

# 生产规模中药废水两相厌氧生物处理工艺研究

施悦,任南琪,高郁,王爱杰,陈兆波

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘要:采用两相厌氧-好氧工艺系统治理哈尔滨中药二厂高浓度难降解有机生产废水,通过两相厌氧工艺的运行效果,分析了其在工艺系统中的作用.生产性试验突破了中药废水生物处理技术始终停留在原水 COD 低于 5 000 mg/L、可生化性良好的易处理废水上的研究现状.现场调试运行结果表明:在进水浓度多为 7 000 ~ 40 000 mg/L 且废水可生化性差( $BOD_5/COD < 0.2$ )的情况下,产酸相反应器的日平均 COD 容积负荷可达到 20 ~ 30 kg/( $m^3 \cdot d$ ),平均 COD 去除率为 47.1%;产甲烷相反应器 27d 启动成功,其 COD 容积负荷可达到 6.0 ~ 7.0 kg/( $m^3 \cdot d$ ),平均 COD 去除率为 94.06%;两相厌氧工艺系统 COD 总去除率可达 93.0%以上,是整个工艺系统出水达标排放的重要前提.

关键词:高浓度有机废水;中药废水;两相厌氧处理工艺

中图分类号:X787 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)04-0106-05

## Full Scale Two Phase Anaerobic Process Treating Traditional Chinese Medicine Wastewater

SHI Yue, REN Nan-qi, GAO Yu, WANG Ai-jie, CHEN Zhao-bo

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** A novel two phase anaerobic-aerobic treatment technology was developed to treat high concentration and refractory organic wastewater discharge from Harbin Second Traditional Chinese Medicine Factory. The function of two phase anaerobic process in the whole bio-treatment system was analyzed. Now the status in bio-technique of treating wastewater from traditional Chinese medicine production was that all the influent COD concentration was under 5 000 mg/L and its quality was easy to be bio-treated. The full-scale experiment has changed this status. Full-scale experiment results showed that when influent COD concentration was at 7 000 ~ 40 000 mg/L and its  $BOD_5/COD$  was lower than 0.2, the volume-loading rate and COD removal rate of acidogenic phase, a continuous-flow stirred tank reactor, could reach 20 ~ 30 kg/( $m^3 \cdot d$ ) and 47.1% respectively. At the same time, it only took the methanogenic phase 27 days to set-up. The volume-loading rate and COD removal rate of methanogenic phase, an up-flow anaerobic sludge blanket-anaerobic filter reactor, could reach 6.0 ~ 7.0 kg/( $m^3 \cdot d$ ) and 94.06% respectively. It was also demonstrated the COD removal rate of two phase anaerobic process was over than 93.0%, which offer endurance for the effluent from the whole treatment system reaching relative standard performed in China.

**Key words:** high concentration organic wastewater; wastewater from traditional Chinese medicine production; two phase anaerobic process

目前,中药生产企业排放的生产废水,成分复杂、浓度高,多数厂家都未经处理直接排放.中药废水生物处理技术的研究都关注在 COD 低于 5 000 mg/L、可生化性良好的易处理废水上<sup>[1-6]</sup>.对于高浓度难降解的中药废水,一直无人问津.对于这种中药废水的处理来说,既要使难降解的大分子有机物迅速转化成为易降解的小分子底物,极大地提高废水的可生化性,同时又要大幅度降低废水的浓度,显然采用没有达到完全厌氧阶段的常规处理工艺是难以收到理想效果的,因此只有采用厌氧发酵技术才能够解决这个技术上的难点.

传统厌氧发酵技术是以单相厌氧工艺为代表的处理技术.1997年,Lettinga 教授提出了分阶段多相厌氧反应器(Staged Multi-Phase Anaerobic Reactor,

SMPA)技术的概念<sup>[7]</sup>,并指出 SMPA 将是今后厌氧工艺研究和应用发展的主导方向.它与单相厌氧技术相比更适于处理高浓度、难降解工业废水,具有运行稳定、有机物去除率高等特点<sup>[8]</sup>.基于两相厌氧理论的技术和方法,针对高浓度难降解中药废水的特点,本工艺主要采用两相厌氧工艺来处理哈尔滨中药二厂的生产废水,同时结合现场运行调试,考察处理效果.

收稿日期:2004-07-14;修订日期:2004-09-06

基金项目:国家高新技术研究发展计划(863)项目(2002AA601310);黑龙江省科技攻关计划重点项目(GA01C201-01)

作者简介:施悦(1977~),女,在读博士,主要研究方向为工业废水的厌氧生物处理技术.E-mail: realshiyue@sohu.com

## 1 工程概况

### 1.1 废水来源与水质

哈尔滨中药二厂生产各种中成药品种 76 个,主要产品有双黄连、复方丹参等。这些产品的原材料主要是植物的根、茎、叶,动物的骨、皮、角等,加工过程中排放出的废水主要来源有 5 部分:①前处理车间洗药、泡药废水;②提取车间煎煮废水和部分提取液;③分离车间的残渣;④浓缩、制剂车间废水;⑤车间部分蒸汽冷凝水和处理离子交换树脂酸碱液的中和水等(见图 1)。

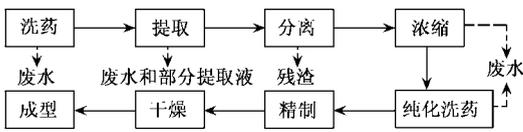


图 1 中药生产工艺流程图示意图

Fig.1 Flow chart of traditional Chinese medicine production

该厂中药废水的特点是:①废水 COD 浓度高、波动范围大(一般在 7 000 ~ 40 000 mg/L);②废水可生化性差( $BOD_5/COD < 0.2$ ),难于生物降解;③处理水量大,(设计水量:一期 750 m<sup>3</sup>/d,二期 1 500 m<sup>3</sup>/d)且为间歇排放;④废水污染物种类繁多、成分复杂,且因含有甙类物质而在流动或曝气时常出现大量泡沫;⑤废水中缺少氮、磷等营养元素,对生物处理不利;⑥废水中常含有泥砂、药渣或漂浮物;⑦废水毒性较低。

### 1.2 工艺流程及主要设计参数

产酸相工艺设备:专利设备——产酸发酵反应罐 Continuous flow Stirred Tank Reactor (CSTR, 国家专利号 ZL 98 2 40801.3),连续流搅拌槽式结构,共 3 个,每个容积为 125 m<sup>3</sup>(见图 2)。

产甲烷相工艺设备:复合厌氧反应池(U<sub>p</sub> flow Anaerobic Sludge Blanket-Anaerobic Filter reactor, UASBAF),“厌氧污泥床-厌氧滤池”一体化式结构,并采用了专利填料(国家专利号:ZL 96 2 51960.X),共 2 组,每组容积为 900 m<sup>3</sup>(见图 2)。

为保证达标排放,在后续工艺中串联了好氧、沉淀、过滤等工艺。

### 1.3 分析方法

废水各项指标测定:COD,重铬酸钾法(传统化学法);BOD<sub>5</sub>,碘量法;pH 值,仪器法(pHS-25 型酸度计);SS(MLSS)、VSS(MLVSS),重量法;液相末

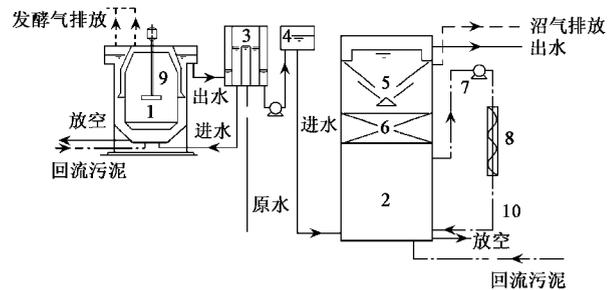
端产物,仪器法(GC112 型气相色谱仪,氢火焰检测器);微生物,光学显微镜观察。

### 1.4 污泥接种、培养与驯化

试验采用哈尔滨制药总厂污水处理站和少量统一方便面哈尔滨分厂污水处理站的二沉池沉后又经脱水的干污泥进行接种,(含水率约为 70% ~ 80%)。接种方式是将干污泥在集泥井中稀释,同时混合本厂好氧池污泥,用曝气搅拌使其混合均匀,然后将污泥用回流污泥泵打入两相厌氧系统。产酸相污泥接种量约为反应罐容积的 40%,产甲烷相约为 50%。

驯化初期污泥活性不高,为了满足微生物生长对各种营养的需求,按照 COD:N:P=(200~300):5:1 的配比加入氮磷复合肥料和糖蜜废水。待微生物度过适应期,逐步提高难降解有机物的含量,最终驯化结束时,停止投加复合肥料和糖蜜废水,全部采用实际生产废水。

产酸相和产甲烷相的微生物菌群对温度的要求较严格,废水处理现场是利用大型换热罐对进水进行加热并通过自动温控仪严格控制 2 个反应器的温度,如此可以将温度控制在 30 ~ 35 °C 之间。



1. 产酸发酵反应罐 2. 复合厌氧反应池 3. 产酸相集配水箱  
4. 产甲烷相配水箱 5. 三相分离器 6. 专利填料 7. 循环水泵  
8. 加热套管 9. 搅拌机 10. 厌氧自身循环管

图 2 两相厌氧工艺处理流程图

Fig.2 Flow chart of two-phase anaerobic treatment process

## 2 结果与讨论

### 2.1 产酸发酵反应罐

产酸发酵反应罐启动期,在进水浓度多为 7 000 ~ 40 000 mg/L 的情况下,启动 50d 内,COD 去除率始终为负值(图 3),其原因在于原水中含有一些在 COD 测定中不能被重铬酸钾氧化的物质(如苯、甲苯、吡啶等),它们经过产酸相后,被“破坏”、“拆链”,大分子变成小分子,出水 COD 测定中被检测出来,

使出水 COD 值大于进水.启动前 30d,日平均 COD 容积负荷( $N_v$ )在  $3.8 \sim 7.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  之间波动,最高达到  $13.3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;启动 30d 至 40d 之间,由于操作失误,产酸反应罐受到一次强烈的冲击,最高  $N_v$  达到了  $21.83 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  (其冲击负荷值更高,约为该值的 3 至 4 倍),使产酸反应罐的 COD 去除率骤降,此后稳定了一定时间的进水负荷并严格控制进水 COD 在  $25\,000 \text{ mg}/\text{L}$  以下,反应罐渐渐恢复了对有机物的去除率;启动 50d 后,反应罐运行正常化,在进水  $N_v$  多数波动于  $5 \sim 13.7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  之间,最高达到  $21.81 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  的情况下,对 COD 仍有稳定的去除率 ( $16.3\% \sim 74.8\%$ , 平均为  $47.1\%$ ).

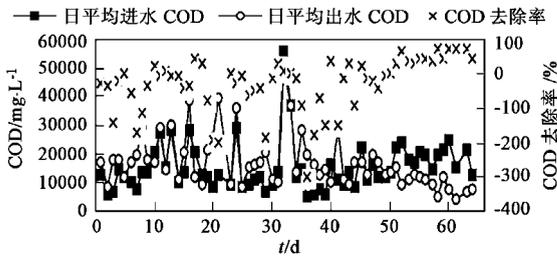


图 3 产酸发酵反应罐启动期进出水 COD 与 COD 去除率  
Fig. 3 Influent and effluent COD and removal efficiency of COD in start-up process of CSTR

此阶段运行证明,进水 COD 浓度过高是制约产酸相微生物培养驯化的主要因素,冲击负荷是影响处理效果的重要因素,稳定原水 COD 值对于提高系统抗冲击负荷能力有重要意义.

图 4 为产酸发酵反应罐中微生物的显微镜拍摄照片.图 4 可见各类型弧菌、短杆菌、长杆菌、芽孢杆

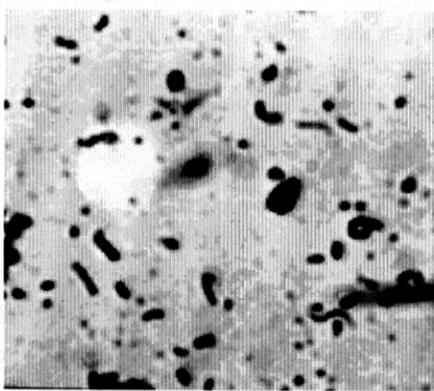


图 4 产酸发酵反应罐中的微生物相(目镜倍数  $\times$  物镜倍数  $\times$  缩放比例 =  $16 \times 100 \times 60\%$ )

Fig. 4 Various microorganism of CSTR

菌、球菌等细菌,反映出产酸发酵反应罐中较为丰富的微生物相.

产酸相对有机物的去除率并不是衡量其处理效能的唯一标准,它更重要的作用在于:①为产甲烷相提供最佳底物种类组成;②具有较高的有机底物转化率和产酸(醇)率;③提高废水的可生化性.

为考察以上作用,利用气相色谱对产酸相启动期进出水有机挥发酸(乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等)含量进行了测定(图 5).由图 5(a)可以看出,原水中的乙酸含量经由产酸相后,其绝对含量由  $300 \sim 400 \text{ mg}/\text{L}$  提高至  $800 \sim 1\,000 \text{ mg}/\text{L}$ .乙酸是每种发

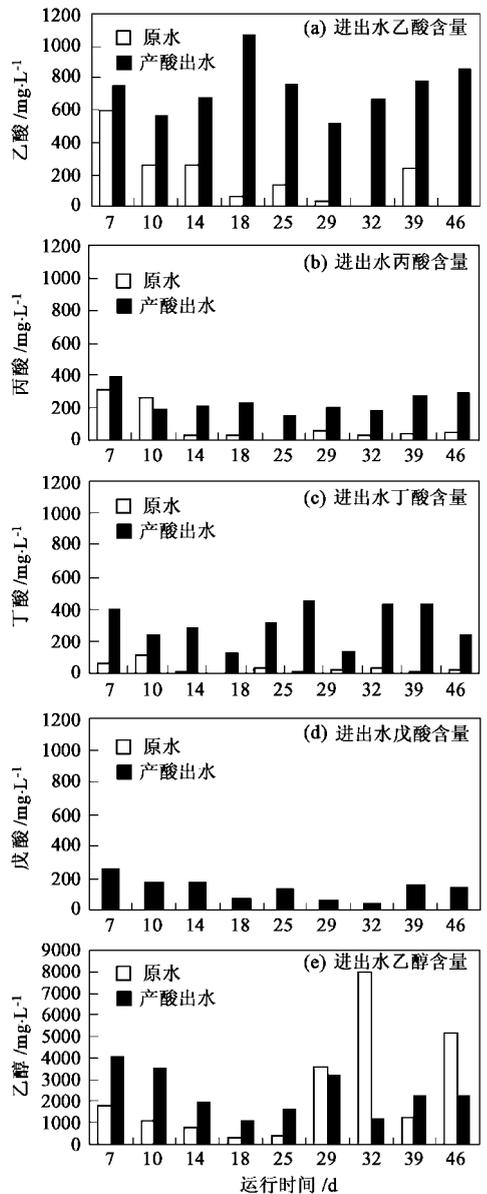


图 5 产酸发酵反应罐启动期进出水各种有机挥发酸的含量  
Fig. 5 Influent and effluent VFA in start-up process of CSTR

醇类型的伴生产物,且它能够被产甲烷菌直接利用,其含量大量提高是发酵程度深入的证明;原水中的丙酸含量提高不多,仅为 200 mg/L 左右,见图 5(b);原水中含丁酸很少,仅为 50 mg/L 左右,经过产酸相后其值提高了 6~8 倍,达到 300~400 mg/L,见图 5(c);原水没有戊酸,经由产酸相后产生了戊酸,虽然总体含量较少(仅为 150 mg/L 左右),但它充分证明了产酸相转型作用的存在,见图 5(d);图 5(e)为进出水乙醇的含量比较,由于原水中乙醇本底含量很高,在 2 000~8 000 mg/L 之间,对分析影响较大,但总体上可以看出原水乙醇浓度忽高忽低,经产酸相后,使乙醇含量趋于一致,究其原因可能是乙醇的浓度过高时抑制了发酵细菌的产乙醇发酵过程并促进了部分存在于产酸发酵反应罐中的产氢产乙酸菌将乙醇转化成为乙酸的作用,加上一部分挥发,使反应达到一种平衡,使乙醇含量保持一定。

总之,产酸发酵反应罐的液相末端产物中以乙酸、丁酸、乙醇居多,呈现混合酸发酵类型,原水中总有机酸(除乙醇外)含量较少,多数小于 500 mg/L;经过产酸反应罐后,含量明显提高,平均为 1 400 mg/L,后期达到 1 600 mg/L 以上,加上原水中含有的乙醇,小分子有机酸在污染物中的百分含量超过了 40%,后期达到 68.3%,从而为产甲烷相输送了理想底物。

## 2.2 复合厌氧反应池

复合厌氧反应池作为两相厌氧工艺段中的产甲烷相是去除 COD 的主要部分。复合厌氧反应池启动期,在进水 COD 多为 8 700~39 500 mg/L、日平均 COD 容积负荷 0.2~6.3 kg/(m<sup>3</sup>·d) 的情况下,27d 后出水 COD 就稳定于 3 400 mg/L 以下, COD 去除率基本在 80% 以上,顺利完成快速启动(图 6)。启动 53d 后,即复合厌氧反应池稳定运行期,在进水 COD 为 2 500~18 000 mg/L、日平均 COD 容积负荷为 0.4~5.1 kg/(m<sup>3</sup>·d) 的情况下,出水 COD 始终在 1 500 mg/L 以下,平均 COD 去除率达到 94.06%。

如图 7 所示,原水、产酸相出水和产甲烷相出水的 pH 值分别为 4.3~7.2(平均为 5.91)、4.6~6.1(平均为 5.08)、6.5~7.0(平均为 6.85),即 pH 值经过一个由偏酸到酸性,再提高至中性的过程,这是厌氧发酵正常进行的表征。本试验中产甲烷相实现 27d 快速启动,污泥的接种方式、接种量以及种泥的来源创建了初始稳定的生态系统,是快速启动的主要原因;反应池的型式和产酸相为产甲烷相提供的理想底物,是快速启动的重要原因。

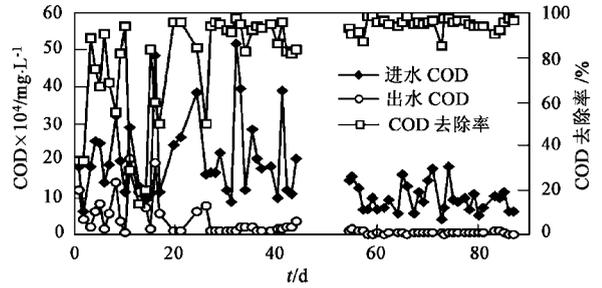


图 6 复合厌氧反应池启动期及稳定运行期进出水 COD 与 COD 去除率(图中 45d 至 53d 的空白为现场原因而造成的数据缺损)

Fig. 6 Influent and effluent COD and removal efficiency of COD in start-up and stable running process of UASBAF

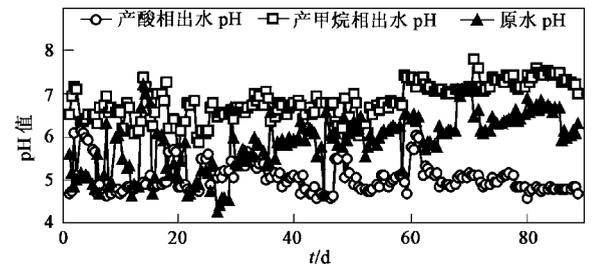


图 7 两相厌氧系统的进出水 pH 值

Fig. 7 Influent and effluent pH of the two-phase anaerobic process

## 2.3 两相厌氧工艺系统整体作用效果分析

两相厌氧工艺通过产酸相和产甲烷相的协同作用,不但使废水的可生化性大大提高,而且去除了大部分有机物质,极大地降低了废水的浓度(表 1)。试验结果证明:两相的分离可大大削弱传统工艺中因酸的积累而导致的反应器“酸化”问题;产酸相对进水水质或负荷变化有较强的适应能力和缓冲作用,可大大削弱运行条件变化对产甲烷菌的影响,因而可提高系统运行的稳定性;两相厌氧出水经过后续好氧等工艺后达到了松花江水系排放标准(COD 稳定在 150 mg/L 以下;pH 值始终为 7.0 左右)。

## 3 结论

(1) 产酸发酵反应罐启动 50d 后平均 COD 去除率为 47.1%, COD 容积负荷可达到 20~30 kg/(m<sup>3</sup>·d)。试验表明,进水 COD 浓度过高是制约产酸相微生物培养驯化的主要因素,冲击负荷是影响处理效果的重要因素,稳定原水 COD 值对于提高系统抗冲击负荷能力有重要意义。

(2) 产酸发酵反应罐液相末端发酵产物中以乙酸(800~1 000 mg/L)、丁酸(300~400 mg/L)、乙醇

表 1 两相厌氧工艺对 COD 的去除率

Table 1 Removal efficiency of COD in the whole processes

流量 / $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	调节池出水 COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	产酸发酵反应罐		复合厌氧反应池		两相厌氧工艺系统 COD 总去除率/ %
		出水 COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	去除率/ %	出水 COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	去除率/ %	
147.9	8710	6968	20	557.44	92	93.6
149.7	10160	6096	40	243.84	96	97.6
127.2	26104	8032	69.2	219.84	97.3	99.2

为主,呈混合酸发酵类型.启动末期,有机挥发酸的含量达到了 68.3%,极大地提高了废水的可生化性.

(3)复合厌氧反应池 27d 实现快速启动,稳定运行期在进水 COD 为 2 500 ~ 18 000  $\text{mg}/\text{L}$ 、日平均 COD 容积负荷 6 ~ 7  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  的情况下,出水 COD 始终在 1 500  $\text{mg}/\text{L}$  以下,平均 COD 去除率为 94.06%;出水 pH 值始终在 6.5 ~ 7.0 之间.污泥的接种方式、接种量以及种泥的来源创建了初始稳定的生态系统,是快速启动的主要原因;反应池的形式和产酸相为产甲烷相提供的理想底物,是快速启动的重要原因.

(4)两相厌氧工艺在高浓度难降解中药废水处理中发挥着举足轻重的作用,它是污水经过后续好氧等工艺能够达标排放的重要前提.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 李金成,张学洪,等.厌氧-好氧法治理中药废水研究[J].云南环境科学,2000,19(增刊):175~176.
- [ 2 ] 韩相奎,崔玉波,黄卫南.用 SBR 法处理中药废水[J].中国给水排水,2000,16(4):47~48.
- [ 3 ] 宁天禄,姚重阳,闫春娥,刘宏斌.应用水解-好氧生物法处理中药废水[J].工业水处理,1998,18(6):35~37.
- [ 4 ] 陈志强,等.低压蒸馏法处理高浓度中药废水的研究[J].哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):16~18.
- [ 5 ] 吴志超,等.高浓度有机废水厌氧膜生物工艺处理的中试研究[J].环境科学学报,2001,21(1):34~38.
- [ 6 ] 聂云,张青,李伟森.混凝-SBR 组合工艺处理中药厂废水的研究[J].天津化工,2000,(4):14~15.
- [ 7 ] Lettinga G, Field J, Van Lier J, *et al.* Advanced Anaerobic Wastewater Treatment in Near Future [J]. Water Sci. Tech., 1997,35(10):5~12.
- [ 8 ] 王健,沈耀良.废水厌氧反应器工艺的未来发展方向[J].污染防治技术,2002,15(2):13~15.