

# “混凝+生化”处理高浓度染料废水的试验研究

崔巍, 林海, 温晓龙

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

[摘要] 染料废水水质复杂, 常规工艺很难处理。以河北某生产染料化工厂的废水为对象, 对其处理工艺进行了试验研究。结果表明, 采用“PFS+MS”两步混凝+水解酸化+生物接触氧化+炉渣吸附工艺处理染料废水取得了良好的效果。处理后色度由原水的 11 111 倍降至 80 倍,  $COD_{Cr}$  由 7 762 mg/L 降至 310 mg/L, 去除率分别为 99.3% 和 96.0%。

[关键词] 染料废水; 二级混凝; 水解酸化; 生物接触氧化

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2005)03-0056-04

## Experimental research on the highly concentrated dyeing wastewater treatment by the coagulation - biochemical technique

Cui Wei, Lin Hai, Wen Xiaolong

(School of Civil & Environmental Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Owing to its highly concentrated chroma and complicated organic ingredients, dyeing wastewater is regarded as a big problem in industry wastewater treatment. The treatment technics of the dyeing wastewater from a chemical plant in Hebei has been studied and a good result is obtained after using the treatment technics of PFS + MS two stages of coagulation - hydrolysis - contact oxidation - slag adsorption. After this treatment, the chroma of the wastewater drops from 11 111 to 80, the  $COD_{Cr}$  from 7 762 mg/L to 310 mg/L, and the removal rate is 99.3% and 96.0% respectively.

**Key words:** dyeing wastewater; second grade-coagulation; hydrolysis-acidification; biocontact oxidation

染料废水的主要特点是高色度、高  $COD_{Cr}$ 、有机成分复杂、含盐量高、可生化性差等。其处理最突出的问题是色度和难降解有机物的去除问题<sup>[1,2]</sup>。因此, 加强研究开发高效、经济的预处理技术和高色度、高  $COD_{Cr}$  废水处理技术, 合理规划染料工业废水的组合处理措施及尽可能降低处理成本已成为当务之急。

河北省某生产染料化工厂废水排量为 100~150  $m^3/d$ , 色度高达 11 111 倍,  $COD_{Cr}$  为 7 762 mg/L, 同时废水中含有大量的无机盐, 毒性大, 可生物降解性能差。现有的处理工艺: 原水→预沉淀→蒸汽加热→ $NaClO$ 氧化→三级自然沉淀→三倍生活污水稀释→排放。存在问题是运行成本高(40 元/t)、耐冲击负荷能力差、自动化程度差。受该厂的委托进行了处理染料废水的试验研究。现场排放指标要求出水色度 < 180 倍; 出水  $COD_{Cr}$  < 500 mg/L。

### 1 方案制定

由于本次试验的染料废水色度高、毒性大、 $COD_{Cr}$  高、可生化性差, 同时由于原水中含有微量细

小的染料产品, 所以先采用混凝法去除部分有机物和微量悬浮物质, 降低色度和去除一部分  $COD_{Cr}$ , 从而降低污染负荷, 为后续生化处理创造条件。由于废水的  $COD_{Cr}$  高、可生化性差, 所以必须先进行厌氧水解酸化, 再进行好氧处理。厌氧法处理染料废水的主要作用是通过水解和酸化, 改变难降解有机物的化学结构, 提高废水的可生化性, 为后续的好氧生物降解创造良好的条件, 同时能降解部分  $COD_{Cr}$  和发挥其脱色作用<sup>[3]</sup>。生物接触氧化对有机物的去除率高, 具有较高的耐冲击负荷能力, 不会发生污泥膨胀现象, 便于操作管理, 且占地面积小, 因此被广泛采用<sup>[4]</sup>。在该次试验研究中好氧单元选择了生物接触氧化法, 实践证明: 它对难降解染料废水  $COD_{Cr}$  的去除效果显著。

由于生化处理  $COD_{Cr}$  和色度的去除率有一定的范围, 因此结合生产现场实际, 我们设计将厂内部分生活污水与混凝出水按一定比例混合后进生化处理系统, 这样可以降低生化处理部分的污染负荷, 使出水达标, 与此同时, 生活污水中含有大量的微生物及

氮、磷等营养物质,它们对提高生化处理效果极为有利。

该染料废水的水质和水量经常发生波动,为确保出水水质达到排放要求,拟采用炉渣吸附作为后处理工艺。利用炉渣吸附处理废水,可以以废治废,且无直接成本,可大大降低运行成本,同时能有效地去除废水中的色度和各种有机物,因此确定该染料废水的处理流程:原水→混凝(预处理)→水解酸化→生物接触氧化→炉渣吸附(后处理)→出水。

## 2 试验仪器、药剂及水质分析方法

### 2.1 仪器装置和药品

JJ-4 电动搅拌器,可见光栅分光光度计,35 W 曝气机,盐酸,氧化钙,聚铁(PFS),硫酸镁(MS),阴离子型聚丙烯酰胺(PAM)。

混凝静态和动态试验均是在日本产六轮定时控速搅拌器上进行,优化各种工艺参数和生产生化处理用水样。

生化试验在上海嘉汀模型厂生产的全自动废水生化处理装置中动态进行。厌氧酸化反应器体积 10L,接触氧化反应器体积 20 L,二沉池体积 12 L。

吸附装置中使用炉渣作为填料,其体积为 1 L。

### 2.2 水质分析方法

COD<sub>G</sub> 采用重铬酸钾滴定法,色度采用稀释倍数比色法。

## 3 结果和讨论

### 3.1 混凝预处理

首先进行了 pH 的确定、混凝剂和助凝剂种类的选择、用量、搅拌时间和搅拌速度试验,发现如果只是一步混凝,对于试验废水来讲,即使加大用量,也难以达到理想的效果。通过查阅文献,决定采用多级混凝工艺即两步混凝的方法。对于两步混凝所用药剂,经过大量的探索和实践,最后发现了一种适合该染料废水的优质混凝剂 MS。

通过工艺条件优化试验得出的最佳工艺参数:混凝 pH 为 12,用石灰乳调节,其用量 5~8 kg/m<sup>3</sup>;在硫酸铝、PFS、三氯化铁、聚铝(PAC)、明矾、七水硫酸亚铁六种混凝剂中确定 PFS 为一步混凝药剂,用量为 1 kg/m<sup>3</sup>,快搅时间为 3 min,快搅速度 180 r/min;配合 PFS 的助凝剂在阴离子型、阳离子型和非离子型 PAM 中选择,确定阴离子型 PAM,用量为 15 g/m<sup>3</sup>,慢搅 20 min,慢搅速度 80 r/min,一级混凝沉降时间 80 min;MS 为二步混凝所用药剂,用量为 2.5 kg/m<sup>3</sup>,快搅 3 min,快搅速度 180 r/min;配合 MS 的助凝剂

为 PAM,用量为 10 g/m<sup>3</sup>,慢搅 20 min,慢搅速度 80 r/min,二级混凝沉降时间 60 min。混凝前后的水质指标见表 1。

表 1 试验废水混凝前后的水质指标  
(PFS+MS 两步混凝工艺)

项目	原水	混凝出水	去除率/%
COD <sub>G</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	7 762	3 419	55.95
色度/倍	11 111	667	94.00

### 3.2 生化试验

该试验基本工艺为水解酸化、生物接触氧化,采用动态连续试验,包括菌种培养、驯化及满负荷运行三个阶段。菌种取自高碑店污水处理厂。生化进水是用混凝出水与生活污水按 1:1 比例配制而成,混合后的生化进水 COD<sub>G</sub> 约为 1 800 mg/L。

#### 3.2.1 菌种的培养

由于高碑店污水处理厂处理生活污水,而染料废水的营养配比和污染负荷与生活污水有很大差异。因此,必须对微生物进行培养和驯化。培养阶段,自配进水,1L 进水中加入 1g 葡萄糖,并按 m(C):m(N):m(P) = 100:5:1 的比例再加入相应量的尿素和磷酸二氢钾。此时配置的进水 COD<sub>G</sub> 为 1 000 mg/L 左右。水解酸化和接触氧化出水稳定后,每升进水加入 2 g 葡萄糖,尿素和磷酸二氢钾的投加量按比例增加;此时进水 COD<sub>G</sub> 为 1 000~2 000 mg/L,试验结果如图 1,图 1 的 COD<sub>G</sub> 去除率为水解酸化和接触氧化的 COD<sub>G</sub> 总去除率。

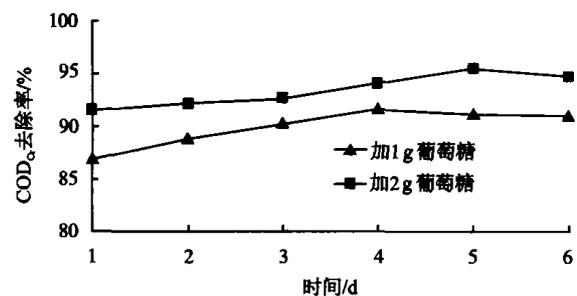


图 1 不同培养条件下时间对 COD<sub>G</sub> 去除率的影响

试验结果表明,随着进水负荷的增加,出水 COD<sub>G</sub> 也在逐渐增长,但 COD<sub>G</sub> 去除率基本稳定,均保持在 90%左右,这说明菌种已基本适应进水水质。培养阶段历时 12 d。在进水 COD<sub>G</sub> 为 1 902 mg/L 左右的情况下,最终出水 COD<sub>G</sub> 基本在 200 mg/L 以下。培养阶段结束,进入菌种的驯化阶段。

### 3.2.2 菌种的驯化

动态驯化是向已经培养好菌种的生化处理系统逐渐加入经混凝处理后的染料废水, 逐渐淘汰不适应该废水的菌种, 同时使适应该废水的菌种不断增殖。生化进水中混凝处理后出水的添加比例分别为10%、24%、35%、50%, 生活污水相应添加比例分别为90%、76%、65%、50%, 每一阶段的驯化时间为6d, 当加入混凝处理后的染料废水比例为50%时, 即认为系统满负荷运行。各进水负荷试验结果见图2, 图2中COD<sub>G</sub>去除率为水解酸化和接触氧化的COD<sub>G</sub>总去除率。

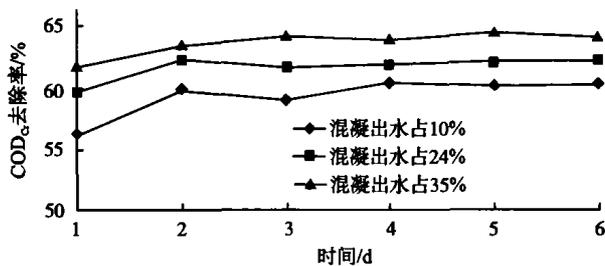


图2 不同驯化条件下时间对COD<sub>G</sub>去除率的影响

由图2可以看出, 在混凝出水占10%的曲线上, 第一天加入混凝出水, 进水COD<sub>G</sub>负荷由1841 mg/L降至612 mg/L, 但出水COD<sub>G</sub>的去除率却由培养时的94.5%下降至56.3%, 说明染料废水中的污染物质影响菌种活性。随着驯化时间的增加, COD<sub>G</sub>的去除率又有所上升, 直至趋于稳定。这说明, 菌种已经开始慢慢适应进水的水质。在此基础上继续加大混凝出水所占进水的比例。

通过上述三种不同比例进水的动态驯化试验可以看出, 当系统增加进水负荷时, 系统均受到不同程度的冲击, COD<sub>G</sub>去除率有所下降。随着驯化的进行, COD<sub>G</sub>的去除率又有所上升, 直至趋于稳定。这说明, 菌种逐渐适应了进水水质。

以上试验结果表明, 此时菌种已经完全适应处理该废水了, 出水COD<sub>G</sub>去除率稳定, 最终出水COD<sub>G</sub>保持在500 mg/L左右, 去除率达到64%左右。驯化阶段历时18d, 驯化阶段结束, 进入满负荷试验部分。

在菌种驯化过程中, 污泥中的微生物主要发生两个变化。其一是能利用该废水中有机污染物的微生物数量逐渐增长, 不能利用的则逐渐死亡、淘汰; 其二是能利用该废水的微生物在废水有机物的诱发下, 产生能分解利用该物质的诱导酶。在污泥的驯化阶段, 当出水水质比较稳定时出现的微生物有钟虫、

变形虫、等枝虫、累枝虫、循环虫、线虫、轮虫等。污泥色相为带有黄色的茶褐色。

### 3.2.3 全系统满负荷运行

考虑到混凝出水水质以及生化系统的承受能力, 确定进入生化系统的水按混凝出水与模拟生活污水为1:1的比例, 处理水量为100 kg/d。满负荷动态试验见表2。

表2 满负荷运行(混凝出水占50%)试验结果

天数/d	进水 COD <sub>G</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	进水 pH	厌氧出水 COD <sub>G</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	好氧出水 COD <sub>G</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	出水 pH	COD <sub>G</sub> 去除率/%
1	1905	8.8	1367	688	6.8	63.9
2	1952	8.9	1306	664	6.7	66.0
3	1836	8.5	1270	656	6.5	64.3
4	1883	8.7	1435	588	6.6	68.7
5	1785	8.9	1390	593	6.5	66.8
6	1812	8.9	1393	583	6.4	67.8

由表2可以看出, 系统的运转已经稳定。对上述数据统计计算后, 并测定了各单元的进出水色度、BOD<sub>5</sub>、pH, 得出了生化系统在满负荷运行条件下的平均指标, 见表3。

表3 生化处理系统正常运行时的平均进出水指标

项目	COD <sub>G</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	色度/倍	pH
厌氧进水	1862	247	523	8.8
厌氧出水	1360	281	240	7.9
好氧出水	628	71	200	6.6
去除率/%	66.3	71.3	61.8	-

通过厌氧菌水解酸化的作用, 使BOD<sub>5</sub>/COD<sub>G</sub>由厌氧进水的0.13提高到厌氧出水的0.21, 废水的可生化性提高, 有利于好氧菌对有机物进一步降解。

在原水COD<sub>G</sub>为7762 mg/L, 色度为11111倍条件下, 经两级混凝、水解酸化和接触氧化工艺处理, 出水色度和出水COD<sub>G</sub>未达标, 需进行后处理。

### 3.3 炉渣吸附试验

由于原水经混凝、生化处理后水质未达到要求, 同时考虑到今后水质的变化, 因此对好氧出水进行了炉渣吸附试验。

炉渣粒度为1~3 mm, 废水经炉渣的吸附时间为2h。进水COD<sub>G</sub>628 mg/L, 色度200倍, pH6.5; 经炉渣吸附后出水COD<sub>G</sub>310 mg/L, 色度80倍, pH6.8。吸附后的炉渣可采用自来水反冲洗的方法再

生,再生率可达 80%~90%,炉渣可以反复利用。

由此说明炉渣吸附效果明显,COD<sub>G</sub> 去除率 50.6%,色度去除率 60%。在实际设计时,可采取加大炉渣量,减少更换周期的措施。

### 3.4 处理效果

处理效果见表 4。

## 4 结语

(1)“PFS+MS”两步混凝+水解酸化+生物接触

表 4 PFS+MS 两步混凝+水解酸化+生物接触氧化+炉渣吸附工艺处理染料废水效果

项目	pH	色度/倍	COD <sub>G</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	SS/(mg·L <sup>-1</sup> )	硫化物/(mg·L <sup>-1</sup> )	苯胺/(mg·L <sup>-1</sup> )
原水	7.2	11 111	7 762	906	998	5.45	11.5
混凝出水	12.0	667	3 419	587	-	-	-
厌氧进水	8.8	523	1 862	247	-	-	-
厌氧出水	7.9	240	1 360	281	-	-	-
好氧出水	6.5	200	628	71	312	1.28	4.25
炉渣吸附出水	6.8	80	310	46	298	1.17	4.12
总去除率/%	-	99.3	96.0	94.9	70.1	78.5	64.1

氧化+炉渣吸附工艺处理染料废水取得了良好的效果。废水处理,色度由原水的 11 111 倍降至 80 倍,COD<sub>G</sub> 由原水的 7 762 mg/L 降至 310 mg/L,去除率分别为 99.3%和 96.0%。

(2)该试验不但对解决河北某化工厂染料废水处理工程设计提供了一条可行途径,而且对于类似高浓度染料废水的治理具有借鉴和参考价值。

### [参考文献]

[1]李家珍.染料、染色工业废水处理[M].北京:化学工业出版社,

1997. 125-127

[2]刘俊峰.中小型厂印染废水的处理方法[J].工业水处理,1996,16(6): 6-7

[3]程国峰,等.厌氧生物处理在印染废水处理中的应用[J].中国沼气,1997,15:1

[4]郑广宏,乔俊莲,顾国维,等.水解-接触氧化-生物炭工艺处理印染废水[J].工业水处理,2003,23(10):10

[作者简介] 崔巍(1978—),2002级北京科技大学在读硕士研究生。电话:13311323295,E-mail:cc626@sohu.com 和 cuiwei626@163.com。

[收稿日期] 2004-11-22(修改稿)