



Charakterystyka jakościowa ścieków powstających w browarach i słodowniach

*Wojciech Janczukowicz, Artur Mielcarek, Joanna Rodziewicz,
Kamila Ostrowska, Tomasz Józwiak, Izabella Kłodowska,
Magdalena Kordas
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Piwo znajduje się na piątym miejscu wśród najbardziej popularnych napojów na świecie. Jedna osoba konsumuje średnio 23 litry piwa w ciągu roku [5].

Ogólnie produkcję piwa można podzielić na trzy etapy: przygotowanie słodu, warzenie piwa oraz jego pakowanie [4]. Obecnie sód jest najczęściej produkowany oddzielnie w zakładach słodowniczych i kupowany przez browary. We właściwym procesie produkcji piwa w żelaznej kadzi, wyposażonej w mieszadło, miesza się sód z wodą na zacier. Następnie zacier poddaje się filtracji w celu otrzymania brzeczki (oczyszczony zacier), którą w kadzi brzeczkowej gotuje się z dodatkiem chmielu. Dodatek chmielu nadaje piwu charakterystyczny gorzkawy smak i aromat oraz zwiększa jego trwałość. Po operacjach pośrednich, takich jak cedzenie, wirowanie i chłodzenie otrzymaną brzeczkę piwną zlewa się do kadzi fermentacyjnej i dodaje drożdże. Proces fermentacji może być prowadzony dwufazowo, poprzez fermentację w jednym zbiorniku i leżakowanie w zbiorniku leżakowym lub jednofazowo, gdy fermentacja i leżakowanie przebiegają we wspólnym zbiorniku (unitanki). W czasie produkcji piwa zachodzą liczne procesy chemiczne i biochemiczne (zacieranie, gotowanie, fermentacja i dojrzewanie) oraz procesy separacji substancji stałych (filtracja brzeczki, oddzielenie chmielu, klarowanie piwa) [5]. Gotowe piwo rozlewa się do beczek, butelek lub puszek.

1.1. Charakterystyka ilościowa

Przy produkcji piwa powstaje znaczna ilość ścieków, ponieważ w browarach ścieki powstają praktycznie na wszystkich etapach produkcji. Źródłami ścieków są działy produkcyjne: leżakownia, warzelnia, fermentownia i rozlewnia, skąd odprowadzane są ścieki bezpośrednio związane z procesem technologicznym. Powstają one jako odcieki z młota i wysłodzin (warzelnia), z mycia drożdży i odprasowania drożdży odpadkowych (fermentownia) oraz głównie z procesów mycia urządzeń produkcyjnych, pomieszczeń i opakowań [8]. Dlatego też znaczny wpływ na ilość powstających ścieków ma technologia mycia urządzeń i instalacji.

Ilość ścieków tylko z browaru jest 20–30 razy większa od ilości produkowanego piwa. Zużycie wody w browarach wynosi od około $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{hL}^{-1}$ piwa [8] do $1\text{--}2 \text{ m}^3 \cdot \text{hL}^{-1}$ piwa [15], powstaje przy tym $0,3\text{--}1,0 \text{ m}^3$ ścieków [9]. W krajach w których zasoby naturalne są mocno eksploatowane np. w Chinach zużycie świeżej wody wynosi 10–40 ton na tonę wyprodukowanego piwa, przy czym powstaje 7–35 ton ścieków [4]. Według Feng i in. (2009) przy produkcji słodu z wody pobranej w ilości 25 t powstaje 23,8 t ścieków. Natomiast w dziale warzenia piwa z pobranych 170,5 t wody powstaje zaledwie 17 t ścieków, reszta wody została prawie w całości wykorzystana do produkcji piwa. Największy pobór wody miał miejsce w dziale pakowania, wynosił on w opisywanym browarze $133 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$. W tym dziale woda wykorzystywana była jedynie do sterylizacji opakowań oraz urządzeń, dlatego też ilość powstających ścieków była równa ilości pobranej wody [4].

Ilość ścieków zanieczyszczonych stanowi około jedną czwartą ogólnej ilości zużywanej wody. Dodatkowym źródłem ścieków są procesy chłodzenia. Ścieki pochłonicze tzw. wody umownie czyste mogą stanowić do 65% zużycia wody. Wody te po wcześniejszym schłodzeniu mogą być zwracane do produkcji, jednak ponowne wykorzystanie wód pochłoniczych nie jest praktykowane zbyt często przez obawy przed pogorszeniem jakości produkowanego piwa [8]. Przy stosowaniu zamkniętego obiegu wody jej zużycie znacznie maleje i wynosi zaledwie $0,1\text{--}0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{hL}^{-1}$ piwa. Zmniejszenie ilości pobieranej wody oraz powstających ścieków można osiągnąć wprowadzając nowe, bardziej oszczędne technologie produkcji. Rivera in. (2009) wskazują, że propo-

dzenie nowych procedur produkcji pozwala na zmniejszenie nie tylko ilości pobieranej wody (o 7%) i odprowadzanych ścieków (o 11%), ale również poboru energii (o 49%) czy zapotrzebowania na surowce (np. cukru o 4%). Wprowadzanie nowych technologii pozwala również na zmniejszenie ładunku odprowadzanych zanieczyszczeń [13].

Ilość i skład ścieków powstających w browarze odznacza się nierównomiernością sezonową i dobową [20].

1.2. Charakterystyka jakościowa

Ścieki z browarów należą do ścieków biologicznie rozkładalnych. Zawierają znaczne ilości rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych oraz zawiesin [15, 17], w związku z tym chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) jest wysokie [4]. Wartość wskaźnika ChZT mieści się zwykle w granicach $1000\text{--}4000\text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, natomiast BZT₅ do $1500\text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ [9]. Jednym z istotnych czynników decydujących o jakości ścieków są straty piwa w czasie produkcji (8,01–14,96%), ponieważ znacznie zwiększają stężenie zanieczyszczeń w ściekach [15]. Rozpuszczone substancje organiczne są bardzo niejednorodne (od cząsteczek o prostej strukturze do polimerów), charakteryzują się bardzo zróżnicowaną masą cząsteczkową [8]. Substancje organiczne zawarte w ściekach browarniczych składają się głównie z cukrów (gł. błonnik), skrobi i białek [14,16], ponadto tłuszczów, resztek drożdży i chmielu [4]. Z uwagi na dużą zawartość substancji białkowych ścieki z browaru łatwo przechodzą w stan gnilny połączony z wydzielaniem się gazów: H₂S, NH₃, CH₄ i H₂. Ścieki browarnicze nie są toksyczne [4].

Charakterystykę ścieków pochodzących z poszczególnych działów browaru oraz charakterystykę ścieków ogólnozakładowych, podane przez różnych autorów przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków piwarskich
Table 1. Chemical characteristic of brewery wastewater

Oznaczenia wskaźnik	Ścieki ogólne z browaru							Ścieki z działu produkcji Doubia i in. 2007		Ścieki z gotowania Shao i in. 2008	Ścieki z rozlewni Doubia i in. 2007	
	Feng i in. 2008	Wen i in. 2010	Austermann-Haun i in. 1999	Ince i in. 2000	Yu, Gu 1996	Parawira i in. 2005	Alvarado-Lassman i in. 2008	odpływ	dopływ		odpływ	dopływ
ChZT [mg/dm ³]	2250±418	680±400	2300	80000–90000	1980–2850	3240≥20000		80±7	1195±170	22500–32500	13±1	344±200
Odczyn [pH]	6,5±0,2	6,6±0,2		3,5–4,5		3,3–6,3	10	7,1–5,9	4,9–4,2	3,2–3,9	7,5–7,3	12,1–10,1
Azot ogólny [mgN/dm ³]		27±12				0,0196–0,0336						
Azot dahl [mgN/dm ³]			41	110–210			116			320–450		
Amoniak [mgN-NH ₃ /dm ³]	54±14	19±10										
Mętność [NTU]												
ChZT₅ [mg/dm ³]	1340±335		1500	65000–80000	1120–1930			169,6±10,3	245±98,2		16,2±6,1	41,5±8,6
Fosfor [mg PO ₄ /dm ³]	50±35		17	90–100	8–18	16–124	5	19±1	928±82		15±1	385±63
Zawiesiny ogólne [mg/dm ³]	480±70			100–150	230–560	5100–8750	750	11±3	740±115		10±2	55±27
Stale związane (TDS) [mg/dm ³]						2020–5940		54±25	480±92		182±4	1061±225

Oprócz zanieczyszczeń organicznych ścieki browarnicze często zawierają roztwory środków myjących oraz dezynfekujących, które wpływają głównie na obniżenie lub podwyższenie odczynu pH (kwasy i ług sodowy) oraz zwiększenie zawartości związków azotu i fosforu (kwas azotowy i fosforowy). Ścieki z niektórych zakładów produkcyjnych mogą zawierać inne domieszki np. aluminium służące do ozdabiania banderoli [2]. Około 5% ścieków browarniczych to szlam charakteryzujący się znaczną zawartością zawieszin i wysokim ChZT [20].

Celem pracy było scharakteryzowanie ścieków pochodzących z dwóch zakładów piwowarskich o podobnym profilu produkcji, różniących się jednostkowym zużyciem wody.

Zakres pracy obejmował charakterystykę jakościową ścieków ze wszystkich jednostkowych działów produkcji oraz mieszanin ścieków pochodzących z całego zakładu odprowadzanych, bez poddawania procesom podczyszczania, do miejskiego systemu kanalizacyjnego. Scharakteryzowano jakość ścieków ze względu na zawartość substancji organicznych i składników biogenych. Określono proporcje węgla organicznego do azotu i fosforu w celu określenia możliwości rozkładu związków organicznych zawartych w ściekach w warunkach tlenowych. Przeanalizowano przydatność ścieków z zakładów piwowarskich do zastosowania jako zewnętrznego źródła węgla w procesie defosfatacji i denitryfikacji przy oczyszczaniu ścieków „ubogich” w związki organiczne.

2. Metodyka badań

Przedmiotem badań były ścieki z dwóch zakładów piwowarskich (Browar 1 i Browar 2) produkujących piwo typu lager. Średnie zużycie wody w Browarze 1 i 2 w okresie badań wynosiło odpowiednio 0,30 i 0,45 m³ hL⁻¹ wyprodukowanego piwa.

Miejsca poboru ścieków wynikały z funkcjonującego w danym zakładzie systemu wewnętrznej sieci kanalizacyjnej – przede wszystkim z lokalizacji studzienek umożliwiających pobór ścieków z poszczególnych działów i jednostkowych operacji.

I tak w Browarze 1 przebadano ścieki pochodzące z warzelni i z procesu wirowania (wirówka – element instalacji działu warzelni), fermentowni (tanki fermentacyjne poziome, unitanki), leżakowni (z urządzeniami do filtracji, przechowywaniem w BBT – ciśnieniowych tankach pośredniczących) i z rozlewni butelek.

W przypadku Browaru 2 ścieki pochodziły z następujących działów produkcyjnych:

- słodowni – ścieki z zamaczania ziarna, z transportu ziarna ze słodowni do warzelni a także z mycia krat i podłóg,
- warzelni – ścieki z płukania kadzi zaciernej, kotła warzelnianego, kadzi filtracyjnej, a także z CIP-owania (Cleaning in Place – mycie w obiegu zamkniętym) instalacji,
- fermentowni – ścieki z mycia i płukania tankofermentorów, CIP-owaniantankofermentorów, płukania filtra i CIP-owania instalacji do filtracji, a także z końcowych spływów z rurociągów,
- rozlewni piwa – ścieki z instalacji do rozlewu piwa do butelek (ścieki z mycia butelek, pasteryzacji butelek oraz z CIP-owania instalacji) oraz ścieki z rozlewu piwa do beczek typu KEG (ścieki z mycia, pasteryzacji beczek a także okresowo z utylizacji niezdatnego do spożycia piwa).

Ponadto przebadano mieszaniny ścieków pochodzących z całego zakładu, w skład której, oprócz ścieków produkcyjnych, wchodziły ścieki z zaplecza socjalnego i budynków administracyjnych. W Browarze 2 przeprowadzono także badania ścieków pochodzących z instalacji produkcji słodu, która bezpośrednio zaopatruje browar. W Browarze 1 ślód do produkcji piwa pochodził z zakładu zlokalizowanego poza browarem.

Przeprowadzane analizy fizyko-chemiczne obejmowały:

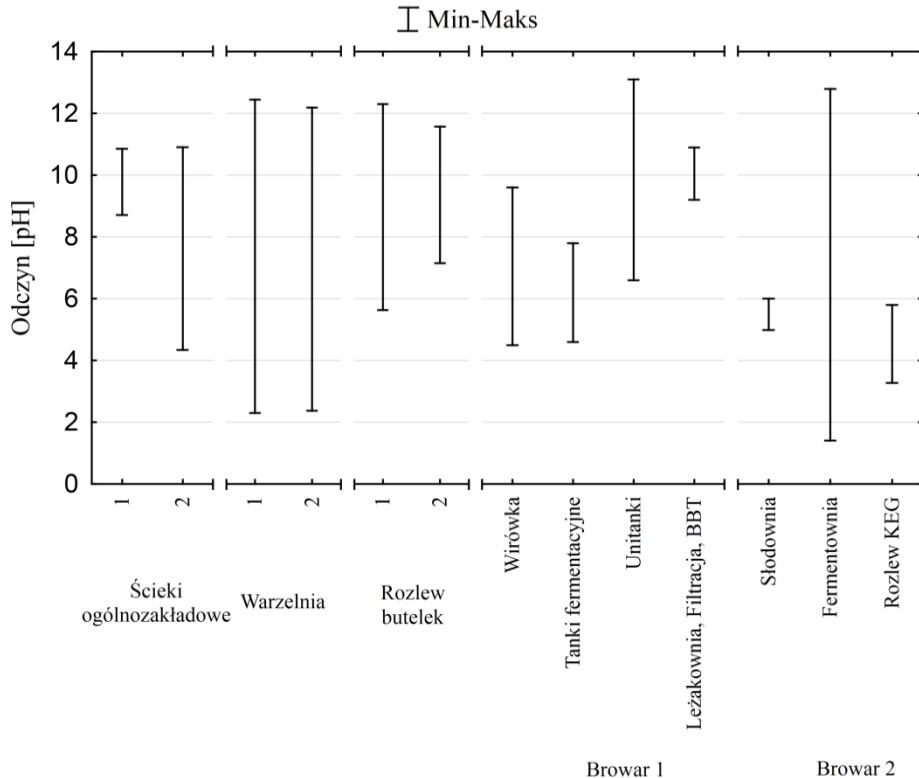
- zawiesiny ogólne (PN-72/C-04559/02),

W próbach sączonej na sączku średnim:

- odczyn za pomocą pH-metru firmy Hanna Instruments, pH 211 Microprocessor pH Meter z dokładnością 0,01 pH,
- azot ogólny za pomocą Analizatora Całkowitego Węgla Organicznego TOC-L_{CPH/CPN} Shimadzu z zestawem do oznaczania azotu ogólnego TNM-L,
- fosfor ogólny za pomocą spektrofotometru UV-VIS HACH Lange 5000 DR metodą Hach Lange LCK 348-350,
- chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą dwuchromianową (PN-74/C-04578/03),
- 5 dobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅) metodą respirometryczną z zastosowaniem zestawów reakcyjnych OxiTop Control firmy WTW.

3. Omówienie wyników i dyskusja

W obu browarach, odczyn ścieków zmieniał się w zależności od etapu produkcji piwa (rys. 1).



Rys. 1. Odczyn ścieków piwarskich

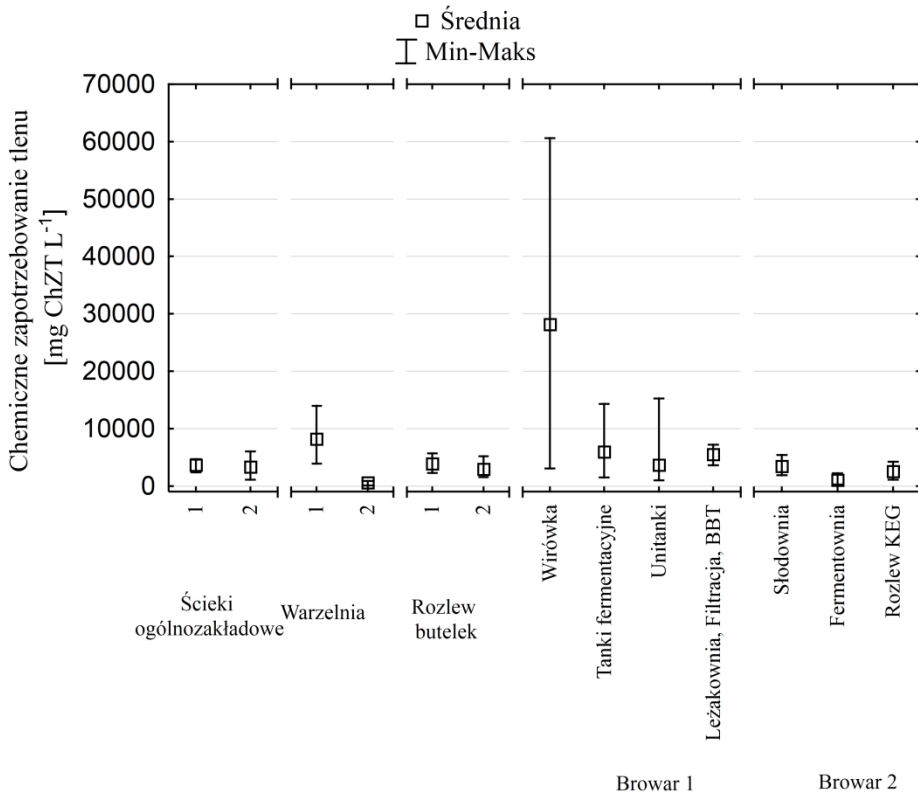
Fig. 1. Brewery wastewater pH

W przypadku Browaru 1 największe jego wahania odnotowano w warzelnii, a najmniejsze w wodach odpływających z leżakowni, filtracji oraz tanków pośredniczących BBT. Szeroki zakres pH (odczyn kwaśny, obojętny, zasadowy) ścieków pochodzących z warzelnii (2,3–12,45 pH) był spowodowany stosowaniem alkalicznego i kwaśnego mycia instalacji w obiegu zamkniętym CIP. Regularnie w takich instalacjach stosuje się mycie zasadowe roztworem 3% NaOH i 0,2–0,3% środkiem dezynfekującym Complex na bazie czwartorzędowych soli amonowych, a raz na

kwartał mycie kwaśne (2% Super Dialic na bazie kwasu azotowego (V)). Ponadto środki myjąco-dezynfekujące o niskim odczynie stosowane są do zewnętrznego czyszczenia urządzeń oraz posadzki, a także do usuwania nalotów i kamienia. W przypadku wód zużytych pochodzących z tanków (zbiorników) fermentacyjnych poziomych ich lekko kwaśny odczyn jest wynikiem mycia ręcznego z użyciem środków o niskim pH. Wahania odczynu ścieków odpływających z UT (unitanków) oraz z linii butelkowej są skutkiem stosowania zarówno kwaśnych jak i alkalicznych środków myjących w obiegu zamkniętym CIP. Ścieki pochodzące z leżakowni, filtrowni oraz z tanków pośredniczących (BBT) charakteryzują się alkalicznym odczynem. Spowodowane jest to myciem rurociągów w cyklu zasadowym minimum raz w tygodniu po zakończonej produkcji oraz kwaśnym samych zbiorników z mniejszą częstotliwością [5].

Odczyn ścieków ogólnozakładowych z Browaru 2 zmieniał się w znacznie szerszym zakresie (4,34–10,91 pH) niż miało to miejsce w odniesieniu do ścieków z Browaru 1 (8,72–10,85 pH). To konsekwencja braku zbiorników retencyjnych, które powodowałyby uśrednienie jakości ścieków odprowadzanych do kanalizacji miejskiej. W Browarze 1 były 2 zbiorniki uśredniające o objętości 500 m³ każdy. W Browarze 2 największe wahania odczynu zanotowano dla ścieków pochodzących z warzelni i fermentowni, w których odczyn zmieniał się w granicach od 2 do 12 pH (rys. 1). Ponownie wynikało to ze stosowania na przemian zasady sodowej oraz kwasów (azotowego (V) i fosforowego (V)).

W Browarze 1 wskaźnik ChZT zmieniał się w największym zakresie w przypadku odcieków z wirówki (od 3025 do 60625 mg O₂ · L⁻¹, przy średniej wartości równej 28161 mg O₂ · L⁻¹) a najmniejszą rozpiętość zanotowano dla ścieków z rozlewni butelkowej oraz z tanków pośredniczących BBT (rys. 2). Ścieki odpływające z wirówki charakteryzowały się również najwyższym średnim stężeniem – 28161 mg O₂ · L⁻¹. Wysoka wartość ChZT w odciekach z wirówki jest konsekwencją procesu wytwarzania breczki. Przygotowana breczka odwirowywana jest odśrodkowo, w wyniku czego powstaje tzw. „zimny osad” składający się z głównie z chmielin. Część osadu i breczki, która w swoim składzie zawiera: maltozę, glukozę, fruktozę, sacharozę, pentozany, dekstryny, związki azotowe i popioły, trafia do kanalizacji powodując podwyższenie wskaźnika w ściekach oprowadzanych z tego działu warzelni [4, 9].



Rys. 2. Stężenie związków organicznych, wartości ChZT ścieków piwowskich
Fig. 2. The concentration of organic compounds, brewery wastewater COD values

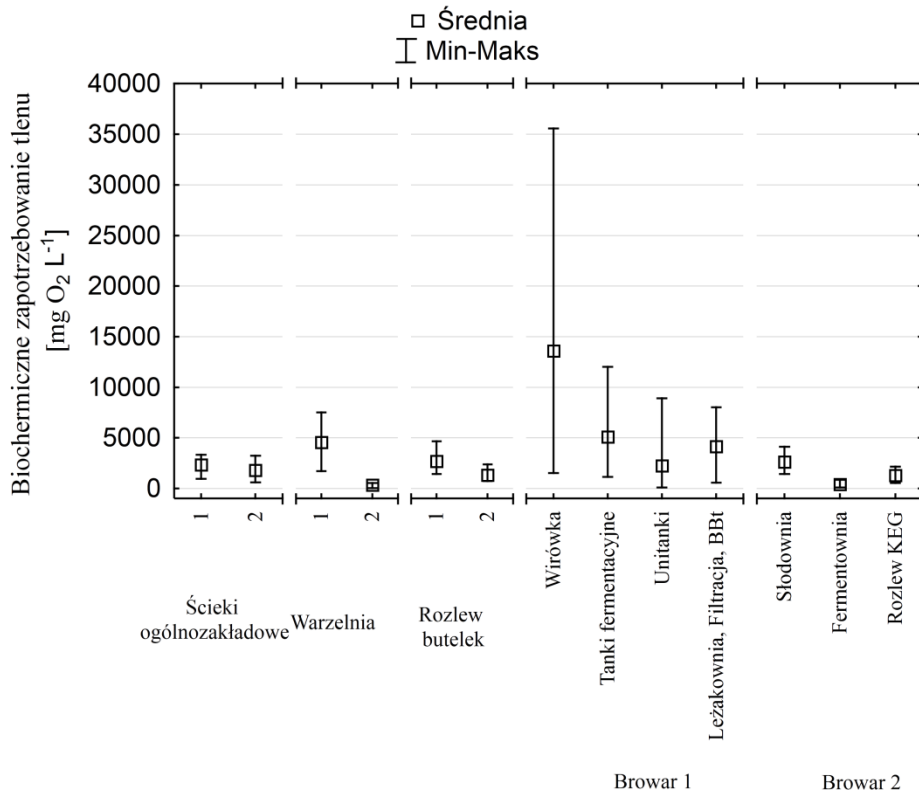
W Browarze 2 najwyższe średnie wartości ChZT stwierdzono w ściekach odpływających ze słodowni – $3437 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (rys. 2). Najniższe natomiast dla ścieków z warzelni ($566 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$). W tym przypadku ścieki pochodziły jedynie z procesów mycia, płukania i CIP-owania urządzeń i instalacji.

Średnie chemiczne zapotrzebowanie tlenu ścieków odprowadzanych z całego zakładu w przypadku Browaru 1 wynosiło $3668 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (zakres od 2386 do $4633 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) natomiast dla Browaru 2 (wraz z instalacją do produkcji słoju) wynosiło $3024,5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ zmieniając się w znacznie szerszym zakresie niż w Browarze 1 – od $1075,0 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ do $5990,0 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

Największe wahania BZT₅ (rys. 3) w Browarze 1 zaobserwowano w ściekach odpływających z wirówki (1524–35570 mg O₂ · L⁻¹), przy średnim stężeniu 13595 mg O₂ · L⁻¹. Wody zużyte pochodzące z pozostałych elementów ciągu technologicznego produkcji piwa, wykazywały znacznie mniejsze zmiany tego parametru, a najniższe średnie stężenia zanieczyszczeń organicznych wyrażonych w BZT₅ odnotowano w ściekach odpływających z unitanków oraz rozlewni butelkowej (odpowiednio 2235 i 2677 mg O₂ · L⁻¹). Wysoka wartość wskaźnika BZT₅ w ściekach odpływających z wirówki, wynika z prowadzonego procesu produkcji piwa – wytwarzania brzezki. Brzezka w swoim składzie zawiera rozpuszczalne związki organiczne ulegające biodegradacji, które wraz z osadami powstającymi w wirówce, przechodzą do ścieków [3, 14].

W ściekach z Browaru 2 zanotowano zmiany wskaźnika BZT₅ w znacznie węższym zakresie niż w ściekach pochodzących z Browaru 1. Ścieki odpływające z warzelnii, rozlewni butelek miały wyraźnie niższe średnie wartości tego wskaźnika niż w przypadku Browaru 1 (rys. 3). Podobnie było ze ściekami odpływającymi z całego zakładu – odpowiednio 1805 mg O₂ · L⁻¹ (Browar 2) i 2347 mg O₂ · L⁻¹ (Browar 1). Najwyższe średnie stężenie BZT₅ odnotowano w Browarze 2 w ściekach ze słodowni (2619 mg O₂ · L⁻¹), natomiast najniższe w ściekach z warzelnii (343 mg O₂ · L⁻¹).

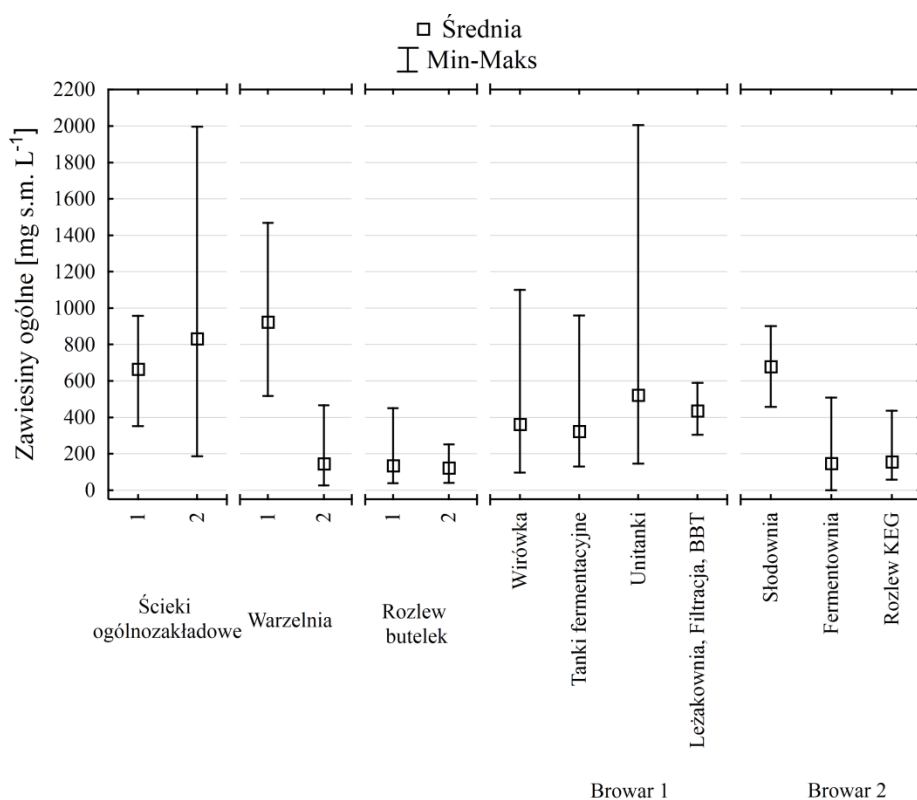
W Browarze 1 zanotowano największe wahania koncentracji zawiesin w ściekach odpływających z unitanków UT (146–2005 mg · L⁻¹), a najmniejsze zmiany w wodach zużytych pochodzących z leżakowni, filtracji oraz tanków pośredniczących. Najwyższe średnie wartości tego wskaźnika zaobserwowano w wodach zużytych odpływających z warzelnii – 924 mg · L⁻¹, a najniższe z rozlewu piwa w butelki – 134 mg · L⁻¹. Wysokie wahania stężenia zawiesin w ściekach odpływających z UT jest spowodowane przedostawaniem się drożdży podczas płukania zbiorników. Ponadto część drożdży odpadowych przepompowywanych jest ze zbiorników drożdżowych znajdujących się przy tankach fermentacyjnych do cysterny, w wyniku tej operacji pewna ich ilość trafia do kanalizacji. W przypadku warzelnii (wraz z wirówką) wysoka koncentracja zawiesin jest spowodowana przechodzeniem do ścieków odcieków z przemywania wysłodzin oraz chmielin. Działy: leżakowania, filtrownia oraz rozlewnia wprowadzały najmniejszą ilość zawiesin do ścieków, zarówno organicznych (komórki drożdży, osady białkowo-garbnikowe), jak i nieorganicznych takich jak ziemia okrzemkowa czy stłuczka szklana [17, 20].



Rys. 3. Stężenie zanieczyszczeń organicznych (BZT₅) w ściekachpiwarskich
Fig. 3. The concentration of organic pollutants (BOD₅) in brewery wastewater

W Browarze 2 średnia koncentracja zawiesin ogólnych w ściekach odpływających z warzelnii była wielokrotnie niższa niż w Browarze 1 (odpowiednio 144 i 924 mg · L⁻¹). Porównywalne wartości zanotowano dla ścieków z rozlewu piwa do butelek, fermentowni i rozlewu KEG-ów. Najwyższą koncentracją charakteryzowały się ścieki ze słodowni (638 mg · L⁻¹).

Ścieki odpływające z całego zakładu w przypadku Browaru 1 miały niższą średnią koncentrację zawiesin niż ścieki z Browaru 2 (odpowiednio 664 i 813 mg · L⁻¹).

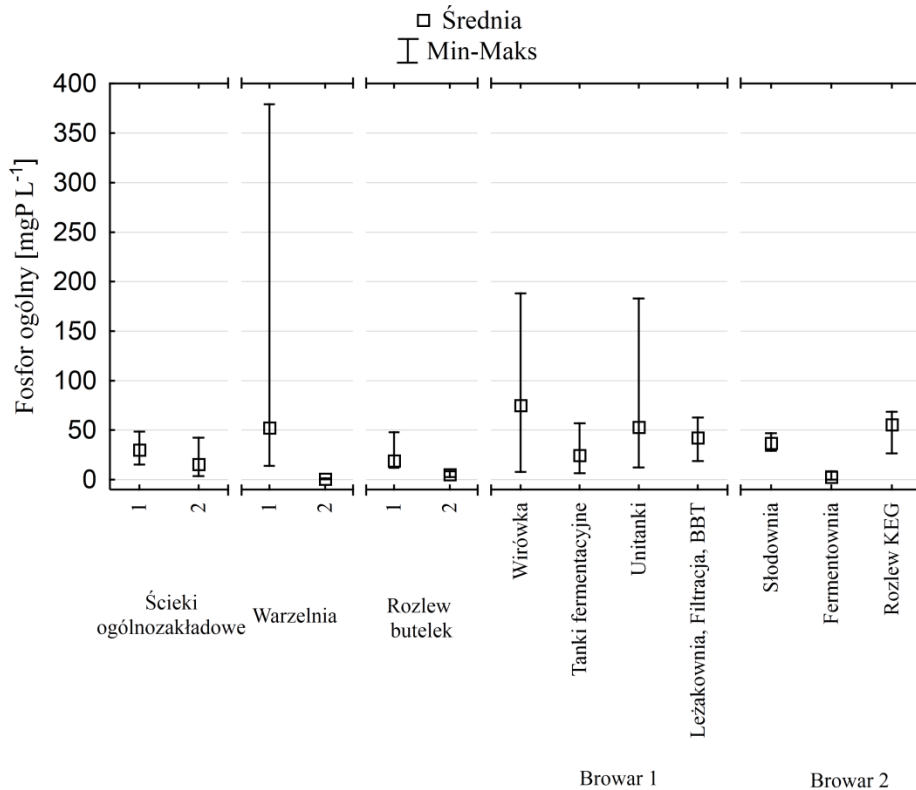


Rys. 4. Koncentracja zawiesin ogólnych w ściekach piwarskich

Fig. 4. The concentration of total suspended solids in the brewery wastewater

W przypadku fosforu ogólnego w Browarze 1 największą różnicę między minimalnym, a maksymalnym stężeniem fosforu w ściekach obserwowano w warzelni (rys. 5). Wskaźnik ten zmieniał się w bardzo szerokim zakresie od 13,8 do 378 mg P · L⁻¹, natomiast najmniejszą różnicę między wartością minimalną i maksymalną odnotowano dla ścieków z rozlewni butelkowej (12,0–48,0 mg P · L⁻¹). Najwyższą średnią zawartość fosforu ogólnego odnotowano w odciekach z wirówki (75,2 mg P · L⁻¹), a najniższą w dziale rozlewu piwa w butelki (19,2 mg P · L⁻¹). Duże wahania oraz wysoka koncentracja fosforu ogólnego w ściekach pochodzących z warzelni jest wynikiem procesu zacierania słołu, podczas którego następuje uwolnienie m.in. związków fosforowych do fazy ciekłej – brzezki. Zawartość fosforu ogólnego w ściekach odpływających z fermentowni spowodowane jest obecnością drożdży, które w swojej suchej

masie zawierają 0,8–2,6% tego pierwiastka, natomiast w urządzeniach do filtrowania w wyniku stosowania 0,2% kwasu fosforowego w cyklu mycia kwaśnego [15].



Rys. 5. Stężenie fosforu ogólnego w ściekach piwarskich

Fig. 5. Brewery wastewater total phosphorus concentration

W Browarze 2 najwyższe średnie wartości stężenia fosforu ogólnego zanotowano w ściekach z rozlewu piwa do beczek typu KEG oraz w ściekach ze słodowni (rys. 5) – odpowiednio 55,4 i 37,0 mg P · L⁻¹. Najniższe średnie stężenie fosforu ogólnego było w odpływie z warzelnia – 0,7 mg P · L⁻¹. W przypadku Browaru 2, komórki drożdży były całkowicie zatrzymywane podczas filtracji piwa i kierowane oddzielną instalacją, co miało wpływ na ładunek związków organicznych, zawiesin ogólnych i pierwiastków biogenych odprowadzanych do sieci kanalizacyjnej.

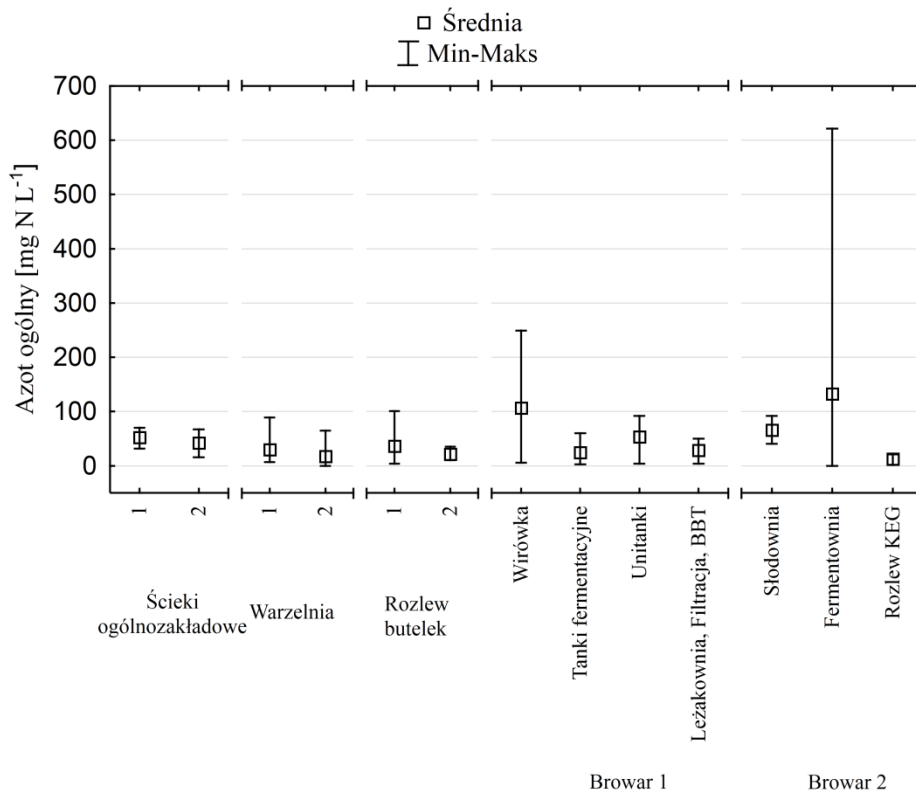
Wyższe stężenia ścieków z poszczególnych działów spowodowały bezpośrednio wyższe wartości koncentracji fosforu ogólnego w ściekach odprowadzanych do sieci kanalizacyjnej (ścieki ogólnozakładowe). W przypadku Browaru 1 średnia koncentracja fosforu była dwukrotnie wyższa niż dla ścieków z Browaru 2 – wartości te wynosiły odpowiednio 30,2 i 15,7 mg P · L⁻¹.

Największe wahania stężenia azotu w ściekach w Browarze 1 (rys. 6) stwierdzono w odciekach z wirówki (6,0–249,0 mg N · L⁻¹), które jednocześnie charakteryzowały się największym średnim stężeniem (106,6 mg N · L⁻¹). Wody zużyte pochodzące z pozostałych instalacji ciągu technologicznego produkcji piwa, wykazywały znacznie mniejsze zmiany tego wskaźnika. Najniższe stężenia azotu odnotowano w ściekach odpływających z tanków fermentacyjnych poziomych (24,5 mg N · L⁻¹). Wysoka wartość stężenia azotu ogólnego w ściekach odpływających z wirówki jest spowodowana odprowadzeniem kłaczkowatego osadu, składającego się głównie z substancji białkowych oraz garbników [4].

W Browarze 2 najwyższe średnie wartości stężenia azotu ogólnego (rys. 6) zanotowano w ściekach z fermentowni (132,9 mg N · L⁻¹). Była to najwyższa średnia wartość zanotowana w czasie badań zarówno w Browarze 1 jak i w Browarze 2. Także zakres zmian tego wskaźnika – od 0,1 do 621,1 mg N · L⁻¹ był najszerszy.

Średnie stężenia azotu ogólnego w ściekach ogólnozakładowych z Browaru 1 wynosiło 52,4 mg N · L⁻¹, natomiast z Browaru 2 było niższe i wynosiło 42,0 mg N · L⁻¹.

Dodatkowo na podstawie wartości wskaźników zanieczyszczeń określono stosunek C, N i P w oczyszczanych ściekach. N i P są pierwiastkami niezbędnymi do syntezy nowej biomasy komórkowej mikroorganizmów. Ich niedobór w oczyszczanych ściekach może uniemożliwić lub w znacznym stopniu ograniczyć biologiczny rozkład związków organicznych. Przyjmuje się, że optymalny stosunek C:N:P w przypadku oczyszczania ścieków w warunkach tlenowych wynosi 100:5:1, gdzie ilość węgla organicznego wyrażona jest chemicznym zapotrzebowaniem tlenu [11].



Rys. 6. Stężenie azotu całkowitego w ściekach piwarskich
Fig. 6. Brewery wastewater total nitrogen concentration

W Browarze 1 i 2 proporcje C(ChZT):N:P były zróżnicowane nie tylko ze względu na dział produkcji, ale także ze względu na jednostkowy proces technologiczny. Dla większości rozpatrywanych działów średni stosunek ChZT:N:P był odpowiedni dla przebiegu procesów tlenowego oczyszczania ścieków. Dla ścieków pochodzących z całego zakładu średni stosunek C(ChZT):N:P wynosił: dla Browaru 1 – 100:1,4:0,83 i 100:1,3:0,79 dla Browaru 2. Tylko w przypadku ścieków pochodzących z fermentowni i z rozlewu KEG proporcje ChZT:N:P były niekorzystne – w pierwszym przypadku ze względu na bardzo wysokie stężenie azotu ogólnego a w drugim z powodu wysokiej koncentracji fosforu ogólnego. Wysoka wartość stosunku BZT₅:ChZT mieszcząca się w przedziale od 0,39 (ścieki z fermentowni) do 0,86 (ścieki z tanków fermentacyjnych) świadczy o istotnym udziale rozkładalnej frakcji

w zanieczyszczeniach organicznych znajdujących się w ściekach i potwierdza podatność ścieków na tlenowy biologiczny rozkład.

Tabela 2. Relacje między wskaźnikami zanieczyszczeń w ściekach piwowarskich

Table 2. Brewery wastewater chemical parameters ratio

Dział produkcji /operacja jednostkowa	BZT ₅ /ChZT	ChZT/(N+P)	BZT ₅ /(N+P)	ChZT:N:P
Ś. ogólnozakładowe 1	0,64	44,40	28,40	100:1,4:0,83
Ś. ogólnozakładowe 2	0,54	57,92	31,33	100: 1,3: 0,79
Warzelnia 1	0,56	99,53	55,33	100:0,38:0,64
Warzelnia 2	0,61	30,60	18,58	100:0,53:0,13
Rozlew butelek 1	0,69	70,59	48,37	100:0,95:0,5
Rozlew butelek 2	0,46	107,16	49,08	100:0,60:0,18
Wirówka	0,48	154,96	74,81	100:0,37:0,27
Tanki fermentacyjne	0,86	120,69	103,40	100:0,42:0,42
Unitanki	0,61	34,09	20,96	100:1,46:1,46
Leżakownia, filtracja, BBT	0,75	77,00	58,12	100:0,54:0,78
Słodownia	0,76	33,33	25,40	100:1,93:1,08
Fermentownia	0,39	7,39	2,85	100:13,27:0,27
Rozlew KEG	0,51	37,01	18,76	100:0,44:2,19

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, iż ścieki z fermentowni, warzelnii z Browaru 2, z unitanków i z rozlewu beczek typu KEG nie mogą być zastosowane jako zewnętrzne źródło węgla w procesie denitryfikacji i defosfatacji biologicznej. Pozostałe ścieki z obu Browarów – zarówno z poszczególnych działów produkcji, z jednostkowych procesów jak i z całego zakładu charakteryzują się bardzo korzystnym stosunkiem BZT₅:(N+P), przekraczającym wartość 25. Zgodnie z literaturą wartość ilorazu BZT₅:P powyżej 25 gwarantuje usunięcie na drodze biologicznej fosforu ogólnego do poziomu poniżej 1 mg P · L⁻¹. W przypadku azotu ogólnego wartość ilorazu BZT₅:N powyżej 5 gwarantuje wysoką efektywność procesu denitryfikacji [6]. Najbardziej przydatne do tego celu są ścieki z tanków fermentacyjnych dla których iloraz BZT₅:(N+P) wynosi ponad 103. Cytowane powyżej wartości dowodzą także, że możliwe jest wysoce efektywne usuwanie związków biogenych ze ścieków piwowarskich na drodze biologicznej [10].

4. Podsumowanie

1. Ścieki piwowarskie charakteryzowały się dużą zmiennością wskaźników fizyko-chemicznych. Na jakość ścieków miały wpływ straty surowców wykorzystywanych do produkcji słodu i piwa, straty gotowego produktu (słodu i piwa) oraz środki stosowane do utrzymania czystości urządzeń i instalacji. Ważnym czynnikiem decydującym o ilości zanieczyszczeń w ściekach była wielkość zużycia wody w czasie jednostkowych procesów produkcyjnych.
2. Najwyższe średnie stężenia związków organicznych (ChZT i BZT₅) i fosforu ogólnego zanotowano w ściekach powstających w trakcie wirowania brzeczki w warzelnii. Najwyższą koncentrację zawiesin ogólnych stwierdzono w ściekach z warzelnii z Browaru 1, natomiast azotu ogólnego w ściekach z fermentowni.
3. W przypadku ścieków pochodzących z fermentowni i z rozlewu beczek typu KEG proporcje ChZT:N:P były niekorzystne dla przebiegu tlenowego, biologicznego rozkładu znajdujących się w nich związków organicznych. W pierwszym przypadku ze względu na bardzo wysokie stężenie azotu ogólnego, a w drugim z powodu wysokiej koncentracji fosforu ogólnego.
4. Ścieki piwowarskie z wyłączeniem ścieków z fermentowni, warzelnii z Browaru 2, z unitanków i z rozlewu KEG-ów mogą być zastosowane jako zewnętrzne źródło węgla w procesach denitryfikacji i defosfatacji biologicznej. Równocześnie bardzo korzystne wartości proporcji BZT₅:(N+P), przekraczające wartość 25, dowodzą że możliwe jest wysoce efektywne usuwanie związków biogenych ze ścieków piwowarskich.
5. Uzyskane wyniki badań jakości ścieków odprowadzanych do sieci kanalizacyjnej z Browaru 1 i Browaru 2 potwierdzają fakt, iż dane literaturowe nie mogą być podstawą do projektowania oczyszczalni ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków przemysłowych. Każdorazowo konieczne jest przeprowadzenie badań ilościowo-jakościowych ścieków opuszczających zakład produkcyjny.

Literatura

1. **Alvarado-Lassman A., Rustrían E., Garcia-Alvarado M.A., Rodriguez-Jiménez G.C., Houbron E.:** *Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors.* *Bioresource Technology.* 99, 3009–3015 (2008).
2. **Austermann-Haun U.H. Meyer H., Seyfried C.F., Rosenwinkel K.H.:** *Full scale experiences with anaerobic/aerobic treatment plants in the food and beverage industry.* *Water Science and Technology.* 40, 305–312 (1999).
3. **Doubla A., Laminsi S., Nzali S., Njoyim E., Kamsu-Kom J., Brisset J.L.:** *Organic pollutants abatement and biodecontamination of brewery effluents by a non-thermal quenched plasma at atmospheric pressure.* *Chemosphere.* 69, 332–337 (2007).
4. **Feng X., Huang L., Zhang X., Liu Y.:** *Water system integration of a brewhouse.* *Energy Conversion and Management.* 50, 354–359 (2009).
5. **Fillaudeau L., Blanpain-Avet P., Daufin G.:** *Water, wastewater and waste management in brewing industries.* *Journal of Cleaner Production.* 14, 463–471 (2006).
6. **Grady L.C.P., Daigger G.T., Lim H.C.:** *Biological wastewater treatment.* Marcel Dekker, Inc. New York 2011.
7. **Ince B.K., Ince O., Sallis P.J., Anderson G.K.:** *Inert COD production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater.* *Water Research.* 34, 3943–3948 (2000).
8. **Janhom T., Wattanachira S., Pavasant P.:** *Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis.* *Journal of Environmental Management.* 90, 1184–1190. (2009).
9. **Kanagachandran K., Jayaratne R.:** *Utilization potential of brewery waste water sludge as an organic fertilizer.* *Journal of the Institute of Brewing.* 112, 92–96. (2006).
10. **Miksch K., Sikora J.:** *Biotechnologia ścieków.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2010.
11. **Metcalf & Eddy, Inc.:** *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, and Reuse, third edition.* McGraw-Hill, Inc. New York 2002.
12. **Parawira W., Kudita I., Nyandoroh M.G., Zvauya R.:** *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.* *Process Biochemistry.* 40, 593–599. (2005).
13. **Rivera A., Gonzalez J.S., Carrillo R., Martinez J.M.:** *Operational change as a profitable cleaner production tool for a brewery.* *Journal of Cleaner Production.* 17, 137–142 (2009).

14. **Rodriguez-Martinez J., Martinez-Amador S.Y., Garza-Garcia Y.:** *Comparative anaerobic treatment of wastewater from pharmaceutical, brewery, paper and amino acid producing industries.* Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 32, 691–696 (2005).
15. **Shao X., Peng D., Teng Z., Ju X.:** *Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR).* Bioresource Technology. 99, 3182–3186 (2008).
16. **Speece R.E.:** *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment.* Environmental Science & Technology. 17, 416A–427A. (1983).
17. **Tabatabaei M., Rahim R.A., Abdullah N., Wright A-D.G., Shirai Y., Sakai K., Sulaiman A., Hassan M.A.:** *Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments.* Process Biochemistry. 45, 1214–1225 (2010).
18. **Wen Q., Wu Y., Zhao L., Sun Q.:** *Production of electricity from the treatment of continuous brewery wastewater using a microbial fuel cell.* Fuel. 89, 1381–1385 (2010).
19. **Yu H., Gu G.:** *Biomethanation of brewery wastewater using an anaerobic upflow blanket filter.* Journal of Cleaner Production. 4, 219–223 (1996).
20. **Zupančič G.D., Stražičar M., Roš M.:** *Treatment of brewery slurry in thermophilic anaerobic sequencing batch reactor.* Bioresource Technology. 98, 2714–2722 (2007).

Quality Characteristics of Wastewater from Malt and Beer Production

Abstract

Beer is the fifth most popular drink all over the world. Annual consumption reaches 23 L per capita. In Poland, the brewery industry has been the subject of intensive transformations in the last 20 years as a result of, most of all, an increase in beer consumption and brewery wastewater quantity increase are observed. Two main cycles may be distinguished in the beer production process: production of malt and production of beer. Wastewaters are generated at all production stages: soaking and transport of grain (malt house), spent grain and draff (brewhouse), yeast washing and waste yeast pressing (fermentation house), and mainly from processes of production appliances, rooms and packages cleaning. Hence, the quantity of generated wastewaters is significantly affected by the washing technology of appliances and installations. The study presents the physicochemical characteristics of wastewaters originated from the brewery plant production departments. Wastewater samples were taken from

two brewery plants (BP) 1 and 2. They produce lager type beer. The mean water consumption in the breweries in the study period reached 0.30 and 0.45 m³ hL⁻¹ of produced beer respectively for BP1 and for BP2. Wastewaters originated from: brewhouse, the process of spinning (centrifuge), fermentation house (fermentation tanks, horizontal unitanksUT), storage facilities (with facilities for filtration, storage in the pressurized tanks BBT type) and racking house – BP1 and from malt house, brewhouse, fermentation house and racking house at BP2. In addition, analyses were conducted on a mixture of wastewaters originating from the whole brewery plant that, apart from the above-mentioned production wastewaters, contained wastewaters from social facilities and administrative buildings. Physicochemical analyses included: pH, suspended solids, total nitrogen, total phosphorus, COD and BOD.

Results of the study demonstrate a correlation between the site of wastewaters generation, specific character of a unitary technological process and the quality of wastewaters discharged to a sewage system, including their potential biodegradability. The highest average concentration of organic compounds (COD and BOD) (28161 mg O₂ · L⁻¹ and 13595 mg O₂ · L⁻¹) and total phosphorus (75,2 mg P · L⁻¹) were observed in the effluents produced during the centrifuge process at the brew house. Wastewater from brewhouse located at BP1 characterized by the highest suspended solids concentration (924 mg d.m. · L⁻¹). The maximum values of total nitrogen (132,9 mg N · L⁻¹) were reported in the effluent from the fermentation process (BP2). Despite significant differences in the quality of wastewaters, they were characterized by the C:N:P ratio beneficial for the biological treatment, irrespective of the source of their origin. Ratios of BOD : (TKN + TP) (>25) in brewery wastewaters indicate the potential for highly-effective process of biological N and P removal. These ratios show that the processes of denitrification and biological phosphorus removal should not be limited by the availability of the organic substrate. Moreover, most examined brewery wastewater streams can be applied as external carbon source in biological processes removal of nitrogen and phosphorus from wastewater containing insufficient amounts of biodegradable organic matter.