维普资讯 http://www.cqvip.com

第14卷 第3期 安全与环境工程 Vol.14 No.3
2007年 9月 Safety and Environmental Engineering Sep. 2007

酒精行业循环经济模式研究

周海峰，吕锡武，王新刚，戴世明

（东南大学环境工程系，南京 210096）

摘 要：分析了发酵类酒精行业各工段的特点，根据循环经济"3R"原则，提出了一种新型的循环经济模式，包括酒糟废液厌氧发酵产生的沼气的回收利用、利用发酵沼渣制取生态复合肥、收集利用酒精发酵产生的二氧化碳和杂醇油副产物、工艺产出热能的热泵回收利用等。该循环经济模式提高了酒精行业的资源和能源的利用率，降低了各种副产物的排放量，在一定范围内实现了资源的循环利用，为社会和企业带来了巨大的生态和经济效益。

关键词：循环经济；酒精行业；酒糟废液；厌氧发酵；CO_2回收；热泵技术

中图分类号：X24 **文献标识码**：A **文章编号**：1671-1556(2007)03-0001-05

Research on the Circular Economy Mode in Alcohol Producing Industry

ZHOU Hai-feng, LU Xi-wu, WANG Xin-gang, DAI Shi-ming

(*Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing* 210096, *China*)

Abstract: Based on the analysis of the workshop sections in alcohol production and the 3R principles of the circular economy, a new circular economy mode is researched. The mode includes 4 important sections: reclaiming and reusing CH_4 from the anaerobic ferment of production wastewater; making ecological compound fertilizer by ferment dregs; collecting and reusing the by-products like CO_2 and fusel oil; and reusing the castoff heat energy by heat pumping system and so on. This circular economy mode not only improves the utilization of resources and energy, but also reduces the effluents and makes some recycling of the resources, thus bringing about great ecological and economic benefit for the society and factories.

Key words: circular economy; alcohol producing industry; alcohol production wastewater; anaerobic ferment; reclaiming of CO_2; heat pumping system

0 引 言

酒精制造业是国民经济主要的基础原料产业之一。据统计，2004年我国酒精生产以发酵法为主，发酵酒精生产企业为457家，生产能力为517.74×10^7 L(418.06万t)。以各种原料生产的酒精的百分比[1]分别是：糖蜜酒精占11.35%，高粱酒精占13.35%，薯类酒精占22.89%，小麦酒精占2.11%，玉米酒精占50.30%。

循环经济的"3R"原则是指Reducing，Recycling and Reusing，即降低工艺生产过程中的资源消耗量，提高资源利用率，回收利用各种副产物。酒精制造业作为一个高污染、高能耗行业，必须切实解决好能耗与污染的问题，走循环经济之路，真正实现可持续发展。

1 酒精生产工艺及废弃物产生阶段分析

由上述的原料生产酒精百分比可以看出，我国目前的酒精生产仍以玉米和薯类为主，主要工艺原理是采用固定化酵母、连续发酵后的成熟醪进入粗塔用蒸汽直接加热升温生产，再进入精塔，进行去杂

收稿日期：2006-10-16 **修回日期**：2006-12-20

作者简介：周海峰(1983—)，男，硕士研究生，研究方向为水污染控制与治理。E-mail：zhhf-206@163.com

维普资讯 http://www.cqvip.com

后即生产出酒精。在转化过程中发生一系列极其复杂的生化反应，原料中的可溶性淀粉在糖化酶的作用下，首先被转化为可发酵的糖，再在酒化酶作用下，将糖水解成酒精并放出 CO_2，发酵工序产生的粗酒精经粗馏塔、精馏塔蒸馏后，冷凝形成相当浓度的成品酒精。整个生产工艺可归结为原料预处理、蒸煮液化糖化、发酵、粗馏、精馏等几道工序。

原料预处理即将原料粉碎成细小颗粒，原料颗粒越细小，越有利于薯干中淀粉的释出，有利于淀粉大面积地、均衡地与糖化水解酶作用，加速蒸煮、糖化、发酵的反应速度，缩短生产周期，同时还可大量节约蒸汽，提高原料的利用率，颗粒细粉再送到拌浆罐与热水混合；蒸煮液化糖化即将原料液在蒸煮柱中用蒸汽加热到 100～105℃，然后冷却，冷却后的蒸煮醪同糖化酶一起送入糖化罐内，保持糖化温度 58～60℃，再将糖化醪冷却到 30℃，送入发酵罐内发酵；浓醪法发酵是将糖化醪和干酵母均匀加入发酵罐内，控制温度在 35℃左右，发酵过程中有 CO_2 气体溢出，带有淡酒挥发；发酵成熟醪进入粗馏塔，再进入精馏塔，精馏塔直接用蒸汽加热，温度控制在 108～1 100℃，精馏塔除提取成品外，还可提取杂醇油。

整个生产工艺流程中产生的废弃物主要有：预处理过程中产生的残渣、发酵过程中溢出的 CO_2 气体、粗馏段产生的糟液和杂醇油、精馏底水以及整个工艺生产线的冷却水和冲洗水等，另外蒸馏过程中（尤其是精馏）的热能回收利用也是循环经济需要重点考虑的问题。

2 酒精行业循环经济模式

基于循环经济的“3R”原则，根据酒精行业自身的特点，其循环经济模式需从优化原料和工艺结构、减少工艺中不可再生资源的利用，废物产生最小化，废弃物的再利用这三个方面考虑。

2.1 酒精糟液的处理再利用技术

酒精工业根据原料的不同每生产吨酒精约排放 10～15 t 酒精糟液[2,3]。糟液是一种高浓度的酒精废水，含水 92%～95%，酸度高，粘度大，且还有大量的悬浮物和有机物[4]，如果直接排放，不仅会对环境造成严重的污染，而且也是一种极大的资源浪费。

不同原料发酵酒精产生的废糟液其组成性质有所差异（表 1），以糖蜜为原料进行酒精发酵，产生的废糟液 COD_{Cr} 可高达 130 000 mg/L，BOD_5 为 100 000 mg/L 左右，SS 达 6 000～8 000 mg/L[5,6]；而以淀粉质原料（薯类、玉米等）发酵产生的废糟液则相对较低，COD 为 30 000～50 000 mg/L，BOD_5 为20 000～30 000 mg/L，SS 相对较高，为20 000～50 000 mg/L[7,8]。酒精废糟液组成成分复杂，但大多是可供利用的营养物质，如蛋白质、脂肪、有机酸、发酵残余的碳水化合物等，且不含重金属和其他有毒有害物质。

表 1 不同原料的酒精生产中糟液组成（%）

Table 1 Compositions of lees from different materials of alcohol production （%）

组成	薯干	玉米	糖蜜（甜菜）
水	94.8	93	92.12
干物质	5.2	7.0	
可溶性物质	3.22	2.7	
总糖	0.51	0.83	1.13
悬浮物含量	1.10	1.93	0.265
淀粉	0.46	0.47	
纤维素	0.3	0.7	
粗蛋白			1.9

针对酒糟废液的高温、高有机物浓度和高悬浮物等特点，目前酒糟废液治理的工艺主要是采用冷却沉降前处理加后续生化处理的工艺[9]。废糟液进行冷却和固液分离后，糟渣可作为饲料出售，清液则进入生化处理阶段，生化部分多采用厌氧＋好氧组合工艺形式。目前以玉米、薯干等为原料的酒厂，其废糟液大多采用 UASB＋接触氧化法或者 UASB＋SBR 处理，工艺稳定运行后平均 COD、BOD_5、SS 去除率均在 99%以上，出水可以达到国家规定的排放标准[10～12]。然而上述工艺在循环经济链中却显现它的缺点：首先是固液分离后的湿糟量很大，作为饲料销售受季节影响较大，且烘干成本高，难以运营；其次固液分离后的厌氧部分 COD 已经有所下降，沼气产量降低；最后以木薯和玉米为原料的酒精生产中糟液的 SS 很高，实际运行中厌氧 UASB 进水悬浮物含量较高，UASB 处理效果不稳定，增加了后处理的难度，导致出水不稳定。

酒糟糟液由于量大、治理成本高，一直是制约酒精发酵工业的关键因素，但同时也是循环经济中最为关键的一环。针对常规处理工艺的缺点，建议悬浮物高的废液采用全糟进厌氧罐发酵，即糟液直接进入一级厌氧罐发酵。全糟罐中产生大量沼气回送锅炉燃烧，沼液进入板框压滤机进行固液分离，排出沼渣，制作有机肥，清液部分回流拌浆，部分进入后续处理阶段处理达标排放。

木薯和玉米酒精废糟液中悬浮固体物较多，这些糟渣的组成主要有：粉碎后的木薯皮、根茎等粗纤

维普资讯 http://www.cqvip.com

维，这类物质表现为不溶性的 COD；木薯中的纤维素和半纤维素，是多糖类物质，在酒精发酵中不能成为酵母菌的碳源而被利用，残留在废液中，表现为溶解性 COD；无机灰分的泥砂杂质，这类物质在木薯原料中所占比例根据原料来源不同而有所差异。由上述分析可知酒糟废液中的糟渣主要是由酒精生产中未能被利用的纤维素等有机物构成。纤维素等由于自身复杂的结构，水解较为困难，但并不是不能水解，发酵工业中通过酸法水解或酶法水解可把纤维素转化为微生物所能直接利用的糖。纤维素的分解首先是纤维素的晶体消失，继而生成纤维素二糖、戊二糖，最后由纤维素二糖酶分解为葡萄糖。所以解决酒精糟液全罐厌氧发酵的关键问题是如何提高糟渣中纤维素等有机物的降解效率和降低悬浮物对厌氧反应器效率的影响。张绪跃等[13]在工程实践和理论分析的基础上提出：由于木薯中的纤维素是一种纯纤维素，区别于原木质的纤维素，比其更易水解；且酒精糟液在生产过程中，经过蒸煮蒸馏高温处理，实质上也是一种物理的水解方式，纤维素的大分子结构已进行了化学改性，改变了纤维素原有的聚合体状；另外他认为纤维素在酒精发酵中也受到不同的酶促反应，只不过是酶水解程度大小的区别，所以酒精糟液的中的有机成分在厌氧罐中的产酸、产甲烷过程是完全可行的。悬浮物对厌氧反应器的影响主要是细小的悬浮污泥进入反应器后吸附在污泥上，影响到颗粒污泥的形成过程，从而降低厌氧反应器的效果，但这个问题随着各种高效厌氧反应器的研发已经顺利得到了解决。南阳酒精总厂采用糟液沼气发酵，截至 1998 年已形成 4 万 m^3/d 沼气生产能力，为企业提供了极大的经济效益。全罐厌氧工艺的提出，不仅顺利解决了湿糟的二次污染问题，而且提高了厌氧产气量，是酒精工业循环经济链中的一大亮点。

固液分离后的酒糟清液中仍含有丰富的蛋白质和氨基酸，如果将其回流，可以为酵母的生长繁殖、发酵提供较多的营养物质，提高淀粉的利用率；另外清液中还有较高的温度，回流拌料时只需少量的蒸汽，可降低酒精生产成本。但是滤液代替清水制浆，醪液因此出现了虚假浓度，如果不调整制浆的浓度，就会导致“真”浓度下降，造成总糖减少，影响成熟醪酒精浓度，影响酒精产量，这时清液回流就必须保证回流比；另外还必须考虑清液回流会不会影响原有酒精发酵。不同的酒精生产工艺，酒糟清液回流应采用不同的回流量，对于高温蒸煮工艺，蒸煮过程中会有较多的氨基糖（类黑素物质等）生成，而类黑素是一种胶体，吸附在酵母细胞的表面而严重影响酵母发酵活力，杨孝奎等根据实践经验得出[14,15]：高温蒸煮工艺酒糟清液的回流比一般为 20%～30%；中温蒸煮工艺也有少量的类黑素等氨基糖生成，其酒糟清液的回用比一般是 40%～50%；而对于低温液化糖化工艺（液化温度 85～95℃），由于没有影响酵母发酵的有害物质的生成，酒糟清液可以实行全回流（回流比 100%），全回流时因有些氨基酸是酸性的，再加上酵母发酵过程产生的有机酸，会使酒糟清液的酸度升高，但不会影响正常的酒精发酵。王凤琴等在实验的基础上提出[16～18]：当酒精糟液的固液分离效率大于 0.7 时，清液作为拌料水生产酒精可连续直接回用 3 次，酒精产率与自来水相比相似或有所提高，但 3 次以后将影响母酒精发酵，但是经絮凝处理后的废液比直接回用效果高，可循环使用 5 次以上，对酒精发酵也无影响。

固液分离工艺分离出来的糟渣含氮、磷、钾和有机质，且浓度适中，能改良土壤，增加肥力，促进农作物生长，是发展绿色农业的理想肥料[19]。废水在经过好氧处理后，水质水量稳定，可作为农灌用水。

2.2　二氧化碳收集再利用

在酒精发酵过程中，有大量的二氧化碳产生，理论上利用淀粉质或糖质原料发酵生成 1 t 乙醇可放出 0.956 t 二氧化碳气体，所以大中型酒精生产企业年排放的二氧化碳的量十分可观，如果不对发酵过程中产生的二氧化碳进行收集利用，不仅造成经济损失，而且会严重污染大气环境。酒精发酵过程中产生的二氧化碳纯度较高，一般在 95%～97%，尤其是密闭式发酵所产生的二氧化碳纯度高达 99.0%～99.5%，其中以气态存在的杂质主要有水蒸气、酒精、有机酸及醛酯类物质，只要经过简单的提纯处理便可得到几乎纯净的二氧化碳。二氧化碳的提纯处理是将收集的气体经洗涤、压缩、净化等工序来完成的[20]。

二氧化碳的收集有高压法和低压法两种。高压法就是在常温状态下，将二氧化碳气体压缩至 7～8MPa 左右，使之液化，此法由于压力较高，对设备、管路、容器等要求较高，且二氧化碳的贮存、运输也不方便；低压法利用二氧化碳气体在低温状态下所需的液化压力较低，将二氧化碳压缩到 1.6～1.8 MPa，再冷却到零下 20～25℃左右使之液化，因为其压力较低，对设备、管路要求也较低，且易贮存运输，所以 CO_2 的收集一般均采用低压法[2]。

随着国民经济的发展，二氧化碳的需求量也逐年增加，2000 年我国年需各种品级的二氧化碳累计

维普资讯 http://www.cqvip.com

约866万t[22]。液态二氧化碳和固体干冰是一种重要的工业原料，广泛用于国民经济的多个领域，具有广泛的市场前景。干冰市场价格较液体二氧化碳市场价格较高，更易于运输，使用也更为方便，理论上，每1 kg液体二氧化碳可得0.33 kg干冰，实际生产中，液体二氧化碳与干冰的转化率为1∶5，即生产1 kg干冰要消耗5～7 kg液体二氧化碳。酒精企业可根据自身的条件和二氧化碳销售渠道确定自身的二氧化碳生产方案。南阳酒精厂1995年建成年产2万t高纯度饮料级液体二氧化碳分厂，利用二氧化碳副产物年创利润600万元[23]。

2.3 杂醇油和醛酯馏分的回收利用

杂醇油是发酵生产酒精的副产物之一，是多种醇类混合液的统称，占酒精产量的0.2%～0.7%[24]。杂醇油是一种淡黄色油状液体，有特殊臭味和毒性，主要由异戊醇、异丁醇、正丙醇、水以及癸酸乙酯等10多种物质组成。杂醇油中水含量占10%～17%，醇类占60%～75%，其余为各种酯类及重组分杂质[25,26]。杂醇油中的各种醇和酯，作为燃料、溶剂及有机合成的原料，具有很高的经济价值。醛酯馏分则是酒精蒸馏过程中分离出来的一种副产品，其中除含酒精及水之外，还有醛类、酯类、杂醇油等物质。

杂醇油应从积累最多的精馏塔板上取出，可间歇提取，也可连续提取，取出杂醇油馏分的酒精浓度一般为42%～60%(体积分数)[27]。杂醇油馏分是一种由水、酒精和杂醇油(一些高级醇)组成的多组分混合物，这三者之间的相互溶解度较小。要将杂醇油与水和酒精分开，可将混合物稀释到酒精浓度为8%～10%(体积分数)左右，分离的最适合温度是20～30℃，最佳分离pH值为5～5.5。杂醇油主要用作溶剂、矿用浮选剂、牛乳脂肪的测定试剂，还用作油漆、香料的原料等。醛酯馏分的回收过程与杂醇油相似，醛酯馏分在精确铸造物的生产中可作溶剂使用，也可送往专门工厂进行再蒸馏，以浓缩醛类和酯类，同时获得工业酒精。

2.4 热能的回收再利用

通过对工艺中温度分析可知，酒精生产过程中的热能损耗较大。以淀粉质原料为例，生产1 L酒精，耗能14 235～18 840 kJ。蒸馏工段是整个工艺中能耗最大的工段，约占酒精生产总能耗的60%，所以搞好蒸馏工段的余热回收再利用在酒精生产的循环经济链中有着至关重要的作用。

系统的热能回收利用包括显热和潜热两种热能形式。显热的回收利用即指将蒸馏过程中产生的高温馏出液、酒糟废水等冷却放热使这部分热量得到充分回收利用的方式。回收显热的最直接的方法是利用这些热流体来加热进料或其他需要加热的流体。潜热的回收利用是指在高温或加压蒸馏过程中，用蒸汽发生器来代替塔顶蒸汽冷凝器，使塔顶馏分不仅仅被冷凝，而且在冷凝的同时加热其他流体，产生二次蒸汽，这可以充分回收塔顶馏分的潜热。

系统热能回收利用的方法目前最有前途的、效果最明显的当属热泵精馏[28～30]。热泵一般适合于小温差(塔顶与塔底的温度之差)精馏系统，是一种将热能从低位能向高位能转移的系统。热泵系统包括由蒸馏塔、压缩机、节流阀(膨胀机)、热交换器。塔顶蒸汽经压缩机提高温度，然后送往再沸冷凝器，在冷凝的同时使塔釜液体汽化，作为加热剂使用[31]。

酒精行业的冷却水和热能消耗极大，采用热泵系统可以减少煤、电和水的耗用量，改变以煤为主的能源消费结构现状，为可再生能源的应用与发展拓展了新的空间，具有长远的战略意义。

3 酒精行业循环经济实例介绍

江苏某酒厂采用发酵法工艺生产酒精，以进口木薯为原料，目前生产规模为20万t/a。该企业注重清洁生产，自1999年以来就一直联合其他单位开发研究适合自己企业的循环经济模式。

该厂原先酒糟废液处理方式为固液分离—厌氧处理—气浮—接触氧化—排放，在循环经济试点工程中采用全罐厌氧—固液分离—接触氧化—回用/农灌。将厌氧发酵部分提到固液分离之前能更有效地利用发酵残余有机物，沼气的产生量比原有工艺多出约7 000 m^3/d，折合成标准煤，增加利润近100万元/a；发酵产生的二氧化碳采用低压回收法，预计2010年回收规模可达到10万t/a，杂醇油和醛酯馏的回收量为1 200 t/a，新增效益约500万元；另外，企业与南京某大学联合研究采用固液分离湿糟开发研究有机、无机复合肥和不同浓度的商品有机肥等，以固液分离的糟渣为原料，建成年产6万t有机肥生产线，年利润达1 300万元；部分厌氧消化上清液(30%)直接回流到酒精生产中参与拌料，另一部分经过后续生化处理工段后，达到农灌标准进行安全农灌，每年可产生约390万元的净收益。

通过上述资源能源再利用措施，企业不仅自身获得了巨大的经济利润，同时也减少了废弃物的排放。

维普资讯 http://www.cqvip.com

4 结 语

循环经济是酒精行业生产的必经之路。酒糟废液厌氧发酵产生的沼气的回收利用、发酵沼渣制取生态复合肥、二氧化碳和杂醇油副产物的收集利用、工艺产出热能的热泵回收利用等方式是酒精行业中一种切实可行的循环经济模式。江苏某酒厂采用这种循环经济模式进行试点工程取得了瞩目的经济效益和社会效益。

参考文献:

[1] 信息. 我国酒精行业概况[J]. 广西蔗糖, 2006, (2): 50.

[2] 王侠,马振忠,张国柱,等. 采用DDG加沼气工艺综合利用酒精糟液[J]. 酿酒科技, 2000,(4):74—76.

[3] 张德清. 薯类酒精废糟液治理工程设计探讨[J]. 给水排水, 1999,25(7):34—36.

[4] 方亚叶,石贵阳. 酒精废糟液的综合处理[J]. 酿酒,2003,(1):74—77.

[5] 阳小松,李必文. 糖蜜酒精废水处理方案[J]. 广西蔗糖,2002,(3):31—33.

[6] 郭萍,蒋细良,田云龙,等. 酒精废液清洁处理技术评析[J]. 农业环境科学学报,2006, 25(增刊):378—381.

[7] 杨瑞宗、申立贤、齐文钰,等. UASB处理酒精废水生产运行研究[J]. 中国沼气,1999,17(2):14—17.

[8] 贾晓凤,王晓睿,买文宁. 酒精废水处理工程的设计与运行[J]. 工业用水与废水, 2004,35(6): 73—74.

[9] 缪应祺,王明贤,李龙海. 酿造废水治理技术的研究[J]. 江苏理工大学学报,1999,20(1):25.

[10]樊新生,林王春, 高建强,等. 升流式厌氧污泥床—接触氧化工艺在酒精废水处理中的应用[J]. 环境工程,2005,23(2):21—23.

[11]田爱军,夏晶,涂勇,等. 厌氧—气浮—UASB-SBR工艺处理酒精废水[J]. 污染防治技术,2006,19(4):56—57.

[12]黄玉茹,郭强. UASB-CASS工艺处理酒精废水[J]. 贵州环保科技,2006,(3):23—25.

[13]张绪跃,李素贞. 木薯酒精废水全渣厌氧机理的探讨[J]. 甘蔗糖业,2006,(3):36—39.

[14]杨孝奎,唐世勤, 郭少春,等. 玉米酒糟清液回用量的探讨[J]. 酿酒科技,2003,(1):80—83.

[15]杨馗,陶文荣, 张逸庭. 酒精废醪液回流复用技术的应用实例[J]. 云南环境科学,2002,21(4): 47—48.

[16]王凤琴,卜春文. 酒精废液的回用与最终处理技术[J]. 淮阴工学院学报,2002,11(3):15—17.

[17]张建华,段作营, 李永飞,等. 酒精蒸馏废液全循环工艺研究[J]. 食品与发酵工业,2006,32(4):31—34.

[18]邹东辉,梁敏,邵红. 酒精糟液的综合利用[J]. 酿酒,2005,29(3):82—83.

[19]王涛. 薯类酒精糟液处理及综合利用技术研究[J]. 中国酿造,2005,(9):34—37.

[20]陈西伟. 低温液化回收酒精发酵二氧化碳的技术探讨[J]. 阜阳师范学院学报(自然科学版),2003,20(1):39—42.

[21]张广然. 白酒发酵中的 CO_2 回收和利用[J]. 酿酒,2003,30(4):23—24.

[22]陆国维. 国内外二氧化碳市场和应用前景[J]. 酿酒科技,2004,(2):84—86.

[23]姜秀党,张跃玺, 陈伟红. 酒精的清洁生产和综合利用[J]. 酿酒科技,2000,(1):70—71.

[24]徐晓芳,吕惠生, 张敏华. 杂醇油脱水工艺研究进展[J]. 酿酒科技,2005,(7):47—50.

[25]杨元法. 用脱水和分馏法从杂117油中提取异戊醇[J]. 化学与粘合,1997,31(2):226—250.

[26]Vauclair,C. ,H. Tarjus. Permselective properties of PVA-PAA blended membrane used for dehydration of fusel oil by per-vaporation[J]. *Journal of Membrane Science*,1997,131(1): 293—301.

[27]肖世政. 降低杂醇油 提高酒精质量 适应新标准[J]. 酿酒,2003,30(6):39—40.

[28]许新山. 闪蒸技术在酒精生产中的应用[J]. 酿酒科技,2002,(1):48—49.

[29]陶忠华,顾兆林,李云,等. 酒精生产过程用能状况的诊断和调优[J]. 化工进展,2005,24(2):182—185.

[30]刘宝菊,吕惠生. 我国酒精精馏技术的新进展[J]. 酿酒科技,2002,(6):45—46.

[31]陈俊英,马晓建,楚德强,等. 降低酒精生产能耗的关键技术[J]. 酿酒科技,2006,(8):24—26.

通讯作者:吕锡武(1954—),男,教授,主要从事水处理理论与技术研究。E-mail:lxwseu@yahoo.com.cn