

设计经验

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.18.010

# 贵州大规模集中处理酱香型白酒废水处理厂设计及运行

王曦<sup>1</sup>, 朱羽廷<sup>2</sup>, 梁郡<sup>1</sup>

(1. 同济大学建筑设计研究院<集团>有限公司, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 安龙场白酒废水处理厂处理规模为 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,是目前贵州省规模最大的酱香型白酒废水处理厂,主要处理当地白酒企业的工业废水。针对该项目进水浓度高、波动大及出水标准要求高的情况,预处理采用旋转过滤器、调节池、反应沉淀、反应气浮工艺,生化处理采用厌氧反应器+A/O-A-MBR工艺,深度处理采用催化芬顿、高效沉淀、机械过滤工艺,处理后出水水质达到《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》(GB 27631—2011)中水污染物特别排放限值要求。该项目用地紧张,现状场地高差大,总投资60 277.85万元,单位处理成本18.14元/ $\text{m}^3$ 。

**关键词:** 酱香型白酒废水; 高浓度有机污染物; 催化芬顿

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)18-0061-06

## Design and Operation of the Large-scale Centralized Sauce-flavor Liquor Brewing Wastewater Treatment Plant in Guizhou

WANG Xi<sup>1</sup>, ZHU Yu-ting<sup>2</sup>, LIANG Jun<sup>1</sup>

(1. Tongji Architectural Design <Group> Co. Ltd., Shanghai 200092, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The treatment scale of Anlongchang liquor brewing wastewater treatment plant is  $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ . It is the largest sauce-flavor liquor brewing wastewater treatment plant in Guizhou at present, which mainly treats the industrial wastewater from local liquor brewing factories. In view of the high concentration, large fluctuation and high effluent discharge standard requirements of the wastewater, the pretreatment process consists of rotary filter, regulating tank, sedimentation tank and air flotation, the biochemical treatment process includes anaerobic reactor and A/O-A-MBR, and the advanced treatment process is catalytic Fenton, high-efficiency sedimentation tank and mechanical filtration. The effluent quality meets the special discharge limits of water pollutants specified in the *Discharge Standard of Water Pollutants for Fermentation Alcohol and Distilled Spirits Industry* (GB 27631-2011). The project is characterized by limited footprint area and high attitude difference of the site. The total investment is 602.778 5 million yuan, and the unit treatment cost is 18.14 yuan/ $\text{m}^3$ .

**Key words:** sauce-flavor liquor brewing wastewater; high-concentration organic contaminant; catalytic Fenton

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC0408203)

通信作者: 梁郡 E-mail: 286423327@qq.com

## 1 工程背景

贵州省仁怀市二合镇安龙场白酒废水处理厂处理规模  $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 主要收集处理上游茅台镇赤水河河东、河西的白酒企业约 2.8 万座窖坑所排放的白酒生产废水。该项目是目前贵州规模最大的酱香型白酒废水处理厂, 覆盖茅台镇 15 个村, 涉及辖区内 1 045 家白酒企业, 对赤水河的水生态保护起到关键作用。

酱香型白酒的主要代表是产于茅台镇的茅台酒, 属大曲酒类。传统的酱香型白酒生产工艺简称为“一二九八七”, 即历经春、夏、秋、冬一年时间, 两次投料, 九次蒸煮, 八次发酵, 七次取酒<sup>[1]</sup>。废水水质情况与排水量密切相关, 排水量大的企业, 如茅台酒厂, 其生产废水 COD 较低, 在 4 000~6 000 mg/L 之间; 而部分单独收集锅底水的排污企业, COD 浓度特别高, 可达到 20 000~40 000 mg/L。

仁怀当地已建的四座酱香型白酒企业废水集中处理厂采用的主体工艺为“调节、反应沉淀、厌氧、AAO 生化、二沉、臭氧+BAF、二级反应沉淀、BAC”, 实际运行生化出水 COD 约为 80~150 mg/L, 再经过深度处理, 效果不佳, 臭氧氧化效果不明显, BAF 和 BAC 很难长出生物膜, 还易板结, 出水 COD 降至 50 mg/L 以下存在难度。因此, 二合安龙场白酒废水处理厂的工艺设计尤为重要。

## 2 设计进、出水水质分析

设计进水水质参考附近两座白酒废水处理厂近一年 90% 保证率平均值; 出水指标执行《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》(GB 27631—2011) 中水污染物特别排放限值。具体设计进、出水水质见表 1。

表 1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

项目	pH	SS/ (mg· L <sup>-1</sup> )	色度/ 倍	COD/ (mg· L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> / (mg· L <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> -N/ (mg· L <sup>-1</sup> )	TN/ (mg· L <sup>-1</sup> )	TP/ (mg· L <sup>-1</sup> )
进水	4.0~ 5.0	500	200	20 000	6 000	150	260	110
出水	6.0~ 9.0	20	20	50	20	5	15	0.5

## 3 污水处理厂厂址

项目原选址于赤水河岸边, 但开工前仁怀市为配合国际自行车邀请赛, 沿赤水河岸边修建了景观

自行车道, 占用了部分原厂址用地。由于仁怀市茅台镇、二合镇大部分白酒企业均见缝插针、依山而建, 沿赤水河已经没有空地可用。为保证赤水河沿岸的景观风貌, 重新选择了新厂址(见图 1)。新厂址位于二合镇安龙场, 占地约 4.72 hm<sup>2</sup>, 与赤水河酒文化景观带隔茅习公路相望。厂址位于三山之间的山坳, 最高处与最低处之间高差大于 50 m。



图 1 新、旧厂址位置

Fig.1 Location of the original site and the new site

## 4 工艺流程的确定

污水处理工艺流程见图 2。

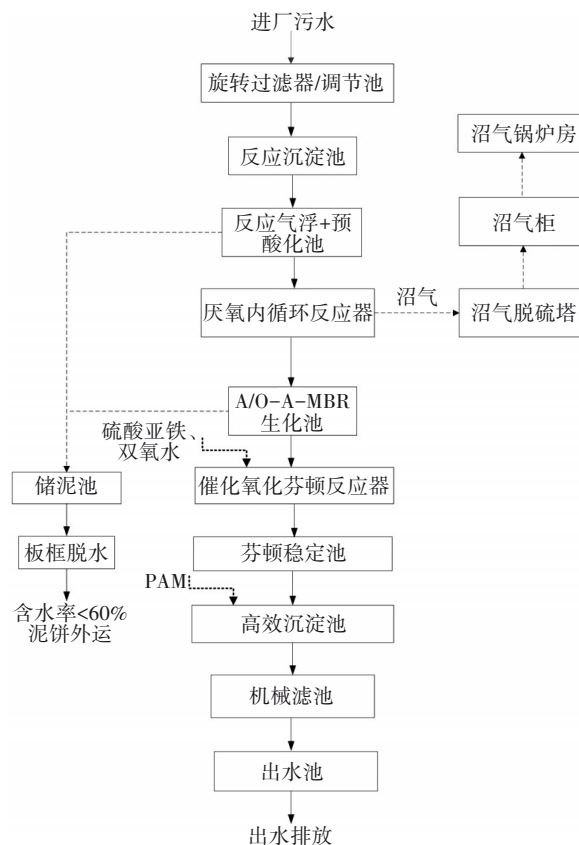


图 2 污水处理工艺流程

Fig.2 Flow chart of wastewater treatment process

### ① 预处理工艺

根据现有四座白酒废水处理厂运行实际情况,调节池出水经气浮再过滤后COD去除率约40%,说明在进水COD、TN中包含了一部分颗粒态的污染物,可通过过滤和气浮等单元去除,为了降低后续处理单元压力,可采用两级物化,通过“反应沉淀+反应气浮”提高效果,尽可能去除悬浮物上所带的颗粒态COD、TN等污染物。为防止气浮带入水中的溶解氧对后续厌氧造成影响,在气浮后设预酸化池,一方面可降低厌氧进水溶解氧,另一方面预酸化可提高厌氧处理效果。

### ② 厌氧处理工艺

酱香型白酒废水经预处理后COD仍超过10 000 mg/L,需要采用厌氧处理工艺,以降低后续好氧生化处理的负荷。

厌氧内循环反应器是新一代高效厌氧反应器,可以通过内循环自动稀释进水,有效保证进水浓度的稳定,具有运行相对稳定、抗冲击负荷效果好、容积负荷高、占地远低于UASB等优点<sup>[2-3]</sup>,本项目厌氧处理选用厌氧内循环反应器。

### ③ 生化处理工艺

由于该项目厂址场地高差较大,挡土墙、护坡占地较多,实际可用地十分紧张,因此生化处理采用节省占地的MBR工艺。同时,利用MBR膜的过滤截留作用,尽可能地提高生化系统的污泥浓度和处理效果。另外,鉴于进水氨氮、总氮浓度均较高,在传统A/O法的好氧池后再设后缺氧池,通过投加碳源增强脱氮效果<sup>[4]</sup>。

### ④ 深度处理工艺

鉴于已建成类似项目的臭氧+BAF+BAC深度处理工艺效果不佳,而本项目设计进水水质更高、处理规模更大,因此确定深度处理采用催化氧化芬顿工艺。

### ⑤ 沼气利用工艺

产沼气量大是本类型废水处理的另一特点,因此沼气的处理和安全利用是本项目的重要组成部分。甲烷热值约为37.84 kJ/L,沼气热值约为22.7 kJ/L,去除1 kg COD产沼气0.35~0.45 m<sup>3</sup>。本项目厌氧反应为中温厌氧,反应温度约为35℃,拟通过沼气锅炉燃烧沼气产热,将污水升温至有利于厌氧生物处理的温度。

## 5 工艺设计

### 5.1 调节池及中间提升池

调节池与中间提升池合建,共1座,进水处设置旋转过滤器,调节池内设置穿孔曝气管搅拌,出水由潜水泵提升至反应沉淀/气浮/预酸化池。反应沉淀/气浮/预酸化池出水回至中间提升池提升进入后续厌氧内循环反应器。调节池总停留时间8.26 h。

### 5.2 事故罐

设事故罐1座,采用钢储罐,用于应对突发性进水水质超标的情况。事故罐有效容积5 200 m<sup>3</sup>,直径15 m,高度30 m,停留时间8.32 h。

### 5.3 反应沉淀/气浮/预酸化池

反应沉淀池、反应气浮池叠建于预酸化池池顶。反应沉淀池1座,分2组,钢混结构,平面尺寸20.4 m×14.15 m,每组中反应池分3格,每格停留时间7.2 min,采用机械反应;沉淀池采用斜板式,每组反应沉淀池设1格沉淀,直径10 m,表面负荷3.1 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。反应气浮为浅层机械气浮,采用2套成套钢设备,单套处理水量320 m<sup>3</sup>/h,表面水力负荷5.4 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。预酸化池采用ABR折流式,平面总尺寸35.0 m×20.15 m,有效水深7.5 m,预酸化段停留时间8.4 h,分2格。末端设污泥回流,回流至预酸化前端,保证预酸化段污泥浓度,同时设剩余污泥排放口。

### 5.4 厌氧内循环反应器

设厌氧内循环反应器4套,单套设计处理水量156.25 m<sup>3</sup>/h,上下分两层三相分离器,内部顶部设置沼气出气装置。设计进水COD为3 000~12 000 mg/L, COD去除率90%,COD设计容积负荷8.1 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d)。设计上升流速为3~5 m/h。采用中温厌氧(30~35℃),沼气产量为去除1 kg COD产沼气0.35 m<sup>3</sup>,配套有效容积为5 000 m<sup>3</sup>的沼气柜2座。调试初期,为缩短驯化时间,外购厌氧颗粒污泥进行接种,单套厌氧罐调试期共投加厌氧颗粒污泥600 t。

### 5.5 A/O-A-MBR生化池

A/O-A-MBR生化池总尺寸130.0 m×34.1 m。前缺氧段停留时间12.75 h;好氧段停留时间20.56 h,其中好氧末端设2.0 h兼氧段,同时安装搅拌器和曝气管,运行模式根据实际情况可调;后缺氧段停留时间2.55 h;总停留时间35.86 h。膜池至好氧池回流比500%;好氧池至缺氧池回流比400%;膜池



悬浮固体平均浓度 9.0 gMLSS/L;好氧池悬浮固体平均浓度 7.5 gMLSS/L;前缺氧池悬浮固体平均浓度 6.0 gMLSS/L;后缺氧池悬浮固体平均浓度 7.5 gMLSS/L。设计气水比 19.2:1;剩余污泥流量 656.1 m<sup>3</sup>/d(含水率 99.2%)。膜车间内设膜池及膜系统设备,膜通量 12 L/(m<sup>2</sup>·h)。膜清洗废水排入厂区污水管,接至调节池。

### 5.6 催化氧化芬顿反应器

MBR出水进入催化氧化芬顿反应器,以进一步去除 COD。包括双催化反应器 2套,Ø3.5 m, H=12 m;双氧化反应器 1套,Ø3.5 m, H=10 m。反应罐均采用 316L 材质,壁厚 12 mm,内衬玻璃钢防腐七布九油。双催化反应器进水管上设管道混合器,用于加酸调节进水 pH,98% 浓硫酸投加量为 200~1 900 mg/L。

### 5.7 芬顿稳定池

催化氧化芬顿反应器后接稳定池,进一步进行催化氧化和催化缩合反应,以提高废水中残留的难降解水溶性小分子污染物的混凝性、沉降性<sup>[5]</sup>,同时脱气并加碱回调 pH。稳定池为钢混结构,内壁玻璃钢防腐。停留时间 2.5 h,有效水深 6 m,池底设穿孔管曝气,兼具反应搅拌和脱气功能。90% 硫酸亚铁投加量 100~300 mg/L,27.5% 双氧水投加量 100~300 mg/L,32% 液碱投加量 150~350 mg/L。

### 5.8 高效沉淀池

高效沉淀池内继续投加 PAM,利用芬顿系统投加的铁盐,进一步降低出水 SS 和 TP,并去除附着在悬浮物上的部分 COD。沉淀池直径 11 m,单格斜板面积 76 m<sup>2</sup>,沉淀表面水力负荷 4.1 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h),PAM 投加量 3.0 mg/L。

### 5.9 机械滤池

高效沉淀池后接机械滤池,以尽可能降低出水 SS,减少 SS 上附着的磷,确保出水总磷达标。机械过滤采用不锈钢网过滤器,过滤精度 15 μm,设 2 套回转微过滤器,单套处理水量 7 500 m<sup>3</sup>/d,滤网采用不锈钢 316 材质。

### 5.10 出水池

尾水由出水池排放至安龙场河沟,最终排入赤水河。出水池投加商品次氯酸钠消毒,有效氯投加量 10 mg/L<sup>[6]</sup>。出水巴氏计量槽与出水池合建。消毒部分停留时间 50 min。

### 5.11 沼气收集及利用系统

厌氧反应器产生的沼气经沼气脱硫塔脱硫后,储存于沼气柜,气柜按 4.2 h 产气量设计,采用双膜气柜,单个气柜容积 5 000 m<sup>3</sup>。沼气锅炉房为全厂主要沼气利用单元。沼气全部用于产热水,热水产量为 1 000 m<sup>3</sup>/h,设 7 MW 卧式沼气承压热水锅炉 3 台,热效率≥93%。同时设沼气火炬,用于燃烧多余的沼气。

## 6 工程投资及处理成本分析

### 6.1 工程投资分析

安龙场白酒废水处理厂总投资 60 277.85 万元,其中建筑工程 19 068.86 万元、安装工程 5 735.90 万元、设备购置 22 618.67 万元、其他费用 12 854.42 万元。项目投资高于其他工业废水项目的原因如下:一是项目进水浓度很高,服务范围内的白酒企业很多内部已经完成了清污分流改造,根据排污收费的不同,将浓度较高的锅底水排入白酒废水收集管网,而其他浓度较低的综合废水自行处理;二是项目选址的场地条件不佳,处于三山之间的山坳,最高处与最低处高差大于 50 m,厂区建设坎山、回填等工程量较大,挡土墙、护坡、土石方回填的工程费用约 8 000 万元,约占厂区建筑工程费用的 42%;三是项目排放标准较高<sup>[7]</sup>,需达到《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》中水污染物特别排放限值的要求,属于贵州省酱香型白酒废水处理排放的最高标准。

### 6.2 处理成本分析

项目试运行的 5 个月期间总运行费用为 3 148.35 万元,日均处理水量约 9 000 m<sup>3</sup>,折合单位处理成本为 18.14 元/m<sup>3</sup>,其中电费、药剂费、污泥外运费、固定成本分别占总成本的 4.67%、38.71%、1.11%、55.51%。

项目处理成本相对较高,除了因为项目工程投资较高而造成固定资产折旧、大修理日常检修维护等固定成本较高外,可变成本中占比最大的是药剂费,这主要是由于项目处理废水的特性所致,服务范围内的排污企业均在赤水河畔,取赤水河河水作为原料酿酒,而该流域原水水质碱度高且易结垢,造成处理流程中的催化芬顿酸碱调节加药量大大高于常规,MBR 膜系统、锅炉系统的防结垢、清洗等药剂用量也远高于其他工业废水。再者,酱香型白酒

利用糯高粱为原料发酵酿酒,原料中的植物细胞组分的氮、磷被释放出来,进水的总氮、总磷也都特别高,化学除磷药剂剂量很大,故而年药剂费在总成本中的占比显得特别突出。当地已建成的苍龙、陈家咀、石火炉、鲤鱼滩四座白酒废水处理厂的单位处理成本分别为 29.81、20.69、21.41、26.97 元/m<sup>3</sup>,安龙场废水厂的单位处理成本较低,主要原因是其规模较大,规模效应在吨水处理成本上体现较明显。

## 7 实际运行效果及分析

### 7.1 运行效果

该项目于 2022 年 1 月进入试运行阶段,2022 年 1 月 10 日—6 月 9 日各工段处理效率见表 2。

表 2 各工段处理效率

Tab.2 Treatment efficiency of each section

项 目		COD	NH <sub>3</sub> -N	TN	TP
反应沉淀/气浮/ 预酸化池	进水/(mg·L <sup>-1</sup> )	16 767	150	300	110
	出水/(mg·L <sup>-1</sup> )	6 730	114.1	178.2	15
	去除率/%	60	23.9	41	86.3
厌氧内循环反 应器	出水/(mg·L <sup>-1</sup> )	867	116.7	178.2	15
	去除率/%	87.0			
A/O-A-MBR 生 化池	出水/(mg·L <sup>-1</sup> )	170	4.95	13.4	12
	去除率/%	80.4	95.7	92.5	20
催化芬顿反应 器+芬顿稳定 池+高效沉淀池	出水/(mg·L <sup>-1</sup> )	28.8	4.3	13.4	0.36
	去除率/%	83	13		97

### 7.2 运行分析

#### ① 实际进水情况分析

进水各项指标均呈现较大波动性,进水 COD、NH<sub>3</sub>-N、TN、TP 最大值分别为 25 210、288.4、534.6、279 mg/L,均已远超设计值,平均值除 COD 外,其他指标均达到或高于设计值,说明该区域酱香型白酒企业废水存在片区性差别,各片区根据其所产坤沙酒、碎沙酒、翻沙酒占比的不同,所排放废水的浓度存在一定差别。建议后续酱香型白酒废水项目设计之初,在设计进水水质确定上要慎之又慎,尽可能对实际服务范围内的酿酒企业进行一个酿酒轮次的排污水质实测调研,以最大限度地还原实际水质情况。

#### ② 处理效果分析

从试运行以来的处理情况来看,日处理最大废水量 10 500 m<sup>3</sup>,平均处理量约 9 000 m<sup>3</sup>,处理量负荷达到设计规模的 60%~65%。前 40 天出水指标较高,基本上均高于设计出水指标,主要原因是刚进

入试运行期,系统处于调试期,厌氧反应器刚投加颗粒污泥,生化系统也处于培菌阶段。后 100 天出水各项指标开始趋于正常,出水 COD 范围 12.04~49.7 mg/L,平均值 36.04 mg/L;出水 NH<sub>3</sub>-N 范围 1.42~4.99 mg/L,平均值 4.27 mg/L;出水 TN 范围 4.45~14.8 mg/L,平均值 8.62 mg/L;出水 TP 范围 0.004~0.5 mg/L,平均值 0.08 mg/L,均低于设计出水指标,说明生化系统经过驯化调试,微生物逐渐适应酱香型白酒废水,开始发挥生物降解功效,实际去除率逐步提高。另外预理工段的实际去除率高于设计预期,说明该类废水中悬浮态污染物或可通过加药形成固态的污染物占比较大,可通过加药沉淀或气浮的方式去除,降低了后续生化系统的污染物负荷。深度理工段的催化芬顿工艺通过加药量的调整也可以达到设计去除率的要求。总体来说,本项目处理工艺适合该类酱香型白酒企业废水处理。

#### ③ 运行管理建议

该项目试运行以来也暴露了一些设计之初考虑欠周全的问题:一是该类废水水质波动大,片区排污水质差异性大,建议设计进水水质经过一个轮次酿酒周期的排污实测调研后确定,并应尽可能增加调节、事故系统的池容以应对冲击负荷;二是流域性原水硬度较高,生化池曝气管、MBR 膜均存在结垢严重的情况,对关键设备的选取提出了更高的要求,建议考虑脱硬系统;三是为避免厌氧系统因冲击负荷等突发因素出现颗粒污泥解絮而对后续好氧系统带来较大影响,可以考虑在厌氧系统出水后增设可超越的泥水分离装置,以灵活应对突发事件。

## 8 结语

安龙场白酒废水处理厂采用“旋转过滤器+调节池+反应沉淀池+反应气浮/预酸化池+厌氧内循环反应器+A/O-A-MBR 生化池+催化芬顿反应器+芬顿稳定池+高效沉淀池+机械滤池+消毒”工艺,出水达到《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》中水污染物特别排放限值的要求。该项目对赤水河流域的水生态环境保护具有重大意义。

## 参考文献:

- [1] 李宏梅. 小型分散式行业白酒酿造废水处理现状[J]. 辽宁化工, 2014, 43(10): 1312-1316.

- LI Hongmei. Status quo of wastewater treatment of small-scale distributed liquor-making industry [J]. Liaoning Chemical Industry, 2014, 43(10): 1312-1316 (in Chinese).
- [2] 马金文. 仁怀市苍龙片区白酒废水处理工程研究[D]. 湘潭:湖南科技大学, 2015.
- MA Jinwen. The Study on Project of Treatment of Distilled Spirit Waste-water in Canglong District Renhuai City [D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2015(in Chinese).
- [3] 任鹏. IC厌氧反应器处理酿造废水特性研究[D]. 合肥:安徽建筑大学, 2014.
- REN Peng. Research on Characteristics of Internal Circulation Anaerobic Reactor for Brewing Wastewater Treatment [D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2014 (in Chinese).
- [4] 滕珍, 葛鸣, 周超. 无锡梅村污水处理厂BNR-MBR工艺选择及运行分析[J]. 给水排水, 2016, 42(1): 54-58.
- TENG Zhen, GE Ming, ZHOU Chao. Selection and operation analysis of the BNR-MBR process for the Meicun wastewater treatment plant in Wuxi [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(1): 54-58 (in Chinese).
- [5] 邓林, 王庆, 潘倩, 等. 电磁超声Fenton催化氧化联合处理难降解工业废水[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 63-66.
- DENG Lin, WANG Qing, PAN Qian, *et al.* Fenton catalytic oxidation coupled with magnetization and ultrasound technology for refractory industrial wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3): 63-66(in Chinese).
- [6] 周传庭, 唐建国, 王寅. 改良A<sup>2</sup>/O+MBBR为主体的污水厂工艺设计及运行[J]. 中国给水排水, 2021, 37(6): 76-80.
- ZHOU Chuanting, TANG Jianguo, WANG Yin. Design and operation of sewage treatment plant with improved A<sup>2</sup>/O+MBBR process [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(6): 76-80(in Chinese).
- [7] 孟琪莉, 孙冲. 高级氧化技术在工业难降解有机废水处理中的应用研究进展[J]. 工业用水与废水, 2021, 52(3): 1-5, 13.
- MENG Qili, SUN Chong. Research progress of application of advanced oxidation technology in hard-degradable industrial organic wastewater treatment [J]. Industrial Water & Wastewater, 2021, 52(3): 1-5, 13(in Chinese).
- 
- 作者简介:王曦(1985-),男,安徽巢湖人,工程硕士,高级工程师,主要研究方向为污水处理与资源化利用。
- E-mail:275830651@qq.com
- 收稿日期:2022-09-09
- 修回日期:2022-10-14

(编辑:孔红春)

依法划定河湖管理范围

严格水域岸线水生态空间管控