

釀造製程廢棄物再利用與廢水處理工程設計

游惠宋* 彭明鏡* 林振達**

摘 要

釀造製程以米酒生產為例，製程排出固體污染量以化學需氧量（COD）計算，約佔整廠總污染量之 60% 以上，因此，固體廢棄物若無法適當處理與處置，則整廠污染防治成效將不及 50%。米酒生產製程排出之固體物為高能量之酒粕，為畜產業優質飼料之一，目前在台灣常以酒粕乾燥機或人工篩選方式，選取大顆粒酒粕用以飼豬；殘存於廢水中之細顆粒固體物，因會影響後續廢水處理功能，故添加高分子凝集劑，以離心機配合浮除系統予以去除，造成大量無法再利用之固體廢棄物，人工篩選場所除有臭味逸散外，且易滋生蚊蠅造成環境衛生問題。米酒蒸餾廢液因含有高濃度之 N、P、Mg，在廢水處理之厭氣單元，容易生成磷酸銨鎂結晶，造成厭氣處理單元操作控制之困擾。

工業技術研究院化學工業研究所承公賣局花蓮酒廠委託，協助該廠全米酒生產計畫，規畫設計一套功能完整之廢水處理廠，其特色除了酒粕可近百分之百回收再利用，且無臭味逸散、蚊蠅滋生之環境衛生問題外，實廠試車運轉近兩年來，UASB 處理單元及附屬管線並未發現結晶現象。本文之主要內容將包括：（1）酒粕分離回收再利用工程設計（2）結晶前驅物去除工程設計（3）厭氣、喜氣處理系統規畫設計（4）試車運轉實務。

國內環境工程公司已把東南亞及大陸視為業務推展之主要市場，釀造製程為民生基本工業之一，環保市場發展潛力雄厚，冀望藉由本文之技術經驗交流，提昇國內環境工程公司在國外市場之競爭優勢。

【關鍵詞】

1. 米酒蒸餾廢液 2. 磷酸銨鎂結晶

* 工業技術研究院化學工業研究所

** 菸酒公賣局花蓮酒廠

The Study of Solid Waste Reuse and Wastewater Treatment for Brewery Factory

Huey-Song You* Ming-Jing Peng* Jenn-Dar Lin**

Abstract

Anaerobic processes are commonly used in Taiwan to treat wastewater from breweries. However, serious crystal problems frequently arise. In rice wine brewery processing, the ratio of waste solid to total pollutant quantity based on chemical oxygen demand (COD) exceeds 60 %. Therefore, treatment is not successful unless wastewater is properly treated.

TAIWAN TOBACCO & WINE MONOPOLY commissioned UCL/ITRI to design lees reuse and wastewater treatment from an alcohol brewery. A complete treatment plant had already been constructed. Moreover, lees reused was close to 100% and no crystal was found during the eighteen-month operation period. To exchange technology experiences with industry, this article describes the engineering features of lees separation and reuse, removal of struvite crystal precursor and anaerobic/aerobic treatment. Results obtained from full-scale operation are also included herein.

【KEYWORDS】

1.brewery processing 2.UASB 3.crystal

* Union Chemical Laboratories, ITRI

** TAIWAN TOBACCO & WINE MONOPOLY

一、前言

近年來由於國內環保意識興起，環保法規日趨嚴苛，花蓮酒廠目前雖已設置廢水處理場且能達到 87 年環保標準，惟民國 84 年底米酒生產將改為稻香酒，生產量增加近一倍，相對的廢水量亦會提高一倍，為維護建立已久的企業形象，善盡社會責任，企使污染排放減到最低，以維台灣東部環境生態，擬投資擴建廢水處理系統。

釀造製程以米酒生產為例，酒粕為主要污染源之一，固體廢棄物若無法適當處理與處置，則整廠污染防治成效將大打折扣。米酒生產製程排出之固體物為高能量之酒粕，為畜產業優質飼料之一，目前在台灣常以酒粕乾燥機或人工篩選方式，選取大顆粒酒粕用以飼豬；殘存於廢水中之細顆粒固體物，因會影響後續廢水處理功能，故添加高分子凝集劑，以離心機配合浮除系統予以去除，造成大量無法再利用之固體廢棄物，人工篩選場所除有臭味逸散外，且易滋生蚊蠅造成環境衛生問題。

花蓮酒廠委託工業技術研究院化學工業研究所（以下簡稱化工所）規畫設計此一擴建工程案，並要求擴建之廢水處理廠必須達到酒粕可近百分之百回收再利用，且無臭味逸散、蚊蠅滋生之環境衛生問題外廠，且放流水需合乎環保署頒布 87 年的醱酵業放流水標準（pH：6-9，SS：50mg/L 以下，COD：150mg/L 以下，水溫：35℃以下，透視度：15 公分以上）。

二、製程簡介

酒類生產為溼式製造程序，全米酒蒸餾生產過程如圖1所示，米酒之製造原料一般使用蓬萊米，加水、加酸浸泡後，於蒸煮鍋中通入蒸汽加壓蒸煮，操作條件為130°C、2Kg/cm²，蒸煮數小時後送至發酵槽，降溫至38°C後加入糖化菌並通入無菌空氣，24小時後加入酵母菌促進發酵，經發酵5-6天後，酒膠經蒸餾程序產生米酒半製品在送至貯槽靜置貯存，再經調和、過濾包裝成米酒產品。

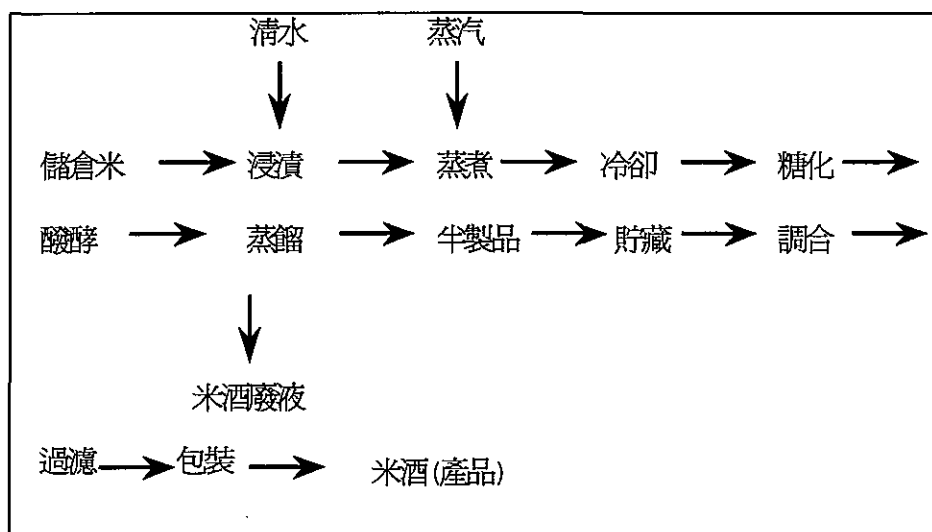


圖 1 米酒生產製程示意圖

三、廢水質量與特性

酒廠生產於日間班作業，無季節性及生產需求量之變化，廢液及廢水水質狀況如表 1：

表 1 廢水來源、廢水量及水質特性

廢水源	廢水量	溫度	懸浮固體物	溶解固體物	pH	COD
米酒蒸餾廢液	300m ³ /day	85℃	5%	3%	3.6	1%~7.5%
低濃度廢水	1000m ³ /day	30℃	500mg/L	—	10	1,000mg/L

依據化工所、中技社針對米酒蒸餾廢液特性之調查報告如表 2 所示，米酒蒸餾廢液之總固體量為 80g/L，若污染量以 COD 計算，固體物之污染量約佔整廠總污染量之 60%。米酒蒸餾廢液另一特色為含高濃度之 N、P、Mg，在以往經驗中已證實，米酒蒸餾廢液採用厭氣處理程序，常發生磷酸銨鎂結晶，造成操作上之困擾。根據食品工業研究所之研究報告指出，蓬萊米之組成份中 Mg 和 P 之含量各為 150、2600mg/Kg(ppm)，因此米酒蒸餾廢液中 P、Mg 之來源可能來自原料米，另外蓬萊米中各含 110、42ppm 之 Ca 和 Fe。

表 2 米酒蒸餾廢液經 60、120 號篩之濾出液性質

樣品 \ 項目	pH	SS ¹	VSS ¹	COD _t ¹	COD _s ¹	P ²	N ²	Mg ²	Ca ²	S ²
60 號篩	3.7-4.1	13-29	11-27	47-85	26-52	490	1800	258	49	160
120 號篩	3.3	0.16	0.12	32	30	--	--	--	--	--
中技社	--	27	--	67	30	777	750	295	12	--

註:單位 1:g/L 2:mg/L

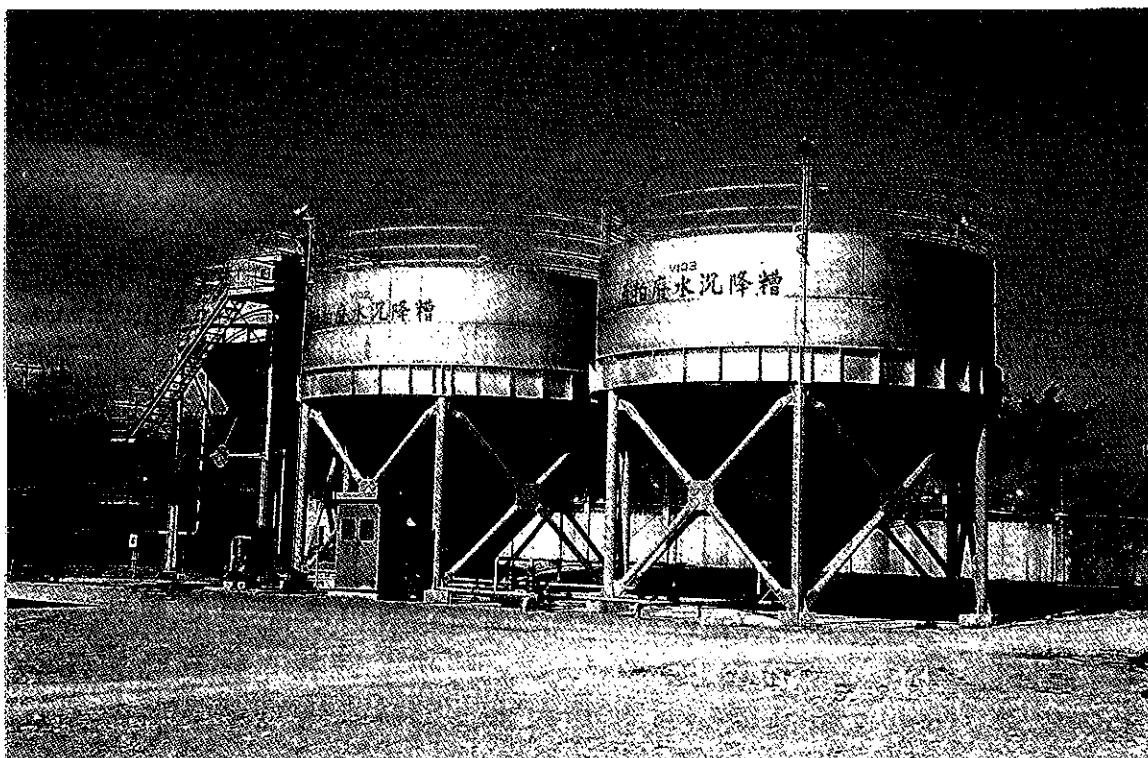
四、功能設計

1. 酒粕回收工程

米酒蒸餾廢液之總固體物約為 80g/L，因酒廠使用之原料米仍含少量之稻殼，為有效濃縮酒粕以達 100%回收之目標，故於酒粕沈降槽之前裝置 0.25mm 之細篩機。米酒蒸餾廢液溫度高達 85°C 以上，pH 值在 2-3 之間，為顧慮腐蝕問題，酒粕沈降槽選擇以不銹鋼為材料，因高溫產生蒸汽問題，故採密閉系統。為操作及維修方便，擬採批示方式操作，故設計成 300m³ 酒粕沈降槽 2 座（如相片 1 所示），濃縮之酒粕可由酒糟之承商直接提運，亦可由泵浦打至酒粕貯存槽暫存。為維持酒粕之沈降性必須避免米酒蒸餾廢液降溫酸化，因酸化會產生 CO₂ 而嚴重影響酒粕之壓密性。

2. 結晶先驅物去除工程

UASB 採用向上流之方式，對反應器中之固體物依其比重具篩選的功能，比重較大的固體物均存在於反應器的底部，而形成污泥床區，此為 UASB 反應器主要功能所在。但在米酒蒸餾廢液採用厭氣處理案例中，因廢水中同時存在過量的 N、P、Mg，當厭氧反應後碳酸根濃度、pH 值改變，形成這些物種之某種化合物如 CaCO₃、MgCO₃、Ca₃(PO₄)₂、Mg₃(PO₄)₂、NH₄MgPO₄，這類無機化合物因比重較大，而易於反應器底部沈積，導致反應器中 VSS/SS 比值改變，降低反應器的功能，並造成排泥管及排水管阻塞等操作上問題。



相片 1 酒粕沉降槽完工相片

化學工業研究所過去在設計以 UASB 處理米酒蒸餾廢液時，曾經遭遇這類無機物造成的困擾；米酒蒸餾廢液經 UASB 處理後，形成大量的結晶物(如相片 2 所示)沈積於 UASB 反應器中，此結晶物經分析其成分為磷酸銨鎂，由於設計之初即考慮無機物問題，故將反應器底部設計成漏斗狀(如圖 2 所示)，此設計方式雖可避免 VSS/SS 比值降低，並維持 UASB 之高效率，但排晶操作、管線阻塞等問題仍無法有效解決。

對於 UASB 反應器之結晶問題，ITRI/UCL 構思花蓮酒廠之擴建案改採前處理方式解決，於是針對以前處理發法去除磷酸銨鎂結晶先驅物之可行性進行評估，其可行性評估結果如表 3 所示。

根據表 3 所示經初沈後之米酒蒸餾廢液 pH 約 3.0，懸浮固體物(SS)為 632mg/L，CODT 為 24807mg/L，結晶先驅物以氮最高，但主要為有機氮(TKN)，物化前處理不易去除，故為預防磷酸銨鎂結晶，必須從 P、Mg 去除著手。P 與 Mg 同時去除或單獨去除一種均可達到抑制形成磷酸銨鎂之作用，除磷之方法很多如加入 Fe、Ca、Mg 以形成 FePO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ，依米酒蒸餾廢液之特性，創造一個環境使 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶析出應是最佳選擇，而創造此一晶析環境最簡單之方式為調整 pH 值。



相片 2 磷酸銨鎂結晶

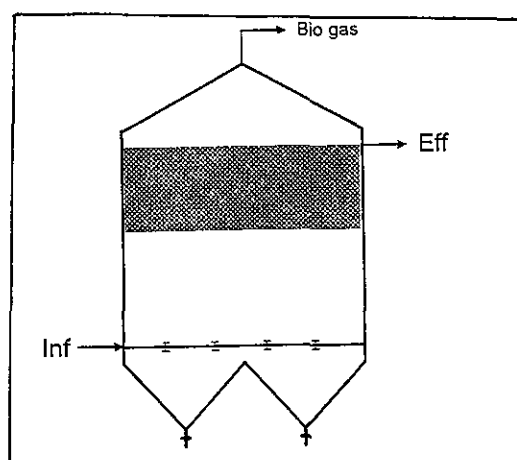


圖 2 UASB 結構示意圖

有關磷的分析雖以總磷(T-P)為主，但從調整 pH 值到 8 後鎂與總磷之濃度迅速降低，但 pH 上昇到 10 以後總磷的濃度變異趨緩，據此推測無機磷濃度約 170mg/L，有機磷濃度約 200mg/L。pH 在 8 以下時磷之去除以磷

表 3 米酒蒸餾廢液結晶先驅物不同 pH 值下之去除效率(單位 mg/L)

項目 條件	COD	NH ₃ -N	TKN	T-P	Mg	分離固體物 VSS/SS 比 值	備 註
pH=3 原液	24807	33	888	378	294		原液條件 pH=3.0 SS=632 VSS=590
pH=3 分離液	23641	34	895	370	252	0.93	
pH=6 分離液	23626	34	808	370	232	0.78	
pH=8 分離液	22843	21	826	204	131	0.56	
pH=10 分離液	23297	12	800	191	15	0.47	
pH=11 分離液	23404	28	822	184	1.3	0.42	
pH=12 分離液	23737	31	812	268	0.8	0.58	

酸鎂形式沈澱外，可能還有磷酸鐵和磷酸鈣。pH 調整至 10 以上時鎂之去除可能以碳酸鎂和氫氧化鎂沈澱。以鹼液調整 pH 時，由溶解性 COD 維持不變，VSS/SS 持續降低，可明顯看出對結晶先驅物之去除確具功效。以營養鹽的成份來分析，若 pH 調整至 10，其 COD/N/P 之比值為 127：4：1，對 N、P 之供給仍不虞匱乏。

故本案之結晶先驅物去除工程規畫為：經沈降去除酒粕後之米酒蒸

餾廢液，在尚未降溫及酸化前，引進清洗廢水進行溫度調節，隨即將 pH 調整至 10 以上，使形成無機固體物，再以 DAF 進行固液分離，以去除結晶先驅物。本設計之優點為，米酒蒸餾廢液經沈降去除酒粕後，未經酸化即進行 pH 調整，較容易控制鹼劑之用量，避免後續 UASB 單元因 pH 太高需加酸，造成藥劑浪費及操作困擾。

3. 廢水處理工程

米酒蒸餾工場廢水來源主要為高濃度米酒蒸餾廢液及作業場內之清洗廢水。其處理程序主要採用改良式上流式厭氣污泥床(UASB)串聯喜氣固定生物膜(FBR)進行生物處理，殘餘生物不可分解之污染物，再進行三級化學氧化(Fenton)處理至符合 87 年放流水標準再行排放。設計基準為：

(1) 設計水量：

A. 高濃度廢液: 300CMD

B. 低濃度廢水: 1000CMD

(2) 設計水質：

A. 高濃度廢液: pH: 3~4、CODs < 40,000mg/L、SS < 50,000mg/L、水溫: 95~100℃

B. 低濃度廢水: pH: 7~10、COD < 1,000mg/L、SS < 500mg/L、水溫 < 30℃

(3) 處理後放流水水量、水質

A. 設計最大放流水水量: 1130CMD

B. 放流水水質: pH: 6~9、COD < 150mg/L、BOD < 50mg/L、SS < 50mg/L、透視度 > 15 公分、水溫 < 35℃

(4) 主要處理功能設計

A. 上流式厭氣污泥床處理槽(UASB)

直徑 14mX 高 9.15m，有效高 8.55m，有效體積 1316m³

水力停留時間(HRT): 1 天 (24 小時)

體積負荷: 10Kg COD/m³·day

COD 去除率: 90%，出流水 COD < 1000mg/L

B. 喜氣固定膜處理槽(FBR)

長 26.4mX 寬 21.5mX 高 4.5m，有效高 4.1m，有效體積 2,327m³

水力停留時間(HRT): 1.79 天 (42 小時)

體積負荷: $0.56 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$

濾材體積: 1152 m^3 (佔 49%)

濾材表面負荷: $11.3 \text{ g COD/m}^2 \cdot \text{day}$

COD 去除率: 70%, 出流水 COD < 300mg/L

C. 化學氧化法 (Fenton)

長 1.85 m X 寬 2.5 m X 高 3.15 m , 有效體積 14.6 m^3

水力停留時間: 16 分

COD 去除率: 50%, 出流水 COD < 150mg/L

(5) 擴建工程處理流程:

結合酒粕回收工程、結晶先驅物去除工程及廢水處理工程, 整個擴建工程處理流程如圖 3、生物處理單元如相片 3 所示。

五、性能試車與日常操作

1. 酒粕回收工程

性能試車期間製程每日排放之米酒蒸餾廢液約 200CMD, 經過 0.25mm 之細篩機去除稻殼等無法在利用之大顆粒物質, 細篩機濾液經重力沈降後, 濃縮酒粕體積約佔 30%, 每天約有 50-60m³ 之酒粕供應給酒糟商提運。

2. 結晶先驅物去除工程

有關結晶先驅物之去除因為涉及驗收規範, 故性能試車期間並未偵測 DAF 出流水中 P、Mg 之濃度, 但以 SS 而言, DAF 進流水為 1500mg/L, 出流水可控制在 100mg/L 以下。依以往經驗米酒蒸餾廢液採用 UASB 處

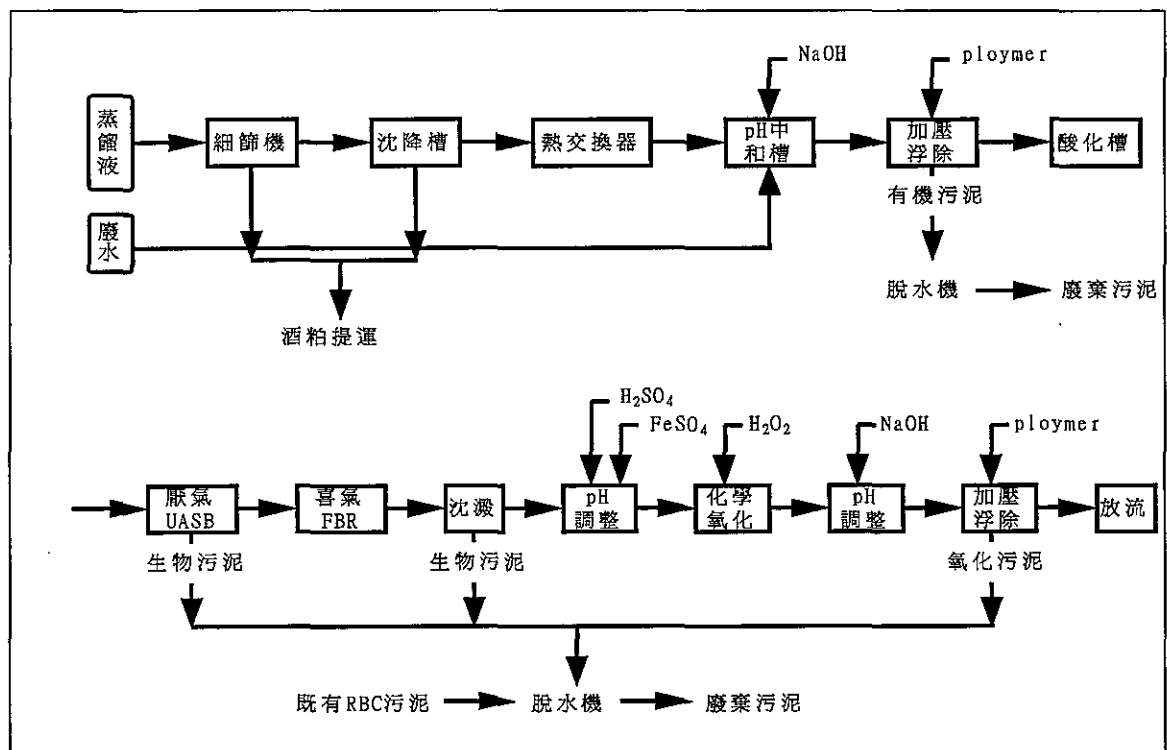
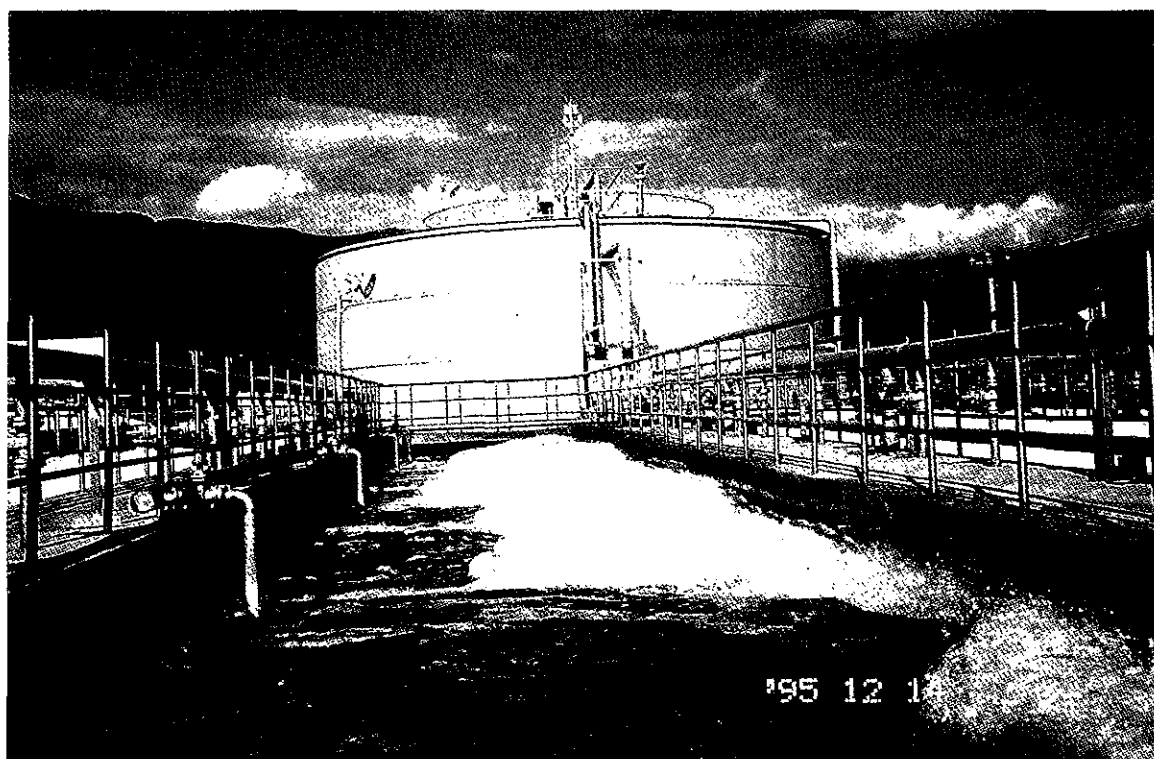


圖 3 花蓮酒廠擴建工程處理流程示意圖



相片 3 UASB與FBR完工相片

理，在 4-6 個月內就陸續出現結晶物，但本工程自性能驗收後移交花蓮酒廠操作維護至今已超過 18 個月，UASB 反應槽內之污泥層、附屬管線及機械設備均未發現結晶或結垢現象，證實結晶先驅物去除工程發揮預期之功能。

3. 廢水處理工程

本工程清水試車開始於 84 年 6 月 20 日，起動作業及污泥植種工作，約在 84 年 7 月初完成後，開始進行污泥馴養工作。試車後期米酒蒸餾廢液 pH 值維持 3.0~4.0 之間、COD 濃度平均在 41,000mg/L，與原設計基準相符合，性能試車於 85 年 12 月 23 日完成共歷時 180 天。

(1)厭氣污泥植種：採用宜蘭酒廠廢水處理廠之厭氣處理槽顆粒化污泥和養豬場三段式廢水處理場之厭氣污泥。宜蘭酒廠之顆粒化污泥同樣來自 UASB，經化工所以往使用經驗為優良之 UASB 植種污泥源。養豬場之厭氣污泥取自花蓮地區 6 家養豬場，經採樣後在化工所實驗室進行 VSS 和甲烷菌活性(Q_{max})測定。 Q_{max} 數值介於 98~158 CH₄ ml/g.VSS.day，經研判養豬場之厭氣污泥可作為 UASB 之植種污泥。

(2)酸化池之功能：原設計 pH 調整槽之 pH 控制在 10 左右，其目的在於去除結晶先驅物，抑制磷酸銨鎂結晶發生。為促進廢水預酸化作用，本案原設計酸化池之停留時間在 6 小時，經試車期間證明有相當好的酸化效果，酸化池出流水 pH 平均值在 7.55 ± 1.82 ，揮發酸(VA)亦在 1,000~3,000mg/L 之間。

(3)上流式厭氣污泥床處理槽(UASB)之功能：性能試車期間米酒製程並未全量生產，將米酒蒸餾廢液與低濃度清洗廢水混合後，UASB 進流水 COD 濃度介於 3000-5300mg/L 之間，性能驗收期體積負荷為 3-5 KgCOD/m³.day，COD 去除率為 $85 \pm 7\%$ ，UASB 出流水 COD 濃度介於 200-700mg/L 之間。UASB 處理槽中污泥活性(Q_{max})，植種污泥 Q_{max} 為 206ml CH₄/g.VSS.d，經過 1-2 週的馴養期之後， Q_{max} 提升至 400mg CH₄/g.VSS.d 以上，在整個試車期間 UASB 槽中之污泥活性皆能維持在 400~700ml CH₄/g.VSS.d。

(4)喜氣固定生物膜處理槽(FBR)之功能：依原設計喜氣固定生物膜槽之功能，主要是承接 UASB 出流水，經喜氣生物再處理，UASB 出流水 COD 濃度介於 200-700mg/L 之間，生物膜槽出流水 COD 為 216 ± 88 mg/L，COD 去除率為 $59 \pm 19\%$ 。欲達到 87 年排放標準 COD 150mg/L

以下時，僅靠生物膜槽處理是較不可靠，必須再進三級化學氧化處理。

(5)化學氧化法（Fenton）之功能：原設計化學氧化處理採用 Fenton

法，pH 控制在 2-3 之間，添加亞鐵(Fe^{++}) 200mg/L, H_2O_2 175mg/L 之條件下進行氧化處理，經連續 11 天的操作，現場檢測 pH、溫度、透視度分別為 7.52 ± 0.22 ， $30.2 \pm 0.9^\circ\text{C}$ ， 20.9 ± 2.9 公分，而 COD、BOD 及 SS 則送環保署認可之檢測機構，結果 COD 值為 $56.9 \pm 29.5\text{mg/L}$ ，BOD 為 16.35 ± 9.11 ，SS 為 $29 \pm 10\text{mg/L}$ ，整體性能驗收數據如表 4 所示，pH、COD、BOD、SS、溫度及透視度等六項皆符合 87 年放流水標準以下。

表 4 花蓮酒廠廢水處理擴建工程性能驗收數據

日期 (月、日)	廢水總量 (CMD)	pH	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	SS (mg/L)	溫 度 ($^\circ\text{C}$)	透 視 度 (cm)
12/13	676	7.38	122	35.1	24	29	21
12/14	981	7.15	100	29.9	21	29	26
12/15	944	7.72	52.4	16.5	35	29.5	20
12/16	924	7.51	59.7	19.3	25	31.5	16
12/17	1011	7.52	62	18.4	31	31	22
12/18	1113	7.24	32.7	8.29	23	31	25
12/19	1138	7.44	38.7	9.88	26	30	19.5
12/20	1167	7.59	35.7	9.28	46	30.2	21
12/21	1173	7.95	32.7	8.32	12	29.5	21
12/22	1205	7.65	32.7	8.57	45	31	17
12/23		7.56	34	8.82	41	30.5	21

六、結論與建議

- 1.採用重力沈降方式可有效分離酒粕，酒粕回收率達近 100%。
- 2.採結晶先驅物前處理設計，可有效抑制結晶產生，UASB 處理槽截至目前已運轉 18 個月以上，反應器內尚未發現結晶物，管線亦無結垢現象。
- 3.上流式厭氣污泥床處理槽之性能，UASB 進流水 COD 濃度介於 3000-5300mg/L 之間，體積負荷 $3\text{-}5\text{kg COD/m}^3\cdot\text{day}$ 時，COD 去除率為 $85 \pm 7\%$ ，出流水 COD 為 $517 \pm 161\text{mg/L}$ 。

4. UASB 槽內污泥活性，植種污泥 Q_{max} 為 $206 \text{ ml CH}_4/\text{g.VSS.d}$ ，經試車後其污泥活性，可維持在 $400 \sim 700 \text{ ml CH}_4/\text{g.VSS.d}$ 之間。
5. 喜氣固定生物膜處理槽之性能，生物膜槽進流水 COD 為 $517 \pm 161 \text{ mg/L}$ ，COD 去除率為 $59 \pm 19\%$ ，出流水 COD 值為 $216 \pm 88 \text{ mg/L}$ 。
6. 化學氧化法之功能，pH 控制在 $2 \sim 3$ 之間添加亞鐵 (Fe^{++}) 200 mg/L ， H_2O_2 175 mg/L ，經處理過後之水質 pH： 7.52 ± 0.22 ，水溫： $30.2 \pm 0.9^\circ\text{C}$ ，透視度： 20.9 ± 2.9 公分，COD： $56.9 \pm 29.5 \text{ mg/L}$ ，BOD： $16.35 \pm 9.11 \text{ mg/L}$ ，SS： $29 \pm 10 \text{ mg/L}$ ，皆能符合環保署 87 年醱酵業排放標準。

有關結垢的問題是所有厭氧處理技術的共同困擾，以前處理方式克服結晶問題，應是一種良好的途徑。但為避免長期操作仍引起管線結垢，化工所建議除前處理之外，凡與空氣接觸的出流水管線閥件，均以 PVC 取代鑄鐵、鍍鋅及不銹鋼管。

七、參考文獻

1. 台灣省菸酒公賣局，酒廠廢水處理規畫及試驗總報告，工業技術研究院化學工業研究所，1983 年 8 月
2. 中國技術服務社，台灣省菸酒公賣局酒廠米酒蒸餾廢液結晶現象研究計畫總結報告，1992 年 12 月

誌 謝

一個工程之完成需歷經相當時日並投注相當心血，本工程在設計、施工、試車期間蒙 花蓮酒廠相關單位及同仁、承包商信大工程公司相關同仁、及本所鄒文源、吳漢松、洪仁陽、黃森元、邵 信、劉有清等諸位同仁之協助，在此特申謝忱。