



厌氧好氧组合工艺处理高含盐化工废水

王倩¹, 杨宗政¹, 陈晓英², 李景义¹

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津市鑫宇环保科技有限公司, 天津 300451)

摘要: 为进一步解决高含盐化工废水的达标排放问题,以适应更高要求的排放标准,本文采用“厌氧水解-好氧活性污泥-接触氧化”工艺对某化工厂排出的高含盐废水进行处理,并对各处理阶段不同水力停留时间的处理效果进行研究,确定最佳的工艺运行条件. 实验结果表明:当进水盐度为 1%~2%、COD 为 300~700 mg/L 时,厌氧水解池、好氧活性污泥池和接触氧化池的水力停留时间(HRT)分别为 8 h、16 h 和 15 h,工艺出水 COD 低于 100 mg/L, COD 去除率维持在 72%~92%,为高含盐化工废水处理厂的升级改造提供了一条可行的途径.

关键词: 高含盐化工废水; 厌氧水解; 好氧活性污泥; 生物接触氧化

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2010)06-0022-04

Hypersaline Chemical Wastewater Treatment by Aerobic and Anaerobic Process

WANG Qian¹, YANG Zong-zheng¹, CHEN Xiao-ying², LI Jing-yi¹

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Tianjin Xinyu Environmental Protection Technology Co., Ltd, Tianjin 300451, China)

Abstract: The process of anaerobic hydrolysis-aerobic activated sludge-contact oxidation was used in the treatment of the chemical waste water with high salt in order to meet the higher requirements of emission standards in this paper. The treatment efficiencies of different units under different hydraulic resident times were researched and the optimum conditions were determined. The salinity of the wastewater was 1%~2% and the chemical oxygen demand (COD) was 300~700 mg/L. The hydraulic retention time (HRT) of anaerobic hydrolysis tank, the aerobic activated sludge tank and oxidation pond were 8 h, 16 h and 15 h. The experiment result showed that COD of the effluent water was below 100 mg/L and the removal rate remained at 72%~92%. And this paper provides a feasible way for the upgrading of high saline chemical wastewater treatment plant.

Keywords: chemical wastewater with high salt; anaerobic hydrolysis; aerobic activated sludge; bio-contact oxidation

某化工企业在生产过程中产生大量高盐废水,即总含盐质量分数(以 NaCl 计)至少为 1%的废水^[1]. 目前,高盐废水的处理方法主要有物理化学法和生物处理法. 物理化学法主要包括渗透法、蒸馏法、电化学法^[2-3]等,但这些方法处理成本高,还可能带来二次污染. 生物处理法具有经济、高效、无害的特点,被广泛应用于废水的处理中.

该企业排放的废水中除了含有机污染物外,还含有大量的 Cl^- 、 Ca^{2+} 等无机离子,这些无机盐的大量存

在对生物处理有一定抑制作用. 主要原因是废水中的高浓度盐分使微生物体内的大量酶受到抑制、细胞活性降低,最终导致微生物物质壁分离,故高含盐量也给废水的生物处理带来一定的难度^[4-6]. 为了克服生物法在高盐废水处理中的这些局限性,国内外学者对此进行了大量的研究. 在含盐废水生物处理过程中,通过投加耐盐菌或驯化好的活性污泥或填料的方式,可以使处理系统具有一定的抗盐度冲击能力^[7]. 该企业原有废水处理工艺的出水 COD 尚不能达到排放标

收稿日期: 2010-08-11; 修回日期: 2010-09-25

基金项目: 天津市塘沽区重大科技创新项目(2008ZX05-03)

作者简介: 王倩(1986—),女,天津武清人,硕士研究生;通信作者: 杨宗政,副教授, yzz320@tust.edu.cn.

准,故本文拟采用“厌氧水解-好氧活性污泥-接触氧化”工艺对该废水进行处理,使出水 COD 达到排放标准,并为该企业废水处理厂的升级改造提供了一条可行的途径.

1 材料与方法

1.1 材料

本实验用水为某化工厂生产环氧丙烷过程中产生的高盐废水与生活污水混合后的废水,废水的盐度为 1%~2%,且 Ca^{2+} 的含量较高. 废水水质及 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中的一级排放标准见表 1.

表 1 废水水质及国家排放标准

Tab.1 Wastewater quality and wastewater discharge standard

| 参数 | 废水水质 | 一级排放标准 |
|---|--------------|--------|
| pH | 10~12 | 6~9 |
| COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 300~700 | 100 |
| BOD ₅ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 150~400 | 30 |
| 悬浮物 SS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 100~150 | 70 |
| 氨氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 20~30 | 15 |
| Cl^{-} 质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 8 000~12 000 | - |
| Ca^{2+} 质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 4 000~5 000 | - |

1.2 水质分析方法

Cl^{-} 质量浓度采用硝酸银沉淀法测定;COD 采用重铬酸钾法测定^[8],测定前先加入过量的硝酸银将 Cl^{-} 沉淀,消除 Cl^{-} 对测定结果的干扰;混合液悬浮固体浓度采用重量法测定^[9];采用便携式溶解氧测定仪进行溶解氧(DO)的测定.

2 废水处理工艺

2.1 工艺流程

采用多种生物处理工艺相结合的办法对废水进行处理,工艺流程如图 1 所示.

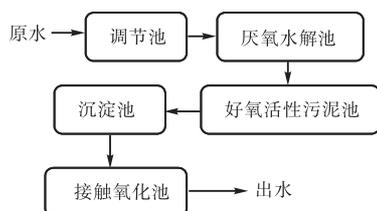


图 1 废水处理工艺流程图

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

实验在自制的玻璃反应器中进行,调节池的总容积为 70 L,厌氧水解池的有效容积为 96 L,好氧活性

污泥池的有效容积 192 L,沉淀池的有效容积为 72 L,接触氧化池的有效容积为 180 L. 实验主要考察本工艺对废水中 COD 的去除效果.

2.2 工艺说明

调节池对废水的水质水量变化起到缓冲作用,并去除废水中的一部分悬浮颗粒物,对后续的厌氧、好氧微生物处理系统起保护作用. 厌氧水解阶段不仅可以将废水中的一部分有机物进行降解,降低废水中的有机物含量,而且还可以将水中难降解的大分子物质转化为易降解的小分子物质,提高废水的可生化性,降低好氧系统的处理难度. 好氧活性污泥法作为传统的废水处理方法,已得到广泛的使用,该方法对水中的 COD 有较高的去除率. 接触氧化池内的填料经挂膜后,具有较高的容积负荷,并对冲击负荷有较强的适应性.

3 各工段水力停留时间(HRT)的确定

采用一定的盐度梯度对厌氧、好氧污泥进行驯化,同时对接触氧化池内的填料进行挂膜,经过近 20 d 的生物驯化及挂膜处理后,开始进水.

3.1 厌氧水解池

有机物的厌氧降解过程是分别在水解细菌、酸化发酵细菌、产乙酸菌和产甲烷菌的共同作用下分 4 个阶段来完成的. 水解阶段是厌氧处理的初级阶段,可将高分子的难降解有机物分解成易降解的小分子有机物,提高废水的可生化性^[10]. 水解反应的时间短,可通过控制 HRT 使反应控制在水解阶段. 考察在不同 HRT 时,厌氧水解单元出水 BOD₅/COD 的变化,确定最佳的 HRT,实验结果如图 2 所示.

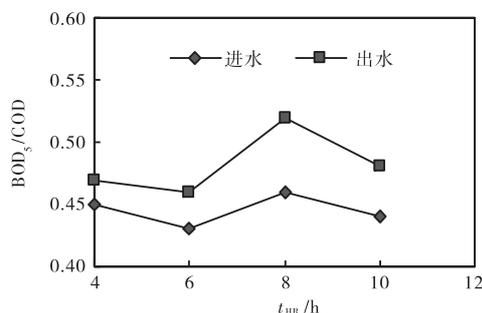


图 2 HRT 对厌氧水解池进出水 BOD₅/COD 的影响

Fig.2 Effect of HRT on the BOD₅/COD of the influent and effluent in the anaerobic hydrolysis tank

由图 2 可知,废水经过厌氧水解后,BOD₅/COD 升高. 在水解反应初期,由于生物的吸收、吸附作用,一部分大分子物质被吸附,BOD₅/COD 略有升高;随

着HRT的延长,微生物开始将大分子物质分解成小分子物质,HRT为8h时BOD₅/COD升高幅度最大;HRT为10h时,BOD₅/COD升高幅度较HRT为8h有所下降,这主要由于水解反应已基本完成,厌氧菌开始对BOD₅进行去除.因此,确定厌氧水解池HRT为8h.

3.2 好氧活性污泥池

采用间歇进水方式将废水直接泵入好氧活性污泥池,并分别考察不同HRT时出水COD的变化,结果如图3所示.

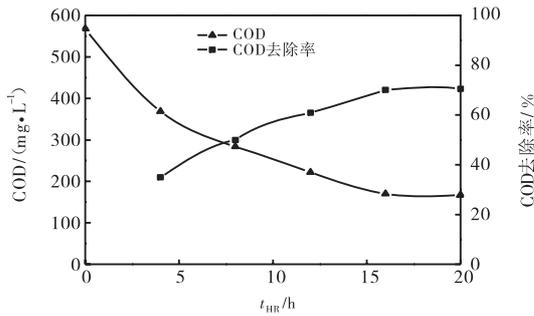


图3 好氧活性污泥池HRT对COD去除的影响

Fig.3 Effect of HRT on COD removal in aerobic activated sludge tank

由图3可知,在好氧活性污泥段,随着HRT的延长COD的去除率呈现上升趋势.HRT为16h时,COD的去除率可达到70.1%;当HRT延长至20h时,COD去除率为70.6%.随着HRT的延长,系统内的微生物将大部分有机物氧化分解,从而导致16h以后COD去除率变化比较平缓,因此从节能角度考虑,将好氧活性污泥池的HRT设计为16h,不仅确保了COD的较高去除率,同时降低了工艺运行的能耗.

3.3 接触氧化池

将经过好氧活性污泥处理16h后的出水直接进入接触氧化池.接触氧化池入水水质:COD为100~180 mg/L,氨氮为6.5~11.5 mg/L,pH为6.8~7.2.接触氧化池内废水COD随HRT的变化情况如图4所示.

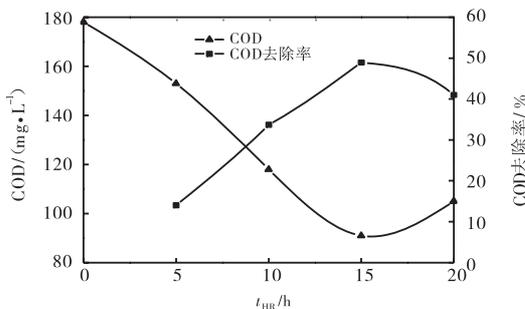


图4 接触氧化池HRT对COD去除的影响

Fig.4 Effect of HRT on COD removal in contact oxidation tank

由图4可知,接触氧化池进水COD为178 mg/L的条件下,当HRT小于15h时,随着HRT的延长COD呈现明显的下降趋势,当HRT等于15h时,COD去除率达到48.9%,出水COD为91 mg/L,优于GB 8978—1996《污水综合排放标准》中的一级排放标准中对COD的要求.但当HRT延长至20h时,出水COD反而升高.引起微生物的生理状况产生极度混乱的因素,如温度、营养源、渗透环境等,均可有效地诱导微生物产生自溶作用.随着HRT的延长,微生物对系统中残余的有机物及难降解物质的降解能力较差,导致微生物的营养源不足,一些不适应环境而死亡的微生物发生自溶现象.微生物体在酶的作用下水解,使细胞中的肽聚糖类降解^[11],导致出水COD升高.因此,为使水中有机物得到充分分解,并维持系统内微生物较高的活性,将接触氧化池的HRT初步设计为15h.

4 结果与讨论

通过以上实验结果,将整个废水处理工艺流程总的HRT设计为50h,其中调节池、厌氧水解池、好氧活性污泥池、沉淀池和接触氧化池的HRT分别为5、8、16、6、15h.工艺运行期间好氧活性污泥池的混合液悬浮固体浓度维持在10 000~11 000 mg/L,并采用气提法将沉淀池内的污泥回流至好氧活性污泥池.系统稳定运行时,厌氧水解池、好氧活性污泥池及接触氧化池的DO分别控制在0~0.2、5.5~6.5、6.0~7.0 mg/L,各池水温控制在22~25℃.按设定的工艺条件运行约1个月,实验结果如表2所示.从表2可以看出,按照设定的工艺条件运行15d后,系统基本稳定,出水COD均小于100 mg/L,达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》中的一级排放标准.废水经过厌氧水解池后,COD去除率较低,甚至有时COD会升高,这是由于厌氧水解池中的厌氧菌及兼性厌氧菌在降解一部分有机物的同时,也将部分大分子难降解有机物水解成小分子有机物,使得废水中有机物的形态发生改变,导致COD升高,但经过厌氧水解处理后可降低后续好氧生物处理的难度;进入好氧活性污泥池后,废水中的大部分有机物被微生物降解,COD的去除效果良好,运行15d后,本单元出水COD稳定在170 mg/L以下;工艺运行期间,生物接触氧化池内的填料上生物相丰富,除细菌外,还有多种原生动物,保持较高的生物量.系统稳定运行期间,出水:pH为7.0~8.0,SS为20~40 mg/L,氨氮为

10 ~ 15 mg/L, COD < 100 mg/L; 可达到国家标准中工业废水一级排放标准。

表2 工艺运行期间 COD 的监测结果

Tab.2 Monitoring result of COD during the process operation

| 运行时间/d | COD/(mg·L ⁻¹) | | | | COD 去除率/% |
|--------|---------------------------|---------|-----------|---------|-----------|
| | 原水 | 厌氧水解池出水 | 好氧活性污泥池出水 | 接触氧化池出水 | |
| 1 | 550 | 538 | 205 | 212 | 61.5 |
| 4 | 401 | 386 | 171 | 97 | 75.8 |
| 7 | 441 | 423 | 190 | 103 | 76.6 |
| 10 | 465 | 421 | 194 | 113 | 75.7 |
| 15 | 324 | 345 | 170 | 90 | 72.2 |
| 19 | 638 | 544 | 129 | 96 | 85.0 |
| 20 | 627 | 668 | 122 | 94 | 85.0 |
| 22 | 629 | 655 | 112 | 96 | 84.7 |
| 24 | 556 | 570 | 113 | 96 | 82.7 |
| 28 | 418 | 424 | 103 | 36 | 91.4 |
| 35 | 499 | 532 | 104 | 56 | 88.8 |

5 结论

(1) 采用厌氧好氧组合工艺对 COD 为 300 ~ 700 mg/L 的高含盐化工废水进行处理, 确定厌氧水解池、好氧活性污泥池和接触氧化池的 HRT 分别为 8 h、16 h 和 15 h。待系统稳定后, COD 去除率维持在 72% ~ 92%, 其出水 COD 稳定在 100 mg/L 以下, 可达到《污水综合排放标准》中工业废水的一级排放标准对 COD 的要求。

(2) 在接触氧化池中, COD 为 100 ~ 180 mg/L, Cl⁻ 含量为 8 000 ~ 12 000 mg/L 时, 有部分微生物存活, 但低碳高盐的条件易诱导微生物自溶现象的发生, 还需对此类微生物的生物反应机理作进一步的研究。

参考文献:

- [1] 宋晶, 孙德栋, 王一娜, 等. SBBR 法处理高盐废水[J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(4): 281-284.
- [2] 王车礼, 钟璟, 王军. 膜蒸馏淡化处理油田高含盐废水的实验研究[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(1): 46-49.
- [3] 杨蕴哲, 杨卫身, 杨凤林, 等. 电化学法处理高含盐活性艳蓝 KN-R 废水的研究[J]. 化工环保, 2005, 25(3): 178-181.
- [4] Kapdan I K, Erten B. Anaerobic treatment of saline wastewater by *Halanaerobium lacusrosei* [J]. Process Biochemistry, 2007, 42(3): 449-453.
- [5] Xiao Y Y, Roberts D J. A review of anaerobic treatment of saline wastewater [J]. Environmental Technology, 2010, 31(8/9): 1025-1043.
- [6] Ahmet Uygur. Specific nutrient removal rates in saline wastewater treatment using sequencing batch reactor [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(1): 61-66.
- [7] 闫萍, 赵斌. 混凝气浮、A/O 池、高密池工艺处理高盐炼油废水[J]. 中国给水排水, 2007, 23(8): 92-94.
- [8] 王方园, 盛贻林, 郑绍成. 高浓度氯离子化工废水中 COD 测定方法比较[J]. 工业水处理, 2006, 26(5): 72-74.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 107-108.
- [10] 马邕文, 张继兵, 万金泉. 水解酸化-接触氧化处理制浆中段废水[J]. 中国造纸, 2007, 26(11): 36-39.
- [11] 李雪芝, 赵建, 阎飞, 等. 白腐菌处理草浆造纸废水研究[J]. 中国造纸学报, 2005, 20(1): 88-91.