



制裘废水厌氧处理的可行性研究

邱熔处 梁文胜 吴东风

(兰州铁道学院环境工程系)

摘要 采用静态试验法研究了制裘过程产生的两股主要废水——浸皮废水和洗皮废水厌氧处理的可行性。浸皮废水对甲烷菌无抑制作用,并具有良好的厌氧生物降解性,甲烷气产率为 $1.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$, COD 去除率可达 87.6%。洗皮废水的甲烷气产率为 $0.82 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。洗皮废水中的洗涤剂 DG7 不能被厌氧降解,但会被污泥吸附,当其浓度低于 50—100 mg/L,甲烷菌可被驯化,不影响厌氧过程。洗皮废水宜与浸皮废水或其它污水合并进行厌氧处理。

制裘过程产生的废水,其中危害性较大的主要来自浸皮和洗皮两工艺。浸皮过程为防止腐化,在水中加入漂白粉和氯化钠,废水的 COD 最高可达 4000mg/L 左右。洗皮过程要加入洗涤剂,废水的 COD 在 5000 mg/L 左右。这两股废水的水量比约为 9:1。大型制裘工厂日排放废水量可达数千立方米,其中污染物的主要成份是动物性油脂、蛋白质和洗涤剂等。目前制裘工厂的废水处理一般是在汇集全厂各种污水后,采用好氧生物处理,其基建和管理费用都较昂贵。近年来,在国内外发展起来的厌氧生物处理,用于处理高、中浓度的有机工业废水,已证明在技术经济上较之好氧生物处理有明显的优越性,本文通过试验说明采用厌氧生物法处理制裘废水在技术经济上是可行的。

一、试验原理与方法

有机工业废水采用厌氧生物处理在技术经济上是否可行,取决于废水中有机物质的浓度和厌氧降解能力,以及废水中有毒物质对甲烷菌的抑制或毒害作用。若忽略厌氧发酵过程细菌细胞合成所需的基质,理论上每去除 1gCOD 产生 0.35L 甲烷气。因此,废水中有机物质厌氧降解的能力可用厌氧发酵

过程废水中单位重量 COD 或单位体积废水产生的甲烷气体量来表示。废水中有毒物质对甲烷菌的抑制作用表现为发酵过程产气的滞后现象,产气速度减慢和总产气量的降低。毒性很大的废水会使甲烷菌受到严重的抑制或被杀灭,致使没有甲烷气产生。水中的毒性又与其浓度有关,含有毒物质的废水经稀释降低其浓度,其中有毒成份的浓度也随之减小,对甲烷菌的抑制作用会减弱,甚至消失。当废水中有毒成份的浓度低于某一定值时,细菌会逐渐被驯化,这时废水中单位重量 COD 产生的甲烷气体量与废水的浓度无关,控制好这个临界浓度可使含有毒物质废水的厌氧生物处理取得最佳效果。

为取得制裘废水厌氧处理的上述基本资料,采用血清瓶静态发酵试验法,这种方法所得的结果与动态模型的接近^[1]。对浸皮废水和洗皮废水分别作了厌氧发酵试验。浸皮废水采用 600ml 血清瓶,在各试样中加入一定量的消化污泥(厌氧菌种)、营养物 and 不同量的待测污水与去离子水,控制各加入物的总容积为 510ml,将废水稀释为 88.8%、58.8%、39.2% 和 19.6% 四种试样,另有一不加废水的空白。洗皮废水的做法同上,采用 300 ml 的血清瓶,试样中废水的稀释比为

71.4%、47.6%、35.7% 和 23.8%，各加入物的总容积为 210ml。用气相色谱仪测定各试样逐日甲烷产量，并测定厌氧发酵前后 COD 和洗涤剂浓度的变化。为观察洗皮废水中洗涤剂的厌氧降解性及其在厌氧发酵过程中可能产生的抑制作用，采用 10ml 浓度为 18.3g/L 的醋酸钠作为基质，在洗涤剂浓度分别为 1 000、500、250 和 100 mg/L 时，测定总产气量的变化。为观察在静态试验中作为厌氧菌种的消化污泥可能对洗涤剂产生的吸附作用，先将污泥煮沸 10 分钟，杀死其中的菌类，以排除可能产生的生物降解作用，然后用振荡器测定污泥对洗涤剂的吸附等温线。

试验中所用的废水取自兰州某制裘工厂，其中浸皮废水的 COD 为 3508mg/L，洗皮废水的 COD 为 5500 mg/L。含洗涤剂 1000 mg/L。试验中所用的洗涤剂采用目前国内各制裘工厂普遍采用的 DG7 号洗涤剂，据生产厂家提供的资料，此种新型洗涤剂的主要成份仍为阴离子型烷基苯磺酸盐，但未能给出详细的成份配方，经测定每克 DG7 洗涤剂产生 0.923g COD。作为厌氧菌种的消化污泥取自某城市污水厂的消化池。全部试验都在 35℃ 温度下进行。

二、试验结果

(一) 浸皮废水的厌氧降解性

图 1 表示浸皮废水的甲烷气产量。甲烷产气速度和最终累积甲烷产量都与污水浓度成正比，在各种稀释比的情况下，均未发现产气滞后现象。图 2 表示各试样加入废水的 COD 量与最终甲烷气净产量的关系，两者呈线性关系，由直线的斜率得出每 gCOD 产甲烷气约 0.29L，每 m³ 废水可得纯甲烷气 1.02 m³。表 1 表示浸皮废水经厌氧发酵去除 COD 的效果，COD 的去除率高达 87.6±1.2%。根据以上试验结果可知，浸皮废水对厌氧发酵无抑制作用，且其中绝大部分有机物可被

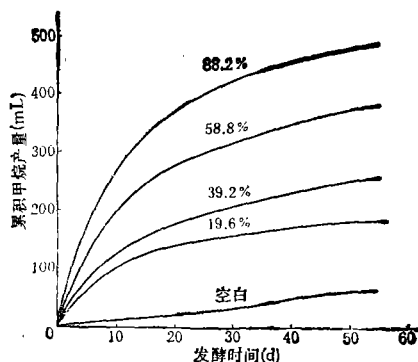


图 1 浸皮废水的甲烷产量

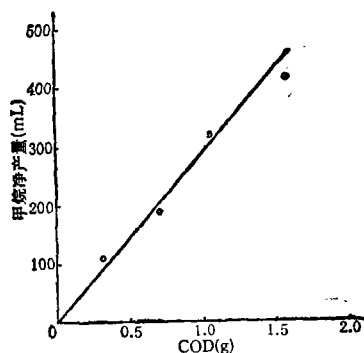


图 2 浸皮废水 COD 与甲烷产量关系

生物厌氧降解。通过计算得出，每去除 1g COD 产生 0.33 ± 0.03 L 甲烷气，此值接近 0.35 的理论值。

表 1 浸皮废水 COD 去除效果

稀释比 (%)	COD (mg/L)		COD 去除率 (%)
	初始	最终	
88.2	3095	449	87.6
58.8	2064	300	88.7
39.2	1375	229	88.1
19.6	688	162	86.0
空白		66	

(二) 洗皮废水的厌氧降解性

图 3 表示洗皮废水甲烷气产量。试验前阶段，产气速度与废水的浓度成反比。在试验的后阶段，除废水稀释比为 71.4% 的试样外，其它各试样的累积甲烷产量均超过空白值，甲烷累积产量与废水浓度成正比。这说

明洗皮废水对甲烷菌具有明显的抑制作用,当废水浓度较低时,甲烷菌可逐渐被驯化,而当浓度较高时,厌氧发酵过程则完全被抑制。图 4 表示当稀释比小于 47.6% 时,废水中的 COD 含量与净甲烷产量的关系,得出每 gCOD 产甲烷量为 0.149L, 每 m^3 废水可得纯甲烷气 $0.820 \pm 0.033 \text{m}^3$, 较浸皮废水要少些。表 2 为废水经厌氧发酵 COD 和洗涤剂的去除效果。COD 和洗涤剂的去除率都相当高,并随废水的浓度减小而增大,这与所得甲烷产气量的试验结果不符,说明洗皮废水中有相当一部份有机物的去除并不是通过生物降解最后转化为甲烷气。

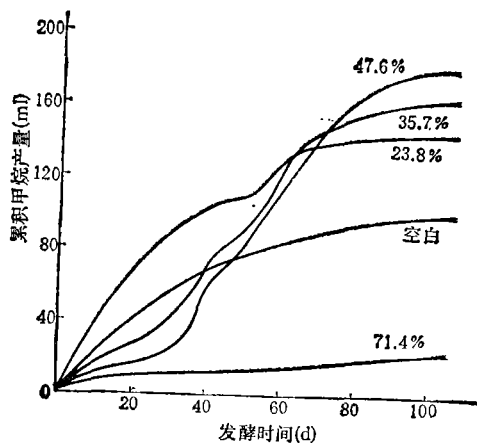


图 3 洗皮废水的甲烷产量

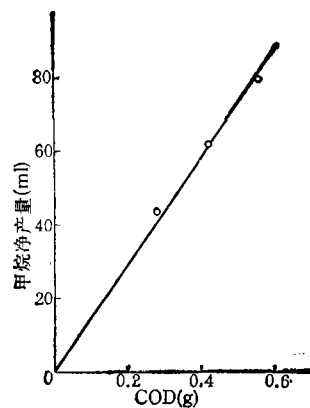


图 4 洗皮废水 COD 与甲烷产量关系

(三)洗涤剂在厌氧发酵中的作用

图 5 表示洗涤剂 DG7 对厌氧发酵的影响。试验中在各试样中加入相同量的醋酸钠基质和 1000、500、250、100 mg/L 四种不同浓度的洗涤剂。与洗皮废水的试验结果类似,在前阶段,产气速度与洗涤剂浓度成反比,其中洗涤剂浓度为 1000mg/L 的试样气体产量自始至终低于空白值。洗涤剂 DG7 对厌氧发酵过程有明显的抑制作用,当其浓度较高时,甲烷菌不能被驯化。在试验后阶段,其余三水样的气体累积产量与空白趋向一致,说明气体产量与洗涤剂的浓度无关,洗涤剂在厌氧发酵过程中不能被降解转化为气体。

表 2 洗皮废水 COD 和洗涤剂的去除效果

稀释比 (%)	COD(mg/L)		COD 去除率 (%)	洗涤剂(mg/L)		洗涤剂去除率 (%)
	初始	最终		初始	最终	
71.4	3929	1021	76.8	659	101	84.8
47.6	2619	423	88.0	439	43	90.4
35.7	1964	327	88.9	330	25	92.6
23.8	1309	208	92.5	200	7	97.1
空白		110			0	

图 6 表示经过灭菌处理的消化污泥对洗涤剂 DG7 的吸附等温线。图中的横坐标 c_e 表示吸附平衡浓度,纵坐标 q_e 表示吸附平衡容量。如纵坐标以右侧的 c_e/q_e 表示,可近

乎得到一直线,表明吸附基本符合朗格缪尔吸附模式。由试验结果可知,污泥对洗涤剂具有相当大的吸附容量,这就是在洗皮废水试验中为什么 COD 去除率与甲烷产量不

符的原因。

污水处理生产装置是连续进水的,污泥吸附洗涤剂的量最终要与进水中洗涤剂的浓

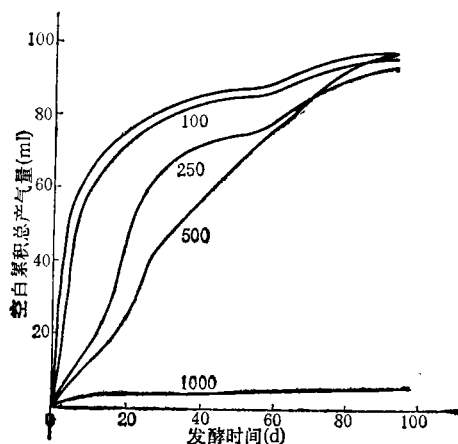


图5 洗涤剂 DG7 对厌氧发酵的影响

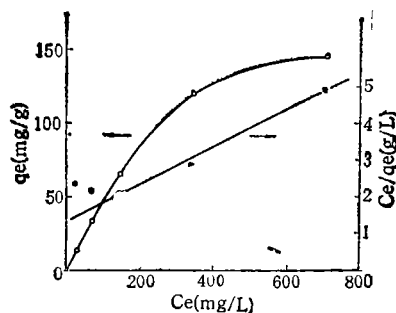


图6 污泥对洗涤剂 DG7 的吸附等温线

度相平衡,进水中洗涤剂的浓度不应超过能被甲烷菌驯化的极值。在静态试验中,平衡浓度则是试样中洗涤剂最终的残留浓度,因此对于生产装置,洗涤剂 DG7 的最大容许浓度应为表 2 中的 43—101mg/L,或取为 50—100mg/L,此值可供动态模型试验或生产运转中参考。

三、结论与建议

制裘工业产生的浸皮废水和洗皮废水,采用厌氧生物处理在技术上均为可行,其中水量最大的浸皮废水具有良好的厌氧降解性,处理过程中还可获得相当多的甲烷气,具有明显的经济效益。洗皮废水中的 DG7 洗涤剂不能厌氧降解,当其浓度不超过 50—100 mg/L 时,对厌氧生物处理无影响,若浓度超过时,则会危及厌氧处理过程。污泥对洗涤剂具有很强的吸附能力。

洗皮废水需与浸皮废水和其它污水合并进行厌氧生物处理,以降低进水中洗涤剂的浓度。浸皮和洗皮两工艺宜采用逆流用水方式,以减少废水量,提高废水中有机物的浓度,并可充分利用洗涤剂,减少水中洗涤剂的含量,为厌氧生物处理创造更有利条件。

参 考 文 献

[1] 邱培处,水处理技术,14(2),120(1988).

(收稿日期:1989年3月30日)

(上接第 57 页)

确可靠,解决了单纯化学方法不能分别测定 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 放射性含量问题。

参 考 文 献

- [1] Sakanoue, M. et al., Determination of Plutonium in Environmental Samples, *Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment*, 171, IAEA, Vienna, 1971.
- [2] Hampson B.L. et al., *Analyst*, 89, 877 (1973).
- [3] 郑汝宽,核防护, (6), 54(1980).
- [4] 韩寿岭,核仪器与方法, 5(4), 107(1985).

- [5] 《环境放射性监测方法》编写组,环境放射性监测方法, 51 页,原子能出版社,北京,1977 年.
- [6] 马俊杰等,辐射防护, 7(2), 128(1987).
- [7] 《海产食品放射性调查》编写组,海产食品放射性调查,第 35 页,原子能出版社,北京,1983 年.
- [8] Lochamy J.C., *The Minimum Detectable Activity Concept*, NBS 75th Anniversary Symposium Report, 1981.
- [9] Holm E. et al., *Method for Determination of ^{237}Np in Low Level Environmental Samples, Radioelement Analysis Progress and Problems*, 231, LYON W. S., Ann Arbor Science, U.S.A., 1980.

(收稿日期:1989年8月28日)

Wang Xunling, Guo Qingxia (Biology Department, Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 31

The plants, *Fuchsia hybrida* Voss. and *Vicia faba* L., were fumigated with ozone at different concentrations. It was observed that the lower level of ozone would stimulate respiration. Such effect did not easily disappear for a long time after stopping fumigation. However, the higher concentration of ozone inhibited respiration. If the injury caused by ozone was not so severe that the plant respiration could recover to normal.

It is suggested that there might be two kinds of mechanism which control the rise and fall of respiration. These two actions compensate and adjust each other under the conditions of controlling ozone doses, resulting in various phenomena of respiration intensity, such as increasing, decreasing or unremarkable changes, recoverable or irrecoverable, etc.

A Study of Photochemical Pollution with a Box Model. Yu Jinxiang (Department of Atmospheric Sciences, Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 34

A box model for simulating the atmospheric photochemical pollution in a valley region has been developed and verified by using real source emission, meteorological and pollutant concentration data for Xigu district in Lanzhou in August of 1983. The model is utilized to study the impact of source density on the photochemical smog concentration.

Anaerobic Fermentation for Fur Processing Wastewater. Qui Rongchu, Liang Wensheng, Wu Dongfeng (Department of Environmental Engineering, Lanzhou Railway College, Lanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 37

Batch bioassays have been applied to determine the feasibility of anaerobic treatment for two main flows of wastewater from fur processing: for soaking wastewater and for scouring wastewater. The former does not restrict methanogens and can be biodegraded easily under the anaerobic conditions with the methane production of $1.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$ while the COD removal percentage as high as 87.6%. In the latter with the methane production of $0.82 \text{ m}^3/\text{m}^3$, detergent DG7 can not be biodegraded anaerobically, but can be adsorbed on sludge and shows effects of restriction to methanogens that can be acclimated, even there is no influence on the anaerobic process when the concentration of DG7 is less than 50–100 mg/L. It is

reasonable for the scouring wastewater to be treated anaerobically with the soaking wastewater or other sewage at the same process.

Heat Feedback in the Catalytic Combustion and Safe-Controlling Technology. Su Jianhua, Wang Boduo (The Seven Design and Research Institute of the Ministry of Mechanical-Electrical Engineering Industry, Xi'an): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 41

This paper deals with the problem of heat feedback and safe control in catalytic combustion of organic waste gas. The increase of gas concentration will lead to the increase of temperature in catalyst bed entrance. If ignition temperature is higher than 350°C , normal heat equilibrium will be destroyed. The authors have concluded that in order to guarantee safety of the system, concentration of waste gas entering into the catalyst bed should be controlled by means of continuous quantitative detection of the gas.

Analysis of Chemical Composition of Activated Sludge. Liu Lifeng, Zhao Shuchang, Deng Yizhao (Dalian University of Technology, Liaoning Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 45

This work is to analyse chemical composition and related characteristics of the sludge sampled from Tianjin Sewage Plant with infrared spectrophotometry and thermogravimetry. The activated sludge derived from wastewater treatment process contains the elements of C, H, O, N, S, P, and mainly belongs to aliphatics in structure. There exist organic groups known as proteins, oil, fibre and humic acid, which will be potential sources of raw material of chemical engineering and alternative fuel.

Detection of Trace PCDFs in China-made Pentachlorophenol. Jiang Ke et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing); Deng Lin, Li Zhongmin (Beijing Institute of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 48

Extremely toxic PCDFs (polychlorinated dibenzofurans) can be formed in the production of pentachlorophenol as by-products. PCDFs including 4–8 chlorine atoms have been identified in China-made Pentachlorophenol using MS/MS method. It is considered as one of the main sources of PCDFs contamination in China. This analytical method has been recommended for application