

酿酒工业废水治理技术的现状与发展

清华大学环境工程系(北京, 100084) 管运涛 蒋展鹏 祝万鹏 杨志华

摘要 结合具体事例从不同角度分类介绍了酿酒工业废水的治理技术及其发展的趋势。
关键词 酒精废水 膜技术 生化处理

随着社会经济的发展和人民生活水平的提高,对酒的需求量日益增大。1993年,我国白酒年产593.98万吨,比1992年上升8.5%;年产啤酒1192.07万吨,比上年增长17.78%^[1]。酒类产品产量大,并且主要集中在几个省份。随之而来的,酿酒工业排污量的增大,给我国的水环境造成十分严重的污染。酿酒工业废水是高浓度的有机废水,COD

浓度大,酸性高,含固量高,给治理工作带来较多的困难(如表1^[2,3]所列)。国家“六五”和“七五”期间,酿酒工业废水的治理均列到重点科研攻关项目中。“八五”期间,在我国食品工业发展的重点中曾指出,“目前最迫切的是制糖、酿酒、发酵工业的废水、废渣处理问题,要分期分批,有计划、有步骤地进行治理^[4]”。

表1 酿酒厂排水水质及水量

原料 排水量/t·t ⁻¹ (产品)		COD/mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	SS/mg·L ⁻¹	总氮/mg·L ⁻¹	pH
制酒厂	糖蜜	2.5×10 ⁴ ~12×10 ⁴	0.4×10 ⁴ ~6×10 ⁴	0.25×10 ⁴ ~1.5×10 ⁴	800~900	4~6
	高粱	2×10 ⁴ ~3×10 ⁴	1.5×10 ⁴ ~2×10 ⁴	2×10 ⁴ ~5×10 ⁴		4~6
啤酒厂	大麦	10~25	1000~1500	500~1200	800~1000	10~50
						4~8

酒的生产以水为介质,酿造过程需用大量的工艺水和清洗水。酿酒的原料均采用农作物,而生产酒只利用了原料中的淀粉或糖分,其它成份不仅未能破坏,而且在发酵过程中会产生多种氨基酸和蛋白质。这些成份是宝贵的物质资源,如果随废水一起处理,会因负荷高而耗费较多的基建投资和运行费用,影响企业治废的积极性。所以对酿酒废水的治理应采取“综合利用与治理污染相结合”的对策,即通过综合利用的途径,回收废水中的有机资源,使之转化成有较高价值的副产品,余下的废水再行处理和部分回用。只有这样,才能达到经济效益、环境效益和社会效益的统一。

1 物理和化学方法对酿酒废水的治理

1.1 混凝沉淀法

混凝沉淀法是处理工业污水的常用方法。目前常用的铝、铁系无机混凝剂适应的pH值都在6以上,对酿酒工业的酸性废水处理效果不佳,而有效的有机高分子絮凝剂因其价格高昂而使应用受到限制^[5]。有研究^[6]表明,用造纸制浆过程排放的造纸黑液(简称黑液)作为混凝剂,不仅可以提高酿酒废水

中酒糟渣的回收率,降低废水的悬浮物COD_{Cr}和酸性,还可以将处理后的出水回用于酒精生产过程,并提高酒精产量。

造纸黑液具有很强的碱性,当遇到酸性的酿酒废水后,产生大量的正电性凝胶沉淀,并不断吸附废水中细小颗粒和胶体,达到澄清废水、降低悬浮物和有机物含量的效果。实验表明,当黑液投加量为10%(体积比)时,酒糟废水COD_{Cr}的去除率可达53.3%(进水COD_{Cr}为30000mg/L),pH值由原来的3.5上升到4.0,产生湿渣量为30kg/t(酒精上清液),干渣量为2.4kg/t(酒精上清液)。沉淀下来的酒糟可以用作饲料,能够回收部分资金;而黑液的中和作用使处理每吨酒糟废水节省烧碱0.22kg;处理后的出水回用于生产工艺,酒精质量没有下降,而产量平均提高1%~2%,有明显的经济效益。

在混凝过程中,黑液中的碱木素发挥了较大的作用。清华大学的朱明扬、蒋展鹏^[7]等研究了从黑液中提取木素合成木素磺酸盐作为混凝剂的技术,取得了一定的成功。

收稿日期: 1996- 11- 07 第一作者管运涛,男,1971年生,1994年清华大学博士生。

1.2 酒糟糟液分离回用法(固液分离法)

固液分离法很多,以山东龙口酒厂为例,1990年4月进行了生产性试验处理木薯干酒精废糟(酒精生产投料为85%木薯干和15%苕干),工艺流程如图1所示^[8]。

图1 PG型高分子微孔过滤机处理废醪工艺流程

根据设计要求采用PG型高分子微孔过滤机,经上述流程处理后,糟水总固体去除率为62%,悬浮固体去除率达91.4%,COD去除率为45.5%(进水COD为24700mg/L),而工程投资为13万元,年盈余11.44万元,具有较好的经济效益。

2 生化处理

酿酒废水有很好的可生化性,易于生物降解,因此国内外的酿酒废水治理大都采用生化法。废水的生物处理一般分为好氧和厌氧两大类。

2.1 好氧生物处理

好氧生物处理一般用于处理低浓度的有机废水,根据微生物的生长状态,它可分为悬浮态(活性污泥法)和固着态(生物膜法)两大类。目前国内的啤酒厂处理啤酒废水大都采用此法。

采用活性污泥法的厂家有广州啤酒厂、珠江啤酒厂、长春啤酒厂等^[9],这些厂家酿酒废水COD为1200~1500mg/L,出水浓度50~100mg/L,COD去除率为92%~96%。酒精废水可生化性高,但NH₃-N含量低,因此好氧生物处理中经常出现污泥膨胀问题。解决的办法有调整pH值、投加营养物质(如氨氮等)和改善工艺条件等,也可以投加含氮量高的生活污水。

生物膜法有固定床(生物转盘)和流化床(生物流化床)之分,其优点之一是克服了污泥膨胀等问题,但生物转盘易产生冬季结冰问题,而且异味扰民,所以不宜在居民集中区采用。生物流化床污泥浓度高,耐冲击负荷能力强,但动力消耗较大。目前采用生物膜法处理酿酒废水的厂家有杭州啤酒厂、青岛啤酒厂、房山啤酒厂等。其进水COD浓度为1000~1500mg/L,COD去除率为90%。

在好氧生物处理中还有生物接触氧化法、纯氧曝气法和深井曝气法等,它们都是高效的废水生物

处理技术,其中,后两者在国内尚未见到有处理酿酒废水的报导。

2.2 厌氧生物处理(厌氧发酵法)

厌氧发酵法适用于处理高浓度有机废水,具有容积负荷高,处理效果稳定,耐冲击负荷,所需营养物质少,产生污泥量少,投资省,能耗小等优点,且可以回收能量,具有一定的经济效益。厌氧发酵法处理废水技术在我国发展较快。

传统的厌氧发酵法需要较高的温度、较长的水力停留时间,不适宜大型酒厂的水处理。60年代以来,人们先后开发了多种厌氧新工艺、新技术,如厌氧滤池(AF)、上流式厌氧污泥床反应器(UASB)、厌氧附着膜膨胀床(AAFEB)、厌氧流化床(AFB)等,这些技术工艺具有较高的容积负荷和较短的水力停留时间,是高效的厌氧技术。

我国近年来开始采用UASB反应器与厌氧滤池复合式反应器(UASB+AF),流程见图2^[10]。

图2 酿酒工业废水处理(UASB+AF)流程

该反应装置水力停留时间(HRT)为0.54~0.80d,容积负荷15.0~37.0kg/m³,进水COD_{Cr}为8000~30000mg/L,去除率65.6%~68.5%,进水pH7.0~7.3,产气率为0.351~0.384m³/kg(COD_{Cr})。

2.3 厌氧—好氧生物处理

从上面可以看出,对于高浓度的酿酒废水,经厌氧发酵法处理后,出水COD浓度仍然很高,达不到排放标准,应进行二级处理,采取厌氧—好氧工艺是一个合理且有效的措施。

江苏省泗洪酒厂与江苏省技术开发研究所结合国内外厌氧、好氧技术和经验,建成了比较完整的处理系统^[11],该系统由前处理、厌氧组合消化、多级好氧三部分组成。系统中厌氧组合消化包括UASB和两股折流式污泥床(VBASB)。全系统排水水质达到国家污水综合排放标准,COD去除率99.4%,BOD去除率为99.9%,SS为99.9%,日产沼气4400m³,具有显著的经济效益和环境效益。

一些报导^[12]进行单级生物处理组合的研究,在中试中,厌氧段采用接触式工艺,在高温(52~54℃)下,负荷率可达 $9\sim 12\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$,COD去除率达83%,BOD去除率达87%以上,产气率达 $612\text{mL}/\text{gCOD}$;好氧段采用推流式活性污泥法,当进水COD为 $2000\sim 3000\text{mg}/\text{L}$,污泥负荷在 $0.55\sim 1.1\text{kg}/\text{kgMLSS}\cdot\text{d}$,污泥龄在 $10\sim 12\text{d}$ 时,COD去除率为75%,BOD去除率达85%以上。这套工艺在烟台第二酿酒厂正在进行工业规模建设,工程投资120万元,每处理 1m^3 酒精废水达到排放标准能回收1元以上。其厌氧污泥准备脱水后用作农肥,成为综合利用的又一途径。

3 培养饲料酵母法

酒精废液中含有微生物所需的营养物质,利用这些物质可以得到有用的产品(如酵母或其它真菌菌体),同时降低了废水中的污染物。目前利用酒精废液培养饲料酵母,投入工业化生产的厂家只有南阳酒精厂一家,该法主要存在以下几个问题^[12]:1)酒精废液营养成分偏低,培养饲料酵母需添加营养物(糖化醪、硫酸、磷酸等),使成本增加。培养菌丝可以粗放,但菌丝蛋白含量较低;2)酒精废液粘度大,悬浮物高,生产饲料酵母需过滤去除悬浮物,但过滤困难,且消耗动力大。培养丝状菌虽可以不经过滤,但菌丝体蛋白含量较低;3)成熟的酵母体不易分离、干燥;4)培养饲料酵母可获得一定的经济效益,但产生的二次废水达不到排放标准,还需治理。培养丝状真菌后的二次废水可回用于生产(试生产应用成功);5)本法投资较大,且需要一定的生产规模,故大厂可以应用,中、小厂难以应用。

培养真菌的厂家有安徽阜阳酒精厂、浙江粮油科研所、广东平砂糖厂等。

4 膜技术在酿酒废水治理中的应用

膜分离技术是一项新型的分离技术,大多数膜分离过程中物质不发生相变化,分离系数较大,具有高效、节能的特点。利用膜分离技术,采用闭路循环发酵工艺可变废为宝,避免或削减了污染物排放。

酒精发酵过程中,发酵醪液产生大量的酵母,在蒸馏之前,可以通过超滤回收酵母;同时,固液分离后,废水中的固形物被浓缩分离,经烘干包装成为有价值的副产品,而废水经二次发酵,浓缩分离出酵母,二次废水再经高效预过滤和超滤进一步除去剩余的固形物和少量对发酵有害的物质后,加入拌料中回用。由于水质提高,生产的食用酒精杂醇油含量降低,产品质量也大大提高。

一个年产3000吨食用酒精的工厂,就废水回用一项而言,可提高酒精产量1%~8%(平均4.5%),年创价值42.6万元,而设备投资只需20万元左右;该厂日产酒精 8m^3 ,每天成熟醪液约 100m^3 ,每立方米成熟醪液可回收干酵母3.6kg,每年可回收含水10%的干酵母120吨,价值24万元;每吨酒精产废水按 12m^3 ,则年回收含水10%的干酵母480吨,价值96万元,预计设备投资为40~50万元。从数据中可以看出,膜分离运用到酿酒废水的综合治理中,具有显著的经济效益和环境效益^[13]。

膜生物反应器是膜技术与生物反应器相结合的产物,已成为目前国内外环境科技发展的重点之一,日本于1987年开始对酒精发酵废水等食品工业废水的膜生物反应器处理系统开始研究^[14],目前在鹿儿岛县鹿屋市NEDO酒精厂进入试验工厂运转实验,达到了良好的处理效果。

5 高浓度酿酒废水治理方案选优

以上所介绍的除好氧生物处理法外的几种工艺技术,从不同的角度有不同的分类方法。从方案上比较,有4个方案:1)SCP法:利用高浓度酿酒废水中有机营养物质培养单细胞生物,作为饲料蛋白的方法,此法COD去除率低,二次废水浓度高。目前该法在国内有十几家企业采用;2)DDGS法:利用回收固液分离浓缩干燥设备,将废水全干燥成粗饲料颗粒。该法可根治污染,但投资巨大,耗能大,还不适于我国国情,目前只有北京酿酒总厂等少数厂家采用;3)DBG法:即固液分离干燥法;4)AOT法:就是厌氧微生物生产沼气的方法。罗志滕^[17]通过综合评价进行选优,认为治理酿酒废水的诸方案中,SCP+AOT方案即生产饲料酵母和沼气一体化方案为最佳方案,这符合文中开始所阐述的酿酒废水治理原则。

6 清洁生产与酿酒工业——酿酒工业治废技术的展望

清洁生产是工业生产发展的趋势。在第二次全国工业污染防治工作会议上国务院环委主任宋健将清洁生产概括为“清洁的原料、清洁的生产过程和清洁的产品”^[18],这个概念含有技术上的可行性、经济上的可赢利性,体现经济效益、环境效益和社会效益的统一。

阜阳酒精厂位于淮河支流流域,面对治淮要求日益严格的形势,完成了一套酒精生产的无废工

(下转第39页)

表2 主要设备及构筑物

序号	名称	规格及参数	单位	数量	备注
1	含铬废水调节池	47m ³	座	1	钢筋混凝土衬玻璃钢
2	混合废水调节池	47m ³	座	1	钢筋混凝土衬玻璃钢
3	酸调节槽	4m ³	个	1	不锈钢
4	还原槽	5m ³	个	1	不锈钢
5	中和槽	7.5m ³	个	1	不锈钢
6	絮凝槽	2.5m ³	个	1	不锈钢
7	斜板沉淀池	水力表面负荷 3m ³ /m ² ·h	座	1	钢筋混凝土衬玻璃钢
8	PE 过滤器	LSB—30Z	台	2	定型产品
9	板框压滤机	BMJ15/650—D	台	1	定型产品
10	pH、ORP 自动控制装置		套	1	定型产品

5 实际运行结果与讨论

废水处理站投入运行后,建设单位委托广州市环境监测中心站和增城市监测站于 1995 年 7 月至 12 月对经处理后的废水进行了检验分析,结果表明,出水中各检测项目都符合广州市污水排放一级

表3 出水水质表

	pH	SS	COD _{Cr}	BOD ₅	氟化物	总铬	六价铬
出水水质	6.89	32	39.4	11.5	0.35	< 0.004	0.037
一级标准 (DB44 37—90)	6~9	70	80	30	10	0.4	1.2

注:表中单位为mg/L,pH 除外

标准(新扩改)(DB44 37—90),测定结果见表 3。

一年多的实际运转表明,该废水站的运行情况良好,设备运转正常,但由于 pH 电极和 ORP 电极没有附带清洗装置,故运行时间较长时,电极探头容易结垢,造成检测数据出现偏差,因此必须定期清洗电极探头,应购买清洗装置重新配套安装。

6 结论

1)对于处理小水量、无回收价值的电镀废水来说,以化学还原沉淀处理法为好,该法操作简单,运行可靠,处理效果理想,实施方便;2)PE 过滤器是一种较佳的固液分离设备,出水水质清澈透明,处理结果稳定,运行可靠;3)本废水处理站的工艺切实可行,处理后出水达标,并且相当可靠,达到了设计要求,社会效益十分明显。

(上接第 8 页)

艺^[18],其主要思想是低温蒸馏,高温酵母发酵和利用酒精废醪液生产菌丝蛋白饲料,并实现废水的闭路循环。经过近两年的运行,年产 5000 吨菌丝蛋白饲料,年增产值 150 万元,并且每年可免交排污费 80 万元,社会效益、经济效益和环境效益显著。

清洁生产是国际环境事业的发展方向。在酿酒工业清洁生产方面,一些国家已有实际工厂投入运行。俄罗斯的卢冉斯基酒精工厂^[19]将废糖蜜进行综合治理,由酒糟制取饲料酵母,并建造了蒸煮酒糟站、有机—矿物肥料车间和液体二氧化碳车间,从蒸煮的酒糟存放时沉积的沉淀以及酒糟与过磷酸钙混合时生成的沉淀中制取肥料。该工艺取得了很好的效益,积累了运营经验。

膜技术在酿酒工业中的应用势必在推动酿酒工业清洁生产的发展进程中起到不可估量的作用。目前,膜技术已成功地用于酒的精制、制备和资源回收工艺中,随着膜技术的不断成熟和清洁生产的推广,两者的结合会日益为有识之士所重视。

参考文献

1 食品与机械, 1995, (1): 18—20

2 唐云梯等. 实用环境保护数据大全(第二分册). 湖北: 湖北人民出版社, 1993: 121

3 轻工业部环境保护科学研究所. 轻工业环境质量概况. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 55—66

4 酿酒科技, 1995, (3): 85

5 顾夏声. 水处理工程. 北京: 清华大学出版社, 1985: 10

6 沈青等. 环境科学与技术, 1993, 60(1): 39—41

7 朱明扬. 碱法草浆黑液合成木质素磺酸盐工艺及应用研究. 清华大学硕士论文, 1991

8 梁利和等. 环境科学与技术, 1991, 53(2): 40—43

9 张国柱. 环境保护, 1992, (12): 9—11

10 胡大镛. 废水处理及回用工艺流程实用图例. 北京: 水利电力出版社, 1991: 106

11 朱万平等. 污染防治技术, 1994, 7(4): 23—24

12 李家瑞等. 工业企业环境保护. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 155—159

13 王贞富. 河南酿酒, 1990, (1—2): 10

14 特设记事. (日)化学技术志MOL, 1990, (1): 21—38

15 罗志滕. 中国给水排水, 1992, 8(5): 27—30

16 梁健. 中国环境报, 1993, 11, 2, 第一版

17 陈兴杰等. 环境保护, 1992, (7): 45, 24

18 Егоров А. А. Безотходное производство спирта // Пищ. пром-сть 1989, (12): 3—5

REVIEWS OF AND PROGRESS IN WASTEWATER TREATMENT IN PAPER- MAKING INDUSTRY *Du Yangm in* (AM STAR Group, Xian 710043): Chin. J. Ind. Water Treat, 17(3), 1997, pp. 1- 5

In paper- making industry, waste water is discharged so enormously that water resource is seriously polluted, and ecological circle is suffered greatly. This is always a prime issue and research focus in paper- making industry and environmental industry all over the world. This thesis gives a review on the progress and technology of waste water treatment, especially in the field of paper- making industry, such as oxybiotic method, anaerobic ferment method, separation of membrane, concentration and recycle of lignin, fiber, reduced sugar, alkali and by- products involved in water resource

ADVANCES IN THE TECHNOLOGY OF DISTILLERY WASTEWATER TREATMENT *Guan Yuntao et al* (Dept of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): Chin. J. Ind. Water Treat, 17(3), 1997, pp. 6- 8

In this paper technologies and developmental directions of distillery wastewater treatment have been introduced through examples

RESEARCHES ON THE SYNTHESIS OF A WATER TREATMENT AGENT MADE FROM PHOSPHATED SULPHONATE ACID AND THE PERFORMANCE OF SCALE INHIBITION AND DISPERSION *Han Yinyin et al* (Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009): Chin. J. Ind. Water Treat, 17(3), 1997, pp. 9- 10

The synthesis of new water treatment agent- organic phosphated sulphonate acid (DPAMS) is introduced. Its performance of scale inhibition and dispersion is studied. The results demonstrate that DPAMS is superior to ATMP in inhibiting CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ scales, stabilizing Zn and dispersing Fe_2O_3 , and is inferior to sulphonate copolymer No. 28 only in inhibiting CaCO_3 scales

THE EXPERIMENTAL STUDY OF DYNAMIC CYCLIC COOLING WATER OZONIZATION *Yang Zhuoru et al* (Chemical Institute of South China University of Technology, Guangzhou 510641): Chin. J. Ind. Water Treat, 17(3), 1997, pp. 11- 13

The ozonized experiment has been done for long periods of time with a dynamic simulated cyclic cooling water system. The results indicate that packed column can enhance the mass transfer efficiency of ozone absorption process. To obtain the maximum use of the smallest quantity of ozone, it is important to keep the absorption processes within mass transfer, mass transfer and reaction control phase

THE NEW PREPARATION OF STABILIZED CHLORINE DIOXIDE WITH NON- AQUEOUS SOLUTION

Xie Huifang et al (Institute of Chemical Technology, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094): Chin. J. Ind. Water Treat, 17(3), 1997, p. 14

The stabilized chlorine dioxide solution benefits the wide use of chlorine dioxide as disinfectant and germicide. This paper provides a new technology of producing the stabilized chlorine dioxide solution by preparing the non- aqueous solution of chlorine dioxide. Thus the dilution and transportation of gaseous chlorine dioxide are avoided, the loss of chlorine dioxide is decreased and the safety in preparation is increased

RESEARCHES ON THE BLAST FURNACE CLOSED LOOP SOFT WATER CIRCULATING COOLING TREATMENT AND ITS APPLICATION TO NO. 5 BF AT WUHAN IRON & STEEL CO. *Xu Weiliang* (Water Supply Plant, Wuhan Iron & Steel Co., Wuhan 430083): Chin. J. Ind. Water Treat, 17(3), 1997, pp. 15- 20

This paper remarks briefly on the development of blast furnace cooling techniques. It introduces the research results and application effects about the flow design, operation processing, the starting of operation, cooling water treatment