

治理技术

水解酸化-生物接触氧化工艺
处理合成橡胶废水

陈新宇

(上海建筑设计院浦东分院, 上海 200120)

陈翼孙 李长兴

(同济大学环境工程学院, 上海 200092)

摘要 对合成橡胶废水提出了水解酸化与生物接触氧化相结合的处理工艺。试验研究表明, 该工艺对 COD 和 BOD₅ 的平均去除率分别为 87.5% 和 90%。在进水 COD 和 BOD₅ 分别平均为 656 mg/L 和 286 mg/L 的情况下, 出水 COD 和 BOD₅ 分别平均为 82 mg/L 和 28.6 mg/L, 达到国家排放标准。水解酸化可将合成橡胶废水的 BOD₅/COD 由 0.44 提高至 0.56。

关键词 水解酸化 生物接触氧化 合成橡胶废水

1 前言

本试验所处理的合成橡胶废水来自山东齐鲁石化公司橡胶厂。该厂主要排出两种废水: 顺丁橡胶废水和丁苯橡胶废水。厂内原采用隔油、气浮、曝气工艺处理这两种废水的混合废水, 但一直存在着 COD 严重超标的问题, 根据实测资料, 其外排水 COD 一般在 200 mg/L 左右。本研究采用水解酸化-生物接触氧化工艺处理合成橡胶废水, 目的在于能为合成橡胶行业废水处理提出一条可行的途径。

2 废水水质与工艺流程

2.1 废水水质

本试验研究对象为厂内的丁苯橡胶废水和顺丁橡胶废水的混合废水, 其进水流量比参照两种废水的现有排水量, 控制在 1:1 左右。

丁苯橡胶废水、顺丁橡胶废水及混合废水

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, 且含有一定量的难降解有机物, 同时其 BOD₅/COD 比较低, 属于可生化性不高的有机工业废水。相对来说, 顺丁橡胶废水的 BOD₅/COD 较高, 可生化性较好。混合橡胶废水中由于丁苯橡胶废水的加入, 增加了处理难度, 厂内现有处理设施的运行状况也证明了这一点。

2.2 试验工艺流程

1996-04-19 收到初稿, 1996-06-24 收到修改稿。

山东齐鲁石化橡胶厂给排水车间的同志参加了部分试验工作。

根据混合的合成橡胶废水中含有可生化性不高的丁苯橡胶废水, 其中一部分有机物在传统的好氧生物处理中难以降解的特点, 试验中

增加了水解酸化的处理工艺, 其工艺流程如图1所示。本试验流程混合橡胶废水处理量为900L/h。

表1 废水水质

废水种类	COD (mg/L)		BOD ₅ (mg/L)		pH		水温 ()	BOD ₅ /COD
	范围	平均	范围	平均	范围	平均		
顺丁橡胶废水	400- 800	600	200- 400	300	6.9- 9.0	7	40- 55	0.5
丁苯橡胶废水	800- 1200	1000	240- 360	300	5.8- 8.6	7	50- 55	0.3
混合废水	490- 850	656	260- 300	286	6.6- 7.3	7	19- 33	0.44

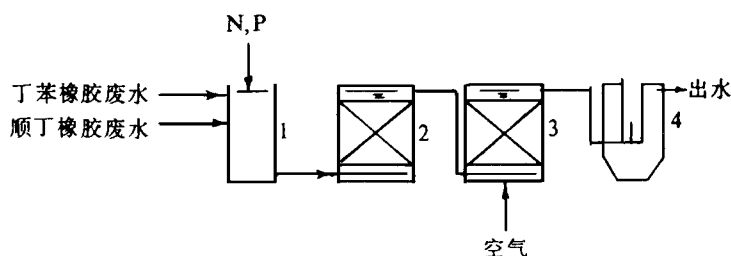


图1 试验工艺流程

1. 调节池; 2. 水解酸化池; 3. 接触氧化池; 4. 二沉池。

丁苯橡胶废水与顺丁橡胶废水按1:1的流量比进入调节池, 通少量的空气搅动使其混合, 并投加一定量的N、P元素以满足生物代谢的需要。混合废水由调节池自流至水解酸化池, 再进入生物接触氧化池。

在水解酸化池中, 将某些大分子的难降解有机物转化为易生物降解的小分子有机物, 从而改善废水的可生化性, 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等的要求比较低。目前, 水解酸化工艺已成功地应用于处理含难降解有机物的化工废水^[1]、染整

废水^[2]等。该工艺的应用重在改善难降解有机物的可生化性, 而不强调有机物的去除率。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的量。水解酸化池的水力停留时间为6~7h。

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, 剩余污泥量少。生物接触氧化池的水力停留时间为6~7h, 气水比为15:1。最后由辐流式沉淀池完成泥水分离。

表2 废水的 GC/MS 测试结果

序号	化合物名称	含量(mg/L)	
		顺丁橡胶废水	丁苯橡胶废水
1	二甲基甲酰胺	未检出	< 0.01
2	甲苯	0.33	1.96
3	乙烯基环乙烯	0.98	2.48
4	乙苯	0.08	3.61
5	苯乙炔	未检出	< 0.01
6	苯乙烯	4.30	110.60
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
总量		8.35	140.29

注 (1) 顺丁橡胶废水尚检出微量的甲基环戊二烯;

(2) 丁苯橡胶废水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6种化合物。

3 试验结果与讨论

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,投入量为池体容积的1/3,然后逐渐加入合成橡胶废水对其培养驯化,驯化后的水解污泥呈黑色,絮体呈球状。试验历时4个月,试验结果表明,系统出水水质稳定,达到国家排放标准。

3.1 各处理单元试验结果

在系统稳定的条件下,全流程运转试验结果见表3,COD 处理效果的历时曲线见图2。试验条件为:水温19~33℃,进水pH6~7.3,生物接触氧化池气水比15:1,池内DO ≥ 2mg/L。

实验结果表明,水解酸化池对COD的平均去除率达23.2%,生物接触氧化池对COD的平均去除率达83.7%。总的处理效果表明,在进水COD的平均值为656mg/L的情况下,经过水解酸化和生物接触氧化处理后,出水COD平均值为82mg/L,BOD₅平均值为28.6mg/L,达到了国家排放标准。如采用传统的活性污泥法^[3],在停留时间为30h的条件下,出水COD一般为200mg/L左右,远达不到本试验的水平。

3.2 水解酸化对合成橡胶废水可生化性的影响

水解酸化对合成橡胶废水可生化性的影响如表4所示。

表3 试验平均结果

项目	COD 负荷 (kg/m ³ ·d)	停留时间 (h)	COD			BOD ₅		
			进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率 (%)	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率 (%)
水解酸化池	0.55	6.7	656	504	23.2	286	281	1.7
接触氧化池	1.52	6.7	504	82	83.7	281	28.6	89.6
全流程			656	82	87.5	286	28.6	90.0

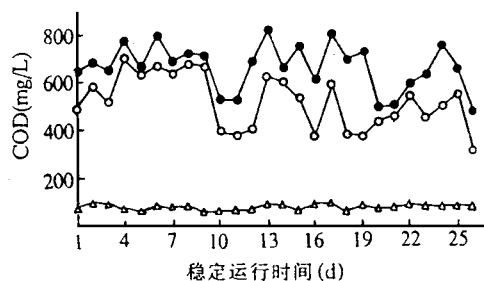


图2 COD 处理效果的历时曲线

试验时间为1994.12.29-1995.1.23

- ● - 进水COD; - ○ - 酸化出水COD; - - - 总出水COD。

表4 水解酸化对橡胶废水可生化性的影响

水 样	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	BOD ₅ /COD
水解酸化池进水	656	286	0.44
水解酸化池出水	504	281	0.56

由表4可见, 试验所用合成橡胶废水BOD₅/COD的平均值为0.44, 经水解酸化预处理后, BOD₅/COD的平均值提高到0.56, 证实了水解酸化工艺具有提高废水可生化性的功能, 保证了后续的好氧生化处理的效果, 同时也说明水解酸化池中的厌氧反应主要处于水解和酸性发酵阶段。

从表3可以看出, 水解酸化池COD去除率显著高于BOD₅去除率, 这与传统活性污泥法及甲烷发酵过程中BOD₅去除率高于COD去除率的规律恰恰相反。这是由于厌氧水解和酸性发酵过程的特点所致。水解酸化处理工艺对于难生化或大分子的有机物未彻底降解, 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的物质, 从而使BOD₅/COD有所增加, 改善了橡胶废水的可生化性。

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。在试验过程中, 曾分别对水解酸化池出水和最终出水中苯

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^[4,5], 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, 同时产生了一些低分子有机酸、苯甲酸等可生物降解物质。

3.3 进水COD变化对出水水质的影响

由图2可以看出, 进水COD浓度(500-830mg/L)的变化对本工艺出水水质影响甚微。无论进水COD突然升高或降低, 出水COD变化均不大, 能保证≤100mg/L。文献^[6,7]综合分析也表明, 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能力强, 适合处理水质变化较大的混合橡胶废水。

4 结论

(1) 试验证明, 采用水解酸化-生物接触氧化工艺处理合成橡胶废水, 在两段停留时间均为6.7、生物接触氧化气水比为15:1、水温为19-33℃、进水pH为6.6-7.3、COD平均为656mg/L、BOD₅平均为286mg/L的条件下, COD平均总去除率达87.5%, BOD₅平均总去除率达90%, 出水COD和BOD₅分别为82mg/L和28.6mg/L, 达到了国家排放标准。

(2) 水解酸化工艺能将合成橡胶废水的BOD₅/COD由0.44提高到0.56, 保证了后续生物接触氧化工艺的处理效率。

(3) 本工艺具有较强的抗冲击负荷的能力。

参 考 文 献

- 张林弟等. 厌氧水解改善三乙二醇醚废水可生化性的研究. 石油化工环境保护, 1995, (2): 8-10.
- 白端超等. 水解-好氧-氯化工艺处理染整废水的探讨. 环境工程, 1992, 12(1): 7-11.
- 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, (3): 16-28.

- 4 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.
- 5 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.
- 6 刘新亭等. 酸化-生物接触氧化法处理生产维生素 C 废水. 上海环境科学, 1990, 9(6): 12- 14.
- 7 郑元景等. 污水厌氧生物处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.

Treatment of Synthetic Rubber Wastewater by Hydrolytic Acidification-Biological Contact Oxidation Process

Chen Xinyu

(Shanghai Architectural Design Institute, Shanghai 200120)

Chen Yisun and Li Changxing

(Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: A study on the treatment of synthetic rubber wastewater by hydrolytic acidification-biological contact oxidation process is presented in this paper. Experiment results show that COD can be reduced from 656 mg/L to 82 mg/L and BOD₅ from 286 mg/L to 28.6 mg/L by the process, with 87.5% and 90% of average removal rate respectively, which can meet the national discharge standards. The biodegradability (BOD₅/COD) of synthetic rubber wastewater can be raised from 0.44 to 0.56 via hydrolytic acidification treatment.

Key words: hydrolytic acidification, biological contact oxidation, synthetic rubber wastewater

会议消息

化肥环保专业委员会在连云港成立

中国化工防治污染技术协会化肥行业环保专业委员会于4月中旬在南京化学工业公司连云港碱厂召开的环保技术交流会上宣布成立, 来自吉林、湖北、山西、山东等化肥企业和科研单位的近40名代表出席了会议。

中国化工防治污染技术协会决定化肥行业环保专业委员会挂靠在南化公司, 并由该公司负责组织开展日常工作。该专业委员会的主要任务是: 研究解决化肥行业环保技术难题, 研讨清洁生产工艺, 组织交流推广国内外环保先进技术; 为化肥行业环保提供服务, 推动生产, 环保协调发展, 促进清洁文明工厂建设等等。

会上, 选举产生了9名化肥行业环保专业委员, 由南化公司副总经理郭定松任主任委员; 讨论了今明两年的工作计划; 由连云港碱厂介绍了创建化工清洁文明工厂方面的经验, 南化氮肥厂介绍了含碳氨水集成分离新技术的应用经验, 浙江巨化集团公司等单位介绍了环保工作经验。

(南京化学工业公司研究院 孙锦宜)