

文章编号: 1000-5013(2010)04-0434-04

# 微电解-SBR 处理皮革废水及其生物降解动力学

荆国华, 李艳, 周作明

(华侨大学 化工学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 采用微电解与序批式活性污泥法(SBR)结合的工艺, 处理皮革废水, 考察连续运行的处理效果, 并研究其生物降解动力学. 结果表明, 皮革废水经微电解预处理后, 化学需氧量(COD)降低 40%~60%; 而经 SBR 处理后, 最终出水的主要水质参数均达到污水排放二级标准. 对 SBR 池中生物降解动力学分析表明, 曝气阶段基质降解服从一级反应动力学. 高 COD 质量浓度进水的一级反应动力学常数为  $0.28 \text{ h}^{-1}$ , 可降解 COD 的质量浓度为  $1.218 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , COD 可生化率为 86.6%; 而低 COD 质量浓度进水的一级反应动力学常数为  $0.32 \text{ h}^{-1}$ , 可降解 COD 的质量浓度为  $0.493 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , COD 可生化率为 82.0%.

**关键词:** 皮革废水; 微电解; 序批式活性污泥法; 动力学; 生物降解

**中图分类号:** X 794.031; T Q 013.2

**文献标识码:** A

皮革废水中有机污染物浓度高、色度大、毒性强、可生化性差, 单独采用物化或生化法处理难以实现达标排放<sup>[1]</sup>. 微电解技术利用铁炭在水中形成微原电池, 对水中难降解污染物进行处理, 不需消耗电力资源, 具有“以废治废”的意义. 近年来, 在治理印染废水、电镀废水、农药废水及焦化废水等方面, 微电解技术相继得到研究和开发<sup>[2-6]</sup>. 序批式活性污泥法(SBR)具有工艺简单、经济、处理能力强、耐冲击负荷、占地面积少、运行方式灵活和不易发生污泥膨胀等优点, 是处理中小水量废水的理想工艺<sup>[7]</sup>. 本文提出将微电解与 SBR 相结合处理皮革生产废水<sup>[8]</sup>, 考察组合工艺连续运行时的最终处理效果, 并对 SBR 工序部分的基质降解动力学进行研究.

## 1 材料和方法

### 1.1 水样与材料

水样取自福建晋江某大型皮革厂的综合废水; 铁屑取自某机械厂削切废料, 用前经质量分数为 10% 的热 NaOH 溶液浸泡 10 min, 然后用自来水洗净, 再用体积分数为 5% 的 HCl 溶液清洗 20 min, 最后用水洗净后浸泡于无氧水中备用; 活性炭为圆柱体颗粒( $\Phi 3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ), 用前经水样浸泡 72 h 至达到吸附饱和, 以消除吸附干扰.

### 1.2 微生物的培养和驯化

在 SBR 反应器中放置 200 mL 取自皮革厂废水生化处理池中的活性污泥, 再加入生活污水和皮革废水混合水(体积比为 4:1), 启动曝气系统连续曝气. 闷曝 3 d 后, 连续进生活污水和微电解处理出水混合水(体积比 4:1), 控制水力停留时间( $t_{\text{HR}}$ )为 1 h. 10 d 后, 将生活污水与微电解处理出水的体积比逐步提高, 每次调整均控制进水持续稳定运行 7 d.

### 1.3 实验装置

微电解-SBR 工艺流程图, 如图 1 所示. 图 1 中, 微电解装置采用  $\Phi 65 \text{ mm} \times 130 \text{ mm}$  的聚乙烯柱,

收稿日期: 2008-10-18

通信作者: 荆国华(1975-), 女, 副教授, 主要从事污染物治理新技术的研究. E-mail: zhoujing@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0710019); 福建省科技计划重大项目(2005HZ03-3); 华侨大学科研基金资助项目(07HZR22)

在前期研究基础上, 确定其运行参数: 进水 pH 值为 3, Fe/C 为 1: 1(体积比),  $t_{HR}$  为 120 min, 进水流量为  $0.2\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ; SBR 部分采用 5 L 聚乙烯桶, 置于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温箱中. 运行工序: 瞬时进水, 曝气 10 h, 静置沉淀 2 h 后排水, 运行周期为 24 h. SBR 池内的污泥质量浓度控制在  $5.5\sim 6.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1.4 分析方法<sup>[9]</sup>

化学需氧量(COD)的测定采用重铬酸钾微波消解法; 5 日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)的测定采用稀释倍数培养法; 硫化物(S<sup>2-</sup>)的测定采用亚甲基分光光度法测定; 总铬(TCr)的测定采用二苯碳酰二肼法; 悬浮物(SS)的测定采用质量法, 以上水质指标均为质量分数(ρ). 色度的测定采用目视比色法.

2 结果与讨论

2.1 微电解-SBR 工艺连续处理效果

开启动态连续工艺, 待 SBR 出水的水质基本稳定后, 每 24 h 测 1 次原水、微电解出水和 SBR 出水的 COD 值 ρ(COD), 如图 2 所示; 每 48 h 测 1 次最终出水的主要水质指标(表 1), 以考察整个工艺的运行效果.

由图 2 可看出, 当原水的 COD 值为  $2.0\sim 4.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 微电解对 COD 去除率达 40%~60%, 使得进入 SBR 反应槽水样的 COD 值在  $0.8\sim 1.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  之间, 为后续生化法处理创造有利条件; 经 SBR 处理后的出水的 COD 值均低于  $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 满足污水综合排放国家二级标准 GB 8978-1996《污水综合排放标准》(下同, 略).

从表 1 可以看出, 废水中的硫化物主要通过微电解过程中溶出的铁离子反应生成 FeS 沉淀去除, 总铬(主要为 Cr<sup>3+</sup>)主要是在对微电解出水调节 pH 值至 9 的过程中生成 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀去除. 从表 1 还可以看出, 出水的其余各项指标也均达到排放二级标准. 由此可见, 尽管皮革废水有机物和悬浮物浓度高、色度深, 且水质变化大, 但经微电解-SBR 连续处理后, 最终出水水质均比较稳定, 说明该工艺适于皮革废水处理.

表 1 进出水各项水质指标

Tab. 1 Water quality indexes of influent and final effluent

指标	$\rho(\text{COD})/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{SS})/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	色度/倍	pH	$\rho(\text{BOD})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{S}^{2-})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{TCr})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
进水	1.870~3.690	1.590~4.300	200~800	7~9	324~365	12~19	10~40
微电解出水	0.800~1.700	—	—	—	—	未检出	8~35
pH=9	0.800~1.700	—	—	—	—	未检出	0.1~0.5
SBR 出水	0.055~0.192	0.158~0.200	60~80	7~9	<20	未检出	0.04~0.09
二级排放标准	0.300	0.200	80	6~9	20	1.0	1.5

2.2 SBR 的降解动力学

废水生物处理大多根据经验数据进行, 对其过程动力学的研究, 可为更合理进行构筑物的设计与运行创造条件. 一般认为, SBR 基质降解过程服从 Monod 方程, 即

$$v = v_{\max} \rho / (K_s + \rho).$$

但是, 当污水中存在不可生物降解有机物时, Monod 方程则应变为

$$v = v_{\max} (\rho - \rho_0) / [K_s + (\rho - \rho_0)].$$

如果得不到不可生物降解有机物质量浓度  $\rho_0$ , 则难以确定最大比降解速率  $v_{\max}$  和半速浓度  $K_s$ . 实际污

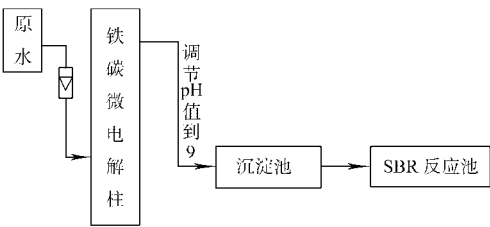


图 1 微电解-SBR 工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

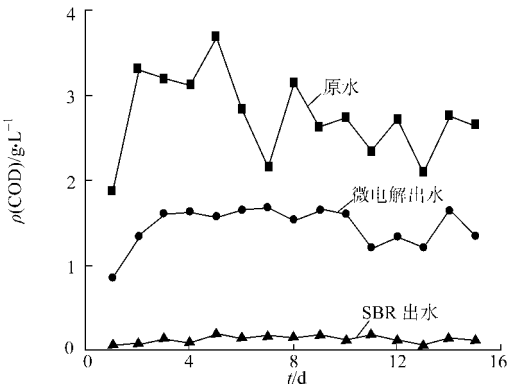


图 2 COD 值的对比曲线

Fig. 2 Comparison curve of COD value

水中不可生物降解有机物普遍存在, 尽管以 COD 代表基质质量浓度对 Monod 方程作图求  $v_{max}$ , 与  $K_s$  具有一定近似性, 但当  $\rho_i$  所占比例较大时, 方程明显不合理. BOD<sub>5</sub> 代表基质浓度时不存在上述问题, 但 BOD<sub>5</sub> 测定存在周期性长、准确性差等缺陷, 在确定动力学关系及其常数时, 不如 COD 准确和方便. 为此, 采用 COD 代表基质浓度, 对 SBR 降解动力学进行研究.

2.2.1 降解模型的基本假设 (1) SBR 池进水水质均匀, 且其中不含微生物, 进入 SBR 池后即与池内物料充分混合, 池内水质、微生物浓度均匀. (2) 进水过程瞬间完成, 且反硝化过程转入曝气反应过程亦是瞬间完成. (3) 进水、反应期内, SBR 池处于完全混合状态, 且在稳定状态下运行.

2.2.2 降解模型的推导过程<sup>[10]</sup> 在较低基质浓度和较高污泥浓度下, SBR 曝气期间的基质降解过程应服从一级反应动力学关系. 即

$$-\frac{d\rho}{dt} = K\rho_x\rho \tag{1}$$

式(1)中:  $\rho$  为可生物降解 COD 质量浓度;  $t$  为曝气时间;  $\rho_x$  为污泥质量浓度;  $K$  为 COD 降解速率常数. 在正常运行期,  $\rho_x$  值较高, 随时间变化小, 可作为常数. 当  $t=0$  时,  $\rho=\rho_0$ ; 而当  $t=t$  时,  $\rho=\rho_t$ . 对式(1)积分, 可得

$$\rho_0 - \rho_t = \rho_0(1 - 10^{-K_0t}) \tag{2}$$

式(2)中:  $K_0 = K\rho_x/2.3$ , 曝气期间除去的 COD 量为  $\rho(\rho=\rho_0-\rho_t)$ . 即  $\rho_t = \rho_0(1 - 10^{-K_0t})$ . 据此, 按照托马斯作图法可求得  $K_0$  和  $\rho_0$ . 即上式的  $(1 - 10^{-K_0t})$  项级数展开, 发现与  $2.3K_0t(1 + \frac{2.3}{6}K_0t)^{-3}$  级数展开相似. 因此, 整理可得

$$\left(\frac{t}{\rho_t}\right)^{1/3} = \frac{1}{(2.3K_0\rho_0)^{1/3}} + \left(\frac{K_0^2}{3.44\rho_0}\right)t$$

或用  $\left(\frac{t}{\rho_t}\right)^{1/3} = A + Bt$  表示. 由此可得,  $K_0 = 2.61B/A$ ,  $\rho_0 = 1/6A^2B$ .

考虑到废水中存在不可生物降解有机物质量浓度  $\rho_n$ , 则有  $\rho = \rho_0 - \rho_n$ . 其中,  $\rho_0$  为  $t=0$  时刻的 COD 值. 通过测定不同曝气时间的废水 COD 值, 可分别得到一级反应动力学常数  $K_0$ ,  $\rho_0$  和  $\rho_n$  的值.

2.2.3 不同基质浓度下 SBR 降解动力学模型 不同进水 COD 值随曝气时间( $t$ )的变化情况, 如图 3 所示. 从图 3 可知, 废水进入 SBR 池中, 会被反应器中残留的水稀释, 高、低质量浓度的进水 COD 值分别从 1.406, 0.601 g·L<sup>-1</sup> 降至 1.147, 0.530 g·L<sup>-1</sup>; 而在生物降解阶段, 高、低质量浓度进水的基质生物降解速率初期均较快, 随着曝气时间的延长, 其降解速率呈下降趋势. 对图 3 中生物降解期间的数据, 可按降解模型进行处理, 并作  $\rho_t$ - $t$  托马斯图, 如图 4 所示.

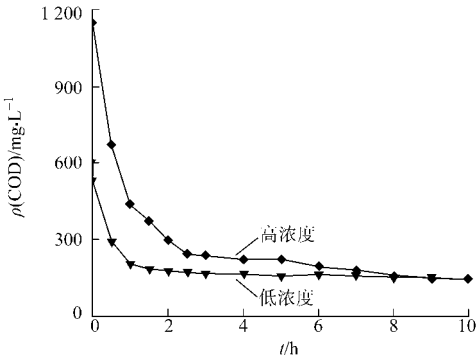


图 3 COD 随曝气时间的变化

Fig. 3 Variation of COD with aeration time

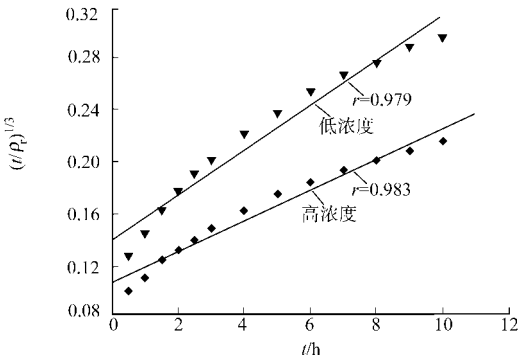


图 4  $\rho_t$ - $t$  的托马斯图

Fig. 4 Thomas chart on  $\rho_t$  with  $t$

由图 4 可见,  $(t/\rho_t)^{1/3}$  与  $t$  之间具有较好的线性, 其相关系数分别为 0.979, 0.983. 在曝气期间, 两种基质浓度下的 COD 降解过程均较好符合一级动力学关系. 经计算, 高 COD 质量浓度(1.406 g·L<sup>-1</sup>) 进水 SBR 降解动力学常数  $K_0$  为 0.28 h<sup>-1</sup>,  $\rho_0$  为 1.218 g·L<sup>-1</sup>,  $\rho_n$  为 0.188 g·L<sup>-1</sup>, COD 可生化率为 86.6%; 而低 COD 质量浓度(0.601 g·L<sup>-1</sup>) 进水 SBR 降解动力学常数  $K_0$  为 0.32 h<sup>-1</sup>,  $\rho_0$  为 0.493 g·L<sup>-1</sup>,  $\rho_n$  为 0.108 g·L<sup>-1</sup>, COD 可生化率为 82.0%.

该结果与连续运行条件下的 SBR 处理效果基本一致,说明最终出水中的 COD 主要是不可生物降解的 COD,延长曝气时间对这部分 COD 的去除作用不大.实验结果证实,曝气时间 23 h 与 10 h 情况下的 COD 去除率大致相当.由此可见,微电解-SBR 法处理皮革的生物降解过程中, COD 降解速率常数  $K_0$  介于  $0.28 \sim 0.32 \text{ h}^{-1}$ .

### 3 结束语

提出微电解与 SBR 相结合处理皮革生产废水的方法,并在前期研究中考察微电解对皮革废水的预处理效果<sup>[8]</sup>.微电解-SBR 工艺可对皮革废水进行有效处理,最终出水水质满足污水综合排放二级标准,其中微电解段对 COD 去除率可达  $40\% \sim 60\%$ ,为后续生物处理提供了有利条件.进一步考察组合工艺连续运行时的最终处理效果,并研究 SBR 工序部分的基质降解动力学,以期为皮革废水的生化处理工程设计提供参考.

#### 参考文献:

- [1] 李晓星,俞从正,马兴元.制革废水处理的研究进展[J].中国皮革,2003,32(19):26-31.
- [2] 王永广,杨剑锋.微电解技术在工业废水处理中的应用[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(4):69-72.
- [3] ZHANG Hui, DUAN Li-jie, ZHANG Yi, et al. The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. acid orange 7 by zero-valent iron[J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(1): 39-43.
- [4] 王娟,范迪.微电解法预处理大蒜废水试验研究[J].环境工程学报,2008,2(7):951-954.
- [5] CHENG H F, XU W P, LIU J L, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation electrolysis, and internal micro-electrolysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/2): 385-392.
- [6] 赖鹏,赵华章,王超,等.铁炭微电解深度处理焦化废水的研究[J].环境工程学报,2007,1(3):15-20.
- [7] WANG S, GAO D, PENG Y, et al. Alternating shortcut nitrification denitrification for nitrogen removal from soybean wastewater by SBR with real time control[J]. Journal of Environmental Science, 2004, 16(3): 380-383.
- [8] 李艳,荆国华,董梅霞.微电解-Fenton 法预处理制革废水[J].华侨大学学报:自然科学版,2008,29(2):270-272.
- [9] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[J].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:323-326.
- [10] 韩相奎,周春生,姚秀芹.SBR 法过程动力学研究[J].环境科学学报,1996,16(4):394-398.

## Study on Biodegradation Kinetics in the Treatment of Tannery Wastewater by Micro-Electrolysis-SBR Process

JING Guo-hua, LI Yan, ZHOU Zuo-ming

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** The treatment efficiency of tannery wastewater by micro-electrolysis-SBR (sequencing batch reactor) and the kinetics of biodegradation in SBR process were both investigated in this paper. After micro-electrolysis process, the COD removal efficiency decreased  $40\% \sim 60\%$ , which makes the quality of wastewater more favorable for subsequent biological treatment. The final effluent water qualities of COD, SS, chroma, pH,  $\text{BOD}_5$ , sulfide and total chromium all met the secondary national wastewater discharge standard. In SBR aeration process, the substrate degradation followed first order reaction kinetics. With  $1.406 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  COD concentration influent, the rate constant  $K_0$ , degradable COD concentration  $\rho_0$ , and biochemical degradation rate were  $0.28 \text{ h}^{-1}$ ,  $1.218 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $86.6\%$  respectively, and  $0.32 \text{ h}^{-1}$ ,  $0.493 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $82.0\%$  of that at low COD concentration of  $0.601 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Keywords:** tannery wastewater; micro-electrolysis; sequencing batch reactor; kinetics; biodegradation

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:刘源岗)