，由于投资、生产规模、技术、管理等原因，大部分酒精企业的综合利用率较低。

二．酒精生产废水特点

随着人民生活水平的不断提高,我国的酿造工业迅猛发展。在我国几乎每个县、市都有酒厂,每年产发酵酒精(包括白酒厂自产自用酒精)达260万t以上[1]。酒精是以淀粉类谷物或植物根茎块如玉米、薯类和大米等为原料发酵酿制而成,在酿造过程中,仅是碳水化合物部分经微生物发酵转化为乙醇和少量乙醇的系列产物,而蛋白质、无机盐、粗脂肪等却被残留在母液中。因此酒精废水中有机物浓度极高,据统计,每生产1t粮食酒精要排放15～20tCOD浓度在55g/L左右的废水,若直接将这些废水排放将会对周围环境造成严重污染。

**酒精废水具体特点如下：

        1、悬浮物含量高，平均悬浮物含量高达40000mg/L；

        2、温度高，平均水温达70℃，蒸馏釜底排出的废水温度高达100℃；

        3、浓度高，废水的COD高达2-3万，包括悬浮固体、溶解性COD和胶体，有机物占93%-94%，无机物占6%-7%，有机物的成分是碳水化合物，其次是含氮化合物，生物菌和未分解出去的产品：如丁醇、乙醇等，此外还有500mg/L的有机酸；

        4、废水含有约500mg/L左右的有机酸，废水呈酸性，运行初期可考虑加碱或污泥的回流以平衡废水的酸碱度，运行稳定后系统具备足够的缓冲能力，则不需要加碱或回流；**

     **5、无机物主要是来自原料中的灰尘和杂质。**

河南某酒精年产酒精1.5万t其主要以玉米为原料,日排放废糟液750m3左右,pH值为4.0左右,COD达80g/L,BOD达45g/L以上,废水最后注入附近的河流，造成严重的污染。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 废水名称 | 进水 | 出水 |
| COD(mg/L) | 80000 | ≤300 |
| BOD(mg/L) |  45000 |  ≤150 |
| **SS**(mg/L) |  50000 |  ≤200 |
| **NH3-N**(mg/L) |  150 |  ≤10 |
| pH | 4 |  6.0-9.0 |

**酒精废水治理的常规流程**

糟液中含有大量的有机物，并具有良好的可生物降解性能。所以，糟液的常规综合治理流程是以生物处理中的厌氧反应器为核心，以回收糟液中的潜有能源和其他资源。为了保证糟液通过厌氧反应器回收沼气的效果，糟液在进入反应器前应进行预处理。

        通过厌氧反应器，将糟液中极大部分有机物转化为沼气，糟液的COD值也大幅度下降，但残存的有机物浓度仍不能满足国家规定的排放标准的要求。须接受进一步的处理，若先进行好氧生物处理，随后再进行以混凝过程和氧化吸附等技术后处理，满足排放标准的要 求。混凝、过滤、氧化和吸附等处理方法称为深度处理。

        糟液综合治理的常规流程可归纳为**预处理，厌氧生物处理、好氧生物**和**深度处理**等四部分组成。

**预处理**

厌氧反应器的糟液温度可分为三类，高温、中温和常温。高温，其适宜温度在50℃～56℃；中温，其适宜温度在35℃～40℃；常温，则随自然温度而变化。
 新鲜的糟液，其温度在80℃以上，应先通过热交换器回收热能，将糟液降到适宜的温度再进入厌氧反应器。
 糟液在接受厌氧反应器处理时，通常采用的操作温度是高温和中温。
 厌氧反应器内的pH值是影响处理效果的主要因素之一，一般控制在Ph7左右。
 进液的pH值不一定需要调整到反应器内控制的pH值范围，因为进入反应器后，经反应器内料液的稀释和生物化学反应可以改变进液的pH值。

糟液中的有机物主要是碳水化合物，在制取酒精过程中已被酸化，其中部分有机物是以挥发性有机酸的形式存在，使糟液的pH值偏酸性。但其进入厌氧反应器后，经稀释和生物化学反应等作用，糟液的pH值很快调整到反应器内控制的pH值范围。所以，糟液的pH值一般不需要进行预调整

**厌氧生物处理**

糟液的厌氧处理是糟液综合治理的核心工艺，常用的厌氧反应器有UASB、AF和厌氧接触工艺等。
 糖蜜糟液中硫酸盐含量较高，一般采用中温厌氧接触工艺。因为在中温状态下，与高温状态时相比，反应器中硫酸盐还原菌与产甲烷菌之间竞争利用乙酸的速度基本相同。因此，采用中温厌氧反应器处理含高浓度的糖蜜酒糟时对反应器的甲烷产率影响不明显。
 淀粉糟液的厌氧处理，有采用一段法的，有的采用二段法的。一段法的，一般使用高温UASB或高温厌氧接触工艺；采用二段法时，一般选用高温UASB串联中温AF工艺，或高温厌氧接触工艺串联中温厌氧接触工艺。
 厌氧处理可使糟液的COD值下降75%～90%，即由数万mg/L，下降到数千mg/L当环境允许时，可将厌氧反应器的出液灌溉农田，以增加土壤的肥力。但对排放标准比较严格的地区，厌氧反应器的出液需要好氧生物处理等工艺处置。

**好氧生物处理**

厌氧反应器的出液与厂内其他有机低温度的废水，如地面冲洗水、设备清洗水等合并，进行好氧生物处理。
 由于混合废水有机物浓度偏高，又属酿造废水，为防止好氧生物处理装置出现污泥膨胀现象而影响正常运转，好氧生物处理装置一般选用生物膜类型的，如生物接触氧化装置、生物转筒等。这些装置可单一选用，也可多级串联选用。

好氧生物处理工艺可降解混合废水中COD值的75%～90%。其出水COD值一般在400mg/L～800mg/L。出水带有较高的色度。在有城市下水道，其下游建设城市污水集中处理厂的地区，好氧生物处理的出水可直接排入城市下水道，如果该厂位于排放标准较为严格的地区，则好氧生物处理装置的出水还需要进行深度处理。

二 工艺流程说明

UASB+缺氧池+接触氧化

上流式厌氧污泥反应器（UASB）技术在国内外已经发展成为厌氧处理的主流技术之一，在UASB中没有载体，污水从底部均匀进入，向上流动，颗粒污泥（污泥絮体）在上升的水流和气泡作用下处于悬浮状态。反应器下部是浓度较高的污泥床，上部是浓度较低的悬浮污泥层，有机物在此转化为甲烷和二氧化碳气体。在反应器的上部有三相分离器，可以脱气和使污泥沉淀回到反应器中。UASB的COD负荷较高，反应器中污泥浓度高达100—150 g/L，因此COD去除效率比普通的厌氧反应器高三倍，可达80%～95%。

缺氧池具有双重作用，一是对废水进行生物预处理，改善其生化性，并吸附、降解一部分有机物；二是对系统的污泥进行消化处理。可以与后续的接触氧化形成A/O模式，具有同步脱氮除磷作用，其中厌氧段主要作用是去除有机污染物和释放磷，缺氧段的主要作用是反硝化脱氮，由于具有同步去除有机污染物、脱氮、除磷作用，因而目前该工艺广泛应用在需要脱氮除磷的污水处理方案中。

生物接触氧化法是生物膜法的一种，属于好氧生化处理工艺。整个系统由池体、填料、曝气设备等组成。好氧生化法是细菌及菌类的微生物、后生动物等一类的微型动物在填料载体上生长繁殖，微生物摄取污水中的有机物作为养份，吸附分解污水中的有机物，微生物不断新陈代谢，保持活性，从而使污水得以净化。在溶解氧和食物都充足的情况下，微生物繁殖十分迅速，生物膜逐渐增厚，溶解氧和污水中的有机物凭借扩散作用，被微生物利用。当生物膜达到一定厚度时，氧气无法向生物膜内部扩散，好氧菌死亡，而兼性细菌和厌氧菌开始大量繁殖，形成厌氧层，利用死亡的好氧菌为基质，并在此基础上不断繁殖厌氧菌，经过一段时间后在数量上开始下降，加上代谢气体的逸出，使生物膜大块脱落。在脱落的生物膜表面新的生物膜又重新发展起来，在接触氧化池内，由于填料表面积大，所以生物膜发展的每一个阶段都是存在的，使去除有机物的能力稳定在一个水平上。接触氧化工艺的主要优点如下：

① 体积负荷高，处理时间短，节约占地面积。生物接触氧化法的体积负荷最高可达3～6kgBOD（m3·d），污水在池内停留时间最短只需0.5～1.5h。同样体积的设备，生物接触氧化的处理能力高出几倍，处理效率高，所以节约占地面积。

② 生物活性高。由于曝气系统设置在填料之下，不仅供氧充分而且对生物膜起到扰动作用，加速生物膜的更新，大大提高生物膜的活性。曝气形成的紊流使得生物膜不断的连续的与污水中有机物接触，避免形成死角。经过我们在类似工程中的检测，同样湿重的丝状菌生物膜，其好氧速率比活性污泥法高1.8倍。

③ 微生物浓度高，一般的活性污泥法的污泥浓度为2～3g/L，微生物在池中处于悬浮状态；而接触氧化池中绝大多数微生物附着在填料上，单位体积内水中和填料上的微生物浓度可达到10～20g/L。由于生物接触氧化工艺的微生物浓度高，所以有利于提高容积负荷，从而降低占地面积。

④ 污泥产量低。

⑤ 出水水质好而且稳定。在进水短期发生变化时，出水水质受的影响很小，而且生物膜活性恢复快，适合短期间断运行的需要。

⑥ 运行管理方便

工艺流程如下所示

肥料

发电间

浓缩池

沼气

燃烧炉

烘干制饲料

UASB（图1）

配水井

降温+调节池

板框压滤

酒精废水

 

出水给

缺氧池

沉淀池

接触氧化池

沼气的综合利用: 沼气发酵不仅是一个生产沼气能源的过程，也是一个造肥的过程。在这个过程中，作物生长所需的氮、磷、钾等营养元素基本上都保持下来，因此沼液是很好的有机肥料。沼液及沼渣总称为沼肥，是生物质经过沼气池厌氧发酵的产物。据测定，沼液中含有丰富的氮、磷、钾、纳、钙等营养元素。沼液、沼渣中的大部分物质都是新生的，这就是沼液、沼渣与敞口池中粪水的根本区别。 　　沼气池发酵与敞口池区制氮素转化及保存效果对比见表３。 　　沼液中，已经测出各类氨基酸、维生素、蛋白质、赤霉素、生长素、糖类、核酸以及抗生素等，这些物质都是综全利用的物质基础。例如：赤霉素可使种子提早发芽，某些核酸、单糖能增强作物的抗旱能力，某些游离氨基酸能增强作物抗冻能力某些抗生素则能防治某些作物病虫害，多种氨基酸和微量元素添加到饮料中以弥补其不足，促进畜禽增产等。

以某木薯酒精厂废水处理工程为例说明。主要生产木薯淀粉，年产6万吨，淀粉废水水量为4800m3/d，CODcr 30000mg/L，BOD5 18000mg/L，SS 2000mg/L，pH 4-5。根据环保部门的有关规定，废水排放应达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的一级标准：CODcr ≤30mg/L，BOD5 ≤150 mg/L，SS ≤200 mg/L ，PH 6-9

行费用：人工费用0.05 元/吨水；吨水电耗0.65 元/吨水，药剂费0.25元/吨水，直接费用1.00元/吨水。

效益分析：厌氧段每天接纳COD总量约为129600公斤，每立方米沼气的发热量约为20800-23600焦耳，沼气发热量约为5500千卡/m3，相当于1kg燃煤的热值，回收用于厂内生产锅炉燃烧，每天节约标准煤51吨，吨煤按600元计，每天可收益30600元，全年按300天生产时间计算，可节约标准煤炭15300余吨，每年节约煤款918万元。除去年运行费用约144万元，吨水收益5.3元/吨水。