

经验交流

难降解废水的可生化性探讨

李发站¹, 吕锡武¹, 叶友胜², 程远全³

(1. 东南大学环境工程系, 江苏 南京 210096; 2. 巢湖学院化学系, 安徽 巢湖 238000;
3. 南阳市建筑公司, 河南 南阳 473000)

[摘要] 难降解废水一直是水处理领域所关注的热点和难点。通过实际工程中遇到的某化工废水的可生化性研究, 简要介绍和分析了采用超声、臭氧、电解、二氧化氯和生物铁法等方法提高难降解废水可生化性的适用情况和优缺点, 为类似废水的生物法处理提供了借鉴。本工程采用臭氧 + UASB + 接触氧化工艺处理后, 调试及运行表明, 总 BOD₅ 和 COD_{Cr} 的去除率能够达到 98.0% 和 97.0% 以上, 运行稳定, 出水水质达到 GB 8978—1996 的 II 级标准, 运行费用为 3.06 元/m³。

[关键词] 难降解废水; 生物法处理; 超声; 臭氧; 电解; 二氧化氯; 铁屑法

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2005)05-0065-04

Discussion on biodegradability of refractory wastewater

Li Fazhan¹, Lü Xiwu¹, Ye Yousheng², Cheng Yuanquan³

(1. Department of Environmental Engineering Southeast University, Nanjing 210096, China;
2. Department of Chemistry Chaohu College, Chaohu 238000, China;
3. Nanyang Construction Company, Nanyang 473000, China)

Abstract: The refractory wastewater is always the focus in wastewater treatment field. The biodegradability of the wastewater in an actual project has been studied. The methods and processes are introduced and analyzed to enhance the refractory wastewater biodegradability. They are ultrasound, ozone, electrolysis, chlorine dioxide and iron filings. Their applicability and advantages or disadvantages are also briefly analyzed. And further research of biological treatment for similar wastewater are also presented. After treated by ozone - UASB - contact oxidation process, the debugging and running of this project indicates that the removal efficiency of total BOD₅ and total COD_{Cr} are over 98.0% and 97.0% respectively. The system are running steadily. The effluent water quality can meet the second class standard of GB 8978—1996. The running cost is 3.06 yuan/m³.

Key words: refractory wastewater; biological treatment; ultrasound; ozone; electrolysis; chlorine dioxide; iron filings

我国水污染情况严重, 且废水排放量逐年增加。废水中的有机物是造成水污染的最重要的污染物。随着化学工业的迅猛发展, 高浓度难降解废水已经成为一种常见的有机废水, 针对该类废水浓度高且可生化性差的特点, 寻求一种技术可行、经济合理的处理方法具有较强的现实意义。本课题源于某实际化工废水, 针对性强, 采用物化预处理改变废水的可生化性与后续生化法对其进行可行性研究。

1 工程概况

1.1 水质

该化工废水源于淄博某化工厂, 该厂是集研发、

生产、销售、服务于一体的高新技术企业, 主要产品有头孢曲松钠(粗品)、AE 活性脂、氨基膦酸、三嗪环、头孢他啶侧链酸活性脂、N,N'-二环己基碳二亚胺等, 废水中主要含有甲醇、甲苯、二甲苯、硫脲、氯仿、硫氰酸铵、环己胺和二硫化碳等, 上述污染物的存在, 使得废水具有较大的气味和一定的色度, 可生化性极差。

通过近两个月的水质监测和当地环保部门提供的水质监测报告, 综合进水水质和处理后要求达到的出水水质(《污水综合排放标准》GB 8978—1996 II 级标准)见表 1。

表1 废水水质及处理标准

项目	COD _{Cr}	BOD ₅	SS	油类	pH
进水水质	14 000~15 000	检测不到	1 200	50	9~11
出水标准	300	100	150	10	6~9

注:各项目单位除 pH 外均为 mg/L。

1.2 工艺选择

该厂废水目前排放量为 100 m³/d 左右,此前曾建有 4 个 200 m³ 以上的调节池,总水力停留时间达 8 d 以上。确定工艺流程的关键是能否找到有效改变废水的可生化性且经济可行的预处理方法。确定工艺的原则:(1)技术先进、工艺合理、适用性强、投资少、有较好的耐冲击性和可操作性。(2)处理效果稳定、去除率高,处理后的废水可稳定达到国家排放标准。(3)运行、管理、操作方便,设备维护简便易行。(4)运行费用(电费、药剂费)低。初步确定工艺流程如下:原水→调节池→物化预处理→生化处理。

2 物化预处理工艺的选择

常见的改变废水可生化性的物化预处理方法主要有超声、高级氧化技术和一些强还原剂处理,下面分别介绍这些方法的工作原理和适用情况。

2.1 超声

对一些难生化降解的废水,可先经超声处理以提高其生化降解性^[1,2],再用常规生化法处理。既解决了单独使用超声成本高的问题,也解决了生化法难于处理的问题,具有互补性,有良好的工业前景。

据报道^[3],声强只是在很小的范围内才能显著提高生物活性。过低的声强对降解速率无影响,过高的声强会显著降低生物活性,因此在研究生物作用时应优化声强。

2.2 臭氧

臭氧的分子式为 O₃,是氧的一种同素异形体,呈淡蓝色,且具有特殊的“新鲜”气味^[4]。

在本试验过程中将臭氧经微泡扩散装置直接通入废水中,氧化时间分别定为 3 min、5 min 和 8 min。结果为 3 min 时废水颜色没有发生明显的变化;5 min 时废水颜色由黄绿色转变为淡黄色,且废水 pH 值降到 2~3;8 min 时的情况和 5 min 接近,废水颜色转变为淡黄色后基本维持不变。试验过程中还发现废水颜色的转变是瞬时的,且没有特殊气味产生。取臭氧氧化 5 min 后的废水做试验,COD_{Cr} 由原来的 15 000 mg/L 降低到 9 000 mg/L 左右,BOD₅ 由原来的监测不到到现在的 3 000 mg/L 以上。可生化性得到了明显的改善。

2.3 电解

电解是靠电流的传递而使底物发生氧化还原反应从而使底物分解的方法^[5]。本试验在自制电解槽中对原废水进行电解预处理,结果发现:在阴极附近废水由较清澈逐渐发黑,且在水面产生一层厚厚的油状物质,并散发出一股浓烈难闻的气味。电解后的废水经过滤后进行监测,有机物浓度虽降低明显,但所产生的副产物较多,且散发出来的气体造成二次污染。因此,不得不排除采用电解改变该废水可生化性的方法。

2.4 二氧化氯

由于二氧化氯具有强氧化性、不生成致癌的卤代烃、氧化能力持久、发生费用不高等优点,使其已广泛地应用于水处理领域,二氧化氯在废水处理方面应用与研究已有越来越多的报道^[6]。

本试验基于二氧化氯在氧化有机物的过程中增加溶液中的 Cl⁻,而本废水中 Cl⁻ 含量相对比较高,所以认为采用二氧化氯氧化该废水以改变其生化性是不可取的。

2.5 生物铁法

生物铁法^[7~11]的采用有其局限性。靠生物铁法来改变废水的可生化性的废水首先应该具有一定的生化性,即该废水中应该有少量部分微生物可以生存。而本工程所遇到的废水中几乎没有发现能有效降解该废水的微生物,所以生物铁法不适合用来改变该废水的可生化性。

2.6 物化预处理工艺的确定

除了以上列举的 5 种可用于改变难降解废水可生化性的方法之外,还有一些别的方法可以采用,或者几种方法联合采用,在此不一一说明。不管采用何种预处理方法,其出发点都是由废水水质决定的。本工程所遇到的废水,根据试验结果和以上探讨可知:采用臭氧预处理工艺来改变该废水可生化性的方法是切实可行的。臭氧氧化时间为 5 min,COD_{Cr} 去除率达 40% 左右,氧化预处理后的废水 BOD₅/COD_{Cr} ≥ 0.3,可生化性得到明显改善。

3 生化处理及总工艺路线的确定

3.1 生化处理工艺的确定

经臭氧预处理后的废水 COD_{Cr} 仍在 9 000 mg/L 以上,属高浓度有机废水,因此生化处理阶段首先考虑厌氧处理。厌氧处理采用较为成熟的升流式厌氧污泥床反应器(UASB),水力负荷为 0.25 m³/(m³·d)。废水首先经厌氧处理具有以下优点:一是厌氧处理

的酸化水解阶段可以进一步提高废水的可生化性;二是厌氧反应对氮、磷等营养物需求较低。厌氧出水有机物浓度仍然较高,必须再经好氧处理才能达标排放。好氧阶段采用的是具有活性污泥法和生物滤池二者之优点的生物接触氧化法,BOD₅ 容积负荷为 0.33 kg/(m³·d)。生物接触氧化法具有耐冲击负荷和无需污泥回流的优点,对水质、水量变化较大的工业废水具有较强的适用性。

3.2 总工艺路线的确定

本工程的工艺流程如图 1 所示。

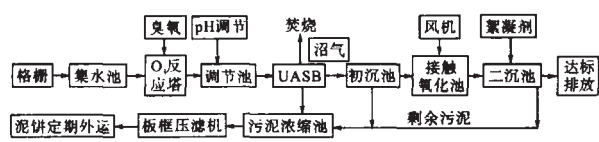


图 1 工艺流程

3.3 各处理构筑物的设计参数

考虑到企业发展的需要,本工程流量按 200 m³/d 设计。各处理构筑物的容积负荷和水力停留时间见表 2。

4 调试结果及投资运行成本

4.1 调试及验收结果

本工程项目于 2003 年 8 月开工,至 12 月完成土建及设备安装工程。2004 年 2 月至 5 月进行了 3 个多月的工程调试,并于日前接受了环保部门的验收,调试结果见表 3。

4.2 投资及运行成本分析

为考虑企业长远发展,工程最后按日处理能力 300 m³ 设计。工程投资中土建费 32 万元,设备及设计、设备安装、调试费 118 万元,合计 150 万元。

运行成本(不含折旧)费用如下:人工费 60 元/d;电费 639 元/d;药剂费 120 元/d;维修费 100 元/d。

表 2 各处理构筑物的设计参数

构筑物名称	尺寸/m	有效容积/ m ³	停留时间/ h	BOD ₅ 容积负荷/ (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	备注
集水池	14×7×6	400	48		原有利用
臭氧反应塔		1.4	0.17		钢制结构,成套设备
调节池	14×7×6	400	48		原有利用
UASB池	D9.5×6.0	400	48	1.15	钢混结构,地上式
初沉池		24	2.8		钢混结构,半地上式
接触氧化池	10×12×5	460	55	0.33	钢混结构,半地上式
二沉池		34	4.0		钢混结构,半地上式
污泥浓缩池	2×6×4	42	5		钢混结构,地下式

表 3 主要处理设施处理效果

处理阶段	构筑物名称	项目	pH	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)
物化预处理	臭氧氧化	进水	9~11	14 000~15 000		1 200
		出水	2~3	8 737~9 118	3 126	712
		去除率/%		37.6~39.2		40.6
生化处理	调节池	进水	2~3			
		出水	7			
		去除率/%				
	UASB+初沉池	进水	7	8 737~9 218	3 126	712
		出水	7	2 560~2 742	823	324
		去除率/%		70.2~70.7	73.7	54.5
	接触氧化+二沉池	进水	7	2 560~2 742	823	324
		出水	7	232~281	65	128
		去除率/%		89.8~90.9	92.1	60.5

直接运行成本(以废水计):3.06 元/t

[参考文献]

- [1]郭照冰. 超声与其他技术联合在废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2003, 23(7):8-12
- [2]白晓慧. 超声波技术与污水污泥及难降解废水处理[J]. 工业水处理, 2000, 20(12):8-14
- [3]Schlafer O, Onyeché T, Bormann H, *et al.* Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation[J]. Ultrasonics, 2002, 40:25-29
- [4]雷乐成,汪大翠. 水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2001. 3-16
- [5]张乐华,朱又春,李勇. 电解法在废水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2002, (5):253-255
- [6]贺启环,方华,张勇. 二氧化氯催化氧化处理难降解废水技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(9):63-65

- [7]周红艺,汪大翠,黄新文. 废铁屑处理难生物降解染料废水[J]. 环境污染与防治, 2002, (4):219-221
- [8]卓世孔. 抗生素化学制药高浓度有机废水处理小试研究[J]. 广州环境科学, 2003, 18(3):4-6
- [9]程鸣,何文英,彭光明,等. 农药草甘膦生产废水处理的研究[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(1):30-32
- [10]易辰俞,戴友芝,贺嵩郁. 农药中间体甲基氯化物废水的处理新工艺[J]. 水处理技术, 2003, 29(5):286-288
- [11]徐续,操家顺,常飞. 铁炭微电解-Fenton 试剂氧化-二级 A/O 工艺处理化工废水工程实例[J]. 给水排水, 2004, 30(5):44-47

[作者简介] 李发站(1973—), 东南大学环境工程在读博士研究生, 研究方向为水处理技术与水污染控制, 电话:025-83792614. E-mail:lifazhan2000@sina.com。

[收稿日期] 2004-09-08

(上接第 58 页)

生产新型燃气, 该套炉燃气设备已在国内逐渐推广应用。秸秆干馏制备活性炭是吉林省农村工业项目, 是以农村可再生能源开发利用为基础, 充分利用吉林省秸秆资源优势, 以提高农业经济效益为目的, 以企业管理模式投入运作。在具体实施中, 把秸秆加工成型, 生产阶段设在乡镇、村屯, 利用农村的秸秆及劳动力资源完成初加工, 能够节省场地, 使得农民直接受益, 在取得经济效益的同时获得显著的社会效益。由于秸秆资源丰富, 项目规模大, 预计年处理秸秆万吨以上, 其中作为副产品的秸秆炭黑的产率为 30%左右, 若弃之于周边环境中, 势必会给生态环境带来污染, 我们利用炭黑残渣作原料进行活化改性, 制备活性秸秆炭素用于印染废水处理。活化后得到的活性秸秆炭素处理印染废水时, 其用量为 80 g/L。由于秸秆原料价格非常低廉, 所以处理后剩余的物

质不必回收, 可以直接采用空场晒干、焚烧的方法进行处理, 最终的产物变为二氧化碳和水, 有效地防止了二次污染。

[参考文献]

- [1]马青山,等. 絮凝化学和絮凝剂[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1988. 76-103
- [2]张乃东,郑成. Fenton 法在水处理中的发展趋势[J]. 化工进展, 2001, (12):1-3
- [3]Michaels G B, *et al.* Sorption and toxicity of azo and thienylmethane dyes[J]. Environ. Toxicol. Chem., 1984, (4):45-50
- [4]王革华. 实现秸秆资源化利用的主要途径[J]. 上海环境科学, 2002, 21(11):651-655
- [5]唐受印,等. 废水处理工程[M]. 北京:化学工业出版社, 1994. 125-137
- [作者简介] 芦春梅(1975—), 1998 年毕业于长春科技大学, 现为吉林大学化学系在读硕士研究生。电话:0431-5193635。
- [收稿日期] 2004-10-23

常州市长源化工有限公司

高效消泡 长效抑泡 水处理专用有机硅消泡剂

本公司以“质量更好, 企业才能更强”的经营理念, 向客户提供质优价廉的高品质产品。

常州市长源化工有限公司成立十余年来专业研制消泡剂系列产品及其他纺织助剂, 并已通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。由于消泡剂有较强的针对性和专用性, 近年来根据化学水处理的需求, 研制成功了特别适合污水处理、化学清洗及循环水处理等水性系统使用的有机硅高效消泡剂。快速消泡, 持久抑泡, 使用效果安全, 可替代进口同类消泡剂, 而价格仅为进口消泡剂的三分之一。希望与水处理药剂生产厂家配套合作, 互惠互利。

联系人: 周志平 13906121667
Http://www.cyhg.czqq.com

电话: 0519-5711235
E-mail: cyhg@czqq.com

传真: 0519-5712858 邮编: 213127
厂址: 常州市魏村欧洲工业园区(东部)