

## 科研与开发

# H-O-BAF 生物组合工艺处理皮革废水

谢文玉, 钟华文, 廖艳, 李德豪, 张丽凤, 李玉娟  
(茂名学院化工与环境工程学院, 广东 茂名 525000)

**摘要:**采用水解酸化-生物接触氧化-上向流生物曝气滤池(H-O-BAF)组合工艺对皮革废水进行生物处理实验。分析了皮革废水水质和可生化性,研究了溶解氧质量浓度(DO)和水力停留时间(HRT)对该工艺处理效果的影响。该工艺处理皮革废水合适的 HRT 为:水解酸化 10 h,生物接触氧化 6 h,生物曝气滤池 3 h 左右。在合适的操作条件下该工艺对皮革废水 COD、色度和总铬的去除率分别达到 72.8%、80.0% 和 66.6%,处理出水水质达到排放标准。

**关键词:**皮革废水;生物处理;水解酸化;生物接触氧化;生物曝气滤池

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)05-0037-03

## Biological treatment of tannery wastewater by H-O-BAF combined process

XIE Wen-yu, ZHONG Hua-wen, LIAO Yan, LI De-hao, ZHANG Li-feng, LI Yu-juan

(College of Chemical and Environmental Engineering, Maoming University, Maoming 525000, China)

**Abstract:** Tannery wastewater is treated by a combined process of the hydrolytic acidification, the biological contact oxidation and the upflow biological aerated filter (H-O-BAF). The quality and biodegradability of tannery wastewater are analyzed, and the influences of dissolved oxygen (DO) mass concentration and hydraulic retention time (HRT) on the treatment efficiency for the combined process are investigated. The wastewater is treated by the combined process under optimal HRT as: hydrolysis acidification of 10 h, biological contact oxidation of 6 h and biological aerated filter of about 3 h. The results also show that the average removal efficiency of COD, color and chromium is 72.8%, 80.0% and 66.6%, respectively. The quality of the treated water can meet the local standard of wastewater discharge.

**Key words:** tannery wastewater; biological treatment; hydrolytic acidification; biological contact oxidation; biological aerated filter (BAF)

皮革废水水质特点是有机物、悬浮物含量高,色度大,并含有有毒物质铬等,如不经处理直接排放,会对环境造成危害,目前国内外对皮革废水的处理基本上采用物化和生化相结合的工艺流程<sup>[1-2]</sup>。混凝是皮革废水处理最常用的物化处理技术,通过混凝可以在沉淀铬的同时还去除大量化学需氧量(COD)和悬浮物(SS),且对色度也有一定的去除效果<sup>[3-4]</sup>。但仅通过物化处理的方式废水还不能达标排放,皮革废水中还含有较大的 COD、生物需氧量(BOD)和较高的色度等,且具有较好的可生化性,可采用生物处理法。常用的生物处理法有活性污泥法和生物膜法<sup>[5-6]</sup>,目前工艺最成熟、运用最多的是氧化沟法和 SBR 法<sup>[7-8]</sup>。对于小型皮革企业来说,由于资金、技术及管理水平的局限,开发高效、低成本、操作简单的废水处理技术具有现实意义。水解

酸化工艺不需要外加能源,利用厌氧反应中的水解和产酸作用,使废水中大分子物质降解为小分子物质、难降解物质转化成易降解物质,为后继的好氧生物处理创造良好条件。曝气生物滤池(BAF)是一种新型的废水处理技术,它将生物处理和过滤两种处理过程合并在同一单元中完成<sup>[9-10]</sup>,具有处理效率高、出水水质好、占地面积小、运行成本低等特点。笔者选用水解酸化(H)-生物接触氧化(O)-上向流生物曝气滤池(BAF),简称 H-O-BAF 组合工艺对皮革废水进行生物处理实验,通过实验获得合适的操作条件和对污染物的去除效果。

## 1 实验部分

### 1.1 工艺流程

取茂名市某皮革厂(皮革边角料再度加工)排放

收稿日期:2009-02-18

基金项目:茂名市科技计划项目(2006021)

作者简介:谢文玉(1970-),女,博士,副教授,主要从事水污染控制技术研究,gdmmxwy@163.com。

的皮革废水,经隔渣和混凝沉淀池预处理后的废水水质分析情况见表 1。该废水经物化预处理后,废水中 SS、总铬(在该废水中以  $\text{Cr}^{3+}$  形式存在)和 pH 已达标(DB44/56—2003)。但其 COD、BOD 含量较高,色度有时达不到排放要求。可生化性 B/C 在 0.25~0.45 之间、平均 B/C 为 0.34,具有较好的可生化性,其 COD、BOD 可考虑采用生物处理方式去除,同时可通过生物处理降低其色度,使废水经生物处理后达到地方规定的排放标准。

表 1 皮革废水水质分析情况

项目	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	BOD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SS 质 量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	色度/ 倍	总铬质 量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
进水	400~900	200~300	< 100	16~100	< 1.0	7~9
排放标准	200	100	100	80	1.5	6~9

注:排放标准为《茂名市水污染物排放限值》二级标准(DB44/56—2003)。

采用 H-O-BAF 三级生物组合工艺流程对皮革废水进行净化处理。其工艺流程和原理是:用蠕动泵(计量泵)将废水泵入 H 池,在 H 池内,利用水解和产酸菌的作用,将不溶性有机物水解为溶解性有机物,大分子物质分解为小分子物质,有益于后续好氧生物处理。经过 H 池处理后的出水进入 O 池,大部分有机污染物在 O 池内被好氧菌分解、代谢。然后再进入 BAF 池,以进一步去除残留的有机物,同时截留脱落的生物膜及杂质,使出水水质更好。

H-O-BAF 组合工艺采用生物膜法,H 池和 O 池采用弹性塑料填料,BAF 池采用粒状沸石填料,微生物附着在填料上生长。H 池为厌氧折流式反应器,有效容积为 30 L;O 池为内径 200 mm、高为 1 000 mm 的圆柱形反应器,有效容积 18 L;BAF 池为内径 150 mm、高 1 200 mm 的上向流 BAF 反应器,采用粒径为 10~15 mm 的沸石填料,有效容积 8 L。在 O 池和 BAF 池底部设置曝气设施,并在 BAF 池底部设置反冲洗系统,定期进行反冲洗,以除去多余的生物膜、活性污泥和 SS。

## 1.2 实验方法

微生物的培养和驯化采用接种挂膜方式。实验接种污泥采自生活污水沟泥,经洗涤、过滤后加入 H 池、O 池和 BAF 池。H 池闷置,启动 O 池和 BAF 池曝气系统,在进水量为 1 L/h 下驯化。经过一个月

的连续培养,填料表面上挂上了一层薄薄的生物膜,且对 COD 的去除率达到 50% 以上,表明微生物驯化成熟,即开始进入正式实验运行。

## 1.3 分析方法

COD 质量浓度采用重铬酸钾法测定;SS 质量浓度采用重量法测定;铬含量采用硫酸亚铁铵滴定法测定;色度采用稀释倍数法测定;pH 采用电极法测定;BOD 质量浓度采用 BOD 测定仪(OxiTop IS BOD,德国 WTW 公司)测定;水中溶解氧(DO)质量浓度采用便捷式溶解氧测定仪(DR/590,美国 HACH 公司)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解氧(DO)对废水处理效果的影响

H 池为水解酸化池,微生物主要为厌氧菌,因此未对其 DO 进行控制,经测定 H 池 DO 质量浓度 < 0.5 mg/L,达到厌氧生物处理条件。由于 O 池和 BAF 池为好氧生物工艺,因此 DO 是影响其处理效果的重要因素。O 池和 BAF 池中的 DO 由曝气充氧提供。对于好氧生物处理来说,为了供给好氧微生物降解有机物充足的 DO,其 DO 质量浓度一般为 2 mg/L 以上。实验发现随着 DO 的增加,对 COD 的去除效果增加,但当 DO 质量浓度 > 4 mg/L 时,其处理效果增加不明显。为节约供氧成本,O 池的 DO 质量浓度可控制在 4 mg/L 左右,BAF 池控制其出水 DO 质量浓度为 2 mg/L 以上,这可满足好氧微生物对 DO 的需求。

### 2.2 水力停留时间(HRT)对废水处理效果的影响

室温 20~35℃,进水 pH 为 7~9,实验时调节蠕动泵进水流量由小到大,分别为 2、3、5 L/h。在每一个流量下连续运行 7~10 d,每天不定期采样分析,主要考察 H 池、O 池和 BAF 池中主要污染物 COD 的降解情况。实验结果如表 2 所示。随着进水量的增加,HRT 缩短、H 池和 O 池中 COD 去除率随着 HRT 的缩短而降低。BAF 池在较短的 HRT 下,仍能获得较好的处理效果,说明 BAF 工艺具有较高的容积负荷和较短的处理时间,但在较短的 HRT 下,有机物不能彻底降解,出水 COD 不达标。各池 COD 去除率随 HRT 的增加而上升,当 HRT 达到一定时间,其去除率趋于稳定,增加 HRT,其去除率增长不明显。综合考虑,H 池、O 池、BAF 池合适的 HRT 分别为 10、6、3 h 左右。

表2 HRT对皮革废水COD处理效果的影响

进水量/ L·h <sup>-1</sup>	进水质 量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	H池		O池		BAF池		总去除 率/%			
		HRT/h	出水质量 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	去除率/%	HRT/h	出水质量 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	去除率/%		HRT/h	出水质量 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	去除率/%
2	583	15	465	20.2	9.0	209	40.1	8.0	143	11.3	75.4
3	568	10	462	18.7	6.0	227	41.4	2.7	157	12.3	72.4
5	608	6	527	13.3	3.6	364	26.8	1.6	245	19.6	59.7

2.3 H-O-BAF组合工艺对污染物处理效果分析

在合适的HRT和DO条件下,H-O-BAF组合工艺正常运行了2个月。实验期间对废水中主要污染物COD、色度和总铬进行不定期采样分析,结果见表3。尽管进水各污染物变化较大,经H-O-BAF组合工艺处理后,各污染物质量浓度逐渐降低,该组合工艺对废水中COD、色度、总铬的总去除率分别达到72.8%、80.0%、66.6%,组合工艺效果良好。O池COD的去除率可达30%以上,H池和BAF池COD的去除率分别达到10%以上,说明有机物的去除主要在好氧生物处理段。由于H池是一种零能耗的工艺,虽然其对COD的去除率不高,但对小型皮革

企业来说可节约成本。经O池处理后,COD仍较高,由于BAF工艺具有处理时间短、容积负荷高和抗冲击能力强等特点<sup>[11-12]</sup>,因此后续处理选用BAF工艺可进一步保证出水水质达到规定要求。随着有机物的降解,其色度也逐渐降低。虽然进水总铬质量浓度已达到排放标准,但H-O-BAF组合工艺对总铬仍有一定的去除率,这主要是由于微生物新陈代谢对微量金属有一定的需求。皮革废水中总铬的去除主要靠物化方式处理<sup>[3-4]</sup>。结果表明,经H-O-BAF组合工艺处理后,出水水质完全达到《茂名市水污染物排放限值》二级标准(DB44/56—2003),H-O-BAF组合工艺适合小规模皮革企业废水处理需求。

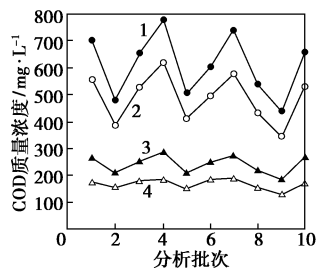
表3 H-O-BAF组合工艺对废水各污染物的去除效果

项目	进水质 量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	进水质 量平均 值/mg·L <sup>-1</sup>	H池		O池		BAF池		出水 量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	总去 除率/ %
			出水质量 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	去除率/%	出水质量 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	去除率/%	出水质量 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	去除率/%		
COD	400~900	574	464	19.2	224	41.8	156	11.8	130~200	72.8
色度	16~100	32	20	37.5	12	25.0	6.4	17.5	2~16	80.0
总铬	0.10~0.80	0.42	0.30	28.6	0.22	19.0	0.14	19.0	0.05~0.50	66.6

2.4 H-O-BAF组合工艺处理废水可生化性变化

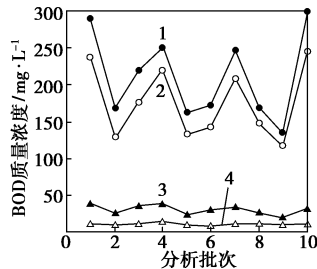
实验期间,对进水和H-O-BAF组合工艺各处

理装置出水COD、BOD和可生化性B/C比进行了抽样分析,结果分别如图1、图2和图3所示。



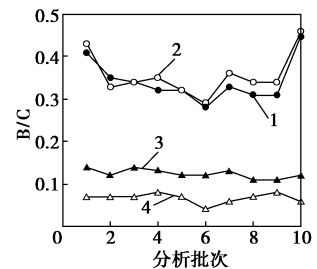
1—进水;2—H池;3—O池;4—BAF池

图1 COD去除情况



1—进水;2—H池;3—O池;4—BAF池

图2 BOD去除情况



1—进水;2—H池;3—O池;4—BAF池

图3 B/C变化情况

由图1和图2可知,经H-O-BAF组合工艺处理后COD和BOD质量浓度逐渐降低,并且O池对有机物的降解可达40%左右,经过O池处理后,其BOD可达到排放标准,但COD不达标,再经BAF处理后,COD可达标。由图3可知,经三级生物处理后,废水的可生化性逐渐降低。经BAF池处理后,B/C比降至0.1以下,说明废水中能被微生物降解

的有机物已基本得到去除。

3 结语

采用H-O-BAF组合工艺处理经预处理过的皮革废水,在H池DO质量浓度<0.5mg/L,O池DO质量浓度约4mg/L,BAF池出水DO质量浓度>2mg/L

(下转第41页)

## 1.2 吸附脱硫活性评价

室温下配制初始硫浓度为 10 mmol/L 的二苯并噻吩/正辛烷溶液。量取一定量的二苯并噻吩/正辛烷溶液于试管内,在试管内加入一定量制备的吸附剂,搅拌,室温下吸附一段时间后,经离心分离后测定溶液中的 DBT 含量。

吸附剂再生实验:当一次吸附过程结束,吸附剂经离心分离,在 100℃ 下干燥 1 h,350℃ 焙烧 1 h,使吸附剂再生。再生的吸附剂在相同的条件下再次进行吸附脱硫过程。

硫含量的检测:二苯并噻吩/正辛烷溶液稀释 50 倍后用紫外分光光度计检测其中的 DBT 含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 负载不同过渡金属的 Ti-PILCs 的吸附脱硫性能

以合成的 Ti-PILCs 为载体,用浸渍法负载过渡金属(金属负载量为质量分数 2.5%),制备一系列负载金属吸附剂 Ag/Ti-PILCs、Zn/Ti-PILCs、Cu/Ti-PILCs、Ni/Ti-PILCs、Fe/Ti-PILCs、Co/Ti-PILCs。在模拟柴油/吸附剂比为 5 mL/g 时,在静态吸附条件下考察了吸附剂的吸附脱硫性能,并与钠基土和 Ti-PILCs 的吸附性能作了对比,结果如图 1。结果显示,钠基蒙脱土对模拟柴油中的二苯并噻吩不具备选择吸附性能。钠基土经 TiO<sub>2</sub> 插层柱撑后,合成的 Ti-PILCs 具有一定的选择吸附脱硫性能,其吸附

脱硫率为 57%。二苯并噻吩的动力学直径约为 1.7 nm,接近中孔区<sup>[4]</sup>,钠基蒙脱土的孔径和比表面太小,对 DBT 没有选择吸附性能。而钠基土经 TiO<sub>2</sub> 插层柱撑后合成的 Ti-PILCs,其孔道结构发生了改变,其层间距增加,孔径变大<sup>[3]</sup>。Ti-PILCs 对大分子的 DBT 具有一定的选择吸附性能,除了与其形成的层柱状孔道结构有关,还说明层间的 TiO<sub>2</sub> 柱子对 DBT 硫化物具有一定的选择吸附能力。Ti-PILCs 负载过渡金属 Ag、Zn 或 Cu 后,其吸附脱硫率显著增加,而不同过渡金属的选择吸附活性有明显差别,其中 Ag/Ti-PILCs 的吸附性能最好,其次是 Zn/Ti-PILCs,而 Fe/Ti-PILCs 的吸附脱硫率反而降低。其原因可能是不同过渡金属使得 Ti-PILCs 表面的局部酸碱性质发生了变化,不同过渡金属离子其酸碱度不同,使得对硫化物的吸附能力不同<sup>[4]</sup>。此结果与以活性炭为载体负载过渡金属的吸附剂的吸附性能相似<sup>[4]</sup>。Ag 成本偏高,在后续实验中采用 Zn/Ti-PILCs 作进一步的研究。

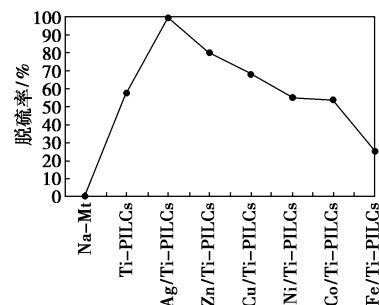


图 1 负载不同金属的 Ti-PILCs 的吸附脱硫性能

(上接第 39 页)

和 H-O-BAF 各池 HRT 分别为 10、6、3 h 左右下,取得良好实验效果。该组合工艺对废水 COD、色度和总铬的去除率分别达到 72.8%、80.0% 和 66.6%,处理出水水质完全达到地方规定的二级排放标准(DB 44/56—2003)。水解酸化工艺在降低成本的前提下可提高废水的可生化性,而 BAF 工艺具有处理时间短、抗冲击能力强、出水水质好等特点,故 H-O-BAF 组合工艺处理效果好、成本低,适合皮革废水处理。

### 参考文献

- [1] 郑永东,白端超.物化-生化工艺处理皮革废水[J].工业用水与废水,2001,32(5):52-54.
- [2] 郑新萍.混凝沉降-生物膜法处理制革废水[J].环境技术,2004,(4):18-22.
- [3] Song Z, Williams C J, Edyvean R G J. Sedimentation of tannery wastewater[J]. Wat Res, 2000, 34(7): 2171-2176.

- [4] Song Z, William C J, Edyvean R G J. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation[J]. Desalination, 2004, 164: 249-259.
- [5] 马莉,张新申.制革工业综合废水生物处理的研究进展[J].皮革科学与工程,2006,16(2):65-71.
- [6] 李桂菊.生物法处理制革废水[J].皮革化工,2005,22(2):34-37.
- [7] 吴浩汀.制革工业废水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [8] Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijos M, et al. Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor[J]. Water Res, 2005, 39: 1471-1480.
- [9] Stephenson T, Mann A, Upton J. The small footprint wastewater treatment process[J]. Chem Ind, 1993, 14: 533-536.
- [10] 崔福义,张兵,唐利.曝气生物滤池技术研究与进展[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(10):1-7.
- [11] 谢文玉,钟理,陈建军.炼油厂轻度污染废水净化回用中试研究[J].现代化工,2006,26(11):50-53.
- [12] 谢文玉,钟理,陈建军,等.用循环曝气生物滤池工艺处理炼油碱渣废水[J].化工学报,2008,59(1):214-220. ■