

# 丙丁废醪处理过程中产生的结晶物资源化途径

蔡鹤生<sup>1</sup> 周爱国<sup>1</sup> 叶敏<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学工程学院, 武汉 430074; 2. 漳州大学土建系, 漳州 363000)

**摘要:** 经深入研究, 确定华北制药厂丙丁废醪厌氧—好氧处理过程中产生的白色结晶物为磷酸铵镁, 其堵塞管道, 影响生产. 从理论和工艺技术上有针对性地提出了几种解决途径, 不仅可以克服堵塞管道的弊端, 而且可以使其得到有效利用, 变废为宝.

**关键词:** 丙丁废醪; 解决途径; 结晶物资源化.

中图分类号: X787

文献标识码: A

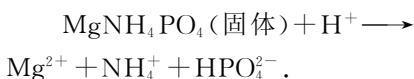
文章编号: 1000-2383(2000)05-0522-04

**作者简介:** 蔡鹤生, 男, 教授, 1943年生, 1969年毕业于北京地质学院水文地质及工程地质系, 主要从事水文地质、环境工程的教学与科研工作.

华北制药厂采用升流式厌氧污泥层(UASB)反应器处理丙丁废醪, 取得了良好的社会效益和丰厚的经济利益. 但由于该反应器应用于生产的历史还比较短, 生产实践经验尚较缺乏, 以至在生产过程中出水管内产生白色结晶物, 附着在管壁上, 经常导致管道堵塞, 给水处理的正常运行造成了许多麻烦. 经作者深入研究, 确认白色结晶物的主要成分为磷酸铵镁, 并剖析了其形成原因. 以此为基础(文中离子浓度数据来源于参考文献[1]), 笔者结合结晶物的形成机理和反应器的工艺过程, 从理论和工艺上提出了解决结晶物堵塞管道并使之得以综合利用(资源化)的途径.

## 1 加酸冲洗法

磷酸铵镁是一种易溶于酸的结晶物, 当管道堵塞到一定程度后定期加36%的醋酸冲洗, 便可除去管道中的结晶物. 其反应式为



加酸冲洗后的冲洗液pH值较低, 不宜送入好氧生物滤池进行再处理. 而冲洗液中含有大量 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{HPO}_4^{2-}$ , 都是易被植物吸收的离子. 因此,

笔者建议将冲洗液收集, 与常用的灌溉水(如地下水, 地表水)混合后用于灌溉. 在肥沃土地的同时, 避免了N、P含量高的冲洗液再次污染水体.

## 2 阻止结晶物产生法

### 2.1 添加络合剂

据机理研究分析, 磷酸铵镁结晶的产生始于厌氧处理后出水处, 若从这里加入一种络合剂, 使游离态的 $\text{Mg}^{2+}$ 与络合剂形成络合物, 就可以防止磷酸铵镁结晶物的生成, 其工艺流程见图1.

EDTA是一种常用的络合剂, 它可以与 $\text{Mg}^{2+}$ 结合形成较稳定的络合物 $\text{MgEDTA}$ . 需加入络合剂的量可以通过下列计算得到:

厌氧处理后出水溶液中,  $c(\text{NH}_4^+) = 30.31 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.55 \times 10^{-3} \times 1.70 \times 10^{-6}$

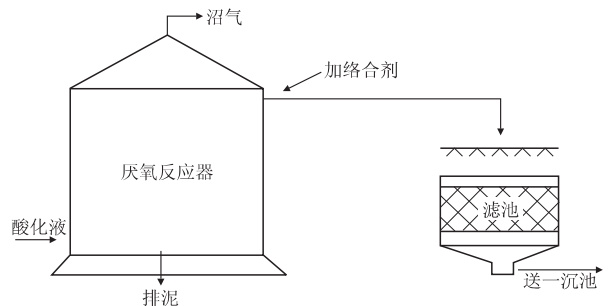


图1 添加络合剂位置示意

Fig. 1 Location sketch of appending amide

mol/L,  $K_{\text{SPMgNH}_4\text{PO}_4} = 2.5 \times 10^{-13}$ . 若保证溶液中不产生  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  结晶, 必须控制  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度, 使

$$c(\text{Mg}^{2+}) < \frac{K_{\text{SPMgNH}_4\text{PO}_4}}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{2.5 \times 10^{-13}}{30.31 \times 10^{-3} \times 1.55 \times 10^{-3} \times 1.70 \times 10^{-6}} = 3.13 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

此时溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  配位效应分数

$$\alpha_{\text{M(L)}} = \frac{c_e(\text{M})}{c_t(\text{M})} = \frac{3.13 \times 10^{-3}}{4.61 \times 10^{-3}} = 0.68,$$

$$\alpha_{\text{M(L)}} = \frac{c_e(\text{M})}{c_t(\text{M})} = \frac{c_e(\text{M})}{c_e(\text{M}) + c_e(\text{M}) \cdot c_e(\text{L})} = \frac{1}{1 + \beta c_e(\text{L})}.$$

式中:  $c_e(\text{M})$  为金属离子的平衡浓度;  $c_t(\text{M})$  为金属离子的总浓度;  $\beta$  为络合物的积累形成常数;  $c_e(\text{L})$  为络合物的平衡浓度. 所以

$$c(\text{EDTA}) = 2.93 \times 10^{-9} \text{ mol/L.}$$

pH=7 时, EDTA 的分布分数

$$\delta_{\text{HL}} = 4.79 \times 10^{-4} = c(\text{EDTA})/c_t(\text{EDTA}) =$$

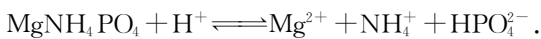
$$2.93 \times 10^{-9} / 4.79 \times 10^{-4} =$$

$$6.13 \times 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

因此, 在厌氧处理后出水口处, 加入  $6.13 \times 10^{-6}$  mol/L 的 EDTA, 就可以保证无结晶物产生, 管道堵塞的问题就迎刃而解了.

## 2.2 加酸

在厌氧处理后出水口处加酸调节 pH 值, 同样可以做到阻止磷酸铵镁的生成. 需调节的 pH 值可以通过下列计算得到:



$$K = \frac{c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}^+)} =$$

$$\frac{c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}^+)} \cdot \frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{PO}_4^{3-})} =$$

$$K_{\text{SPMgNH}_4\text{PO}_4} / K_{a_3} =$$

$$2.5 \times 10^{-13} / 4.4 \times 10^{-13} = 0.568;$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-}) / K =$$

$$4.61 \times 10^{-3} \times 30.31 \times 10^{-3} \times 1.55 \times 10^{-3} / 0.568 =$$

$$3.813 \times 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

$$\text{pH} = -\lg [c(\text{H}^+) / (\text{mol/L})] = 6.42.$$

因此, 在厌氧处理后出水口处, 加酸调节 pH 值至 6.42, 就可以保证无结晶物的产生.

应该指出的是, 加络合剂或加酸使结晶物不能产生, 但是溶液中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  的浓度会相应增大, 出水中 N, P 含量增高. 将 N, P 含量高的水排入地表水体, 会导致水体的富营养化, 这是不可取的<sup>[2]</sup>. 为此笔者建议将此加入络合剂或酸的水直接引入附近农田, 作为灌溉用水. 这样不仅解决了结晶物堵塞管道的问题, 而且因为出水得到综合利用, 变废为宝, 还可以省去厌氧出水后为使出水达到排放标准而设置的多次好氧处理过程.

## 3 改进工艺

升流式厌氧污泥床反应器处理高浓度丙丁废醪后的出水中含有大量  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  等离子, 造成在出水的过程中产生磷酸铵镁沉淀, 堵塞了管道, 给生产造成困难. 但众所周知, 磷酸铵镁又是一种很好的复合肥料. 若能采取措施把结晶过程控制在适当部位, 既不让其堵塞管道, 又使其充分析出, 从这里收集磷酸铵镁的结晶物作为肥料处置. 这样处理后的排放水中 N, P 浓度大大降低, 也减少了对水体的污染, 是一举多得的方案<sup>[3]</sup>. 为此, 必须适当改进厌氧反应器的某些生产工艺. 笔者提出如下两种方法.

### 3.1 增设沉淀池

在对磷酸铵镁的形成原因分析中已经知道, 在厌氧反应器中,  $\text{NH}_4^+$  的浓度在反应过程中逐渐增大, 但磷酸盐在缺氧环境中被还原为亚、次磷酸, 因此, 在反应器中不可能有磷酸铵镁的形成<sup>[4]</sup>. 只有在厌氧处理后出水过程中, 溶液和空气接触, 亚、次磷酸又被氧化为磷酸, 才会有结晶物的生成.

升流式厌氧污泥床反应器的结构, 顶部是半开口的, 造成顶部的溶液和空气接触, 给亚、次磷酸的氧化创造了条件, 因此在将厌氧出水输送到好氧生物滤池的管道中就有了磷酸铵镁的生成. 在设计升流式厌氧污泥床反应器时, 顶部的半开口是为了观察投产阶段污泥的形成状态. 当然, 也使结构简单, 节约材料. 并未考虑到因此而导致出水与氧接触形成沉淀堵塞管道. 对于已经稳定生产的厌氧污泥反应器, 顶部的半开口并非必须. 因此, 建议将升流式厌氧污泥床顶部全部封闭, 这对污水处理过程并无不良影响, 却可以避免厌氧出水到一级好氧生物滤池之间的管道堵塞问题.

解决厌氧处理后出水的管道堵塞问题, 就可以考虑磷酸铵镁的收集. 在厌氧反应器和一级好氧生

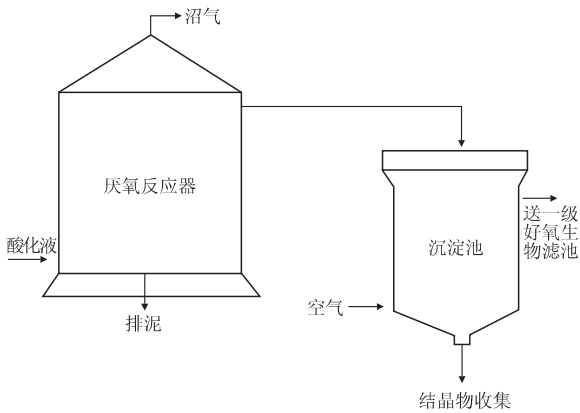


图 2 增设沉淀池位置示意

Fig. 2 Location sketch of appending sedimentation pond

物滤池之间设置一个敞口的沉淀池(如图 2),出水在这里和空气接触后,由还原环境变为氧化环境,磷酸铵镁将形成晶体沉淀于池底部.为了加快磷酸铵镁的沉淀速度,加设一空气搅拌装置,向池中通入空气,使溶液和空气充分接触,亚、次磷酸的氧化速度加快,磷酸铵镁析出的速度也就加快了.经过充分沉淀后,将沉淀池底部的磷酸铵镁收集起来,作为化肥使用,其上清液送往好氧生物滤池进行再处理.

### 3.2 改进厌氧出水管道

上面提到的增设沉淀池的方法,需要封闭升流式厌氧污泥床的顶部,也可能给以后反应器内部检修带来不便.

如果不采用将厌氧反应器顶部封闭的措施,而是在出水后用一种敞口的渠道代替目前的封闭式管道,促进磷酸铵镁在该渠道中充分沉淀,然后定期清除,就无须再增设沉淀池.经过充分沉淀后的溶液送入一级好氧生物滤池再处理.

这一措施需要通过试验确定为使出水中磷酸铵镁充分析出,需设置多长的渠道.笔者初步的设想是设计一种旋式下降的渠道,以减少占用场地的面积,增加渠道的长度.

## 4 结论

上述几种途径各自具有其优缺点.它们的共同特点是无论采用哪一种途径,均达到了防止管道堵塞和变废为利的目的,而且每个途径都能达到可操作的程度.途径一简便易行,对于已形成规模生产的单位,显然是可行的.途径三是一次性投资,改造了工艺设施,以后只要定期将磷酸铵镁清除,收集起

来,作为化肥利用即可.不过磷酸铵镁的溶解度较小,不宜作速效肥料.途径二中两种方法的设计思路与途径三相反,它们是阻止磷酸铵镁形成沉淀,而让其以  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  和  $PO_4^{3-}$  (或  $HPO_4^{2-}$ ) 的形式存在于溶液中,两种方法均需连续投加络合剂或酸,需经常性投资.但对于以厌氧生物处理工艺处理粮食为原料的加工工业废水,如制药厂、酿造厂排放的污水,利用途径二有明显的优越性.这是因为该类废水前期加工过程以粮食为原料,废水中本来就不含有机和无机毒物,其废水又经酸性发酵和厌氧发酵两个过程,水中对生物有害的细菌已被除去<sup>[5]</sup>;且如前所述,其中还含有大量离子形式存在的氮和磷,这种水直接用于农田灌溉,是一种难得的好肥水,植物容易吸收.另省去了为使出水达到排放标准而设置的多次好氧处理过程,节省了大量建设投资和后期好氧处理费用.所以笔者建议,有条件的地区(如厂区距种植区较近)应优选该处置方案.

### 参考文献:

- [1] 蔡鹤生,叶敏,周爱国.丙丁废醪厌氧—好氧处理过程中结晶物成因探讨[J].环境保护,1998,(7):26.
- [2] Mudrock K, Kunst S D.污水生物处理和水污染控制[M].王绍芳,王海,译.北京:中国环境科学出版社,1991.10.
- [3] 钱易,米祥友.现代废水处理新技术[M].北京:中国科学出版社,1993.149~195.
- [4] 俞亚明.升流式厌氧污泥床反应器处理造纸黑液的新工艺[J].沼气科技动态,1989,(2):1~5.
- [5] 周琪,胡纪萃,顾夏升.升流式厌氧污泥层反应器处理大城市废水的现状与发展[J].城市环境与城市生态,1993,6(1):39~43.

# APPROACHES TO RECYCLING CRYSTALS ARISING FROM TREATMENT OF ACETONE AND BUTANOL'S WASTEWATER

Cai Hesheng<sup>1</sup> Zhou Aiguo<sup>1</sup> Ye Min<sup>2</sup>

(1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Civil Engineering Department, Zhangzhou University, Zhangzhou 363000, China)

**Abstract:** The research shows that the white crystal that arises from the anaerobic-oxic treatment of acetone and butanol's wastewater in North China Medicine Factory is determined to be MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> which blocks up the pipelines and reduces the production. Several kinds of approaches are presented in terms of theoretical analysis and techniques not only to overcome the disadvantages of blocking up pipelines by MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, but also to make efficient use of these waste materials.

**Key words:** acetone and butanol's wastewater; approaches; recycling crystals.

\* \* \* \* \*

(上接 498 页)

的岩层为紫红色泥质岩中的灰色砂岩夹层。岩层面上见有泥裂、波痕等沉积构造,在化石点 500 m 外发现植物茎干化石,推测恐龙足迹形成于湖滨砂层上。目前对于该地层的古环境、古地理及古气候过去研究甚少,有待于进一步深化研究。

### 参考文献:

[1] T de Chardin P, Young C. On some traces of vertebrate life in the Jurassic beds of Shansi and Shensi [J]. Bull Geol Soc China, 1929, 8(2): 131~133.

[2] Young C. Note on some fossil footprints in China [J]. Bull Geol Soc China, 1943, 23 (3~4): 151~154.

[3] 杨钟健. 陕西铜川的足印化石[J]. 古脊椎动物与古人类, 1966, 10(1): 68~71.

[4] 杨钟健. 河北滦平县足印化石[J]. 古脊椎动物与古人类, 1979, 17(2): 116~117.

[5] 杨钟健. 云南西双版纳傣族自治州的足印化石[J]. 古脊椎动物与古人类, 1979, 17(2): 114~115.

[6] 赵资奎. 河南内乡新的蛋化石类型和恐龙脚印化石的发现及意义[J]. 古脊椎动物与古人类, 1979, 17(4): 304~309.

[7] You H, Yoichi Azuma. Early Cretaceous dinosaur foot-

prints from Luanping, Hebei Province, China [A]. In: Sun A L, Wang Y Q, eds. Sixth Symposium on Mesozoic Terrestrial Ecosystems and Biota [C]. Beijing: China Ocean Press, 1995. 151~156.

[8] 韩兆宽,杨兴隆. 四川盆地恐龙足印化石[M]. 成都:四川科学技术出版社,1996. 1~110.

[9] 余心起,小林快次,吕君昌. 安徽省黄山地区恐龙(足迹)脚印化石的初步研究[J]. 古脊椎动物学报,1999, 37(4): 285~290.

[10] Young C. Fossil footprints in China [J]. Vertebr Palaeoasiatica, 1960, 4(2): 53~66.

[11] Zhen S N, Li J J, Rao C G, et al. A review of dinosaur footprints in China [A]. In: Gillette D D, Lockley M G, eds. Dinosaur tracks and traces [C]. New York: Cambridge University Press, 1989. 188~197.

[12] 甄朔南,李建军,韩兆宽,等. 中国恐龙足迹研究[M]. 成都:四川科学技术出版社,1996. 1~110.

[13] 汪筱林. 中国恐龙研究历史与现状[J]. 世界地质, 1998, 17(1): 8~21.

[14] 其和日格,于庆文. 兰州一民和盆地首次发现白垩纪恐龙足印化石[J]. 中国区域地质, 1999, 18(2): 223~223.