

试验研究

# 制革废水深度处理回用 ABFT 工艺中试研究

王正法, 章春生

(1. 杭州市城建设计研究院有限公司, 杭州市 310001;  
2. 煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 杭州市 311201)

**摘要:**研究了针对物化混凝+SBR 二级处理后的制革废水,采用 ABFT+吸附混凝沉淀工艺进行深度处理,其中出水主要污染物平均  $\text{NH}_3\text{-N}$  0.9mg/L,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  133.8mg/L, 平均去除率分别为 99.0%和 71.7%。通过脱色方案比较,活性炭吸附混凝沉淀法去除色度效果显著,出水色度低于 5 倍,另外出水回用于制革企业的生产性实验取得了成功,标志着制革废水深度处理与中水回用技术的一次重要突破,对制革废水处理提标减排和中水回用的开展具有良好的推动作用。

**关键词:**制革废水、深度处理、ABFT、脱色、回用

中图分类号:X103

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)05-0017-04

## THE PILOT STUDY ABOUT TANNERY WASTEWATER ADVANCED TREATMENT AND REUSE BY ABFT PROCESS

WANG Zheng-fa, ZHANG Chun-sheng

(1. Hangzhou Architectural & Civil Engineering Design Institute Co.LTD,  
Hangzhou 310001, China; 2. Hangzhou Institute for Environmental Protection,  
China Coal Research Institute, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:** Studied the physical and chemical coagulation + SBR for secondary treated wastewater, coagulation and sedimentation using ABFT + adsorption advanced treatment process, in which the main pollutants in the water the average  $\text{NH}_3\text{-N}$  0.9mg / L,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  133.8mg / L, mean to Addition rates were 99.0% and 71.7%. Bleaching solution by comparison, activated carbon adsorption to remove color by coagulation and sedimentation results are obvious, less than 5 times the water color, the other for tannery effluent back to the production of successful experiment, marking the depth of tannery wastewater treatment and Water reuse technology is an important breakthrough.

**Keywords:** tannery wastewater, advanced treatment, ABFT, decoloring, reuse

制革业是产生大量污水的行业,制革废水不仅量大,而且是一种成分复杂、高浓度的有机废水<sup>[1]</sup>,其中含有大量石灰、染料、蛋白质、盐类、油脂、氨氮、硫化物、铬盐以及毛类、皮渣、 $\ominus$ 泥砂等有毒有害物质,造成废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、硫化物、悬浮物浓度非常高,是一种较难治理的工业废水。该废水治理,目前主要采用物化与生化相结合的

二级处理技术,但较少能达到《废水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准,甚至无法满足二级排放标准<sup>[2]</sup>。在国家鼓励发展循环经济、要求节能减排的大环境下,研究制革废水深度处理技术、实现制革废水深度处理后回用生产具有显著而现实的意义<sup>[3]</sup>。

我研究院以福建某集控区皮革废水处理厂排水为对象,展开皮革废水深度处理及中水回用中试研究,主体工艺采用 ABFT+脱色混凝沉淀工

艺,取得了显著的净化效果,并对试验出水进行生产性中水回用试验,结果显示中水回用没有影响成品革的质量,证明了 ABFT+脱色混凝沉淀工艺在制革废水深度处理中切实可行,为项目工程化实施提供了工艺技术保障。

## 1 试验部分

### 1.1 废水水质及处理后出水指标

中试试验在集控区污水处理厂内进行,以该污水厂排水为试验废水(下简称废水),污水厂处理规模 4000m<sup>3</sup>/d,服务的集控区制革企业主要生产蓝皮、二层皮,纳管的制革废水可生化性一般,有毒有害物质浓度较高,主体工艺采用物化混凝+SBR 工艺,现有实际出水无法满足《污水排入城市下水道水质标准》(CJ3082-99),废水水质及设计出水指标见表 1。

表 1 试验废水水质和设计出水水质指标表

项 目	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	NH <sub>3</sub> -N	色度	SS	pH	总 Cr	S <sup>2-</sup>
废水水质	≤600	≤120	≤120	≤200	≤70	7.5-9	1.5	1.0
设计出水水质	≤100	≤20	≤8	≤30	≤10	6-9	1.5	1.0

### 1.2 工艺确定

比较分析进、出水水质,进水中有毒有害物质如总铬、S<sup>2-</sup>等在污水厂现有工艺中得到较好去除,本实验主要去除目标为 NH<sub>3</sub>-N、COD<sub>Cr</sub>、SS 和色度,原水可生化性较差,属于低营养条件下的深度处理,本实验采用 ABFT+脱色混凝沉淀工艺,ABFT<sup>[4]</sup>采用网型宽孔高分子载体和广谱性优势菌种 Nitrobacteria-,具有处理效率高、稳定性强、产泥量少、无污泥膨胀、投资省、运行费用低等优点,废水脱色方法用臭氧氧化、次氯酸氧化及活性炭吸附等,对三种脱色方法分别实验,确定最优脱色方案。

### 1.3 实验装置及工艺流程

实验工艺流程见图 1。中试实验装置池体总尺寸 5.0 m×1.5 m×2.1 m,有效水深 1.8 m,含 ABFT 反应池 4 格,单格尺寸 1.0 m×1.5 m×2.1 m,脱色混凝沉淀池一格,尺寸 1.0 m×1.5 m×2.1 m。ABFT 反应池设置 NC-5ppi 载体反应区,高度 1.5m,采用上下折流式流水方式,反应池底安装穿孔曝气管,提供载体流化所需动力和微生物生长、反应耗氧,脱色混凝沉淀单元设置 3 格反应区,分别投加吸附剂或脱色剂、PAC、PAM,废水最终在沉淀池进行彻底泥水分离,达标出水。

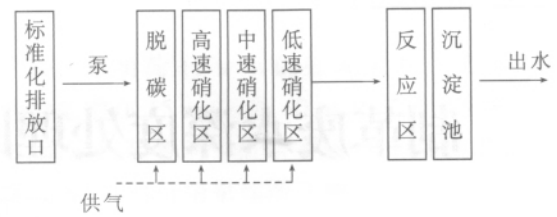


图1 工艺流程框图

### 1.4 实验运行

装置处理规模 0.5 m<sup>3</sup>/h,采用连续进水方式,无需回流及反冲洗,简化操作。实验分为接种期、挂膜期、驯化期和稳定运行监测期。接种采用 Nitrobacteria- 型广谱性高效菌,分三次投加,共计 5.4 kg,水质稳定后不需补充,接种、挂膜时主要进行闷曝培养,补充碱性营养剂,城市污水厂活性泥,控制曝气强度,满足载体流化和微生物生长耗氧要求,Do 浓度 2~3 mg/L。驯化时初始进水量 0.2 m<sup>3</sup>/h,稳定达标出水时逐渐增大进水量至设计额定流量,废水流经 ABFT 脱碳区、高速硝化区、中速硝化区和低速硝化区,借助流化载体提供的厌氧、兼氧和好氧环境,通过厌氧氨氧化、硝化、反硝化及微生物内源呼吸等联合作用,深度去除废水 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N 等指标,由于硝化反应对碱度的消耗较大,随进水补充适量碱度营养剂,使出水 pH≥6.5。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NH<sub>3</sub>-N 去除效果

中试装置稳定运行后,NH<sub>3</sub>-N 去除效果见图 2。废水经泵提升直接进入 ABFT 反应池,通过生物膜与活性污泥联合作用,有效去除废水中的 NH<sub>3</sub>-N、COD<sub>Cr</sub> 等。

图 2 显示在进水 NH<sub>3</sub>-N 浓度在 76.3~118.0 mg/L 范围时,出水浓度平均 0.9 mg/L,平均去除率达到 99%,ABFT 高效处理系统对 NH<sub>3</sub>-N 污染物去除效果稳定、可靠,中试系统出水显著优于设计回用水氨氮指标要求(设计出水 NH<sub>3</sub>-N≤8.0

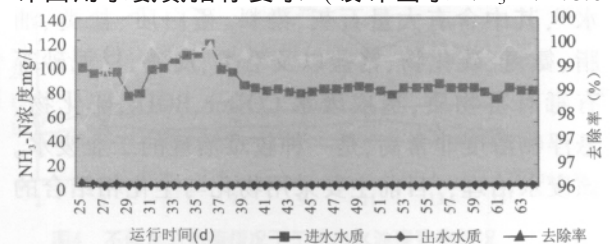


图2 NH<sub>3</sub>-N 去除效果图

mg/L)。

## 2.2 COD<sub>Cr</sub> 去除效果

从图 3 可以看出, 进水 COD<sub>Cr</sub> 浓度在 354.0~

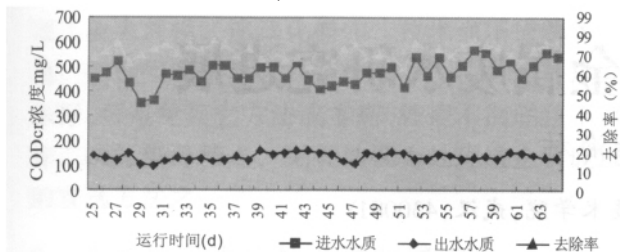


图3 COD<sub>Cr</sub>去除效果图

572.4 mg/L 范围时, 出水浓度平均 133.8 mg/L, 平均去除率 71.7%, 去除效果明显。出水水质未满足设计出水 COD<sub>Cr</sub> 指标要求, 分析原因如下:

1) 本处理对象为制革二层皮、蓝皮生产废水, 主要污染成分为各种残留染剂、鞣制剂、活性剂等, COD<sub>Cr</sub> 去除难度大。

2) 经可慕皮革治污有限公司前处理系统处理后 SBR 出水, 可生化性很差 (实际出水 BOD<sub>5</sub> 约 70 mg/L), 并伴随着高浓度 NH<sub>3</sub>-N 污染, ABFT 系统分级培养驯化高效异养菌、硝化菌难度大, 周期长。

3) 限于中试试验规模, 与大规模工程系统相比, 中试系统 COD<sub>Cr</sub> 污染物去除效果不能完全反映 ABFT 系统的处理能力。

4) 根据监测数据, SBR 出水水温 29~31 °C, ABFT 反应池水温 23~26 °C, 限于中试规模水温降低 5~6 °C, 规模较小引起的水温降低不利于 ABFT 系统对 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N 污染物的彻底降解去除, 规模化工程后可避免这种影响。

## 3 脱色方案的确定

通过 ABFT 系统生物降解氧化后, 出水显茶褐色、透明度一般, 与中试进水色度相比有增大, 出水色度不满足回用水色度指标要求, 需要进行物化脱色。实验采用臭氧氧化、fenton 试剂氧化、活性炭吸附混凝沉淀三种方法分别, 具体如下:

### 3.1 脱色实验方法

#### 1) 臭氧氧化脱色

取 ABFT 系统出水约 150 L, 置于洁净药剂桶, 通入臭氧氧化并封盖, 投加浓度约 50 mg/L, 反应时间 1.0 h, 取上清液与脱色前水样进行对比。

#### 2) Fenton 试剂强氧化

取 400 ml ABFT 系统出水于 500 ml 烧杯中,

加入适量亚铁, 浓度投加 30% 双氧水 20 ml, 搅拌后投加适量 PAM, 在进行絮凝搅拌反应, 反应时间 1.0 h, 进行氧化前后水样色度对比。

#### 3) 粉末活性炭吸附混凝沉淀脱色

取 400 ml ABFT 系统出水于 500 ml 烧杯中, 加入粉末活性炭进行充分搅拌反应时间 30 min, 然后加入 PAC、PAM 适量, 进行混凝反应沉淀, 沉淀时间 30 min, 取上清液进行脱色前后水样色度对比。

## 3.2 脱色实验结论

1) 臭氧氧化后水样色度基本没有下降, 颜色由茶褐色转为乳黄色, 实验结果显示臭氧氧化对本废水脱色效果不理想。

2) Fenton 试剂氧化实验水样有一定程度的下降, 颜色呈淡黄色。

3) 活性炭吸附沉淀实验后, 水样脱色效果显著, 通过调整活性炭的投加量, 出水色度低于 5 倍, 实验证明粉末活性炭吸附混凝沉淀方案适用于本项目废水脱色处理。

4) 试验结果证明中试系统初始采用臭氧氧化脱色法没有达到理想脱色要求, 粉末活性炭吸附混凝沉淀法取得了显著的脱色效果, 该方案适用于本项目废水物化脱色处理。

## 4 经济分析

深度处理系统运行费用来自于曝气风机耗电、吸附混凝沉淀耗用药剂费, 据核算吨水耗电 0.15 元 (以 0.7 元/度核算); 药剂主要为碱性营养剂、活性炭和混凝剂, 药剂成本 0.75 元/m<sup>3</sup>。

## 5 结论

利用中试系统出水, 相关制革企业进行了生产性回用实验, 结果证明深度处理后的出水完全满足生产性回用要求, 没有对皮革成品质量产生影响。主要结论如下:

1) 经物化+SBR 二级处理后的制革废水, ABFT+吸附混凝沉淀工艺去除 NH<sub>3</sub>-N 效果非常显著, 在进水 NH<sub>3</sub>-N 浓度 76.3~118.0 mg/L 范围时平均出水 0.9 mg/L。

2) 该工艺对 COD<sub>Cr</sub> 指标平均去除率 71.7%, 在进水 COD<sub>Cr</sub> 浓度 354.0~572.4 mg/L 范围时, 出水平均 133.8 mg/L。

(下转第 22 页)

高1.5倍,即在达到相同去除率的条件下,改性预处理活性炭可以大幅度降低活性炭用量。

### 3.5 吸附柱的运行条件

当吸附柱及活性炭选择设计好后,应反复多次运行调试吸附柱,以确定吸附柱的最佳运行条件,包括吸附柱进出口废水的流量、活性炭填装高度、吸附柱操作压力等。褚效中等<sup>[7]</sup>发现随着六价铬离子溶液进口流量的增大,其穿透时间变短,传质锋面变平缓且吸附效果明显变差,因此在实际操作中应综合考虑穿透时间和活性炭对重金属离子的去除效果来选择合适的进口流量。

## 4 活性炭吸附重金属离子的机理

活性炭对重金属离子的吸附机理目前尚无明确的说法,通常有以下四种机理<sup>[8,9]</sup>:一是活性炭表面官能团与重金属离子发生质子或离子交换;二是活性炭表面官能团与重金属离子之间发生络合反应,在活性炭表面形成复杂、稳定的络合物;三是自发的氧化还原反应或活性炭与重金属离子之间发生电荷转移;四是金属离子与活性炭微晶 $\pi$ 电子之间的静电相互作用。除了活性炭高比表面积、发达的孔隙结构和大的孔容积外,活性炭表面稳定且可调控、改变的含氧和含氮官能团的存在,使得活性炭对重金属离子的化学吸附成为决定活性炭吸附重金属离子容量大小的关键因素。

## 5 结束语

随着新型活性炭材料的不断研发、吸附技术的日趋成熟,活性炭吸附法也将更加广泛的应用于重金属废水的处理。在采用活性炭处理重金属

废水之前,应先在了解重金属废水物化特性的基础上,综合考虑影响活性炭吸附重金属离子吸附效果的五大因素,对处理的重金属废水进行反复实验以确定最佳工艺条件,必要时可依据活性炭对重金属离子的吸附机理有目的性的对所使用的活性炭进行改性处理或是调整工艺参数,以求达到最佳处理效果。同时还应考虑活性炭的再生和重金属的回收问题,以降低处理成本并获得最大的经济效益。

## 参考文献

- [1] 邹照华,何素芳,韩彩芸等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术,2010,36(6):17~21.
- [2] 吴彦军,张林楠,李振山等. 重金属废水无害化处理技术最新进展[J]. 水处理技术,2009,29(3):1~3.
- [3] 秦恒飞,刘婷逢,周建斌.  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{HNO}_3$  改性活性炭对水中低浓度  $\text{Pb}^{2+}$  吸附性能的研究[J]. 环境工程学报,2011,5(2):306~310.
- [4] 赵梅青,马子川,张立艳等. 高锰酸钾改性对颗粒活性炭吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响[J]. 金属矿山,2008,11:110~113.
- [5] 于化江,张立艳,赵梅青等. 高锰酸钾改性活性炭对  $\text{Au}^{3+}$  的吸附性能研究[J]. 河北师范大学学报自然科学版,2010,34(3):329~331.
- [6] 吴云海,李斌,冯仕训等. 活性炭对废水中  $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{As(III)}$  的吸附[J]. 化工环保,2010,30(2):108~112.
- [7] 褚效中,赵宜江,徐继明等. 高比表面积活性炭的制备及其对  $\text{Cr(VI)}$  吸附的研究[J]. 环境工程学报,2010,4(2):315~318.
- [8] M. Walczyk, A.Swiatkowski, M.Pakula, et al. Electrochemical studies of the interaction between a modified activated carbon surface and heavy metal ions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35: 123~130.
- [9] Andrzej Swiatkowski, MACIEJ Pakula, Stanislaw Binial, et al. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions[J]. Carbon, 2004, 42: 3057~3069.

(上接第19页)

3) 通过脱色方案对比,臭氧氧化、Fenton 试剂氧化脱色不能有效去除色度,活性炭吸附混凝沉淀法去除效果显著,出水色度小于5倍。

4) 较其他物化、膜法工艺,ABFT+吸附混凝沉淀工艺经济性良好,吨水运行成本0.9元。

该实验的成功,标志着制革废水深度处理回用技术的一次突破,目前该皮革治污有限公司4000  $\text{m}^3/\text{d}$  皮革废水深度处理回用工程图纸设计已经完成,土建基础工作已经展开。该项目的成功投运,将对制革废水深度处理、中水回用具有良好的示范作用,大大减少了自然水体的污染物排放

量,具有显著的环保、社会 and 经济效益。

## 参考文献

- [1] 张丽丽,买文宁,王晓慧. 制革废水处理技术的发展[J],工业用水与废水,vol.35 No.5 2004~10.
- [2] 崔鹏,刘永德,赵继红,周鹏. 制革废水深度处理技术的研究进展[J] 中国资源综合利用,2010.10 vol.28 No.10.
- [3] 季晓春. 制革废水回用可行性分析[J],能源与环境,2010 No.32.
- [4] 章春生. 曝气生物流化床反应器技术研究[J],能源环境保护,2010.10 vol.24 No.5.
- [5] 上海市市政工程设计研究总院 曝气生物流化池设计规程 CECS209:2006 中国计划出版社 2006.