

# 混凝-水解酸化/接触氧化-臭氧曝气 生物滤池处理制革废水

周芬<sup>1,2</sup>, 汪晓军<sup>1,2</sup>, 朱官平<sup>1,2</sup>, 陈彦<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学环境工程与科学学院, 广东 广州 510006;  
2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘要:** 采用混凝沉淀-水解酸化/接触氧化-臭氧曝气生物滤池工艺处理某制革厂废水, 给出了工艺流程, 并对处理前后的水质指标进行了分析。结果表明, 最终出水 COD、氨氮分别可以稳定在 50 mg/L 和 7 mg/L 以下, 达到了回用标准, 约 67% 的最终出水得到回用, 减少了 95.56% 的 COD 和 97.78% 的氨氮排放量。在不考虑人工费及折旧的情况下, 运行成本约为 3.41 元/t。

**关键词:** 制革废水; 混凝; 臭氧预氧化; 曝气生物滤池

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0067-04

## Treatment of tannery wastewater by combination of coagulation sedimentation-hydrolytic acidification with contact oxidation-ozone biological aerated filter process

ZHOU Fen<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-jun<sup>1,2</sup>, ZHU Guan-ping<sup>1,2</sup>, CHEN Yan<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The combination of coagulation sedimentation-hydrolysis acidification with contact oxidation-ozone biological aerated filter process is applied to treat the tannery wastewater. The process flow is shown and the water quality before and after treatment is analyzed. The result shows that the concentration of COD and ammonia nitrogen in effluent could be stabilized below 50 mg/L and 7 mg/L, respectively. The quality of effluent meets the reuse standard. About 67% of the effluent can be reused. 95.56% COD and 97.78% ammonia nitrogen emission are reduced. The treatment cost is only 3.414 yuan/t without counting depreciation and labor cost.

**Key words:** tannery wastewater; coagulation; preozonation; biological aerated filter

制革工业是轻工行业中仅次于造纸行业的高耗水、重污染行业, 皮革生产要经过浸水、浸灰脱毛、脱灰、浸酸、鞣制、中和、加脂、染色等多种复杂的物理化学过程, 使用了大量的化工材料, 使得制革废水具有高硫、高 Cr(III) 含量、高含盐量和高悬浮物、高耗水量等特点<sup>[1]</sup>。广东省佛山市南海区某制革厂每天产生废水 70 ~ 150 m<sup>3</sup>, 其中的主要污染物为 COD、总铬、硫化物、悬浮物。2009 年下半年到 2010 年上半年, 佛山市南海区为了实现节能减污清洁生产, 限制企业 COD 排放总量, 要求 COD 排放浓度低于 50 mg/L, 并对废水进行回用, 减少能源消耗。该制革厂原有一套简易的废水处理设施, 但其处理规模及处理后出水均无法满足要求, 需对其改进。本文提出混凝沉淀-水解酸化/接触氧化-臭氧曝气生物滤池(BAF)工艺, 对各处理工段出水水质进行分

析, 确定工艺运行最佳参数, 进行经济分析和水质评价, 通过试运行验证了所提工艺的有效、可行性。

### 1 废水水质、水量及排放标准

该制革厂废水水量为 70 ~ 150 m<sup>3</sup>/d, 废水量随工厂生产的淡旺季变化而变化, 且排放不连续、不均匀, 具有很强的瞬时性, 水质差别大。随着生产的

表1 进出水的主要水质指标

检测项目	进水水质	出水水质	目标出水
pH	5 ~ 9	7 ~ 8	7 ~ 8
色度	128 ~ 300	64 ~ 128	50
COD 质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	800 ~ 1800	400 ~ 800	50
氨氮质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	50 ~ 80	47 ~ 63	10
硫化物质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	<12	<0.1	1.0
总铬质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	<8.0	<1.4	1.5

收稿日期: 2011-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51078149)

作者简介: 周芬(1987-), 女, 硕士生, 主要从事水污染控制研究, 416438267@qq.com; 汪晓军(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事水处理方向研究, 通讯联系人, cexjwang@scut.edu.cn。

变化,出水的水量与水质已经有了很大的变化,该厂原有的废水处理设施处理能力逐渐下降,其进出水主要水质指标见表 1。

## 2 废水处理工艺

### 2.1 工艺流程

为了使废水能够达标排放,需要对旧的废水处理设施进行改造,在充分考虑合理有效利用原有构筑物的前提下,新的工艺采用混凝沉淀-水解酸化/接触氧化-臭氧曝气生物滤池处理工艺。新工艺流程图如图 1。

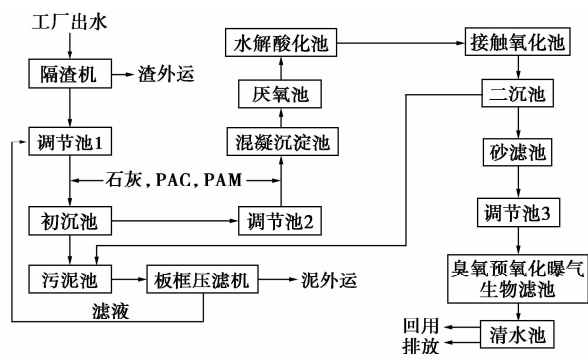


图 1 新工艺流程图

### 2.2 主要构筑物

新废水处理系统主要构筑物如表 2 所示。

表 2 新废水处理系统主要构筑物

构筑物	主要设计参数	备注
调节池 1	L×B×H, 11 m×14 m×1.5 m, HRT=40 h	原有改造
初沉池	L×B×H, 4 m×3 m×3 m, HRT=6 h	原有
调节池 2	L×B×H, 4 m×4 m×3 m, HRT=8 h	原有
混凝沉淀池	L×B×H, 4 m×3.5 m×4.5 m, HRT=9.1 h	原有
厌氧池	L×B×H, 3 m×4 m×4.5 m, HRT=10 h	原有改造
水解酸化池	L×B×H, 6 m×2 m×4.5 m, HRT=10 h	新建

接触氧化池	L×B×H, 6 m×7.5 m×4.5 m, HRT=36 h	新建
二沉池	L×B×H, 2.5 m×2.5 m×3 m, HRT=3.3 h	原有
砂滤池	L×B×H, 3.5 m×1 m×3 m	新建
调节池 3	L×B×H, 4.5 m×4.5 m×3 m, HRT=10 h	新建
曝气生物滤池	L×B×H, 2 m×3 m×6 m, HRT=4 h	新建
清水池	L×B×H, 1.5 m×3 m×6 m	新建
臭氧发生器	L×B×H, 1.5 m×1.5 m×1.2 m	新建
冷却塔		
污泥干化池 1	L×B×H, 11 m×4 m×1 m	原有
污泥干化池 2	L×B×H, 2.5 m×1 m×0.5 m	原有

### 2.3 工艺说明

(1) 调节池 1: 由于该厂制革废水排放不连续、不均匀,具有很强的瞬时性,水质波动也较大,废水 COD 质量浓度在 800 ~ 3 000 mg/L 之间,故对原有的调节池 1 进行了改造扩大,有效容积从原来 50 m<sup>3</sup> 扩建到 200 m<sup>3</sup>。扩建后的调节池 1 有效地调节废水水量、水质,避免了水量、水质的冲击负荷对废水处理系统的影响。

(2) 混凝沉淀池: 制革废水含一定浓度的铬、固体悬浮物和 COD,为防止铬抑制硝化细菌的生长繁殖以及避免高浓度的悬浮物堵塞生物载体,在进行生化处理之前应进行絮凝沉淀,去除绝大部分的铬、固体悬浮物,而且还可以去除部分 COD,降低后续生物处理的有机负荷。采用 PAC 作为絮凝剂、PAM 作为助凝投加剂。PAC 用量 500 ~ 750 mg/L,分 2 次投加处理效果高于一次性投加。

(3) 水解酸化/接触好氧: 混凝对溶解性有机物的去除效果较差,经 2 次混凝沉淀处理后,出水 COD 质量浓度仍保持在 400 ~ 800 mg/L,此时废水的 BOD<sub>5</sub>/COD 为 0.35 ~ 0.45,可生化性较好,但其

(上接第 66 页)

(2) 催化裂化进料进行加氢预处理,能够对氮化物进行有效脱除。

(3) 避免使用氯含量较高的污水作为反应终止剂。

(4) 保持高的装置处理量和高的汽油转化率,以使分馏塔中上部有较高的线速和汽液相负荷。

(5) 在不影响粗汽油干点的情况下,尽可能保持高的分馏塔塔顶温度。

(6) 尽可能降低反应系统和分馏系统的注汽量,降低分馏塔顶水蒸汽分压。

(7) 污油回炼时,尽可能降低污油含水量。

(8) 加强分馏塔上部各物料的含盐情况的实时分析。

### 参考文献

[1] 王巍慈,李晓光. 在线处理重油催化裂化装置分馏塔结盐[J]. 现代化工, 2010, 30(4): 82-86.

[2] 于道永,徐海,阙国和,等. 非碱氮化合物吡啶催化裂化转化规律的研究[J]. 石油学报, 2004, 20(1): 22-28.

[3] 于道永,徐海,阙国和,等. 碱氮化合物喹啉催化裂化转化规律的研究[J]. 燃料学报, 2004, 32(1): 43-47.

[4] 马伯文. 催化裂化装置技术问答[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008: 243-244. ■

生化降解速率较慢,主要是其中还有一些大分子有机物,如表面活性剂、染料、单宁、蛋白质等。水解酸化能够把大分子有机物分解为易生物降解的小分子有机物,提高废水的可生化性,为后续好氧处理做准备;对进水负荷的变化起缓冲作用,从而为后续好氧处理创造较为稳定的进水条件;可以去除一部分有机物,降低好氧处理的有机负荷,减少曝气量<sup>[2]</sup>。生物接触氧化法在传统曝气池中安装固体填料,使好氧微生物附着在填料载体上形成生物膜,具有处理效率高、耐冲击负荷能力强等特点<sup>[3]</sup>。接触好氧池采用组合填料,汽水比为(6~7):1,水力停留时间为36 h。

(4)臭氧预氧化曝气生物滤池:水解酸化/接触好氧的出水中铬、SS、硫均达标,但COD在70~110 mg/L,未能达到回用及排放要求,需进一步处理。深度处理系统采用臭氧预氧化曝气生物滤池工艺,臭氧能够将水中不易降解的大分子有机物氧化分解为小分子有机物,提高废水的可生化性,并能降低废水色度。曝气生物滤池具有物理截留和生物氧化双重功能,处理出水水质良好。臭氧通过臭氧发生器产生,产生量为200 g/h,臭氧通过文丘里管投加,投加量根据水质而定。曝气生物滤池用3~5 mm陶粒作为填料,填料高度为4.5 m,有效容积为20 m<sup>3</sup>,采用上流式进水,水力停留时间为4 h,汽水比为(7~10):1,布气系统采用穿孔布气。

### 3 调试与运行

#### 3.1 调试

该工程于2009年10月份开始进行调试。调试内容主要是混凝剂的选择、加药量的确定,水解酸化/接触好氧系统中微生物的培养及驯化、深度处理系统中臭氧投加量的确定以及BAF中微生物的培养驯化。

实验调试确定采用PAC作为絮凝剂,2次絮凝PAC的投加量皆为250~350 mg/L,具体投加量应根据水质而定。

水解酸化/接触好氧系统及BAF的挂膜启动采用活性污泥接种法,接种污泥取自城市污水厂剩余污泥,用量为4.5 t左右。水解酸化池和接触氧化池均采用间歇进水进行培养,水解酸化池接种污泥后注入50 m<sup>3</sup>混凝出水,接触氧化池注入混凝出水90 m<sup>3</sup>和清水90 m<sup>3</sup>,并在两池加入氮、磷、面粉等营养物质。水解酸化池进水采用间断冲击形式,每12 h一次,每次30 min,之后逐步减少间隔时间至4 h,并

开动循环泵对污泥进行搅拌。接触氧化池挂膜初期采用较小的气水比,池内的溶解氧质量浓度保持在2~4 mg/L,接种污泥后引入废水连续闷曝2 d,然后每天进水4 h,以30 m<sup>3</sup>/d的速度进行换水,经过约1周左右,每天进水时间增加到8 h,进水量提高到60 m<sup>3</sup>/d;接种后第3周,连续正常进水。第4周开始,把水解酸化池和接触好氧池串联起来,连续进水,继续培养驯化20 d后,出水水质稳定,COD去除率稳定在80%以上,污泥絮凝沉降性能良好,此时,成功地完成了生化系统活性污泥培养驯化和启动运行。

曝气生物滤池接种活性污泥的同时投加200 mg/L的面粉,闷曝培养3 d后开始间歇注入取自混凝池和接触氧化池的混合水,每天以1 m<sup>3</sup>/h的流量进水5 h换水,当COD去除率稳定达到60%后开始以1 m<sup>3</sup>/h流量连续进水,在污泥接种的第8、9、10天,出水COD去除率开始一直稳定在60%以上,挂膜培养成功。接着逐步提高曝气生物滤池的进水量至5 m<sup>3</sup>/h,使其去除率稳定在60%以上,BAF培养驯化成功。臭氧的投加量是影响臭氧曝气生物滤池处理效果的重要因素,臭氧可以利用其强氧化性把废水中大分子有机物分解成小分子有机物,提高了废水的可生化性,但是过量的臭氧溶解在废水中,不能及时分解,进入曝气生物滤池,臭氧的强氧化性会抑制生化细菌的生长,甚至造成生化细菌的死亡。实验验证,随着臭氧投加量的提高,臭氧预氧化曝气生物滤池对COD的去除率先升高后下降,最佳的臭氧投加量在25~30 mg/L范围内。

#### 3.2 运行

废水处理设施经过1个月的运行,系统运行情况良好,设备运转正常,整个系统一直处于稳定状态,出水水质稳定,达到设计要求。经过混凝-水解酸化-接触氧化工艺处理后,COD质量浓度由800~1 800 mg/L降至73~137 mg/L,废水COD去除率达到90%,氨氮质量浓度由50~80 mg/L降至27~40 mg/L,去除率为50%,硫化物与总铬已经达标,色度由128~300倍降至64~128倍。再经过臭氧

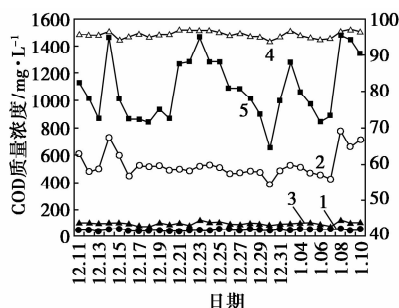
表3 废水处理水质指标

项目	原水	最终出水	总去除率/%
COD质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	800~1 800	35~50	95
氨氮质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	50~80	<7	90
硫化物质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	<12	<0.1	99
总铬质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	<8	<0.4	95
色度/倍	128~300	<4	98
pH	5~9	7~8	—

注:运行时间2009年12月—2010年1月。

BAF处理,COD质量浓度由110 mg/L降至50 mg/L以下,色度低于4倍,氨氮质量浓度降至7 mg/L以下,水质达到设计标准。处理后各项水质指标如表3所示。

图2列出2009年12月—2010年1月的COD指标的稳定运行数据。



1—臭氧 BAF;2—混凝沉淀;3—水解酸化+接触氧化;  
4—去除率;5—原水

图2 2009年12月—2010年1月系统  
各处理单元出水COD变化情况

由图2可知:(1)混凝工艺对废水中的COD去除效果良好,去除率高达50%左右,降低了后续的水解酸化/接触氧化处理有机负荷。(2)由于原水的水质波动比较大,混凝后的出水水质并不稳定,波动范围大,COD从384 mg/L到884 mg/L,但是经过水解酸化/接触氧化工艺处理后,出水COD稳定在73~110 mg/L。(3)臭氧预氧化曝气生物滤池的出水COD基本保持在50 mg/L以内,12月15日出水COD达60 mg/L并带有少量悬浮物,因此对曝气生物滤池进行反冲洗,之后其处理效果得到了恢复。经过试运行发现,由于进水经过砂滤池过滤,悬浮物少,而且进水COD比较低,所以曝气生物滤池的反冲洗周期可以为每个月反冲洗一次。

工艺改造运行后,该制革厂污染物排放量大大减少。改造前,耗氧有机物排放量为13 500 kg/a,氨氮排放量为2 160 kg/a。工艺改造后出水回用80 m<sup>3</sup>/d,占处理水量的67%左右,污染物的排放量显著减少,按照工厂每年生产天数为300 d,出水COD为50 mg/L,氨氮为4 mg/L计算,改造后工厂每天耗氧有机物排放量为2 000 g,氨氮排放量为160 g,每年总耗氧有机物的排放量为600 kg,氨氮排放量为48 kg,减少了95.56%的COD和97.78%的氨氮排放量。

#### 4 经济分析

该污水处理系统主要的运营费用包括电费、药

品费用和污泥的处理费用。

药品费用主要包括PAC、石灰和PAM的费用。PAC的加药量为0.05 t/d,石灰加药量为0.04 t/d,PAM加药量为0.0006 t/d,每天加药费用为101元。

电费包括水泵、风机、臭氧发生器及其冷却塔等运行过程耗电。每天电机用电共331.63 kW·h,电费按0.78元/kW·h,电费共258.7元。

废水处理设施在运行过程中每7 d排泥一次,每次排泥量为2.32 m<sup>3</sup>,污泥经过放置干化后交由有资质的环保公司进行处理,根据企业和负责污泥处理的公司的合同,每年的处理费用为15 000元,按每年生产300 d计,每天污泥处理费用为50元。

平均每天处理废水约120 m<sup>3</sup>,则每吨废水处理费用为3.41元,不含人工费和设备折旧费。

#### 5 结论

(1)采用PAC对废水进行预处理,其投加量为500~750 mg/L,分2次投加,COD去除率最高可达到58.5%,降低了生化系统的负荷,同时去除了绝大部分的SS,抑制微生物生长的总铬、硫化物在这一过程基本被去除。

(2)水解酸化/接触氧化对于处理该制革废水有良好的效果,在停留时间为46 h的情况下,废水的COD去除率为80%~90%,氨氮去除率为50%~60%。在进水水质波动较大的情况下,出水COD质量浓度可以稳定在73~110 mg/L之间,为后续的处理提供了良好的条件。

(3)深度处理中臭氧的最佳投加量为25~30 mg/L,臭氧预氧化后的废水经过曝气生物滤池处理后,出水COD可以稳定在50 mg/L以下,氨氮稳定在7 mg/L以下。

(4)工艺改造后,该皮革厂每年COD与氨氮排放量由13 500 kg和2 160 kg锐减到600 kg和48 kg,分别减少了95.56%和97.78%,处理出水达到回用标准,每天回用80 m<sup>3</sup>,具有良好的环境效益和经济效益。

#### 参考文献

- [1] 连培聪,孙根行.制革废水处理技术研究进展[J].西部皮革,2008,30(8):25-28.
- [2] 沈耀良,王宝贞.水解酸化工艺及其应用研究[J].哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):35-36.
- [3] 周书葵,许仕荣,左洪泽.混凝-生物接触氧化处理制革废水的工程实践[J].环境科学与技术,2004,27(4):64-65. ■