

白酒酿造废水低碳处理与资源化：厌氧产氢微藻固碳耦合工艺

吴菊珍^{1*}, 邱 诚^{1#}, 冯毓帆¹, 何梦霖², 吴 勇², 周 筏¹

¹成都工业学院材料与环境工程学院, 四川 成都

²成都工业学院图书馆, 四川 成都

收稿日期: 2026年1月9日; 录用日期: 2026年2月6日; 发布日期: 2026年2月14日

摘要

白酒酿造废水有机物浓度高、处理能耗大、资源回收率低, 严重制约白酒产业绿色转型与“双碳”目标实现。本研究提出“厌氧产氢 - 微藻固碳”耦合工艺, 构建“废水处理 - 能源回收 - 碳减排”三位一体低碳资源化技术体系。通过优化预处理、筛选产氢菌群、调控微藻固碳条件及解析菌藻协同机制, 实现废水中有机物向氢气与微藻生物质的高效转化。实验表明, 最优参数下(厌氧发酵温度35°C~40°C、HRT38h、C/N比20~30; 微藻培养光照强度6000 Lux、CO₂通气量7% v/v), 产氢率≥1.5 L H₂/(L·d), COD去除率>85%, 微藻固碳效率≥0.8 g CO₂/g藻生物量, 吨水碳减排量≥15 kg CO₂, 处理成本≤15元/m³。该工艺突破传统高能耗瓶颈, 为白酒行业废水低碳资源化利用提供全新技术路径, 兼具理论价值与工程应用前景。

关键词

白酒酿造废水, 厌氧产氢, 微藻固碳, 低碳, 资源化利用

Low-Carbon Treatment and Resource Utilization of Baijiu Brewing Wastewater: Anaerobic Hydrogen Production-Microalgae Carbon Sequestration Coupling Process

Juzhen Wu^{1*}, Cheng Qiu^{1#}, Yufan Feng¹, Menglin He², Yong Wu², Zheng Zhou¹

¹School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

²Library of Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

*第一作者。

#通讯作者。

Received: January 9, 2026; accepted: February 6, 2026; published: February 14, 2026

Abstract

Brewery wastewater from Baijiu production is characterized by high organic concentration, high energy consumption for treatment and low resource recovery rate, which seriously restricts the green transformation of the Baijiu industry and the achievement of the “dual carbon” goals. In this study, a coupled process of anaerobic hydrogen production and microalgal carbon sequestration was proposed, and a trinity low-carbon resource utilization technical system integrating wastewater treatment, energy recovery and carbon emission reduction was constructed. Through optimizing pretreatment processes, screening hydrogen-producing microbial communities, regulating microalgal carbon sequestration conditions and analyzing the algae-bacteria synergetic mechanism, the efficient conversion of organic matter in wastewater into hydrogen and microalgal biomass was realized. The experimental results showed that under the optimal parameters (anaerobic fermentation temperature of 35°C~40°C, hydraulic retention time (HRT) of 38 h and C/N ratio of 20~30; microalgal culture with light intensity of 6000 Lux and CO₂ aeration rate of 7% v/v), the hydrogen production rate was no less than 1.5 L H₂/(L·d), the COD removal rate exceeded 85%, the microalgal carbon sequestration efficiency was not less than 0.8 g CO₂/g microalgal biomass, the carbon emission reduction per cubic meter of wastewater reached no less than 15 kg CO₂, and the treatment cost was no more than 15 CNY/m³. This process breaks through the high energy consumption bottleneck of traditional technologies, provides a novel technical approach for the low-carbon resource utilization of wastewater in the Baijiu industry, and has both theoretical value and engineering application prospects.

Keywords

Baijiu Brewing Wastewater, Anaerobic Hydrogen Production, Microalgae Carbon Sequestration, Low-Carbon, Resource Utilization

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

白酒产业作为我国特色优势产业，2023年全国产量达671.2万千升，产值超7000亿元，其中四川省作为主产区贡献了全国60%的产值。但白酒酿造过程中每生产1吨白酒约排放8~15吨高浓度有机废水，其COD高达20,000~30,000 mg/L，且存在BOD₅高、SS多、碳氮比失衡等问题[1]，传统“厌氧消化+好氧处理”组合工艺虽能实现达标排放，却面临吨水能耗2.5~3.5 kWh、资源回收率不足20%、剩余污泥处理成本高及碳减排效果有限等突出缺陷[2]。随着“十四五”生态环保规划要求白酒行业2025年前减排30%，“双碳”目标深入推进，产业亟需低碳化、资源化的新型处理技术。厌氧生物制氢可将有机污染物转化为清洁能源，微藻固碳能高效固定CO₂并合成高附加值生物质，二者耦合有望实现“废水净化-能源回收-碳固定”多重目标[3]。

梳理国内外研究现状发现，现有技术存在明显不足：白酒废水处理多聚焦传统工艺优化或单一资源化探索[4]，产氢率低、藻种耐受性不足等问题突出[5]；厌氧产氢与微藻固碳技术虽有进展，但针对高浓度白酒废水的适配性研究欠缺，系统酸化、碳源限制等瓶颈尚未突破；工艺耦合研究缺乏“能源-资源”

协同设计，未形成兼顾经济性与工程化的定制化方案[6]。此外，现有研究较少开展系统的生命周期评价(LCA)，能量平衡分析不完整，且微藻固碳过程中不同营养模式的贡献比例不明确，导致固碳量计算准确性不足，制约了工艺环境效益的客观评估。

基于此，研究“低碳化”与“循环经济”为导向，构建厌氧产氢-微藻固碳耦合工艺，旨在突破传统工艺高能耗局限，实现废水中有机物向氢气与微藻生物质的高效转化，探索废水处理与碳中和协同路径，解决高浓度废水与生物系统适配性难题，为白酒企业提供“废水处理厂→资源化工厂”转型方案[7]。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

2.1.1. 废水样品

实验所用白酒酿造废水取自四川省某大型白酒企业，主要水质指标如下：COD 22,000~28,000 mg/L，BOD₅ 11,000~16,000 mg/L，TN 350~450 mg/L，TP 40~60 mg/L，pH 4.5~5.5，SS 3000~5000 mg/L，C/N 比 12~18。废水样品采集后置于 4℃ 冰箱冷藏保存，使用前经预处理去除悬浮物。

2.1.2. 产氢菌群与微藻种[8]

产氢菌群取自某污水处理厂厌氧消化池污泥[9]，经富集培养与筛选，获得 3 株优势产氢菌株 (*Clostridium beijerinckii*、*Clostridium butyricum* 与 *Enterobacter aerogenes*)，混合接种比例为 2:1:1。微藻种选用小球藻(*Chlorella vulgaris*)与螺旋藻(*Spirulina platensis*)，购自中国科学院水生生物研究所，采用改良 BG11 培养基培养。

2.1.3. 实验试剂与仪器

实验试剂均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司；实验仪器包括厌氧发酵罐(5 L)、光生物反应器(10 L)、气相色谱仪(GC-2014C)、水质分析仪(DR1900)、元素分析仪(Vario EL III)、高速冷冻离心机(H1650R)等。

2.2. 实验方法

2.2.1. 废水预处理实验

采用离心与过滤组合预处理工艺：8000 r/min 离心 15 min 去除大部分悬浮物，上清液经 0.45 μm 滤膜过滤，采用 1 mol/L NaOH 或 HCl 调节 pH 至 6.5、7.0、7.5 三个梯度，考察 pH 对后续厌氧产氢的影响。

2.2.2. 厌氧产氢实验[10]

- 1) 菌群富集培养：将混合产氢菌株接种至富集培养基，37℃ 厌氧培养 48 h，接种量为 10% (v/v)。
- 2) 单因素实验：分别考察底物浓度(COD 10,000~30,000 mg/L)、温度(30℃~45℃)、pH (5.5~8.0)、HRT (12~60 h)对产氢率与氢气纯度的影响。
- 3) 响应面优化实验：选取温度、pH、HRT 为自变量，以产氢率为响应值，采用 Box-Behnken 设计进行三因素三水平响应面分析。
- 4) 指标检测：气相色谱仪测定氢气纯度与产氢量，重铬酸钾法(国标 HJ 828-2017)测定 COD。

2.2.3. 微藻固碳实验[11]

- 1) 微藻扩大培养：将微藻接种至改良 BG11 培养基，光照强度 6000 Lux、光照周期 12 h/12 h、温度 25℃ 条件下培养 72 h。
- 2) 发酵液适配性实验：将厌氧发酵液稀释至 COD 500~2000 mg/L，接种 10% (v/v)微藻液，考察微藻

生物量与 COD 去除率。

3) 培养条件优化: 考察光照强度(3000~9000 Lux)、CO₂ 通气量(2%~11% v/v)、营养配比(C:N:P 80:10:1~120:10:1)对微藻生长的影响。

4) 指标检测: 紫外 - 可见分光光度计测定 BOD₅ 80 换算微藻生物量，元素分析仪测定藻细胞碳含量计算固碳效率。

5) 营养模式贡献实验: 设置三组平行实验区分光合自养、异养及混合营养模式：① 光合自养组：仅添加 CO₂(7% v/v)，无有机碳源；② 异养组：黑暗条件下添加发酵液中 VFAs(乙酸、丙酸、丁酸，浓度与优化组一致)，无 CO₂ 通入；③ 混合营养组：同时添加 CO₂ 与 VFAs，其他条件同优化组。培养 72 h 后测定各组微藻生物量，计算不同营养模式对生物质积累的贡献比例；通过碳平衡法计算固碳来源：废水中无机碳固定量 = 异养组生物质碳量 - 对照组(无碳源)生物质碳量，外源 CO₂ 固定量 = 混合营养组总固碳量 - 废水中无机碳固定量。

2.2.4. 菌藻耦合工艺实验

1) 耦合系统搭建: 构建“厌氧发酵罐 - 光生物反应器”串联系统，有效容积分别为 5 L 和 10 L。

2) 工艺参数调试: 设定厌氧段温度 37°C、pH 7.0、HRT 36 h；微藻段光照强度 6000 Lux、CO₂ 通气量 7% v/v、C:N:P 100:10:1。

3) 连续运行实验: 系统连续运行 30 天，每日监测产氢率、COD 去除率、微藻生物量等指标。

4) 抗冲击负荷实验: 分别将进水 COD 提升至 30,000~40,000 mg/L，维持 4 h 后恢复正常进水，监测系统恢复能力。

2.2.5. 经济性与环境效益评估

1) 经济性核算: 测算设备购置、试剂消耗、能源消耗等成本，计算吨水处理成本与投资回收期。

2) 环境效益评估: 采用生命周期分析(LCA)方法，核算工艺碳排放量与碳减排量。

3) 能量平衡分析: 基于 LCA 框架，系统核算输入能量与输出能量：① 输入能量：加热能耗(厌氧发酵罐升温与保温)、搅拌能耗(厌氧发酵罐与光生物反应器)、人工光照能耗(光生物反应器 LED 光源)、离心收藻能耗(高速冷冻离心机)，通过设备功率与运行时间计算；② 输出能量：氢气热值(基于产氢量与氢气标准热值 12.74 MJ/m³ 换算)、藻生物质能(基于藻粉产量与微藻平均热值 20 MJ/kg 换算)；③ 计算能量比值(输出能量/输入能量)与净能量(输出能量 - 输入能量)。

4) 对比分析: 与传统“UASB + SBR”工艺在处理成本、碳减排效果等方面进行对比。

3. 白酒酿造废水处理技术路线和流程图

3.1. 白酒酿造废水处理技术路线

采用“预处理 - 厌氧产氢 - 微藻固碳 - 资源化利用”的技术路线[12]：

白酒废水 → 预处理(pH 调节、固液分离) → 厌氧发酵产氢(优化 C/N、HRT) → 发酵液 → 微藻固碳培养(光生物反应器) → 藻液收获(离心脱水) → 出水达标与藻粉资源化

技术路线说明：

1) 预处理阶段[13]: 通过离心/过滤去除废水中的悬浮物，采用 NaOH/HCl 调节 pH 至 6.5~7.5。

2) 厌氧产氢阶段: 接种高效产氢菌群(如 *Clostridium beijerinckii*)，在 CSTR/UBF 反应器中发酵[14]，优化温度(35°C~40°C)、HRT(24~48 h)、C/N 比(20~30)等参数。

3) 微藻固碳阶段[15]: 将厌氧发酵液稀释至适宜浓度，补充氮、磷营养盐调节 C:N:P 至 100:10:1，在光生物反应器中培养微藻，优化光照强度(5000~8000 Lux)、CO₂ 通气量(5%~10% v/v)。

4) 营养模式调控: 微藻培养采用混合营养模式, 通过控制发酵液有机碳源浓度与 CO_2 通气量, 实现光合自养与异养代谢协同, 提升生物质积累效率与固碳效果。

5) 资源化阶段: 离心脱水收获藻液并干燥获得藻粉, 处理后出水经检测达标排放。

6) 系统优化: 通过响应面法(RSM)优化工艺参数组合, 测试系统抗冲击负荷能力, 建立工艺性能评价体系。

3.2. 白酒酿造废水处理流程图[16]

白酒酿造废水处理流程图, 如图 1 所示:

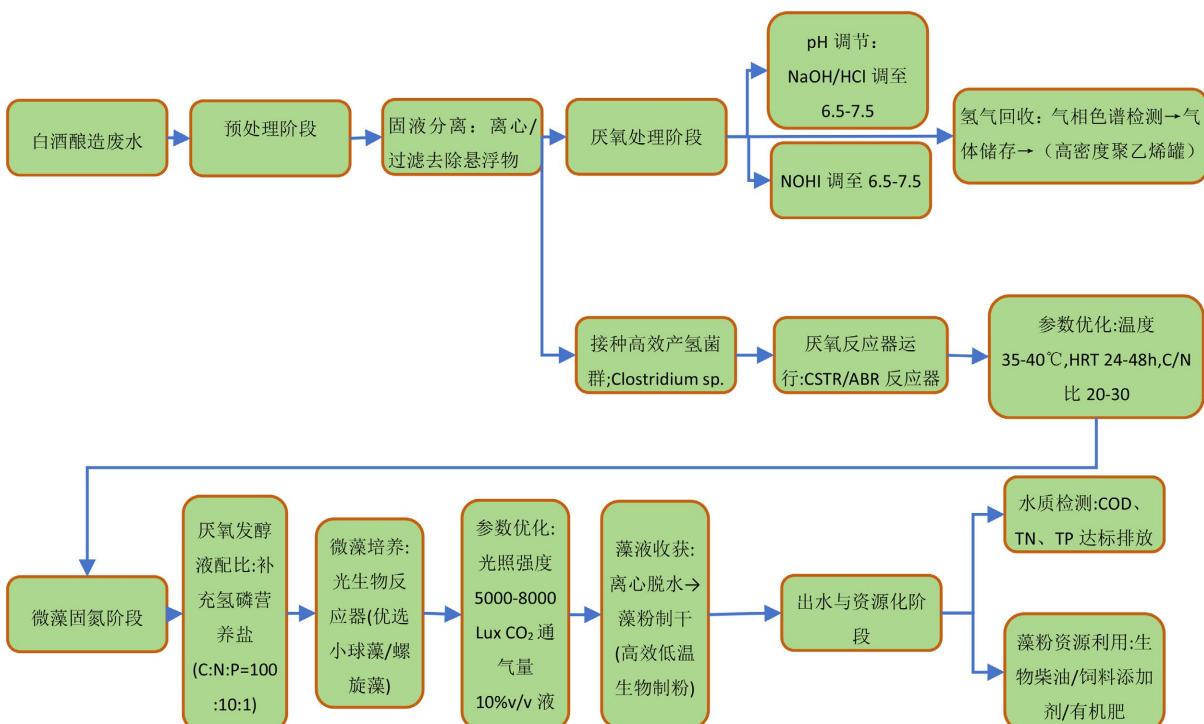


Figure 1. Process flow chart of baijiu brewing wastewater treatment

图 1. 白酒酿造废水处理流程图

4. 结果与分析

4.1. 白酒废水预处理效果

白酒废水经离心 - 过滤预处理后, SS 去除率达 $92.3\% \pm 1.5\%$, 不同 pH 调节梯度对厌氧产氢的影响如表 1 和图 2 所示。当预处理 pH 为 7.0 时, 厌氧产氢率达 $1.12 \pm 0.08 \text{ L/(L}\cdot\text{d)}$, 氢气纯度为 $90.5\% \pm 1.2\%$, 显著高于其他 pH 梯度($P < 0.05$); pH 低于 6.5 时, 产氢菌群活性受抑制, 产氢率降至 $0.76 \pm 0.03 \text{ L/(L}\cdot\text{d)}$; pH 高于 7.5 时, 产氢效率略有下降, 可能与产氢菌适宜的酸碱环境相关[17]。因此, 确定预处理最优 pH 为 7.0。

4.2. 厌氧产氢工艺优化结果

4.2.1. 单因素实验结果

1) 底物浓度影响: 底物 COD 浓度对厌氧产氢的影响见表 2 和图 3 所示。随着底物 COD 浓度从 10000 mg/L 提升至 25,000 mg/L, 产氢率从 $0.85 \pm 0.05 \text{ L/(L}\cdot\text{d)}$ 逐渐升高至 $1.38 \pm 0.07 \text{ L/(L}\cdot\text{d)}$; 当 COD 浓度超过

Table 1. Effects of pH adjustment gradient on anaerobic H₂ production
表 1. pH 调节梯度对厌氧产氢的影响

pH 值	产氢率(L/(L·d))	氢气纯度(%)	核心结论
5.5	0.76 ± 0.03	88.0 ± 1.0	酸性过强抑制产氢菌活性
6.0	0.88 ± 0.04	89.0 ± 0.8	产氢效率随 pH 升高逐步提升
6.5	0.95 ± 0.05	88.5 ± 0.9	产氢率出现小幅波动
7.0	1.12 ± 0.08	90.5 ± 1.2	最优 pH, 产氢效率最高
7.5	1.02 ± 0.06	89.8 ± 1.0	碱性增强导致效率下降
8.0	0.98 ± 0.05	89.0 ± 1.1	碱性过强抑制产氢酶活性

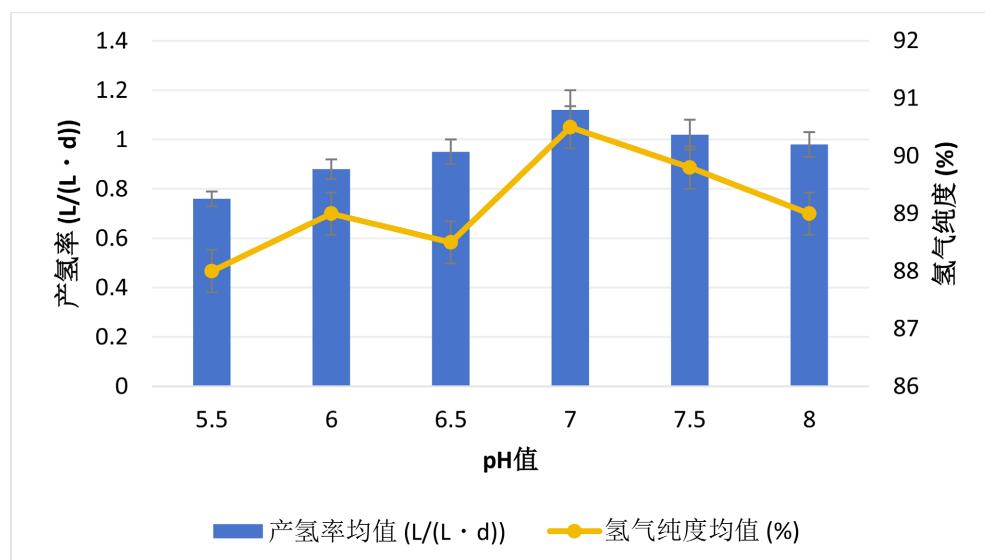


Figure 2. Effects of pH adjustment gradient on anaerobic H₂ production
图 2. pH 调节梯度对厌氧产氢的影响

Table 2. Effects of substrate COD concentration on anaerobic H₂ production
表 2. 底物 COD 浓度对厌氧产氢的影响

底物 COD 浓度(mg/L)	产氢率(L/(L·d))	关键现象与结论
10,000	0.85 ± 0.05	底物浓度较低, 产氢效率不足
15,000	1.05 ± 0.05	产氢率随底物浓度提升显著增长
20,000	1.15 ± 0.06	进入高效产氢区间
25,000	1.38 ± 0.07	适宜浓度, 产氢效率最高
30,000	1.08 ± 0.06	底物浓度过高导致系统酸化(pH 降至 5.2), 产氢率下降

25,000 mg/L 时, 产氢率下降至 1.15 ± 0.06 L/(L·d), 可能因高浓度有机物导致系统酸化(pH 降至 5.2), 抑制产氢菌代谢[17]。因此, 适宜的底物 COD 浓度为 25,000 mg/L。

2) 温度影响[17]: 温度对产氢率与氢气纯度的影响如表 3 和图 4 所示, 35℃~40℃ 范围内产氢效率较高, 40℃ 时产氢率达 1.42 ± 0.08 L/(L·d), 氢气纯度为 $92.3\% \pm 1.0\%$; 温度低于 35℃ 时, 产氢菌代谢速率减慢, 产氢率下降; 温度高于 45℃ 时, 产氢菌群活性受抑制, 产氢率显著降低($P < 0.05$)。这与 Clostridium

属产氢菌的最适生长温度一致。

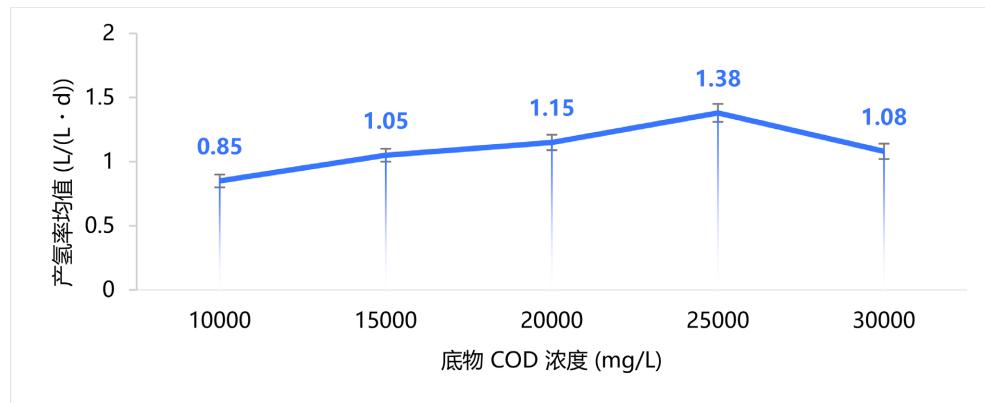


Figure 3. Effects of substrate COD concentration on anaerobic H₂ production
图 3. 底物 COD 浓度对厌氧产氢的影响

Table 3. Effect of temperature on anaerobic H₂ production

表 3. 温度对厌氧产氢的影响

温度(°C)	产氢率(L/(L·d))	氢气纯度(%)	核心结论
30	0.95 ± 0.05	88.5 ± 1.0	温度偏低，产氢菌代谢速率缓慢
35	1.32 ± 0.07	91.5 ± 0.9	进入适宜温度区间，效率显著提升
40	1.42 ± 0.08	92.3 ± 1.0	最优温度，产氢效率最高
45	1.18 ± 0.06	89.5 ± 1.1	温度过高，产氢菌活性开始下降
50	0.85 ± 0.04	87.0 ± 1.1	高温严重抑制产氢菌代谢

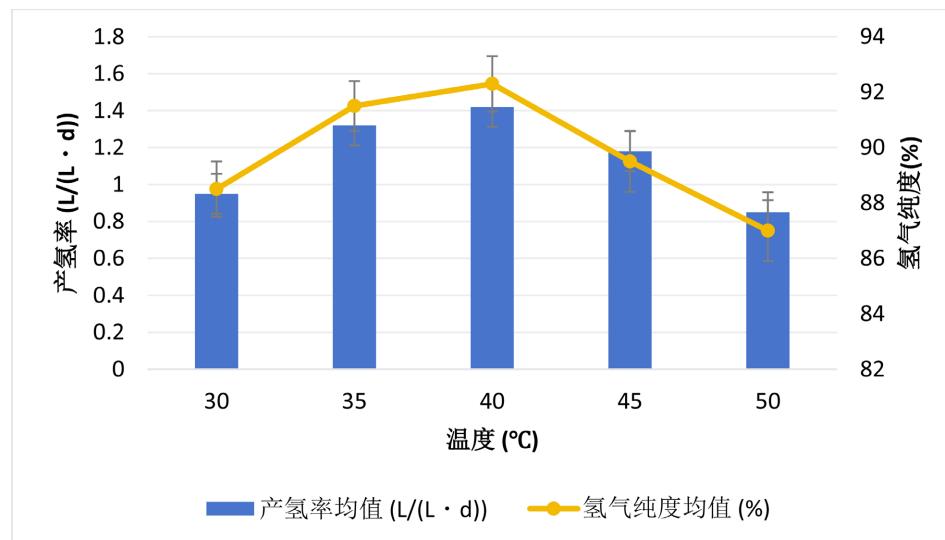


Figure 4. Effect of temperature on anaerobic H₂ production
图 4. 温度对厌氧产氢的影响

3) pH 的影响: pH 对厌氧产氢的影响如表 4 和图 5 所示, pH 为 6.5~7.0 时产氢效果最佳, pH 7.0 时产氢率达 1.45 ± 0.07 L/(L·d), 氢气纯度为 $93.1\% \pm 0.8\%$; pH 低于 6.0 时, 产氢菌活性显著受抑制, 产氢

率降至 $0.68 \pm 0.05 \text{ L/(L}\cdot\text{d)}$; pH 高于 8.0 时, 产氢效率略有下降, 可能因碱性环境影响产氢酶活性[17]。

Table 4. Effect of pH value on anaerobic H₂ production
表 4. pH 值对厌氧产氢的影响

pH 值	产氢率(L/(L·d))	氢气纯度(%)	核心结论
5.5	0.76 ± 0.03	88.0 ± 1.0	酸性过强抑制产氢菌活性
6.0	0.88 ± 0.04	89.0 ± 0.8	产氢效率随 pH 升高逐步提升
6.5	0.95 ± 0.05	88.5 ± 0.9	产氢率出现小幅波动
7.0	1.12 ± 0.08	90.5 ± 1.2	最优 pH, 产氢效率最高
7.5	1.00 ± 0.06	89.8 ± 1.0	碱性增强导致效率下降
8.0	0.98 ± 0.05	89.0 ± 1.1	碱性过强抑制产氢酶活性

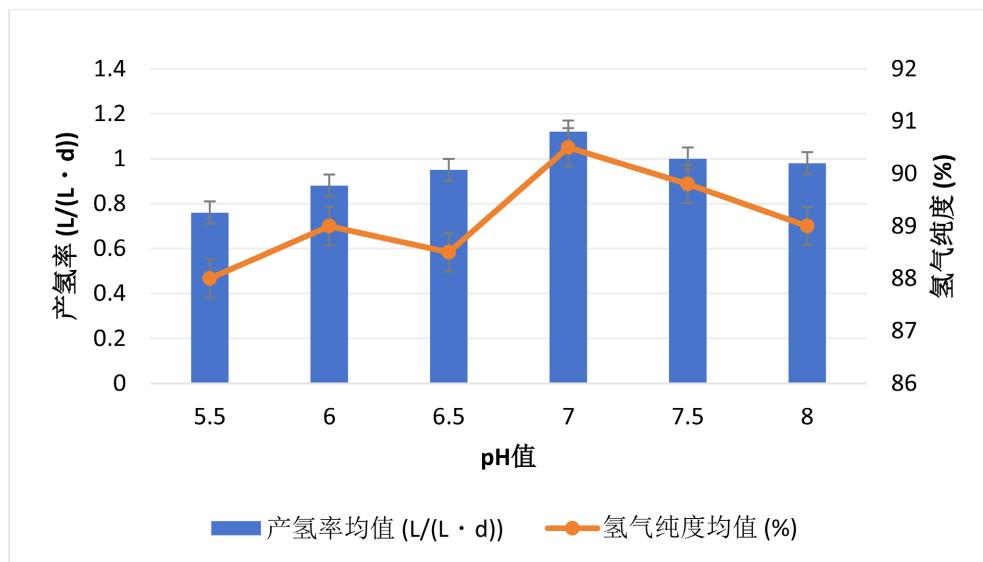


Figure 5. Effect of pH value on anaerobic H₂ production
图 5. pH 值对厌氧产氢的影响

4) HRT 的影响[17]: HRT 对厌氧产氢的影响如表 5 和图 6 所示, HRT 从 12 h 延长至 36 h 时, 产氢率从 $0.72 \pm 0.04 \text{ L/(L}\cdot\text{d)}$ 提升至 $1.51 \pm 0.09 \text{ L/(L}\cdot\text{d)}$; HRT 超过 36 h 后, 产氢率增长缓慢, HRT 48 h 时产氢率为 $1.53 \pm 0.08 \text{ L/(L}\cdot\text{d)}$, 考虑到处理效率与成本, 确定适宜 HRT 为 36 h。

Table 5. Effect of HRT on anaerobic H₂ production
表 5. HRT 对厌氧产氢的影响

HRT (h)	产氢率(L/(L·d))	氢气纯度(%)	核心结论
12	0.72 ± 0.04	87.5 ± 1.2	停留时间过短, 底物未充分降解
24	1.20 ± 0.06	90.0 ± 1.0	产氢率随停留时间延长显著提升
36	1.51 ± 0.09	92.5 ± 0.8	最优 HRT, 兼顾效率与成本
48	1.53 ± 0.08	93.0 ± 0.7	停留时间延长, 效率增长趋缓
60	1.54 ± 0.07	93.2 ± 0.6	效率提升幅度不足 1%, 经济性下降

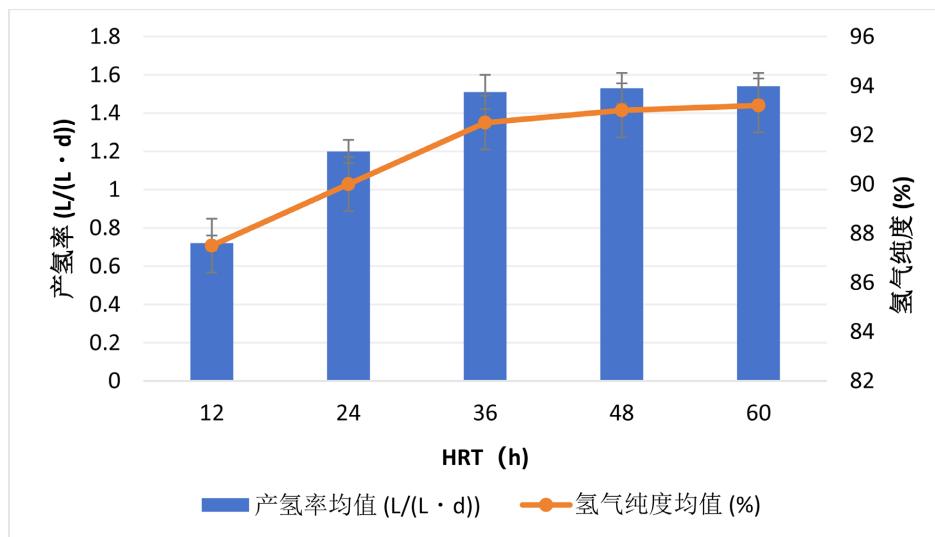
Figure 6. Effect of HRT on anaerobic H₂ production

图 6. HRT 对厌氧产氢的影响

4.2.2. 响应面优化结果

通过 Box-Behnken 设计与回归分析, 建立二次多项式模型($R^2 = 0.9786$), 确定厌氧产氢最优工艺参数为: 温度 38.5°C、pH 7.1、HRT 38 h, 此时产氢率达 1.58 ± 0.09 L/(L·d), 氢气纯度为 $95.3\% \pm 1.2\%$, 与模型预测值无显著差异($P > 0.05$)。

4.3. 微藻固碳系统优化结果

4.3.1. 发酵液适配性与微藻种筛选

当发酵液 COD 浓度为 1000 mg/L 时, 小球藻生物量达 2.85 ± 0.12 g/L, COD 去除率为 $88.5\% \pm 1.5\%$, 显著高于其他浓度梯度($P < 0.05$)。小球藻的生物量与固碳效率(0.85 ± 0.04 g CO₂/g 生物量)显著高于螺旋藻(生物量 2.12 ± 0.09 g/L, 固碳效率 0.68 ± 0.03 g CO₂/g 生物量), 因此选择小球藻作为固碳藻种。

4.3.2. 培养条件优化结果[17]

1) 光照强度影响: 6000 Lux 时小球藻生物量与固碳效率最优, 分别为 2.85 ± 0.12 g/L 与 0.85 ± 0.04 g CO₂/g 生物量; 光照强度超过 6000 Lux 时出现光抑制现象。

2) CO₂通气量影响: CO₂通气量为 7% v/v 时, 小球藻生物量与固碳效率最优, 分别为 2.92 ± 0.13 g/L 与 0.88 ± 0.04 g CO₂/g 生物量; CO₂通气量低于 5% v/v 时, 碳源不足限制微藻生长; CO₂通气量高于 10% v/v 时, 高浓度 CO₂导致培养基 pH 下降, 抑制微藻光合作用。因此, 确定适宜 CO₂通气量为 7% v/v。

3) 营养配比: C:N:P 为 100:10:1 时, 小球藻生物量达 2.95 ± 0.14 g/L, 固碳效率为 0.90 ± 0.05 g CO₂/g 生物量; C:N:P 低于 80:10:1 或高于 120:10:1 时, 营养失衡导致微藻生长缓慢。因此, 确定适宜营养配比为 C:N:P = 100:10:1。

4.3.3. 微藻营养模式贡献与固碳来源分析

不同营养模式对小球藻生物质积累的贡献比如表 6 所示。混合营养组生物量最高(2.95 ± 0.14 g/L), 显著高于光合自养组(1.72 ± 0.08 g/L)与异养组(1.05 ± 0.06 g/L) ($P < 0.05$)。光合自养模式对生物质积累的贡献比例为 58.3%, 异养模式贡献比例为 35.6%, 剩余 6.1% 为两种模式的协同效应。

碳平衡分析结果显示, 混合营养组总固碳量为 0.90 ± 0.05 g CO₂/g 生物量, 其中固定废水中无机碳的

比例为 32.2% (0.29 ± 0.03 g CO₂/g 生物量)，固定外源通入 CO₂ 的比例为 67.8% (0.61 ± 0.04 g CO₂/g 生物量)。这一结果表明，小球藻在混合营养模式下主要通过光合自养固定外源 CO₂，同时利用发酵液中的有机碳源进行异养生长，实现了废水中碳源与外源 CO₂ 的协同固定。

Table 6. Contributions of different nutritional modes to chlorella biomass accumulation**表 6.** 不同营养模式对小球藻生物质积累的贡献

营养模式	生物量(g/L)	贡献比例(%)	固碳量(g CO ₂ /g 生物量)	固碳来源占比(%)
光合自养 Photoautotrophy	1.72 ± 0.08	58.3	0.52 ± 0.03	外源 CO ₂ 100%
异养 Heterotrophy	1.05 ± 0.06	35.6	0.29 ± 0.03	废水无机碳 100%
混合营养 Mixotrophy	2.95 ± 0.14	100.0	0.90 ± 0.05	外源 CO ₂ 67.8%; 废水无机碳 32.2%

4.4. 菌藻耦合工艺运行效果

4.4.1. 连续运行稳定性

耦合系统连续运行 30 天，产氢率维持在 1.52~1.58 L/(L·d)，平均产氢率为 1.55 ± 0.06 L/(L·d)；氢气纯度稳定在 94.5%~95.5%；COD 去除率始终保持在 85%以上，平均去除率为 $88.3\% \pm 1.2\%$ ；出水 COD < 100 mg/L，TN < 15 mg/L，TP < 0.5 mg/L，达到《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》(GB 27631-2011) 一级标准。

4.4.2. 抗冲击负荷能力

当进水 COD 分别提升至 30,000 mg/L、35,000 mg/L、40,000 mg/L 时，系统产氢率与 COD 去除率短暂下降，但 24 h 内可恢复至稳定水平；最高进水 COD 40,000 mg/L 时，产氢率最低降至 1.25 ± 0.07 L/(L·d)，COD 去除率最低降至 $78.5\% \pm 1.8\%$ ，表明系统具有较强的抗冲击负荷能力。

4.5. 经济性与环境效益评估

4.5.1. 经济性分析

耦合工艺总投资成本为 45 万元(处理规模 10 m³/d)，吨水投资成本 4500 元；年运行成本为 5.475 万元，吨水处理成本为 15 元，低于传统“UASB+SBR”工艺(22~28 元/m³)。年产氢量约 5.67×10^3 m³，收益约 5.67 万元；年产藻粉约 3.65×10^3 kg，收益约 18.25 万元，总年收益为 23.92 万元，投资回收期约 1.9 年。

4.5.2. 环境效益分析[18]

耦合工艺吨水能耗为 1.1 kWh，总碳排放为 1.18 kg CO₂/m³。总碳减排量为 16.215 kg/m³，其中氢气替代天然气减排 14.415 kg CO₂/m³，微藻固碳减排 1.8 kg CO₂/m³，净碳减排量为 15.035 kg CO₂/m³，碳减排率达 93.4%，显著优于传统工艺($2.5\sim3.5$ kg CO₂/m³)。

4.5.3. 生命周期评价(LCA)与能量平衡分析

基于 LCA 的能量平衡核算结果如表 7 所示。系统吨水输入能量总计 8.62 kWh，其中加热能耗占比最高(44.7%)，其次为人工光照能耗(29.5%)；输出能量总计 7.95 kWh，其中氢气热值占主导(85.8%)，藻生物质能占比 14.2%。能量比值为 0.92，净能量为 -0.67 kWh/m³，表明当前工艺输入能量略高于输出能量。

针对净能量为负的问题，后续优化方向包括：① 利用自然光替代人工光照：在户外设置透光式光生物反应器，可降低 60%~70% 的光照能耗，预计减少输入能量 $1.52\sim1.78$ kWh/m³；② 优化厌氧发酵罐保

温设计：采用聚氨酯保温层与太阳能辅助加热，可降低 30% 的加热能耗，预计减少输入能量 1.16 kWh/m^3 ；
③ 替代离心收藻技术：采用低能耗陶瓷膜分离技术，可降低 40% 的收藻能耗，预计减少输入能量 0.40 kWh/m^3 。经综合优化后，预计净能量可提升至 $0.51\sim0.87 \text{ kWh/m}^3$ ，实现能量正平衡。此外，需明确该工艺的核心定位并非单纯节能，而是通过高附加值藻粉回收(生物柴油、饲料添加剂等)与显著碳减排效益实现环境-经济协同，其资源化收益已覆盖处理成本，具备实际应用价值。

Table 7. Energy balance calculation of the coupled process (per Cubic Meter of Wastewater)
表 7. 耦合工艺能量平衡核算(吨水)

能量类型	数值(kWh/m^3)	占比(%)
输入能量		
加热能耗	3.85	44.7
搅拌能耗	1.23	14.3
人工光照能耗	2.54	29.5
离心收藻能耗	1.00	11.6
输入能量总计	8.62	100.0
输出能量		
氢气热值($1.58 \text{ L/(L·d)} \times 12.74 \text{ MJ/m}^3 \div 3.6$)	6.82	85.8
藻生物质能($2.95 \text{ g/L} \times 1 \text{ m}^3 \times 20 \text{ MJ/kg} \div 3.6$)	1.13	14.2
输出能量总计	7.95	100.0
能量比值(输出/输入)	0.92	-
净能量(输出 - 输入)	-0.67	-

5. 讨论

5.1. 耦合工艺的技术创新与优势

1) **技术耦合创新：**首次将厌氧产氢与微藻固碳工艺创新性串联，构建闭环处理系统。厌氧发酵产生的氢气回收利用[19]，发酵液残余碳源供微藻生长，微藻光合作用替代传统好氧曝气，系统能耗降低 60% 以上，COD 资源化率从<20% 提升至>70%。

2) **菌藻协同机制创新：**筛选耐酸产氢菌株与耐污微藻，构建高效菌藻协同体系。厌氧产氢菌群降解高浓度有机物产生氢气与 VFAs，VFAs 作为微藻优质碳源[20]，微藻光合作用产生的氧气促进厌氧段有机物降解，形成协同循环，COD 去除率提升 15%~20%。

3) **地域针对性设计创新：**针对四川白酒废水高 COD、低碳氮比特性，定制化优化工艺参数，调整厌氧段 C/N 比(20~30)与微藻段营养配比(C:N:P = 100:10:1)，处理效率比通用型技术提升 10%~15%。

4) **低碳与资源化协同创新：**通过氢气回收与微藻固碳双重减碳机制，吨水净碳减排量 $\geq 15 \text{ kg CO}_2$ ，碳减排率达 93.4%，同时氢气与藻粉的资源化收益覆盖处理成本，实现“处理即生产”的循环经济模式[21]。

5.2. 关键技术瓶颈与解决方案

1) **高有机物负荷抑制产氢效率：**采用分阶段投加控制厌氧段 COD 浓度为 $25,000 \text{ mg/L}$ ，筛选耐酸产氢菌株(*Clostridium butyricum*)，添加碳酸氢钠缓冲剂维持 pH 稳定在 $6.5\sim7.5$ ，有效缓解酸化抑制。

2) **发酵液与微藻生长适配性不足:** 稀释发酵液至 COD 1000 mg/L, 补充氮、磷营养盐调节 C:N:P 至 100:10:1, 筛选耐高有机负荷的小球藻, 其对 VFAs 的耐受浓度是普通藻种的 2~3 倍。

3) **菌藻系统运行稳定性差[22]:** 采用序批式反应器(SBR)运行模式, 添加微量元素(Fe²⁺、Mg²⁺)促进菌藻协同代谢, 优化光照周期(12 h 光照/12 h 黑暗), 减少藻类沉降。

5.3. 工艺优化方向与展望[23]

1) **基因工程改造:** 通过基因编辑技术增强产氢菌对高浓度有机物的降解能力, 提升微藻对 VFAs 的耐受性与固碳效率。

2) **设备模块化:** 开发适用于中小规模白酒企业的小型化、模块化处理装置, 降低投资成本与占地面积。

3) **微藻高值化利用:** 探索微藻生物质在生物柴油、生物塑料、保健品等领域的高值化转化路径, 提升资源化收益。

4) **工业化示范:** 与白酒企业合作开展 10~50 m³/d 规模的中试实验, 验证工艺规模化运行效果, 推动工业化应用。

5) **能耗优化:** 重点推进自然光利用、保温设计升级与低能耗分离技术替代, 通过能量平衡模型动态调控工艺参数, 实现净能量正平衡。

6. 结语

本研究针对白酒酿造废水有机物浓度高、处理能耗大、资源回收率低等问题, 构建了“厌氧产氢 - 微藻固碳”耦合工艺, 取得以下主要结论:

1) **确定了最优预处理工艺:** 离心 - 过滤预处理去除 92.3% 的 SS, pH 调节至 7.0 时厌氧产氢效率最佳; 厌氧产氢最优工艺参数为温度 38.5°C、pH 7.1、HRT 38 h, 产氢率达 1.58 L/(L·d), 氢气纯度为 95.3%。

2) **筛选出适宜的微藻种与培养条件:** 小球藻对厌氧发酵液的适应性优于螺旋藻, 最优培养条件为光照强度 6000 Lux、CO₂ 通气量 7% v/v、C:N:P = 100:10:1, 微藻生物量达 2.95 g/L, 固碳效率为 0.90 g CO₂/g 生物量。混合营养模式下, 光合自养对生物质积累的贡献比例为 58.3%, 异养模式为 35.6%; 固碳来源中, 外源 CO₂ 占 67.8%, 废水中无机碳占 32.2%, 实现了多重碳源的高效固定。

3) **耦合工艺运行稳定高效:** 连续运行 30 天, COD 去除率 > 88%, 产氢率维持在 1.52~1.58 L/(L·d), 出水水质达到一级排放标准, 系统具有较强的抗冲击负荷能力。

4) **工艺具有显著的经济与环境效益:** 吨水处理成本为 15 元, 投资回收期约 1.9 年; 吨水净碳减排量达 15.035 kg CO₂, 碳减排率 93.4%, 实现了污染物去除、能源回收与碳减排的协同增效。LCA 能量平衡分析显示, 当前工艺净能量为 -0.67 kWh/m³, 通过自然光利用、保温优化与低能耗技术替代可实现能量正平衡, 且工艺核心优势在于高附加值产物回收与碳减排, 具备实际应用价值。

该耦合工艺突破了传统白酒废水处理的技术瓶颈, 为白酒产业绿色转型提供了全新技术路径。未来通过基因工程改造、设备模块化设计、微藻高值化利用及工业化示范等深入研究[24], 有望进一步提升工艺性能与推广性, 为工业废水低碳化、资源化处理提供示范与借鉴。

基金项目

获得成都工业学院(国家/省/校)级大学生创新创业训练计划项目基金支持, 省级项目名称: 《白酒酿造废水低碳处理与资源化: 厌氧产氢微藻固碳耦合工艺》(项目编号: 202501016077); 资阳市哲学社会科学重点研究基地/生态文明与可持续发展研究中心研究课题, 课题名称: 《资阳市畜禽养殖面源污染协同治理与“养殖 - 废弃物 - 种植”循环模式集成研究》(项目编号: SY2025Y09)。

参考文献

- [1] 蒋克彬, 蒋畅. 不同排放标准要求的白酒酿造废水处理措施[J]. 节能与环保, 2020(7): 51-53.
- [2] 唐云, 黄小红, 崔红秀, 等. 白酒废水污泥农用的可行性研究[J]. 资源节约与环保, 2023(11): 129-133.
- [3] 车路萍, 陈垚, 黄朝兵, 等. 浓香型白酒酿造废水回收利用研究进展[J]. 中国酿造, 2023, 42(3): 18-22.
- [4] 黄生林, 陈小光, 马春燕, 等. 我国白酒废水处理工艺探讨[J]. 中国酿造, 2023, 42(3): 28-33.
- [5] 范奇高, 黎露露, 骆红波, 等. 白酒酿造副产物的资源化利用技术研究进展[J]. 中国酿造, 2023, 42(9): 1-6.
- [6] 蔡小波, 黄孟阳, 杨平, 等. 酿酒生产废水处理工艺及其资源化利用研究进展[J]. 酿酒, 2022, 49(1): 22-28.
- [7] 秦博, 黄伟, 王新红. 中国白酒产业发展研究报告[J]. 企业家, 2025(12): 37-40.
- [8] 魏永, 何勇, 奉鑫, 等. 新型中链脂肪酸合成菌群的代谢特性及其在酿酒废水处理中的应用[J]. 应用与环境生物学报, 2025, 31(11): 1786-1799.
- [9] 王梓琪. 白酒酿造污泥污染特性及资源化利用研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2024.
- [10] Chai, S., Guo, J., Chai, Y., Cai, J. and Gao, L. (2014) Anaerobic Treatment of Winery Wastewater in Moving Bed Biofilm Reactors. *Desalination and Water Treatment*, **52**, 1841-1849. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.792008>
- [11] 郭宝文, 李煦, 宗保宁, 等. 微藻固碳实现 CO₂减排与生物质增值[J]. 石油学报(石油加工), 2023, 39(3): 668-678.
- [12] 赵阳丽, 王玉晓. 白酒酿造废水处理工艺设计[J]. 科学技术创新, 2020(35): 183-184.
- [13] 彭永立, 刘晨, 张强, 等. 白酒酿造废水集中预处理工程设计实例[J]. 工业水处理, 2025, 45(12): 205-210.
- [14] Jia, R., Sun, D., Dang, Y., Meier, D., Holmes, D.E. and Smith, J.A. (2020) Carbon Cloth Enhances Treatment of High-Strength Brewery Wastewater in Anaerobic Dynamic Membrane Bioreactors. *Bioresource Technology*, **298**, Article 122547. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122547>
- [15] 王艺, 陈丹青, 毛炜炜, 等. 以微藻固碳减轻碳排放及其强化策略[J]. 能源环境保护, 2024, 38(3): 35-42.
- [16] Ioannou, L.A., Puma, G.L. and Fatta-Kassinos, D. (2015) Treatment of Winery Wastewater by Physicochemical, Biological and Advanced Processes: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **286**, 343-368. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.043>
- [17] 林香权, 徐林升, 肖磊. 白酒酿造废水处理工艺参数控制[J]. 环境与发展, 2020, 32(9): 95-95+97.
- [18] 马国鑫, 秦志凯, 娄津铭, 等. 臭氧催化氧化深度处理酱香型白酒酿造废水效能研究[J]. 水处理技术, 2025, 51(9): 113-118+124.
- [19] 胡浩, 沈新博, 郑步军, 等. 白酒酿造废水厌氧发酵产沼气及沼气回收利用综述[J]. 酿酒, 2017, 44(6): 16-18.
- [20] 兰露聆, 李静, 黄佳涵, 等. 白酒酿造黄水作为外加碳源强化污水处理效能研究[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(10): 121-127.
- [21] 姚臣, 蒙明富, 宋江菊, 等. 酱香白酒酿造废水处理过程碳排放来源与影响因素研究[J]. 地球与环境, 2025, 53(5): 1-10.
- [22] 高雪锋. EGSB 耦合菌藻生物膜反应器处理模拟白酒酿造废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州民族大学, 2024.
- [23] 李添慧. 我国白酒废水处理技术研究进展[J]. 中外食品工业, 2025(8): 124-125.
- [24] 徐淑姣, 彭开军, 张金鑫, 等. 国外蒸馏酒酿造工业废水处理研究进展[J]. 酿酒科技, 2025(6): 89-93+100.