

文章编号:1674-2869(2008)03-0065-04

黄姜皂素废水处理工程实践及分析

张寿斗, 毕亚凡, 刘旋, 彭 聘

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 基于黄姜皂素废水处理示范工程运行实际, 着重分析了 pH 值、温度、COD/SO₄²⁻ 及容积负荷等因素对 IC 反应器启动的影响。该工程利用三阶段两相厌氧+好氧+混凝、脱色组合工艺处理黄姜皂素废水, 在进水平均 COD 和平均色度分别达 35 600 mg/L 和 3 500 倍的情况下, 出水平均值分别为 298 mg/L 和 60 倍, COD 去除率达 99%。废水经处理后出水水质符合国家皂素水污染物排放标准。

关键词: 黄姜皂素废水; 三阶段两相厌氧; IC 启动

中图分类号: X703

文献标识码: A

黄姜是一种生产甾体激素类药物的基础植物原料, 我国的鄂西北、陕南、豫西南地区的气候条件很适合人工种植黄姜, 而黄姜加工业是在该地区黄姜大面积种植的基础上发展起来的一个重要医药化工行业。然而该地区地处南水北调的中线水源区, 其黄姜的加工生产皂素的过程中所产生大量高浓度有机废水(简称黄姜皂素废水)直接对南水北调的中线水源区的水质安全构成威胁, 黄姜皂素废水的治理越来越受到人们的重视。

1 黄姜皂素废水特性及其处理工艺

黄姜皂素废水是一种强酸性、高盐分(硫酸盐)、高浓度的有机废水, 可生化性差, 国内学者对其处理工艺作过一些研究^[1], 但均未取得成功的工程应用。

1.1 废水特性

黄姜皂素废水主要来源于泡料、发酵、过滤和洗酸 4 个生产环节。其中主要污染物是还原性糖、可溶性淀粉、蛋白质和少量的水溶性皂甙、单宁、糠醛类物质等。废水进水水质见表 1:

表 1 皂素综合废水水质

Table 1 Chemical characteristics of sapogenin wastewater

项目	浓度
COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	30 000~40 000
SS/mg · L ⁻¹	300~450
SO ₄ ²⁻ /mg · L ⁻¹	约 9 300
pH	0.4~1.5
色度/倍	约 3 500

1.2 处理工艺流程

武汉工程大学经过数年的研究和探索, 开发出三阶段两相厌氧+好氧组合工艺处理黄姜皂素

废水^[2], 并在湖北十堰纯阳生化有限公司建立了湖北省黄姜皂素废水处理示范工程, 经过三个多月的调试运行后通过了竣工验收。该工程设计日处理皂素废水 250 m³, 其处理工艺流程如图 1 所示。



图 1 工艺流程图

Fig. 1 Scheme of the treatment process

黄姜皂素废水酸度大, pH 值在 1.0 左右, 同时含有过量的硫酸根离子, 进行生化处理前必须进行预处理。在中和反应池中, 废水在搅拌的状态下投加石灰乳直至中性, 然后沉淀去除硫酸钙。中和后的废水从中和反应池经提升泵抽送至 ABR 酸化池, 在酸化池中厌氧预酸化。预酸化出水流经内电解池。自内电解出水溢流至配水井, 再经提升泵抽送至 IC 反应器底部, 在 IC 反应器内进行三阶段两相厌氧的末端代谢——产甲烷代谢。IC 出水经好氧池、混凝脱色池处理后达标排放。

黄姜皂素废水处理工艺的关键技术为厌氧消化工艺。毕亚凡^[1,2]等人通过平行试验表明三阶段两相厌氧工艺明显优于单相厌氧和两相厌氧工艺。三阶段两相厌氧工艺就是在两相厌氧消化的基础上加入一个内电解阶段, 即形成酸化+内电解+产甲烷厌氧处理工艺。

2 废水处理工程主要构筑物及设备

2.1 ABR 酸化池

酸化反应池被垂直的导流板分隔成 4 个串联

收稿日期: 2008-03-03

基金项目: 湖北省环境专项资金科研项目(2005 年度)

作者简介: 张寿斗(1982-), 湖南浏阳人, 硕士研究生, 研究方向: 水污染控制理论与技术。

的反应室,形成厌氧折流板反应池(ABR),其总容积为 90 m^3 . 废水在反应室内沿导流板作上下折流流动,逐个通过各个反应室推流前进,在水流方向上形成彼此串联的隔室. 使其具有良好的微生物功能分区,同时整体的推流确保一定的底物浓度梯度,这就使得不同类型的厌氧发酵菌及其他厌氧微生物能够在沿着各个隔室中顺次实现分离^[3],并在各自最优条件下发挥功能、稳定运行. ABR 反应器的基本构造如图 2 所示.

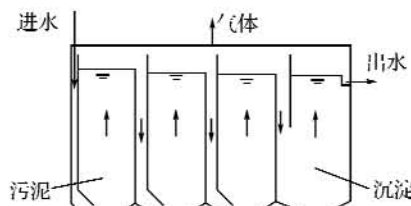


图 2 ABR 反应器结构示意图

Fig. 2 Structure illustration of ABR reactor

2.2 内电解池

内电解池以铸铁屑为填料,利用反应器内形成的无数原电池,发生氧化还原反应. 内电解池内发生氧化还原反应可进一步提高废水厌氧可生化性,降低氧化还原电位(ORP)、补充微量元素和提高 pH,有利于后续产甲烷相的稳定运行^[4,5].

2.3 IC 反应器

工程设置有两个 IC 反应器,单个直径 5 m ,高 11 m ,总容积 430 m^3 ,有效容积 392 m^3 . 水力停留时间为 38 h ,容积负荷 $17.4 \text{ kg}(\text{COD})/\text{m}^3 \cdot \text{d}$. 厌氧污泥是接种山东一家造纸废水处理厂颗粒化污泥. IC 反应器的基本构造如图 3 所示.

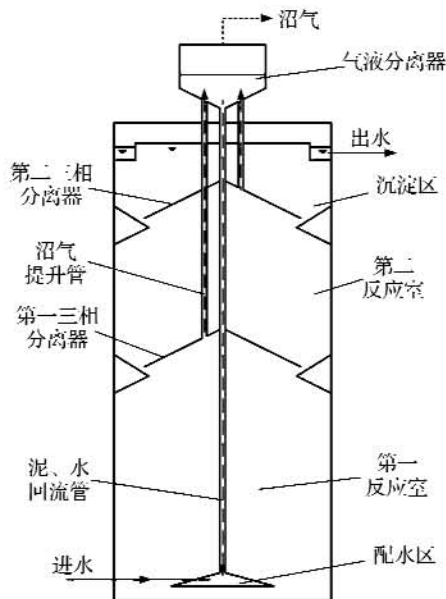


图 3 IC 反应器结构示意图

Fig. 3 Structure illustration of IC reactor

2.4 好氧池

好氧池为生物接触氧化池,有效容积 160 m^3 ,水力停留时间为 15.3 h . 池内采用鼓风微孔曝气充氧. 好氧污泥是接种十堰市城市污水处理厂剩余污泥,经驯化、挂膜后运行.

3 运行结果及分析

3.1 IC 厌氧反应器启动

IC 厌氧反应器是整个处理工艺的核心,其启动调试是整个系统正常运行的关键.

为缩短反应器启动时间,接种污泥取自正常运行 IC 反应器内剩余厌氧污泥,单塔接种量为 60 m^3 . 污泥的 TSS 为 90 g/L 、VSS 为 60 g/L ,颗粒污泥呈灰色球形,粒径大多为 $0.5 \sim 3.0 \text{ mm}$.

IC 的启动时间近一个月,启动阶段 IC 厌氧反应器的容积负荷和 COD 去除率的变化情况见图 4.

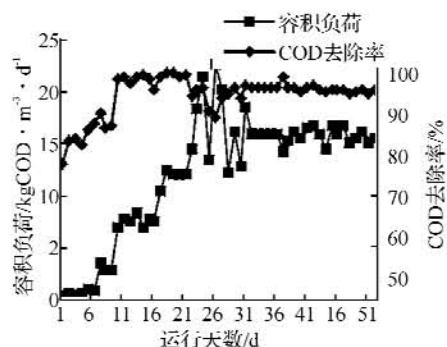


图 4 IC 厌氧反应器容积负荷和 COD 去除率的变化情况

Fig. 4 The load rate and COD removal rate of the IC reactor

3.2 IC 厌氧反应器启动过程中运行参数的控制

a. 温度. 厌氧消化过程对温度变化非常敏感,在大多数反应器中,都基本符合温度每增加 10°C 反应速率增加 1 倍的规律^[6];中温甲烷菌种类多、易于培养驯化、活性高、适应温度区为 $30 \sim 37^\circ\text{C}$,因此 IC 反应器采用中温消化;内电解出水由蒸汽加热,通过温控电磁阀控制废水温度,温度严格控制在 $36 \sim 40^\circ\text{C}$ 范围.

b. pH. pH 值的变化直接影响产甲烷菌的生存与活性. 产甲烷菌的最适 pH 值随甲烷菌种类的不同略有差异,适宜范围大致是 $6.6 \sim 7.5$,一般来说,反应器的 pH 值应维持在 $6.5 \sim 7.8$ 范围,最佳范围在 pH 值 $6.8 \sim 7.2$ 左右. 由于启动期 IC 反应器内尚未形成良好的碱度缓冲系统,如果内电解出水直接进入 IC 反应器,可能会造成厌氧泥的酸败. 因此在启动初期,废水进入 IC 之前,仍需投加石灰乳来控制进水的 pH 值在 $6.5 \sim 7.0$ 范围. 当

IC 正常运行后,厌氧反应器内碱度增加,具有一定的 pH 缓冲能力,此时进反应器的废水 pH 控制在 5.5 以上即可维持 IC 反应器的稳定运行。

c. $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 。由于黄姜皂素废水中仍存有硫酸根时,硫酸盐还原菌将与产甲烷菌相互竞争、相互影响,硫酸盐还原菌的代谢产物硫化物对产甲烷菌有抑制和毒害作用,运行过程中必须严格控制 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 以保证厌氧处理的稳定运行^[7]。黄姜皂素废水经中和、预酸化及内电解阶段,废水中的 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的比例在 7~10 之间,其厌氧产甲烷过程中的硫酸盐还原菌对产甲烷菌的抑制不明显。

d. IC 厌氧反应器容积负荷。IC 厌氧反应器的容积负荷直接反映了基质与微生物之间的平衡关系。反应器启动初期,容积负荷控制在 $6.8 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 左右,过高可能造成挥发酸的累积而导致厌氧泥的酸化,过低则微生物得不到足够的养料进行新陈代谢;逐渐提高反应器的容积负荷,当容积负荷增加至 $18 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,系统仍保持稳定运行;然而当反应器容积负荷超过 $20 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,反应器的处理效果难以稳定,因反应器产气过猛而导致出水带泥严重的现象。

3.3 处理系统各工序运行效果及分析

正常运行条件下,废水处理系统各工序进出水水质如表 2 所示。

表 2 各工序进出水水质

Table 2 Characteristics of wastewater in and out at each stage

项目	平均 COD _{cr}	平均色度	pH
预中和	进水	35 600	3 500
	出水	34 000	3 800
水解酸化	进水	34 000	3 800
	出水	23 450	3 200
内电解	进水	26 450	3 200
	出水	22 740	3 000
IC 反应器	进水	22 740	3 000
	出水	2 016	850
生物接触氧化	进水	2 016	850
	出水	412	700
混凝、脱色	进水	412	700
	出水	298	60

正常运行条件下,废水处理系统的各项指标

均达到了预期效果,该处理工艺系统 COD 去除率达 99 %。出水水质各项指标均达到国家行业排放标准^[8]。

4 结 语

a. 三阶段两相厌氧+好氧+混凝沉淀组合工艺处理黄姜皂素废水处理效果显著,该工艺切实可行。

b. 在 IC 厌氧反应器启动过程中,控制进水温度在 $36 \sim 40^\circ\text{C}$ 范围, pH 值 6.0~7.0, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比例 7~10,进水的有机负荷控制甚为重要,系统稳定运行时有机负荷保持在 $18 \text{ kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 以下。

c. 皂素废水可生化性差,是一种强酸性、高盐分、高浓度的有机废水,进水平均 COD 达 $35\ 600 \text{ mg/L}$,经处理后出水平均 COD 为 298 mg/L ,出水水质指标均达到国家行业排放标准。

参考文献:

- [1] 毕亚凡,汪建华,严向东,等.黄姜皂素废水厌氧处理间歇试验研究[J].工业水处理,2005,25(9):45-48.
- [2] 王丹妹,刘大银,毕亚凡,等.皂素废水综合治理技术研究(II)——三阶段两相厌氧工艺技术[J].武汉化工学院学报,2006,28(1):23-25.
- [3] Faisal M, Hajime U. Kinetic analysis of palm oil mill wastewater treatment by a modified anaerobic baffled reactor[J]. Biochemical Engineering Journal, 2004, 12:25-31.
- [4] R E 斯皮思.工业废水的厌氧生物技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2001:248-249.
- [5] 李海春,葛利云,王红武,等.催化铁内电解法预处理对后续生物过程的影响[J].四川环境,2007,26(6):1-4.
- [6] Keunyoung Yang, Youngseob Yu, Seokhwan Hwang. Selective Optimization in Thermophilic Acidogenesis of Cheese-whey Wastewater to Acetic and Butyric Acids: Partial Acidification and Methanation [J]. Water Research, 2006,40:2467-2477.
- [7] Mizuno O, Noike T. The behavior of sulfatereducing bacteria during anaerobic digestion[J]. Wat Res, 2007,41(5):1626-1634.
- [8] GB20425 2006,皂素工业水污染排放标准[S].

Project practice of industrial sapogenin wastewater treatment

ZHANG Shou-dou, BI Ya-fan, LIU Xuan, PENG Dan

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Based on the actual project-running performance, the paper emphatically analyzes some key factors during the IC's start-up stage. They are pII value, temperature, COD/SO₄²⁻ and volume load. The project treats sapogenin wastewater adopting the technology of "two phase anaerobic digestion with three stages" + aerobic digestion + coagulating sedimentation and oxidation decolor. The project practice results show that the COD fell from 356 600 mg/L to 3 500 and the chromaticity from 298 mg/L to 60. The treated discharge fulfills the discharge standard of pollutants for sapogenin wastewater.

Key words: sapogenin wastewater; two-phase anaerobic digestion with three stages; the start-up of IC

本文编辑:萧 宁



(上接第 64 页)

Quantitative research of bio-toxicity of chlorobenzene and substituted phenols compounds

MAO Ming-xian^{1,2}, YU Xun-min¹, HU Li-song^{1,4}, LI Qing-xin^{1,4}, YU Xun-shuang³

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Department of Chemistry, Hezhou University, Hezhou 542800, China;

3. College of Chemistry and Environment Engineering, Changjiang University, Jingzhou 434023, China;

4. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The valence delta δ_i^v based on the structural characteristic bonding atom i and its chemical surroundings of molecule is defined. Based on the adjacency index, a novel molecular structure information connectivity index mY_i is proposed: ${}^mY_i = \sum (\delta_i^v \delta_j^v)^{-0.5}$. It is found that mY_i (${}^0Y_i, {}^1Y_i, {}^3Y_i$) have a good structure selectivity to these compounds and a correlation to the bioactivity (bio-toxicity) e. g. *Asperillus niger*, Duckweed, Cytochrome P-450, *Saccharomyces cerevisiae*, Golden orfe, Microtox, Pimephales, Tadpok and Guppy et. For this new models, calculation is convenient and the results is accurate and has clear physical significance. The topological indices have been used in QSAR study of chlorobenzene and substituted phenols (containing substitutes such as F, Cl, Br, I, NH₂, NO₂, OH, COOH and alkyl, et.) algorithms of "Stepwise regression" and "Leaps and bounds regression" are performed for the selection of variables. The results obtained by using the multi-regression are better.

Key words: chlorobenzene; substituted phenols; bioactivity (bio toxicity); structural information index; quantitative structure-activity (toxicity) relationships (QSAR)

本文编辑:萧 宁