

DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2025.53.050

CSTR: 32253.14.EE.1672-9250.2025.53.050

酱香白酒酿造废水处理过程碳排放来源与影响因素研究

姚 臣¹, 蒙明富^{2,3}, 宋江菊⁴, 王佐东⁵, 李笑雯¹, 仝志彬¹, 黄承玲¹,
刘涛泽^{1,6}, 曾广能^{1,3,*}, 罗维均^{2,3}, 王世杰^{2,3}

(1.贵州民族大学 生态环境工程学院, 贵阳 550025; 2.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
3.中国科学院 普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100; 4.贵阳人文科技学院 文化旅游与区域发展学院, 贵阳 550025;
5.仁怀市水务净水有限责任公司, 贵州 仁怀 564500; 6.贵州省高等学校塑料应用绿色低碳技术工程研究中心, 贵阳 550025)

摘 要: 酱香白酒作为贵州的支柱产业之一, 在酿造过程中产生大量含高浓度有机污染物的废水, 其处理过程中的碳排放不容忽视。本文通过综述酱香白酒酿造废水的来源、特点和处理工艺, 分析酿造废水处理过程中的温室气体来源, 并基于生命周期评价构建碳排放核算方法。进一步梳理发现, 酿造废水的水质、水量和不同处理工艺均会对CH₄和N₂O排放因子产生显著影响, 导致不能利用现有污水处理过程的碳排放因子核算酱香白酒酿造废水处理过程的直接碳排放量。据此指出下一步碳核算研究工作重点: (1)对酿造废水处理厂的碳排放量进行时空观测, 从而确定合理的碳排放因子; (2)通过扣除污泥携带COD、TN量和深度处理阶段的COD去除量, 修正活动强度数据。未来, 可以通过优化工艺和强化CH₄回收利用实现碳减排。

关键词: 酱香白酒酿造废水; 废水处理过程; 碳排放因子; 氧化亚氮; 碳核算; 甲烷

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A

人为活动向大气排放温室气体是导致全球气候变暖的主要因素^[1]。目前, 全球碳排放量为(35.8±0.3) Gt CO₂/a, 主要由二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、氧化亚氮(N₂O)贡献, 占比达95%以上^[2]。研究表明, 污水处理行业碳排放量(CO₂、CH₄、N₂O)约占全球碳排放量的1.6%^[3], 而非CO₂的碳排放量(CH₄、N₂O)则占全球非CO₂的碳排放总量的4.6%~5.2%^[4-5]。据估算, 我国污水处理厂直接排放的CH₄为20.5~1 395.8 kt/a, N₂O为0.9~32.4 kt/a^[6-8]。数据不确定性显著, 因此, 需开展更多具有时空代表性的碳核算工作。

2023年12月, 国家发展改革委、住房城乡建设部和生态环境部联合下发的《关于推进污水处理减污降碳协同增效的实施意见》指出, 要加强污水处理节能降碳。酱香白酒作为贵州的支柱产业之一, 产能约6×10⁵ kL/a。酱香白酒酿造废水量达1.1×10⁷ t/a^[9]。相较于生活污水, 酱香白酒酿造废水具有高有机污染物浓度的特点, 在处理过程中将导致更多资源和能源的消耗, 以及温室气体的排放^[10-13]。因此, 有必要对酱香白酒酿造废水

处理过程的碳排放量进行准确核算, 并在此基础上开展碳减排研究。

1 酱香白酒酿造废水

1.1 酿造废水的来源

酱香白酒的酿造工艺通常分为坤沙工艺与碎沙工艺, 以坤沙工艺占主导。坤沙酱香白酒是以高粱和小麦为主要原料, 经2次投料(下沙和造沙)、9次蒸煮、8次发酵、7次取酒, 历经1年酿造而成(俗称“12987”工艺)^[14]。碎沙酱香白酒则以高粱、小麦为原料, 经过原料破碎, 1次蒸煮和发酵, 最后蒸馏取酒, 历时约1个月。在酱香白酒酿造过程中会产生大量以水为介质的副产物, 即酿造废水, 主要包括窖底水、锅底水、冷却水和冲洗水(图1)。窖底水是发酵过程中渗入窖池底部的液体; 锅底水是经过蒸馏后留在锅底带有糟醅、残糟等的混合水; 冷却水来源于蒸馏设备冷却, 含有少量酒精等有机物; 冲洗水为设备和容器冲洗用水, 含颗粒态有机物^[15]。碎沙工艺的窖底水和锅底水的有机污染物浓度

收稿日期: 2025-01-21; 改回日期: 2025-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41663015、42167067); 中国烟草总公司2023年度科技项目(110202202030); 贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教教[2023]034号)。

第一作者简介: 姚 臣(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事碳核算和碳减排研究。email: 18886377275@163.com。

*通信作者: 曾广能(1988—), 男, 博士, 副教授, 主要从事碳循环、碳核算和碳减排研究。email: augustinezeng@126.com。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

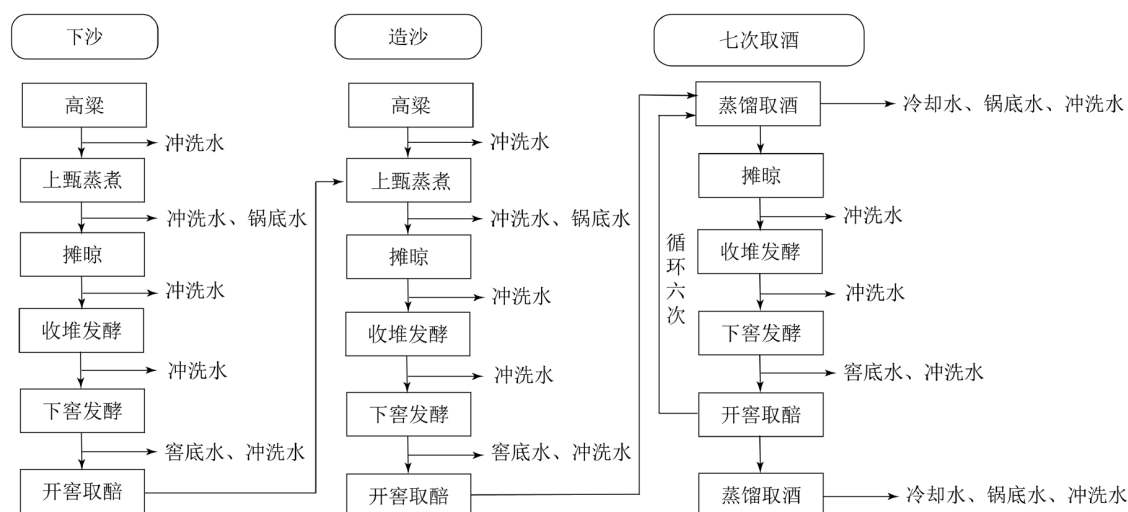


图1 坤沙酱香白酒酿造废水的来源

Fig.1 The source of wastewater from the sauce-flavored Baijiu brewing

较坤沙工艺高。

1.2 酿造废水的特点

据统计,每生产1 kL坤沙酱香白酒将产生20~35 t 酿造废水^[9],以冲洗水为主;窖底水和锅底水仅为300~400和500~600 kg。但窖底水和锅底水有机污染物浓度高,化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)分别达 $1.5 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ 和 $3 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ mg/L,总氮(TN)、总磷(TP)和悬浮物(SS)的浓度分别为450~2 000、100~2 500、1 500~3 000 mg/L, pH为3~5^[16]。尽管窖底水和锅底水仅占废水总量的5%~7%,但COD和TN的贡献率却高达70%~80%和60%~70%^[17]。随着窖池中酒醅的不断发酵,从下沙阶段开始,窖底水的特征污染物(COD、TN和TP)浓度和水量不断上升(图2a),完成7轮次取酒后开始下降。锅底水的污染物浓度和水量变化规律与窖底水相似。由于造沙和7轮次取酒后,需对场地进行彻底的清洗,冲洗水水量大,导致污水处理厂的水量增加(图2b)。相对于窖底水和锅底水,污水处理厂的水量增加。碎沙工艺具有季节性,废水产生量受生产规模调控,具有较大的不确定性。不同生产环节产生的废水量不同,如蒸煮环节产生的废水量相对较少,而发酵和蒸馏等环节产生的废水量较大;碎沙工艺酿造废水平均COD浓度高达60 000 mg/L。

1.3 酿造废水的处理工艺

酱香白酒酿造废水处理厂主要采用预处理+生化处理+深度处理工艺(图3)。预处理阶段主要包括格栅筛滤、曝气沉砂以及初沉等3个环节。生化处理主要有厌氧塔+缺氧池+好氧池(简称AAO工艺)和厌氧塔+缺

氧池+生物膜池(简称AO-MBR工艺)两类工艺组合。厌氧塔主要涉及膨胀颗粒污泥床(EGSB)和内循环(IC)两种处理技术,其中,EGSB技术是在升流式厌氧污泥床(UASB)的基础上,通过配备循环系统,强化了水力剪切力和污泥混合,有利于污泥床的膨胀和减少死区,从而促进废水和污泥的充分接触^[18];IC技术则是两个UASB反应器的垂直一体化设计,具有双层结构和内部沼气循环系统,能有效提升污泥颗粒化的程度和密度,相较于UASB和EGSB,可应对更高的污水负荷^[19]。目前,厌氧塔更多采用IC技术。AO-MBR工艺是在AAO工艺的基础上改进而来,具有更强的处理能力,同时,MBR具有过滤功能,无需单独修建二沉池,因此,AO-MBR工艺被更多酱香白酒酿造废水处理厂选用。深度处理阶段主要采用芬顿工艺。

酱香白酒酿造废水的有机污染物分为可生物降解溶解性有机物、不可生物降解溶解性有机物以及颗粒有机物。其中,颗粒有机污染物包括原料残渣、酒糟及纤维类物质等;可溶性有机污染物包括甲苯、己醇、癸烯、甲酸庚酯、2-乙基对二甲苯、苯丙酸、双十二烷基二甲基溴化铵等^[20-22]。大部分颗粒有机物在初沉池中沉淀去除,剩余的有机污染物大部分在生化处理阶段被微生物分解,不可生物降解溶解性有机物则在深度处理阶段被芬顿试剂氧化^[23-24]。

2 温室气体来源

酱香白酒酿造废水处理过程的温室气体排放分为直接排放和间接排放,其中,直接排放指在废水处理各

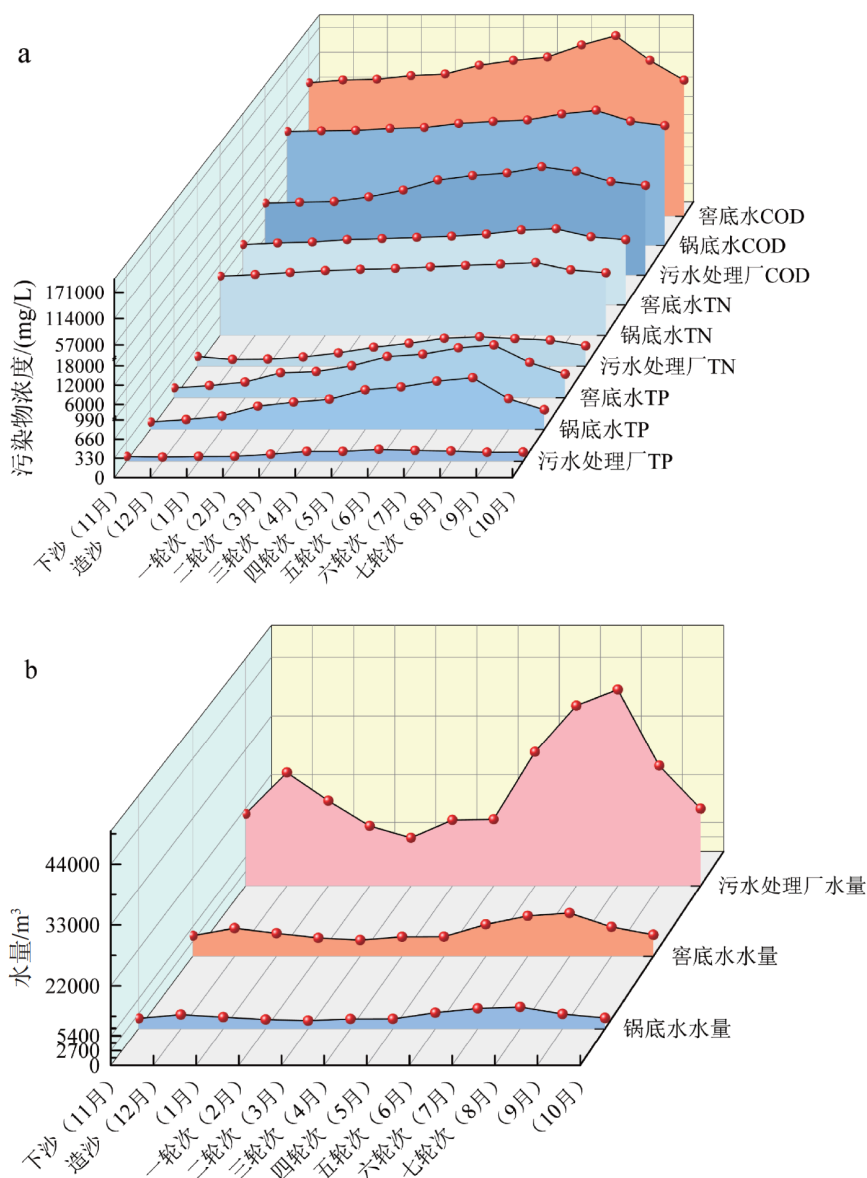


图2 坤沙酱香白酒酿造废水水量和污染物浓度变化

Fig. 2 Changes in pollutant concentrations of Kunsha sauce-flavored Baijiu brewing wastewater; Changes in the water volume of Kunsha sauce-flavored Baijiu brewing wastewater

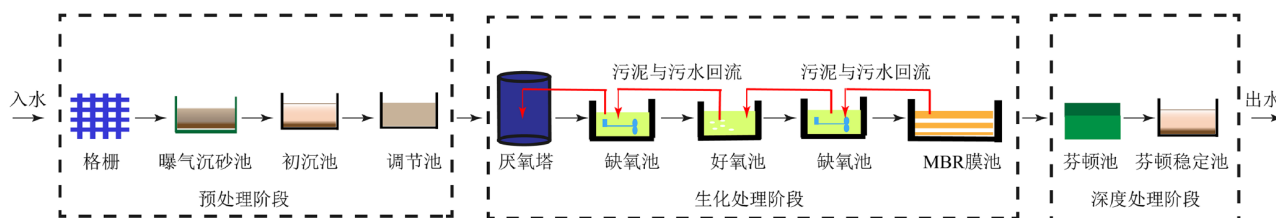


图3 AO-MBR工艺流程图

Fig.3 Process flow diagram of AO-MBR

环节排放的 CO_2 、 CH_4 和 N_2O ,以及煤、天然气等燃烧(主要用于调节反应池的温度。由于污水处理厂均未使用,下文均未考虑)排放的 CO_2 。废水通过管网输送至处理厂的过程中,由于输水管道局部处于缺氧和厌氧环境,会产生 CH_4 和 N_2O ^[25],并在预处理阶段排放。曝气沉砂池和沉淀池中会有少量有机物被微生物分解,排放少量 CO_2 。厌氧塔需绝对的厌氧环境($\text{DO} < 0.2 \text{ mg/L}$),通常处于封闭状态,产生的温室气体(主要为 CH_4 和 CO_2)将在后续阶段释放。AAO和AO-MBR的核心原理均为利用厌氧条件下微生物分解有机物(产物为 CH_4 和 CO_2)、聚磷菌释放磷,缺氧条件下硝酸盐还原菌将 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 还原为 N_2 (伴随 N_2O 等中间产物),好氧条件下微生物分解有机物(产物为 CO_2)、聚磷菌吸收磷、硝化细菌将 NH_4^+ 氧化 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ (伴随 N_2O 等副产物),实现COD/BOD、TN和TP的协同去除。难生物降解有机物则在深度处理阶段被矿化为 CO_2 和 H_2O 等。

2.1 直接排放

2.1.1 氧化亚氮

N_2O 主要源自生物脱氮过程,包括硝化过程和反硝化过程^[26]。其中,硝化过程主要将 NH_4^+ 氧化为 NO_3^- ,副产物有 N_2O (图4);反硝化过程是在反硝化微生物的作用下, NO_3^- 被还原为 NO_2^- 、 NO 和 N_2O ,最终被还原为 N_2 (图4)。Yan等^[27]和Ren等^[28]发现好氧池 N_2O 的排放量占总排放量的98%。

2.1.2 甲烷

废水中的有机物先在微生物细胞外酶的作用下经发酵细菌水解分别转化为氨基酸、葡萄糖和甘油等小分子有机物,然后渗入细胞体内,分解产生挥发性有机酸、醇、醛类等(即水解酸化阶段);此后,产氢产乙酸菌则将

水解酸化阶段产生的中间产物,如丙酸、丁酸等脂肪酸和乙醇等转化成乙酸和 H_2 ,并产生 CO_2 (即产氢产乙酸阶段)^[29];最后,产甲烷菌将乙酸和 CO_2 、 H_2 等基质通过不同的路径转化为 CH_4 (即产甲烷阶段)^[30]。 CH_4 产生主要集中于两个区域,即入水管道和厌氧塔(或厌氧池),而排放则分别发生在曝气沉砂池和好氧池。Wang等^[31]和Liu等^[32]发现厌氧池和好氧池是 CH_4 的主要来源,占比约为85%,且以好氧池为主^[27]。

2.1.3 二氧化碳

CO_2 主要来源于微生物对有机物的分解和自身的呼吸活动^[33]。有机物在好氧条件下,被氧化成 CO_2 ;在厌氧条件下,被转化成沼气(主要由 CH_4 和 CO_2 组成)^[28]。Yan等^[27]和Ren等^[28]发现好氧池 CO_2 的排放量占总排放量的97%。

2.2 间接排放源

间接排放指所消耗的能源和化学药品在生产阶段的碳排放^[34]。预处理阶段,为去除水中的悬浮颗粒和胶体物质,需添加PAC、PAM等絮凝剂。生化处理阶段,为调节pH和C/N,主要添加 NaOH 、 H_2SO_4 等pH调节剂和 CH_3OH 、 CH_3COONa 等碳源。深度处理阶段,主要添加Fenton试剂和消毒剂(如 NaClO)。污泥处理环节,通过加入 FeSO_4 等脱水剂,改变污泥脱水性能。能源消耗的碳排放主要为电力在生产过程中的碳排放。电力主要用于驱动曝气、污泥压缩机等机械。

3 碳排放核算

生命周期评价法(life cycle assessment, LCA)被广泛用于碳排放的核算,在污水处理厂碳排放核算领域取得了诸多进展,成为准确核算污水处理厂碳排放量、识别高碳排放单元和优化碳减排路径的重要手段。LCA工作内容主要包括构建核算模型、确定活动强度和碳排放因子、核算碳排放量等。

3.1 构建碳核算模型

以酱香白酒酿造废水处理过程作为碳核算的系统边界,构建对应的碳排放为核算模型,具体见图5。通常,生物源 CO_2 不纳入核算边界^[35],酱香白酒酿造废水中的有机污染物主要来源于高粱、小麦等农产品,因此,酱香白酒酿造废水处理厂直接排放的 CO_2 不纳入核算边界。

3.2 核算碳排放量

碳排放量的核算需要获取活动强度数据和碳排放因子。酱香白酒酿造废水处理过程中温室气体直接排放量的核算公式如下:

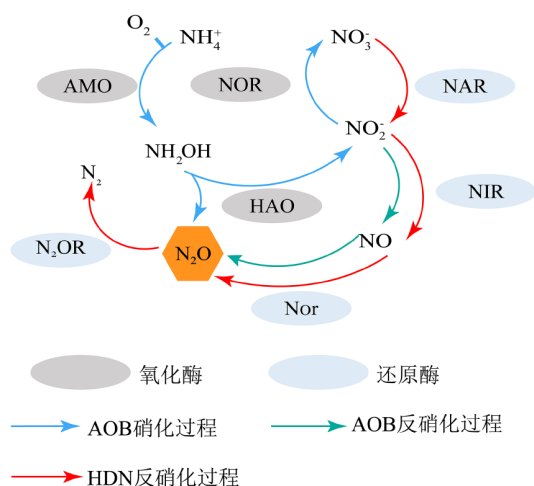


图4 废水处理过程的 N_2O 产生机理

Fig.4 Mechanism of N_2O generation in wastewater treatment process

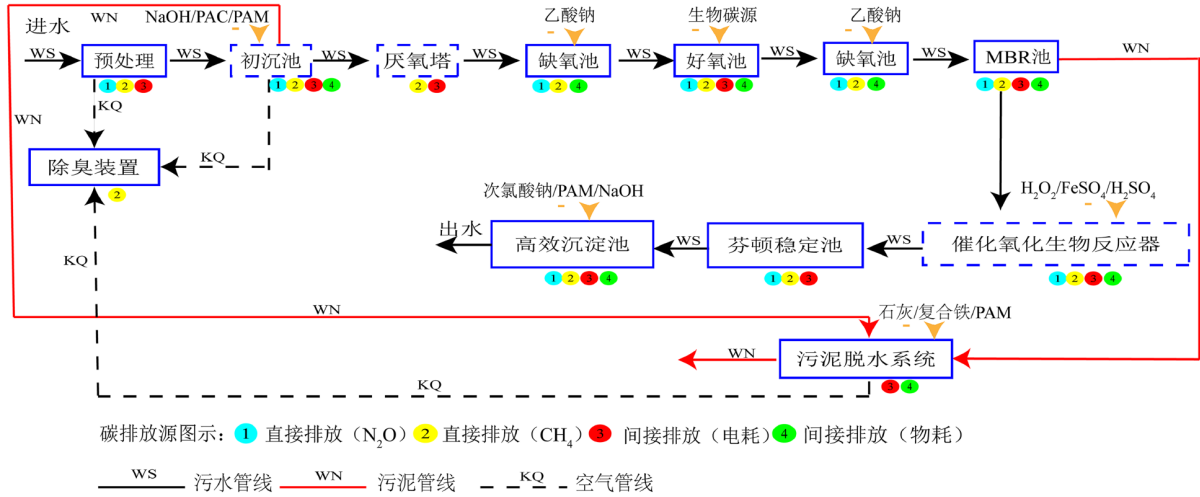


图5 酱香白酒酿造废水处理过程碳核算模型

Fig.5 Carbon accounting model of sauce-flavored Baijiu brewing wastewater treatment process

$$\begin{aligned} \text{CO}_{2\text{-eq-direct}} = & Q_{\text{COD-removed}} \times GWP_{\text{CH}_4} \times EF_{\text{CH}_4} \\ & + Q_{\text{TN-removed}} \times GWP_{\text{N}_2\text{O}} \times EF_{\text{N}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (1)$$

其中, $\text{CO}_{2\text{-eq-direct}}$ 为直接排放量, kg; $Q_{\text{COD-removed}}$ 和 $Q_{\text{TN-removed}}$ 为COD和TN的去除量, kg; EF_{CH_4} 和 $EF_{\text{N}_2\text{O}}$ 分别为CH₄和N₂O的排放因子, kg/kg (COD/TN); GWP_{CH_4} 和 $GWP_{\text{N}_2\text{O}}$ 分别为CH₄和N₂O的增温潜势, 数值分别为25和298^[5]。

间接排放量的核算公式如下:

$$\text{CO}_{2\text{-eq-indirect}} = W \times EF_{\text{electricity}} + \sum C_i \times EF_i \quad (2)$$

其中, $\text{CO}_{2\text{-eq-indirect}}$ 为间接排放量, kg; W 为电力消耗量, kWh; $EF_{\text{electricity}}$ 为电力排放因子, kg CO₂/kWh; i 为化学药品的种类; C_i 为第 i 类化学药品的用量, kg; EF_i 为第 i 类化学药品的排放因子, kg CO₂/kg。电和化学药品的碳排放因子见表1。

4 直接碳排放因子的确定

4.1 水质对排放因子的影响

4.1.1 水质对甲烷排放因子的影响

Luo等^[41]研究发现污水在较高COD浓度下, 相关水解酶的活性增强, 促进大分子有机物的分解。赵刚等^[42]进一步研究显示, 相较于入水COD为100 mg/L的条件, 当COD浓度升至700 mg/L时, 与蛋白质代谢相关的dacC基因以及编码多糖水解的E3.2.1.8基因的活性升高; 同时, 研究表明污水COD浓度的增加也促进了参与丙酮酸代谢的功能基因的表达, 而丙酮酸代谢是合成乙酸的关键步骤^[43]。此外, 污水中COD浓度的升高对丙

表1 电和化学药品的碳排放因子

Table 1 Carbon emission factors of electricity and chemicals

名称	排放因子	参考文献
电	0.536 6 kg CO ₂ /kWh	[36]
NaOH	0.96 kg CO ₂ /kg	[37]
絮凝剂(PAC)	0.162 kg CO ₂ /kg	[38]
絮凝剂(PAM)	1.5 kg CO ₂ /kg	[39]
NaClO	0.92 kg CO ₂ /kg	[39]
CH ₃ COONa	1.6 kg CO ₂ /kg	[39]
CH ₃ OH	0.68 kg CO ₂ /kg	[39]
H ₂ O ₂	1.01 kg CO ₂ /kg	[40]
H ₂ SO ₄	0.16 kg CO ₂ /kg	[40]
FeSO ₄	0.26 kg CO ₂ /kg	[40]

酸和丁酸转化为乙酸的过程有显著影响, ACSS1-2基因在丙酸盐和丁酸盐的初步降解中扮演着关键角色^[44]。在乙酸转化为CH₄途径中, 甲基辅酶M还原酶可以催化甲基-Co M转化为CH₄。与COD为100 mg/L的情形相比, 500和600 mg/L中编码甲基辅酶M还原酶的基因(mcr ABCDG)丰度分别增加了6.9%和9.0%, 这使得COD 500和600 mg/L中的CH₄产量较高^[42]。在H₂、CO₂转化为CH₄途径中, H₂和CO₂可转化为5-甲基-THMPT (CH₄合成倒数第2个物质), 其中的关键功能基因为mch^[43], 高COD含量对mch基因的表达更为有利。因此, 污水中COD浓度的增加提高了参与细胞外水解、底物代谢、CH₄生成相关功能基因的表达水平, 加强了有机污染物的降解过程, 并促进CH₄的生成, 进而提高了CH₄的排放因子。

4.1.2 水质对氧化亚氮排放因子的影响

在反硝化过程中,低C/N通常意味着碳源不足^[45],碳源不足将导致反硝化过程不完全,导致N₂O产生量显著增加。进一步分析发现,这可能是因为N₂O还原酶(N₂OR)对电子的竞争能力较弱^[46]。此外,研究还发现,C/N升至5时,pH值会增加,并通过抑制硝化细菌活性而促进N₂O的产生^[47]。当C/N为12:1时,可以实现最低的N₂O通量和最高的脱氮率^[48]。酱香白酒酿造废水在缺氧池进水入口的C/N均高于12,这有可能导致酱香白酒酿造废水处理过程的N₂O排放因子小于生活污水处理过程的排放因子。

4.2 水量对排放因子的影响

4.2.1 水量对甲烷排放因子的影响

Guisasola等^[49]通过对污水管道CH₄浓度的研究发现,溶解性CH₄浓度与污水的水力停留时间(HRT)存在显著的正相关关系,原因可能是较长的HRT会导致产甲烷菌活性增加。Sun等^[50]研究表明,随着HRT增大,产甲烷菌活性增加,进而导致溶解态CH₄浓度增加,使初沉池CH₄的排放量增加50%。Chaosakul等^[51]对雨季和旱季管道中气态CH₄浓度进行了监测,发现旱季的HRT平均为27.9 h,溶解性甲烷浓度为11 244 mg/m³;而雨季的HRT减小至7.77 h,溶解性甲烷浓度降至4 688 mg/m³。当污水量增大时,污水的停留时间变短^[52]。因此,污水量变化将影响HRT,进而影响CH₄排放因子,即污水量增大,HRT减小,CH₄排放因子降低;反之,排放因子升高。

4.2.2 水量对氧化亚氮排放因子的影响

在污水生物脱氮过程中,亚硝化单胞菌(AOB)主要负责将NH₄⁺氧化为NO₂⁻,硝化螺菌(NOR)主要负责将NO₂⁻氧化为NO₃⁻(图4)。Zhou等^[53]发现HRT从15 d提高到25 d时,NOR的相对丰富度从0.22%提升至0.65%。究其原因,可能是NOR的世代长,而AOB的世代较短,在长HRT情形下,NOR更容易富集^[54]。Zheng等^[55]发现随着HRT的下降,NOR的相对丰度从1.99%下降到0.65%。Mannina等^[56]进一步研究发现,将HRT从15 d增加到30 d,N₂O排放因子从0.76 g/kg TN_{removed}降低到0.21 g/kg TN_{removed}。因此,水量将通过影响HRT,进而改变N₂O排放因子。

4.3 处理工艺对排放因子的影响

4.3.1 不同处理工艺对甲烷排放因子的影响

前人^[53-54]研究发现,基于COD去除量的CH₄排放因子的平均值排序为AAO>AO>OD>SBR。深入分析其原因,推测与工艺流程密切相关,其中AAO工艺与AO中较长的厌氧段为CH₄的产生提供了有利条件^[57]。此外,

AAO工艺的排放因子波动较大,这可能与不同的曝气方式有关。即使在好氧阶段,不同的曝气方式也可能导致局部厌氧环境的形成。例如,微孔曝气在某些区域可能因气泡分布不均而形成局部低氧或厌氧区域,这些区域为产甲烷菌提供了适宜的生存环境,促进了CH₄的产生和逸散。而表面曝气等方式则可能较少形成这样的厌氧微环境,从而降低CH₄的排放量^[58]。

4.3.2 不同处理工艺对氧化亚氮排放因子的影响

前期研究表明,SBR工艺的N₂O排放因子是AAO工艺近2倍^[59-61]。Law等^[62]研究表明,AOB和NOR具有不同的溶解氧(DO)需求,AOB的氧饱和系数0.2~0.4 mg/L,而NOR的氧饱和系数为1.2~1.5 mg/L。进一步研究表明,当DO浓度低于1.1 mg/L时,AOB可以生存,但NOR的活性将受到抑制,导致NO₂⁻积累,进而产生更多的N₂O(图4)。陈慧玲等^[61]研究揭示,AAO工艺中好氧段在反应前1/3段,溶解氧被大量消耗,导致DO浓度降至1.15 mg/L,而SBR工艺则在反应全程的3/4处DO浓度才降为1.10 mg/L。Nor酶与N₂OR酶分别控制N₂O的产生和去除过程(图4)^[63]。对缺氧段而言,SBR工艺的Nor酶活性明显高于AAO工艺,同时,不同工艺的N₂OR酶活性相似,使更多的N₂O累积。因此,SBR工艺相较于AAO工艺的低DO占比更大,导致Nor酶与N₂OR酶活性差异,进而使得SBR工艺N₂O排放因子高于AAO工艺。

5 未来研究重点

5.1 直接碳排放量的准确核算

5.1.1 直接碳排放的观测

由于不同污水处理工艺、进水水质和水量等均会影响CH₄和N₂O的产生和排放,导致酱香白酒酿造废水处理厂CH₄和N₂O的排放因子和其他污水(生活污水、工业废水等)存在较大差别,难以直接利用已有的排放因子核算直接碳排放量。因此,有必要对酿造废水处理厂的碳排放量进行实地观测。适宜的观测方法主要有自动静态观测箱、手动静态箱-气相色谱法、顶空-气相色谱法等。考虑到酿造废水水量和水质存在较大的季节差异,观测应覆盖全年,并且具有一定的采样密度;同时,由于不同处理阶段的CH₄和N₂O排放存在显著差异,应在不同阶段设置观测采样点。

5.1.2 活动强度的确定

直接碳排放计算过程中,活动强度通常采用污水处理厂进水与出水COD和TN的浓度差(公式1)。实际上,大部分颗粒态的有机污染物在初沉池中沉淀而进入

污泥,同时,部分可降解的溶解性有机污染物被微生物合成代谢后进入污泥,并未参与到 CH_4 和 N_2O 的生成反应中;此外,不可生物降解性有机污染物在深度处理阶段被氧化为 CO_2 。魏良玉^[20]研究发现,在初沉池中,通过沉淀去除的有机物约占COD总去除量的20%~30%。卢雨霞^[64]研究发现生化池中剩余污泥有机物约占COD总去除量的10%~15%。陈用泷^[21]研究发现深度处理阶段氧化的有机物约占COD总去除量的10%~20%。因此,以污水处理厂进水和出水COD和TN的浓度差来估算 CH_4 和 N_2O 的排放量会导致较大误差,建议以污水处理厂厌氧阶段进水与好氧池出水COD和TN的浓度差,再扣除COD总去除量的10%~15%作为其 CH_4 和 N_2O 产生的活动强度数据。

5.2 碳减排

5.2.1 工艺优化调节氧化亚氮产生

根据实际调研,发现酱香白酒酿造废水管网来水的pH呈酸性,需加NaOH调节pH至中性;厌氧塔出水的pH值呈碱性,需加 H_2SO_4 调节至中性。如将厌氧塔の出

水部分回流至调节池,则可实现对来水pH的调节,从而减少NaOH和 H_2SO_4 的消耗。茅台镇某污水处理厂通过此方法,每处理1 t酿造废水,减少了2.12~4.16 kg NaOH的消耗,进而实现碳减排2~4 kg CO_2 /t。此外,在保证出水水质达标的前提下,通过适时优化HRT、SRT、DO等,减小 CH_4 和 N_2O 的排放强度。建议新建污水处理厂时,优先考虑厌氧氨氧化(AOA)工艺。AOA工艺能够直接将 NH_4^+ 转化为 N_2 ,在这一过程中, N_2O 充当电子受体,而 CO_2 作为主要的碳源,可免除对COD的去除需求^[65]。

5.2.2 甲烷回收

对碎沙酱香白酒酿造废水处理厂的厌氧塔尾气进行采样分析,结果表明, CH_4 的体积浓度达75.38%,热值约为21 560 KJ/m³,接近天然气的 CH_4 浓度和热值,仅需进行简单脱硫和干燥后,即可使用,实现酱香白酒酿造废水处理过程碳减排量达33~34.65 kg CO_2 /t。相比之下,坤沙工艺废水COD仅为20 000 mg/L,厌氧塔尾气中 CH_4 的体积浓度较小,约为17%~19%,需经浓缩才能利用,因此,碳减排效应还需进一步评估。

参 考 文 献

- [1] Calvin K, Dasgupta D, Krinner G, et al. IPCC, 2023: climate change 2023: synthesis report. contribution of working groups I, II and III to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.[R]. First edition. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023.
- [2] Liu Z, Deng Z, Davis S J, et al. Global carbon emissions in 2023[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2024, 5(4): 253–254.
- [3] Lu L, Guest J S, Peters C A, et al. Wastewater treatment for carbon capture and utilization[J]. Nature Sustainability, 2018, 1(12): 750–758.
- [4] Duan H R, Zhao Y F, Koch K, et al. Insights into nitrous oxide mitigation strategies in wastewater treatment and challenges for wider implementation[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(11): 7208–7224.
- [5] He Y Y, Li Y M, Li X C, et al. Net-zero greenhouse gas emission from wastewater treatment: mechanisms, opportunities and perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 184: 113547.
- [6] Hua H, Jiang S Y, Yuan Z W, et al. Advancing greenhouse gas emission factors for municipal wastewater treatment plants in China[J]. Environmental Pollution, 2022, 295: 118648.
- [7] Xi J R, Gong H, Guo R, et al. Characteristics of greenhouse gases emission from wastewater treatment plants operation in China (2009–2016): a case study using operational data integrated method (ODIM)[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 402: 136829.
- [8] Wang D, Ye W L, Wu G X, et al. Greenhouse gas emissions from municipal wastewater treatment facilities in China from 2006 to 2019[J]. Scientific Data, 2022, 9(1): 317.
- [9] 罗景阳, 操家顺, 谢坤, 等. 分段进水两级A/O工艺对白酒废水的强化处理效果[J]. 环境科学研究, 2018, 31(9): 1612–1619.
- [10] Wang Q Y, Sheng Y Y, Zhang Y L, et al. Complete long-term monitoring of greenhouse gas emissions from a full-scale industrial wastewater treatment plant with different cover configurations[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 360: 121206.
- [11] Tong Y D, Liao X W, He Y Y, et al. Mitigating greenhouse gas emissions from municipal wastewater treatment in China[J]. Environmental Science and Ecotechnology, 2024, 20: 100341.
- [12] Liu Z X, Xu Z Y, Zhu X L, et al. Calculation of carbon emissions in wastewater treatment and its neutralization measures: a review[J]. Science of the Total Environment, 2024, 912: 169356.
- [13] Wu H, Li A J, Gao S C, et al. The performance, mechanism and greenhouse gas emission potential of nitrogen removal technology for low carbon source wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2023, 903: 166491.
- [14] 杨明, 朱维民, 陈香梅, 等. 不同生产工艺对酱香型白酒酸酯变化的影响研究[J]. 中国酿造, 2024, 43(12): 149–154.

- [15] 李博文, 梁家伟, 代吉华, 等. Cu/AC臭氧催化氧化深度处理复糟酱香型白酒废水[J]. 中国酿造, 2024, 43(9): 140–146.
- [16] 万金保, 付煜, 刘峰, 等. 混凝-UASB-两级A/O工艺处理白酒废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(24): 114–117.
- [17] 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.
- [18] Mortezaei Y, Amani T, Elyasi S, et al. High-rate anaerobic digestion of yogurt wastewater in a hybrid EGSB and fixed-bed reactor: optimizing through response surface methodology[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113: 255–263.
- [19] Luo G, Li J, Li Y, et al. Performance, kinetics behaviors and microbial community of internal circulation anaerobic reactor treating wastewater with high organic loading rate: role of external hydraulic circulation[J]. Bioresource Technology, 2016, 222: 470–477.
- [20] 魏良玉. 组合工艺对酱香型白酒废水中胶体COD去除效果研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
- [21] 陈用洸. 过硫酸盐高级氧化技术降解酱香型白酒废水有机物的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
- [22] 祁佳. 酱香型白酒废水COD组分表征及治理工艺优化[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
- [23] 刘恩光, 赵彦龙, 宁增平, 等. 突发性水体重金属污染应急处理处置技术研究进展[J]. 地球与环境, 2022, 50(2): 281–290.
- [24] 姚燃, 刘锋, 吴露, 等. 三级绿狐尾藻表面流人工湿地对养殖废水处理效应研究[J]. 地球与环境, 2018, 46(5): 475–481.
- [25] 龚小杰, 袁兴中, 刘婷婷, 等. 水生植物对淡水生态系统温室气体排放的影响研究进展[J]. 地球与环境, 2020, 48(4): 496–509.
- [26] 梁越, 肖化云, 刘小真, 等. N_2O 产生机制的同位素方法研究进展[J]. 地球与环境, 2018, 46(6): 606–612.
- [27] Yan X, Li L, Liu J X. Characteristics of greenhouse gas emission in three full-scale wastewater treatment processes[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(2): 256–263.
- [28] Ren Y G, Wang J H, Xu L, et al. Direct emissions of N_2O , CO_2 , and CH_4 from A/A/O bioreactor systems: impact of influent C/N ratio[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(11): 8163–8173.
- [29] Daelman M R J, van Voorthuizen E M, van Dongen U G J M, et al. Methane emission during municipal wastewater treatment[J]. Water Research, 2012, 46(11): 3657–3670.
- [30] Guo H X, Liu S R, Wang Y F, et al. Reduced sulfide and methane in rising main sewer via calcium peroxide dosing: insights from microbial physiological characteristics, metabolisms and community traits[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 451: 131138.
- [31] Wang J H, Zhang J, Xie H J, et al. Methane emissions from a full-scale A/A/O wastewater treatment plant[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9): 5479–5485.
- [32] Liu Y, Cheng X, Lun X X, et al. CH_4 emission and conversion from A_2O and SBR processes in full-scale wastewater treatment plants[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(1): 224–230.
- [33] 蒲敏, 孙玉川, 刘九铨. 喀斯特石漠化治理区土壤 CH_4 和 CO_2 排放研究[J]. 地球与环境, 2019, 47(3): 291–300.
- [34] Du W J, Lu J Y, Hu Y R, et al. Spatiotemporal pattern of greenhouse gas emissions in China's wastewater sector and pathways towards carbon neutrality[J]. Nature Water, 2023, 1: 166–175.
- [35] Rivera-Ferre M G. From agriculture to food systems in the IPCC[J]. Global Change Biology, 2020, 26(5): 2731–2733.
- [36] 中华人民共和国生态环境部. 关于发布2022年电力二氧化碳排放因子的公告[EB/OL]. (2024–12–26)[2025–01–19]. https://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk01/202412/t20241226_1099413.html.
- [37] 陆家缘. 中国污水处理行业碳足迹与减排潜力分析[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [38] Suh Y J, Rousseau P. An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002, 35(3): 191–200.
- [39] Yang M J, Peng M, Wu D, et al. Greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants in China: historical emissions and future mitigation potentials[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, 190: 106794.
- [40] The Intergovernmental Panel on Climate Change. 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories [EB/OL]. (2019–05–12) [2025–01–19]. <https://www.ipcc.ch/report/2019-refinement-to-the-2006-ipcc-guidelines-for-national-greenhouse-gas-inventories>.
- [41] Luo J Y, Cao W B, Guo W, et al. Antagonistic effects of surfactants and CeO_2 nanoparticles co-occurrence on the sludge fermentation process: novel insights of interaction mechanisms and microbial networks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 438: 129556.
- [42] 赵刚, 蒋明, 韦志成, 等. 不同水质条件下污水管道甲烷排放规律及微生物作用机制[J]. 环境工程, 2024, 42(4): 22–30.
- [43] Luo J Y, Wu Q, Fang S Y, et al. Recycling crawfish shell waste as co-digestion substrates to promote methane recovery and the underlying mechanisms[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 428: 139555.
- [44] Xiang Y P, Xiong W P, Yang Z H, et al. Coexistence of microplastics alters the inhibitory effect of antibiotics on sludge anaerobic digestion[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140754.
- [45] Spinelli M, Eusebi A L, Vasilaki V, et al. Critical analyses of nitrous oxide emissions in a full scale activated sludge system treating low carbon-to-nitrogen ratio wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 190: 517–524.

- [46] Chen H B, Zeng L, Wang D B, et al. Exploring the linkage between free nitrous acid accumulation and nitrous oxide emissions in a novel static/oxic/anoxic process[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 123011.
- [47] Mannina G, Capodici M, Cosenza A, et al. Nitrous oxide emission in a University of Cape Town membrane bioreactor: the effect of carbon to nitrogen ratio[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 149: 180–190.
- [48] Li M, Wu H M, Zhang J, et al. Nitrogen removal and nitrous oxide emission in surface flow constructed wetlands for treating sewage treatment plant effluent: effect of C/N ratios[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 240: 157–164.
- [49] Guisasaola A, de Haas D, Keller J, et al. Methane formation in sewer systems[J]. *Water Research*, 2008, 42(6/7): 1421–1430.
- [50] Sun J, Hu S H, Sharma K R, et al. Impact of reduced water consumption on sulfide and methane production in rising main sewers[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 154: 307–315.
- [51] Chaosakul T, Koottatep T, Polprasert C. A model for methane production in sewers[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2014, 49(11): 1316–1321.
- [52] 张丹彤, 周香, 柏源, 等. 电吸附浓缩分盐技术用于脱硫废水治理的特性研究[J]. *给水排水*, 2025, 61(2): 92–99.
- [53] Zhou N, Dang C Y, Zhao Z R, et al. Role of sludge retention time in mitigation of nitrous oxide emission from a pilot-scale oxidation ditch[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121961.
- [54] Chen H B, Zeng L, Wang D B, et al. Recent advances in nitrous oxide production and mitigation in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2020, 184: 116168.
- [55] Zheng M, Wang M, Zhao z, et al. Transcriptional activity and diversity of comammox bacteria as a previously overlooked ammonia oxidizing prokaryote in full-scale wastewater treatment plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656717–722 .
- [56] Mannina G, Capodici M, Cosenza A, et al. The influence of solid retention time on IFAS-MBR systems: assessment of nitrous oxide emission[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203: 391–399.
- [57] Huang L L, Li H X, Li Y. Greenhouse gas accounting methodologies for wastewater treatment plants: a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 448: 141424.
- [58] 金亚若. 曝气优化与菌藻耦合强化IFAS工艺同步硝化反硝化效能与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
- [59] Foley J, de Haas D, Yuan Z, et al. Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2010, 44(3): 831–844.
- [60] Kosonen H, Heinonen M, Mikola A, et al. Nitrous oxide production at a fully covered wastewater treatment plant: results of a long-term online monitoring campaign[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5547–5554.
- [61] 陈慧玲, 齐鲁, 陈加波, 等. 污水处理AAO与SBR工艺中 N_2O 排放特征差异及机制[J]. *中国环境科学*, 2025, 45(02).
- [62] Law Y, Lant P, Yuan Z. The confounding effect of nitrite on N_2O production by an enriched ammonia-oxidizing culture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7186–7194.
- [63] Xiang H, Hong Y G, Wu J P, et al. Denitrification contributes to N_2O emission in paddy soils[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2023, 14: 1218207.
- [64] 卢雨霞. 酱香型白酒废水污泥特征及资源化利用研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2024.
- [65] Kong Z, Xue Y, Hao T W, et al. Carbon-neutral treatment of N, N-dimethylformamide-containing wastewater by up-flow anaerobic sludge blanket: CO_2 reduction and bio-energy cleaner production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 134880.

Study on Carbon Emission Sources and Influencing Factors in the Treatment of Sauce-flavored Baijiu Brewing Wastewater

YAO Chen¹, MENG Mingfu^{2,3}, SONG Jiangju⁴, WANG Zuodong⁵, LI Xiaowen¹, TONG Zhibin¹, HUANG Chengling¹, LIU Taoze^{1,6}, ZENG Guangneng^{1,3,*}, Luo Weijun^{2,3}, WANG Shijie^{2,3}

(1.School of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Puding Karst Ecosystem Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding Guizhou 562100, China;

4. School of Cultures Tourism and Regional Development, Guiyang Institute of Humanities and Technology, Guiyang 550025, China;

5. Renhuai Water Purification Co., Ltd, Renhuai Guizhou 564500, China; 6. Plastic Application Green and Low Carbon Technology Engineering Research Center of Higher Education in Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

Abstract: The brewing industry, a prominent sector in Guizhou, generates a significant volume of wastewater during the brewing process, characterized by high concentrations of organic pollutants. Consequently, the carbon emissions associated with the treatment of this wastewater are considerable. This paper provides a comprehensive review of the sources, characteristics, and treatment processes of Maoxiang liquor brewing wastewater. It also explores the origins of greenhouse gases emitted during the treatment of such wastewater. Utilizing life cycle assessment, a carbon emission accounting methodology is developed. Further analysis reveals that the water quality, quantity, and treatment processes of brewing wastewater significantly influence the emission factors of CH₄ and N₂O. This finding suggests that the existing carbon emission factors for sewage treatment processes are not suitable for calculating the direct carbon emissions of liquor brewing wastewater treatment. Therefore, key aspects of carbon accounting in the subsequent stage are identified. Firstly, spatio-temporal monitoring of carbon emissions from brewing wastewater treatment plants should be conducted to establish rational carbon emission factors. Secondly, activity intensity data should be adjusted by subtracting the amounts of COD and TN carried by sludge and the amount of COD removed during advanced treatment stages. Additionally, carbon reduction can be achieved through process optimization and enhanced CH₄ recycling.

Keywords: brewing wastewater of sauce flavored liquor; wastewater treatment process; carbon emission factor; N₂O; carbon accounting; CH₄