

水解 - 酸化 - 好氧工艺处理还原性染料 废水的中试研究

彭 晶¹, 王爱杰², 任南琪², 马 放²

(1. 哈尔滨工业大学 建筑设计研究院, 黑龙江 哈尔滨 150090, E-mail: bepa2000@263.net;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 通过中试研究考察水解 - 酸化 - 好氧工艺处理还原性染料生产废水的规律, 以期为实际处理工程提供技术经济参数. 实验结果表明: 当染料生产废水的 COD 质量浓度 < 1 200 mg/L 时, 在水解反应器、酸化反应器和曝气池的水力停留时间 (HRT) 分别为 6.0、7.0 和 6.0 h 的条件下, 出水可以达到国家二级排放标准. 酸化工艺虽然 COD 去除率低, 甚至出现负去除, 但酸化后有机物更易于生物降解, 加速了后续好氧处理工艺的进程. 氨氮的变化规律表明, 染料废水中的大分子杂环化合物在水解阶段发生加氨作用, 在酸化阶段发生脱氨开环作用. 曝气池内微生物的生态演替规律表明, 微型动物对系统的运行和水质变化具有指示性作用.

关键词: 水解; 酸化; 染料生产废水; 生物处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0367 - 6234(2005)06 - 0753 - 03

Pilot - scale test of hydrolyzation - acidification - oxidation process for the wastewater from dyestuff production

PENG Jing¹, WANG Ai-jie², REN Nan-qi², MA Fang²

(1. Design and Research Institute of Architecture, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: bepa2000@263.net; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to investigate the feasibility of hydrolyzation - acidification - oxidation process for wastewater discharged from dyestuff production and to provide the optimal design parameter for the practical project, a pilot - scale test was carried out. The experimental results showed that when the influent was less than 1 200 mg/L, the hydraulic retention time of hydrolyzation reactor, acidification reactor and oxidation reactor were 6.0 h, 7.0 h and 6.0 h respectively, the effluent could meet the requirement of National Second - level Standard. Although low COD removal degree could be obtained in the process of acidification, it improved the BOD/COD ratio of wastewater significantly, which accelerated the biodegradation of hard - utilization organic and fasten the next step of oxidation. In addition, it is indicated that two steps of adding - amide and doffing - amide is involving in the hydrolyzation - phase and acidification - phase respectively for the degradation of macro - molecular heterocyclic organic in the wastewater. Furthermore, the microbial succession in the oxidation reactor can indicate the operation of the system and the change of water quality.

Key words: hydrolyzation; acidification; wastewater from dyestuff production; bio - treatment

收稿日期: 2003 - 04 - 08

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2002AA601310).

作者简介: 彭 晶 (1971 -), 女, 硕士, 工程师;

任南琪 (1959 -), 男, 教授, 博士生导师, 特聘教授;

马 放 (1963 -), 男, 博士, 教授, 博士生导师.

某染料集团公司以生产还原染料及中间体为主, 日排放废水 4 000 t, 现有的一级处理系统 (中和 - 混凝 - 沉淀) 可以去除废水中绝大部分染料中间体, 出水 COD 在 1 000 ~ 2 000 mg/L. 由于废水中含

有难降解的茵醌、茵酮、醇类、磺酸盐、硫酸盐、Cl⁻、Br⁻ 等物质,可生化性差。

同时,废水间歇式排放,水质水量变化剧烈,更增加了处理难度。

在充分调研基础上,提出了水解-酸化-好氧处理工艺^[1],并通过小试研究^[2]探讨了工艺的可行性,采用单一成分和混合成分两种废水开展连续流试验研究。结果表明,当染料生产废水的 COD 质量浓度 <100 mg/L 时,在水解反应器、酸化反应器和曝气池的水力停留时间(HRT)分别为 2.5、3.0 和 6.0 h 的条件下,出水可以达到国家二级排放标准。活性污泥的 SV 值始终在 15%~30% 波动,SV I 值则保持在 50~100, COD 去除率均 >80%。在此基础上,为了给实际处理工程提供适宜的技术经济参数,采用混合成分废水开展本中试研究。

1 试验

1.1 工艺流程

工艺流程为:原水——配水箱——供水箱——水解反应器——酸化反应器——曝气池——斜板沉淀池——出水。各处理单元的主要参数如下:CSIR 型水解反应器 6 m³, HRT=6.0 h; CSIR 型酸化反应器 7 m³, HRT=7.0 h; 曝气池: 6 m³, HRT=6.0 h; 斜板沉淀池: 2 m³, HRT=2.0 h; 进水流量 1 m³/h, 水解和酸化反应器污泥接种量均占有效容积的 3/5。

1.2 试验水质

原水直接采用一级处理出水, COD 质量浓度在 600~1 200 mg/L 波动, pH 值 6~9。

1.3 污泥驯化

取某染料集团染化厂化粪池污泥,采用一级处理出水序批式驯化。将种泥用自来水淘洗后接种于各反应器中,将自来水和一级处理出水分别按 1:10、1:5、1:1、0:1 (不含自来水) 的比例驯化活性污泥。在水解和酸化反应器内按 300:5:1 的比例分别投入淀粉、尿素和 K₂HPO₄ 作为营养源,其出水作为曝气培养污泥的底物。为了加速驯化进程,将沉淀池污泥回流至酸化反应器。

1.4 测定项目

主要水质分析项目的测定参照文献[3],活性污泥性能指标^[4]包括 SV、SV I、MLSS 以及好氧活性污泥沉降曲线的测定。生物相的观察包括菌胶的形态及原生动物种类等。

2 结果与讨论

2.1 活性污泥对还原性染料废水的适应性

2.1.1 活性污泥培养驯化阶段微生物的生态演替

在 12 d 的活性污泥培养驯化阶段,水解反应器和酸化反应器活性污泥的 SV 值均达到 40%,曝气池内为 28%。期间,曝气池中微生物的群落生态演替见表 1。由表 1 可见,随着活性污泥的培养驯化,微生物按一定序列发生着定向性生态演替,污水处理系统运行和调试也往往利用活性污泥中微生物群落的生态演替规律作为处理效果的指示因子^[5]。

表 1 活性污泥培养阶段原生动物的生态演替

时间/d	活性污泥状态	原生动物
1~3	未形成菌胶团	微型动物种类少,有变形虫、眼虫、少量的变形虫
4~6	开始形成菌胶团	微型动物种类增多,有波豆虫、滴虫、草履虫、漫游虫、豆形虫、少量的变形虫、线虫
7~9	污泥趋于成熟	微型动物种类发生很大变化,以草履虫、漫游虫、豆形虫、肾形虫、循环纤虫、无尾柄虫为主,少量的线虫、无柄的钟虫
10~12	活性污泥成熟	微型动物种类最为丰富,一钟虫、累枝虫、盖纤虫、刺尾虫为主,还有吸管虫、轮虫及曾经出现过的动物性鞭毛虫

2.1.2 稳定运行时微生物的指示作用

在系统稳定运行阶段,微生物出现下列情况:

1) 出现的微生物有草履虫、豆形虫、漫游虫、滴虫、刺尾虫、钟虫、累枝虫、盖纤虫、循环纤虫、吸管虫、吸管虫、线虫、轮虫和水熊; 2) 数量最多的是钟虫,其次为水熊、漫游虫、豆形虫和线虫; 3) 当进水水质和负荷发生变化时,钟虫、水熊、累枝虫、线虫始终存在; 4) 当水质发生变化时,草履虫、豆形虫、循环纤虫、漫游虫会暂时从废水中消失,一旦水质稳定后,则又出现; 5) 轮虫的数量极少。

大多数原生动物和少量的后生动物属于广栖动物,有很宽的生态幅,能够适应一定的环境变化。广栖动物也有一定的耐性极限,当水质条件极为恶劣,含有大量毒性物质时,广栖动物将减少或消失。因此,当微生物种类丰富时,表明工艺系统运行稳定,处理效果较好,出水可达到排放标准。同样,窄栖动物生态幅较窄、适应能力较差,当窄栖动物消失时,说明进水水质发生了变化。在整个中试研究期间,通过 SV 值和 SV I 值来反应活性污泥对还原性染料废水的适应性。7 次取样的结果如图 1 所示。

由图 1 可见,活性污泥的 SV 值始终在 10%~20% 波动,SV I 值则保持在 90~170,且 COD 去除率均 >80%。这与小试研究结果类似^[3]。可见工艺系统微生物对还原染料生产废水的适应性较强。

2.2 还原染料生产废水的处理效果

一级处理出水 COD 质量浓度为 600 ~ 1 200 mg/L,水解反应器、酸化反应器、曝气池、沉淀池的 HRT 分别为 6.7、6 和 2 h,处理结果见图 2 由图 2 可知, COD 去除率 > 80%,出水 COD 质量浓度低于 150 mg/L,可以达到国家二级排放标准. 试验中还发现, 酸化工艺出水的 COD 值高于水解工艺,因为酸化作用后染料生产废水成分的可生化性提高,更易于降解. 而且污泥除具有降解功能外,还具有吸附作用,将未被水解的物质逐渐降解.

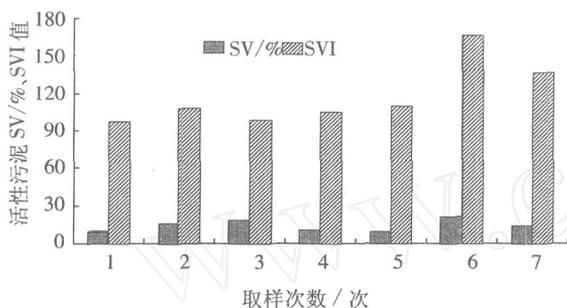


图 1 活性污泥 SV 值和 SVI 值的变化规律

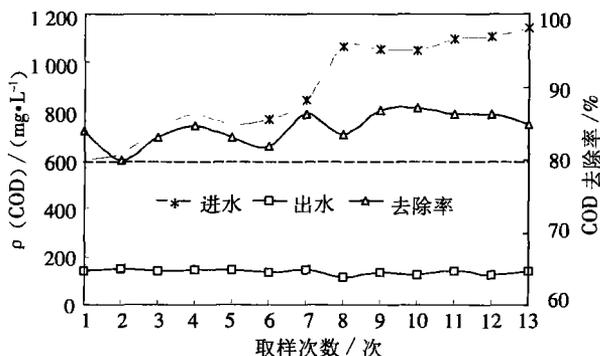


图 2 染料废水的 COD 去除效果

2.3 氨氮和硫化物的去除效果

表 2 是混合成分染料生产废水有机物、氨氮和硫化物的去除效果. 由表 2 可见,在水解反应器中,氨氮有所下降,而在酸化反应器中,氨氮浓度升高很快,说明微生物在水解作用时利用氨氮形成含亚氨基的中等分子有机物,即加氨作用. 相反,微生物在酸化作用时,又在厌氧条件下发生脱氨基作用,从而使氨氮浓度升高. 通过氨氮的变化也说明加氨和脱氨作用对水解和酸化作用十分重要. 即染料废水中的大分子杂环化合物生物降解过程中,首先在水解酶作用下进行断键,同时发生加氨作用;然后在酸化作用下脱氨开环,再形成小分子有机酸和醇类等.

硫化物的变化则说明,水解和酸化过程中,因硫酸盐还原菌的作用,使硫酸盐还原为硫化物,但在稳定运行状态下,生成的硫化物对整个工艺的处理效果影响不大.

表 2 有机物、氨氮和硫化物的去除效果 mg/L

取样	测定指标	原水	水解	酸化后	好氧后	去除率 / %
1	(COD)	677.4	698.58	695.1	143.7	79.8
	(NH ₃ - N)	6.75	5.31	7.03	2.94	56.5
	(硫化物)	35.5	43.4	40.1	未检出	100.0
2	(COD)	820.8	801.9	973.6	136.2	84.4
	(NH ₃ - N)	5.77	4.99	5.85	2.42	50.1
	(硫化物)	36.3	38.9	42.9	0.89	98.6
3	(COD)	944.4	918.5	959.7	141.2	85.1
	(NH ₃ - N)	5.25	3.29	4.88	2.05	61.1
	(硫化物)	30.7	28.5	29.8	0.82	97.4
4	(COD)	1 159.7	1 130.3	1 102.9	141.5	87.8
	(NH ₃ - N)	7.21	5.66	7.43	2.45	66.1
	(硫化物)	32.2	28.3	27.8	未检出	100.0

3 结 论

1)主体处理单元的水力停留时间分别为水解反应器 6.0 h,酸化反应器 7.0 h,曝气池 6.0 h,沉淀池 6.0 h,当进水 COD 质量浓度在 600 ~ 1 500 mg/L 时,去除率 > 80%,出水可以达到国家二级排放标准.

2)酸化后更易于生物降解,利于好氧处理过程的进行.

3)整个工艺运行阶段活性污泥的 SV 值始终在 10% ~ 20% 波动,SVI 值则保持在 90 ~ 170,说明该工艺比较适合处理还原性染料废水.

4)污泥驯化和稳定运行过程中,曝气池内微生物呈现出一定的演替规律,以此为基础可以指示出系统运行状况、污泥成熟程度及水质变化情况.

5)染料废水中的大分子杂环化合物在水解阶段发生加氨作用,在酸化阶段发生脱氨开环作用.

参考文献:

- [1] 施 悦,任南琪,闫险峰,等. 中药废水高效生物处理技术生产性试验研究 [J]. 大连理工大学学报, 2003, 43(4): 438 - 441.
- [2] 刘胜利. 水解-酸化-好氧工艺处理还原性染料生产废水的研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨建筑大学, 1996.
- [3] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1995.
- [4] 任南琪,马 放,杨基先,等. 污染控制微生物学实验 [M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [5] 任南琪,马 放,杨基先,等. 污染控制微生物学 [M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004.

(编辑 刘 彤)