

水解酸化-生物接触氧化处理

难降解丁苯橡胶废水的研究

陈新宇 陈翼孙* 李长兴*

摘要 针对难降解丁苯橡胶废水,提出了水解酸化-生物接触氧化相结合的处理工艺。试验研究表明,在丁苯橡胶废水和其它易降解有机废水共同进水的方式下,该流程对 COD_{Cr} 和 BOD₅ 的平均去除率分别为 87.5 %和 90 %。在进水 COD_{Cr} 656mg/L 和 BOD₅ 286mg/L 的情况下,出水分别平均为 82mg/L 和 28.6mg/L,达到国家排放标准。水解酸化可将丁苯橡胶废水的可生化性由 0.44 提高到 0.56。

关键词 水解酸化 生物接触氧化 丁苯橡胶废水 顺丁橡胶废水

丁苯橡胶废水是在以石油化工的中间产品为原料合成丁苯橡胶的生产过程中,排放出来的一种有机化合物含量高、成份复杂的化工废水。本试验处理的丁苯橡胶废水来自山东某合成橡胶厂。该厂在生产过程中主要排出两种废水:顺丁橡胶废水和丁苯橡胶废水。厂内原有的隔油-气浮-曝气工艺在单独处理顺丁橡胶废水时,效果比较满意,但对于这两种废水的混合废水,却一直存在外排水 COD_{Cr} 严重超标的问题。原因是此工艺对成份复杂、有机物含量高且含有难降解有机物的丁苯橡胶废水存在很大的局限性。本研究采用水解酸化-生物接触氧化处理丁苯橡胶废水,目的在于能为丁苯橡胶生产行业的废水处理,提出一条可行的途径。

一、废水水质与试验工艺

1. 废水水质

丁苯橡胶废水和顺丁橡胶废水的水质见表 1。丁苯橡胶废水和顺丁橡胶废水的 GC/MS 测试结果见表 2。

由于 GC/MS 技术对于分子量大于 300 的高沸点有机物,或在气化温度下易分解的有机物尚无法测定,因而不能反应丁苯橡胶废水中一些大分子量的有机物,如乳化剂歧化松香酸钾皂、凝聚剂二腈二胺甲醛缩合物等,但从表 1、表 2 可以看出,丁苯橡胶废

水中有机物含量比较高,且含有一定的难降解有机物,同时其 B/C 比值较低,属于可生化性不高的有机工业废水。

2. 试验工艺

根据丁苯橡胶废水的水质情况及传统的好氧处理方法难以使它降解的特点,试验中增加了水解酸化处理工艺,其流程如图 1。

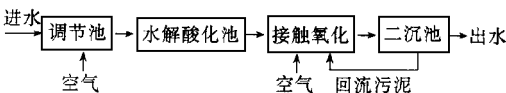


图 1 水解酸化-生物接触氧化试验流程图

原水先进入调节池,经少量的空气搅动进行混合。由于混合的合成橡胶废水中缺少微生物生长所必需的营养成份,因此按比例投加一定的 N、P 元素,以满足生物代谢的需要。以后在生产上可以用加入厂区内生活污水的方法来达到同样的目的。混合的合成橡胶废水由调节池自流至水解酸化池。

水解酸化应用于含难降解有机物、可生化性不高的工业废水的处理领域中,是作为一种预处理手段来考虑的。该工艺利用有机物厌氧分解过程中酸性发酵阶段的特点,将某些大分子的难降解有机物转化为易微生物降解的小分子有机物,从而改善废水的可生化

丁苯橡胶废水、顺丁橡胶废水水质指标

表 1

废水种类	平均小时流量 (m ³ /h)	COD _{Cr} (mg/L)		BOD ₅ (mg/L)		SS (mg/L)		pH		水温范围 ()	B/C [*] 值
		范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均		
顺丁橡胶废水	100	400~8000	0600	200~400	300	00~20	10	6.0~9.0	7	40~55	0.5
丁苯橡胶废水	080	800~1200	1000	240~360	300	30~50	40	5.8~8.6	7	50~55	0.3

注: *B/C 值即 BOD₅/COD_{Cr} 值,下同。

丁苯橡胶废水、顺丁橡胶废水 GC MS

测试结果 表 2

序号	化合物名称	含量 (mg L ⁻¹)		备注
		顺丁橡胶废水	丁苯橡胶废水	
1	二甲基甲酰胺	未检出	< 0.01	1. 顺丁橡胶废水尚检出微量的甲基环戊二烯。
2	甲苯	0.33	1.96	
3	乙烯基环乙炔	0.98	2.48	
4	乙苯	0.08	3.61	2. 丁苯橡胶废水中尚检出微量的甲基十一碳烯, 苯并噻, 硝基乙苯, 苯丁酸, 丁酮, 和喹啉六种化合物。
5	苯乙炔	未检出	< 0.01	
6	苯乙烯	4.3	110.6	
7	环辛二烯	0.09	< 0.01	
8	环己醛	0.65	未检出	
9	苯甲醛	0.79	3.57	
10	乙烯基环己烯	0.07	< 0.01	
11	二乙基羟胺	未检出	1.47	
12	呋喃甲醛	0.16	未检出	
13	乙基环己烯基酮	0.28	0.22	
14	苯乙酮	0.12	1.33	
15	甲基苯乙酮	未检出	0.78	
16	甲基苯酚	未检出	1.79	
17	苯戊烯	未检出	0.71	
18	二甲基萘	未检出	1.77	

性, 为后续好氧生物处理创造有利条件。参与水解酸化过程的微生物比甲烷菌生长繁殖快, 对环境条件如温度、pH 值等的要求也比较低, 易在常规处理过程中实现。该工艺的应用重在难降解有机物的改性, 而不强调单元有机物的去除率。目前, 水解酸化工艺已成功应用于含难降解有机物的焦化废水^[1-4]、印染废水^[5]等。试验过程中, 水解酸化池内悬挂组合填料, 启动时用厂内原处理设施的好氧活性污泥接种, 将活性污泥法与生物膜法相结合, 以提高水解酸化池污泥层的稳定性及微生物量。

后续好氧处理选用了负荷高、有机物去除效果好的生物接触氧化工艺, 其主要优点是对冲击负荷有较强的适应性, 剩余污泥生成量少。最后由幅流式沉淀池完成泥水分离。

二、试验方案与试验工况

1. 试验方案

根据橡胶厂的实践经验和试验结果^[6], 丁苯橡胶废水单独生化处理效果很不理想, 因此在试验过程中,

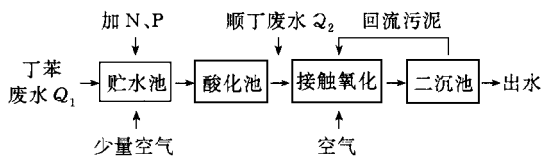


图 2 方案一流程示意图

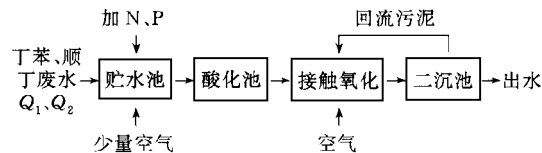


图 3 方案二流程示意图

各方案试验工况参数表 表 3

废水名称	废水流量 (m ³ h ⁻¹)	
	工况 (1)	工况 (2)
丁苯废水 (Q ₁)	0.3	0.45
顺丁废水 (Q ₂)	0.3	0.45

考虑到不同种类废水之间可能存在的共代谢作用^[5]及橡胶厂生产废水的实际排放情况, 试验时同时处理丁苯和顺丁两种橡胶废水。主要针对丁苯橡胶废水, 考虑到顺丁橡胶废水在处理流程中的进水点位置的不同, 形成了两种试验方案。

方案一为丁苯橡胶废水进行水解酸化-生物接触氧化处理, 而顺丁橡胶废水只进行生物接触氧化处理, 其流程见图 2。方案二为丁苯橡胶废水和顺丁橡胶废水同时进行水解酸化-生物接触氧化处理, 其流程见图 3。

2. 试验工况

试验中丁苯橡胶废水和顺丁橡胶废水的进水量按 1:1 考虑, 详见表 3。

三、试验结果分析

水解酸化池和生物接触氧化池的接种污泥均取自厂内原处理设施鼓风机曝气池的剩余污泥, 投量为池体容积的 1/3, 然后逐渐加入合成橡胶废水培养驯化。试验历时 4 个月, 受现场条件和生产情况的限制, 共

水解酸化试验结果

表 4

	COD _{Cr} (mg L ⁻¹)			BOD ₅ (mg L ⁻¹)			B/C 比值		η _{B/C} (%)
	进水	出水	去除率	进水	出水	去除率	进水	出水	
方案一, 工况 (2)	797	636	20.2 %	253	291	-15.0 %	0.32	0.46	45
方案一, 工况 (1)	754	573	24.0 %	230	247	-7.4 %	0.30	0.45	50
方案二, 工况 (2)	656	504	23.2 %	286	281	1.7 %	0.44	0.56	27

注: (1) 表中所列 COD_{Cr}、BOD₅ 均为试验平均值及平均去除率;

(2) 其中方案二工况 (2) 为丁苯橡胶废水和顺丁橡胶废水混合后的 COD_{Cr}、BOD₅ 平均值及平均去除率;

(3) η_{B/C} = (出水 B/C - 进水 B/C) / (进水 B/C)。

进行了两个方案三个工况的试验。现场测试结果表明, 方案二所示系统, 出水水质稳定, 达到国家排放标准。

1. 水解酸化工艺的运行结果

1) 试验结果

为加快试验进度, 先加大水力负荷, 进行方案一工况(2)的试验, 但处理效果不理想, 接着降低水力负荷, 进行方案一工况(1)的试验。然后进行方案二工况(2)试验, 由于此状态已取得满意的运行效果, 故方案二工况(1)就没有进行。试验结果见表4。试验条件:

pH6.9~7.3; 水温19~33。

1) 水解酸化对废水可生化性的影响

丁苯橡胶废水B/C值为0.3, 属于可生化性不高的工业废水。经水解酸化预处理后, 方案一两个工况的运行结果表明, 出水B/C值增加, 提高率接近50%。证明水解酸化池中, 水解产酸菌具有把大分子难降解有机物转化为小分子易降解有机物的能力, 提高了有机物的可生化性。

1) 有机物形态的变化

从表4可以看出, 水解酸化池COD_{Cr}去除率要高于BOD₅去除率, 这与传统活性污泥法及甲烷发酵过程中BOD₅去除率要高于COD_{Cr}去除率的规律恰恰相反。这是酸性发酵过程的特点所致。水解酸化对有机物的降解在一定程度上是一个预处理工艺, 在对易生化有机物发生截留、降解的同时, 对于难生化或大分子有机物, 没能在反应过程中彻底完成降解的任务, 而只是将有机物的形态加以改变, 使之降解为易生化或小分子物质, 这样原先以COD_{Cr}形式存在而BOD₅不易检出的有机物, 就在水解酸化反应过程中分解形成一些可以被BOD₅测出的有机物, 从而使得B/C

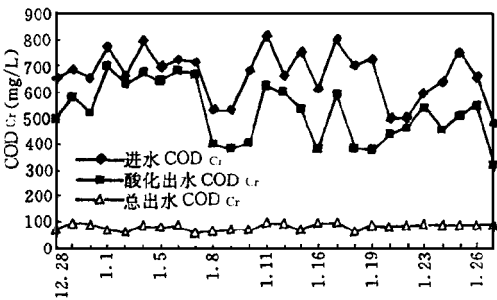


图4 方案二工况(2)全流程进出水COD_{Cr}变化曲线(1995年)

值有所增加, 甚至出现酸化出水的BOD₅高于进水的现象。

丁苯橡胶废水中主要含有苯系物, 这是一种环状结构的不易降解的有机物。在方案一两个工况的试验过程中, 曾分别对水解酸化池出水与最终出水中苯乙烯的含量进行检测, 结果均未检出。这说明难降解有机物经过水解酸化后可生物降解。处理焦化废水的研究同样表明^{[1]、[2]}, 经水解酸化后, 焦化废水的可生化性明显提高, 一些难降解有机物如喹啉、萘、二联苯等, 经水解酸化处理后减少较多, 同时产生了一些如低分子有机酸、苯甲酸等可生物降解物质。

2. 全流程试验结果

水解酸化池与后续的好氧生物处理构成了一个完整的工艺流程。试验条件为: 水温19~33, 进水pH6.6~7.3, 曝气池气水比为15:1, DO≥2mg/L。图4是方案二工况(2)全流程COD_{Cr}处理效果的历时曲线。表5给出整个试验期间的平均运行结果。

试验结果表明, 水解酸化确有良好的效果, 且总

全 流 程 试 验 结 果

表5

内 容	项 目	方案一, 工况(1)			方案一, 工况(2)			方案二, 工况(2)		
		水解反应器	接触氧化池	全流程	水解反应器	接触氧化池	全流程	水解反应器	接触氧化池	全流程
实验条件	水温()	25.6	26.6		24.8	27.9		25.3	28.6	
	停留时间(h)	20	10	30	13.3	6.7	20	6.7	6.7	13.3
	进水流量 (m ³ ·h)	0.3	0.6		0.45	0.9		0.9	0.9	
COD _{Cr} (mg/L)	进水	754	6.7	707	797	603	668	656	504	656
	出水	573	188	188	636	182	182	504	82	82
	去除率(%)	24.0	69.5	73.4	20.2	69.8	72.8	23.2	83.7	87.5
BOD ₅ (mg/L)	进水	230	302	293.5	253	324	288.5	286	281	286
	出水	247	26.3	26.3	291	29	29	281	28.6	28.6
	去除率(%)	-8.0	91.3	91.0	-15.0	91.0	90.0	1.7	89.8	90.0
COD _{Cr} 容积负荷 kgCOD _{Cr} /(m ³ ·d)		0.22	1.03		0.29	1.52		0.55	1.52	

的处理效果也是令人满意的。方案二工况 (2) 中, 水解酸化反应器进水 COD_{Cr} 的平均值为 656mg/L , 出水 COD_{Cr} 的平均值为 504mg/L 。经过生物接触氧化池 6.7h 的处理后, 出水 COD_{Cr} 的平均值为 82mg/L , 达到国家排放标准。最终出水 BOD_5 平均值为 28.6mg/L , 大大低于国家排放标准。如采用传统的活性污泥法, 在停留时间为 30h 的条件下, COD_{Cr} 出水一般为 200mg/L 左右, 远不如本试验的处理效果。

1) 方案一和方案二各工况的比较

从试验结果可以看出, 方案二工况 (2) 水力停留时间最短, 去除 COD_{Cr} 的容积负荷最大, 出水水质指标最低。比较方案一工况 (2) 和方案二工况 (2) 的工艺流程, 我们认为水解酸化池的进水方式导致了这种差异。

丁苯橡胶废水是一种强冲击、多组分 (含 30 多种添加剂)、高浓度的废水, 传统的活性污泥法对其没有理想的去除效果^[4], 在进水 COD_{Cr} 平均浓度为 801mg/L 的情况下, 经鼓曝处理后, 二沉池出水为 327mg/L , 其去除率只有 59.2%, 即使延长停留时间, 也效果甚微。这主要是由于丁苯废水中含有一定浓度的难降解有机物, 传统的活性污泥法无法使其彻底降解。

方案一中的两个工况由于水解酸化的参与, COD_{Cr} 的去除率比单独的好氧处理提高了近 15%。但比较两个工况, 我们发现停留时间的延长, 对 COD_{Cr} 的去除率并没有显著的增加, 其出水仍没有达到国家的排放标准。这主要是水解酸化功能的发挥在某种条件下有一定的限度, 一小部分难降解有机物仍无法水解酸化, 使得出水 COD_{Cr} 浓度增加。方案二工况 (1) 和方案一工况 (2) 有显著的差异, 虽然总的 HRT 比较短, 但其全流程的 COD_{Cr} 去除率达 87.5%, 出水达到国家排放标准。这就表明, 在水解酸化处理过程中, 有时需要某种易降解的共同基质来促进某些难降解有机物迅速地分解^[5], 即由于混合进水所引起的顺丁橡胶废水与丁苯橡胶废水之间的共同作用, 促进了水解酸化池对其功能的发挥, 有利于全流程的处理效果。

1) 进水 COD_{Cr} 变化对出水水质的影响

由图 4 可以看出, COD_{Cr} 浓度的变化对本工艺出水水质影响甚微。无论进水 COD_{Cr} 突然升高或降低, 出水 COD_{Cr} 变化均不大, 能保证在 100mg/L 以下。通过其它文献综合分析^[6]也表明, 水解酸化和生物接触氧化工艺对冲击负荷均具有较强的适应能力。因此本试验所采用的工艺耐冲击负荷强, 适合处理水质变化较大的丁苯橡胶废水。

四、结论

1. 试验证明, 采用水解酸化-生物接触氧化处理丁苯橡胶废水, 当水解酸化池采用丁苯橡胶废水与顺丁橡胶废水混合进水的方式, 酸化池和好氧池停留时间均为 6.7h, 气水比 15:1, 水温 $19\sim 33^\circ\text{C}$, 进水 COD_{Cr} 、 BOD_5 分别平均为 656mg/L 、 286mg/L 的条件下, 出水 COD_{Cr} 、 BOD_5 分别为 82mg/L 、 28.6mg/L , 能达到国家的排放标准。其 COD_{Cr} 平均总去除率达 87.5%, BOD_5 平均总去除率达 90%。

2. 丁苯橡胶废水经水解酸化处理后, 能显著提高其好氧可生化性, 使后续好氧处理 COD_{Cr} 去除率提高。

3. 丁苯橡胶废水采用与其它易生化有机废水混合处理的方式能提高全流程的处理效果。

4. 本流程具有较强的抗冲击负荷的能力。

参 考 文 献

- [1] 赵建夫等, “厌氧酸化预处理焦化废水的研究”, 《环境科学》, 1993, 11 (3) 30~33。
- [2] 邵林广等, “水解酸化-缺氧-好氧固定床生物膜系统处理焦化废水的试验研究”, 《环境科学》, 1994, 15 (6) 51~53。
- [3] 韩小清等, “厌氧-好氧-生物碳-纤维球过滤处理印染废水试验研究”, 《中国给水排水》, 1994, 10 (4) 29~31。
- [4] 尚宪富, “丁苯橡胶污水生化处理中型试验技术总结”, 《齐鲁石油化工》, 1992, No. 3, 16~28。
- [5] 史家梁等, 《环境微生物学》(第二版), 华东师范大学出版社, 1993。
- [6] 郑元景等, 《污水厌氧生物处理》, 中国建筑工业出版社, 1988。

▲作者通讯处: 200120 上海浦东大道 650 号

上海建筑设计院浦东分院

*200092 同济大学环境工程学院

收稿日期: 1996-6-20

绍兴县治污外排工程正式通水

由天津市政府设计的绍兴县治污外排工程于 1996 年 12 月 28 日正式建成。这项工程被绍兴誉为“百姓工程”。

该工程穿越绍兴县萧山市 11 个城镇和 50 个村庄, 横跨百余条河道, 沿途设置 8 个大泵站, 压力管道约 140km, 日污水排放能力 15 万 m^3 , 占全县工业污水总量的 75% 左右。总投资 1.87 亿元。

(通讯员 冯生华)