



去除制革废水氨氮的工程实例

董翔 鄂铁军

(西南交通大学环境科学与工程学院 成都 610031)

摘 要 成都某制革厂设计水量 $1\ 600\ \text{m}^3/\text{d}$, 采用“物化处理+生化处理”的工艺。ABR 折板式厌氧池使废水中大量有机氮分解为氨氮, 厌氧出水氨氮高达 $100\ \text{mg/L}$ 左右。针对这种情况, 把 SBR 曝气池活性污泥的培养分为 2 个阶段, 第 1 阶段使污泥适应此制革废水, 并使其对 COD 有较高的去除率; 第 2 阶段为培养硝化菌阶段, 使自养型的硝化菌逐渐增多, 活性加强。在第 2 阶段注意控制碱度和溶解氧, 最终使曝气池中硝化菌在无外加碱度的条件下对氨氮有高的去除率。

关键词 硝化反应 SBR 碱度 溶解氧

One Engineering Example on the Removal of Ammonia - nitrogen From Leather Making Wastewater

DONG Xiang E Tie-jun

(School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University Chengdu 610031)

Abstract The designed water amount for one leather making plant is $1\ 600\ \text{m}^3/\text{d}$ and physicochemical and biochemical treatment processes are applied. ABR anaerobic tank make large amount of organic nitrogen decomposed into ammonia - nitrogen and the discharge amount reaches about $100\ \text{mg/L}$. According to this situation, the cultivation of activated sludge in SBR aeration tank is classified into two stages: the first stage, making sludge adapt to leather making wastewater and making it have high removal rate to COD; the second stage is the stage cultivating nitrobacteria, making self cultivating bacteria becoming more and more activated. In the second stage, alkalinity and dissolved oxygen should be controlled and finally high removal rate can be obtained under the conditions of no adding alkalinity of nitrobacteria in aeration tank.

Keywords nitrification SBR alkalinity dissolved oxygen

皮革生产工艺中产生的废水是一种高浓度的有机工业废水, 加之含有大量有机物、无机物、悬浮物, 并带有颜色、毒性和臭味, 对受纳水体的污染危害极大。随着环境污染治理的加强和环保技术的发展, 制革废水在经过适当处理后水中 S^{2-} 、 Cr^{6+} 、COD、BOD 等指标已基本达到排放标准的要求。但包括氮、磷等含量过高的地面水环境质量的恶化, 引起了社会对工业废水和生活污水排放中的氨氮含量的日益关注。因此, 制革废水处理中的氨氮去除也逐渐受到重视。研究经济合理的工艺去除制革废水中的氨氮, 是紧迫而实际的。

制革企业是以各种动物皮为原料, 添加多种化学品并经过设备处理制成品皮革的。处理过程产生的氨氮污染主要来自 2 个方面: 一是来自皮革本身由有机氮转化而来的氨氮; 二是加工过程中加入的大量的各种铵盐。制革原料中的动物皮带有许多氨氮, 在处理时进入到废水中。原皮中部分动物蛋白质也会在加工过程中分离出来, 其在废水中的不断分解会产生较多的氨氮。由于技术、经济的因素, 许多制革企业仍使用大量的铵盐。废水中含氨氮的工序有浸水、脱毛浸灰、脱灰、软化、浸酸、鞣制和中和染色等工序。其中在脱灰软化中使用硫酸铵、氯化铵等; 在中和、染色工序还使用碳酸氢铵和液氨; 浸酸和鞣制工序废水中的氨氮则来自皮革中铵盐残余物的不断向水中释放^[1,2]。

1 工程概况

成都某制革厂, 年加工生产能力 30 万张牛皮, 根据国家环保法规、政策及当地环保局的要求, 该厂在 2000 年进行了废水治理。由于当时的治理技术不足, 加之制革工艺及覆膜技术的发展, 使用的主辅药剂的改变, 污水水质、水量的变化, 污水处理站必须进行技术改造。应该厂委托, 西南交通大学环境科学与工程学院对其污水处理站改造工程进行方案设计和治理, 使该厂的废水达到国家排放标准, 把该厂对环境的污染减小到最低限度。

该工程设计水量为 1 600 m³/d, 工艺采用“物化处理 + 生化处理”法, 前段物化处理构筑物主要包括氨氮吹脱池、气浮池, 后段生化处理包括兼性调节池、ABR 折板式厌氧池和 SBR 曝气池。

由于皮革废水排放的不规律性与不均匀性, 为了使废水有一定能力的水量调节、水质均化及水解酸化作用, 调节池应有一定的容积, 调节池的水力停留时间 ≥ 8 h, 调节池的建筑体积 ≥ 500 m³。

厌氧反应池利用原有的沼气池及生化池进行改造, 池体的总有效容积约在 1 600 m³ 左右, 水力停留时间约为 24 h。厌氧反应池是污水处理站生化处理系统中去除 COD 的主要操作单元, 澄清后的污水通过配水槽直接进入好氧反应池。

SBR 曝气池有效容积为 1 600 m³, 分成有效容积为 400 m³ 的 4 个曝气池, 有效水深 6 m, 采用射流曝气的方式, 每个曝气池都配有独立的进水、排水、曝气系统, 每次最大排水量为 200 m³。SBR 处理单元在 1 个池体中按 5 个阶段运行, 完成污水的均化、生物降解、沉降等活性污泥处理的过程。这 5 个阶段为进水阶段、反应阶段、沉降阶段、排放阶段和闲置阶段。各阶段的运行时间、混合液的体积、运行状态、

曝气量、出水水量, 可以根据具体污水性质灵活调整。

2 氨氮在各构筑物中的变化规律

活性污泥的培养, 根据该污水站所需污泥量大, 允许培养时间短的特点, 采用接种培养法, 利用成都三瓦窑城市污水厂经过硝化、脱水的剩余污泥进行培养驯化。拟把培养过程分为 2 阶段: 第 1 阶段使溶解后的脱水厌氧污泥转变为好氧污泥, 活性污泥适应此皮革废水, 保持一定的 SV 和 MLSS, 并使出水色度、SS 和 COD 基本达标; 第 2 阶段培养硝化菌, 形成以硝化反应为主体的氨氮去除工艺。

经过半个多月时间, 污泥稳定, 从显微镜看到的生物相情况反映污泥活性良好, 污泥沉降比 SV、出水 COD、色度等指标均达到或接近要求, 但此时的出水氨氮含量还很高, 各构筑物中氨氮检测指标见表 1。

取水位置	时 间				
	8 月 18 日	8 月 19 日	8 月 20 日	8 月 21 日	8 月 22 日
氨氮吹脱池	64.2	86.2	71.2	67.2	37.2
调节池进水	60.7	58.2	51.3	55.6	37.7
厌氧池进水	54.7	53.2	49.2	54.7	33.8
厌氧池出水	113.2	114.2	108.7	95.7	79.7
SBR 池出水	81.2	75.7	133.8	125.7	105.2

氨氮吹脱池通过曝气把呈碱性时的废水中部分氨氮吹入空气, 去除了生产过程中部分进入水体的硫酸铵、氯化铵、氨水等物质, 但大量的含氮有机物仍在水中, 流入后续池体。从以上的数据可以看出, 厌氧反应对有机氮的分解作用使氨氮含量大幅度升高, 这是整个系统去除有机氮的第 1 步, 即先把大分子的含氮有机分子分解为小分子的氨氮, 再利用活性污泥的生化作用对分解出的氨氮进行脱除。尚未经过硝化菌培养的活性污泥对氨氮的去除仅限于去除 BOD 时微生物生长所需的一小部分。从厌氧池流出的水 COD 在 800 ~ 1 000 mg/L 之间, 氨氮在 70 ~ 120 mg/L 之间。SBR 曝气池从刚进水时开始曝气, 经过 6 ~ 7 h 左右时间, COD 能降到 100 ~ 200 mg/L, 氨氮却基本保持不变。

3 SBR 活性污泥硝化菌的培养

为了解决氨氮去除效率低的问题, 污泥培养第 1 阶段结束后, 开始对 SBR 曝气池活性污泥的硝化菌进行培养驯化。微生物法去除氨氮是微生物在亚硝化酶和硝化酶的作用下将 NH_4^+ 氧化成 NO_2^- , 再氧化成 NO_3^- 。

硝化菌包括亚硝酸菌和硝酸菌, 有强烈的好氧性, 适宜于中性或碱性环境, 不能在强酸条件下生长, 生长时不需要有机养料, 是自养型菌。自养硝化菌在大量有机物存在的条件下, 对氧气和营养物的竞争不如好氧异养菌, 从而导致异养菌占优势。硝化菌的比增长速率要比异养菌的比增长速率低得多, 培养周期稍长一些。

污泥培养第 2 阶段从 8 月底 9 月初开始, 当时室外气温 25 ℃ 左右, 曝气时水温 28 ℃ 左右。第 2 阶段培养主要从以下两方面着手。

3.1 pH 值

厌氧出水 pH 值 7.2 左右, 曝气后, 随着 COD 的下降, pH

值最终降到6.5左右。在硝化反应中,如不补充碱度,就会使硝化反应缓慢甚至停止。硝化菌对pH值变化十分敏感。当pH值在7.0~8.0时活性最强,pH值超出这个范围,活性就大大减少。当pH值在7.0~8.0范围内,pH值变化对活性污泥硝化速度的影响甚少,当pH值降到5~5.5时,硝化反应几乎停止。但一些研究表明,虽然硝化菌的适宜pH值为8左右,但经驯化后,仍可适应较低的pH值。Haug和McCarty报导,经10 d驯化后,硝化菌可适应pH从7.0降到6.0^[2]。

针对硝化菌的这个特点,由于曝气时碱度的减少,需要向水中投加一定量的碱才能使硝化反应进行下去,在培养硝化菌的初期,硝化菌还不能很快适应pH低于7.0的环境,补充碱度后硝化反应开始渐渐明显起来。

值得注意的是,与小模型试验不同,每次加入一定量碱以后(5~15 kg的质量分数为96%的工业烧碱),整个池体的pH值并未有明显提高,一般在6.7左右,原因可能有2个,一是池体大,投加的碱尚不足以提高其pH值;二是加入碱后很快被硝化菌反应掉。虽然pH值提高不明显,氨氮的去除作用还是十分显著的。表2为3[#]曝气池9月4日,每加10 kg烧碱曝气2 h后,不同时段氨氮的质量浓度。

表2 氨氮质量浓度的变化

时间	9:00	12:00	14:00	18:00
氨氮 (mg·L ⁻¹)	56.7	43.2	33.2	12.8

半个月以后,硝化菌的硝化反应速率加快,所需人为投加的碱量逐渐减小,每去除15 mg/L的氨氮所需烧碱从最初的15 kg,渐渐下降到5 kg。20多天后实现了不外加碱度,只依靠曝气去除氨氮,说明培养出来的硝化菌已经适应了pH值6.5~7.0的环境。

3.2 溶解氧

硝化菌为自养型好氧菌,对于同时去除有机物和进行硝化反应的工艺中,不可忽视溶解氧浓度对硝化菌比增长速率的影响。

培养硝化菌阶段的曝气方式为:从刚进水时开始曝气,边进水边曝气,当污泥颜色加深时暂停进水,保持曝气,待颜色好转后继续进水,每个池子进满水大概需要3~4 h;进满水后继续曝气,大约经过2 h左右时间,水中溶解氧质量达到3 mg/L时停止曝气,此时水中COD基本除去,但氨氮只有少量减少。由于此时COD不再降解,污泥中大量异养菌进入内源呼吸期,使耗氧速率迅速减慢,会引起DO值突然升高(从小于1 mg/L迅速升至3 mg/L)。之后再曝气,DO主要用于硝化反应,COD基本不再降解而其值只在小范围内波动。DO值经过小的跳跃之后开始以基本相同的速度逐渐升高,这是由于在硝化反应过程中,随着NH₃-N浓度的降低,硝化反应速率和耗氧速率减慢,在曝气量恒定的条件下必然引起混合液中DO值的增加;硝化菌在活性污泥中约占5%左右,大部分硝化菌将处于生物絮体内部。在这种情况下,溶解氧浓度的增加将提高溶解氧对生物絮体的穿透力,因此可以提高硝化反应速率。

控制溶解氧和碱度,污泥第2阶段培养驯化20多天后,不再向曝气池投加烧碱,曝气维持驯化期的方式,SBR曝气池进水和出水氨氮质量浓度见表3。

表3 SBR曝气池进水和出水氨氮质量浓度 mg/L

	9月19日	9月20日	9月21日
进水氨氮	117.7	96.7	110.2
出水氨氮	8.4	5.8	4.7
	9月22日	9月23日	9月24日
进水氨氮	92.2	91.2	113.2
出水氨氮	10.1	11.3	7.5

由此可见,SBR曝气池对氨氮的去除率达到了相当高的水平,出水稳定,活性污泥第2阶段培养取得圆满成功。

4 结论

(1)本次污泥培养分为2个阶段,第1阶段使污泥适应此制革废水,并使其对COD有较高的去除率;第2阶段为培养硝化菌阶段,使自养型的硝化菌逐渐增多,活性加强。SBR曝气池的运行在作用上也分为前后两部分,前期主要去除COD,后期主要通过硝化反应去除氨氮,废水在完成这两部分后才能达标排放。

(2)与物化法脱氮只能去除氨氮不同,生化法包括有机氮转化为氨氮和氨氮氧化成硝酸盐和亚硝酸盐的过程。厌氧反应把大量有机氮分解为氨氮,氨氮的大幅升高会使厌氧污泥有受到暂时性毒害的危险,目前只能通过加大污泥量和加入生物酶的办法来缓解氨氮升高对污泥的冲击。

(3)培养硝化菌时应注意补充碱度和控制溶解氧,随着硝化反应的加强逐渐减少碱度的补充,最终使之能在无外加碱度的情况下顺利进行。

(4)随着硝化菌的增多和活性的增强,硝化反应速率加快,但与异养菌较好的生物絮凝性相比,硝化菌絮凝性要差一些,会使出水的SS和色度有所升高。

参考文献

1 俞从正,陈永芳.制革加工中主要工序的污染负荷及其对策.中国皮革,2004,33(23):28~40
2 王欣.制革废水氨氮处理的研究进展.皮革化工,2003,21(2):9~13
3 郑兴灿.污水除磷脱氮技术.北京:中国建筑工业出版社,1998

(收稿日期:2005-10-11)

电脑旁放杯热水令眼睛更舒服

眼球干涩,视力模糊,已成为许多“计算机族”的通病。医生建议经常使用电脑的人,要常眨眼来湿润眼睛。因为人们使用电脑时,在专注屏幕时眨眼次数会由每分钟22次降至7次,不知不觉使得眼球表面泪水蒸发过多,因此干眼症会更加恶化。此外,在电脑旁放一杯热水,能增加周边湿度,可以减轻眼睛不适的情况。