

湖北某厂以清洁生产为目标的污水治理方案

陈金芳¹, 万革枝², 陈启明², 王 亚², 邹 菁³, 汤亚飞⁴, 张良均⁵

1. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;
3. 武汉工程大学分析与测试中心, 湖北 武汉 430074;
4. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074;
5. 湖北省化工清洁生产研究中心, 湖北 武汉 430074

摘 要:在化工制药生产过程中,产生一类以分子量小、挥发性较强,对生化过程有害的污水,使上流式厌氧污泥床反应器(UASB)系统难以正常工作.为解决这类化工污水的生化消解问题,以湖北某厂生产吡哆醇盐酸盐产生的污水治理为例,应用“鱼刺图”的方法分析,找到了该企业生化系统不能开车正常的主要原因是三乙胺和正丁醛杀灭或抑制了菌群的生长.提出了——对三乙胺和正丁醛等进行氧化解毒是确保该 UASB 系统正常开车的关键.在协同使用气提回收三乙胺和正丁醛等,曝气脱毒,催化燃烧曝气后的稀相有害物质的基础上,提出了该企业实践清洁生产的实施方案.

关键词:化工废水;生化过程;耗氧解毒;催化燃烧;气提

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.08.001

0 引 言

化学工业是我国国民经济的支柱产业,但随着化学工业的大规模发展,对环境造成的危害也在逐渐加深.化工废水在我国工业废水的排放总量中占有较大比重,具有排放量大、水质复杂、含有害物质多的特点.为了解决这类废水达标^[1]排放的目的,国内外许多研究者实践^[2]了许多不同的方法^[3-4].但是,针对含有分子量小,挥发性强,浓度低,对生化过程有害的体系的处理,还很少有文献报道.本研究针对这类物系的特点,选择吡哆醇盐酸盐的废水处理为讨论对象,提出一套新的化工废水治理方法.

吡哆醇盐酸盐是一种重要的水溶性维生素,为人体和动物生长所必需.因此,被广泛用于医药、食品及饲料添加剂等领域^[5].吡哆醇盐酸盐是维生素 B₆(vitamin B₆)族中在自然界分布最广泛的存在形式,也是该系列维生素药物的主要品种^[6].

用噁唑法合成吡哆醇是国内的主流工艺路线^[7].用 L-丙氨酸与草酸、乙醇同步进行酯化和酯化制得 N-乙氧基草酰-L-丙氨酸乙酯,在三氯氧磷-三乙胺-甲苯体系中经环合、脱羧制得 4-甲基-

5-乙氧基噁唑,最后与 2-异丙基-4,7-二氢-1,3-二噁庚英经 Diels-Alder 反应制得吡哆醇.以 L-丙氨酸为基准计算,总收率 54%.

1 现 状

1.1 废水的产生与基本特性

吡哆醇盐酸盐生产工艺的特点是工艺路线长,且为间歇生产.

间歇生产导致废水排放在“时间序”上是不均匀的;从吡哆醇盐酸盐生产物料平衡图(图 1)可了解到,废水排放又是由多个操作点从不同的工序排出的.因而,“空间序”上一样存在废水排放的不均匀性.由图 1 可知,吡哆醇盐酸盐的废水中含有许多分子量小、易挥发性的有害物质,经企业现有的方法处理后,在废水中低浓度的存在依旧给生化系统的运行造成了影响.

1.2 现有的处理方法

企业的处理方式是把污水分为两类.一类是高浓污水.它是主要合成工艺过程中分离出的废水.高浓污水是主要物料流向的工艺管线中排出的废液.它是由酯化车间废水,环合车间废水和合成车间废水 3 个部分组成.

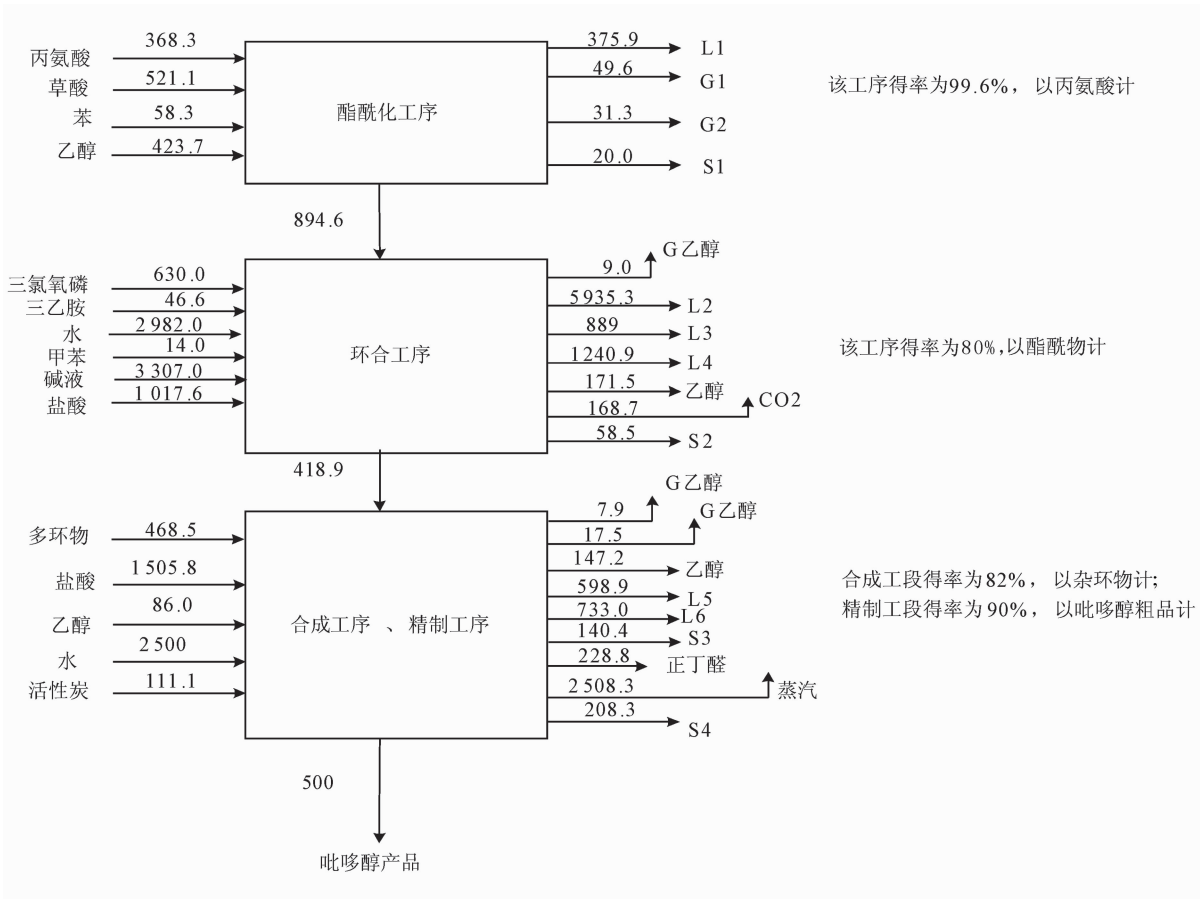


图 1 吡哆醇盐酸盐生产物料平衡图

Fig.1 Material balance figure of pyridoxine production

注:单位 t/a;G 为废气/乙醇;L 为废液;S 为固废

1.2.1 浓污基本特点 a. 含盐分较高, 色度较浓(深). b. 2 车间“浓污”中不可避免地存在三乙胺, 3 车间“浓污”中不可避免地存在正丁醛, 均对生化菌种活性有较强抑制和杀灭作用. c. 有机物浓度较“轻污”比要高出数量级的倍数.

对于浓污, 企业现有的处理方式是通 MVR (Mechanical Vapor Recompression 缩写, 称为“机械式蒸汽再压缩”蒸发系统) 将水和其他轻组分物质蒸馏出来后进入生化处理系统.

把非主要物料流向工艺管线排出的大量工艺废水称为轻污. 例如, 车间各种换热器中用于冷却的冷凝水就流入轻度污水系统.

1.2.2 轻污基本特点 a. 不含盐, 流量大, 色度较浅. b. 对生化菌种活性有较强抑制和杀灭作用的三乙胺和正丁醛以时间上和空间上的不均匀性分散在轻度污水里面. c. 正丁醛、三乙胺在水中有较大的溶解度, 较易挥发, 气味重, 对环境有害. d. 苯、甲苯挥发性强, 生化过程难以消解. 对于轻度污水的处理是直接进入生化系统.

1.3 存在的问题

尽管 MVR 系统能使高浓污水中的盐份较好地分

出来, 但生化反应器始终没有正常运行过, 加入生化反应器中的厌氧细菌很快消亡. 进入生化反应器的废水中的化学耗氧量得不到有效减少. 因而, 不能实现 COD (化学耗氧量, Chemical Oxygen Demand 的简称) 120 mg/L, NH₃-N 10.6 mg/L, 色度 40, 苯 0.1 mg/L, 甲苯 0.1 mg/L 的达标排放的要求.

2 原因分析

对于实际生产过程, 其本质是生化过程没有被开启. 如图 2 所示, 可从菌种原因, 设备原因, 管理原因, 工艺原因等几个方面进行分析. 高浓度污水中组份较多, 成份复杂, 见表 1. 经实验分析, 正丁醛和三乙胺在废水体系中以时间上和空间上不均匀地存在, 浓度高时达到 20 000 mg/L.

2.1 菌种因素

在醛(—CHO)与蛋白质上的氨基(—NH₂)易发生化学反应, 导致蛋白质变性, 从而导致细菌的死亡. 低浓度下, 醛能抑菌; 高浓度时, 醛能杀菌. 正丁醛作为易挥发性醛的一种, 具有极强的抑菌作用. 当液相浓度^[8] 大于 1 000 mg/L 时, 就表现出较强的杀菌作用.

表 1 废水特性一览表
Table 1 Lists of wastewater characteristics

类别	污染物来源	排放结点	产生量	主要污染物			
				名称	产物指标	产生量/(t/a)	
废 水	酯化车间	L1	375.9 m ³ /a	COD	10 000 mg/L	3.92	
					pH	2.63	
					苯	1 784 mg/L	0.7
					色度	1 000 倍	
	环合车间	L2	5 935.3 m ³ /a 三乙胺质量分数 0.07%	COD	49 800 mg/L	232.27	
					pH	13.44	
					盐水	质量分数 20%	1 213.4
					TP	质量分数 2%	126
					色度	1 000 倍	
					甲苯	485 mg/L	2.26
		L3	889.0 m ³ t/a	COD	12 485 mg/L	11.02	
		L4	1 240.9 m ³ /a	COD	163 357 mg/L	140.57	
					盐水	质量分数 26.29%	326.15
					色度	1 000 倍	
	合成车间			L5	598.9 m ³ /a	COD	22 226 mg/L
			COD			69 119 mg/L	49.28
			色度			600 倍	
			pH			3.14	
	冲洗水	车间	700 m ³ /a	COD	1 000 mg/L	0.7	
	公用工程	生活废水	6 336 m ³ /a	COD	350 mg/L	2.22	
				BOD	260 mg/L	1.65	
				NH ₃ -N	35 mg/L	0.22	

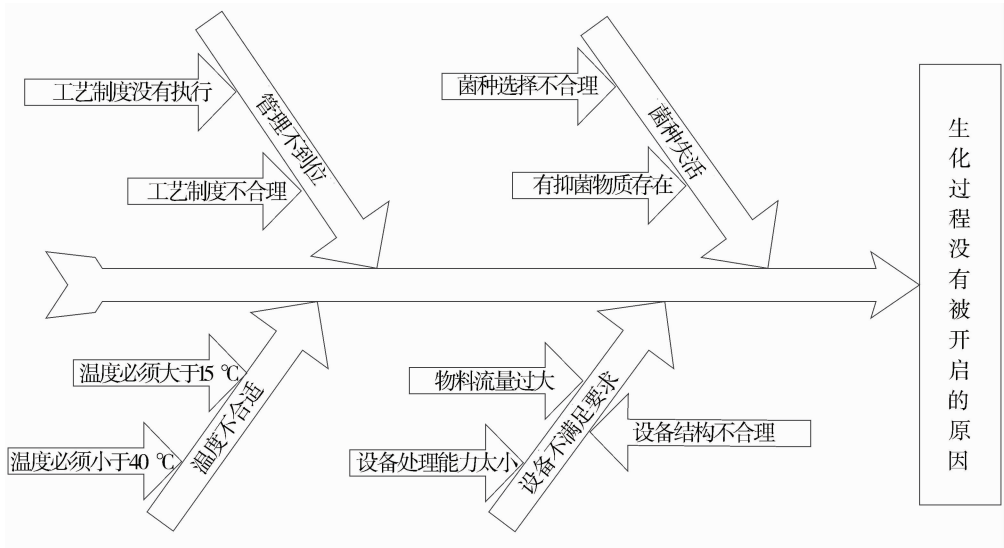


图 2 生化过程没有被开启的原因分析图
Fig. 2 Analysis diagram for the reasons of unworkable biochemical process

Wang C C 等^[9]利用经驯化污泥最高仅能完全降解低于 200 mg/L 的三乙胺,且需要 114.4 h. 比已报道三乙胺降解菌株的降解效率,完全降解 50 mg/L 的三乙胺需要 4 d,要高. 沈敏雅等^[10]从农药废水处理池的活性污泥中分离筛选得到 *Achromobacter sp.* 菌株,在 30 ℃、pH 为 7.0 的条件下对三乙胺进行高效率的降解. 实现 24 h 内完全降解 200 mg/L 的三乙胺.

尽管有报道找到了以三乙胺为代谢底物的菌种,但市场上还没有这种菌种产品. 实际生产中,生活废水的处理过程中的活性污泥被选用. 这就决定了菌群对正丁醛、三乙胺都是较敏感的,或者说正丁醛、三乙胺对这类菌群有较强的抑制和杀灭作用.

2.2 工艺条件

温度对于 UASB 的启动与保持系统的稳定性具有重要的影响. 从用于沼气生产的 UASB 反应器来看,温度在 15~55 ℃ 范围内都能顺利启动,并形成颗粒污泥. 但人们对于中温(30~40 ℃)条件下 UASB 启动过程的研究^[11]远多于低温(15~-20 ℃). 不同菌群产甲烷菌对生长的温度范围,均有一定的差异. 因此,对于 UASB 体系,保持恒温是必须的. 许多人的实验观察证明,UASB 内温度的短期突变,对厌氧发酵过程有明显的影响. 随着反应体系温度的升高,这种敏感性被加强. 采用高温(55~58 ℃)发酵时,温度突变(± 3) ℃,就有可能导致厌氧发酵的代谢过程发生变化. 嗜温发酵的启动温度对甲烷的形成及丁酸的降解影响十分明显. 厌氧反应器的温度分为低温(≤ 20 ℃)、中温(30~40 ℃)和高温(55~58 ℃)三种. 在低温下,固体停留时间不足会导致 UASB 的性能减弱. 早期的研究发现,在处理低浓度污水时,温度从 27 ℃ 下降到 10 ℃,沼气生产速率和 COD 去除率分别下降了 78% 和 25%. 对于产甲烷菌群(以颗粒污泥的核心部分)在 35 ℃ 下能在 3 d 之内生成,但当温度下降到 10 ℃ 时,产甲烷菌群的生成时间将需要 50 d. 即使高温能使产甲烷菌迅速生长,但不意味着温度越高越好. 通常高温以低质量的污水处理为代价. 结合湖北省的气候特点,我们认为本文所述的 UASB 反应器的操作温度控制在 15~40 ℃ 为宜. 同一反应器的工作温度,日温差尽量维持在(± 3) ℃ 的温度范围内,月温差尽量维持在(± 10) ℃ 的温度范围内.

pH 值作为处理生活废料的厌氧反应器 pH 值应保持在 7.2~7.6 之间较为合适. 但作为维生素 B₆ 废水的厌氧法处理还没有合适的 pH 值条件可借鉴. 链霉素废水的启动过程中发现,出水的碱度^[12]控制在 1 000 mg/L (CaCO₃ 质量浓度)以上

有利于培养出活性颗粒污泥. 活性颗粒污泥形成后,对进水的碱度要求不高,可以少投或不投纯碱. 适量惰性碳酸盐的存在,有利于促进颗粒污泥的聚集和粘结.

2.3 设备因素

对于公司废水的生化处理,上流式厌氧污泥床(The Up-flow Anaerobic Sludge Blanket,简称 UASB)是一种较合理的高速厌氧反应器. 它主要由一个圆柱体或长方体结构的外壳和一个固-液-气三相分离器组成. 反应机理是污水从反应器底部流入,在工艺控制的条件下,轻的、分散性的微粒将会上升被冲洗掉,而重的组分将会保留在反应器内. 这样,由有机物质、无机物质以及小的细菌群组成的颗粒污泥在接种污泥上形成. 在 2~8 个月后,根据不同的操作条件,稠密的污泥床层将在反应器底部生成,而其上方区域会形成污泥悬浮层,浓度较污泥床层小. 要保证生化系统的高效率运行,其他的设备还是必备的.

例如:**a.** 为了保证温度被控制,保温与换热系统是必须的.**b.** 在高盐的环境中细菌的生长是被抑制或杀灭的. 为了控制盐分的浓度,脱盐系统是必需的.**c.** 当三乙胺的质量浓度在 800 mg/L 或正丁醛的浓度在 1 000 mg/L 时,细菌的生长将被抑制. 为了脱除三乙胺和正丁醛,脱除三乙胺和正丁醛的设备是必须的.**d.** 细菌的生长是在恒定 pH 值的环境下较为有利,因此 pH 值调节系统是必须的. 从设备设计资料看,原系统处理能力是工艺“浓污”按 105 m³/d、稀废水水量按 195 m³/d、总处理水量按 300 m³/d 设计. 设备除缺失 pH 值调节系统(有设计未建设)和三乙胺、正丁醛脱除系统以外,其他的设备基本齐全.

2.4 管理工作

原方案采用过氧化氢催化氧化预处理工艺. 经催化氧化后的出水通过调节 pH 值,加药混凝反应,然后由气浮等设备去除废水中的悬浮物和部分降低废水的 COD. 气浮的出水进入后续处理单元. 这一工艺过程虽然没有明确指定把水中的正丁醛处理转化掉,但其本质是有将三乙胺和正丁醛氧化成毒性更小的物质的作用. 但实际生产中这个过程并没有被开启. 有工艺制度不执行是管理问题之一.

生产过程中,换热冷凝装置损坏,导致副产的正丁醛大量从气相溢出而影响操作环境. 最后又消耗较大的精力做有害气体吸收的工作. 工艺设备存在问题信息传达不对称是管理问题之二.

3 治理方案

这里将治理方案分三个层次来处理.污水分为“轻污”和“重污”两个层次处理,“重污”又分为当前应急处理和最终处理两个模式.

3.1 “轻污”处理方案

3.1.1 甲苯 甲苯是作为带水剂加入的.“轻污”处理的核心工作是不让2车间的三乙胺进入“轻污”系统.不让3车间的正丁醛进入“轻污”系统.2车间要严格控制甲苯的回收工作.每吨维生素产品消耗的甲苯控制在50 kg以下.这里一方面要完善工艺操作规程,确保工艺上能实现回收控制;另一方面要强化工艺操作规程的执行,保证实际做到甲苯的充分回收.

甲苯在(20℃)水中的溶解度^[13]为0.045%.甲苯的挥发速率常数为1.67 mg/(min·m²).按一级动力学方程 $dC/dt=kC$ 计算.在经过曝气吹脱后,“轻污”中甲苯最高浓度控制在200 mg/L以下.曝气后的气体已形成了含稀相甲苯的气体.应用催化燃烧技术(要求新增设备)转化成二氧化碳和水,达到(国)Ⅳ标准后排放.万斌实验^[14]证明:低浓度的甲苯对厌氧系统的降解效率几乎没有影响.当进水甲苯质量浓度≤70 mg/L时,厌氧系统出水甲苯质量浓度<0.1 mg/L,单项指标达到国家一级排放标准.

3.1.2 乙醇 “轻污”中的COD主要来自噻唑合成过程中副产的质量分数在15%左右的乙醇贡献的结果.在经大量的冷凝水稀释后,可以直接进生化体系.从清洁生产^[15]和循环经济^[16]的角度出发,对可用的资源应努力回收,清洁利用.采用气提技术,让乙醇实现80%回收利用.

3.2 浓污近期处理方案

这里所指的是“浓污”近期处理方案,包括1车间、2车间、3车间的工艺废水和污水处理车间的浓缩结晶后的盐饱和水溶液处理方案.

开启生化酵解系统,要开启生化系统的关键是:水系中不得含有较强的杀生物物质.三乙胺、正丁醛是较强的杀生剂.在水中,即使在每升毫克数量级的三乙胺或正丁醛对许多细菌就有抑制或杀灭作用.因此,“耗氧解毒”是启动生化系统的关键工作.

(1)各车间的废水独立储存.将少量的工艺废液储存在槽、池或罐中,有节制地输送到指定回收系统.

(2)有可能出现操作异常而出现两相现象时,上层有机废液在静止沉降后经过油/水分相器(要

求新增设备)直接装桶储存登记造册移交环保部处理.把减少废水COD的工作做在降低COD工作的前面.(理念:减少有机物进入废水体系的工作比降低废水COD的工作更有意义.理由:1 kg有机物混入1 m³的水中,在水中这种物质的浓度将是1 000 mg/L).

(3)文献和^[17]实验证明,三乙胺或正丁醛的存在,对生化系统的菌群生长有抑制和杀灭作用.对含三乙胺或正丁醛的废水进行氧化解毒,是保证生化系统正常运行的关键.将高浓度的三乙胺废水或高浓度正丁醛废水,用双氧水进行氧化.使三乙胺转化成毒性(对生化过程而言)更小的氧化三乙胺;使正丁醛转化成毒性(对生化过程而言)更小的正丁酸.双氧水氧化配合曝气过程以及催化燃烧处理废水,可使废水有机物的组成达到生化系统接受的程度.

(4)经过过程3氧化处理后,高浓度废水进入真空蒸发脱盐系统.这个过程使高含盐废水淡化,为生化作准备.高沸点有机物也被截留在母液中.

(5)蒸发脱盐过程中,水被冷凝后进入生化调节池.易挥发组成(有机物)必须用汽-液分相器分相后进行回收集中催化燃烧.一方面降低了废水的COD,另一方面降低生化过程中菌群中毒的风险.

(6)进入生化调节池的废水,一部分来自蒸发脱盐过程中被冷凝的水,更大一部分来自“轻污”.这个生化调节池废水中不可避免地存在一些低分子量挥发性强的有机物.这里将它作为曝气池并封口收集有机气体.对这种稀相有机气体进行催化燃烧.又一次降低了污水中的COD.曝气后的水相经调配后进入生化系统.

(7)废水在UASB中经历厌氧菌群的作用后体系酸化消解,产生一些废气.这些废气的组成与生活垃圾通过厌氧处理后的气体组成有很大的差异.甲烷气不一定占主体地位.因此,经典的燃烧器不一定适用.这里还被建议采用催化燃烧的办法解决.

(8)经UASB处理的废水再进入好氧菌群作用的系统.酵解后,又产生了许多难闻有害的气体再通过催化燃烧来解决.这个过程又一次减少了废水的COD.这里的催化燃烧方法已在生产现场做了实验,并取得较好的效果.但对于工业应用还必须制作工作通量更大的催化燃烧器.

(9)经生化后的水相进入澄清池,进行澄清操作.澄清后的清液进入人工湿地.据该企业废水量计算,达到排放标准,应该增加13 333.4 m²面积的湿地.通过湿地生态系统降低水体系主要是解

决氮、磷等富营养问题. 这项工作现场已做, 只是要进一步增加围堰的高度, 让围堰内能积足够的水体.

3.3 最终治理方案

3.3.1 三乙胺的回收 三乙胺用双氧水进行氧化, 对生化菌群来说, 尽管可实现解毒, 企业通

过生化过程, 最终能实践达标^[1]排放. 但是, 从循环经济理论^[18]的“资源消耗的减量化(Reduce)、消费和使用过程中的产品再利用(Reuse)、废物资源再循环(Recycle)”“3R”原则来说, 更合理的方法是将三乙胺经济地回收再利用.

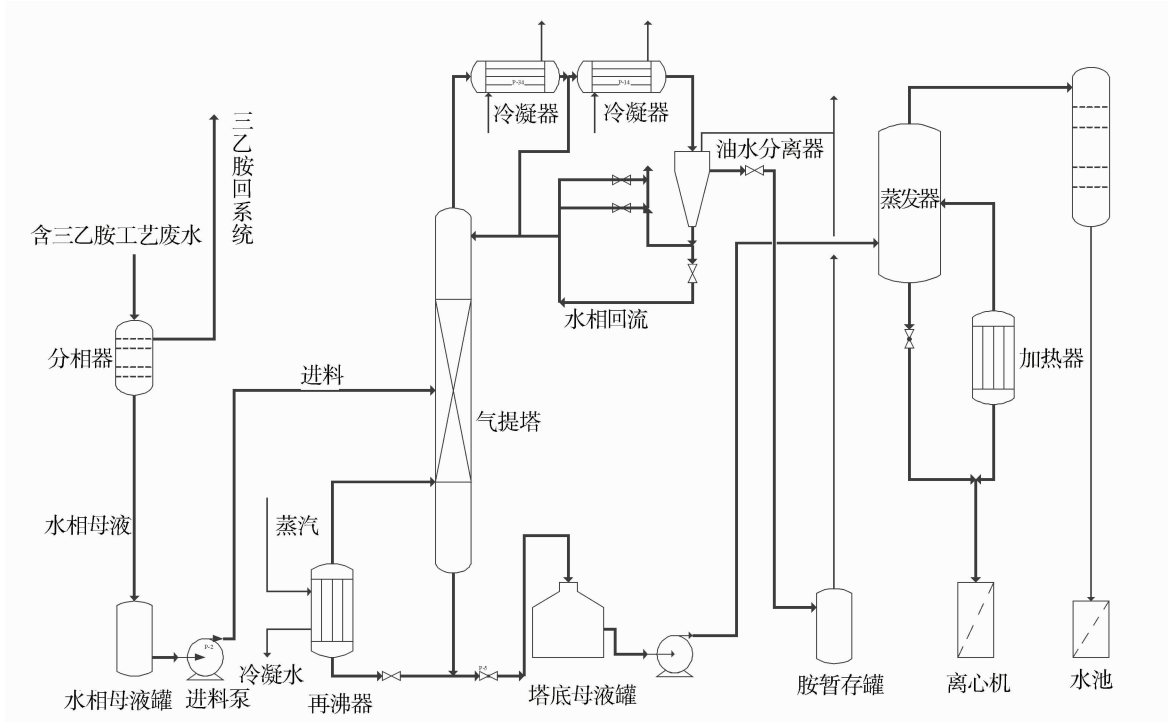


图 3 气提法回收三乙胺工艺流程

Fig. 3 Process flow of triethylamine stripping

在高盐分含量的“浓污”中, 三乙胺的质量分数在 0.1% 以下. 用一般的蒸馏或精馏方法将三乙胺分离出来, 经济上是不合理. 从实际工艺过程出发, 在排放质量分数 0.1% 三乙胺的废水时, 其工艺温度在 80 ℃ 以上. 这时, 让这种废液进入气提塔(如图 3 所示), 在气提塔中使废液中的三乙胺质量分数降到 0.01% 以下. 气提后的废液进入蒸发脱盐系统.

3.3.2 正丁醛回收 废水中的正丁醛是 4-甲基-5-乙氧基噁唑与 2-正丙基-4,7-二氢-1,3-二氧七环之间的 Diels-Alder 反应以及产物加成物经过重排的芳构化后经盐酸酸化的副产品^[19]. 如图 4 虚线部分所描述, 系统副产的正丁醛水溶液经分相器分相后, 进入油水分离器. 含水的正丁醛从油相组成流出. 质量分数 7% 左右的正丁醛水溶液从水相组成流出. 这一部分的废液经双氧水氧化后, 杀菌能力迅速衰减, 可以直接进入 MVR.

但是, 仅仅是为了生化处理掉, 与其消耗了双氧水及丢弃了可回收的资源, 倒不如经济地回收利用. 因此, 对于低质量分数(7%)正丁醛水溶液

增加图 4 中虚线以外的工艺是必要的. 比较气提、蒸馏、精馏等方法, 气提法回收水相中的正丁醛有利于节约双氧水和再利用正丁醛是合理的. 通过图 4 工艺流程, 气提法将水中的正丁醛的质量分数从 7% 下降到 0.1%.

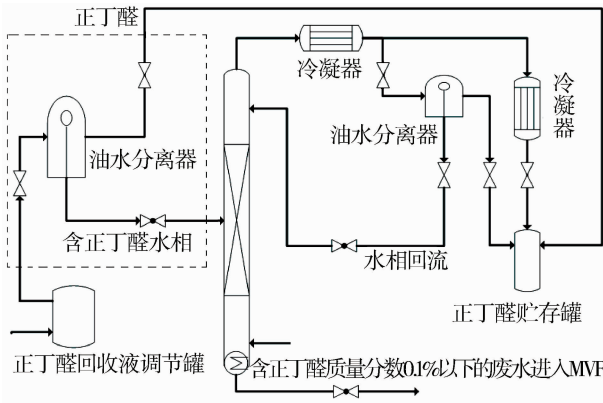


图 4 气提回收正丁醛工艺流程

Fig. 4 Process flow of butyraldehyde stripping

3.3.3 乙醇回收 吡哆醇盐酸盐的基础原料 4-甲基-5-乙氧基噁唑是由 4-甲基-5-乙氧基-2-噁

唑羧酸乙酯在氢氧化钠水溶液存在下,碱解脱羧后的产物.这个过程除生产目标产物以外还副产低质量分数(15%)的乙醇^[20].这种乙醇被减压蒸馏出.尽管质量分数5%以下的乙醇水溶液对厌氧菌群基本没有抑制作用.但质量分数1%也就是10 000 mg/kg.如果对其不回收,一方面增加UASB的工作负荷;另一方面浪费了资源.因此,回收乙醇是循环经济法赋予我们的义务.

燃料乙醇工业生产过程中,当发酵体系的乙醇质量分数大于 5% 时,就被建议用气提的方法将乙醇从发酵体系分离出来^[21]. 这样被认为可提高发酵速率.

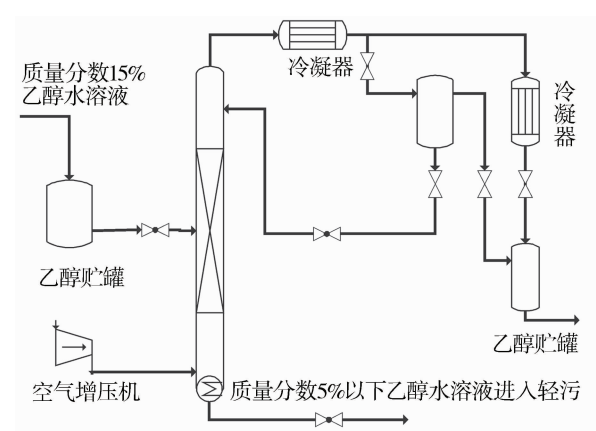


图 5 乙醇回收工艺流程

Fig. 5 Process flow of ethanol stripping

4 结 语

李宇庆^[22]认为,在制药废水处理这一领域,采用多种工艺耦合处理的方法,对现有的工艺进行合理集成,才能做到经济地实现稳定达标排放。利用化工技术变废为宝,实现清洁生产和循环经济的目标。文章在针对吡哆醇盐酸盐生产过程中产生废水的特点,在对实际生化过程中 UASB 不能正常运行的原因进行了大量的调查,分析,研究的基础上,提出了以“解毒为核心”的使 UASB 正常运行的实施方案。实施方案中始终贯彻了“从问题的源头抓起”的理念,通过管理的方法,使副产物正丁醛、三乙胺进入废水体系更少,从而降低了环境治理成本。根据工艺副产物正丁醛、三乙胺和甲苯等易挥发性的特点,多处用到曝气解毒的方法。对这些曝气后的对环境有害的稀相混合气体,应用了催化燃烧的技术。方案中,在技术经济平衡点上实现了副产物正丁醛、三乙胺和淡醇等资源的回收利用。

致 谢

在该项目实验研究过程中得到了池汝安教授

的指导,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. GB/T21904-2008 化学合成类制药工业水污染物排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T21904-2008 Discharge standards of water pollutants for pharmaceutical industry: Chemical synthesis products category [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008. (in Chinese)
- [2] 李亚峰,高颖. 制药废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术,2014(5):1-4.
LI Ya-feng, GAO Ying. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2014(5):1-4. (in Chinese)
- [3] 芦昱,张艳,陆朝阳. 化工废水深度处理技术研究进展[J]. 精细与专用化学品,2012(9):31-34.
LU Yu, ZHANG Yan, LU Zhao-yan. Research progress on advanced treatment technology of chemical waste water[J]. Fine and Specialty Chemical, 2012(9):31-34. (in Chinese)
- [4] 建峥嵘. 合成制药废水处理技术与进展[J]. 贵州化工,2012(4):23-26,32.
JIAN Zheng-rong. Research and progress of the chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater treatment technology[J]. Guizhou Chemical Industry, 2012(4):23-26,32. (in Chinese)
- [5] 徐勇智,范卫东,党登峰,等. 维生素 B6 的合成研究进展[J]. 广州化工,2012,40(6):50-51,62.
XU Yong-zhi, FAN Wei-dong, DANG Deng-feng, et al. Process in synthesis of vitamin B6[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(6):50-51,62. (in Chinese)
- [6] 英智威,段梅莉,冀亚飞. 盐酸吡哆醇的合成[J]. 中国医药工业杂志,2009,40(2):81-82,96.
YING Zhi-wei, DUAN Mei-li, JI Ya-Fei. Synthesis of pyridoxine hydrochloride[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2009, 40(2):81-82,96. (in Chinese)
- [7] 陈天豪,李仁宝,杨威. 维生素 B6 的合成工艺改进[J]. 中国医药工业杂志,2004,35(1):1-2.
CHEN Tian-hao, LI Ren-bao, YANG Wei. Improved synthesis of vitamin B6[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2004, 35(1):1-2. (in Chinese)
- [8] 许立铭,刘金霞,唐和清,等. 醛类化合物对硫酸盐还原菌的抑灭能力[J]. 油田化学,1993(3):260-263.

- XU Li-ming, LIU Jin-xia, Tang He-qing, et al. Bactericidal power of aldehydic compounds for sulfate-reducing bacteria[J]. Oil field Chemistry, 1993(3): 260-263. (in Chinese)
- [9] WANG, LU K L, CHEN X Y. Removal of triethylamine from synthetic wastewater by acclimated mixed bacteria cultures [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007, 59(3) : 202-205.
- [10] 沈敏雅, 胡江, 蔡舒, 等. 三乙胺降解菌 SYA-1 的分离、降解性能与动力学[J]. 环境工程学报, 2014(3): 1243-1249.
- SHEN Min-ya, HU Jiang, CAI Shu, et al. Isolation and degradation characteristics of a triethylamine degrading strain SYA-1 and its kinetics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014(3): 1243-1249. (in Chinese)
- [11] 杨雅茹, 胡红文, 白林. 温度对 UASB 工艺的影响研究[J]. 家畜生态学报, 2014(4): 83-89.
- YANG Ya-ru, HU Hong-wen, BAI Li. Effect of temperature on uasb: a review[J]. Acta Ecologiae Animalis Domastici, 2014(4): 83-89. (in Chinese)
- [12] 陆正禹, 王勇军, 任立人. UASB 处理链霉素废水颗粒污泥培养技术探索[J]. 中国沼气, 1997, 15(3) : 11.
- LU Zheng-yu, WANG Yong-jun, REN Li-ren. Exploration on cultivating granular sludge in uasb reactor treating streptomycin wastewater[J]. China Biogas, 1997, 15(3) : 11. (in Chinese)
- [13] 刘妙丽. 水中苯和甲苯挥发速率的研究[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2007(5): 660-662.
- LIU Miao-li. Study on the vaporization velocity of benzene and toluene in water[J]. Journal of Sichuan Normal University : Natural Science, 2007(5): 660-662. (in Chinese)
- [14] 万斌, 李振玉, 刘正. 甲苯对厌氧反应过程的影响研究[J]. 化学与生物工程, 2012(7): 72-74.
- WAN Bin, LI Zhen-yu, LIU Zheng. Research on effect of toluene on anaerobic reaction process[J]. Chemistry & Bioengineering, 2012(7): 72-74. (in Chinese)
- [15] 中华人民共和国第十一届全国人民代表大会常务委员会. 中华人民共和国清洁生产促进法[Z]. 2012-02-29.
- Cleaner Production Promotion Law of the People's Republic of China. The Standing Committee of the National People's Congress (NPC) of the People's Republic of China[Z]. February 29, 2012.
- [16] 中华人民共和国第十一届全国人民代表大会常务委员会. 中华人民共和国循环经济促进法[Z]. 2008-08-29.
- Circular economy law of the People's Republic of China. The Standing Committee of the National People's Congress (NPC) of the People's Republic of China[Z]. August 29, 2008.
- [17] 谢钦铭. 三乙胺对水生生物毒性的研究[J]. 江西大学学报: 自然科学版, 1992(1): 88-94.
- XIE Qin-ming. Study of toxicity of triethylamine to aquatic organism[J]. Journal of Jiangxi University: Natural Science, 1992(1): 88-94. (in Chinese)
- [18] 李慧明, 朱红伟. 对目前中国循环经济理论研究的几点思考[J]. 中国地质大学学报: 社会科学版, 2006(3): 11-16.
- LI Hui-ming, ZHU Hong-wei. Reflections on the current research situation of china's circular economy[J]. Journal of China University of Geosciences: Social Sciences Edition, 2006(3): 11-16. (in Chinese)
- [19] 范卫东, 章根宝, 党登峰. 维生素 B₆ 合成中的 Diels-Alder 反应及重排机理研究[J]. 广东化工, 2012(12): 73-74.
- FAN Wei-dong, ZHANG Gen-bao, DANG Deng-feng. Study on diels-alder reaction and arrangement mechanism in synthesis of vitamin B₆ [J]. Guangdong Chemical Industry, 2012(12): 73-74. (in Chinese)
- [20] 周后元, 方资婷, 叶鼎彝, 等. 维生素 B₆ 噁唑法合成新工艺[J]. 中国医药工业杂志, 1994, 25(9): 385-389.
- ZHOU Hou-yuan, FANG Zi-ting, YE Ding-yi, et al. A novel synthetic technique of vitamin B₆ [J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 1994, 25(9): 385-389. (in Chinese)
- [21] 张君, 刘宏娟, 刘德华. 不同类型载气对乙醇气提发酵的影响[J]. 过程工程学报, 2005(3): 349-352.
- ZHANG Jun, LIU Hong-juan, LIU De-hua. Effect of different types of gas in gas stripping ethanol fermentation (GSEF) [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005(3): 349-352. (in Chinese)
- [22] 李宇庆, 马楫, 钱国恩. 制药废水处理技术进展[J]. 工业水处理, 2009(12): 5-7.
- LI Yu-qing, MA Ji, QIAN Guo-en. Progress in the treatment technology of pharmaceutical wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2009(12): 5-7. (in Chinese)

Wastewater treatment for cleaner production of Hubei factory

CHEN Jin-fang¹, WAN Ge-zhi², CHEN Qi-ming², WANG Ya², ZOU Jing³, TANG Ya-fei⁴,ZHANG Liang-jun⁵

- 1. Key laboratory for Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology),Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
- 2. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074, China;
- 3. Center of Analysis and Test of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
- 4. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074, China;
- 5. Research Center of Chemical Cleaner Production of Hubei, Wuhan 430074, China

Abstract: The wastewater with small molecules, strong volatility is produced in the chemical pharmaceutical production process, which is harmful to the growth of bacteria to make the up- flow anaerobic sludge blanket system not run normally. Taking the wastewater from a factory in Hubei as a case, it was found by fishbone diagram that the growth of bacteria colonies was inhibited or induced by butyraldehyde and triethylamine, so the oxygen consumption detoxification for butyraldehyde and triethylamine is the key to the up-flow anaerobic sludge blanket system running normally. An implementation plan for cleaner production to the factory is presented on the basis of tripping for recycling butyraldehyde and triethylamine, aeration and catalytic combustion for harmful materials.

Key words: chemical wastewater; biochemical process; oxygen consumption detoxification; catalytic combustion; stripping

本文编辑:张 瑞