

厌氧 UASB-好氧工艺处理染料废水的研究

竺建荣 杨艳茹 安虎仁 钱 易

(清华大学环境工程系,北京 100084)

摘要 报道厌氧-好氧工艺处理染料废水的试验结果。厌氧段采用 UASB 反应器,好氧段采用普通活性污泥法。试验结果表明,进水 COD_{1150—1300}mg/L、色度 500 倍的染料废水,在厌氧段停留 6—10h,可获得 60% 以上的 COD 去除率,色度降到 50—100 倍。后续曝气 6h,总 COD 去除率可达 85%—90%,色度降至 20 倍左右。进出水的光谱分析揭示,染料废水的脱色主要发生在厌氧段,并且通过生物降解作用来实现。从这些结果得出,UASB-好氧工艺是处理染料废水的一种经济有效的方法。

关键词 染料废水,UASB 反应器,活性污泥法。

染料废水的处理是迄今尚未很好解决的一个难题,在我国尤其如此^[1-3]。由于染料废水含有相当数量的难降解有机物,采用普通活性污泥法处理不仅 COD 去除率低,脱色效果也不理想。采用混凝沉淀或臭氧氧化等理化方法处理,虽能较好地解决脱色问题,但对溶解性 COD 去除较弱及运行费用很高。最近,有研究报道某些难降解化合物(如芳香族化合物)在厌氧处理条件下可得到有效的分解^[4]。但对染料废水的处理研究尚未见报道。近来,随着新型高效厌氧反应器的开发,厌氧处理装置效能已有很大提高^[5],因此,采用厌氧-好氧工艺处理染料废水已是一个值得重视的研究方向。本文报道了应用 UASB-活性污泥法工艺处理染料废水的试验结果,并对该工艺的可行性及运行控制进行了分析讨论。

1 材料和方法

试验采用的厌氧-好氧处理工艺流程如图 1 所示。厌氧段为 UASB 反应器,有效体积 4.5L。装置放于保温箱内中温 35℃ 运行。好氧段采用活性污泥曝气池并与沉淀池合二为一。曝气池体积 3.0—4.5L,根据厌氧段出水量多少可以调节。沉淀池体积 2.0L。这二者于常温下运行,温度 20℃ 左右。UASB 和曝气池分别采用北京北小河生活污水处理厂消化池污泥和曝气池污泥接种。消化池污泥呈细小的悬浮液,沉降性较差,活性较低(最大比 COD 去除率 0.269g COD/(gVSS · d)),接种量 32.5gSS/L,VSS/SS 值 0.38。曝气

池污泥呈细粒状,投加前先行沉淀,接种量 4.0gSS/L,VSS/SS 值 0.51,SVI 34。对复杂或难降解废水而言,颗粒污泥培养是一关键,并且因水

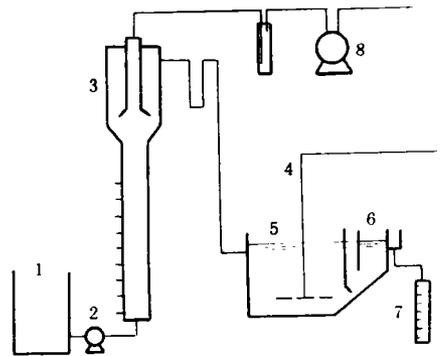


图 1 试验工艺流程

1. 贮水器 2. 计量泵 3. UASB 4. 曝气管 5. 曝气池
6. 沉淀池 7. 出水计量槽 8. 气体流量计

质而异,因此 UASB 反应器先用人工葡萄糖配水启动,然后逐步换用含有实际染料废水的进料驯化并最终进行处理。人工配水和染料废水的水质见表 1。染料废水取自天津染化二厂生产车间,主要含碱性品绿、酸性胡蓝 A 和酸性媒介灰染料等。试验分析项目包括 COD、BOD₅、pH、SS、VSS 等,均采用标准方法测定,色度采用稀释倍数法测定真色来表示^[6]。生物相采用光学显微镜直接观察。

2 试验结果

2.1 启动期

整个试验根据不同的运行特性一共分为 3

阶段。启动期主要用人工葡萄糖配水培养 UASB 历时约 1 个月。具体运行特性见表 2。经过 1 个的颗粒污泥。这是厌氧段成功运行的关键。前后 月的运行,反应器容积负荷提高到 6.87 kgCOD/

表 1 试验用水水质

| 染料废水 | | | | | | 人工配水 | | | | | |
|---------------|--------------|----------------------------|-----------|---|---------|---------------|---------------|--------------|---|-------------|---|
| COD (mg/L) | SS (mg/L) | BOD ₅ (mg/L) | 色度 (倍) | NH ₄ ⁺ -N (mg/L) | pH | COD (mg/L) | 葡萄糖 (mg/L) | 脲素 (mg/L) | KH ₂ PO ₄ (mg/L) | COD : N : P | Na ₂ CO ₃ (mg/L) |
| 2500 | 55 | 320 | 5000 | 0 | 7.0—7.2 | 600—2500 | 600—2500 | 32—140 | 13—55 | 200 : 5 : 1 | 600—1000 |

(m³ · d), HRT 8h, COD 去除率维持在 70% 以上,在本试验末期稳定在 80% 左右。厌氧污泥从悬浮状态转化为细小颗粒状,直径约 1.0mm, SVI 18,污泥活性提高到 0.432gCOD/(gVSS · d)。

表 2 UASB 启动期的运行特性

| 运行时间(d) | 6 | 12 | 15 | 20 |
|--|------|------|------|------|
| 水力停留时间(h) | 12 | 10 | 8 | 8 |
| 水力负荷(m ³ /(m ³ · d)) | 2.50 | 3.00 | 3.75 | 3.75 |
| 容积负荷(kgCOD/(m ³ · d)) | 1.40 | 2.32 | 4.60 | 6.87 |
| 进水 COD(mg/L) | 702 | 967 | 1534 | 2290 |
| 出水 COD(mg/L) | 431 | 483 | 649 | 596 |
| COD 去除率(%) | 38.6 | 50.1 | 57.7 | 74.0 |

2.2 驯化期

从 27d 开始,采用染料废水与人工配水按比例混合后作为进料,对培养的颗粒污泥进行驯化。同时启动好氧曝气池,对好氧污泥边培养边驯化,并且测定整个系统对染料废水的处理效果。试验中染料废水占混合废水的体积比定义为“染料负荷”。当染料废水与人工配水混合后,由于水质不同会发生沉淀反应,使混合废水色度和 COD 有所降低。测定时均以混合后进出水的实际 COD 和色度来表示。该阶段的运行特性见表 3 和图 2。从表 3 可以看出,随着染料负荷的增加,从 0.1 提高到 0.6(V/V),UASB 仍表现出很高的色度去除效果。进水色度 500 倍的混合染料废水,厌氧段停留 7.5h 后色度只有 20 倍。从图 2 可以看出,厌氧段 COD 去除率为 50%—70%。每次染料负荷提升时,COD 去除率均有所下降,然后又逐渐恢复到较高的 COD 去除率。由此说明 UASB 对染料废水有较强的适应能力。后续好氧曝气 6—6.5h,总 COD 去除率均在 90% 左右,

表 3 驯化期工艺运行特性

| 运行时间(d) | 31 | 35 | 41 | 47 |
|-----------------|------|------|------|------|
| 染料负荷(V/V) | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.6 |
| 进水 COD(mg/L) | 1626 | 1653 | 1440 | 1280 |
| 厌氧出水 COD(mg/L) | 573 | 755 | 382 | 360 |
| 曝气池出水 COD(mg/L) | 127 | 105 | 176 | 130 |
| 厌氧 COD 去除率(%) | 64.8 | 54.3 | 73.5 | 71.9 |
| 总 COD 去除率(%) | 92.2 | 93.6 | 87.0 | 89.8 |
| 进水色度(倍) | 100 | 200 | 300 | 500 |
| 厌氧出水色度(倍) | 0 | 5 | 10 | 20 |
| 曝气池出水色度(倍) | 0 | 0 | 2 | 10 |

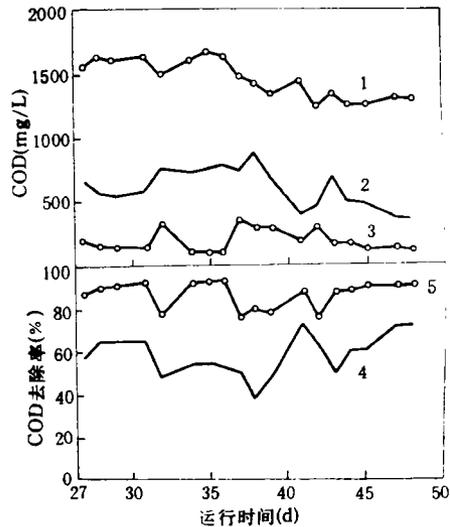


图 2 驯化期工艺运行特性

- 1. 进水 2. 厌氧出水 3. 曝气池出水
- 4. 厌氧 COD 去除率 5. 总 COD 去除率

好氧段去除率在 55%—65% 之间。本阶段颗粒污泥持续增长,活性提高到 0.75gCOD/(gVSS · d) (VSS/SS 约 0.5)。好氧活性污泥初期呈分散状态,后期形成絮状体,沉降性能良好,SVI 45。镜检发现活性污泥组成主要是细菌,也有大量原

生动物存在,如钟虫、纤毛虫类等。

2.3 正式运行期

本阶段保持进水染料负荷 0.75 不变,通过缩短 HRT 来考察厌氧段及系统工艺对染料废水的实际处理效果。试验结果见表 4。表 4 表明,进水 COD1150—1300mg/L、色度 500 倍的染料废水,在厌氧段停留 6—10h,COD 去除率保持在

表 4 正式运行期工艺运行特性

| | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|
| 运行时间(d) | 56 | 61 | 70 | 77 |
| 进水 COD(mg/L) | 1315 | 1235 | 1195 | 1155 |
| 厌氧出水 COD(mg/L) | 443 | 444 | 476 | 610 |
| 曝气池出水 COD(mg/L) | 134 | 155 | 162 | 266 |
| 厌氧 COD 去除率(%) | 66.3 | 64.0 | 60.2 | 47.2 |
| 总 COD 去除率(%) | 89.8 | 87.4 | 86.4 | 77.0 |
| 厌氧段 HRT(h) | 10 | 8 | 6 | 4 |
| 进水色度(倍) | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 厌氧出水色度(倍) | 50 | 100 | 75 | 250 |
| 曝气池出水色度(倍) | 20 | 25 | 20 | 100 |

60%以上,有机负荷为 3.16—4.78kgCOD/(m³·d)。后续好氧处理 6h,总 COD 去除率 85%—90%。如果 HRT 进一步缩短到 4h,有机负荷增加到 6.93kgCOD/(m³·d),则厌氧段 COD 去除率急剧下降,从 66%减小到 47%,总 COD 去除率也从 90%下降到 77%,相应的好氧段 COD 去除率从 70%降低到 56%。这一结果说明染料废水处理过程中厌氧段的作用较大。处理前后的废水色度变化见图 3 和图 4。进水色度 500 倍的废水,在厌氧段停留 6—10h,色度降到 50—100 倍。再经曝气后,出水色度仅为约 20 倍(图 3)。

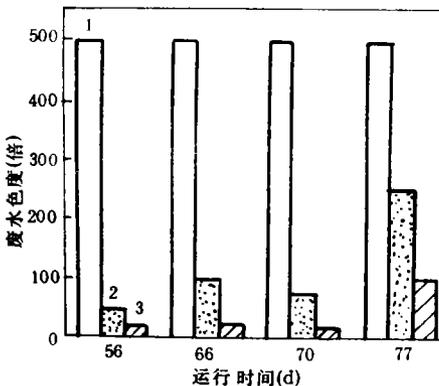


图 3 处理前后废水的色度变化

1. 进水 2. 厌氧出水 3. 曝气池出水

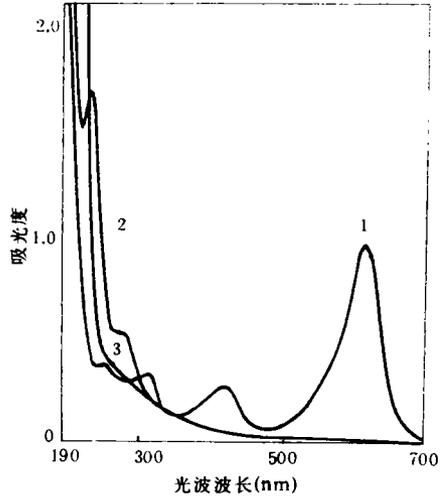


图 4 进出水光谱分析

1. 进水 2. 厌氧出水 3. 曝气池出水

但当 HRT 缩短至 4h,出水色度迅速增加,说明染料废水在厌氧段的降解脱色有一反应速率阈值。图 4 则表明经过 UASB-活性污泥法处理后,染料发生了降解与转化,反映在图中就是原先的染料显色吸收峰消失。这一现象在厌氧段出水就已十分明显。由于厌氧污泥对染料的吸附作用在运行 1—2 周后即趋于饱和状态,因此,染料的去 除与脱色主要是通过生物降解作用来实现的。

3 讨论

3.1 UASB-活性污泥法处理染料废水的可行性

本试验结果表明,对于所研究的染料废水,UASB-活性污泥法工艺具有很好的处理效果。进水 COD1150—1300mg/L、色度 500 倍的染料废水,在厌氧段停留 6—10h,可以去除 60%以上的 COD,色度降到 50—100 倍。后续曝气 6h,则总 COD 去除率可达 85%—90%,色度降到 20 倍左右。因此,UASB-活性污泥法工艺是处理染料废水的一种经济而有效的方法,既可降解废水中的有机物,又能较好地去除废水色度。对于其它有色废水的处理,如印染废水、纺织废水等,该工艺也有很大的潜在应用价值,因为这些废水中易降解有机物组分增多,而难降解染料类组分减少。它不仅适用于低浓度有色废水(几百至几千 mg/L COD)的处理,而且在解决高浓度有色废水的污染方面更有优势,因为厌氧段 UASB 反应器能

有效地去除大部分有机物并行脱色,进而大大降低好氧处理所承受的处理负荷,节省能耗,减少运行费用。

3.2 UASB 反应器的运行控制

厌氧段的运行控制十分重要,它决定整个工艺的处理效果。传统的厌氧处理装置,由于停留时间长,处理效能低而受到应用限制。已有文章报道采用厌氧滤池-好氧活性污泥-活性炭工艺处理印染废水^[7,8],但应用厌氧滤池或其它高效厌氧装置处理染料废水的报道尚不多见。实际上,UASB 反应器比厌氧滤池具有更好的运行性能^[5]。本试验中 HRT 6—10h 即取得了满意的运行效果。它的一个重要特征是形成颗粒污泥,这是成功运行的关键。为了得到良好的颗粒污泥,对染料废水等难降解废水而言,可以考虑先培养后驯化的方式进行运行控制。由于形成颗粒污泥,反应器表现出较高的有机负荷,与好氧处理相比,又有较强的脱色活性。不过,染料在厌氧条件下的降解脱色机理尚不清楚。笔者认为,这是基于厌氧代谢中特殊的先还原后氧化反应,使染料结构发生改变而利于降解。在一般的好氧生物

处理中氧化代谢处于主导地位,而染料分子本身却设计为对氧化作用具有较强的抵抗能力。最近,Holliger 等报道^[4],芳香族化合物的厌氧降解途径与好氧降解途径不同,厌氧降解中没有需氧酶的参与,环裂解是以芳香环的还原为先导。染料分子中普遍含有一个或多个芳香环,因此这些结果在一定程度上支持上述解释。确切的染料降解机理尚待进一步试验研究。

参考文献

- 1 Clarke E A and Anliker R. The Handbook of Environ. Chem. (Vol. 3, Part A). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1980; 181—215
- 2 Waters B D. Water Pollut. Control. . 1979, 51:12
- 3 周学双. 化工环保. 1992, (6):333
- 4 Hollinger C et al. . Proc. 5 th Int. Symp. on Anaerobic Digestion. Bologna, Italy, 1988; 157—168
- 5 Hulshoff Pol L W and Lettinga G. Wat. Sci. Technol. 1986, 18(12):41
- 6 宋仁元等(译). 水和废水标准检验法. 北京:中国建筑工业出版社,1985
- 7 国家环保局科技处等编. 纺织印染废水,北京:化学工业出版社,1988
- 8 汪凯民、靳志军. 环境科学. 1992,13(4):62

• 环境信息 •

欧洲共同体污染土地整治市场

据市场分析师 Frost 和 Sullivan 的一项新研究表明,欧共同体污染土地整治市场,到 2000 年将达到 58 亿美元,几乎是 1992 年的 3 倍。1992 年污染土地咨询服务为 3.37 亿美元,预计到 2000 年将达到 9.31 亿美元。1992 年,差不多 2/3 的市场为传统处理。就地处理市场仅为 1.19 亿美元,但预计将会大增。异地处理为 2.8 亿美元,预计

也会迅速增加。德国是迄今欧共同体土地整治服务的最大用户,1992 年拥有一个估计 10 亿美元的市场,大大高于第二大用户—美国(5.72 亿美元)。分析家们说,欧共同体内有 60 万个遭污染的地点,其中 15.4 万个需要清除。

小康译自 ES&T,1993,27(7):1243

防污剂三丁锡引起的海洋污染

据英国环境部发起的一项研究表明,防污剂三丁锡(TBT)引起的海洋污染,已使北海敏感动物的生存处于危险之中。根据畸形程度对一种海螺——犬峨螺的种群进行了评价,并将评价结果标绘在地图上。据位于伦敦的环境数据服务处称,北海南部海域的所有种群都受到严重影响。被研究人员移植到比利时、荷兰和德国沿海地区的所有犬峨螺,都变得不育了。这些研究人员将他们的

犬峨螺畸形地图与 TBT 污染图进行了比较,他们认为 TBT 是“罪犯”。北海中这种化学品主要来源于用于船舶的防污涂料。自 1987 年以来,北海国家已禁止较小的船只使用这类涂料。但在 1993 年 12 月,北海国家环境部长们同意迫使国际海事组织全面禁止 TBT。

淮海译自 ES&T,1994,28(3):112A

Experiment-based Evaluation of the Materials for Removal of Fluorides from Drinking Water. Qu Changling et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(4), 1994, pp. 19—22

The optimum conditions for polyaluminum species, CF-1 and PC85-3 to remove fluorides from drinking water, such as pH value, ageing and agitation, were compared in detail and activated alumina, bone carbon and UR-3700 chelate resin were tested for their equilibrium capacity of fluoride removal, the effect of water hardness, etc. The results show that polyaluminum species, CF-1 and PC85-3 removed the excessive fluorides from drinking water to an acceptable level for drinking use but had limited applications. Activated alumina and bone carbon were more effective filters for removing fluorides from drinking water. The optimum pH values for the fluoride removal by polyaluminum species were 6—7. The efficiency of fluoride removal was the same at water temperatures ranged from 10—30°C. The stirring time of 1—3 min and agitation time of 10—15 min were satisfactory for fluoride removal from drinking water. The equilibrium capacity of fluoride removal for activated alumina was 0.89—1.75 mg/g. The efficiency of fluoride removal was related to pH, concentration of fluoride, salinity and hardness. **Key words:** fluoride removal, polyaluminum, activated alumina, bone carbon, drinking water.

Selection of the Methods for Extraction and Determination of Extracellular Polymers from Anaerobic Sludge. Liu Zhijie et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(4), 1994, pp. 23—26

Extracellular polymers (ECPs) were extracted from 4 kinds of anaerobic sludge by using 6 different ECPs extracting processes, i. e., sulfuric acid process, sodium hydroxide process, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) process, boiling benzene process, distilled water process and steaming process, which have been used to extract ECPs from activated sludge. The concentrations of polysaccharides in the extracts were determined by both the phenol-sulfuric acid method and the anthrone-sulfuric acid method, and the concentrations of nucleic acid were also measured to examine the degree of cells damaged. The results show that the sulfuric acid process can extract more ECPs from anaerobic sludges, with a less degree of damage to cells, than other processes. The phenol-sulfuric acid method was found more suitable to measure the concentration of polysaccharide. The level and composition of ECPs in anaerobic sludges were also discussed.

Key words: anaerobic sludge, extracellular polymer, extraction method, sulfuric acid process for ECP

Levels of Mercury in Soil and Their Geographical Distribution in Tibet. Zhang Xiaoping et al. (Changchun Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(4), 1994, pp. 27—30

205 Samples of soil were taken from different sites in Tibet and analysed for their levels of mercury in soil. The data obtained were processed by using a method for mathematical programming statistics on a microcomputer and making some related computations. The results show that the average level of mercury in soils from Tibet was 0.021 mg/kg and significantly lower than the average national level of 0.04 mg/kg. The level of mercury in soil was distributed in Tibet with a total trend of gradually decreasing from the southeast to the northwest that was consistent with the direction of changes in the zonal successions of vegetation and soil in Tibet. The level of mercury was closely related to the basic attributes of soil and mercury tends to be concentrated upto the organic matter and glutinous grains of soil.

Key words: mercury, soil, Tibet.

Study on the Treatment of Dye-stuff Wastewater with an Anaerobic/Aerobic Process. Zhu Jianrong et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(4), 1994, pp. 31—34

The results were reported from a study on the treatment of dye-stuff wastewater by using an anaerobic/aerobic process, wherein the anaerobic stage was carried out in a UASB reactor and the aerobic stage was using a conventional activated sludge process. The results show that with a raw dye-stuff wastewater of 1150—1300 mg COD/L and 500 fold colourity (a colour scale meant by the number of dilution times leading to a colour that seems to be the colour of tap water) under the condition of HRT 6—10 h at the anaerobic stage, the COD removal was more than 60% and the colourity was reduced to 50—100 folds. If followed by an additional 6 h aeration treatment, the total COD removal was up to 85%—90% and the colourity was further reduced to about 20 folds. The spectrometric analyses of influent and effluent revealed that the decolouration of dye-stuff wastewater mainly took place at the anaerobic stage and was achieved through biological degradation. It was concluded that the anaerobic/aerobic process was a cost-effective way to treat a dye-stuff wastewater and was of a great value of practical application.

Key words: dye-stuff wastewater, UASB reactor, activated sludge process, COD removal, decolouration.

Study on the Total Mercury and Methyl Mercury Contaminations in Fish from the Songhuajiang