

难生化降解的某丝绒印染废水 处理新工艺(A/O²)工程应用研究^{*}

同济大学环境科学与工程学院(上海, 200092)
苏净集团公司净化研究所

肖羽堂 许建华 陈伟 李敏 张东 王冠平
吴玉民 王立庆 吴昊

摘要 某丝绒印染废水难生化降解、水质多变, COD_{Cr}、色度和 SS 分别为 817~1 930 mg/L、229~800 倍和 542~1 000 mg/L。采用传统的生物接触氧化—气浮组合处理工艺系统, 出水 COD_{Cr} 和色度分别在 400 mg/L 和 200 倍以上, 远不能达国家污水排放标准; 应用缺氧/二级好氧废水处理新工艺对原生化系统进行改造后, 出水 COD_{Cr}、色度和 SS 分别小于 69 mg/L、40 倍和 17 mg/L, 达国家太湖流域污水一级排放标准。

关键词 印染废水, 难降解有机物, 缺氧/二级好氧(A/O²)工艺, 生物处理

80 年代以前, 一般说来我国印染废水的可生化性较高, COD_{Cr} 浓度常在 800 mg/L 以下, 采用传统的生化与物化联合处理系统, 出水可达标排放。近十年来, 随着化纤织物的发展, 仿真丝和印染后整理技术的提高, 新型染料和助剂等难生化降解的有机物大量进入印染废水中, 使得印染废水的可生化性大为降低, 废水水质复杂多变, 色度高以及难降解有机物浓度大。一般废水 COD_{Cr} 达 1 000 mg/L 以上, 可生化值 BOD₅/COD_{Cr} 在 0.25 以下, 传统的生化工艺系统已不能与当前的印染废水水质相适应, 必须改革传统生化工艺以提高其除污染效果^[1~3]。新的厌氧—好氧组合工艺对难生化降解的印染废水处理具有明显的优势, 具有除污染效率高、运行稳定和耐冲击负荷等特点而引起国内外的广泛重视和关注^[3~5]。我们在总结国内外此方面研究成果的基础上, 采用改进的缺氧/二级好氧处理工艺对难生化降解的某丝绒印染废水处理进行工程改造和应用。运行结果表明, 该工艺改造是成功的, 为我国难生化的印染废水处理及老工艺工程改造开辟了一条新途径。

1 废水水质与处理工艺

1.1 生产工艺与废水水质

某丝绒纺织印染厂日排废水近 1 100 m³, 主要是印花和染色工段废水。废水产生的生产工艺见图 1 所示, 废水水质见表 1 所示。

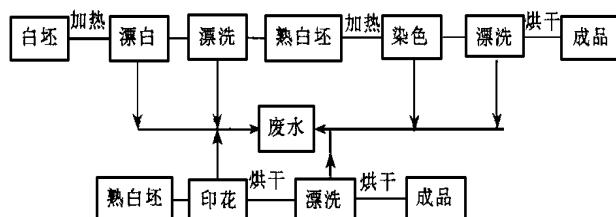


图 1 产生废水的生产工艺

1.2 原处理工艺

原废水处理系统建造于 80 年代初期, 工艺流程见图 2 所示。主要由生物接触氧化工艺和气浮工艺组成, 对当时废水 COD_{Cr} 浓度较低、可生化性较高的水质是相适应的。90 年代以来, 该厂生产为了适应市场的需要也不断改变产品结构, 提高产品性能, 由此带来废水中难生化降解的物质日益增多, 废水 COD_{Cr} 浓度高, 色度大, 可生化性甚差, 导致原处理系统对废水的处理效果越来越差, 出水 COD_{Cr}、色度分别在 400 mg/L 和 200 倍以上, 不能达标排放, 对太湖流域造成了严重的水环境污染, 迫切需要对原传统的生化处理工艺进行改进。

表 1 废水水质

| 项目 | COD _{Cr} / mg L ⁻¹ | 色度 / 倍 | SS / mg L ⁻¹ | pH | BOD ₅ /COD _{Cr} |
|------|---|-----------|----------------------------|-----|-------------------------------------|
| 变化范围 | 817~1 930 | 229~800 | 542~1 000 | 6~9 | <0.25 |
| 平均值 | 1 374 | 515 | 771 | | |

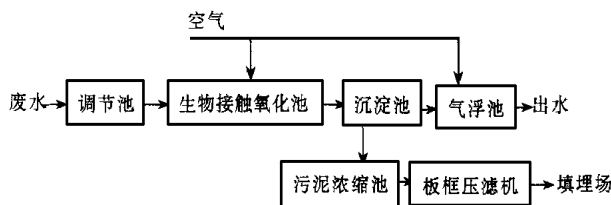


图 2 原废水处理系统

1.3 改造后的新处理工艺系统

改造后的新处理工艺系统见图 3 所示。

新处理系统以生化工艺除污染作用为主, 改造后的生化工艺由缺氧池、鼓风曝气池和原生物接触氧化池组成。缺氧池由原调节池稍加改建, 鼓风曝气池及后续一沉池为新建, 原生化池及后续物化气浮工艺不变。

2 工艺改进研究

^{*} 国家环保局太湖流域 1998 年污染限期达标排放治理项目。江苏省环保局苏州市环保局 1998 年重点污染治理达标排放项目。

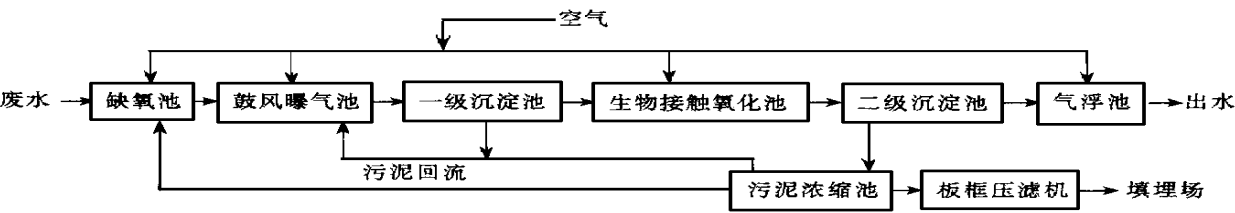


图3 新处理工艺系统

2.1 工艺改进机理研究

原生化处理工艺因水质多变和可生化性差也受到很大冲击。工艺改进的目的就在于增建鼓风曝气池、延长生化处理的反应时间来抵消负荷冲击,把调节池改为缺氧池来提高废水的可生化性和降低后续处理负荷。印染废水在好氧处理前,进行缺氧处理,由于缺氧条件下兼性菌和厌氧菌的水解作用,可使大分子有机物分解成小分子,非溶解性有机物成溶解性物质,使难生化降解物质转化为易生物降解物质。明显提高了废水的可生化性,同时去除部分COD_{Cr}和色度等,降低了后续处理负荷,使出水水质稳定,减少负荷冲击,有利于后续好氧生物处理。二级好氧生物处理工艺因一级缺氧池预处理的缓冲保护作用,运行稳定,去污染效果显著,冲击负荷影响小。

2.2 新工艺运行参数与处理效果

2.2.1 运行参数

1) 缺氧池:容积为400 m³,HRT=8 h,MLSS浓度1.0 g/L,DO控制在0.5 mg/L左右,设穿孔管曝气系统;2) 鼓风

曝气池:容积270 m³,HRT=6 h,MLSS浓度为3~4 g/L,DO控制在2~3 mg/L,采用穿孔管曝气系统,气水比约为20:1,回流比为250%左右,H_水=4.5 m;3) 一沉池:容积135 m³,HRT=3 h,污泥全回流;4) 生物接触氧化池:容积588 m³,HRT=12 h,H_水=4.5 m,气水比为20:1左右,采用弹性立体填料,填料高度3.7 m,穿孔管布气;5) 二沉池:容积145 m³,HRT=3 h,部分污泥直接回流到缺氧池,灵活调节以适应处理水量、水质的变化。剩余污泥经污泥浓缩池停留厌氧后再回流至缺氧池;6) 气浮池:容积55 m³,分离停留时间为50 min,反应室停留10 min,溶气罐气水停留5 min,溶气罐压力0.2 MPa,气固比为30:1,H_水=2 m,穿孔管布气,机械刮泥。

2.2.2 处理效果分析

改造后的新处理系统除污染效果见表2所示。
表2可以看出,进水水质波动大,对处理系统缺氧池有较大的冲击作用,但缺氧工艺COD_{Cr}去除效果明显,同时可提高废水的可生化性,因而减弱了冲击负荷对后续二级好氧生物处理的影响,二级好氧处理工艺运行逐渐趋向平稳,去除效果

表2 改造后的新处理系统除污染效果

| 项 目 | 进 水 | 缺 氧 池 | | 鼓风曝气池沉淀后 | | 生物接触氧化池沉淀后 | | 气 浮 池 | |
|---------------------------------------|-------|-------|--------|----------|--------|------------|--------|-------|--------|
| | | 出水 | 去除率/ % | 出水 | 去除率/ % | 出水 | 去除率/ % | 出水 | 去除率/ % |
| COD _{Cr} /mg L ⁻¹ | 1 930 | 1 379 | 28.5 | 490 | 74.6 | 132 | 93.2 | 57 | 97.0 |
| | 1 039 | 890 | 14.3 | 407 | 60.8 | 108 | 89.6 | 65 | 93.7 |
| | 1 763 | 1 155 | 34.5 | 426 | 75.8 | 112 | 93.6 | 69 | 96.5 |
| | 891 | 803 | 9.9 | 378 | 56.6 | 86 | 90.3 | 52 | 94.0 |
| | 1 204 | 928 | 22.9 | 470 | 61.0 | 117 | 90.3 | 48 | 96.0 |
| SS/mg L ⁻¹ | 988 | | | | | 158 | 84.0 | 17 | 98.3 |
| | 760 | | | | | 125 | 83.6 | 11 | 98.6 |
| | 542 | | | | | 117 | 78.4 | 8 | 98.5 |
| | 677 | | | | | 81 | 88.0 | 12 | 98.1 |
| | 813 | | | | | 136 | 83.3 | 15 | 98.2 |
| 色度/ 倍 | 480 | | | | | 85 | 82.3 | 30 | 93.8 |
| | 500 | | | | | 95 | 81.0 | 40 | 92.0 |
| | 360 | | | | | 70 | 80.6 | 20 | 94.4 |
| | 250 | | | | | 60 | 76.0 | 10 | 96.0 |
| | 230 | | | | | 50 | 78.3 | 10 | 95.7 |

杀菌剂 DTPC 和 TTPC 的合成及应用研究

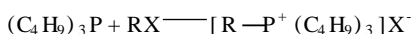
南京化工大学应用化学系(江苏南京, 210009) 姚成 卜洪忠 王小康 王锦堂

摘要 合成了两种季𓄢盐杀菌剂十二烷基三丁基氯化𓄢(DTPC)和十四烷基三丁基氯化𓄢(TTPC),以三丁基𓄢计,收率分别为 98.5%和 98%,对合成条件进行了优化,并对产品进行了结构鉴定。评定了这两种季𓄢盐的杀菌性能,并和国外同类产品进行了比较。

关键词 十二烷基三丁基氯化𓄢,十四烷基三丁基氯化𓄢,杀菌应用

季𓄢盐是新一代高效、广谱、低毒杀菌剂,不仅杀菌能力强,而且具有泡沫低、粘泥剥离能力强和宽的 pH 值适用范围等特点^[1~3]。有关这方面的研究国内尚未见文献报道。

我们以 1-氯代十二烷、1-氯代十四烷和三丁基𓄢为原料,经如下反应



式中,R 为 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{14}H_{29}$; X 为 Cl。合成了十二烷基三丁基氯化𓄢(Dodecyl tributyl phosphonium chloride 简称 DTPC)和十四烷基三丁基氯化𓄢(Tetradecyl tributyl phosphonium chloride 简称 TTPC),确定了最佳合成条件,对产品进行了元素分析、IR 和 ^{31}P -NMR 鉴定。评定了这两种产品的杀菌性能,并和国外同类产品进行了比较。

1 实验

1.1 主要试剂及仪器

正十二醇(CP),正十四醇(CP),三丁基𓄢(AR),无水氯化钙(CP),吡啶(AR),氯化亚砷(CP),浓硫酸(CP),无水碳酸钠(CP),正己烷(AR),氮气。

玻璃仪器,真空干燥箱, NICOLET-710 型红外分光光度计, BRUKER AM-500 型核磁共振仪, HERAEUS CHN-O-RAP ID 元素分析仪。

较稳定,除污染效率高,二级好氧生化工艺对 COD_{Cr} 的去除率分别达 56.6%~75.8%和 89.6%~93.2%,生化系统对色度和 SS 的去除率分别为 76.0%~82.3%和 78.4%~88.0%,出水水质好。再经后续物化气浮工艺处理, COD_{Cr} 、色度和 SS 去除率分别高达 97.0%、96.0%和 98.5%,出水水质低于国家太湖流域一级污水排放标准。

3 结语

应用缺氧/二级好氧(A/O^2)组合工艺对原生物接触氧化工艺进行工程改造和应用,处理 COD_{Cr} 为 817~1 930 mg/L,色度为 229~800 倍和 SS 为 542~1 000 mg/L 的丝绒印染废水,出水达国家太湖流域污水一级排放标准。

采用 A/O^2 工艺改造传统的生化处理工艺系统,是以原有设施为基础,具有节省投资,运行费用低等特点。对于我国大批中小型纺织印染废水处理工程改造具有现实意义。

1.2 1-氯代十二烷的制备^[4]

向装有回流冷凝管(顶端装 $CaCl_2$ 干燥管)、滴液漏斗、搅拌器的 500 mL 四颈瓶中加入 93.2 g (0.5 mol) 正十二醇和 39.5 g (0.5 mol) 纯吡啶,在室温下(用水冷却),由滴液漏斗滴加 238 g (2 mol) 重蒸过的 $SOCl_2$,控制 2~3 h 加完。

加料完毕,升温,使反应回流 7~8 h,撤除冷凝管、滴液漏斗和搅拌器,装上蒸馏装置。先常压回收未反应的 $SOCl_2$,再减压至 12 mmHg,蒸馏收集 132 以下的馏分。将此馏分与等体积的浓 H_2SO_4 置于 250 mL 圆底烧瓶中,加热回流 1 h,冷至室温。分出上层有机相,依次用 100 mL 水、50 mL 10% Na_2CO_3 溶液和 100 mL 水洗涤。用无水 Na_2SO_4 干燥后,移入 250 mL 圆底烧瓶中,在 N_2 保护下减压蒸馏,收集 130~132 (12 mmHg) 馏分。产量为 75.3 g,收率为 73.6%。其红外谱图与文献一致。

1.3 1-氯代十四烷的制备^[4]

用 107.2 g (0.5 mol) 正十四醇进行反应,反应完毕后,蒸馏收集 158 以下的馏分,洗涤后,收集 156~158 (12 mmHg) 馏分,其它步骤与制备 1-氯代十二烷类似。产量为 83.0 g,收率为 71.3%。其红外谱图与文献一致。

1.4 产品 DTPC 的合成

参考文献

- 1 方柏容等. 上海印染废水处理技术评述. 上海环境科学, 1987; 6(9): 49~52
- 2 肖羽堂等. 强化传统工艺处理难降解印染废水实践. 给水排水, 1998; 24(4): 37
- 3 戚新. 气浮-厌氧-好氧工艺处理高浓度印染废水. 环境污染与防治, 1997; 19(1): 16~19
- 4 鲁玉龙. 厌氧-好氧工艺处理印染废水技术的现状及发展. 污染防治技术, 1998; 11(1): 12~14
- 5 汪凯民等. 印染废水处理技术进展. 环境科学, 1994; 12(4): 62
- 6 王凯军等. 水解-好氧生物处理工程应用实例. 环境工程, 1991; 9(4): 3~6

作者简介: 第一作者肖羽堂, 1969 年生, 现为同济大学环境科学与工程学院博士。

收稿日期: 1998-12-07

THE DEVELOPMENTS IN THE STUDY OF LIGNIN - BASED WATER TREATMENT CHEMICALS *Lou Hongming et al*

(Chemical Engineering Institute , South China University of Technology , Guangzhou 510641) :Chin. J. Ind. Water Treat. , 19(3) ,1999 ,pp. 1 ~ 3

Lignin is derived from an abundant , cheap and renewable resource. The lignin derivatives have been used as flocculant , scale inhibitor , corrosion inhibitor , antirusting agent etc. in the water treatment industry. The study of lignin - based water treatment chemicals is summarized in this paper. Furthermore , it is thought that the lignin derivatives can be taken as material to prepare the multi - functional water treatment chemicals , and there is a wide prospect in their study and application.

Key words lignin , scale inhibitor , corrosion inhibitor

THE SYNTHESIS OF ACRYLAMIDE FLUORESCENT POLYMERS AND THE LIKE *Fang Daobin et al*

(Tianjin University , Tianjin 300131) :Chin. J. Ind. Water Treat. , 19(3) , 1999 ,pp. 4 ~ 5

The synthesis progress of acrylamide fluorescent polymers and the like at home and abroad have been summarized in this paper. These polymers can be prepared by copolymerization of fluorescent dyes or monomers marked with them with water soluble acrylamide monomers or by the reactions of fluorescent dyes with water soluble acrylamide polymers or their derivatives. The lower limit of fluorescent detection of these polymers can be up to $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.01 \times 10^{-6}$.

Key words water soluble fluorescent polymer , fluorescent dyes , polyacrylamide

RESEARCHES ON TREATED SEWAGE BEING REUSED FOR

POWER PLANT WATER *Zhang Jingdong* (Wuhan University of Hydraulic and Electric Engineering ,Wuhan 430072) :Chin. J. Ind. Water Treat. , 19(3) ,1999 ,pp. 5 ~ 7

The water uses , water quantity and water quality in heat power plant have been analysed in this paper. It is feasible to reuse treated sewage in power plants , especially for circulating cooling water and ash - rinsing water. But it needs further researches to find cheaper treating method , and gain better water quality.

Key words ash - rinsing water , reuse of sewage , municipal sewage

APPLICATION AND DEVELOPMENT OF WAO IN INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT *Li Hongren and Wang Jingtao*

(Normal College of Shenyang University , Shenyang 110015) : Chin. J. Ind. Water Treat. , 19(3) ,1999 ,p. 21

The method of Wet Air Oxidation was discussed in this paper. The new development of treating industrial sewage by WAO—association physical absorption and biodegradation with WAO , and the development of WAO have been summarized.

Key words wet air oxidation , actived carbon , cyanide waste

SYNTHESIS OF POLYEPOXYSUCCUATE AS GREEN SCALE - INHIBITOR *Xiong Rongchun et al* (Institute of Materials Protection , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029) :Chin. J. Ind. Water Treat. , 19(3) ,1999 ,pp. 11 ~ 13

Synthesis of PESA (polyepoxysuccinate) , a biodegradable green scale inhibitor without phosphorus and nitrogen , was investigated by using maleic anhydride as monomer. The optimum conditions of the synthetic process , the infra - red spectrogram , and the optimum molecular weight range of scale inhibition of the synthetic product have been gained. The product shows excellent scale inhibition in water with high hardness and alkalinity.

Key words scale inhibitor , water soluble polymer , polyepoxysuccinate

STUDY ON PROJECT APPLICATION OF THE NEW PROCESS IN TREATING THE BIOREFRACTORY WASTEWATER FROM A

VELVET PRINTING AND DYEING PLANT *Xiao Yutang et al* (Tongji University , Shanghai 200092) :Chin. J. Ind. Water Treat. , 19(3) ,1999 ,pp. 14 ~ 16

The effluent of the conventional system treating the wastewater by the biocontact oxidation process cannot satisfy the national standards of sewage discharge and is above 400 mg/L and 200 multiple for COD and colority respectively under the condition of COD 817 ~ 1 930 mg/L , colority 229 ~ 800 multiple and SS 542 ~ 1 000 mg/L for the wastewater being biorefractory and varying greatly in a velvet printing and dyeing plant. The old biological treatment system is reformed in anoxic/ two - grade aerobic biological process. The effluent of the reformed system can meet the requirements of first grade standards of national sewage discharge with the COD 69 mg/L , colority 40 multiple and SS 17 mg/L.

Key words printing and dyeing wastewater , anoxic/ two - grade aerobic process , biorefractory wastewater

THE SYNTHESIS AND APPLICATION RESEARCH OF PHOSPHONIUM BIOCIDES DTPC AND TTPC *Yao Cheng et al*

(Department of Applied Chemistry , Nanjing University of Chemical Technology , Nanjing 210009) :Chin. J. Ind. Water Treat. , 19(3) ,1999 ,pp. 16 ~ 18

Two phosphonium biocides dodecyl tributyl phosphonium chloride and Tetradecyl tributyl phosphonium chloride have been synthesized , with a yield of 98.5 % and 98 % respectively. Optimistic synthetic conditions were determined and the structure of the products were identified. The biocidal properties of two products have been evaluated and compared with similar foreign product.

Key words dodecyl tributyl phosphonium chloride , tetradecyl tributyl phosphonium chloride , biocide application.