

啤酒工业废水资源化处理技术的 研究进展



曹海 杨琪 孔维宝

西北师范大学生命科学学院 730070

[摘要] 近年来,我国啤酒工业有了飞速发展,但啤酒生产中产生的大量有机废水已成为主要污染源之一。直接采用常规工艺处理啤酒废水可造成有机物质的浪费,因此啤酒废水的资源化处理显得极其重要。本文根据已有的研究成果综述了啤酒废水的工业化处理技术现状及其国内外有关啤酒废水资源化利用技术的研究,并展望了该领域的发展方向及应用前景。

[关键字] 啤酒工业废水 资源化处理 单细胞蛋白 微藻培养 微生物絮凝剂 发酵产氢 微生物燃料电池

引言:近几年来,我国啤酒工业得到了迅猛发展,其产量已连续多年居世界第一。但在其生产中所产生的废水排放量也随之上升。不经处理的啤酒废水中化学需氧量(COD)约782~3610mg/L,生化需氧量(BOD)约437~1930mg/L,SS值约218~2740 mg/L,pH值约6.48~7.86。

啤酒废水中含有较高浓度的蛋白质、脂肪、发酵母、碳水化合物、酒花废渣等有机无毒成分,因此,对啤酒废水的资源化处理是可行的,不仅可以降低废水中有机污染物浓度,降低处理费用,还可利用啤酒废水获得一些目标物质(单细胞蛋白、微生物絮凝剂)等。

1 啤酒废水工业化处理技术的现状

目前,啤酒工业废水常用的处理技术有好氧生物处理和厌氧生物处理。

好氧生物处理是在氧气充足的条件下,利用好氧微生物的生命活动氧化啤酒废水中的有机物,达到废水处理的目的。活性污泥法、生物膜法是较有代表的好氧生物处理方法。活性污泥法对于处理中、低浓度有机废水是使用最多、运行可靠的废水处理方法。具有占地面积少,处理效果好等优点。但是活性污泥法运行中易出现污泥膨胀问题,且污泥产量高,处理麻烦;耐冲击负荷能力差;基建和运行费用高。生物膜法是在处理池内加入软性填料,利用固着生长于填料表面的微生物对废水进行处理,主要去除废水中的BOD,具

有耐冲击负荷、占地少、运行管理方便、处理成本较低的优点,不会出现污泥膨胀的问题。

厌氧处理工艺基本原理是利用厌氧水解菌和厌氧产甲烷菌的代谢活动,将水中的大分子有机污染物水解为小分子的醇类和有机酸,最终转化为甲烷和二氧化碳。厌氧工艺应用比较多的有升流式厌氧污泥床工艺(UASB)、厌氧内循环(IC)工艺和酸化水解工艺。升流式厌氧污泥床(USAB)其主体分为配水系统,反应区,气、液、固三相分离系统,沼气收集系统4个部分,具有效能高、处理费用低、电耗省、投资少、占地面积小等一系列优点,完全适用于高浓度啤酒废水的治理。IC反应器处理啤酒生产废水具有占地面积少,启动快,可高负荷稳定运行等优点,能省去回流设施,进一步节省投资,但操作要求严格,三相分离技术要求高。厌氧法对温度、pH值要求高、启动慢、出水COD浓度高,往往需要进一步处理才能达标。

2 啤酒废水的资源化利用技术研究

目前国内外有关啤酒废水资源化处理技术的研究主要集中在以下几个领域:①利用啤酒废水生产单细胞蛋白,②利用啤酒废水培养微藻,③利用啤酒废水制备微生物絮凝剂,④利用啤酒废水发酵产氢,⑤微生物燃料电池处理啤酒废水。

2.1 利用啤酒废水生产单细胞蛋白

单细胞蛋白(Single Cell Protein, SCP)是指利用各种基质大规模培养细菌、酵母菌、霉菌、微藻和担子菌所获得的微生物蛋白,可作为动物饲料

收稿日期: 2011-01-04

BeerTech

2011年第01期 总150期



和人类食品。目前SCP的开发利用是各国研究的热点,但其生产成本太高限制了其工业化应用。利用含有高浓度有机质的啤酒废水培养微生物生产SCP,可在降低废水中有机物含量的同时得到利用价值高的饲料蛋白质。

目前用于生产SCP的菌种很多,据报道利用啤酒废水为原料生产SCP的菌种主要有酵母菌、丝状真菌、镰刀菌属(*Fusarium* Th-41)、木霉属(*Trichoderma* Th-27)等。其中利用酵母菌处理啤酒废水生产单细胞蛋白的研究比较广泛,但因成本高不易推广。丝状真菌同酵母菌相比,因大多数生长较慢、蛋白质含量较低,尚未引起重视。

一些相关研究表明,利用啤酒废水培养微生物生产的SCP不仅氨基酸俱全,而且大多数氨基酸含量接近饲用鱼粉和酵母水平,是一种优质的蛋白饲料。如丰慧根等报道利用*Fusarium* Th-41(镰刀菌属)、*Trichoderma* Th-27(木霉属)可以直接利用高浓度啤酒废水中的有机物质生产SCP,不仅可大幅度降低废水中的COD和BOD值,而且所得SCP蛋白质含量较高,并证明无毒,适于作动物饲料。

2.2 利用啤酒废水培养微藻

利用啤酒废水可快速培养出可作为食品、饵料、药品原料的藻类,如螺旋藻(*Spirulina*)、小球藻(*Chlorella*)等。

螺旋藻蛋白质含量高,富含人类和动物所必需的氨基酸、脂肪酸等营养。如郑爱榕等利用曝气处理啤酒废水养殖极大螺旋藻,并将CFTRI培养基纯种培养与其作对照,其相对生长率与CFTRI培养基的几乎一致,蛋白质含量第6天最高,为0.2886g/g干质量,并确定曝气处理废水养殖的最佳条件为用NaOH调废水pH为7.0、藻初始密度取53.8mg/L、光照在1000~10000 lx范围,添加尿素或碳酸氢钠或曝气8h/d。经光合细菌(PSB)处理的啤酒废水养殖螺旋藻,蛋白质为0.4825g/g干质量,与CFTRI培养基养殖的相近,废水与PSB的体积比为3:1。

小球藻是高价值微藻,能有效地富集和降解多种有机化合物,如有机氯化物、有机氮化合物、金属有机化合物等。处理废水后的小藻体含丰富的蛋白质、矿物质、维生素、氨基酸等营养成分,其营养价值可与鱼肉、大豆相比,可作为高蛋白动物饲料。如曲春波等利用啤酒废水小球藻异

养培养,发现小球藻对啤酒废水与Basal培养基混合液的COD_{Cr}、BOD₅、还原糖、氨态氮和硝态氮的去除率分别为83.10%、81.17%、96.19%、70.16%和86.17%,去除率都比较高,小球藻对废水混合液的净化效果非常有效,营养物质利用率高。

2.3 利用啤酒废水制备微生物絮凝剂

微生物絮凝剂(Microbiology flocculant, MBF)是利用生物技术,从微生物或其分泌物中提取、纯化而获得的一种安全、高效、能自然降解的新型水处理剂,包括糖蛋白、多糖、纤维素、蛋白质和DNA等。微生物絮凝剂可克服无机高分子和合成有机高分子絮凝剂本身固有的缺陷,具有高效、无毒、可生物降解等特点,受到广泛关注。如王琴等人以啤酒废水为培养基,研究了COD_{Cr}浓度、辅助氮源、无机盐、pH值及培养时间等培养条件对F-12絮凝活性的影响。结果显示F-12的最优产生条件为:1L COD_{Cr}浓度10000mg/L的啤酒废水中加入0.2g(NH₄)₂SO₄、0.2g KH₂PO₄,培养基初始pH值为7.0、30℃和150r/min条件下摇床培养48h。以啤酒废水为培养基进行微生物絮凝剂产生菌的培养,可以达到“以废治废”和废水资源化利用的双重目的。芦艳等以啤酒废水为廉价培养基,对絮凝剂产生菌M3进行培养,考察外加碳源、氮源、培养基pH值、培养时间等因素对絮凝剂产生菌絮凝效果的影响。研究表明,直接利用啤酒废水,无需另外添加碳源和氮源,只需添加0.5%的KH₂PO₄,温度为30℃,培养基初始pH值为8.5,培养时间为48h,摇床转速为160r/min。在此条件下所产生的絮凝剂对高岭土悬液絮凝率高达93.5%。

2.4 利用啤酒废水发酵产氢

氢气是一种清洁和高效的能源。生物制氢作用条件温和(常温常压),其主要的类型有光合生物制氢和厌氧发酵制氢,后者具有产氢能力高、反应不需光源、发酵底物来源广泛等优点。金大伟等人对经热处理后的厌氧污泥利用啤酒废水厌氧产氢的影响因素(温度、初始pH值和有机物浓度)进行了研究,研究表明温度与初始pH值对厌氧产氢过程均有显著影响,最佳温度为35℃,最适初始pH值为6.0~7.0,在此范围内氢气产率、挥发性脂肪酸含量、总糖降解率均可获得最大值。

2.5 微生物燃料电池处理啤酒废水

微生物燃料电池(MFC)是利用微生物的催化



作用将化学能转化为电能的一种装置,它能同时产生电能和进行废水处理,许多小分子和大分子混合有机物(如葡萄糖、生活废水、食品废水、化工废水和垃圾渗滤液等)都可以被用作底物,大多数底物在产生电能的同时都可以得到很好的降解。温青等人以啤酒废水作底物,研究了该微生物燃料电池的产电性能和废水处理效果,发现采用双极室连续流MFC可以大大提高废水的处理效果,对啤酒废水COD的总去除率可达92.2%~95.1%,其中阳极室中COD去除率为47.6%~56.5%。微生物燃料电池的开路电压为0.451V,最大输出功率为2.89W/m³。

2.6 啤酒废水的植物净化

啤酒废水中有机碳含量丰富,氮、磷的含量也有一定水平,可以为植物提供必需的营养物质。近年来,一些学者利用啤酒废水对普通丝瓜(*Luffa cylindrica*)、花黑麦草(*Lolium multiflorum*)、雍菜(*Ipomoea aquatica*)、金针菜(*Hemerocallis fulva*)等植物利用啤酒废水进行水培试验,发现这些植物长势良好并能完成其生活史,既创造了经济效益,又可显著降低废水中多种污染物的浓度(如表1),这为啤酒废水的资源化处理开拓了一条新思路。

3 前景展望

表1 水培植物对啤酒废水的净化能力

植物	COD	T-N	T-P	NH4+ - N	SS
普通丝瓜	22.5~44.1	78.6~89.1	78.0~90.4	99.2~99.6	55.8~92.5
多花黑麦草	11.5~34.5	12.9~54.1	136.5~82.2	16.3~69.7	
水雍菜	47.7~75.1	89.9~94.6	78.7~96.5	95.5~98.8	
金针菜	39.60	90.60	65.41	99.34	

注:①处理时间为24~120h;②处理时间为24~48h;③处理时间为72h。

1)从现有的研究成果可知,啤酒废水资源化处理技术所产生的有用物质无毒无害,是一种环境友好型的废水处理方法,因此应加大这方面的研究,并将其工业化、商业化。

2)在生产SCP方面,鉴于SCP的生产价格较其他来源的蛋白质高,应寻找更多可以利用啤酒废水产生SCP的优良菌种,进而通过比较选取低成本、高产量的SCP生产菌种。

3)在培养微藻方面,鉴于螺旋藻,小球藻等具有很大的市场潜力,应寻找更多可以用于微藻培养的廉价废水,进而降低生产成本。另外,小球藻等对废水混合液的净化效果非常有效,营养物质利用率高,以及对污水能进行深度处理,有着良好的应用前景。

4)在生产MBF方面,应该加快对MBF产生菌的深入研究,寻找更多的可以有效利用啤酒废水的微生物,研究其最佳废水培养条件及废水处理条件,结合培养成本和废水处理效果,寻找较高效的啤酒废水絮凝处理方法,经过反复试验后将其从实验室推至工业生产,加快产品工业化进程。

5)目前能源问题日益严重,而氢气作为一种可再生的清洁能源已成为国内外研究热点。厌氧发酵啤酒废水制氢具有产氢能力高、反应不需光源、发酵底物来源广泛、廉价等优点,具有良好的应用前景。

6)在利用植物净化处理废水方面,应寻找更多、更好利用啤酒废水中有机物质的植物,以便降低废水处理的成本,尽早应用于啤酒废水处理工业中。

参考文献

- [1] 刘书, 郑爽瑛. 啤酒废水处理技术研究[J]. 工业安全与环保, 2007, 11(33): 24-26.
- [2] 周长波, 张振家. 啤酒废水处理技术的应用进展[J]. 环境工程, 2003, 21(6): 19-23.
- [3] 周焕祥. 啤酒废水的发展现状及发展趋势[J]. 工业废水处理, 1993, 13(3): 8-10.
- [4] 施云芬, 刘月华. 啤酒废水处理与利用[J]. 酿酒, 2006, 33(6): 57-62.
- [5] 王林山, 吴允, 张勇, 等. 生产性IC反应器处理啤酒废水启动研究[J]. 环境导报, 1998, (4): 22-24.
- [6] Wang S G, Liu X W, Gong W X, et al. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor [J]. *Bioresource Technol*, 2007, 98 (11): 2142-2147.
- [7] Parawira W, Kudita I, Nyandoroh M G, et al. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge [J]. *Process Biochem*, 2005, 40(2): 593-599.
- [8] 丰慧根, 任太芳, 何方淑. 用丝状真菌处理酒精和啤酒废水生产单细胞蛋白[J]. 新乡医学院学报, 1994, 11(1): 9-13.

(下转第21页)

Beer

2011年第04期 总50期

从(图4、图5、图6)可以看出,啤酒贮藏过程中,3组实验异 α -酸含量的变化趋势相同。50℃贮存8天后的啤酒,异 α -酸日均损失率1.5%~2.3%,感官品评结果为存在较明显的老化味;35℃贮存30天后的啤酒,异 α -酸日均损失率在0.6%~0.7%,感官品评结果为存在较明显的老化味;20℃贮存125天后的啤酒,异 α -酸日均损失率0.1%~0.2%,感官品评结果为存在较明显的老化味。因此,可以认为啤酒中异 α -酸含量的降低多少可以指示啤酒老化程度。啤酒在不同温度下贮藏,异 α -酸日均损失率随温度的升高而加速,说明异 α -酸含量的变化与温度有关。

3 结论

研究表明,麦汁煮沸过程中,异 α -酸含量与煮沸时间、温度呈正相关关系,是体现酒花 α -酸利用率的重要指标。啤酒发酵过程中,异 α -酸的损失率为12.7%~33.7%。成品啤酒贮藏过程中,异 α -酸损失量的多少能够反应啤酒的风味稳定性以及老化的程度。

致谢:燕京啤酒技术中心参与研究的工作人员。

参考文献

- [1]管敦仪编著.啤酒工业手册[M].北京:中国轻工出版社,1998.285-299
- [2]王宏华等.建立HPLC法检测麦汁及啤酒中的异 α -酸[J].中国啤酒,2009,(02):175
- [3]贺立东,钟俊辉.HPLC法检测麦汁及啤酒中的异 α -酸[J].酿酒科技,2007,(12):105
- [4]李崎,周天,顾国贤.固相萃取-高效液相色谱法同时测定啤酒中的4种异构化 α -酸[J].色谱,2007,25(4):532
- [5]杨朝霞,李梅,武千钧.采用高效液相色谱法鉴别啤酒中异构化 α -酸的种类[J].食品与发酵工业,2006,32(6):100
- [6] A Rapid and Low-Cost Method for Quantification of Reduced Iso- α -Acids in Brewing[J].J American Society of Brewing Chemists,2006,39-46
- [7] High-Performance Separation of Unmodified and Reduced Hop and Beer Bitter Compounds by a Single High-Performance Liquid Chromatographic Method[J].J American Society of Brewing Chemists,2000,28-31

(上接第18页)

- [9]郑爱榕,赵丽清,詹力扬,等.利用啤酒废水养殖螺旋藻研究[J].海洋科学,2004,28(4):26-31.
- [10]曲春波,史贤明.利用啤酒废水小球藻异养培养[J].微生物学报,2009,49(6):780-785.
- [11]蒋培森,蒋加伦,汪富三,等.利用啤酒厂废水污泥培养钝顶螺旋藻和普通小球藻的研究[J].海洋湖沼通报,2000,(3):15-19.
- [12]王琴,杨劲峰,杨靖.利用啤酒废水制备生物絮凝剂的研究[J].安徽农业科学,2010,38(22):11693-11695.
- [13]芦艳,乔福珍,孟丽丽.利用啤酒废水培养生物絮凝剂产生菌的研究[J].应用化工,2009,38(11):1564-1567.
- [14]万俊杰,邓毛程.微生物絮凝剂A3的培养条件及处理啤酒废水条件研究[J].环境科学与技术,2010,33(7):174-176.
- [15]金大为,孙庆业,石先阳.啤酒废水的厌氧发酵产氢[J].生物学杂志,2010,27(2):29-32.
- [16]邹勇进,孙立贤,徐芬,等.以新亚甲基蓝为电子媒介体的大肠杆菌微生物燃料电池的研究[J].高等学校化

学学报,2007,28(3):510-513.

- [17]王鑫,冯玉杰,曲有鹏.温度对啤酒废水微生物燃料电池产电性能的影响[J].环境科学,2008,29(11):3128-3132.
- [18] Gil G C, Chang I S, Kim B H, et al. Operational Parameters Affecting the Performance of a Mediator-less Microbial Fuel Cell [J]. Biosen. Bioelectron., 2003, 18: 327-334.
- [19]戴全裕,张珩,戴玉兰,等.丝瓜对食品废水的净化功能及经济效益[J].城市环境与城市生态,1994,7(4):8-12.
- [20]戴全裕,陈钊.多花黑麦草对啤酒废水净化功能的研究[J].应用生态学报,1993,4(3):334-337.
- [21]戴全裕,蒋兴昌,张珩,等.水雍菜对啤酒及饮食废水净化与资源化研究[J].环境科学学报,1996,16(2):249-251.
- [22]陈钊,周仕萍,陈忠全,等.水生金针菜对啤酒及饮食废水的净化[J].城市环境与城市生态,1993,6(2):15-19.