

X950.3  
混合化工废水集中预处理提高可生化性的研究Improving Biodegradability of Mixed Chemical Wastewater  
by Concentrated Pretreatment

宋乐平 顾国维 (污染控制与资源化国家重点实验室, 同济大学环境工程学院, 上海 200092)

**摘要** 采用铁还原—中和絮凝沉淀作为某经济开发区混合化工废水的集中预处理工艺, 该混合废水具有酸度大、色度深、有机有毒物质难降解含量高等特点。试验结果表明, 经过该工艺预处理后, 混合废水的可生化性明显提高, 同时, 色度去除率可达90%以上, COD可去除50%左右, 是上述混合化工废水的经济、有效的预处理技术。

**关键词:** 混合化工废水 集中预处理 可生化性

**Abstract** Ferric reduced-neutralized sedimentation was used as the pre-treatment technology for treating mixed chemical wastewater with high acidity, deep color, toxic and biorefractory in an economic development zone. The test results showed that through pretreatment, the biodegradability of wastewater was improved distinctly, at the same time, color and COD were removed 90% and 50% respectively. It is an economical and effective pre-treatment technology for this kind of mixed chemical wastewater.

**Key words:** Mixed chemical wastewater Concentrated pretreatment Biodegradability

## 1 前言

江苏省某经济开发区位于长江之滨, 主要以化学工业为主, 目前已建厂20余家, 化工企业占70%以上, 其中水污染较为严重的有近10家, 主要是染料、医药、农药中间体及其他精细化工产品生产过程中排放出的工业废水。现每天共排出混合化工废水总量在1000t左右, 随着开发区的发展, 将会有更多的企业进入该开发区, 预计日排混合化工废水总量可达10000t左右。该混合废水水质复杂, 具有酸度大、色度深、有机有毒物质含量高、水质水量变化大、可生化性极差等特点, 属典型的有机有毒有害难降解的工业废水。目前, 只是简单集中中和处理后即排入长江, 造成较大的环境污染, 影响当地和下游水体的水质。

该开发区厂群集中, 均为中小型企业, 适合采用目前所提倡的工业废水集中处理的方法, 使之具有投资省、占地面积少、运行费用低和便于管理等诸多优点<sup>[1]</sup>, 但由于废水来源不同、水质差异较大, 同时含有量多、种类复杂的有毒有害物质, 常规的物化处理和生化处理一般处理效果都较差, 难以达到处理要求。所以研究和开发有效、经济的预处理技术是该混合化工废水集中处理成败的关键。

## 2 废水水质及试验方法

## 2.1 废水水质

该开发区内各种工业废水在各厂蓄水池停留较长时间后, 经管道输送至污水处理总厂, 形成混合废水, 主要含有活性染料、硝基苯类、苯酚类、苯甲酸类、联苯胺类及其相关衍生物等有机污染物和硫酸、盐酸和盐类等无机污染物, 混合废水SS含量小于150mg/L, pH值在1~2之间, COD含量约为1500~5000mg/L, 色度约为2000倍左右(稀释倍数法), BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>在0.05~0.1之间。

## 2.2 试验方法

试验选用铁刨花作为铁还原的基本材料, 主要是因为铁刨花是机械厂的下脚料, 来源广、价格便宜。如用铁屑或铸铁粉作为还原剂, 在工程上不便于实施, 运行过程中易造成堵塞, 反应过程中也会出现短流现象。试验所用铁刨花取自同济大学机械厂, 去除大块异物后直接投入反应器中。

反应器用φ100mm×400mm的有机玻璃柱制成, 装入400g铁刨花(堆积体积约为1L), 反应器底部装有曝气头, 曝气采用微型曝气器, 气量约为5~10L/min,

第一作者宋乐平, 男, 1965年3月生, 现为同济大学环境工程学院博士研究生, 讲师。

取原水1.5L一次投入反应器中,曝气处理一定时间后取出废水测定其水质。

中和絮凝沉淀试验是将还原出水投入烧杯中,在磁力搅拌器上加入一定量的石灰,搅拌5min,沉淀0.5~1h,取出上清液测定其水质。

水质测试分析方法:

pH: pHS-3精密数显酸度计;

COD: 重铬酸钾快速测定法;

BOD<sub>5</sub>: 标准稀释倍数法;

色度: 稀释倍数法结合UV-2201紫外可见分光光度计比色法(稀释倍数法误差较大,对于特定废水采用比色法以提高数据的可比性);

GC/MS: 5917A质量检测器—5809—11气相色谱仪。

### 3 试验结果及讨论

本试验中采用两种运行工况来考察铁还原—中和

工艺对混合废水的处理效果:铁曝气还原;加碳粒铁曝气还原。每天间歇运行1~2次,每次处理水量1.5L左右,分别考察该工艺对废水的COD、可生化性、有机污染物、色度和pH值的影响,并对试验结果和一些试验现象进行初步的理论分析和探讨。

#### 3.1 对混合废水COD的影响

在试验中,铁还原—中和工艺对混合废水的COD的影响出现两种情况:当铁还原反应柱刚装配好一段时间(稳定前)的试验结果表明,铁还原对该混合废水的COD没有去除效果,有时还略有上升;但当反应柱运行较长时间(稳定后),铁曝气还原一段时间后COD有较大幅度的下降,此时取出部分铁刨花水洗过滤后,滤液经显微镜镜检发现有大量的微生物存在。加碳粒铁还原柱稳定前会有吸附因素影响,所以我们取未加碳粒的铁还原柱进行稳定前后两者的曝气时间对COD去除率的影响对比试验,其结果见表1。

从表1中可见,经过铁曝气还原反应5h, COD可

表1 铁曝气还原对COD的去除效果

曝气时间/h	0	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
稳定前COD <sub>Cr</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	3 200		3 280		3 350	
稳定前COD <sub>Cr</sub> 去除率/%			-2.5		-10.9	
稳定后COD <sub>Cr</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	3 500	3 330	2 920	2 475	1 830	1 540
稳定后COD <sub>Cr</sub> 去除率/%		4.9	16.6	29.3	47.7	56.0

去除50%左右,可较大程度地降低后续生化处理的负荷。实际运行时其环境条件应与稳定后类同。

#### 3.2 混合废水的可生化性的变化情况

污水的可生化性通常用BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>的比值来表示,由于含有毒物质废水的BOD<sub>5</sub>测定误差较大,通过多次分别测定原水、铁曝气还原5h后出水的COD<sub>Cr</sub>和BOD<sub>5</sub>,取其平均值来消除误差,其结果见表2。

表2 混合废水处理前后可生化性的变化(mg/L)

	原水	铁曝气还原		加碳粒铁还原
		稳定前	稳定后	
COD <sub>Cr</sub>	3 240	3 350	2 580	1 950
BOD <sub>5</sub>	205	1 240	778	663
BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub>	0.06	0.37	0.30	0.34

结果表明,经过铁还原—中和工艺处理后,混合废水由不可生物降解转变为可生物降解,较大程度地改善了水质。

#### 3.3 废水中有机物的种类及组分的变化情况

为了更进一步了解铁还原—中和对混合废水中有机物的影响,待系统稳定后,分别取样对原水和加碳粒铁还原5h中和后出水进行色谱—质谱(GC/MS)分析。分析步骤:水样经三氯甲烷萃取,再经K/D浓缩

器浓缩后,进行GC/MS分析,分析数据采用HP定量软件自动积分检索处理。图1和图2分别是混合废水原水和加碳粒铁还原中和出水的总离子色谱图,所有有机物的总离子色谱中的峰面积总和称为可(GC/MS)分析有机物总量,混合废水处理前后可分析有机物总量(总峰面积)及种类(总峰数)的变化。

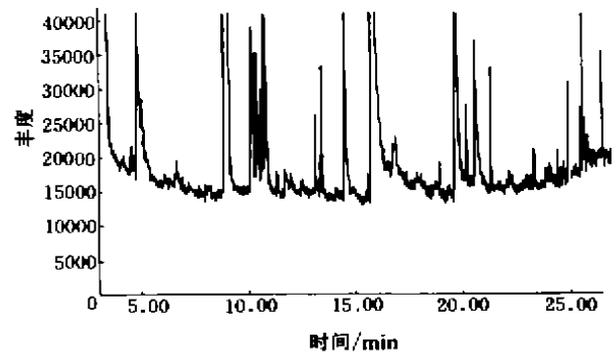


图1 混合废水原水总离子色谱图

由GC/MS测试结果可以看出,混合废水经铁还原—中和工艺处理后,可分析有机物总量降低80%以上,可分析有机物种类减少40%左右,主要有机的

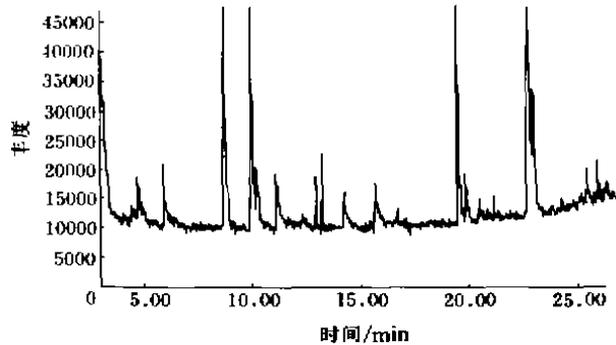


图2 加碳粒铁还原中和出水总离子色谱图

测试情况为,硝基类化合物(如氯化硝基苯、硝基苯酚等)含量迅速减少,而胺基类化合物的含量基本保持不变。

表3 GC/MS可分析有机物含量的变化

水样	总峰面积	总峰面积当量	总峰数	总峰数当量
原水	123092886	1.000	36	1.00
处理出水	20739056	0.168	22	0.61

### 3.4 对色度的处理效果

两种运行工况稳定后对混合废水的色度的去除效果见表4。

表4 铁还原—中和对色度的处理效果

曝气时间 /min	铁曝气还原		加碳粒铁还原	
	色度/度	去除率/%	色度/度	去除率/%
0	12 000		16 000	
5	9 600	20.0	6 500	59.4
10	8 300	30.8	4 600	71.3
30	5 500	54.2	2 300	85.6
60	3 300	72.5	1 400	91.5
120	2 000	83.3	900	94.4

从表中可见,无论采取哪种运行工况,该工艺对色度均有较好的处理效果,经2h的电化学反应,色度的去除率均在80%以上。从投加碳粒(由于运行时间很长,已消除了碳粒的吸附作用)的测试结果来看,投加碳粒可大幅度地提高该工艺的处理效果,除明显提高脱色效果外,还对降低COD、提高混合废水的可生化性有利,此外,在运行过程中与未加碳粒的反应器相比较,泡沫产生的量要少得多。

### 3.5 反应过程中pH值的变化

混合废水在还原过程中的pH值的变化情况见表5,从表中可见,刚开始,pH上升较快,在30min内即达到接近平衡值,整个试验过程中,还原后污水的pH值均未超过5.5,最长曝气8h,pH仍在此范围内。主要

是因为酸度大时,电化学反应速度快,随着酸度的降低反应速度下降,当pH值达到一定值后反应接近平衡状态。

表5 混合废水还原时pH的变化情况

曝气时间/min	0	5	10	30	60	120
铁曝气还原	1.40	2.20	3.40	3.90	4.20	4.80
加碳粒铁还原	1.40	3.90	4.60	4.90	5.00	5.20

表6是混合废水和经铁还原后达到不同pH值的污水,将每升废水中和至pH=6.5~7.5时所需的石灰投加量。其结果表明,经过铁还原后,中和混合废水所需的石灰投加量只需原来石灰投加量的1/3~1/2。

表6 中和石灰投加量的试验结果

原水pH值	1.4	2.2	3.0	4.2	4.8	5.2
石灰投加量/g·L <sup>-1</sup>	2.8	2.5	2.0	1.5	1.2	1.0
中和后pH值	7.20	6.50	6.40	6.70	7.10	6.80

### 3.6 处理机理的探讨

铁刨花的组成除纯铁外,还含有碳素等杂质,在酸性充氧的电解质中,可形成无数个微小的原电池,铁作为阳极,碳为阴极,发生下列电极反应:



在试验过程中,为了更进一步促进腐蚀原电池反应和提高处理效果,在其中一个反应器中投加碳粒(试验是投加粒状活性炭,工程上只需投加粒状焦炭即可)进行对比试验,碳粒作为阴极不消耗,一次性投加后无需再加,而铁刨花作为阳极逐渐溶解至水中而有所消耗,通过定期补加铁刨花来保证电化学反应的正常进行。

从试验现象和结果来分析,铁还原—中和工艺对该种混合废水的COD的去除机理与处理类似的染料或印染废水有所不同。据有关资料报道<sup>[2,3]</sup>,铁还原处理染料或印染废水均对COD有一定的去除能力(去除率为20%~25%),这主要由于电化学反应在溶液中形成电场效应,破坏溶液中的分散的胶体杂质的稳态体系,胶体粒子向相反电荷的电极移动,沉积或吸附在电极上,从而去除污水中的悬浮态和胶体态的污染物<sup>[2]</sup>。而我们要处理的这种混合废水由于在各厂停留时间较长,悬浮态和胶体态的有机污染物含量低,所以当铁还原反应柱刚装配好后,并没有去除COD的效果,相反COD还有所升高,这是由于电化学反应使某些高分子和环状有机物断链所致。当系统运行一段时间后,曝气一定时间对COD有较好的去除效果,这时发现有较多的微生物生长(尽管pH值低对大多数微生物生长不利,但如霉菌等微生物还是能够生长的,具

体微生物的种类尚待进一步研究),此时系统已成为铁还原物化处理和铁刨花作为载体的接触氧化生化处理的复合反应器。从试验结果可知,对于该种混合废水有机物的去除主要是由于微生物作用的结果。尽管铁刨花用量大,但,定期补加新的铁刨花,所以可确保电化学反应顺利进行。投加碳粒后,除铁刨花内部发生微电池反应外,铁刨花与碳粒之间也发生电化学反应,部分微生物(特别是细菌表面带正电的微生物)更易吸附在碳粒表面使反应条件得到进一步改善。

从试验和GC/MS的分析结果可知,铁还原对提高该混合废水的可生化性和去除废水色度起关键作用,由于电极反应产生的新生态的 $Fe^{2+}$ 具有较强的还原能力,使某些有机物还原成还原态,如使某些有机物的发色基团硝基- $NO_2$ 、亚硝基- $NO$ 还原成胺基- $NH_2$ ,而使废水的颜色变浅或消失,胺基类有机物的可生化性也明显高于硝基类有机物,新生态 $Fe^{2+}$ 也可使某些不饱和发色的基团如羰基 $>C=O$ 、偶氮基 $-N=N-$ 的双键打开使发色基团破坏而去除色度,使部分难降解环状和长链有机物分解成易生物降解的小分子有机物而提高可生化性;同时电极反应所产生的新生原子态的H也能与水中某些有机物发生氧化还原反应,改变其化学结构达到脱色和改善污水的可生化性的目的。此外, $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 是良好的絮凝剂,特别是新生的 $Fe^{2+}$ 具有更高的吸附-絮凝活性,加助凝剂石灰水调节水的pH后,铁离子变成氢氧化物的絮状沉淀,吸附污水中的悬浮或胶体态的微小颗粒及有机高分子,可进一步地降低水的色度,同时去除部分有机污染物使污水得到净化。

在试验过程中发现,刚中和沉淀好的上清液的色度最浅,放置一段时间后,色度略有升高,其主要原因可能是一方面部分还原生成的无色或浅色的胺基类有机物未得到及时的生化处理,其发色母体未去除,又

被重新氧化成显色的硝基类有机物,另一方面新生成的色度较浅的 $Fe^{2+}$ 被空气氧化成色度较深的 $Fe^{3+}$ ,但总的来说,该工艺的脱色效果是很明显的。

#### 4 结论

采用铁还原-中和絮凝沉淀作为该种混合废水的预处理工艺,经过以上试验研究,可以得出以下结论:

- 4.1 该工艺通过铁还原电化学反应可明显地改善混合废水的可生化性能,使之由难生物降解转变为可生物降解,为后续生化处理提供了良好的条件。
- 4.2 该工艺在反应稳定后,由于铁刨花和碳粒表面生长的生物膜的作用,对混合废水的有机物有较好的处理效果,COD的去除率可达50%左右,可大大减轻后续生化处理工序的有机负荷。
- 4.3 该工艺对混合废水的色度有较好的去除效果,试验表明,无论采用何种运行工况,对混合废水的色度的去除率均可保持在80%以上。
- 4.4 混合废水经铁曝气还原后,pH值有较大提高,可减少废水中和时石灰的投加量,节省了运行费用。
- 4.5 该工艺可产生新生态的 $Fe^{2+}$ ,其本身是良好的絮凝剂,在调节pH的同时,发生絮凝沉淀反应,更进一步有效地改善水质。

总之,铁还原-中和絮凝沉淀处理该种混合废水具有处理效果好、运行费用低、易于工程化等诸多优点,是该混合废水的经济、有效的预处理技术。

#### 5 参考文献

- 1 国家环境保护局,化学工业废水治理,中国环境科学出版社,1991年
- 2 赵建夫、顾国维,染料化工废水内电解混凝处理研究,同济大学学报,1993,9(3):339-342
- 3 杨凤林,铁屑过滤法处理染料废水的研究,化工环保,1988,8(6):330-333

(收稿日期:1996-05-28)

#### 日本规划建设没有废弃物的生态城市

日本通产省决定从明年度起在全国范围内创建以废弃物零为目标生态城市工程。为尽量减少整个地区的废弃物数量,城市的废弃物通过地区的钢铁厂和化工厂等进行溶解和分离,作为资源回收。垃圾中的可燃物质用作燃料,并结合地区的产业特点,研究把垃圾作为肥料、水泥、建材等再生资源利用的方法。计划明年编列11亿日元的预算采用半额补助的方针,用于认定的10个左右生态城市建设,废物再生利用设施建设费和面向实用化的调查费等。有关从家电制品到饮料瓶等范围广泛的废弃物等接受汇总处理的环境产业联合工厂的建设已在研讨中。

曹信孚 译自日《读卖新闻》1996-8-23

#### 日本滋贺县试验利用风力改善水质

日本滋贺县的外围团体淡海环境保护事业财团为改善琵琶湖水质,在全国首次引进利用风力的水循环装置,从今年2月28日起,在草津市湖面的水深14m水域进行为期2a的试验。该装置是芬兰在3年前开发的,设有利用风力的3枚直径约2m的翼,在风力作用下,用它的力量操纵螺旋装置,把含氧丰富的表层水通过导管运向湖底。该装置即使0.5m的风速也能运转,2m的翼,1d可送水1400t,由于速度缓慢,送水中可完全不卷起底泥。据芬兰的数据,2a后氧的浓度可改善60%。该装置约需100万日元,由大公司向淡海环境保护事业财团无偿贷与。

曹信孚 译自日《每日新闻夕刊》1996-2-28