

猪皮制革废水生物处理工艺试验研究*

唐维彬^{1,2} 周后珍¹ 谭周亮¹ 李旭东^{1**}

(¹中国科学院成都生物研究所 成都 610041)

(²中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 以猪皮制革废水为研究对象,在比选研究序批式生物膜(SBBR)和序批式活性污泥法(SBR)工艺处理制革废水的基础上,根据异养菌和硝化菌的微生物特性,研发形成以匀质调节—序批式生物膜(SBBR)—曝气生物滤池(BAF)为主的污水生物处理工艺。长期运行研究表明,该工艺处理效果稳定,出水水质 $\text{COD} \leq 80 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{SS} \leq 30 \text{ mg L}^{-1}$,达到《污水综合排放标准》(GB8976-1996)一级排放标准。处理水可用于制革生产各工段冲洗水。该生物处理工艺操作方便,产泥少,无污泥回流系统,耐冲击负荷能力强,长期运行水质稳定。图9表3参15

关键词 猪皮制革废水;生物处理;序批式生物膜;曝气生物滤池;回用

CLC X703.1 : X172

Experimental Study on Bioprocess for Pig Tannery Wastewater Treatment*

TANG Weibin^{1,2}, ZHOU Houzhen¹, TAN Zhouliang¹ & LI Xudong^{1**}

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

(Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract According to the microbial characteristics of heterotrophic bacteria and autotrophic bacteria, based on the comparison of the sequencing batch biofilm reactor (SBBR) and sequencing batch reactor (SBR), the bioprocess for treating pig tannery wastewater by equalization tank, sequencing batch biofilm reactor and biological aerated filter (BAF) was studied. It was found that the quality of the pig tannery effluent could stably meet the first level requirements of the National Integrated Wastewater Discharge Standard (GB8976-1996), especially, $\text{COD} \leq 80 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$ and $\text{SS} \leq 30 \text{ mg L}^{-1}$. The effluent could be reused as washing water in a tannery. Furthermore, the bioprocess had the following characteristics such as easy operation, less sludge, no return sludge system, great ability of shock load resistance and so on. Fig 9, Tab 3, Ref 15

Keywords pig tannery wastewater; bioprocess; SBBR; BAF; reuse

CLC X703.1 : X172

制革行业作为劳动密集型行业,在解决大量人口就业问题的同时,也对所在地区环境造成了严重污染,是轻工行业中仅次于造纸业的高耗水、重污染行业。目前我国皮革行业每年排放废水 $8 \times 10^7 \sim 12 \times 10^7 \text{ t}$,废水中含铬约 $3.5 \times 10^3 \text{ t}$,SS为 $1.2 \times 10^5 \text{ t}$,COD为 $1.8 \times 10^5 \text{ t}$,BOD为 $7 \times 10^4 \text{ t}$ ^[1],对水体污染严重。

目前国内应用较多的制革废水处理工艺有氧化沟、SBR和生物接触氧化法。但制革废水具有水质、水量波动大,污染物浓度高,有毒物质、无机盐含量高等特征,导致生物处理工艺难以高效稳定运行,不仅存在预处理耗费大量化学药剂、剩余污泥量大、污泥处理费用高的问题,而且出水大部分只能达到国家污水综合排放二级标准, NH_4^+-N 大部分不达标^[2-3]。

本实验在对一级好氧处理段进行工艺比选研究的基础上,重点针对传统制革废水生物处理工艺剩余污泥量大、 NH_4^+-N 难达标、深度处理运行成本高的缺点,就猪皮制革废水处理工艺展开了研究。

1 实验材料

实验装置及材料: SBBR(有效容积5 L,内置弹性填料、

有机玻璃),BAF(有效容积2.5 L,内置弹性填料、有机玻璃),ACO增氧机以及各类水质分析仪器。

接种污泥来源:制革厂活性污泥,成都市三瓦窑生活污水处理厂活性污泥。

污水来源:四川崇州某猪皮制革厂综合废水。

2 实验方法

2.1 分析方法

COD—重铬酸盐法, NH_4^+-N —纳氏比色法,SS—重量法, S^{2-} —碘量法,总铬—原子吸收法,色度—稀释倍数法。

2.2 工艺说明

实验工艺流程如图1所示。

通过对制革生产过程跟踪监测,发现各工段废水COD范围为 $200 \sim 40\,000 \text{ mg L}^{-1}$,TDS为 $200 \sim 46\,000 \text{ mg L}^{-1}$ (盐湿皮加工中最高可达 $90\,000 \text{ mg L}^{-1}$),pH为4.0~12。因此,处理前需对水质进行充分调节,才能取得较好的处理效果。

为避免异养菌和硝化菌之间的营养竞争,生物处理段设两级好氧:一级重点去除COD,二级重点去除 NH_4^+-N 。

针对制革废水水质水量波动大、有毒污染物浓度高的特征,一级好氧采用SBBR法即序批式生物膜反应器(Sequencing batch biofilm reactor,简称SBBR)。SBBR不仅兼具接触氧化和SBR的优点,耐冲击负荷能力强,而且对有毒有害废水的处理也有一定优势^[4-6]。应用试验研究证明了SBBR工艺应用于制革废水的可行性^[7-9]。

二级好氧采用曝气生物滤池(Biological aerated filter,简

收稿日期:2009-02-27 接受日期:2009-04-07

*国家“十一五”科技支撑计划课题(No. 2006BAC02A09)和中国科学院应用微生物研究网络环境微生物研究中心(成都, No. KSCX2-YW-G-071)资助 Supported by the Key Sci-tech Project of the 11th 5-year Plan of China (No. 2006BAC02A09) and Center for Environmental Microbiology (Chengdu) of Research Network for Applied Microbes, Chinese Academy of Sciences, China (No. KSCX2-YW-G-071)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: lixd@cib.ac.cn)

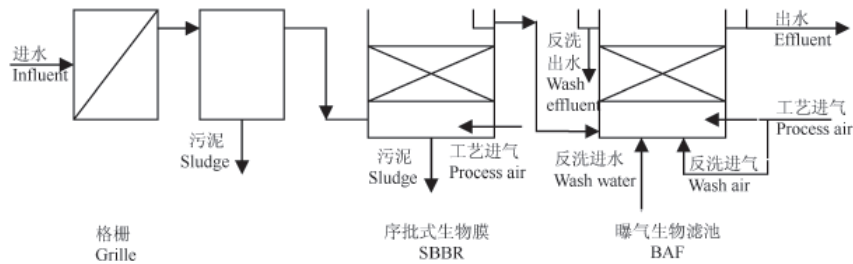


图1 实验工艺流程
Fig. 1 Bioprocess of treatment experiment

称BAF), 能同时去除COD、NH₄⁺-N和截留悬浮物^[10-13].

2.3 工艺系统运行研究

2.3.1 活性污泥的驯化 将制革厂活性污泥、成都市三瓦窑生活污水处理厂活性污泥按1:1比例混合, 初始30 min SV 40%, 以调节池出水驯化. 连续曝气23 h, 静置1 h. 当出水清澈、COD连续1 wk稳定低于200 mg L⁻¹时, 表明污泥驯化成功.

2.3.2 SBBR与SBR处理效果对比试验 按30 min SV 30%接种驯化活性污泥到两个反应器中, SBBR中按10 g L⁻¹加入弹性填料. 二者按相同的运行周期运行: 曝气10 h, 静置1 h, 换水1 h. 比较二者的处理效果.

2.3.3 SBBR运行周期的确定 以制革厂调节池出水为SBBR进水, 连续曝气23 h, 静置1 h. 当填料表面颜色均匀、出水COD连续1 wk稳定低于200 mg L⁻¹时, 挂膜即已成功. 此后, 按2 h间隔连续检测反应器内COD和NH₄⁺-N变化, 确定SBBR段运行周期.

2.3.4 BAF运行周期的确定 接种0.3 L驯化活性污泥到BAF中, 同时加入填料(纤维填料、孔隙率99%, 填充密度50 g L⁻¹), 以SBBR出水为进水, 连续曝气12 h, 静置, 检测出水COD和NH₄⁺-N变化. 当膜表面颜色均匀、出水NH₄⁺-N连续1 wk稳定低于10 mg L⁻¹时, 挂膜即已成功. 挂膜成功后, 连续检测反应器内COD和NH₄⁺-N变化, 以确定BAF段运行周期.

2.3.5 工艺系统稳定运行研究 SBBR、BAF按照2.3.3、2.3.4确定周期联合稳定运行, 曝气方式均为限制曝气. 表1为具体运行参数.

表1 工艺运行参数
Table 1 Operation parameters of SBBR and BAF

| 项目 Item | HRT (t/h) | DO (ρ/mg L ⁻¹) | T (θ/°C) | pH |
|------------|--------------|-------------------------------|-------------|-----|
| SBBR | 12 | 3~6 | 15~40 | 6~9 |
| BAF | 9 | 3~6 | 15~40 | 6~9 |

3 结果与讨论

3.1 匀质调节效果

从表2中可以看出, 综合废水在调节池内停留12~24 h后, 水质变化很大, 其中COD、SS、Cr³⁺变化最为明显. 这是因为在调节池内, 胶体物质和SS发生沉淀, 脱脂工序产生的皂化油脂因pH降低得以析出上浮, 以及污水中微生物的作用使得污水COD大幅降低; 而在中性条件下, 三价铬溶解度极低, 大部分生成氢氧化铬沉淀; 同时氢氧化铬沉淀时产生一定的絮凝作用, 促进了胶体物质和SS的沉淀.

3.2 SBBR与SBR处理效果比较

图2、图3为SBBR、SBR对制革废水COD、NH₄⁺-N处理

表2 调节池进水、出水水质对比

Table 2 Qualities of influent and effluent of equalization tank

| 项目 Item | ρ/mg L ⁻¹ | | | | | |
|----------------|----------------------|---------------------------------|-----------|---------|-----------------|------------------|
| | COD | NH ₄ ⁺ -N | TDS | SS | S ²⁻ | Cr ³⁺ |
| 进水 Influent | 1931~3794 | 92~213 | 3474~4490 | 417~871 | 27~61 | 18~40 |
| 出水 Effluent | 801~2834 | 87~203 | 3018~4021 | 156~438 | 24~50 | 5~10 |

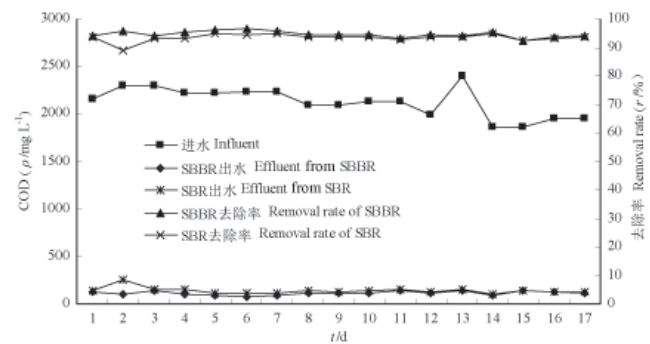


图2 SBBR和SBR出水COD去除率比较
Fig. 2 Comparison of COD removal rates of SBBR and SBR

效果对照图. 研究表明, 当进水COD为2 000~2 500 mg L⁻¹、NH₄⁺-N为130~146 mg L⁻¹时, COD、NH₄⁺-N去除率SBBR分别为93.3%~96.6%和14.5%~55.9%, SBR分别为88.8%~94.9%和13.0%~50.7%, 表明SBBR略优于SBR, 这与文献报道的规律^[7]基本一致. 同时, 研究发现SBBR污泥增长率为0.05 kg(VSS) kg(COD)⁻¹, 仅为SBR 0.57 kg(VSS) kg(COD)⁻¹的8.8%. 这是因为SBBR中大部分污泥以生物膜形式附着在填料上, 污泥停留时间长, 生物相丰富, 其中高营养级的微生物较多^[8]. 此外, 研究发现, SBBR在停止运行后经3个运行周期可恢复原有能力, 而SBR池污泥上浮后经1 wk培养才可恢复处理能力^[14], 说明SBBR耐冲击负荷能力明显优于SBR, 同时氧利用率远高于SBR^[15]. 因此, SBBR工艺优于SBR工艺.

3.3 SBBR运行周期的确定

图4、图5分别为SBBR挂膜成功后, 反应器22 h内COD和NH₄⁺-N的变化曲线.

由图4可知, 初始2 h COD迅速下降到631 mg L⁻¹, 8h即降到142 mg L⁻¹, 以后趋于稳定. 综合考虑, 将SBBR的运行周期定为12 h: 曝气10 h, 静置1 h, 换水1 h.

从图5可以看出, 22 h内NH₄⁺-N降解率只有30.5%, 出水NH₄⁺-N仍高达98 mg L⁻¹, 因此, 必须通过二级处理.

3.4 BAF运行周期的确定

图6、图7分别为BAF挂膜成功后, 反应器12h内每间隔1h

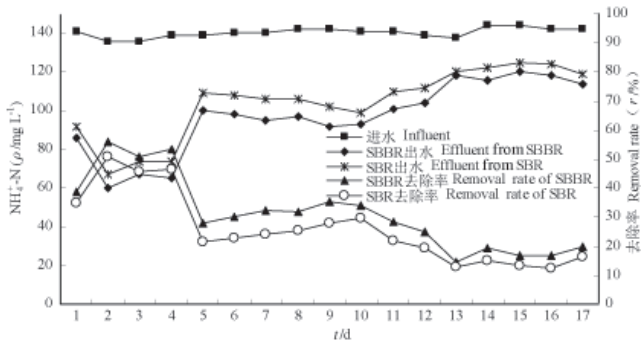


图3 SBBR和SBR出水NH₄⁺-N去除率比较
Fig. 3 Comparison of NH₄⁺-N removal rates of SBBR and SBR

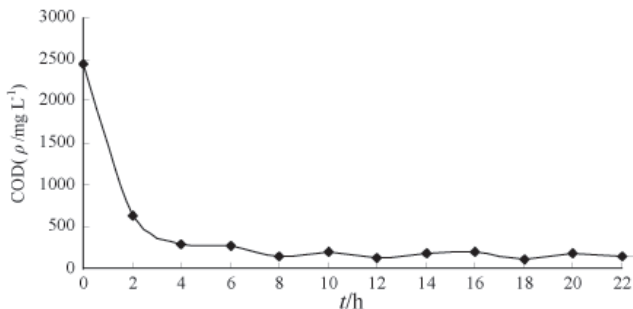


图4 SBBR 22 h内COD变化曲线
Fig. 4 Curve of COD removal by SBBR within 22 h

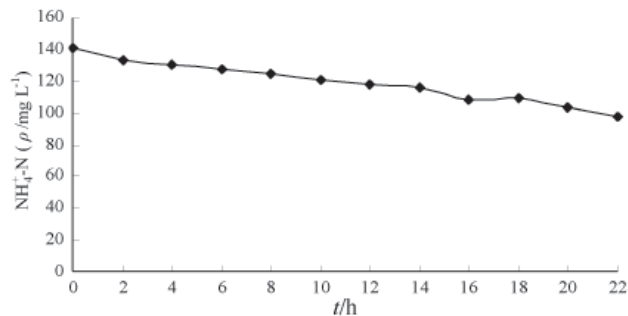


图5 SBBR 22 h内NH₄⁺-N变化曲线
Fig. 5 Curve of NH₄⁺-N removal by SBBR within 22 h

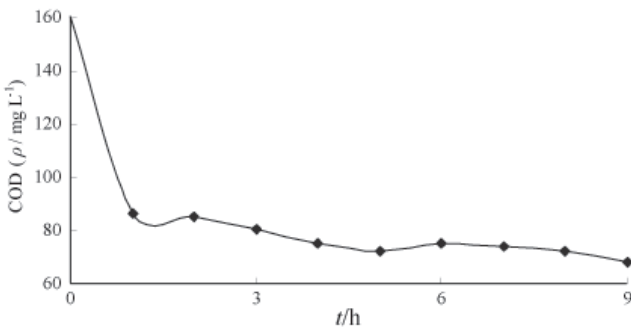


图6 BAF反应器10 h内COD变化曲线
Fig. 6 Curve of COD removal by BAF within 10 h

的COD和NH₄⁺-N的变化曲线。
研究表明, COD在4 h即已降到75 mg L⁻¹, 以后趋于稳定; NH₄⁺-N 4 h可降到10 mg L⁻¹以下。考虑到BAF主要作用在去除NH₄⁺-N, 以及实际废水NH₄⁺-N波动大, 将BAF运行周期定为9 h: 曝气7 h、静置1 h、换水1 h。

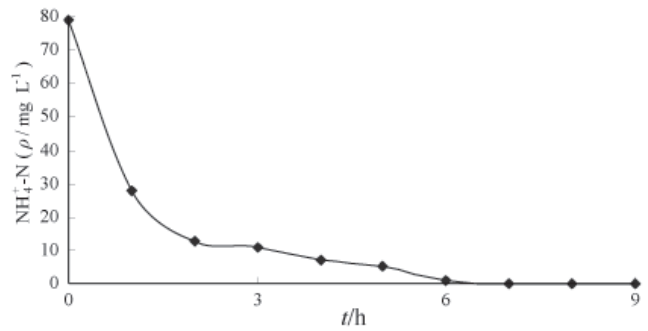


图7 BAF反应器10 h内NH₄⁺-N变化曲线
Fig. 7 Curve of NH₄⁺-N removal by BAF within 10 h

3.5 工艺系统稳定运行处理效果

图8、图9为工艺系统稳定运行70 d COD、NH₄⁺-N的去除情况。

长期运行研究表明, 系统对COD和NH₄⁺-N的去除效果稳定, 当进水COD为801~2 834 mg L⁻¹、NH₄⁺-N为87~203 mg L⁻¹时, 出水COD < 80 mg L⁻¹天数占90%, NH₄⁺-N < 10 mg L⁻¹天数占96%。

SBBR对COD去除率达到88%~94%, 但对NH₄⁺-N去除效果不佳: 进水COD在1 500~2 834 mg L⁻¹、COD容积负荷为1.8~3.4 kg m⁻³ d⁻¹时, NH₄⁺-N去除率只有11.8%~36.7%; 进水COD在800~1 500 mg L⁻¹、COD容积负荷为0.96~1.8 kg m⁻³ d⁻¹时, NH₄⁺-N去除率可达40%~69%, 出水浓度高于40 mg L⁻¹。表明当进水COD高, 异养菌与硝化菌之间的营养竞争在很大程度上抑制了硝化菌的生长。

BAF去除NH₄⁺-N效果突出, 即使进水浓度高达128 mg

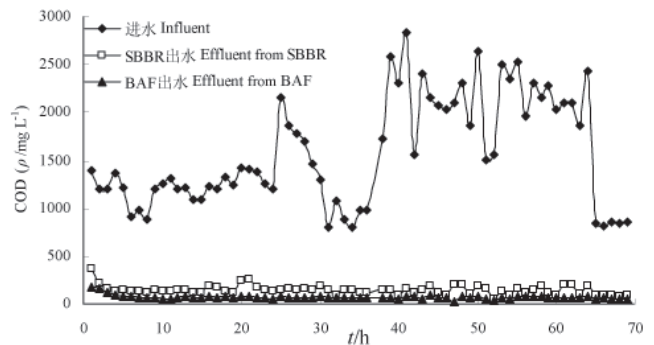


图8 工艺过程中COD变化曲线
Fig. 8 Curves of COD removal

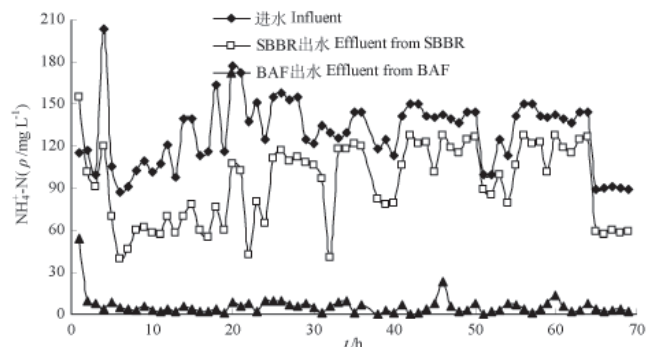


图9 工艺过程中NH₄⁺-N变化曲线
Fig. 9 Curves of NH₄⁺-N removal

表3 工艺各单元水质对照表
Table 3 Comparison of effluent qualities by different reactors

| 项目 Item | COD ($\rho/\text{mg L}^{-1}$) | $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ($\rho/\text{mg L}^{-1}$) | TDS ($\rho/\text{mg L}^{-1}$) | SS ($\rho/\text{mg L}^{-1}$) | S^{2-} ($\rho/\text{mg L}^{-1}$) | Cr^{3+} ($\rho/\text{mg L}^{-1}$) | TP ($\rho/\text{mg L}^{-1}$) | 色度(倍) Chroma (Times) | pH |
|---|------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|--|---|-----------------------------------|-------------------------|-----|
| 调节池出水 Effluent from equalization pool | 801~2834 | 87~203 | 3018~4021 | 156~438 | 24~50 | 5~10 | 0.97~1.35 | 50~150 | 7~9 |
| SBBR出水 Effluent from SBBR | 49~207 | 40~128 | 3018~4021 | 21~50 | 未检出 Not detected | <0.1 | 0.32~0.62 | <20 | 7~9 |
| BAF出水 Effluent from BAF | 33~89 | ≤ 10 | 3018~4021 | 10~28 | 未检出 Not detected | <0.05 | 0.09~0.12 | <10 | 6~8 |
| 回用标准 Reuse standard | ≤ 60 | ≤ 10 | - | ≤ 30 | ≤ 0.5 | ≤ 0.5 | - | ≤ 30 | 6~9 |

L^{-1} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷 $0.26 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ 也能使出水浓度降到 10 mg L^{-1} 以下。BAF生物膜生长缓慢,进水悬浮物低,所以不易堵塞,本研究中反冲洗频率约1次/月。

两级生物膜提高了系统抗冲击能力,在连续20余天进水COD保持在 $2\ 000\sim 2\ 500 \text{ mg L}^{-1}$,比运行初期提高了60%时,最终出水依然能够维持在 $54\sim 90 \text{ mg L}^{-1}$ 之间,去除率大于96%。同时,COD冲击下系统对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果并未受到影响,出水依然能够维持在 $0\sim 14 \text{ mg L}^{-1}$ 之间。

回用标准来自于制革厂提供的相关工艺水质标准。由表3可以看出,废水经处理后可达到基本满足废水来源制革厂相关工艺段(各段洗水、工厂杂用水)回用水质要求。

4 结论

4.1 研究确定了以匀质调节—SBBR—BAF为主的制革废水处理工艺。进水COD $801\sim 2\ 834 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ $87\sim 203 \text{ mg L}^{-1}$,经处理,出水COD $\leq 80 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$,出水水质稳定,基本达到各工段用水标准。该工艺操作简单灵活,没有污泥回流系统,污泥产率低,污泥处理费用低;工艺不需要添加化学药剂,既节约成本又避免了二次污染;两级生物膜使得该工艺具有很强的耐冲击负荷能力,适合制革废水水质水量波动大的特点。

4.2 SBBR兼具接触氧化和SBR的优点,操作灵活简便,出水稳定;BAF使得硝化菌能够优势生长,从而能有效去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,且BAF具有过滤作用,保证了出水水质。

References

- Ma HR (马宏瑞). 制革工业清洁生产和污染控制技术. Beijing, China: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2004. 3~4
- Zhang LL (张丽丽), Mai WN (买文宁), Wang XH (王晓慧). Development of technology for treatment of waste water from leather industry. *Ind Water & Wastewater* (工业用水与废水), 2004, **35** (5): 12~15
- Wu HT (吴浩汀), Chen M (陈鸣), Jing JM (荆建鸣). Problems and counter measure in tannery waste water treatment in China. *China Leather* (中国皮革), 2005, **34** (5): 35~36
- Mohan SV, Rao NC, Sarma PN. Low-biodegradable composite chemical wastewater treatment by biofilm configured sequencing batch reactor (SBBR). *J Hazardous Mat*, 2007, **144**: 108~117
- White DM, William S. Treatment of cyanide waste in a sequencing batch biofilm reactor. *Water Res*, 1998, **32** (1): 254~257
- White DM, Pilon TA, Woolard C. Biological treatment of cyanide containing wastewater. *Water Res*, 2000, **34** (7): 2105~2109
- Zhan BG (詹伯君), Chen GX (陈国喜), Fang T (方士), Wang QY (王乾扬). Contrast test and study of SBR process for tannery wastewater. *Pollut Control Technol* (污染防治技术), 1998, **11** (3): 134~136
- Wang QY (王乾扬), Fang S (方士), Chen GX (陈国喜), Zhan BJ (詹伯君), Chen XQ (陈学群). 膜法SBR工艺处理皮革废水研究. *China Water & Wastewater* (中国给排水), 1999, **15** (3): 54~56
- Di Iaconia C, Lopeza A, Ramadoria R, Di Pinto AC, Passino R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). *Water Res*, 2002, **36**: 2205~2214
- Hidaka T, Tsuno H, Kishimoto N. Advanced treatment of sewage by pre-coagulation and biological filtration process. *Water Res*, 2003, **37**: 4259~4269
- Jeong J, Hidaka T, Tsuno H, Oda T. Development of biological filter as tertiary treatment for effective nitrogen removal: Biological filter for tertiary treatment. *Water Res*, 2006, **40**: 1127~1136
- Huang RM (黄瑞敏), Lu KC (卢开聪), Lin DX (林德贤). Study on ammonium removal of tannery waste effluents by using biological aerated filters. *Leather Chem* (皮革化工), 2005, **22** (3): 21~24
- Wang ST, Ma J, Liu BC, Jiang YF, Zhang HY. Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration. *J Hazardous Mat*, 2008, **150**: 109~114
- Zhang ZX (张忠祥), Qian Y (钱易). 废水生物处理新技术. 北京: 清华大学出版社, 2004. 308
- Huang J (黄俊), Shao LG (邵林广). A comparative study of oxygen mass transfer performances of SBBR and SBR. *Ind Water & Wastewater* (工业用水与废水), 2003, **34** (5): 4~6