

废水治理技术近况(上)

申葆诚 赵殿五

(中国科学院环境化学研究所)

一、概 述

美国人 Rachel Carson 在 1962 年写了一本《寂静的春天》。这本书在国外引起了对于环境污染,特别是工业废水引起的环境污染问题的关注。到六十年代中期,净化工厂排放的废水以及其他控制污染的工作才逐步开展起来。有关的法令和标准越来越严,治理技术相应地在不断提高。

美国政府于 1970 年颁布了联邦水污染控制法案。1972 年作了修改补充,其中定出了三个期限:

1. 从 1972 年到 1977 年 7 月 1 日,现有工厂必须采用实际可行的最好的控制技术(BPT),污染物的排放不能超过许可证上的规定。城市则应建立二级处理厂。

2. 1977 年到 1983 年 7 月 1 日,所有工厂必须采用可提供的最好的控制技术(BAT)。河湖的水质,要求达到养鱼、游泳的标准。

3. 1985 年左右达到“零排放”的目标,至少对几个类型的工业是如此。

1977 年底,据美国环境保护局的调查,工业方面已有 4,000 个工厂采用 BPT 技术,占 90%,在这方面取得的效果还是好的。一些河流中有机物质有所下降,溶解氧有所升高,一些河段重新出现鱼类。但城市公用设施仅有 30—40% 采用。而农田和城市街道径流(面源污染),则几乎尚未采取控制措施。鉴于这种情况,1977 年将第二阶段的期限予以延长。

不同工业排放的污染物不同。为使各工厂有所遵循,美国环境保护局从 21 种工业行业排出的污染物中,挑选出 65 种共 129 个有毒污染物(1977 年增加到 139 个),根据 BAT 的技术逐步订出流出物极限和准则,污染源标准,预处理标准等,据此进行控制。各工厂可针对本厂的具体情况采取措施,以便按期达到要求。

控制特定污染物的办法,比过去那种不考虑具体污染源而泛泛地控制污染物的办法更容易见效,且具有相当大的灵活性。

过去,生物氧化法是处理废水的主要方法,应用广泛,且已比较成熟。然而要从 BPT 技术上升到 BAT 技术,也就是说从 1977 年的标准和要求,提高到 1983 年的标准和要求,治理方法本身也必须有所改进。

工业废水中含有大量非生物降解的污染物。对这种复杂废水,物理化学过程日趋重要起来,并有了不少新的发展。其中有许多技术原已在许多化学工业中应用,现在转而成功地用于废水处理。此外,还提出了一些新技术、新工艺,所谓 BAT 技术将逐步发展完善起来。

至于 1985 年的目标,即所谓“零排放”,是不排放出任何污染物,甚至连水也不排放,废物全部回收,水则在净化后回用。也就是说建立起一种闭路循环。这样就必须对整个生产过程进行深入的考查,改进工艺过程、设备、操作、废物的分离,以及减少废物等。在一个大工厂,一个企业,一个地区,使一个车间的废料变为另一个车间或工厂的原料,或以废治废。这种想法又名之为统筹技术或综合防治 (Symbiosis)。

关于面源污染的问题。所谓面源污染指的是城市径流、农田径流、开采工业等造成的污染。这种污染源是分散的、间歇性的。污染物有农药、有毒金属、有毒化学物、营养物质、病原体、沉积物等等。

美国环保局估计,当前美国的水质问题可能有 50% 或更多是面源污染造成的。虽然如此,面源污染直到最近还很少受到注意。

二、处理废水的生物系统

五十多年来,在处理城市和工业废水方面,生物系统是主要的手段。这个时期中,工作重点在于寻求这种系统的最优操作条件,特别是对工业废水。最近改进的重点在于提高氧气、废水、污泥三相的接触效率,以及沉淀池中固液的分离技术。

能生物降解的化学物有:氰化物,苯酚,甲醛,丙烯腈和氢醌等。农药如以高浓度和大量排放,会毒害微生物。金属络合氰化物是不能生物降解的。重金属和 PCB 类则将积聚在处理系统中。

1. 生物系统的种类

处理有机物含量高的工业废水的高效生物系统,广泛应用的有二种:一是悬浮生物体系统(如活性污泥法),另一是固定生物体系统(如生物滤池、生物转盘)。此外还有厌氧消化系统。

(1) 悬浮生物体系统:有活性污泥法、曝气塘法等。这种系统可从五个方面来进行评价:去除率,需氧量,污泥量,营养物量和固体的沉降性。此法对于一些工业的可溶性有机废水,如食品加工,肉类包装,制浆造纸,石油炼制,皮革鞣制,纺织,有机化学物和石油化学物等废水的处理是适用的。

悬浮生物体法存在的一个普遍问题是,在重力沉降后,如何将流出液中的悬浮固体物分离除去。流出液中悬浮固体物平均量可达 40—75 毫克/升,因此要求细致的预处理和过程控制,才能生成高度澄清的流出液。然而,过去的经验表明,如要求流出液中总悬浮固体在约 30 毫克/升以下,则废水中需要添加某种添加剂或进行粒状介质过滤。有机聚合絮凝剂是有效的添加剂,可控制流出液中总悬浮固体的流出量。

(2) 固定生物体系统:以生物滤池(滴滤池)为主的处理方法。一般作为工业废水的预处理方法,因其流出液达不到排放要求。但是,对于较容易降解的有机物的含量高的工业废水,仍然是一种可行的、廉价的生物方法。

过去几年,对于生物转盘的兴趣日增。这种系统克服了固定介质生物滤池的许多缺点。最明显的是:在操作条件下,氧气能有效地深入生物物质中去。当转盘转动入水时,固着在盘面上的生物体,不断地被“刮削”下来随水排出。这样,失去活性的生物体不至于积聚起来,也不会象生物滤池那样会堵塞介质。

生物转盘系统还有一个优点：比悬浮生物体系统能量要求低。还有人认为，在其流出液中悬浮固体物比活性污泥法少。但对多数工业废水来说，这点尚未证实。

为了扩大接触面积，日本采用笼形旋转体来代替平行的转盘。旋转体内用波形板充填，形成众多的通路，废水随旋转体转动时流进或流出通路，与微生物接触而受到氧化。

生物转盘已对很高的有机物浓度以及复杂的工业废水进行过检验。目前看来，对不太复杂而且有机物浓度低的废水是十分有竞争力的。在有机物浓度高时，要求转盘数量多，投资就相当高了。如果有机物不易降解，则其停留时间就可能显得太短。

(3) 厌氧消化：此法对高浓度有机废水进行预处理是成功的。厌氧消化较多用于处理污泥。厌氧消化所产生的甲烷，可作动力供处理厂使用。如美国丹佛一个污水处理厂，利用厌氧消化污泥产生沼气，驱动三个 100 千瓦发电机，满足了大部分能量需要。

2. 生物系统的预处理

用生物方法处理工业废水，特别是含复杂组分的废水，当前存在的主要问题是：缺乏适宜的预处理，系统没有灵活性。

由于生物氧化的机制是复杂的，在许多情况下受到外界环境因素的影响，因而需要创造条件使生物种群发挥最大程度的作用。下面介绍六种主要的预处理措施：

(1) 均化作用：水力负荷和有机物负荷的变动，对生物系统都是不利的^[1,2]。然而过去往往认为，在进行生物处理前，没有必要将工业废水负荷加以均化。为了克服负荷的变动，可采用“均化池”^[3,4]。

(2) 辅助塘：最近才普遍采用辅助塘，以暂时储存高浓度有机物废水，然后有控制地送入生物系统。如在管道上安装分析仪器，还可自动地将废水分流。这种辅助塘，再加上均化池，能减少水力负荷和有机物浓度的变动，有助于提高生物系统的总效率。

日本有人提出在曝气池旁另设一个辅助池，其容积为曝气池的 1/3—1/4。根据不同情况可以用作为：均化池，沉淀池，曝气池，污水贮存池等，使系统的灵活性大为提高。

(3) 水解作用：在某些有机物废水中，加入碱性化合物，使之发生水解作用，并细心控制 pH，能提高废水的生物降解性^[5]。在生物处理农药和除莠剂废水时，已广泛作为一种预处理步骤，并得到肯定的效果。

(4) 稀释进液：如果生物过程受到抑制，完全是由于进液中有机物的浓度过高，而不是由于组份复杂或难于降解。则可用低浓度有机物废水预先稀释高浓度有机物废水。有机物去除的动力学，对浓度比对总量更为敏感，所以这样做是合理的。常用的稀释液是电厂泄水，一次通过的冷却水，也可用干净井水或地面水。

(5) 先脱除某些废水组份：用蒸汽或溶剂先脱除废水的某些组份，可降低有机物负荷，克服有机物负荷变动，以及除去潜在的有毒污染物，从而大大改进废水对生物处理的适应性。最常见的例子是从炼油厂的废水中脱除硫。化工工艺中也有不少例子，可成功地从废水中脱除有毒的或难降解的有机物，还有含氯烃类和复杂醛类。

(6) 除去固体组份：任何生物处理系统，除接触稳定法外，如将有机物全变成可溶形式，则效果更好。这是由于生化机制要求可溶性的有机物，而对于固体和胶体，微生物需用更多的时间和能量去把它们溶解。虽然，固体和胶体有机物的不利效应，尚无定量的概念。但在生物处理之前，尽可能地除去固体的有机物和无机物，可以提高总的有机物去除率，是可以理解的。

为达此目的,可以采用空气浮选,粒状介质过滤,化学絮凝——重力沉降等方法。含油废水也可用这些方法进行预处理。纤维介质聚结器对于除油是一个可用的手段。

3. 设计参数和操作参数

合理地确定设计参数或操作参数,也能提高处理效果。

(1) 污泥日令: 泥令是微生物和基质间的平均接触时间, 普遍作为一项操作参数^[6,7]。

最近的工作指出,泥令是一种最好的控制参数。从污泥沉降性、过程控制和有机物的去除效果来看,泥令如达 40 天以上,则操作性能最好^[6]。其他工作表明,临界泥令(最短时间达到最大去除率)是基质和温度的函数。但即使是复杂的化学废水,温度在 10℃ 以下,也不超过 6—7 天^[7]。所以,处理工业废水的活性污泥系统,应根据进液的性质(即其浓度和复杂性),以及曝气池的操作温度,来定出适宜的泥令。

但单是泥令并不能全部表示悬浮生物体系从一种特定的废水中能最大量地去去除有机物的能力。在某些情况下,其他的因素如营养物与微生物之比,以及停留时间也是重要的判据。

(2) 温度: 过去有一种说法,曝气池的温度愈低,对复杂的和可溶性的高分子有机物废水的处理效率愈低^[8]。这个说法最近已得到证实。曾在几个温度下,测定了不同复杂性废水的

表 1 废水在某一温度下的临界泥令

废水种类	温度(℃)	临界泥令(天)
城市污水	10	3.5
	30	2.0
化学工业废水	10	5.5
	30	2.5
石油化工废水	10	8.0
	30	3.5

临界泥令(见表 1)^[7]。

由此,设计人员可根据废水的复杂性,预测不同温度下的最大操作性能。应用这种数据是合理的,也有其重要意义,特别是对于水力停留时间长的系统更为重要。因为在这种情况下,即使废水在曝气前是十分温暖的,也会接近室外温度。

(3) 曝气池的污泥比: 为防止生物系统发生故障,常采用增加曝气池中污泥量的办法,即提高污泥回流率或减少污泥排放量。这意味着每个细菌承受的负荷或毒性减小。

活性污泥系统要求的 MLSS 设计值是 2,500—3,000 毫克/升,而许多系统为了上述理由,提高到 8,000—10,000 毫克/升^[8]。

(4) 污泥膨胀: 在废水的生物处理系统中,液固分离是一个十分重要的因素。污泥膨胀使流出液中有高量的悬浮物。这始终是一个引起注意的问题^[9]。

食品加工和制浆造纸废水,最易发生污泥膨胀现象,很难消除。由于丝状微生物在 pH 较低,氧分充足,以及氮磷营养物充足的情况下,比菌胶团细菌更能成活,可以据此提出防止措施。在曝气池中加某些化学物如 H₂O₂,或回流污泥以使膨胀为最小,有不同程度的成功。

最近报导,一个处理食品和乳品废水的曝气池加入“晶种”,可以克服污泥膨胀,改善其沉降性。但这个方法的实际应用性,如过程操作和有关成本,尚待研究解决。

(5) 氮的硝化作用: 氮的硝化作用是必要的,其目的是使流出液中氨氮的浓度在容许限度内。但硝化细菌对 pH 和温度十分敏感,并且由于许多过程参数和痕量化学物的影响,不能严格地根据泥令和水力停留时间来确定硝化作用效果。

用生物法去除氨氮,最新的想法中有一个是二段活性污泥法。此法可提高硝化作用,但成本很高^[10]。

最近一项工作表明,升液过滤器在硝化低浓度废水方面有成功的希望。这种系统将水提升向上流过塑料或天然介质。介质可有效地捕获固体,且控制停留时间^[11]。

生物转盘对处理氨氮也是十分成功的。设计合适的系统,只要硝化菌在过程的后部能繁育,则与二段活性污泥法有相同的优点。

在将硝化技术与生物系统相结合之前,应先对工业废水进行处理性研究,以鉴定影响硝化菌的某些废液或组份,然后可以采用予处理措施从废水中除去这些组份。

(6) 活性污泥中投加活性炭:在活性污泥曝气池中,投加粉状活性炭,能大大提高处理效果^[12]。这实际上是将二级处理与三级处理结合成一种“生物物理系统”。可以生物降解的有机物由生物吸收和氧化,不能生物降解的化学物,包括毒物及其它有害物等,则由活性炭吸附。与此同时,活性炭还可脱色和脱臭。

此法与单独活性污泥法相比,具有更高的过程稳定性,耐冲击负荷和毒物,并能改善污泥的沉降性,出水质量也有很大提高。此法可用于难处理的工业废水,特别是制药、农药的废水。

美国杜邦公司最先提出此法,称为 PACT 法。这个方法的关键问题,是生物污泥——活性炭的再处理,活性炭需用量,以及活性炭的再生。后二个问题决定了此法的成本。

新近的进展是采用湿式空气氧化法来再生活性炭。美国 Zimpro 公司不久前在中间工厂规模,将一个活性污泥——活性炭——湿式氧化再生系统,与一个二级活性污泥系统进行了四个月的连续对比试验^[13],见表 1。

表 1 两种方法处理结果比较

主要指标	废水水质情况 (毫克/升)	净化后结果	
		活性泥法(毫克/升)	活性炭法(毫克/升)
BOD	7470	55	11
COD	14790	540	280
悬浮物	350	—	—
凯氏总氮	690	去除13.8%	去除95.5%

活性炭在此过程中,平均循环 4.8 次,90% 以上的炭可以再生。在活性炭再生的同时,污泥也受到湿式氧化的破坏。这样,减轻了污泥处置的问题。

最近的研究表明,活性污泥——活性炭——湿式氧化的成本略高于一级的活性污泥法(加化学絮凝和过滤),但大大低于一级或多级的活性炭处理系统。

(7) 纯氧或富氧曝气:纯氧和富氧活性污泥法早已在进行实验研究。但只是在制氧技术有了进展之后,才有实际应用可能性。据 1976 年 6 月统计,国际上已有 50 座氧气活性污泥处理设施在运转,另有 107 座在建设或设计中,绝大多数都在美、日两国。

处理设施的构造,有一级或多级,加盖或不加盖等形式。目前主要采用的是多级加盖的形式。

此法的主要优点为:处理废水中溶氧量高(6—10 毫克/升,普通曝气法 1—2 毫克/升),因而可加大污泥浓度(6000—10000 毫克/升,普通曝气 1500—4000 毫克/升),提高废水中有机物负荷(为普通曝气的 4—5 倍),缩短停留时间(1—2 小时,普通曝气 3—6 小时),以及改善污泥沉降性(SVI 30—50,普通曝气 100—150)。

由于停留时间短,以及污泥浓度高,与普通曝气法相比,处理效果可提高2—6倍。但对BOD和COD去除来说,氧气法与普通曝气法并无多大差别。据美国报道,氧气法(包括氧气费用)约比普通曝气法便宜一半。

当然,只是在有廉价氧气供应的条件下,此法才是实际可行的。

(8) 变异菌和酶制剂: 生物处理法所利用的是自然繁殖的细菌。对于难降解的有机物或废水组份发生变化时,就会失去作用或需相当长的时间才能适应。

细菌在增殖过程中会发生变异以适应环境,使原先不能分解的物质能被分解。美国从各种有机物驯化了的细菌中,以及分解能力增高的变异菌中,筛选出多种使之在干燥状态下休眠。使用时,在温水里恢复活性后作为污泥种子投入曝气池。已有能降解油脂、消除臭味等的细菌出售。酶具有强大而专一的分解能力,美国和日本都在试验利用酶来处理一些有机废水。例如利用 α -淀粉酶处理纸厂的“白水”,氰分解酶处理电镀废水和丙烯腈废水等。当前的发展方向是把酶固定在聚合物载体上,这样就可以反复应用并避免酶的流失。然而,工业废水的组份往往是很复杂的,利用具有专一性的细菌和酶,总的效果有时并不一定很好,需要进行综合分析考虑。

参 考 资 料

- [1] Ford, D. L., Eckenfelder, W. W., Water Pollution Control Federation Meeting 9, (1966).
- [2] Ford, D. L., *Proc. Water Technology*, 8, 91 (1976).
- [3] LaGrega, M. D., Keenan, John D., *J. WPCF*, 46, No. 1 (1974).
- [4] Speece, R. E., LaGrega, M. D., *J. WPCF*, 48, No. 11 (1976).
- [5] Shell Chemical Company, Unpublished Internal Report (1975).
- [6] Grutsch, J. F., Proceedings of the Open Forum on Management of Petroleum Refinery Wastewaters, (January 1976).
- [7] Sayigh, B. A., Doctoral Dissertation University of Texas at Austin (May 1977).
- [8] Ford, D. J., Industrial Wastewater Management Handbook, edited by H. Azad, McGraw-Hill, New York (1977).
- [9] Chambers, J. V., Proceedings of the Fifth Annual Industrial Pollution Conference, WWEMA, Atlanta, Georgia (April 1977).
- [10] Adams, C. E., Eckenfelder, W. W., *J. WPCF*, 49, No. 3 (1977).
- [11] McCarty, P. L. Haug, Roger T., "Nitrogen Removal from Wastewaters by Biological Nitrification and Denitrification," Presented at Society for Applied Bacteriology, Liverpool, England (1971).
- [12] Rizzo, J. A., *Proceedings of the Open Forum on Management of Petroleum Refinery Wastewaters*, (January 1976).
- [13] "Putting Powdered Carbon in Wastewater Treatment", *Environmental Science & Technology* (Dec. 1977).