

工业废水中不可(或难)生物降解物质质量的测定

周 晓 俭

(轻工业部环境保护科学研究所)

一、前 言

废水的生物处理主要是利用微生物(厌氧性、兼性或好氧性)的活动降解废水中的污染物质。这些污染物是有机物或个别无机物如硫、氰等。生物处理仅能对可生物降解的物质起作用,一般废水中绝大多数的有机物都能不同程度地被微生物所降解,但是仍有相当一部分有机物不能被微生物所利用,或者很难为微生物利用。如造纸废水中的木质素、化工废水中的不溶性物质等,其抗降解能力大,通常认为是不可降解的,还有象纤维素类物质等也是相当难生物降解的。

然而,有机物质降解的难易程度仅仅是一个相对的概念,况且它还受到基质本身、微生物的种属、环境因素(如 pH、DO、温度、有害物质的存在与否及其浓度)等的影响。随着微生物技术的发展,能驯化、筛选出一些对某种原认为不可生物降解的物质有特殊降解能力的特种菌,当然这是相当困难的事情,尤其是目前,对于一个大型生物处理工程系统来说,其菌种的来源一般都是混合菌种,而且需要的量大,不可能驯化成为对所有物质都有很强降解能力的微生物群。因此,在选择采用生物处理方法前了解废水中不可生物降解物质的量,进而了解该废水最大可能的污染物去除率是必要的。本文将用生物处理动力学的方法来研究废水中不可生物降解物质的量,即研究废水的生物可降解程度。

二、研究的方法

在废水生物处理的动力学模型中,Monod 模型是最常用的。比基质降解速率 ν 根据 Monod 模型可写成如下形式:^[1]

$$\nu = \nu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (1)$$

式中, ν 为比基质降解速率 (s^{-1}), 它表述为 $\nu = \frac{d(S_0 - S)}{x dt} = -\frac{1}{x} \cdot \frac{dS}{dt}$; ν_{\max} 为最大的比基质降解速率 (s^{-1}); S_0 为进入生物处理系统的基质浓度 (mgCOD/L); S 为 t 时间后的基质浓度 (mgCOD/L); K_s 为饱和常数 (mgCOD/L), 当 $K = S$ 时, $\nu = \nu_{\max}/2$, 即 K_s 是对应于 $\nu = \nu_{\max}/2$ 时的基质浓度; x 为污泥(微生物群聚集体)的浓度 (mgSS/L 或 mgVSS/L)。

当 $K_s \gg S$ 时, 式 (1) 分母中的 S 可忽略, 则式 (1) 变为:

$$\nu = \frac{\nu_{\max}}{K_s} S = KS \quad (2)$$

式中, $K = \frac{\nu_{\max}}{K_s}$, 为一级反应速度常数。

必须指出, 式 (1)、(2) 中的 S 是指可生物降解的基质浓度, 如果废水中存在不可生物降解的物质时, 则式 (1)、(2) 变为:

$$\nu = \nu_{\max} \frac{S - S_n}{K_s + (S - S_n)} \quad (3)$$

$$\text{当 } K_s \gg S \text{ 时: } \nu = K(S - S_n) \quad (4)$$

式中, S_n 为不可生物降解物质的浓度 (mg

COD/l).

对连续、稳态的过程:

$$\nu = -\frac{dS}{xdt} = \frac{S_0 - S}{tx} \quad (5)$$

式中, t 为水力停留时间(s).

当令式(3)或(4)中的 $\nu = 0$ 时, 可得 $S = S_n$. 因此, 只要将试验所得的 S_0, S, x, t 等的数据作成 $\nu-S$ 图, 或将 $\nu-S$ 数据进行回归处理成数学方程式, 则当 $\nu = 0$ 时, $\nu-S$ 图在横坐标上的截距或由回归方程式求得的 S 就是 S_n .

显然, 当废水中可生物降解部分完全被降解时, 基质的去除率 E 为最大的基质去除率 E_{\max} , 即:

$$E_{\max} = \frac{S_0 - S_n}{S_0} \times 100\% \quad (6)$$

据此可判断废水的可生物降解程度, 为选择生物处理方法提供可靠的依据.

三、方法的应用

(一) 对棉浆造纸黑液厌氧可生物降解程度的研究

棉短绒原料制浆造纸过程中产生的蒸煮黑液负荷高、碱性大, 其中所含不可生物降解的物质较多, 主要是一些蜡类物质、木素磺酸盐、腐殖酸盐等. 为了考察其在厌氧条件下的可生物降解程度, 作者利用升流式厌氧污泥床(UASB)反应器对棉浆造纸黑液处理的动态试验数据, 在 99% 的置信度下, 用最小二乘法进行线性回归得^[3]:

$$\frac{S_0 - S}{t} = 0.936S - 3.881 \quad (7)$$

由于在研究中, 厌氧污泥的生长速率很小, 所以假定污泥浓度 x 是个常数. 因此, 当令:

$$\frac{S_0 - S}{t} = 0$$

则 $S = S_n = 4.147(\text{gCOD/L})$

而在试验中, 进入反应器的废水基质浓度 $S_0 = 10-13(\text{gCOD/L})$. 由此, 最大的

COD 去除率为:

$$E_{\max} = \frac{(10-13) - 4.147}{(10-13)} \times 100\% \\ = 58.5-68.1\%$$

平均为 63.3%. 然而, 正如前言中所述, 有机物降解的难易程度仅仅是一个相对的概念, 即 S_n 的值并不是绝对的, 它除受到基质本身的组成、试验时微生物群中各种微生物的比例以及环境因素影响外, 也可能受到所用反应器的设计及运行好坏的影响, 因为这些因素都影响到生物处理过程进行的好坏程度.

为此, 作者同时又在—个间歇培养的系统中对棉浆黑液进行了厌氧发酵的静态试验^[2], 所用的厌氧反应器为 5 升的广口瓶. 在同样的条件下, 采用同样的方法得到的结果是: 在进水基质浓度为 21344.16(mgCOD/L) 时, 其中所含的不可生物降解物质的浓度 $S_n = 7.708(\text{gCOD/L})$, 这样, 最大的 COD 去除率 $E_{\max} = 63.9\%$, 这个数据和用 UASB 反应器进行动态试验所得到的最大 COD 去除率结果 63.3% 是相当吻合的, 从而证实了这个结果的可靠性, 同时也说明只要过程进行正常, 所用反应器的影响很小, 甚至可以忽略不计. 因此, 我们可以作出判断, 对棉浆造纸黑液进行厌氧发酵处理时不可能有很高的 COD 去除率, 其最高的 COD 去除率也只有 63.3—63.9%.

(二) 对酒精厌氧发酵后消化液的好氧可生物降解程度的研究

酒精厂在生产过程中排放的废液(酒糟), 根据所用的原料不同, 每生产—吨酒精将产生 10—30 吨糟液, 其中 COD 20,000—60,000mg/L, BOD₅ 10,000—30,000mg/L, SS 10,000—30,000mg/L, 并有少量的可溶性有用营养成分, 颜色深, 浊度高, 直接排放使河流变质有恶臭. 轻工部环保所在国内首次利用罐式厌氧发酵成功地对酒糟废液进行了处理, 并已在河南南阳酒精厂及烟台第一、第

表 1 消化液废水水质(单位: mg/l)

项目	固形物	灰分	pH	硫化物	总氮	总磷	有机物*	SS	COD _C	BOD ₅	总糖	还原糖
消化液	7082.8	2186.8	7.9	9.03	990.5	58.2	4896.0	417	5894.5	2985	425	250

* 指挥发性固体 (VS)。

二酿酒厂等地推广使用。酒糟经厌氧发酵处理后,其中的有机物去除了80—90%,但是其消化液的有机物浓度仍很高,COD一般有4,000—8,000mg/L,BOD₅有2,000—4,000mg/L,必须进一步处理,为此,我们进行了该消化液的可生物(好氧)降解程度的研究。

本试验所用的废水是烟台第二酿酒厂酒糟罐式厌氧发酵后的消化液,废水的水质如表1所示。

从表1中数据可见,废水中营养盐的比例: BOD₅:N:P = 2985:990.5:58.2 = 100:33.2:2, 超过了好氧微生物所需的营养盐比例: BOD₅:N:P = 100:5:1。而且 pH = 7.9 也正好在适宜微生物的范围内。

试验流程如图1所示。废水由蠕动泵定量地从废水贮槽中泵入曝气池内,废水在曝气池中反应一定时间后溢流进入沉淀区。废水在沉淀区进行污泥和水的分离,上清液排出沉淀区,而污泥回流至曝气池,使曝气池内保持一定的污泥浓度。曝气池中所需的氧气(空气)由空气压缩机提供,并保持池内溶解氧在2—5ppm以内。

试验所用的曝气反应池曝气区的有效体

积为4.236L,沉淀区有效体积为1.412L。

控制的工艺条件为:进水 COD 稀释至1500—3500mg/L,试验平均水温为25℃,曝气区混合液污泥浓度在2500 mgMLSS/L左右,曝气区 DO 大于2ppm,沉淀区 DO > 0.5ppm。

每天测定反应器的进水流量(Q),进出水基质(COD)浓度(S₀和S),曝气池平均污泥浓度(x),剩余污泥量(每天排出量),SVI,并且定期观察生物相。可生物降解程度数据测定结果列于表2。

表 2 可生物降解程度数据测定结果

进水流量 Q (ml/h)	进水基质浓度 S ₀ (mgCOD/L)	出水基质浓度 S (mgCOD/L)	曝气区 MLSS 浓度 x (mg/L)
74	1903.1	349.3	19.92
181.85	3511.7	509.8	1996
181.85	1525.5	368.2	2858
370	2031.5	466.3	3310
370	2688.5	500.3	3410

根据表2的数据,以 $\frac{Q(S_0 - S)}{xv}$ 为纵座标,以 S 为横座标,进行线性回归,得结果为:

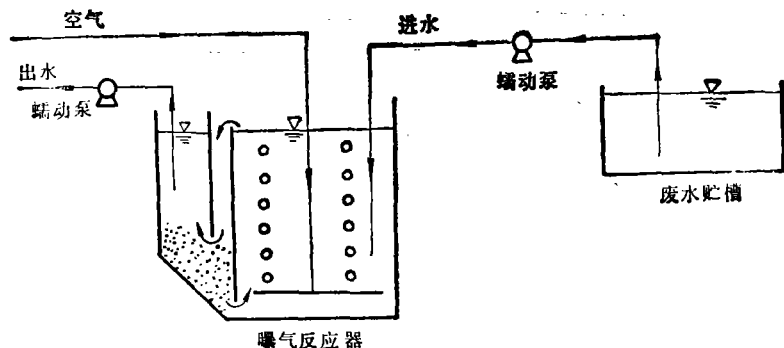


图 1 试验流程图

$$Q(S_0 - S)/xv = 7.146 \times 10^{-3}S - 2.209 \quad (8)$$

计算其相关系数 $r = 0.986$, 查表得临界相关系数(在置信度 99%, 自由度为 3 下) $\bar{r} = 0.959^{[4]}$, 显然 $r > \bar{r}$, 所以, 式(8)的关系显著, 即式(8)成立。

对式(8)令 $Q(S_0 - S)/xv = 0$ 时, $S = S_n = 309.1 \text{ mgCOD/L}$ 。由于在本试验中, 所用的进水浓度为 1525.5—3511.7 mgCOD/L, 平均进水浓度为 2332.1 mgCOD/L。因此, 最大的 COD 去除率为:

$$E_{\max} = \frac{2332.1 - 309.1}{2332.1} \times 100\% \\ = 86.8\%$$

所以, 从 S_n 和 E_{\max} 的数据可以看到, 酒糟废液经过厌氧发酵后, 其中的可生物降解的有机物大部分(80—90%)被去除了, 但是其好氧可生物降解物质的量仍较多, 而不可生物降解物质的量不多, 使得可望达到的 COD 去除率可达 86.8%。因此, 可以断言, 酒糟废液厌氧发酵后消化液采用好氧活性污泥法处理是可行的。

四、小 结

1. 通过测定废水中不可生物降解物质的量(S_n), 进而计算废水最大的基质去除率, 由

此可以判断废水采用生物处理的可行性及生物降解程度。

2. 废水中不可生物降解物质量可通过生物处理动力学模型的方法求得。

3. 通过试验测定及计算得到: (1) 棉浆造纸黑液当进水 COD 浓度为 10—13(gCOD/L) 时, 其中含有的不可生物(厌氧)降解物质的量为 $S_n = 4.147 \text{ (gCOD/L)}$, 由此, 其最大的 COD 去除率平均可达 63.3%; (2) 酒糟废液经厌氧发酵后的消化液当进水浓度为 1525.5—3511.7(mgCOD/L) 时, 其中含有的不可生物(好氧)降解物质的量为 $S_n = 309.1 \text{ (mgCOD/L)}$, 这样, 其最大的 COD 去除率平均可达 86.8%。

本所生化室林俊、曲英同志参加了部分分析工作, 石道明同志协助参加了试验运行工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 顾夏声, 废水生物处理数学模式, 51 页, 清华大学出版社, 北京, 1982 年。
- [2] 周晓俭, 轻工环保, (3), 6(1986)。
- [3] 周晓俭 余贻骥, 水处理技术, 13(3), 166(1987)。
- [4] 曹亮壮 谭锐先, 概率论与数理统计, 268 页, 国防工业出版社, 1982 年。

(收稿日期: 1987 年 9 月 16 日)

活性炭的低温催化氧化再生方法

沈慕仲 王 明 张临阳

(中国科技大学应用化学系)

一、前 言

活性炭对许多有机物有良好的吸附性能, 例如对印染废水有良好的脱色效果。但要将活性炭处理发展成为可行的方法必须解

决再生问题。至今常用的再生方法是热再生, 需要高温(700—900℃), 且控制条件苛刻, 由于高温再生使再生与吸附不能在同一设备中实现, 炭的反复装卸使机械损失增加, 加上炭在高温时的烧蚀, 热再生法耗炭在

Academia Sinica, Beijing)

Zinc is an important element for life. Studying its background values in aquatic environment is significant for evaluation of water quality. This work describes that zinc contents in water samples taken from Xiangjiang River in Hunan Province and from the rivers in Beijing-Tianjin area have been analysed by flame AAS. The distribution types of background values of zinc were handled by mathematical statistic method. The results show that the background values of zinc in the waters above mentioned are in normal ranges compared with world levels. The chemical speciation of zinc in water and sediments of Xiangjiang River were studied as well. ASV-labile zinc in dissolved zinc were found as predominant forms in water. The bound to Fe-Mn oxides are major speciations of Zn in the sediments except residual. The background values of zinc and its different species in water are mainly affected by its geochemical character and environmental factors. (See pp. 30—33)

Effects of Alkali and Alkaline Earth Groups of Population Growth of *Chlamydomonas Reinhardtii*

Shi Jinyuan *et al.* (Department of Tech. Physics, Peking University); Li Yunzhen (Department of Biology, Peking University)

The influence of alkali and alkaline earth group elements of different concentrations on the population growth of green algae that is employed as a biological model. A certain regularity between biological effects of the elements and their position in the periodic table has been discussed. *Chlamydomonas reinhardtii* were cultured in the solution containing some inorganic salts. Based on relation rate of proliferation (R) on each element of IA and IIA Groups, the stimulating concentrations (when $R > 100\%$) and inhibitory concentrations (when $R < 100\%$) have been obtained. The results show that the toxicity of the elements on the algae will increase with the increase of their atomic number (Z) in the same group except Li and Mg. (See pp. 33—35)

Determination of the Quantity of Nonbiodegradable/Nonremoval Substances in Industrial Wastewater

Zhou Xiaojian (Environmental Protection Institute of the Ministry of Light Industry, Beijing)

According to the kinetics of biological process, this paper has proposed the determination of the quantity of nonbiodegradable substances in wastewater, which is then applied to the process of an anaerobic treatment and an aerobic treatment respectively. The results are as follows:

(1) In the anaerobic treatment of cotton pulp black liquor with an UASB reactor, when the COD concentration of the influent is 10—13g/L, the concentration of nonbiodegradable substances, through measuring and calculating, is 4.147g COD/L. Thus, the average value of the maximum COD removal is 63.3%. Meanwhile, in the

batch experiment of the anaerobic treatment of cotton pulp black liquor, the result obtained in the same way is the maximum COD removal can be 63.9%, which further supports this result.

(2) As for the wine lees with the activated sludge process, the average value of the maximum COD removal can be expected to be 86.8%. (See pp. 36—39)

A Study on the Conditions for Treating Wastewater Containing Copper Complex by Reduction-Coagulation Method

Zhang Zhongyan, Yu Shouhui and Zhu Rongfen (Shanghai University of Industrial Technology, Shanghai)

The conditions for treating copper-containing complex wastewater by Fe^{2+} reduction coagulation have been studied. In the mean time, coprecipitation with other inorganic coagulants [CaCl_2 , PAC, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] has been discussed. The results in lab and productive experiments show that when EDTA citric acid or tartaric acid exists in wastewater, the effect of single chemical precipitation on removing copper is very poor. As the unstability of complex copper in acidic solution, Cu^{2+} can be reduced to be Cu^+ with Fe_2^+ at $\text{pH}=4.5-5$, and then by increasing pH to 8—9, coprecipitation will take place. In this way the residual copper in outflow is always less than 1mg/L. Thus, an economical and efficient technology will be presented for treating of copper-containing complex wastewater. (See pp. 44—48)

Simultaneous Determination of Cobalt, Nickel, Copper, Zinc and Cadmium Using Kalman Filtering Spectrophotometry

Li Zhiliang (Hunan University, Changsha) and Shi Leming (China University of Sciences and Technology, Hefei)

A method for simultaneous determination of cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium by Kalman Filtering Spectrophotometry has been proposed based on their chelate-forming reactions with 5-Br-PADN in the presence of Tween—80. Satisfactory results were obtained for the analysis of synthetic and river water samples by the method. (See pp. 56—57)

Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in the Environment

Kang Junxing and Bao Zhicheng (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Because of the extreme toxicity of some of the polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF), the concerns for the health hazards of exposure to PCDD and PCDF led to growing studies of PCDD and PCDF. The purpose of this review is to provide the information of toxicity, construction, major sources, pollution and human professional exposure of PCDD and PCDF. The current status of PCDD and PCDF in China was also discussed primarily in this article. (See pp. 59—67)