

果汁废水特征及其治理的研究现状

刘明娣

(三门峡职业技术学院 生化工程系,河南 三门峡, 472000)

摘 要 果汁加工处理废水属于高浓度有机废水。果汁废水处理的研究相对滞后于啤酒废水、酒精废水、淀粉废水等其他高浓度有机废水处理的研究,目前国内关于果汁废水相关的研究报告和工程实例较少,没有较为成功的工艺设计参数可供选择。因此,文中旨在对果汁废水治理研究的现状与动态进行系统的总结,供有关部门和单位参考。

关键词 果汁,废水处理,现状,动态

目前,我国人均饮料消费量仅为世界平均水平的1/10,有巨大的发展潜力。近几年,中国饮料年产量以超过20%的年均增长率递增,饮料市场已成为中国食品行业中发展最快的市场之一。2004年全国饮料总产量提高了22.66%,达到了2 912.43万t,自2000年以来再一次达到了新的高峰。2005年,饮料行业产销两旺,产成品、销售收入、利润和税金都比上年同期有了较大幅度增长。2005年全国共生产软饮料3 086.96万t,其中果汁饮料占软饮料的17.17%,达530万t<sup>[1]</sup>,较2004年同期增长22.4%。

生产果汁饮料使用新鲜水与产品比例约为6:1,果汁加工厂每加工1t原材料,就产生3.8~10.5m<sup>3</sup>废水,2005年果汁饮料废水产生量约为3 180万m<sup>3</sup>,且每年将以超过20%的速度递增。浓缩果汁生产废水属高浓度有机废水,具有固体杂质多,有机物含量高,水质变化大等特点,果汁废水的排放和对环境的污染已成为突出问题,引起了各有关部门的重视。因此解决果汁废水的污染问题势在必行。

由于果汁加工业发展历史较短,果汁废水处理的研究相对滞后于啤酒废水、酒精废水、淀粉废水等其

它高浓度有机废水处理的研究,目前国内关于果汁废水相关的研究报告和工程实例较少,没有较为成功的工艺设计参数可供选择。因此,本文旨在对果汁废水治理研究的现状与动态进行系统的总结,供有关部门和单位参考。

1 果汁废水的特征

苹果汁的加工工艺流程通常为:原料分选→清洗→破碎→榨汁→粗滤→细滤→杀菌→罐装。果汁废水主要来自冲洗水果、粉碎、榨汁等工序,罐装工段的洗瓶、灭菌、破瓶损耗和地面冲洗等环节。废水中含有较高浓度的糖类、果胶、果渣及水溶物和纤维素、果酸、单宁、矿物盐等。

果汁废水中含有的糖类主要为果糖、葡萄糖、蔗糖,三者所占的比例为2:1:1。废水中含有大量的有机酸,主要为苹果酸,约占70%,柠檬酸约占20%,琥珀酸约占7%。不同的生产工艺阶段,所产生的废水具有不同的特点,即使在同一阶段,废水水质也因产品不同而差异较大(见表1)。

表1 果汁废水特点

有机物浓度	有机物浓度高,一般情况下COD <sub>Cr</sub> >6 000 mg/L,BOD <sub>5</sub> >4 000 mg/L
黏 性	含有果胶等胶体,废水黏性大
SS(悬浮物)	含有大量的果渣、果肉、果屑等物质,一般情况下SS>4 000 mg/L
水质、水量、变化	由于加工品种及产量经常变化,导致排放不均匀、水质水量变化大,COD变化值高时可达2 000~3 000 mg/L,SS变化值可达1 000~2 000 mg/L。
可生化性	COD <sub>Cr</sub> /BOD <sub>5</sub> =0.5~0.6,可生化性强。
pH	果汁废水中含有大量果酸,因此PH较低,最低时可达4.0左右
营养成分	营养成分单一,C:N较高,缺乏氮、磷元素
水 温	20~25℃
其 他	受苹果收购季节的影响,果汁加工一般处在7~12月份,其余时间处于停产或深加工状态,这段时间果汁废水量很小,几乎不排放废水。

第一作者:学士,讲师。

收稿日期:2008-03-06,改回日期:2008-05-06

## 2 高浓度有机废水处理技术

近年来,含有高浓度有机污染物的各种工业水净化处理问题,越来越受到社会各界和各级政府环保部门的重视。因为高浓度有机废水的性质和来源不一样,其治理技术也不尽相同。经过实践和摸索,逐渐形成了生化为主,生化和物化相结合的高浓度有机废水处理工艺。目前国内外采用高浓度有机废水的治理方法主要有生物化学法、物理法、物理化学法、湿式氧化法和膜反应器等。

### 2.1 物理法

物理法处理废水可分为:筛滤法、沉淀法、过滤法和气浮法。高浓度有机废水的特点决定了这些方法不能单独处理工艺,一般只作为高浓度有机废水的预处理单元和后期处理单元,主要能去除废水中的SS和部分难溶解性有机物。

筛滤法处理废水,是废水排入处理系统时,经过格栅和滤网过滤器,以去除废水中较大的悬浮物,如树枝、果渣等,对SS的去除率很高,可大大减少后续处理单元的污染负荷。所以,筛滤法通常作为果汁废水的预处理环节。

自然沉淀法的运用十分普遍,一般只需要自然沉淀池和除泥装置。在池型上多采用普通平流式沉淀池和斜板式沉淀池。在沉淀过程中,会出现浮渣和气泡飘出,需要经常清理。该法一般可去除50%~80%的悬浮物,但是排出的污泥浓度低,脱水较困难。悬浮物沉淀时,也能带走一些色素和胶体物质,使废水的负荷有所降低。沉淀法作为一级处理的较多。

气浮法处理废水,是在水中通入或产生大量的细微气泡,使其附着在悬浮颗粒上,造成密度小于水的状态,利用浮力原理使悬浮物浮在水面上,从而获得固、液分离的方法。气浮的方式可以分为散气气浮、溶气气浮和电解气浮3种。在废水处理工程中,常作为生化池处理的后处理单元。

湿式氧化法近年来被认为是处理高浓度有机废水较为行之有效的方法。它是指在高温高压的条件下,在液相中,用氧气或空气作为氧化剂,氧化水溶态或悬浮态的有机物的一种方法。在传统的湿式氧化法基础上发展起来的催化湿式氧化法,能使反应在更温和的条件下和更短的时间内完成,其主要原理是在传统湿式氧化工艺中加入固体或液体催化剂,降低反应所需的温度和压力,提高氧化分解能力,缩短时间,降低成本。因此,湿式氧化法的研究重点和方向是研

究高活性催化剂。目前,此类方法还处于研究阶段[2~4]。

### 2.2 生物化学法

一般高浓度有机废水中的有机物仅靠化学法比较难完全去除,所以国内外在高浓度的处理上多采用生物化学法,通过添加N源来改变果汁废水的营养单一、C/N比高的情况后,废水中的有机物在微生物作用下,最终分解为微生物原生质。常用的生物化学法一般分为好氧生物和厌氧生物法。好氧生化法主要有氧化塘法、曝气氧化塘法、活性污泥法、生物膜法(如生物滤池法、生物转盘法和生物接触氧化法);厌氧法主要为水解酸化法,UASB法等。另外也有厌氧、好氧相结合的方法。

氧化塘法处理废水,主要是依靠废水表面溶解氧气,以维持生物的自然净化作用,直至废水不再大量消耗氧为止。氧化塘虽然有方法简单、操作方便、几乎无动力消耗等优点,但是占地面积较大、处理时间较长的缺点,使其运用受限制。

曝气氧化塘(简称曝气塘)是在氧化塘的基础上增加曝气设备的一种处理工艺。曝气塘操作简单,稳定可靠,污泥生成量少,但占地面积大,耗能较高。天气寒冷地区使用曝气塘时,由于水面结冰,影响曝气效果。

活性污泥法净化有机废水,主要依靠悬浮于水中的多孔性胶体絮状污泥,它是多种菌组成(至少50多种)。活性污泥中还含有多种原生动物,在曝气槽中装有各种曝气设备,进行强制通风不断提供氧气。

活性污泥一般的流程为废水流经一级处理系统除去硬渣、沙石和部分纤维等悬浮物。而后进入活性污泥曝气池,同时空气不断通入池中,以维持废水中的溶解氧在1.0 mg/L左右,并控制污泥浓度在6 000~30 000 mg/L,此时溶解性有机物被大量降解。最后,夹着活性污泥的废水进入沉淀池进行固液分离,上部清液排出系统流入排放水体。沉淀的污泥一部分回流入曝气池,另一部分进入污泥处理系统。活性污泥法一般BOD负荷可达到3~5 kg/(m<sup>3</sup>·d),其中BOD的去除率为60%~70%。

生物膜法是与活性污泥并列的一种好氧处理技术。这种处理法是使细菌、菌类一类的微生物和原生动物、后生生物一类微型动物在滤料或某些载体上生长繁育,形成膜状生物污泥—生物膜。通过与废水的接触,生物膜上的微生物摄取水中的有机物作为营养,从而使废水得到净化[5]。

UASB 是升流式厌氧污泥反应器 (upflow anaerobic sludge blanket)。反应器主要由反应器、三相分离器和配水系统组成,其工作原理是废水尽可能均匀的被引入到 UASB 反应器底部,污水向上流动时通过絮状或颗粒污泥组成的污泥床。随着污水与污泥相接触而发生厌氧反应,有机物分解产生的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  引起污泥床的紊动,气泡会把部分颗粒污泥附着在表面上,随之上升到反应器底部,然后产生气体的释放。拖气的污泥将返回污泥层表面,产生气体在反应器顶部被收集。UASB 的处理能力较强,占地少,但工艺运行条件要求较高,不适合高 SS 的水质<sup>[6]</sup>。该法是国外在果汁废水处理有较好运行效果的方法,处理能力能高达  $10 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,荷兰的 PAQUES,美国的 BIOTHANE 和比利时的 BIOTIM 公司是世界上 3 个主要的 UASB 技术厂家,据不完全统计显示,仅这 3 家公司就已建成 100 多家厌氧处理啤酒废水处理装置。中国引进的设备主要由 Paques 和 Biotim 公司在我国承担的,容积负荷在  $5 \sim 7 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , COD、BOD 去除率高达 90% 以上。与好氧工艺相比,UASB 法具有产生污泥量少、处理单元占地面积小和耗能小的特点;但是 UASB 存在需要较长的启动时间和较大的生物量,在低浓度或碳水化合物废水存在下产碱能力不足和出水水质不能稳定,在较低的浓度,对操作条件要求比较严格的缺点<sup>[7]</sup>。

## 2.3 其他方法

### 2.3.1 催化湿式氧化法

催化湿式氧化法是日本大阪煤气公司经过 10 多年的努力于 1980 年代中期研究开发成功的一种高浓度工业废水的高级物理化学处理方法,它采用自行研制的固体催化剂,在高温高压 ( $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ,  $1.4 \sim 9.0 \text{ MPa}$ ) 下,不经稀释一次处理 (接触反应时间  $0.12 \sim 3.0 \text{ h}$ ) 即可将废水中高浓度的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  ( $10\,000 \sim 30\,000 \text{ mg/L}$ )、TOC、氨及氰等污染物经催化氧化转变成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无害成分,从而达到净化处理的目的。废水经过净化后可达到饮用水标准,而且不产生污泥,还可同时脱色、除臭及杀菌消毒。这一技术在 1990 年代初期已达到工业化应用水平<sup>[8,9]</sup>。

### 2.3.2 酶处理技术

酶处理相对于其他方法具有以下特点,催化效能高、反应条件温和、对设备条件要求不那么苛刻和对废水中有机物的浓度没有要求。影响酶处理效率的主要因素是污染物种类和浓度,酶的种类和浓度,

pH, 絮凝剂和吸附剂以及污染物之间的协同效应等。酶处理技术在纺织废水、石油炼制废水、造纸废水领域都有较成功的运用。

### 2.3.3 膜生物反应器

膜生物反应器 (MBR) 是一种由膜分离单元与生物处理单元相结合的新型水处理技术,主要有超滤和反渗透方法。MBR 法的基本原理是:通过膜分离装置代替普通活性污泥法中的二沉池,不仅能高效的进行固液分离,取得处理效果较好的出水水质;而且膜的截留作用有利于提高反应器内的微生物浓度,从而提高了容积负荷,节约了占地面积。与传统的生化处理技术相比,MBR 具有以下主要特点:处理效率高、出水水质好;设备紧凑、占地面积小;易实现自动控制、运行管理简单。1980 年代以来,该技术愈来愈受到重视,成为水处理技术研究的一个热点。但膜技术需要专用设备,投资高,且膜易结垢堵塞,使用寿命也不长,尚不能得到广泛应用<sup>[10,11]</sup>。

## 3 果汁废水治理的研究现状与技术动态

由于果汁生产废水的环境污染问题日益突出,国内外开始把许多先进的工艺应用于果汁废水处理工程中。由于水解酸化工艺和厌氧处理工艺在高浓度有机处理上具有的处理负荷大、占地面积小的优点,国内外已经开始将其运用于高浓度浓缩苹果汁生产废水处理研究。国外已将许多先进的生物处理技术应用于果汁废水的处理,取得了令人满意的效果。如:应用升流式厌氧污泥反应器 (UASB)、升流式厌氧滤池、中温、高温厌氧过滤器、生物转盘反应器等先进的生化处理系统对果汁废水进行处理,已取得了显著的成果<sup>[12]</sup>。

在德国,采用厌氧消化系统处理果汁加工厂的废水,整个处理流程由一个粗滤系统 (去除果皮、砂子等沉淀物)、2 个缓冲池 (调节 pH、氮、磷等营养物)、1 个升流式污泥床反应器以及 1 个好氧池组成。在升流式污泥床反应器 (UASB) 中,梭状芽胞杆菌、芽胞杆菌、葡萄球菌等微生物能将废水中的有机污染物最终降解为  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$  气体,使废水得到净化。经厌氧消化后,果汁废水中的 COD 被降解到一定程度,再经好氧池进一步降解,就可以使废水达到排放指标。厌氧阶段产生的沼气可作为能源使用,消化的污泥可用做肥料。当今世界能源短缺,这种可再生性的能源已引起人们的普遍关注。系统中 UASB 反应器的有机负荷 COD 为  $10 \sim 17 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , COD 去除

率达80%~90%。

国内也有类似的工程,如淄博汇源食品有限公司的果汁废水,水量300 t/d,采用石灰乳中和沉淀—水解酸化—接触氧化工艺进行处理,达到了排放标准。原水COD为6 000~7 000 mg/L, BOD<sub>5</sub>为3 000~4 000 mg/L, SS为3 000 mg/L, pH为3~5。废水→格栅→调节池→中和反应罐→斜板沉淀池→水解酸化池→生物接触氧化池→气浮池,分离去除脱落的生物膜后即可达标排放;青岛某果汁厂,采用水解酸化+接触氧化工艺,水量1 000 t/d,出水达到国家2级排放标准。原水COD为7 500 mg/L, SOD<sub>5</sub>为3 800~4 000 mg/L, SS为3 000 mg/L, pH为4~6。废水→格栅→预曝气调节池→初沉池→水解酸化池→接触氧化池→沉淀池→气浮机→达标排放。其中接触氧化池的有机负荷COD为3.473 kg/(m<sup>3</sup>·d)<sup>[13]</sup>。

由于果汁生产的特定工艺,决定了生产过程中产生的废水不仅水量大,而且污染物的浓度高,因此处理难度相当大。刘子俊<sup>[14]</sup>利用UASB-EIC技术处理果汁废水,系统运行稳定且出水达到污水综合排放标准。魏永<sup>[15]</sup>等人研究了CAST工艺在果汁废水处理中的问题,运行结果表明该工艺具有抗冲击负荷、运行稳定、处理效果好等特点。

但事实上国内许多果汁生产企业在果汁废水的治理工作上并不成功,大部分企业都未能做到长期稳定达标。一些企业的果汁生产废水工程应用了UASB技术,运行中,启动阶段的水力负荷太低,无法满足理想的水力筛分条件,在工程设计中,存在着工艺不成熟的问题,未考虑UASB的出水回流,以及稀释进水,保证稳定的水力负荷,使反应器在水力负荷

控制方面效果较差<sup>[16]</sup>。许多企业采用的工艺在运行过程中都不稳定,最佳参数值也不确定,处理效果不佳,都还有待于进一步的研究。

#### 参 考 文 献

- 1 中国投资网. 2006~2007年中国软饮料行业分析及投资咨询报告[EB/OL]. 中国投资查询网, (2006-07-18) [2006-12-28] <http://www.ocn.com.cn>
- 2 汪大暉, 雷乐成. 水处理新技术及工程设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 1~17
- 3 钟理, 张浩. 催化氧化法降解废水过程[J]. 现代化工, 1999, (5): 16~19
- 4 谭亚军, 蒋展鹏, 余刚. 废水处理催化氧化法及其催化剂的研究进展[J]. 环境工程, 1999, (4): 14~18
- 5 李春杰, 顾国维. 膜生物反应器的研究进展[J]. 污染防治技术, 1999(1): 51~54
- 6 王凯军, 左剑恶, 甘海南. UASB工艺的理论及工程实践[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000. 8~12
- 7 武江津, 王凯军, 丁庭华. 三废处理工程技术手册—废水卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 673~681
- 8 石璐, 唐受印. 湿式氧化法的工艺及应用进展[J]. 湘潭大学社会科学学报, 2002, (5): 199~200
- 9 卢义程, 李天琪. 湿式氧化-SBR一体化工艺处理高浓度乳废水[J]. 给排水, 2000, (8): 33~35
- 10 范立梅. 国外食品工业废水处理的新技术[J]. 环境保护, 1999, (11): 40~41
- 11 冯晓西, 乌锡康. 精细化工废水治理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 12 丁亚兰. 国内外污水处理工程设计实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 58~66
- 13 陈景光, 洪伟, 朱振宇, 等. 高浓度苹果加工废水处理工程[J]. 青岛建筑工程学院学报, 2003, (2): 93~95
- 14 刘子俊. 利用UASB和EIC技术处理果汁废水[J]. 江苏环境科技, 2006, (3): 24~25
- 15 魏永, 王书敏, 由园义, 等. CAST工艺在处理果汁加工废水中的应用[J]. 工业水处理, 2005, (9): 69~70
- 16 刘林, 苏玉民. 斜板三相分离器UASB-生物接触氧化工艺处理果汁生产废水[J]. 环境工程, 2003, (1): 15~17

## Research on the Features of Juice Waste Water and Its Treatment Present Situation

Liu Mingdi

(Sanmenxia Polytechnic, Sanmenxia, China 472000)

**ABSTRACT** The waste water produced in juice processing is high density organic waste water. The research on that is comparatively more backward than that on other high density waste waters like ones of beer, alcohol, starch etc. At present, there are few relevant reports and engineering cases, and no successful technology design parameters to choose. Therefore, the purpose of this article is to make a systematic summary on the current conditions of juice waste water treatment research and development, for the reference of departments concerned.

**Key words** juice, waste water treatment, present situation, development