

# 水解酸化工艺在氯碱废水预处理中的应用

苗 群<sup>1,2</sup>, 刘志强<sup>2</sup>, 陈吉升<sup>3</sup>, 王建娜<sup>4</sup>, 潘咸峰<sup>4</sup>

(1. 青岛大学理工学院, 山东 青岛 266071; 2. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033; 3. 青岛市城市规划设计研究院, 山东 青岛 266071; 4. 中国石化齐鲁分公司研究院, 山东 淄博 255400)

**摘要** :用水解酸化工艺预处理齐鲁石化氯碱厂所排放的氯碱废水, 试验结果表明 :水解酸化反应器中 COD 去除率在 20% ~ 34% 之间, 挥发酸(VFA)质量浓度呈逐步升高的趋势,  $\rho(\text{BOD})/\rho(\text{COD})$  的出水值比进水值平均提高了 27%, 改善了废水的可生化性, 多种复杂有机污染物可得到有效降解, 为后继的好氧处理提供了有利条件。

**关键词** :水解酸化 ;氯碱废水 ;可生化性

中图分类号 :X703      文献标识码 :A      文章编号 :1004-693X(2006)01-0084-03

## Pretreatment of chloro-alkali wastewater by hydrolysis acidification process

MIAO Qun<sup>1,2</sup>, LIU Zhi-qiang<sup>2</sup>, CHEN Ji-sheng<sup>3</sup>, WANG Jian-na<sup>4</sup>, PAN Xian-feng<sup>4</sup>

(1. College of science, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China; 3. Qingdao Urban Planning & Design Research Institute, Qingdao 266071, China; 4. Research Institute of Qilu Branch Company, SINOPEC, Zibo 255400, China)

**Abstract** :The process of hydrolysis acidification was used in the pretreatment of chloro-alkali wastewater discharged from Qilu petrochemical chloro-alkali factory. The experiment showed that the removal rate of COD was between 20% - 34%, while the content of volatile acid (VFA) increased gradually. The concentration ratio of BOD and COD of water discharged was 27% higher than that in the inflow. Many complex organic contaminants can be biodegraded, and the biodegradability of wastewater is improved distinctly, which facilitates the further aerobic treatment of wastewater.

**Key words** :hydrolysis acidification ; chloro-alkali wastewater ; biodegradability

在氯碱工业中, 高含盐有机废水是极难处理的工业废水之一。齐鲁石化氯碱厂所排废水含盐质量浓度达到 12 645 ~ 13 887 mg/L, 可生化性较差, 运用常规的好氧处理工艺很难将其处理达标, 必须增加预处理措施。水解酸化是一种常用于含难降解的有机物工业废水的预处理手段, 该工艺利用有机物厌氧分解过程中酸性发酵阶段的特点, 将废水中某些大分子难降解有机物转化为较易降解的小分子有机物, 从而改善废水的可生化性, 降低后继好氧处理的难度。目前水解酸化工艺已成功地应用于含难降解有机物的化工废水的处理<sup>[1,2]</sup>。

## 1 试验设备和方法

### 1.1 试验装置

试验所用水解酸化反应器有效容积 168 L, 高 1.6 m, 其中设有温度传感器、折流板、潜水泵和多排穿孔管, 如图 1 所示, 采用污泥回流方式补充水解酸化反应器中流失的污泥, 维持污泥总量及新鲜度。反应器内通过水浴加热器控制温度在 35℃ 左右, pH 值在 6.0 ~ 6.5 之间, 设计进水流量为 20 L/h。

### 1.2 试验水质

试验用水取自齐鲁石化公司氯碱厂各车间的排污口, 按照实际排放水量的比例混合, 投加絮凝剂混凝沉淀后上清液为试验用水, 其水质见表 1 所示。

表 1 试验进水水质

$\rho(\text{COD})$	$\rho(\text{BOD})$	$\rho(\text{TN})$	$\rho(\text{Cl}^-)$	总硬度	温度
( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	°C

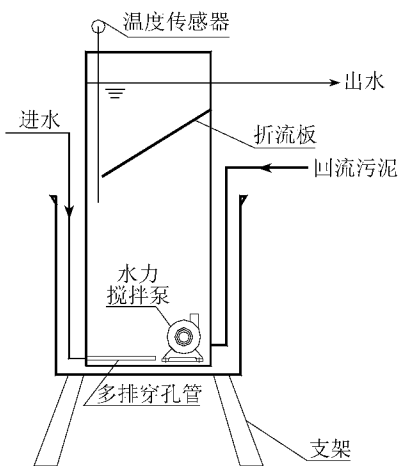


图1 水解酸化反应器示意图

332 ~ 1201 113 ~ 448 28 ~ 45 6650 ~ 7200 5008 ~ 5500 20

由表1可以看出,该废水水质变化大,总硬度指标高, $\rho(\text{BOD})/\rho(\text{COD})$ 比值低,可生化性差。

### 1.3 水质分析方法

COD:重铬酸钾法;BOD:碘量法;挥发酸(VFA):联合滴定法和气相色谱法; $\text{Ca}^{2+}$ :EDTA滴定法;污泥浓度(MLSS):重量法。

### 1.4 污泥的接种及驯化

根据资料<sup>[3]</sup>,废水中存在的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、盐分和一些非离子型洗涤剂对废水的生物处理构成影响。对细菌生长的影响程度为: $\text{Cl}^-$ 的50%抑制质量浓度为7000 mg/L, $\text{Ca}^{2+}$ 的50%抑制质量浓度为4700 mg/L,其中尤以 $\text{Cl}^-$ 的质量浓度对细菌生长的影响最大,当含盐量大于10000 mg/L时生物处理效率明显下降。Woolard<sup>[4]</sup>的研究表明,传统的生物处理对废水中离子强度的变化很敏感,含盐量的突然变化容易导致整个生化系统的崩溃,其主要原因就是由于微生物对水环境的渗透适应能力下降,因此,在一定含盐量范围内,微生物驯化是生物处理成功的前提。试验接种菌源采用乙烯废水处理厂回流污泥。由于目前乙烯废水处理厂所处理废水即为含盐废水, $\text{Cl}^-$ 质量浓度约为2000~3000 mg/L,因此,乙烯废水处理厂的活性污泥中已含有耐盐微生物,本试验采用静态和逐步动态相结合的方法驯化活性污泥,使微生物具有良好耐盐和有机物降解性能。

取齐鲁石化供排水厂乙烯废水处理场的回流污泥,沉淀4 h后弃去上清液得到污泥约50 L,先用500 mg/L的葡萄糖活化,添加少量混合废水( $\text{Cl}^-$ 质量浓度在3000 mg/L左右)和微生物所需营养(尿素、磷酸二氢钾等)后进行间歇水力搅拌培养,并控制溶解氧质量浓度在0.2~0.5 mg/L之间。每培养3天停止搅拌进行沉淀,排出上清液后,再加入适当的混合废水和营养元素,逐步提高 $\text{Cl}^-$ 的质量浓度

和混合废水的COD质量浓度,使 $\text{Cl}^-$ 的质量浓度逐步提高到8000 mg/L左右。培养15 d后将此污泥作为菌种投入到水解酸化反应器中,控制污泥龄为15 d,开始一周内每天进水流量为7 L/h,在此阶段水解酸化反应器中几乎没有明显的效果,在距离底部30 cm处取样,检测MLSS仅达到550 mg/L,为此加大从二沉池的回流污泥量;第2周每天进水流量提高到14 L/h,随着驯化接种时间的延长,COD去除率逐渐增加,驯化两周后进水流量提高到20 L/h,即满负荷运转,在此阶段COD去除率达到23%,污泥呈黑色颗粒状,沉降性能较好,出水较清,在距离底部30 cm处取样,检测MLSS达到1920 mg/L,水解酸化达到较好预处理效果,至此水解酸化污泥驯化基本成熟。

### 1.5 处理效果

系统稳定运行后,处理效果见图2~4和表2。水解酸化反应器中的菌群种类要比单一的产酸相反应器中的多,所构成的微生态系统更为稳定,所需要的生态条件比较容易实现。此阶段去除的COD主要为溶解性有机物,去除率在20%~35%之间,从图3看,经水解酸化反应器处理后废水BOD变化不

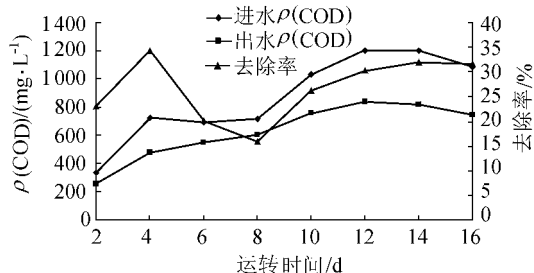


图2 进出水 $\rho(\text{COD})$ 及去除率变化曲线

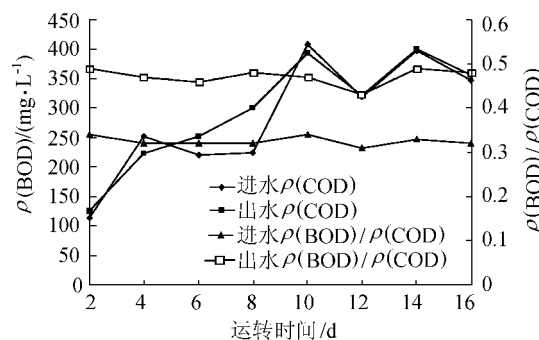


图3 进出水 $\rho(\text{BOD})$ 及 $\rho(\text{BOD})/\rho(\text{COD})$ 变化曲线

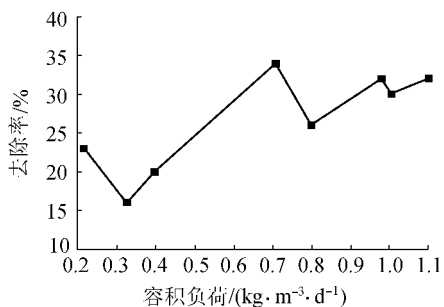


图4 COD容积负荷与去除率变化曲线

大略有增加,但是  $\rho(\text{BOD})/\rho(\text{COD})$  比值得到明显提高,从 0.33 左右提高到 0.48 左右,平均提高了 27%。

表 2 挥发酸(VFA)质量浓度变化情况

运转时间/d	$\rho(\text{VFA})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		运转时间/d	$\rho(\text{VFA})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	
	进水	出水		进水	出水
2	14.7	52.7	10	135.2	268.6
4	81.6	180.6	12	125.8	277.8
6	123.0	149.0	14	145.8	286.3
8	55.2	199.6	16	142.2	282.4

在水解酸化反应器中,主要有水解性发酵细菌和产酸发酵细菌共同参与生化反应,而且随着废水中难降解有机物的进一步分解,产酸发酵细菌增长迅速并处于优势地位。由表 2 可知,反应器中的挥发酸(VFA)质量浓度随时间推移呈逐步升高趋势。反应器中酸化程度的提高,为后继的好氧处理提供了有利条件。

为了更清楚地了解有机物在生化阶段的分解变化过程,对该单元的进、出水进行色谱-质谱(GC/MS)分析。图 5 和图 6 分别为水解酸化反应器进、出水的总离子流色谱图,所有有机物的总离子流色谱图中的峰面积总和称为可分析(GC/MS)的有机物总量,混合废水处理前后可分析有机物总量(总峰面积)及种类(总峰数)的变化见表 3。

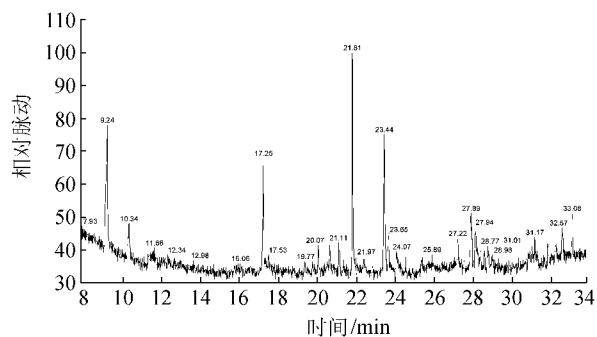


图 5 进水(GC/MS)TIC 色谱

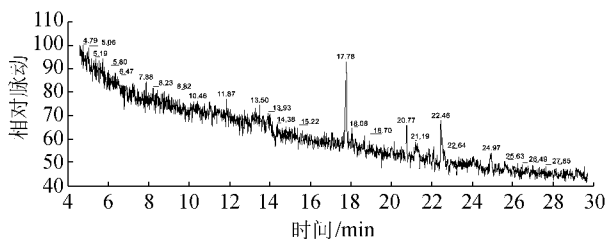


图 6 出水(GC/MS)TIC 色谱

表 3 GC/MS 可分析有机物含量的变化

水样	总峰面积	总峰面积当量	总峰数/个	总峰数当量
进水	19927366	1.000	16	1.00
出水	3009861	0.151	4	0.25

根据 GC/MS 测试结果可以看出,废水经过水解酸化工艺处理后,可分析有机物总量降低了 84.9%,可分析有机物种类减少了 75%,减轻了后继好氧处理的负荷。

## 2 结 论

水解酸化工艺预处理氯碱废水试验结果表明:经水解酸化反应器处理后 COD 去除率在 20% ~ 34% 之间,可分析有机物得到了有效处理,反应器中挥发酸(VFA)质量浓度呈逐步升高趋势, $\rho(\text{BOD})/\rho(\text{COD})$  的出水值比进水时的比值平均提高了 27%,改善了废水的可生化性,为后继的好氧处理提供了有利条件。

### 参考文献:

- [1] 王凯军,顾国维,沈光范,等.低浓度废水厌氧-水解处理工艺[M].北京:中国环境出版社,1991:109-117.
- [2] LARRY D B, CLIFFORD W R. Biological process design for wastewater treatment[J]. Prentice-Hall Inc., 1993:1103-1109.
- [3] YANG J. Recovery of anaerobic digestion after exposure to toxicant[R]. US Dept of Energy. Contract NO. EC-77-S-02-4391. 101-108.
- [4] WOOLARD C R, IRVINE R L. Treatment of hyper saline wastewater in the sequencing batch reactor[J]. Wat. Res., 1995, 29:1159-1168.

(收稿日期 2005-03-14 编辑:傅伟群)

(上接第 83 页)

- [5] BOON A G. Squencing batch reactors: A review[J]. Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management 2003, 17(2): 68-73.
- [6] 郝瑞霞,赵英,罗人朋.铁屑过滤-SBR 工艺处理印染废水的研究[J].环境科学,1998,19(3):54-57.
- [7] 邓良伟.水解-SBR 工艺处理规模化猪场粪污研究[J].中国给水排水,2001,17(3):8-11.
- [8] 于德爽,彭永臻,凌云.水解酸化-气浮-SBR 工艺处理亚麻废水[J].给水排水,2002,28(4):32-33.
- [9] GUIMARAES P, MELO H N S, CAVALCANTI P F F, et al. Anaerobic-aerobic sewage treatment using the combination UASB-SBR activated sludge[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A 2003, 38(11): 2633-2641.
- [10] 李旭东,杨芸.废水处理技术及工程应用[M].北京:机械工业出版社,2003:26-31.

(收稿日期 2005-04-25 编辑:徐娟)