

水解 酸化 好氧工艺处理染料生产废水

刘胜利¹, 王爱杰², 任南琪², 马放²

(1 哈尔滨供排水集团有限责任公司, 黑龙江 哈尔滨 150001; 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: 为了考察水解 酸化 好氧工艺处理还原性染料生产废水的可行性, 采用配水进行了连续流试验研究。结果表明, 当染料生产废水的 COD < 1 500 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分别为 2.5、3.0 和 6.0 h 的条件下, 出水水质可达 GB 8978—1996 的二级排放标准。水解、酸化提高了染料生产废水的可生化性, 加速了后续好氧处理的进程。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了加氨作用, 在酸化阶段则发生了脱氨开环作用。

关键词: 染料生产废水; 水解; 酸化; 生物处理

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2005)04-0043-03

Hydrolysis / Acidification / Aerobic Process for Treatment of Wastewater from Dyestuff Production

LIU Sheng-li¹, WANG Ai-jie², REN Nan-qi², MA Fang²

(1 Harbin Water and Wastewater Group Co., Harbin 150001, China; 2 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to investigate the feasibility of hydrolysis / acidification / aerobic process for treatment of wastewater from reducing dyestuff production, lab-scale continuous flow experiment was conducted in mixed ingredient wastewater. The result shows that when COD in the wastewater from dyestuff production is less than 1 500 mg/L, and HRT in hydrolytic reactor, acidification reactor, and aeration reactor is respectively 2.5, 3.0, and 6.0 h, the effluent quality reaches secondary discharge standard specified in GB 8978—1996. Hydrolysis and acidification can greatly improve the biochemical treatability of the wastewater, and accelerate the progress of subsequent aerobic treatment. It is observed from variation rule of ammonia nitrogen that adding-amidogen and doffing-amidogen are involved respectively in hydrolysis-phase and acidification-phase for the degradation of macromolecular heterocyclics in the wastewater.

Key words: wastewater from dyestuff production; hydrolysis; acidification; biological treatment

某染料厂以生产还原性染料及中间体为主, 排放废水约 4 000 m³/d, 现有的一级处理系统 (中和 /

混凝 / 沉淀) 可以去除废水中的绝大部分染料中间体, 出水 COD 为 1 000 ~ 2 000 mg/L。由于废水中

基金项目: 建设部科技成果重点推广项目 (99099)

含有难降解的萘酮、醇类、磺酸盐、硫酸盐、 Cl^- 、 Br^- 等物质,可生化性较差 ($\text{BOD}_5/\text{COD} = 0.30 \sim 0.35$)。同时废水为间歇式排放,水质、水量变化剧烈,更增加了处理难度。因此,如何消除废水中的有毒有害及难降解的大分子物质,成为其能否进行生物处理的关键。从现有的生物处理技术看,厌氧工艺可以解决这一问题,但是完整的厌氧处理过程适用于 $\text{COD} > 2\,000\text{ mg/L}$ 的废水。基于此,开展了水解/酸化/好氧工艺处理该废水的研究。

1 试验装置与方法

1.1 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。

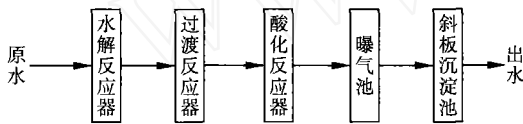


图 1 工艺流程

Fig 1 Flow chart of experimental process

CSTR 型水解反应器: 5.4 L , $\text{HRT} = 2.5\text{ h}$; 过渡反应器: 2.0 L , $\text{HRT} = 1.0\text{ h}$; CSTR 型酸化反应器: 6.4 L , $\text{HRT} = 3.0\text{ h}$; 曝气池: 13.2 L , $\text{HRT} = 6.0\text{ h}$; 斜板沉淀池: 2.2 L , $\text{HRT} = 1.0\text{ h}$ 。进水流量为 2.2 L/h , 水解反应器的污泥接种量占有效容积的 $1/2$, 酸化反应器的污泥接种量占其有效容积的 $1/3$ 。

1.2 原水水质

原水由染料母液配制而成。以混合染料母液(包括亚处母液、深蓝 BO、蓝 BB、还原蓝 RS 母液、1518 母液、还原金橙 G 母液等)按比例与一级处理出水配制成混合成分染料生产废水: $\text{COD} = 1\,000 \sim 2\,000\text{ mg/L}$, $\text{NH}_3 - \text{N} = 5 \sim 10\text{ mg/L}$, 硫化物 $= 25 \sim 35\text{ mg/L}$ 。

1.3 污泥驯化

取徐州污水处理厂脱水污泥,采用一级处理出水按序批式驯化。先将种泥用自来水淘洗以去除漂浮污泥和底部残渣,然后将污泥分装于 3 个 15 L 的培养箱中。按 $10:1$ 的比例加自来水和一级处理出水,其中 2 个培养箱进行厌氧培养,用于水解反应器和酸化反应器的污泥接种;另一个培养箱进行曝气培养,用于曝气池的污泥接种。厌氧培养的污泥每隔 24 h 换一次水(按自来水与一级处理出水体积比为 $5:1$, $3:1$, $1:1$ 依次添加)。以厌氧培养污泥的上清液作为曝气培养污泥的底物。

1.4 测定项目及方法

COD: 重铬酸钾法; DO: 碘量法; 氨氮: 纳氏试剂光度法; 硫化物: 碘量法; 生物相采用显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 活性污泥对废水的适应性

在 5 d 的序批式污泥培养和驯化过程中通过 SV 值来分析活性污泥性能的变化。结果发现,厌氧培养污泥的 SV 值经过 2 d 即达 28% , 接近活性污泥的正常 SV 值 ($15\% \sim 30\%$), 好氧培养的污泥则需 4 d 的驯化期。生物相观察显示: 厌氧污泥经过 2 d 即呈黑色、颗粒状, 无原生动物存在, 而后粒径变小; 好氧污泥经过 3 d 的驯化后呈黄褐色, 有钟虫存在, 至第 5 d 时原生动物消失。这可能是由于一级出水水质变化较大, 且存在有毒有害物质所致。另外, 在 5 d 的培养驯化过程中, COD 去除率逐渐升高并稳定在 40% 以上, 这说明微生物能够很快适应废水水质, 在生长繁殖的同时对废水中的有机成分进行了分解。

对整个工艺在运行中 SV 值和 SVI 值的测定结果显示, 活性污泥的 SV 值始终在 $15\% \sim 30\%$, SVI 值则保持在 $50 \sim 100\text{ mL/g}$, 对 COD 的去除率 $> 80\%$ 。这说明微生物对染料废水中的有机成分有很好的亲和性和去除能力。

2.2 对污染物的降解规律

2.2.1 混合成分染料废水的处理

对混合成分染料废水的处理效果见图 2。

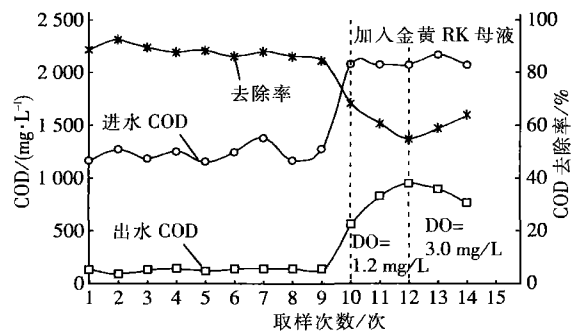


图 2 处理混合染料废水的效果

Fig 2 Treatment effect of mixed dyestuff wastewater

由图 2 可知, 前 10 次取样的进水 COD 为 $1\,000 \sim 1\,500\text{ mg/L}$, 系统对 COD 的去除率稳定在 90% 左右。其后向进水中加入金黄 RK 母液使 COD 提高到 $2\,000\text{ mg/L}$ 以上, 在曝气池的 DO 为 1.2 mg/L 的情况下 COD 去除率明显降低, 当增加曝气池的 DO 至 3 mg/L 时, COD 去除率虽有所提高, 但始终处于

55% ~ 65%的范围内。

经分析认为,在水力停留时间一定的条件下,对污染物的去除效果与生物量直接相关。微生物代谢作用是靠酶来完成的,生物量一定也就意味着酶的浓度一定,因此酶促反应速度在一定范围内随着底物浓度的增加而增加,并达到最大反应速度;当底物浓度超过一定范围后,酶促反应速度不但不增加,反应还会受到抑制。其抑制原因有: 酶促反应是在水溶液中进行的,底物浓度过高则会使水的有效浓度降低; 过量底物将与酶的激活剂(例如金属离子)结合,降低了激活剂的有效浓度; 过量的底物分子聚集在酶分子上生成无活性的中间产物(它不能释放酶分子)。所以,当进水负荷很高时,若想提高处理效率就必须增大生物量。

2.2.2 对氨氮和硫化物的去除效果

还原染料生产废水中的有机成分大都含有氨基和硫基,氨氮和含硫化物浓度的变化可以间接反映出微生物的作用规律。不同原水水质时的除污效果见表 1。

表 1 对污染物的去除效果
Tab 1 Removal effect of pollutants

指标	原水 / (mg · L ⁻¹)	水解 / (mg · L ⁻¹)	酸化后 / (mg · L ⁻¹)	好氧后 / (mg · L ⁻¹)	去除率 /%
NH ₃ - N	6.95	5.21	7.05	3.29	52.7
硫化物	33.6	48.8	43.8	未检出	100.0
NH ₃ - N	5.17	4.79	5.58	2.42	41.1
硫化物	26.3	33.9	39.1	0.94	98.7
NH ₃ - N	5.05	3.79	5.84	2.16	47.4
硫化物	29.7	28.5	29.7	0.78	97.4
NH ₃ - N	7.11	5.57	7.63	2.68	62.3
硫化物	31.2	27.7	28.5	未检出	100.0

由表 1可知,经水解反应器处理后氨氮浓度有所下降,而酸化反应器出水的氨氮浓度又有所升高,说明微生物在水解作用下利用氨氮形成了含亚氨基(NH₂ - N)的中等分子有机物,即发生了加氨作用。相反,在酸化作用下又发生了脱氨基作用,从而使氨氮浓度升高。氨氮浓度的变化说明水解和酸化十分重要,即染料废水中的大分子杂环化合物首先在水解酶作用下进行断键,并发生加氨作用,然后在酸化

作用下脱氨开环,进而形成小分子有机酸和醇类等。

酸化出水的硫化物浓度时有升高则说明,在水解、酸化过程中硫酸盐还原菌使硫酸盐还原为硫化物,但生成的硫化物对整个工艺的处理效果影响不大。

3 结论

序批式的活性污泥培养驯化方式可以使微生物在 5 d内适应染料废水的水质。在运行阶段活性污泥的 SV 值为 15% ~ 30%, SV I值保持在 50 ~ 100 mL / g,说明微生物对废水中的有机成分有很好的亲和性和去除能力。

当原水 COD 为 1 000 ~ 1 500 mg/L 时,在水解反应器、酸化反应器、曝气池的水力停留时间分别为 2.5、3.0、6.0 h 的条件下,系统对 COD 的去除率稳定在 90%左右,达到了国家二级排放标准;当 COD > 2 000 mg/L 时,对其去除率始终处于 55% ~ 65%的水平,需要通过增加生物量和曝气量等途径来提高工艺的处理效能。

水解、酸化可大大提高染料废水的可生化性,利于好氧处理的进行。

染料废水中的大分子杂环化合物在水解阶段发生了加氨作用,在酸化阶段发生了脱氨开环作用。

参考文献:

[1] 任南琪,李建政,刘艳玲,等. 中药废水高效生物处理技术的研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(6): 5 - 8
[2] 刘艳玲,任南琪,李建政,等. 磺胺废水的产甲烷毒性及厌氧处理可行性研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33(5): 81 - 84
[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,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004

电话: (0451) 86282195
E - mail:waj0578@hit.edu.cn
收稿日期: 2004 - 11 - 20

加强节约和保护,实现水资源的可持续利用