

维生素 C 工业废水处理综述

李晓娜 (北京师范大学环境学院, 北京 100875)

摘要: 分析了 Vc 废水的来源及水质特点, 综述了生物法、化学法等 Vc 废水处理中的应用。

关键词: Vc 废水; 废水处理; 综述

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006 - 947X (2006) 增刊 - 0140 - 03

目前国内 Vc 生产采用的是两步发酵工艺, 以山梨酸、玉米浆、多种无机盐、盐酸、乙醇、丙酮等 18 种原料, 经发酵、提取、转化、精制而成, 生产工艺复杂, 原料平均利用率较低, 生产过程中没有利用的原料、副产物就成为高浓度有机废水排放。Vc 废水主要包括高浓度废水和低浓度废水, 高浓度废水来自 4 种制药废液: 发酵菌丝体、提取母液、转化母液及精制母液、蒸醇残液。低浓度废水主要包括酸洗废水、碱洗废水和车间冲洗水。废水整体呈酸性, 且 COD 浓度很高。这样的废水如不加以处理直接排放, 必将对自然水体和周围环境造成严重污染。

1 Vc 生产废水来源及其水质特征

1.1 Vc 生产废水来源

Vc 生产主要原料为山梨醇, Vc 废水主要来源及各工段废水中主要污染物见表 1。废水中主要为高浓度有机污染物, 包括乙醇、乙酸、菌丝体蛋白质、古龙酸、Vc 等, 还含有铵态氮及各种无机盐等, 水质总体偏酸性。

表 1 各工段废水主要污染物

生产工段	废水名称	主要污染物
发酵	菌丝体	菌丝体
	洗罐水	山梨糖、蛋白质、古龙酸钠等
	酸洗废水	无机盐、有机物等
提取	碱洗废水	无机盐、有机物等
	古龙酸母液	古龙酸、蛋白质等
转化	转化母液	甲醇、Vc 等有机物
	蒸醇残液	甲醇等有机物
精制	精制母液	Vc 等有机物

1.2 Vc 废水的水质特征

- (1) COD 浓度高;
- (2) 水质水量变化大, 且高浓度废水间歇排放;
- (3) 混合废水水质偏酸性;

(4) 废水色度高, 且为真色。

2 Vc 废水的处理方法

目前国内主要以生物法对 Vc 工业废水进行处理。已见报道的 Vc 废水处理方法还有化学氧化法等。

2.1 生物法

Vc 生产废水属于高浓度有机废水, 含对微生物有毒或抑制性物质少, 可生化性较好, 因此, 国内外常用的 Vc 废水处理方法是生物法。根据作用微生物的不同, 生物处理方法可分为好氧处理和厌氧处理。

2.1.1 厌氧生物处理工艺

厌氧生物法是指无分子氧条件下通过厌氧微生物的作用, 将废水中各种复杂的有机物分解为甲烷和二氧化碳等物质的过程, 同时把部分有机质合成细菌体, 通过气、液、固分离, 使废水得到净化的一种废水处理方法。目前新建的 Vc 废水处理工程主要采用高效厌氧反应器, 主要有 UASB、EGSB、IC 等, 其主要特点有: 有机负荷率高; 单位容积反应器的生物量高; 污泥与废水混合充分; 污泥活性高、沉降性能好、粒径较大、强度较好等。

2004 年石家庄维生药业采用 UASB 工艺处理 Vc 废水时, 优化回流量、回流比等技术参数, 提高了反应器的水力负荷, 减少了因调节进水 pH 而消耗的碱量, 容积负荷提高到 $5 \text{ kg COD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$, COD 去除率大于 85%。

上流式厌氧污泥床过滤器 (UBF) 是近年来发展的一种新型复合式厌氧反应器^[1], 它结合了上流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器和厌氧滤池 (AF) 的优点, 填料层改善了反应区上部的水流状态, 启动期有吸附阻截厌氧污泥的作用, 缩短启动时间, 提高了反应器的耐冲击负荷能力。1984 年河北轻化工学院环境工程系研制了填充软性填料的复合型厌氧反应器, 1993 年杨景亮等^[2]利用 UBF

工艺对 Vc 高浓度废水进行了中试研究, 结果表明当进水 COD 7000 ~ 13000mg/L 时, COD 去除率大于 80%, 容积负荷为 10 ~ 12kgCOD / (m³ · d), 容积产气率大于 3Nm³ / (m³ · d)。石家庄市第一制药厂^[3]于 1991 年建成了一套 Vc 废水厌氧生物处理装置, 其主体设备为两台上流式厌氧污泥床过滤器 (UBF), 每台反应器有效容积 150m³。该系统经过近 5 个月的启动试运行, 反应器容积负荷达到 6kgCOD / (m³ · d), COD 去除率达 80% 以上, 沼气产率达到 1.8m³ / (m³ · d)。几年来该套装置运行正常, 但 Vc 生产排放的废水有机物浓度很高, pH 值较低, 给运行管理带来了一些不利因素。1993 年该厂对生产规模 UBF 处理 Vc 废水的工艺流程和设备进行了合理的改革, 以厌氧出水回流与高浓度度水混合稀释降低进水 COD 浓度, 提高进水的总碱度, 同时控制反应器水力负荷, 从而提高了反应器的处理能力。容积负荷从 6.0kg COD / (m³ · d) 提高到 10.0kg COD / (m³ · d), 沼气产率从 1.8Nm³ / (m³ · d) 提高到 3.2Nm³ / (m³ · d), 并节省了调节 pH 的用碱量和稀释水用量。

2.1.2 好氧生物处理工艺

好氧生物处理法可分为活性污泥法和生物膜法。活性污泥法本身就是一种处理单元, 它有多种运行方式。生物膜法有生物滤池、生物转盘、生物接触氧化池及生物流化床等。氧化塘和土地处理法即自然生物处理。氧化塘有好氧塘、兼性塘、厌氧塘和曝气塘等。土地处理法有灌溉法、渗滤法、浸流法及毛羽管净化法等。

活性污泥法是利用悬浮生长的微生物絮体好氧处理有机废水的生物处理方法, 这种生物絮体叫做活性污泥。它是由具有活性的微生物 (包括细菌、真菌、原生动物和后生动物等), 微生物自身氧化的残留物, 吸附在活性污泥上不能为生物所降解的有机物和无机物组成。其中, 微生物是活性污泥的主要组成部分, 而细菌是活性污泥在组成和净化功能上的中心。活性污泥法能够去除废水中的有机物, 是经过吸附、微生物代谢、凝聚和沉淀 3 个过程完成的。

生物接触氧化工艺 (Biological Contact Oxidation) 是好氧活性污泥法的一种, 又称“淹没式生物滤池”、“接触曝气法”、“固着式活性污泥法”, 是一种于 20 世纪 70 年代初开创的污水处理技术, 其实质是在生物反应池内充填填料, 已经充氧的污水浸没全部填料, 并以一定的流速流经填料。在填

料上布满生物膜, 污水与生物膜广泛接触, 在生物膜上微生物的新陈代谢的作用下, 污水中有机污染物得到去除, 污水得到净化。1993 年起宁波制药厂^[4]对于 Vc 废水的处理采用的即是生物接触氧化工艺, 进水 COD 为 1000 ~ 1500mg/L 时, 去除率在 75% ~ 80%。接触氧化工艺兼有活性污泥法及生物膜法的特点, 池内的生物固体浓度高于活性污泥法和生物滤池, 只有较高的容积负荷, 不需要污泥回流, 无污泥膨胀问题, 运行管理较简单, 对水量水质的波动有较强的适应能力。对高浓度废水, 必须经稀释后才能处理, 是其不足之处, 而且每天的运行费用也很可观。

2.1.3 厌氧—好氧组合生物处理工艺

单独采用厌氧生物法或好氧生物法处理高浓度 Vc 废水, 往往不能达到国家排放标准, 需组合其他处理技术或将两种生物法组合起来对 Vc 废水进行处理。20 世纪 90 年代中后期开始采用厌氧—好氧组合工艺处理 Vc 高浓度有机废水。

东北制药厂 Vc 生产线为世界同品种最大的生产装置, 年产 Vc 万吨以上, 排放的有机生产废水 COD 量占全市企业排放总量的 1/3。对于生产废水的处理, 该厂采用的是厌氧流化床—深井曝气工艺, 处理效果良好且较稳定。江苏江山制药公司是我国第二大 Vc 生产企业, 目前生产能力为 8000t/a, 废水量为 7000t/d, 其中 COD_{Cr} 最高浓度达 1.0 × 10⁵mg/L, 平均为 8000mg/L。于 1995 年之后建成的部分 Vc 废水处理装置, 采用 UASB—好氧处理工艺, 其中的好氧工艺使活性污泥法和接触氧化法有机结合, 组合工艺处理负荷高, 运行成本较低, 出水水质稳定, 操作运行简单, 且投资较小。

江苏另一年产 3000Vc 的企业^[5]于 20 世纪 90 年代对原有废水处理设施进行改造, 改造后的组合处理工艺为: 过滤中和—UASB—氧化沟工艺, 工程运行结果表明, 出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中的二级标准。河北维尔康制药有限公司是世界 Vc 生产企业六强之一, 其 Vc 原料药生产能力、产品质量及各项经济技术指标均达到了国内领先水平。2001 年建成其 Vc 废水处理装置, 采用的也是厌氧—好氧联合处理工艺, 处理效果良好。

间歇曝气活性污泥法简称 SBR (Sequencing Batch Reactor), 自 20 世纪 80 年代以来在处理间歇排放的、水质水量变化很大的工业废水中得到了极为广泛的应用。SBR 法的进水、反应、沉淀、排水

及闲置等几个运行阶段,使其具有厌氧法和好氧法的协同作用,对水质水量变化适应性强,出水水质好,不存在活性污泥膨涨等问题,且操作简单,运行可靠,易于实现自动控制。安徽某生物技术有限公司采用 UASB—SBR—絮凝过滤工艺处理 Vc 生产废水,当进水 COD 浓度为 5000~8000mg/L 时,采用 8h 运行周期,总体去除率一般在 85%~90%。

2.2 化学氧化法

自二氧化氯在我国问世以来,以其高效的杀菌消毒、除臭保鲜等特性,已广泛应用于我国的食品卫生、空气净化及工业循环水等处理中,但就其在工业废水处理中的应用却很少见报道。江苏江山制药公司^[6]于 1995 年建造了污水处理站,处理厂区部分生产废水,主要工艺流程为:废水 集水池 中和 好氧氧化 一沉池 氧化沟 二沉池 排放。2 年多的运行监测结果表明:该工艺仅在每年温度比较高的月份能基本达地方排放标准,其余时间均不能达标排放。为此,该厂对该流程进行改进,改进后的处理流程为:废水 集水池 中和 混疑沉淀 CO₂ 氧化 二沉池 外排。改进后的工艺使 COD 的排放浓度降至 200mg/L 左右,而且对水中的色、味去除能力很强,解决了现有的因细菌发酵分解而引起的黑、臭现象。

另外,对于 Vc 生产过程中产生的未经其它废水稀释的高浓度母液,还有滚筒焚烧法^[7]和催化湿式氧化技术^[8]等处理工艺,但催化湿式氧化技术目前仅限于实验室研究阶段,且废水经过催化湿式氧化处理后虽然能有效提高废水的可生化性,但很难做到一次达标排放,同时处理费用较高也是其推广到实际工程中的一个重要限制因素。

参考文献:

- [1] 申立贤.高浓度有机废水厌氧处理技术 [M].北京:中国环境科学出版社,1991.
- [2] 杨景亮,罗人明.UASB+AF 处理 Vc 废水的研究 [J].环境科学,1994,15(6).
- [3] 黄群贤,罗人明.Vc 废水厌氧处理生产运行的新技术研究 [J].中国沼气,1996,14(2).
- [4] 李乐琴.Vc 废水治理的实践与探索 [J].环境污染与防治,1995,17(6).
- [5] 侯爱东,王飞.过滤中和—UASB—氧化沟工艺处理 Vc 废水 [J].环境导报,2003,(9).
- [6] 陈鸿林,张长寿.二氧化氯在工业废水处理中的应用 [J].工业水处理,1999,19(6).
- [7] 王水金,丁园.用滚筒焚烧工艺处理高浓度有机废水 [J].福建环境,2003,20(4).
- [8] 蒋展鹏,杨宏伟.催化湿式氧化技术处理 Vc 制药废水的试验研究 [J].给水排水,2004,30(3).

Summary on Treating Wastewater from Vitamin C Industry

LIXiao - na

(Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The paper analyzes the water quality characteristics of wastewater from vitamin C industry, and summarizes the application of biological and chemical process on treating the kind of wastewater

Key words: wastewater from vitamin C industry; wastewater treatment; summary