

两种制革废水生化处理组合工艺的效能比较

李建政¹, 陈青松¹, 柯伟士², 李尧²

1. 城市水资源与水环境国家重点实验室; 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090

2. 福建省百林环保技术有限公司, 福建泉州 362271

摘要 借助于实际工程的运行, 比较了水解酸化与序批式活性污泥法(SBR)组合工艺(H-SBR)和接触氧化与 SBR 组合工艺(O-SBR)两套设施处理制革废水的效能。结果表明, 接触氧化与 SBR 组合工艺能有效处理制革废水, 在接触氧化 HRT 24h、SBR 曝气 5—7h 的条件下, COD 和氨氮平均去除率可分别达到 83%和 74%, 出水平均浓度分别为 273 和 42mg/L。采用水解酸化与 SBR 的组合工艺对预处理后的制革废水进行处理, 在水解酸化 HRT 24h、SBR 曝气 5—7h 的条件下, COD 和氨氮平均去除率分别仅为 70%和 5%, 虽然 COD 可降低到 500mg/L 以下, 但氨氮高达 163mg/L 左右, 且需配套臭气处理设施。

关键词 制革废水; 水解酸化; 接触氧化; SBR; 氨氮

中图分类号 TS513; X703

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.22.011

Efficiency Evaluation of Two Combined Processes for Treating Tannery Wastewater

LI Jianzheng¹, CHEN Qingsong¹, KE Weishi², LI Yao²

1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment; School of Municipal and Environment Engineering
Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

2. Bailin Environmental Technology Co., Ltd., Quanzhou 362271, Fujian Province, China

Abstract Two processes used to treat organic wastewater discharged from a tannery are discussed and their treatment efficiencies are compared. The results show that the process of sequencing the batch reactor (SBR) combined with the contact oxidation (O-SBR) is more realistic than that of SBR combined with the hydrolysis acidification (H-SBR). With HRT contact oxidation for 24h and sewage aeration for 5—7h in the SBR, the average removal of 83% for COD and 74% for ammonia are achieved in the O-SBR process. The COD and ammonia in the effluent of the O-SBR process are about 273mg/L and 42mg/L, respectively. With HRT contact oxidation for 24h and the same sewage aeration in the SBR, the average removal of COD and ammonia are only 70% and 5%, respectively, in the H-SBR process. Though the COD is less than 500 mg/L, the ammonia is as high as 163mg/L in the effluent. Furthermore, an attached process to the H-SBR has to be constructed for fetor collection, transfer and treatment.

Keywords tannery wastewater; hydrolytic acidification; biological contact oxidation; SBR; ammonia nitrogen

0 引言

中国是世界皮革、毛皮及制品的主要生产地区之一, 作为皮革行业基础的制革业, 发展迅速^[1]。伴随制革业的迅速发展, 越来越多的生产废水排放对环境造成了很大威胁。制革废水排放量大、成分复杂、悬浮物浓度高、色度高, 同时含有高浓度的 S^{2-} 及重金属铬^[2], 属难处理高浓度有机废水。对该类

废水的处理, 一般都采用物化预处理与生化处理为主体的综合工艺。目前, 应用于制革废水的生化处理技术主要有序批式活性污泥法(SBR)、生物膜法、氧化沟、水解酸化工艺、厌氧处理工艺等, 实际应用多为以上几种生化工艺的不同组合, 以“水解酸化+SBR”工艺最为常见^[3]。水解酸化工艺主要用于提高废水的可生化性, 而制革废水的可生化性很好, 可生化

收稿日期: 2011-06-03; 修回日期: 2011-06-25

基金项目: 黑龙江省发展高新技术产业化项目(FW09C01); 哈尔滨市科技创新人才研究专项(2009RFXXS004)

作者简介: 李建政, 教授, 研究方向为有机废水处理与资源化技术; 电子邮箱: ljz6677@163.com

系数 $B/C \geq 0.4$, 因此水解酸化工艺并非必选技术。水解酸化工艺段去除污染物的能力并不理想,而且会产生大量恶臭气体,必须增加废气处理设施,这无疑增加了工程的占地、投资、运行成本和系统的复杂性。因此,在实际应用中出现了以好氧处理替代“水解酸化”单元的“接触氧化+SBR”组合工艺。本文依托福建省某制革厂制革废水处理站的支持,对“水解酸化+SBR”和“接触氧化+SBR”两套生化处理工艺的效果进行比较研究,以期为制革废水处理设计及运行提供参考。

1 材料与方法

1.1 工艺简介

福建省某制革厂废水排放量为 $2000\text{m}^3/\text{d}$ 。由不同生产工艺段排出的废水,依水质不同分为含铬废水、含硫废水及综合废水,分别收集并进行预处理后,均汇入均质池,而后进行后续生化处理。生化处理先后建有两套系统,一套是采用“水解酸化+SBR”(H-SBR)为主体的工艺,其中水解酸化池配有臭气收集输送和处理装置;另一套是以“接触氧化+SBR”(O-SBR)为主体的工艺。

H-SBR 工艺,其水解酸化池为推流式,布设有软性填料,水力停留时间(HRT)为 24h。SBR 工艺段有 4 个池体,采用非限制曝气方式进水,交替运行。每个池体运行周期为进水 1h,曝气 5—7h,沉淀 2h,滗水 1h,闲置时间视来水水量确定。SBR 内污泥浓度(以悬浮物总浓度 MLSS 计)为 $8\text{—}10\text{g/L}$ (挥发性悬浮物总浓度与悬浮物总浓度的比值 MLVSS/MLSS 为 0.6—0.7),污泥龄(SRT)为 10d,废水中溶解氧保持在 $3\text{—}4\text{mg/L}$ 。

O-SBR 工艺,其接触氧化池内布设软性填料,HRT 为 24h,后设中间沉淀池,上清液进入后续 SBR 工艺段,沉淀污泥一部分回流至接触氧化池首段,其余排入污泥浓缩池。SBR 池 4 个,亦采用非限制曝气方式进水,交替运行,单池运行周期与 H-SBR 的 SBR 相同。SBR 内的 MLSS 为 $8\text{—}10\text{g/L}$ (MLVSS/MLSS 为 0.5—0.6),SRT 为 40d,废水中溶解氧保持在 $3\text{—}4\text{mg/L}$ 。

1.2 水质

经预处理汇入均质池的含铬废水、含硫废水和综合废水,经均质后以一定流量分别泵入 H-SBR 和 O-SBR 两套生化系统进行处理,出水排入城镇污水管网。绝大部分的总铬

和硫化物主要在物化预处理中得以去除,生化工艺段的关键在于对 COD 和氨氮的去除。均质池水质:COD 为 $1200\text{—}2000\text{mg/L}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 $120\text{—}250\text{mg/L}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为 $0.2\text{—}2.5\text{mg/L}$, S^{2-} 为 $2\text{—}30\text{mg/L}$,总铬(T_G)为 $0.5\text{—}2.2\text{mg/L}$,pH 值为 $7\text{—}9.5$;处理后排水水质主要指标:COD 为 500mg/L , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 35mg/L , S^{2-} 为 1mg/L , T_G 为 1.5mg/L ,pH 值为 $7\text{—}9.5$ 。

1.3 分析项目及方法

分析项目为 COD、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 S^{2-} 、 T_G 、pH 值、MLSS 和 MLVSS,检测均采用国家标准方法^[4]。

2 结果与讨论

2.1 H-SBR 系统的处理效果

由图 1 (a) 所示检测结果可知,H-SBR 工艺的水解酸化池,在进水 COD 为 $1200\text{—}2000\text{mg/L}$ 时,其出水 COD 在 $1000\text{—}1200\text{mg/L}$ 之间波动,平均去除率仅为 31%。分析认为,水解酸化池的主要功能在于分解大分子有机物,提高废水的可生化性,由于有机物在厌氧条件下的不彻底分解,其 COD 去除性能表现较差,尤其是对于像制革废水这样可生化性良好的有机废水更是如此^[5]。水解酸化池的出水,经 SBR 工艺段继续处理后(图 1 (b)),COD 维持在 $400\text{—}600\text{mg/L}$,平均为 491mg/L ,虽基本做到了达标排放,但 SBR 的 COD 平均去除率仅为 57%,效果并不理想。SBR 属于完全混合式工艺,进水可立即与池内原有的大量污泥和污水进行充分混合,从而稳定了水质,表现出很强的耐冲击负荷能力,并获得了较大的生化反应推动力^[6]。然而,在本文列举的工程中,SBR 的进水 COD 浓度高达 1000mg/L 以上,在曝气时间只有 5—7h 的条件下,要想得到更高的 COD 去除率是比较困难的。欲保障 SBR 的排水达标率,需要减少其有机负荷率。有效措施之一,就是强化 SBR 前的工艺段的效能,降低废水 COD 浓度。

H-SBR 工艺对于氨氮的去除效果也很差。如图 2 所示,水解酸化单元(图 2 (a))进水氨氮为 $127\text{—}266\text{mg/L}$ (平均 170mg/L)时,SBR 出水氨氮(图 2 (b))高达 $116\text{—}262\text{mg/L}$ (平均 163mg/L),平均去除率仅为 5%。分析认为,制革废水含有大量的蛋白质、尿素等含氮有机物,在微生物的水解作用下发生脱氨反应,使得废水中的氨氮浓度升高。同时,大量有机物的存在及溶解氧的缺乏,使硝化作用受到严重抑制,进一

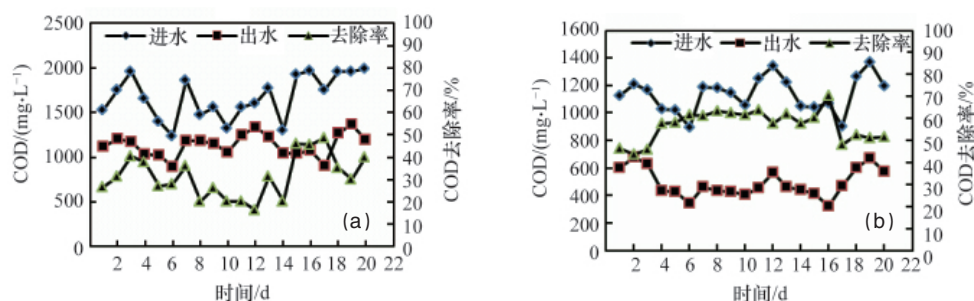


图 1 水解酸化(a)与 SBR(b)组合工艺的 COD 去除效果

Fig. 1 COD removal in the H-SBR process

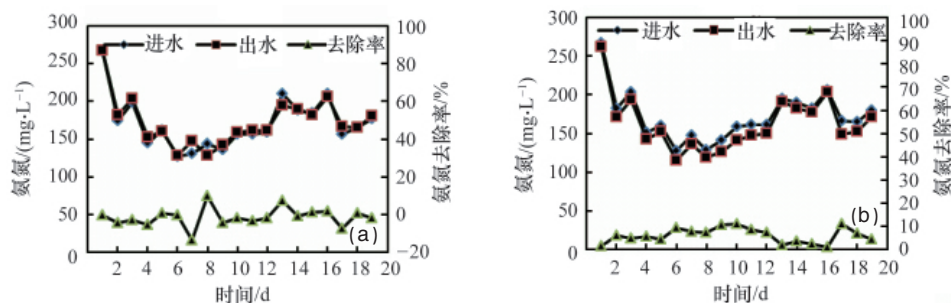


图2 水解酸化(a)与SBR(b)组合工艺的氨氮去除效果

Fig. 2 Ammonia removal in the H-SBR process

步促进了氨氮的积累。而SBR脱氨效果差的原因可能是多方面的:(1)由于废水中存在大量的可生物降解有机物,化能异养微生物的代谢占据主导地位,而自养型的硝化菌则会受到抑制,无法完成氨氧化反应^[7];(2)在有机负荷较高的条件下,异养菌大量增殖,从整体上降低了系统的污泥停留时间,使得SBR池中的增殖速率较慢的硝化细菌数量较少;(3)在跟踪监测的20d内,SBR池的pH值始终处于7.0—8.5之间(历时数据省略),较高的pH值和高浓度氨氮产生的大量游离氨,可能对硝化作用产生了比较强的抑制作用^[8-10]。

2.2 O-SBR系统的处理效果

在进水水质和处理时间相同的情况下,O-SBR组合工艺的处理效果显著优于O-SBR工艺。如图3所示,COD平均为1680mg/L的废水,经接触氧化单元处理后,其COD浓度降到500mg/L左右(图3(a));经SBR单元进一步处理,COD浓度降到270mg/L左右(图3(b))。接触氧化单元和SBR单元的

COD去除率平均分别为69%和44%。尽管O-SBR的SBR单元对COD的去除率显著低于H-SBR的SBR单元,但由于进水COD浓度的降低,大幅降低了系统的有机负荷率,从而更加有效地保证了出水COD的达标率。

O-SBR工艺对氨氮的去除效果良好,在接触氧化单元进水浓度为127—266mg/L时,SBR单元的出水浓度为16—62mg/L,平均去除率达74%(图4)。如图4所示,O-SBR的氨氮去除,主要在SBR工艺段完成。接触氧化单元对氨氮的平均去除率仅为4%,在进水COD浓度高(平均1680mg/L)、系统残存(出水)COD仍高达500mg/L的情况下,这部分去除的氨氮主要源于活性污泥微生物的吸收和利用。经接触氧化单元处理的废水进入SBR工艺段后,易生物降解有机物很快消耗殆尽,污泥负荷较低,污泥龄较长,硝化菌群得以富集,为氨氧化反应的进行提供了保障。SBR进水氨氮浓度为125—242mg/L,出水浓度为16—62mg/L,平均去除率达到了73%。

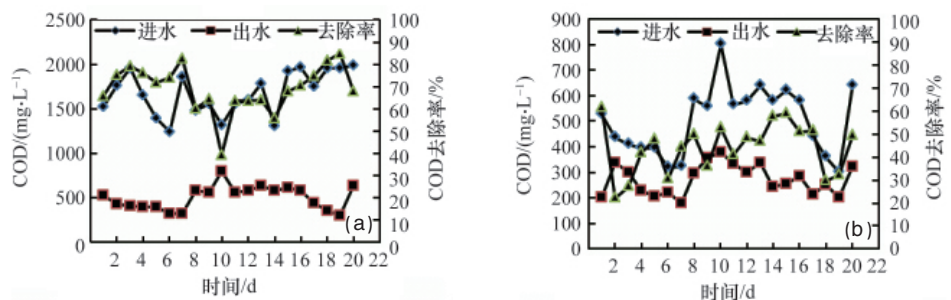


图3 接触氧化(a)与SBR(b)组合工艺的COD去除效果

Fig. 3 COD removal in the O-SBR process

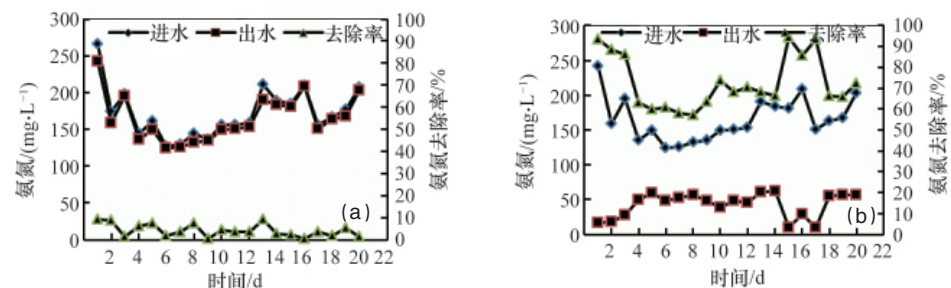


图4 接触氧化(a)与SBR(b)组合工艺的氨氮去除效果

Fig. 4 Ammonia removal in the O-SBR process



尽管 SBR 出水氨氮达标(35mg/L)排放率仅为 30%,但其平均值仅有 42mg/L,如果在工程运行过程中注意以下几个方面,氨氮达标排放是有保证的^[11]。

(1) 加强预处理运行的管理,不仅可以降低生化处理工艺的有机负荷,进一步降低出水 COD 浓度,同时也可降低因蛋白质等有机物分解而释放的氨氮量。

(2) 在水量波动较大的情况下,保证 SBR 单元在高水力负荷下的曝气时间。

(3) 满足设计要求的沉淀、排水及闲置时间,以保证缺氧时间的反硝化脱氮。

2.3 两套工艺处理效果及经济性比较

表 1 是对 H-SBR 和 O-SBR 两套组合工艺系统出水水质的对比。在进水水质和 SBR 操作条件相同的情况下(参见 1.2 节),O-SBR 系统的处理效果明显好于 H-SBR 系统,尤其是氨氮和 COD 去除效果更加显著。在此仅对两套系统的经济性作一粗略分析。

表 1 两套工艺系统的出水水质对比
Table 1 Effluent water quality of H-SBR and O-SBR processes

水质指标	进水	出水		去除率	
		H-SBR	O-SBR	H-SBR	O-SBR
COD/(mg·L ⁻¹)	1680	491	273	70%	83%
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	170	163	42	5%	74%
NO ₃ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	2	5	20	—	—
S ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	5	1	0.8	80%	84%
T _o /(mg·L ⁻¹)	2	1	0.8	50%	60%
SS/(mg·L ⁻¹)	250	100	80	60%	68%
pH 值	8.0	8.0	7.5	—	—

注:表中数据均为平均值。
Notes: All the data in the table are average.

由于皮革生产过程中排放了大量的油脂及蛋白质等,在采用水解酸化工艺时,产生了大量恶臭气体,因此,H-SBR 工艺需要配备臭气收集、输送和处理设施,不仅增加了工程投资和系统的复杂性,同时也提高了运行费用。O-SBR 工艺以接触氧化单元取代了 H-SBR 工艺中的水解酸化单元,虽然无需臭气处理设施配套,但接触氧化的曝气增加了系统的动力消耗,也会增加运行费用。由于没有对现场设施造价及运行成本进行统计,究竟哪套系统更加经济还难以定论。但从保障废水的达标排放角度考虑,应该优先选择 O-SBR 工艺。

3 结论

(1) 制革生产废水经必要的预处理后,采用接触氧化与 SBR 组合工艺可对其进行有效处理。接触氧化 HRT 24h、SBR 曝气 5—7h 的条件下,COD 和氨氮浓度分别平均为 1680 和 170mg/L 的废水,经该组合工艺处理后,出水 COD 和氨氮可分别降到 273 和 42mg/L 左右的水平。

(2) 采用水解酸化与 SBR 的组合工艺对预处理后的制革废水进行处理,COD 可降到 500mg/L 以下的水平,但氨氮浓度则高达 163mg/L 左右,不能达标排放。

(3) 因水解酸化工艺需要配套臭气收集、输送和处理设施,而接触氧化则会增加动力消耗,因此,对于水解酸化与 SBR 的组合工艺和接触氧化与 SBR 的组合工艺的经济性比较,有待进一步探讨。

参考文献 (References)

[1] 中国皮革协会,中国轻工业清洁生产中心.制革及毛皮加工工业水污染物排放标准[S].2007.
China Leather Association, China Cleaner Production Center of Light Industry. Discharge standard of water pollutants for leather and fur making industry[S]. 2007.

[2] 杨惊,丁绍兰,赵申申.液膜法处理制革含铬废水的前景[J].中国皮革,2003,32(5):24-27.
Yang Jing, Ding Shaolan, Zhao Chuanchuan. China Leather, 2003, 32(5): 24-27.

[3] 马莉,张新申.制革工业综合废水生物处理的研究进展[J].皮革科学与工程,2006,16(2):65-71.
Ma Li, Zhang Xinshen. Leather Science and Engineering, 2006, 16(2): 65-71.

[4] 国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:200-286.
State Environmental Protection Administration, Water and Wastewater Monitoring Method Editorial Committee. Water and wastewater monitoring analysis method [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 200-286.

[5] 孙京敏,王路光,王世研.水解酸化法预处理青霉素废水的试验[J].环境工程,2006,24(1):30-32.
Sun Jinmin, Wang Luguang, Wang Shiyan. Environmental Engineering, 2006, 24(1): 30-32.

[6] 彭永臻.SBR法的五大优点[J].中国给水排水,2006,24(1):29-31.
Peng Yongzhen. China Water & Wastewater, 2006, 24(1): 29-31.

[7] 张少辉,李聪.有机碳源条件下的厌氧氨氧化研究[J].武汉理工大学学报,2011,33(3):130-135.
Zhang Shaohui, Li Cong. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(3): 130-135.

[8] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. Journal of Water Pollution, 1976, 48(5): 835-852.

[9] Rongsayamanont C, Limpiyakorn T, Law B, et al. Relationship between respirometric activity and community of entrapped nitrifying bacteria: Implications for partial nitrification[J]. Enzyme Microb Tech, 2010, 46(3-4): 229-236.

[10] Chung J, Bae W, Lee Y W, et al. Investigation of the effect of free ammonia concentration upon leachate treatment by shortcut biological nitrogen removal process [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part a -Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2004, 39(7): 1655-1665.

[11] 徐腾妍,任南琪.SBR法强化脱氮除磷工艺的研究开发现状[J].环境技术,2005(4):35-38.
Xu Tengjiao, Ren Nanqi. Environmental Technology, 2005(4): 35-38.

(责任编辑 岳臣)