

水解酸化—好氧工艺处理混合化工废水

Mixed Chemical Industrial Wastewater Treatment with
Flocculation Settlement-Anaerobic-aerobic-physical-chemical Process

蓝梅 周琪 宋乐平 张蓓 (同济大学,上海 200092)

Lan Mei Zhou Qi Song Leping Zhang Bei (Tongji University, Shanghai 200092)

摘要 对某化工开发区混合化工废水进行预处理,物化出水采用厌氧水解—好氧活性污泥法进一步处理。研究了水力停留时间、有机负荷、容积负荷对处理效率的影响。结果表明:当上流式厌氧滤池进水 COD 浓度为 700~900 mg/L,经水解酸化—好氧处理后出水 COD 去除率达 60% 以上,色度、SS、BOD₅ 去除率分别为 85% 以上,50%~60%,95% 左右。经混凝沉淀、Fenton 试剂进一步处理,COD、色度可下降为 124 mg/L、4 倍。

关键词 混合化工废水 混凝沉淀 厌氧水解 好氧活性污泥法 Fenton 试剂

Abstract The pretreatment of mixed chemical industrial wastewater was introduced. By means of hydrolytic acidification-aerobic system to treat the effluent of flocculation settlement, the hydraulic retention time (HRT) and organic loads effects were performed. A dynamic model of organic biodegradation in the aerobic system was proposed. The result showed after bio-chemical treatment, the removal of COD, BOD₅ and SS could reach 60%, 95% and 50%~60% separately. After advanced physical-chemical treatment, the COD and color of final effluent could reach 124mg/L and drop 4 times respectively.

Keywords Mixed chemical industrial wastewater Flocculation settlement Anaerobic-aerobic system Fenton agent

1 前言

水解酸化即把厌氧反应控制在酸化阶段,将某些大分子难降解有机物转化为较易降解的小分子有机物,改善废水的可生化性,为后续处理创造有利的条件。水解酸化可在常温下运行,适应性强,耐 COD 负荷变化,pH 适应广、启动快、运行稳定。水解酸化—好氧工艺用于混合工业废水只要控制适当的运行条件可以取得比较理想的处理效果^[1,2,3]。

2 试验

2.1 废水来源及特点

江苏某市化工开发区,目前已建成投产企业 30 余家,其中污染较严重的有近 10 家,废水主要是有机化工、染料、医药中间体及其它精细化工产品生产过程中排放的工业废水,主要含有挥发酚类、苯类、硝基苯类、蒽醌类及其相应的衍生物,成分复杂、色度大、含有高浓度有毒、难降解有机物且有机物多为芳香族化合物,对生化反应有抑制或毒害作用,处理难度很大。水质分析见表 1。

2.2 试验工艺流程(见图 1)

污水加 FeSO₄ 和石灰混凝沉淀后进行生化处理。厌氧工艺采用上流式厌氧滤池,滤池尺寸为 100 mm×1000 mm,有效容积 5 L,有机玻璃制,内

挂半软性笼型纤维填料,填料材料为聚乙烯高醛化度优质维纶丝,滤池上部出水自流入曝气池,曝气池长 430 mm,宽 180 mm,高 280 mm,有效容积 15 L。

表 1 原水水质 (mg/L)

项 目	变化范围
COD	1 000~2 000
BOD ₅	300~500
SS	200~500
色度(倍)	12 000~14 000
pH	3~9
NH ₃ -N	20~50
总磷	<5

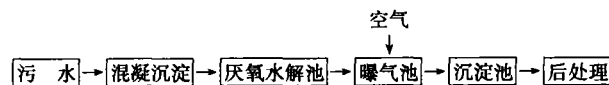


图 1 工艺流程

2.3 试验条件

温度:6~18℃;曝气池 DO:4~5 mg/L;气水比:20~30:1;上流式厌氧生物滤池:填料的堆积体积 5 L;填料的比表面积 2472 m²/m³,填料的总表面积为 12.36 m²。

3 结果与讨论

3.1 物化预处理试验

该污水 pH 变化范围较大,污水中溶解性 COD 占 COD 总量的 60%~80%,其部分色度和 COD 是由于水中存在一定比例的悬浮物质和胶体物质,对于这种疏水物质混凝沉淀较有效。考虑到该污水水质特征接近于染料废水,而对于染料废水一般都选用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 、 CaO 等作混凝剂,虽然铝盐在去除效果方面优于铁盐,但采用硫酸亚铁加石灰混

凝沉淀作为生化预处理工艺较为经济。混凝沉淀效果的好坏取决于 pH 值和投药量,最佳投药量试验步骤:各取原水 1000 ml 置于 6 个烧杯内,分别加入一定量的 FeSO_4 ,快速搅拌 1 min,中速搅拌 3 min,慢速搅拌 10 min,之后加入石灰水 200 ml 调节 pH 至 6.5 左右,再慢搅 10 min,静置 2 h 后用针筒抽取上清液,测定各项指标。

表 2 FeSO_4 投药量试验*

FeSO ₄ 用量 (mg/L)	石灰水 用量 (ml)	出水				COD 去除率 (%)	色度去除率 (%)	SS 去除率 (%)
		COD (mg/L)	色度 (倍)	pH	SS (mg/L)			
50	200	960	3 200	6.5	619	13.2	50	2.4
100	200	881	1 600	6.5	130	20.3	87.5	79.5
150	200	837	1 600	6.5	108	24.3	87.5	83.0
200	200	788	1 600	6.5	135	28.7	87.5	78.7
250	200	802	1 600	6.5	164	27.5	87.5	74.1
300	200	815	1 600	6.5	52	26.3	87.5	91.8

* 水样 COD:1 106 mg/L;pH:5.5;色度 12 800 倍;SS:634 mg/L;t:20℃

由表 2 可知,随着混凝剂投量的增加,COD 去除率有一个先上升后下降的过程。这是由于胶体颗粒带有一定电荷,它们之间的电斥力是胶体稳定的主要因素,胶体表面的 ζ 电位决定了胶体颗粒之间斥力的大小和影响范围,投加混凝剂后 ζ 电位下降,从而使分散的颗粒相互集结,从水中分离出来,但混凝剂投量过多,水中原来带负电荷的胶体将有可能变成带正电荷的胶体,从而使胶体“再稳”。所以由试验可知 FeSO_4 的最佳投药量为 200 mg/L,此时 COD 和色度的去除率达最大值,分别为 28.7% 和 87.5%,但考虑经济因素投药量取 150 mg/L。

3.2 生化反应器的启动挂膜及驯化

3.2.1 上流式厌氧生物滤池(AF)

AF 的接种污泥取自某市污水厂的曝气池回流污泥,接种污泥浓度约为 10 g/L,接种量 2 L,滤灰/滤渣=0.686。同时加入填料,进水采用淘米水、预处理出水、自来水配制,开始三者比例为 1:1:8,并保证配水 $\text{BOD}_5:\text{N}:\text{P}=100:5:1$ 以满足微生物的生长,使反应器尽快启动。COD 控制在 650 mg/L 左右,预处理出水所占比例不断增加。每种比例稳定 2~3 d。直至生化进水全部为预处理出水,因物化出水 P 含量明显不足,需补充 KH_2PO_4 以保证 C、N、P 的比例。驯化期间每 24 h 换一次水,运行一周后就可看到一些稀薄的生物膜,颜色呈灰黑色,镜检可见小的菌胶团,大约一个月左右污泥呈黑色,结构密实,COD 去除率达 20% 左右,挂膜成功。

3.2.2 曝气池的启动

曝气池的接种污泥取自某污水处理厂曝气池的回流污泥,接种污泥 SS:3.055 g/L,VSS:2.096 g/L,VSS/SS=0.686,接种量为 7.5 L,进水同 AF 配水,曝气池运行一周后即见咖啡色污泥,污泥滑腻,感官良好,镜检可见大量原生动物和藻类,如漫游虫、草履虫、变形虫、盖纤虫、等枝虫,钟虫及其它一些纤毛类、鞭毛类原生动物,两周后可见少量线虫,未见轮虫,COD 去除率达 60%,污泥已培养成熟。

3.3 生化系统稳定运行

3.3.1 A-O 系统处理结果

微生物对有机物的降解取决于微生物与有机物的接触时间。为获得最佳运行条件下的水力停留时间,1998 年 12 月至次年 4 月进行了停留时间试验。整个系统停留时间分别在 24、30、36、48、60 h 情况下运行,试验数据见表 3,曝气池中 MLSS 维持在 3 000~3 500 mg/L,污泥龄约为 40~60 d。由表 2 可见,总停留时间为 48 h 时,COD、 BOD_5 、色度、SS 的去除率分别为 60.1%、92.7%、93.8%、57.6%。

3.3.2 厌氧水解处理效果

由于本试验废水含有大量的有毒难降解有机物,故将水解酸化过程的 HRT 控制在 6~15 h 进行,结果见表 4。由表 4 可见,在水解反应池 HRT 对水解反应的影响较小,当 HRT 在 9 h 以上时,随 HRT 的增加 COD 去除率提高不大。当 HRT=9 h

表 3 生化系统处理结果 (mg/L)

HRT (h)	COD			BOD ₅			色度(倍)			SS			水温 (℃)
	进水	O 出	去除率 (%)	进水	O 出	去除率 (%)	进水	O 出	去除率 (%)	进水	O 出	去除率 (%)	
24	830.1	441.4	46.8	318.2	150	52.9	6 400	800	87.5	267	126	52.8	14~16
30	808.1	382.2	52.7	246.3	71.3	71.1	6 400	800	87.5	163	62	61.9	8~12
36	805.1	347.8	56.8	193.1	24	87.6	6 400	400	93.8	188	83	55.9	6~10
48	815.5	325.4	60.1	218.2	16	92.7	6 400	400	93.8	184	78	57.6	6~10
60	795.8	304.0	61.8	229.5	9.5	95.9	6 400	200	96.9	135	41	69.6	8~12

表 4 厌氧水解处理效果

HRT (h)	有机负荷 (kgCOD/kgSS·d)	容积负荷 (kgCOD/m ³ ·d)	进水 COD (mg/L)	出水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)
6.0	0.378	3.32	830.1	720.5	13.2
7.5	0.294	2.59	808.2	691.7	14.4
9.0	0.244	2.15	805.1	670.4	16.7
12.0	0.185	1.63	815.5	676.9	17.0
15.0	0.145	1.28	795.8	658.1	17.3

时,COD 可去除 16.7%,但 BOD₅ 有所上升,这显然与传统活性污泥法及厌氧发酵过程中 BOD₅ 去除率要高于 COD 去除率的规律相反。可见水解酸化对废水中有机物的降解作用在一定程度上是一种预处理工艺,对易降解有机物发生截留、降解的同时,对难降解或大分子有机物只是将其化学结构加以改变,使之成为易降解或小分子物质。随污泥负荷、容积负荷的下降,出水 COD 下降,COD 去除率升高。

3.3.3 好氧处理试验结果

由图 2、图 3 可见,HRT 增加,有机物的去除率增大,出水 COD 值下降,当 HRT<22.5 h,COD 去除率较低,HRT 为 36 h,COD 去除率为 51.9%。

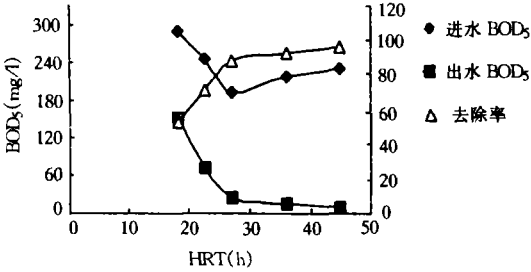


图 2 HRT 与好氧反应器 BOD₅ 去除效果的关系

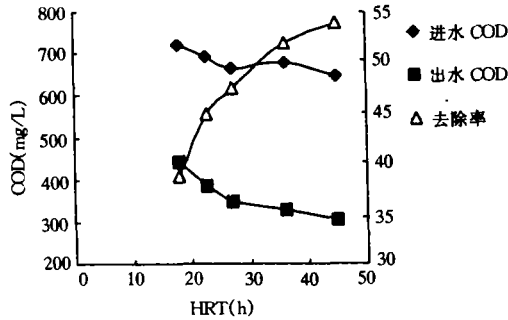


图 3 HRT 与好氧反应器 COD 去除效果的关系

由图 4~图 7 可知随有机负荷、容积负荷的下降,出水 COD、BOD₅ 下降,COD、BOD₅ 去除率升高。若 BOD₅ 去除率达 80% 以上,则有机负荷应为 0.0119 kgCOD/kgSS·d,容积负荷应为 0.197 kg-COD/m³·d。从出水看,BOD₅ 已达到相当低的水平,COD 仍很难达排放标准,有待进一步后处理。

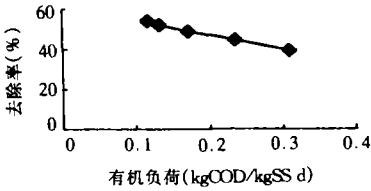


图 4 好氧反应器有机负荷与 COD 去除率的关系

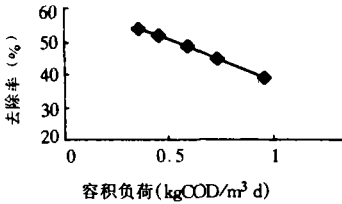


图 5 好氧反应器容积负荷与 COD 去除率的关系

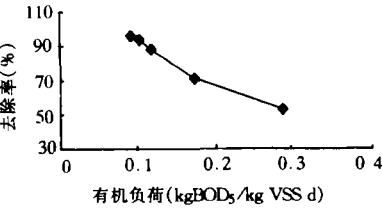


图 6 好氧反应器有机负荷与 BOD₅ 去除率的关系

4 生化出水后处理的试验研究

为进一步降低 COD,须对两段生化处理出水进

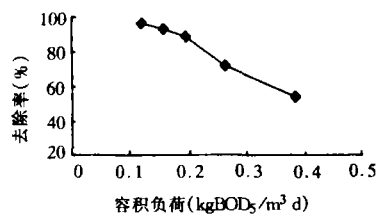


图 7 好氧反应器容积负荷与 BOD₅ 去除率的关系

行后处理,目前常用的后处理方法主要有混凝沉淀、

吸附以及氧化法。

4.1 混凝沉淀的试验研究

通过对众多铁盐、铝盐、聚铁盐、聚铝盐、镁盐等混凝剂的筛选试验,最后确定处理后出水采用 Mg-SO₄—石灰法。取生化出水 2.4 L,分别加入 6 个烧杯,再各加 Ca(OH)₂ 水,调 pH 至 11.0,试验结果见表 5。

表 5 混凝沉淀试验结果

序号	生化出水			MgSO ₄ 投加量 (mg/L)	处理后出水			COD 去除率 (%)
	COD	色度	pH		COD	色度	pH	
1	323	400	5.8	500	279	160	8.5	13.6
2	323	400	5.8	1 000	291	160	8.0	9.9
3	323	400	5.8	2 000	311	160	7.5	3.7
4	323	400	5.8	3 000	275	160	8.0	14.9
5	323	400	5.8	4 000	186	160	8.0	42.4
6	323	400	5.8	5 000	244	160	8.0	24.5

试验表明当 MgSO₄ 投量为 4 000 mg/L 时,出水 COD 可达 186 mg/L,COD 去除率达 42.4%。

4.2 Fenton 试剂试验

Fenton 试剂氧化法是利用羟基自由基·OH 的强氧化性,它能有效地氧化各种有毒和难降解的有

机化合物,其氧化能力仅次于氟。Fenton 试剂首先破坏染料的发色基团,然后产生二聚合作用,再依靠絮凝作用将反应的产物从水中去除,从而降低水中的 COD。

表 6 Fenton 试剂试验结果

序号	生化出水			H ₂ O ₂ 投加量 (mg/L)	Fe ²⁺ 投加量 (ml/L)	处理后出水			COD 去除率 (%)	色度去除率 (%)
	COD	色度	pH			COD	色度	pH		
1	371	600	6.0	500	2	250	200	3.2	32.6	66.7
2	371	600	6.0	1 000	4	250	160	3.0	32.6	73.3
3	371	600	6.0	1 500	6	233	200	3.0	37.2	66.7
4	371	600	6.0	2 000	8	191	240	3.0	48.5	60.0
5	371	600	6.0	2 500	10	234	320	2.8	36.9	46.7
6	371	600	6.0	3 000	12	194	400	2.8	47.7	33.3

注:H₂O₂ 溶液浓度为 30%, [Fe²⁺]/[H₂O₂]=1/8(质量比)

抽取 4[#] 上清液,加入一定量石灰水,将 pH 调到 6.0,搅拌 10 min,可见大量矾花,静置 2 h,取上清液,测得 COD=124 mg/L,色度 4 倍。

5 结 论

- (1) 经 FeSO₄ 加石灰混凝沉淀预处理,FeSO₄ 投加量为 200 mg/L 时,COD 去除率为 28.7%,色度去除率为 87.5%,考虑到经济因素,试验中混凝剂投加量采用 150 mg/L。
- (2) 采用水解酸化—好氧工艺处理混合工业废水取得了一定的成效,当进水 COD 在 800 mg/L 左右,BOD₅ 在 200 mg/L 左右,HRT=36 h 时,COD 去除率达 56.8%,BOD₅ 去除率达 87.6%。
- (3) 生化出水经物化后处理 COD 可降到 150

mg/L 以下,色度降至 50 倍以下。

6 参考文献

- 1 郑元景、沈永明、沈光范. 污水厌氧生物处理. 中国建筑工业出版社,1987
- 2 宁天禄、姚重阳. 应用水解—好氧生物法处理中药厂废水. 工业水处理,1998-11,18(6):35~39
- 3 陈新宇. 水解(酸化)—好氧工艺处理难降解丁苯橡胶的研究. 同济大学. 93 级硕士论文
- 4 顾厚生. 废水生物处理数学模式. 清华大学出版社,1993

蓝 梅 讲师,硕士研究生。已发表论文 2 篇。
(收稿日期 1999-12-22)