

# 中和—水解酸化—生物接触氧化—混凝气浮—吸附处理山梨酸生产废水

张显球<sup>1</sup> ,邹家庆<sup>2</sup> ,杜明霞<sup>1</sup> ,张 勇<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学动力工程学院 ,江苏 南京 210042 ;2. 南京工业大学环境学院 ,江苏 南京 210009 )

**摘要** :针对山梨酸生产废水中主要污染物的理化性质和山梨酸对微生物具有抑制作用的特点 ,首先进行石灰中和—沉淀处理 ,使部分污染物转为沉淀物得以去除 ,并将废水的 pH 值提高到 7~8 ,减弱生化处理阶段山梨酸对微生物的抑制作用。在生化阶段 ,采用水解酸化—好氧工艺 ,利用厌气菌和乳酸菌分解废水中残留的山梨酸 ,同时兼性细菌(水解菌和产酸菌)可将废水中的大分子有机物分解为易生化的小分子有机物 ,BOD<sub>5</sub> 与 COD 之比值从 0.19 提高到 0.30 ,改善了废水的可生化性 ,为后续好氧处理创造条件 ,提高生化处理的整体效果。实际工程运行效果表明 :中和—水解酸化—好氧—混凝气浮—吸附工艺可将废水的 ρ( COD )从 15 000 mg/L 降至 100 mg/L 以下 ,主要污染指标均达到国家排放标准。

**关键词** :山梨酸 ;生产废水 ;中和 ;水解酸化 ;生物接触氧化 ;气浮 ;吸附作用

**中图分类号** :X792      **文献标识码** :A      **文章编号** :1004-693X(2008)02-0089-03

## Treatment of sorbic acid wastewater by neutralization , hydrolytic acidification , bio-contact oxidation , flotation and adsorption process

ZHANG Xian-qi<sup>1</sup> , ZOU Jia-qing<sup>2</sup> , DU Ming-xia<sup>1</sup> , ZHANG Yong<sup>1</sup>

(1. College of Power Engineering , Nanjing Normal University , Nanjing 210042 , China ;2. College of Environment , Nanjing University of technology , Nanjing 210009 , China )

**Abstract** :Due to the physical and chemical characteristics of the main pollutants in sorbic acid wastewater and the microorganism-inhibiting features of sorbic acid , neutralization and sedimentation treatment with lime were adopted as the first procedure to remove part of the precipitated pollutants , raise pH to 7-8 , and alleviate the inhibiting of microorganisms by sorbic acid during the biochemical treatment process. Hydrolytic acidification and oxidation methods were used in the biochemical treatment process. Anaerobic bacteria and lactobacillus were used to degrade the residual sorbic acid , and facultative bacteria ( hydrolytic bacteria and acid-producing bacteria ) were used to degrade the large molecular organisms into smaller molecular organisms that could be easily biodegraded. The BOD<sub>5</sub> to COD ratio increased from 0.19 to 0.30 , indicating an improvement in biodegradability. This was beneficial to further aerobic treatment and the improvement of integrated effects of biochemical treatment. The operation results showed that the COD concentration declined from 15 000 mg/L to 100 mg/L , and the main pollutant concentrations met the National Discharge Standard after the neutralization , hydrolytic acidification , bio-contact oxidation , flotation and adsorption process.

**Key words** :sorbic acid ; wastewater treatment ; neutralization ; hydrolytic acidification ; biocontact oxidation ; flotation ; adsorption

山梨酸( Sorbic acid )是一种新型食品防腐剂 ,能有效抑制霉菌、酵母菌和好气菌的生长 ,并能保持食品原有风味 ,其毒性只有苯甲酸的 1/4 ,是目前国际上公认的毒性最低的食品防腐剂<sup>[1]</sup> ,因而备受欢迎。

江苏某化工有限公司是一家专业生产山梨酸食品防腐剂的厂家,其生产工艺为乙烯酮法,主要工艺过程包括:①醋酸裂解制取乙烯酮;②乙烯酮与巴豆醛进行缩合反应制得聚乙烯内脂;③聚酯在盐酸中水解为山梨酸;④山梨酸的精制。山梨酸生产废水主要来自缩合、水解以及精制等过程,主要污染物有醋酸、乙烯酮、巴豆醛、聚乙烯内脂及山梨酸等。

1 废水水量、水质及出水指标

经核定,该厂排放的废水量为 120 m<sup>3</sup>/d。废水水质和排放指标见表 1。

表 1 废水水质与排放指标

分类	$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	色度/倍	$\rho(\text{SS})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{BOD}_5)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
废水水质	13000~15000	0.5~1	1000~1200	1000~1200	1050~1100
排放指标	≤100	6~9	≤50	≤70	≤30

注:BOD<sub>5</sub>是废水经石灰中和沉淀后测得数据,此时  $\rho(\text{COD})=5500\sim6000\text{mg/L}$ 。

由表 1 可知,该厂排放的山梨酸生产废水 COD 浓度高,酸性强,而且废水中残留的山梨酸对微生物有抑制作用,因此该废水属于难处理有机废水。

2 工艺流程及工艺特点

2.1 工艺流程

山梨酸的防腐作用对霉菌、酵母菌和好气性腐败菌有效,而对厌氧菌和乳酸菌不起作用,在微生物数量过高以及当 pH 值大于 6 时,山梨酸的抑菌作用急剧降低<sup>[2]</sup>。因此,对于高浓度山梨酸生产废水,可先进行中和预处理后再采用厌氧-好氧处理等物化与生化相结合的处理工艺。通过对现场实际水样的大量试验,确定的废水处理工艺流程见图 1。

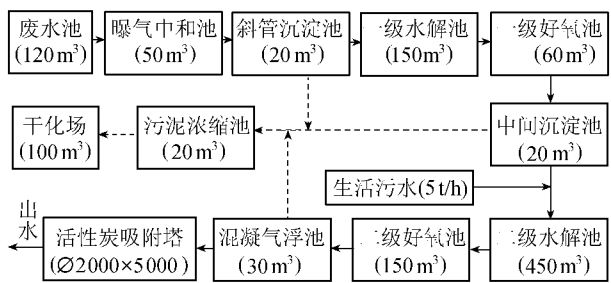


图 1 山梨酸废水治理工艺流程图

2.2 工艺特点

a. 因山梨酸的抑菌机制在于山梨酸分子可穿透细胞壁与酶蛋白上的巯基结合,破坏酶系统的正常功能从而达到抑制微生物增长繁殖的效果。其抑菌作用受环境 pH 值的影响较明显,pH 值较低时抑菌效果好,而 pH 值大于 6 时抑菌作用急剧降低<sup>[2]</sup>。首先进行中和处理,提高废水的 pH 值,中和后废水的 pH 值控制在 7~8。中和药剂采用石灰,因为氢

氧化钙可与山梨酸、醋酸分别形成山梨酸钙和醋酸钙沉淀物,处理效果好。小试表明,钙盐沉淀可将原水 COD 去除 50% 左右。此外,中和池采用空气搅拌混合方式,池底布设穿孔曝气管,曝气强度为 0.08~0.1 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·min),既可以使石灰乳与废水充分混合,防止渣在中和池里沉积;又可以除去易挥发的污染物,因为山梨酸废水中含有的醋酸、乙烯酮、巴豆醛等污染物都是可挥发性的,实验表明曝气挥发可将 COD 去除率提高 10% 以上,因此废水经石灰中和沉淀后 COD 可去除 60% 左右,大大降低了后续生化处理的难度。

b. 斜管沉淀池比较适合用做中小规模的沉淀设备。布设的斜管将沉淀区分割成许多小部分,增大湿周,可将雷诺数(Re)控制在 200 以下,弗劳德数(Fr)可达 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>,保证了水流的稳定性;并且由于沉降路程较短提高了沉淀效率<sup>[3]</sup>。本工程由于水量较小,采用钢制方形单斗式,水力停留时间 4h。

c. 针对山梨酸对厌氧菌和乳酸菌不起作用的特性,生化处理系统首先进行厌氧处理,利用厌氧菌和乳酸菌分解废水中残留的山梨酸,同时兼性细菌(水解菌和产酸菌)可将废水中的大分子有机物分解为易生化的小分子有机物,BOD<sub>5</sub>与 COD 之比值从 0.19 提高到 0.30 以上,大力改善废水的可生化性,为后续好氧处理创造条件,提高生化处理的整体效果。此处采用不需严格厌氧的水解酸化工艺。根据伯力特等人提出的厌氧消化三阶段理论,水解酸化是厌氧消化的第一、二阶段,停留时间相对较短,对温度和 pH 值变化不敏感,因此采用水解酸化作为难处理有机废水的预处理是合适的<sup>[4]</sup>。废水经一级水解酸化与好氧处理后,大部分有机物可矿化去除, $\rho(\text{COD})$ 降至 1200 mg/L 左右,去除率在 80% 以上。

为再次提高处理后废水的可生化性,将该厂生活污水收集后并入一级水解酸化与好氧处理后的废水,再进行二级水解酸化与好氧处理,可将  $\rho(\text{COD})$  降至 300 mg/L 以下。水解池内挂软性纤维填料,挂膜容易,挂膜量大,厌氧微生物浓度高。好氧采用生物接触氧化,耐冲击负荷,污泥量少;曝气装置为 LA-65 型螺旋微孔曝气软管,不易堵塞,氧利用率高达 20%,节省动力消耗。

水解池分成两组,每组三格串联,推流式运行。每格进口与出口呈对角线分布,一个在上,一个在下,见图 2。这种推流式水解池设计简单,又可以改善水力条件,提高处理效果。

d. 混凝气浮可有效去除二级好氧池出水携带的微生物残体等悬浮物,并可进一步去除有机物,提高出水水质。试验确定的混凝剂为碱式氯化铝

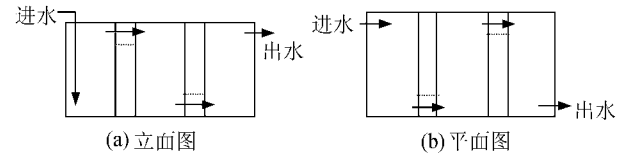


图2 推流式水解池结构示意图

(PAC)投加量 200~300 mg/L。气浮采用部分回流加压系统,回流量为 40%,气浮池前增加 10 min 反应室容积,气水比 2%,溶气压力 3~4 个大气压,溶气时间 3 min,溶气罐内充填瓷环填料,以增加溶气效率<sup>[3]</sup>。废水经混凝气浮后, $\rho(\text{COD})$ 降至 150 mg/L 以下。

e. 活性炭吸附能力强,脱色和去除 COD 都十分有效。尽管价格较贵,再生比较困难,但由于其吸附容量大,运行周期长,作为废水深度处理或废水终端处理的把关装置具有突出的优越性。目前在较小规模的污水治理工程中,活性炭吸附装置仍广泛采用。实验和工程运行结果表明,吸附后的废水 $\rho(\text{COD})$ 低于 100 mg/L,达到一级排放标准。

2.3 主要构筑物的设计参数与运行效果

主要构筑物的设计参数见表 2。

表2 主要构筑物的有效容积与水力停留时间

处理单元	有效容积/ m <sup>3</sup>	水力停留 时间/h	处理单元	有效容积/ m <sup>3</sup>	水力停留 时间/h
废水池	120.0	24.0	水解池Ⅱ	450.0	45.0
中和池	50.0	10.0	好氧池Ⅱ	150.0	15.0
沉淀池	20.0	4.0	气浮池	30.0	1.5
水解池Ⅰ	150.0	30.0	吸附塔	15.7	1.0
好氧池Ⅰ	60.0	12.0			

废水处理工程建成后的处理效果分别见表 3、4。

表3 各处理单元对 COD 处理效果

处理单元	$\rho(\text{COD})$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	处理单元	$\rho(\text{COD})$ / (mg·L <sup>-1</sup> )
沉淀池	5000~6000	好氧池Ⅱ	250~350
水解池Ⅰ	3800~4000	气浮池	120~150
好氧池Ⅰ	1100~1200	吸附塔	85~100
水解池Ⅱ	600~700	总去除率/%	>99

注:水解池Ⅰ、好氧池Ⅰ、水解池Ⅱ、好氧池Ⅱ的数据是出水经沉淀测得。

表4 工程实际运行效果

pH	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho(\text{BOD}_5)$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho(\text{SS})$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	色度/倍
8.2	99	29	30	42
8.5	94	27	35	33
7.9	91	24	43	37
8.1	88	22	40	29

注:表中数据为平均值,采样地点为总排放口。

从表 3 和表 4 可以看出,山梨酸生产废水经石灰中和沉淀、两级水解酸化-好氧处理、混凝气浮、吸附处理后,COD 总去除率达 99% 以上,出水 $\rho(\text{COD})$ 在 100 mg/L 以下,主要污染指标达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级排放标准。

3 结 语

a. 山梨酸生产废水经石灰中和沉淀、两级水解酸化-好氧处理、混凝气浮、吸附处理后, $\rho(\text{COD})$ 从 15000 mg/L 降至 100 mg/L 以下,总去除率达 99% 以上,主要污染指标达到 GB 8978—1996 的一级排放标准。

b. 采用石灰中和,辅以空气搅拌,可使一部分污染物转为沉淀物得以去除,一部分可挥发性污染物被吹脱去除,并将废水的 pH 值提高到 7~8,减弱生化处理阶段山梨酸对微生物抑制作用。

c. 采用两级水解酸化-好氧工艺,利用厌氧菌和乳酸菌分解废水中残留的山梨酸,同时兼性细菌(水解菌和产酸菌)可将废水中的大分子有机物分解为易生化的小分子有机物,BOD<sub>5</sub>与 COD 之比值从 0.19 提高到 0.30 以上,改善废水的可生化性,为后续好氧处理创造条件,提高了生化处理的整体效果。

参考文献:

[1] 朱红旭,宫素芝,焦健. 山梨酸的合成与应用[J]. 河北轻化工学院学报,1994,15(1):47-53.  
[2] 万素英. 食品防腐与食品防腐剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.  
[3] 张自杰. 排水工程(下册)[M]. 4 版. 北京:中国建筑工业出版社,2000.  
[4] 钱易,米祥友. 现代废水处理新技术[M]. 北京:科学技术出版社,1993.

(收稿日期 2006-12-05 编辑:高渭文)

(上接第 85 页)

[6] JAN D, JAN-WILLEM M. Comparison of methane production rate and coenzyme F<sub>420</sub> content of methanogenic consortia in anaerobic granular sludge[J]. App Environ Microbiol,1985,49:1142-1145.  
[7] DWAYNE A E, LEE R K, RALPH S T, et al. Estimation of methanogen biomass by quantitation of coenzyme M[J]. Applied and Environmental Microbiology,1999,65(12):5541-5545.  
[8] 俞毓馨,吴国庆,孟宪庭. 环境微生物检验手册[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.  
[9] 国家环保总局. 水和废水分析方法[M]. 3 版. 北京:中国环境科学出版社,1989.  
[10] GUNSALUS R P, WOLFE R S. Structure and methylation of coenzyme M (HSCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>)[J]. J Biol Chem,1974,249:4879-4885.

(收稿日期 2006-12-01 编辑:高渭文)