

x79

染整废水处理学术资料选辑

1985 年度

中国纺织工程学会染整专业委员会



中国纺织工程学会

染整废水处理学术讨论会论文、资料选辑

一九八六年十二月

中国纺织工程学会染整专业委员会

前 言

中国纺织工程学会染整废水处理学术讨论会于1986年7月在四川省重庆市召开,出席讨论会的有全国纺织工程学会和各省市的代表、专家以及各印染厂、毛纺织厂、针织厂、丝绸厂和大专院校、科研等单位的论文作者和代表共83人。学术讨论会历时6天,共收到论文及资料64篇,其中经各小组讨论和推荐,评选出论文31篇。

为了使从事废水处理的全国染整界的从业人员和大专院校、科研单位的专业工作者能及时了解国内外废水处理的动态、交流工作中的经验以及开辟新的治理途径,兹将其中具有普遍意义的论文资料31篇,汇编成《染整废水处理学术论文、资料选辑》册,供各有关单位专业人员参考应用。

大会中提交的部份论文、资料,已在其它刊物上发表过的,为了避免重覆,征得作者同意,本辑仅刊登其提要,特作说明。

由于编者水平有限,谬误之处,在所难免,请读者不吝批评指正。

中国纺织工程学会染整专业委员会编辑出版部

1986年12月

目 录

染色废水生物脱色试验研究	北京纺科所 荆一凤	窦国庆 (1)
染整废水中主要污染物的微生物降解	中科院微生物所	杨惠芳 (6)
厌氧—好氧—生物炭流程处理印染废水	纺织部设计院	汪凯民 (10)
布质扁袋镶插藻菌转盘处理染整废水	山西大学环保系 祝玉珂	谢淑琦 (15)
活性污泥脱水的实践与探讨	南通印染厂	石富林 (20)
厌氧工艺处理染色废水的研究	湖北黄冈地区毛纺织厂	冯莆松 (31)
印染污水两级处理的实践与效果	重庆绒布总厂	谈伯起 (38)
应用静态曝气器治理印染废水	上海五和针织一厂	许丽珊 (41)
用水生维管束植物净化废水的试验	常州灯芯绒印染厂	董梅英 (45)
剩余活性污泥养殖蚯蚓试验	常州东方印染厂	陈金坤 (49)
从退浆废水中回收PVA的工艺和设备	上海第一印染厂	陶慧麟等 (54)
染色废水的综合治理技术	同济大学环境工程系 周增炎等	(62)
应用电解浮上法处理毛纺染色废水的探讨	无锡协新毛纺织染厂 冯洪清 王小慧	(70)
用气浮技术处理高浓度练染废水的试验	广州丝绸染整厂 沈立 邵铭	(80)
水质监测中颜色测定新方法的研究	中国纺大环境工程教研室 奚旦立 陈季华	(86)
净水剂碱式氯化铝盐基度对处理工业废水效果的影响	安徽印染厂 谢发鹏、 合肥环境工程设计室 熊鸿斌	(91)
漂染污水处理工艺探讨	上海第四漂染厂 朱孟渊	(96)
亚漂废水和染色废水的综合治理	中国纺大环境工程教研室 陈季华 奚旦立	(99)
调节池改造为生物处理池的实践	北京印染厂 王正昌 杨福江	(105)
超滤法处理聚乙烯醇退浆废水的研究	中科院环境化学研究所 刘廷惠等	(113)
20平方米新型超滤装置的研制及应用于印染废水脱色的研究	宝鸡印染厂 姚天茅	(120)
半软性填料的研究与开发	北京纺科所 杨书铭	(126)
印染废水化学耗氧量COD快速测定的研究	河南第二印染厂 周瑞芝	(133)
污泥CST测定仪的应用与研究	北京纺科所 王守伟	(139)
浮沉法用于清水回用工程	天津印染厂 刘瑞华	(147)
关于生物接触氧化法处理废水动力学模型的研究 (提要)	清华大学环境工程系 胡纪萃 顾夏声	(152)
PDMAN高分子凝聚剂的合成与应用研究 (提要)	上海纺科院 周新华	(153)
活性污泥的观察和评述 (提要)	华东师大环境科学系 徐亚同	(153)
亚氯酸钠漂白的废气检测与治理 (提要)	上海纺科院 徐玉如等	(154)
快速气浮池的研究 (提要)	苏州丝绸工学院 孙林	(154)
用生物接触氧化法处理印染废水 (提要)	上海第七印染厂 戴庆玲	(154)
附: 未收入本《论文资料选辑》的论文与资料目录		(155)

染色废水生物脱色试验研究

北京纺织科学研究所 荆一凤 窦国庆

提 要

本文介绍了印染废水生物脱色的小试和中试情况。试验结果表明：应用生物脱色工艺可使针织、毛线、羊绒等染色废水有效地脱色，并具有效率高、经济、管理简便等优点。试验肯定了脱色营养剂在脱色过程中的重要作用。本文还讨论了不同的工艺条件对脱色效果的影响。

本文提出了“从经济角度看，生化脱色优于物化脱色；从技术角度看，厌氧脱色优于好氧脱色”的观点，并认为应进一步开展生物脱色技术的研究。

印染废水对环境造成污染的一个重要方面是由色度引起的各类危害。人们一直在通过多种努力试图解决色度污染问题。

目前普遍使用的物理化学脱色方法如：化学混凝、活性炭吸附、臭氧或氯氧化等，存在费用昂贵、有二次污染或污泥难以处理等问题。一般的好氧生物处理方法，虽然对有机物指标有较好的去除率，但脱色效果往往不够理想。多年来人们在探索用微生物使染色废水脱色的可能性。七十年代以来，国外文献时有关于某些菌种和单一染料废水脱色试验的报导，多为脱色菌种选育及应用方面的试验研究，一般处于试验室内探索性工作阶段。

一般认为，选育脱色微生物对染色废水进行生物脱色处理，可以取得比较满意的效果，但在实际应用中受到一定限制，操作上带来一些不便。为此，我们在利用好气生物处理剩余污泥培养后的生物污泥，进行染色废水脱色方面的试验研究，以寻求经济有效而实用的染色废水脱色途径。

一、试验简介

染色废水生物脱色试验分烧杯试验、小型动态试验、中型动态试验三个阶段进行。

1. 动态试验的基本情况

(1) 小型动态试验：

试验时间：1982.4~1984.8

试验规模：1升/时

试验水质：

①自配染料水

②毛巾、针织物、毛线、羊绒、色织布等七种工业染色废水。

试验流程：进水→厌氧生物滤池(4级)→生物接触氧化池(2级)→沉淀池
→出水

试验结果：

①自配染料水色度去除率70~90%

②针织物、毛线、羊绒工业废水色度去除率60~95%，COD去除率60~90%。

2. 中型动态试验

试验时间: 1984.10~1985.7

试验规模: 12吨/日

试验水质:

北京运动衣厂染色废水。pH = 6~8、色度 = 50~300倍、COD = 500~3000毫克/升、BOD₅ = 100~200毫克/升、水温 = 30~45℃

试验流程: 同小型动态试验

试验结果: 色度去除率50~90%, COD去除率60~70%。

二、不同工艺条件对生物脱色的影响

1. 供气条件

小试中采用酸性红B自配染液, 在污泥浓度、营养投加量等条件完全相同的情况下在烧杯中进行试验。其中一烧杯进行表曝, 另一烧杯静置, 结果在三小时后进行观察, 表曝烧杯中的染液未脱色, 而静置烧杯中染液的色度完全脱尽。

另一组小型动态试验表明, 自配染色水(酸性红B、媒介黄GG、媒介漂蓝及各种助剂), 经过8小时的厌氧处理, 脱色率可达72~78%, 后面再加上好氧处理, 总脱色率可达85%左右。

以上试验说明, 在不供气的条件下, 生物脱色是有利的。

2. 营养条件

小试结果表明, 当利用厌氧生物处理工艺进行染色废水脱色试验时, 适量地投加营养剂, 可明显提高脱色效果。在中试中, 我们对营养剂投加量对于色度去除率的影响, 也进行了试验。试验结果表明, 少量投加营养剂(70毫克/升), 比不投加营养剂时的脱色率要提高20%左右(从64%提高到86%), 可见是否投加营养剂, 对脱色结果的影响还是比较明显的。

3. pH值

在不同pH值条件下, 生物脱色的效果如表1所示。

表1. 不同pH值对生物脱色影响

试样 编号	处理前 水样 色度	pH值	脱 色 率 (%)						
			第一次		第二次		第三次	第四次	第五次
			一天后	二天后	一天后	二天后	一天后	一天后	一天后
1	250倍	5	20	90	80	95	80	80	85
2		6	30	95	95	95	95	90	95
3		7	50	95	95	95	95	95	95
4		8	80	90	95	95	95	95	95
5		9	30	85	95	95	90	85	85

从表中数据看出, 当pH 6~8时, 也就是在中性或接近中性的条件下, 生物脱色效果较好, 当pH = 5 或pH = 9时, 生物脱色效果受到一定影响。尽管随着时间的延续, 脱色率有所上升, 但仍比一般中性条件下的脱色效果差。

4. 停留时间

小试和中试均表明,生物脱色要求的停留时间与色度去除率之间,有着明显的相互关系,图1所示,为厌氧生物滤池停留时间与色度去除率的关系曲线。

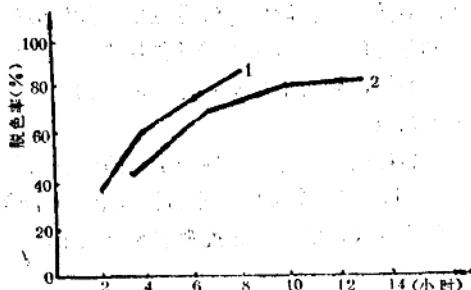


图1. 色度去除率与停留时间的关系 1— $Q=500$ 升/时 2— $Q=300$ 升/时

中试表明,如果运行情况正常,在停留时间为0~8小时时,色度去除率随停留时间的延长而有明显提高。但在8小时以后,脱色率的提高速度开始变慢,超过10小时后,脱色率就基本不再提高。因此我们认为:在本试验条件下,厌氧脱色的停留时间采用8小时左右为宜,这时可得到60~80%以上的色度去除率,这一结果与小试的试验结果是相吻合的。

(三)有关微生物脱色机理的试验及讨论

染色工业涉及的染料、助剂品种千变万化,分析微生物处理染色废水的脱色机理及其对染料结构产生的影响是个比较复杂的问题。围绕这一问题,我们尝试着做了一些探索性试验。

1. 生物脱色前后染液的液相色谱分析

(1) 试验方法及结果:将酸性红B染料水生物脱色前后的两个水样,用高效液相色谱分析仪进行色谱分析,得到如下两个谱图,见图2。

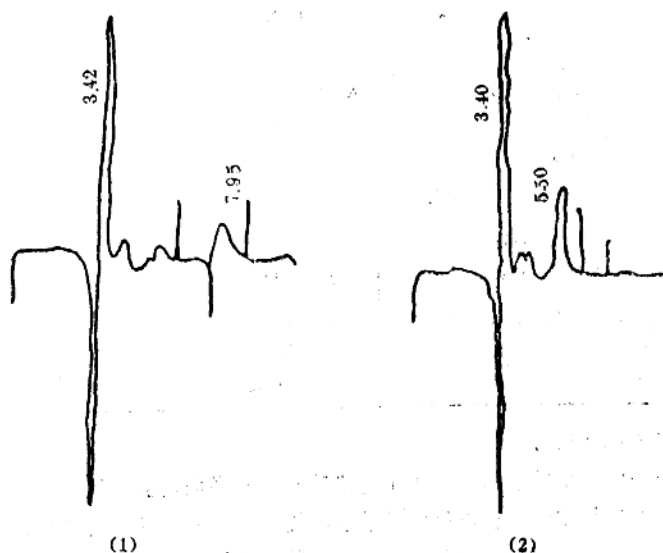


图2. 生物脱色前后染液的液相色谱图

注：该项测定委托北京化学纤维工学院化学系分析化学教研室完成。

(1) 为未经生化脱色的原水样色谱图，经与酸性红B纯品对照，保留时间7.95分的峰即为酸性红B的峰。

(2) 为经过生化脱色的水样色谱图，保留时间7.95分的峰消失，新出现保留时间为5.50分的峰。

(2) 试验讨论：两个谱图对照，保留时间7.95分的酸性红B染料的峰经生物脱色后消失，而新出现保留时间为5.50分的峰。可以认为酸性红B染料，经生物作用后分子结构已发生变化，而保留时间为5.50分的峰，则可能是其变化后的产物。

2. 不同染料的生物脱色试验

(1) 试验方法：选用不同品种染料五种，按各种染料的染色工艺加不同助剂配成五种染液，酌量稀释，调节pH值至中性，在五个烧杯中分别加入上述不同染液各300毫升，再均匀加入等体积生物污泥悬浊液和营养液，混合后静置观察脱色效果。

(2) 试验结果：表2所示。

(3) 试验讨论：据文献报导，在染料生物降解中，具有偶氮结构的染料比非偶氮结构的染料易于生物降解；在含有偶氮结构的染料中，分子量小的比分子量大的易于生物降解⁽¹⁾。表2所示的试验结果基本符合上述规律。

表2. 不同染料结构对生物脱色的影响

染料名称	染料结构	反应条件	脱色情况	脱色时间
酸性红B		pH = 7 20~25°C	无色	8小时
酸性品红6B			无色	48小时
直接大红4B			基本脱色	48小时
硫化黄棕5G			残留原有色光	48小时
直接铜盐蓝2R			紫色→蓝色	

3. 生物脱色机理探讨

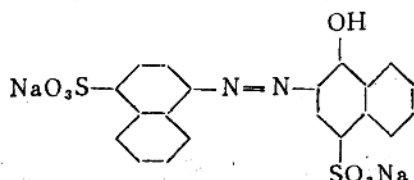
环境污染控制中的生物学问题，由于污染物种类繁多而增加了复杂性，探讨微生物使染色废水脱色的机理也是如此。这里仅就试验情况提出一些不成熟的看法和认识以供讨论。

在微生物生命过程中酶起着重要作用，微生物生命活动的全部过程就是有机催化剂——酶作用的结果。

染料一般为含苯环结构的芳香族有机化合物，通常难以为微生物所降解。为了破坏染料分子结构或其发色官能团，人们选育了对某些染料有特殊破坏能力的脱色优势菌种。如：有资料报导粪链球菌(*Streptococcus faecalis*)可以分解偶氮染料^[1]。

本试验采用生物污泥对染色废水进行生物处理，这些生物污泥中包含有能够造成染料脱色的菌种。经过培养驯化，它们在试验系统中生长繁殖，并分泌出能够使染料脱色的酶。当环境条件适合产生脱色酶的微生物生长繁殖时，脱色酶浓度增高，脱色作用也就显著。

以酸性红B染料分子被微生物破坏为例，作说明如下：酸性红B染料分子的结构式为：



当分子结构上的羟基(“-OH”)由于微生物酶的作用被断键或发生变化时，则发色官能团遭到破坏，染料将失去颜色或改变颜色，当分子结构的其它部分如偶氮基(“-N=N-”)断键时，染料会遭到更彻底的破坏，但这种破坏则更为困难。

以上想法尚须通过进一步的试验来证实。

(四) 结论

通过本次试验，得到以下一些看法：

(1) 好气生物处理系统的生物污泥，在一定条件下加以培养驯化，其中的某些嫌气菌在无氧条件下进行的厌氧分解，可使多种染料脱色，从而使生物脱色的应用成为可能。

(2) 生物脱色方法对染色废水有一定的适用范围。对所含染料大部分能被生物作用破坏的染色废水，生物脱色效果较好。因此应用微生物脱色方法时，应预先进行可行性试验分析。

(3) 在本次试验条件下，自配染料废水通过厌氧生物处理八小时后，脱色率可达70~90%。对工业废水，随不同类型而异，其中针织、毛线、羊绒衫等工业的染色废水，经厌氧生物处理八小时后，脱色率可达50~90%；而毛巾、人造丝绸等工业的染色废水，厌氧生物处理八小时后脱色率仅为10~50%。对大多数染色废水，在厌氧生物处理后再串联好氧生物处理，色度去除率可进一步提高，提高幅度视不同的废水而异。

(4) 对既有色度又含有机物的染色废水，为了达到全面治理，可以采用厌氧—好氧生物处理串联的工艺流程；对适合此工艺流程的针织、毛线、羊绒衫等工业染色废水，处理后最终出水小试色度去除率达60~95%，COD去除率达60~90%，中试色度去除率达50~90%，COD去除率达60~70%。

(五) 几点看法

我们在染色废水的生化脱色方面进行了上述试验，结合过去的工作和纺织印染废水的治理现状，我们有一些不成熟的看法，在此讨论如下：

1. 从经济角度看，生化脱色优于物化脱色

生化处理的费用低，效益高，这是大家都知道优于物化处理的特点。此外，生化处理还具有污泥容易处置，对环境的二次污染小的优点。因此，在脱色效果不相上下或生物脱色效

果优于物化脱色效果时,生化脱色是经济合理的。

2. 从技术角度看,厌氧脱色优于好氧脱色。

构成染色废水色度高的原因是废水中含有大量染料。由于印染工艺对其产品要求牢度高,许多染料都有着较高的抗氧化分解能力。生化处理中,好氧工艺属于氧化分解的范畴,因而利用好氧工艺处理染色废水时,脱色效果往往不太理想。

试验证明,对相当一部分染料,厌氧生物脱色可以取得较好的脱色效果,这可能是利用了染料制造中不被重视的某些薄弱方面。因此,从这一角度讲,厌氧生物脱色是可取的方法。

3. 研究厌氧微生物定向反应

在短时间内利用外部条件促成厌氧微生物的定向反应是一项有意义的、尚未被我们完全认识的工作,应当加强它的应用研究。

目前的厌氧生物处理工艺主要用在高浓度有机废水的一般有机物处理上。因为停留时间过长,限制了它的广泛应用。通过厌氧生物脱色的实验研究,我们认为:要使厌氧工艺做到高效、简便地处理印染废水色度问题是可行的。同时在这方面还有很多问题应继续深入试验和探讨,如:生物脱色的机理、影响处理效果的因素、提高处理效果的途径、厌氧脱色工艺的应用范围以及对环境的影响等。我们相信,随着研究工作的深入开展和生产实践的积累,用厌氧生物处理工艺解决印染废水色度以及其它污染问题的前景将更加广阔!

参 考 文 献

1. Chizuro等: "Pseudomonas pseudomallei BNA对于偶氮染料和三苯甲烷染料可生物降解性的研究" (JSDC vol. 97 P166~169 1981)
2. E. A. Clarke R. Anliker 藤冈清悟译 "合成有机色素的环境污染" ("染色工业" Vol. 29 NO. 1, 1981-1)

染整废水中主要污染物的微生物降解

中国科学院微生物研究所 杨惠芳

提 要

随着我国纺织行业的发展,染整废水的排放量越来越大。此类废水中主要含有多种染料、合成浆料、表面活性剂、染色助剂以及蛋白、果胶、油脂等污染物,其中大部分是人工合成的高分子化合物,难以为微生物所降解,而且引起水中的COD增高,用常规的生化处理技术,往往得不到理想的处理效果。为进一步改善和提高生物净化这一工业废水的效能,作者对以上污染物的微生物降解特性和机理进行了介绍,以便掌握微生物生命活动和净化这些污染物的规律,为建立有效的、切实而经济的生化处理工艺提供理论基础。

(一)染料的微生物降解

据统计,全世界每年大约生产640,000吨染料,其品种可达几万种,仅我国目前正式

试制生产的染料就有五百多种^[1]。绝大多数用于其他行业,例如食品工业等。在纺织品的印染加工中,排出大量含有染料的废水,其中绝大部分很难回收利用。据报道,全世界每年以废弃物排放到环境的染料约有 60,000 吨左右^[2],其中有很大部分是偶氮染料,这些化合物是人工合成的、含有偶氮双键的芳烃类化合物,不易为自然界的微生物所分解。

早在1937年就有人发现,腐败的牛奶对偶氮染料有脱色作用,认为乳酸菌具有降解偶氮染料的作用,而且反应产物为胺类,肯定是由于偶氮双键发生还原裂解的结果。1942年 Riedel 发现了酵母菌的偶氮还原作用。1966年有人从小鼠肠道中分离得到一株具有偶氮还原作用的变形杆菌。(Proteccs SP)还有人发现链球菌(*Streptococcus* SP)、绿浓杆菌(*Bacillus Pyocyaneus*)和变形杆菌降解偶氮染料的作用特别活跃。在对 102 种偶氮染料所进行的一系列研究中,发现有90种偶氮染料能被前述的菌株所还原^[3]。最近,日本的 Yatome^[4]等人分离得到降解偶氮和三苯甲烷染料的细菌,他们还提出偶氮染料的半脱色时间与染料的分子量有关。瑞士的 Kappeler^[5]和 Wuhrmann^[6]从土壤中分离到的蜡状芽孢杆菌(*Bacillus Cereus*) 在好氧和厌氧条件下都能使偶氮染料脱色。许多微生物的脱色酶是非专一性的,厌氧条件下脱色的速度比好氧条件要快。最新的研究表明^[7],偶氮染料降解的第一步反应是偶氮双键的还原裂解,催化该反应的酶是偶氮还原酶。大多数偶氮还原酶对氧敏感,粗酶液或纯酶在有氧存在下便丧失活性,但当解除氧时,又可以恢复活性。在通氧情况下,它以 NADPH_2 或 NADH_2 为辅酶,催化偶氮双键的还原裂解,每还原一克分子的偶氮双键,要消耗两克分子的 NADPH_2 或 NADH_2 。在前述供氢体存在的条件下,所催化的偶氮双键经还原裂解,形成相应的芳香胺类中间产物。这些产物在厌氧条件下一般不再进一步分解,而在有氧条件下则可以被进一步分解,使芳烃化合物开环而代谢进入三羧酸循环,再完全氧化形成二氧化碳和其他无机化合物。因此,要使染料达到完全分解,需要厌氧和好氧两个阶段才能完成。

(二)聚乙烯醇(PVA)的微生物降解

由于纺织品的不断更新,化纤产品增多,使染色废水中的合成浆料PVA含量增加。PVA的存在是导致水中 COD 上升的原因之一。高分子化合物的生物降解比较困难,除少数高分子化合物以外,目前这方面的研究还未取得很大的进展。日本曾对 PVA 进行了一些研究,铃木智雄^[8]分离到一种以PVA为唯一碳源的恶臭假单胞杆菌 (*Pseudomonas putida*),在 0.5%PVA(聚合度500)为碳源的无基盐培养基中,30℃振荡培养七日,此浓度的 PVA 可完全消失。研究还表明,该菌降解PVA的活力是由基质 PVA 诱导形成的,就是说该菌只有在 PVA 存在的条件下才具有分解活力,反之,该菌在葡萄糖或乙二醇的培养液中培养时则无此分解能力。这种降解作用必须有游离的氧分子存在,PVA 的降解是由氧化酶系完成的。最近,日本有人^[9]用凝胶过滤反复精制PVA降解酶,经电泳、超离心技术,获得单一性的酶。研究表明,PVA的降解是两种酶协同作用的结果。首先在降解PVA的过程中,出现形成过氧化氢的酶,该酶除作用于PVA和各种变性PVA之外,还能作用于 2-戊醇, 2-己醇, 3-己醇和 4-庚醇等低分子的二级醇,由此认为应属于二级醇氧化酶。二级醇氧化酶氧化PVA是酶反应的先决条件。第二种酶是把已氧化了的PVA,进一步将其分子切断,由此使溶液的粘度降低,pH值下降。pH值降低的原因是在被氧化的酮基上,水解裂解而形成羧基化合物,这种断裂往往是不规则的。这种使氧化了的PVA裂解水解的酶,还能水解一

些低分子量的酮基化合物,如丙酮,3-戊酮和 6-庚-2-酮等。近几年来,日本的Shimada (1971)建立了一组具有PVA降解活力的混合菌,发现该混合培养物由两种菌组成,一种为假单胞菌VM15C,另一种为恶臭假单胞菌VM15A。VM15C菌利用VM15A所提供的刺激生长素作为生长因子,产生PVA降解酶,这样两种菌混合在一起,PVA才能得到降解,如单独存在时,对PVA均无降解能力。关于这两种菌降解PVA的化学机理,正在研究中。

日本的专利报道,把这些PVA降解菌加入活性污泥中去,可大大促进污泥的驯化过程,用以处理含PVA浓度较高的工业废水,效果良好。

(三)表面活性剂的生物降解^[12]

表面活性剂是化学结构十分多样化的化合物,在水中能离解成离子的是离子型表面活性剂,在水中不能离解为离子者为非离子型表面活性剂。前者有阴离子和阳离子型表面活性剂,还有两性或两性电解质的表面活性剂。污水中常见的有阴离子和非离子型表面活性剂,因为这些物质在洗涤工具和洗涤剂中广泛应用。这类化合物的存在,通常给好氧生化法处理工业废水带来一定的困难。首先是微生物不易分解这类化合物,其次是在通气条件下起泡能力强,破坏氧的分布状况,而且还会降低活性污泥的沉降速度。在处理过程中,由于表面泡沫的随风飘散,使水中的病菌传播到大气中。为了提高微生物净化这类化合物的能力,早在六十年代就有人研究表面活性剂的微生物降解,研究较多的表面活性剂是十二烷基磺酸盐和烷基苯磺酸钠。Cook(1968)等人从污水中分离到的细菌有克雷伯氏杆菌(*Klebsiella*)、无色细菌(*Achromobacter*)、黄杆菌(*Flavobacterium*)和微球菌(*Micrococcus*),这些细菌能氧化阴离子洗涤剂。降解活性最高的是克雷伯氏杆菌属的菌株。七十年代有人用富集培养的方法分离降解烷基磺酸钠的微生物。在合成培养基中加入0.7~1.0克的十二烷基磺酸盐,即在琼脂层的培养基中形成混浊的晶体,当在琼脂表面生长出能降解十二烷基磺酸盐的细菌菌落时,由于细菌的利用在菌落周围将形成透明区,透明区越大,表明菌的分解活性越高。结果表明,能够利用磺酸烷酯作为碳源和能源的细菌,大部分属于异养性的格兰氏阴性杆菌,尤其是假单胞菌属的某些代表的细菌。

培养条件是影响细菌分解活性的重要因素。假单胞菌或弗氏柠檬细菌在含无机酸的液体培养基中,可以分解0.5~0.6克/升的十二烷基磺酸钠,pH将从7.2降低到4.5~5.0。如果将细菌培养在含无机盐的缓冲液培养液中,由于分解时产生的酸被缓冲液中和,细菌能分解达10~15克/升的十二烷基磺酸盐。培养时的通气条件是影响细菌分解表面活性剂的重要条件。在振荡培养条件下,细菌对十二烷基磺酸盐的降解要比在静止条件下迅速得多。细菌的接种浓度对物质的降解速度也有一定的影响。降解此类物质的最适宜温度为28~32℃。在培养基中加入葡萄糖会降低细菌的降解能力。用压计技术测定氧吸收的研究表明,在十二烷基磺酸盐的培养基上生长的细菌,能够氧化磺酸烷酯同系类的化合物,而且对碳链较长的十四烷基和十五烷基磺酸盐同系类的氧化活性也很强。菌种还可在含有C10~C18磺酸烷酯同系混合物的工业制剂上生长。

对微生物降解阴离子表面活性剂代谢途径的研究表明,细菌降解表面活性剂是由相应的酶系完成的。试验指出,磺酸烷酯和烷基磺酸中的磺、氢根能在生化反应中被氧化,和碳水化合物、脂肪酸和醇类一样。而烷基苯磺酸盐的微生物降解途径还包括苯环的裂解反应。烷基苯磺酸钠的生物代谢过程需要深入地研究,但其基本的代谢过程是C—C键的断裂,这样才

能使烷基苯磺酸钠分子分解。其氧化的方式有 ω -氧化； α -氧化； β -氧化。烷基根的 ω -氧化相当于直链碳氢基的分解，首先是烷基链内的末端甲基氧化，而后生成醇和醛，最终成为羧酸。当 α -氧化时，烷基链逐渐缩短为一个碳原子，最后以 CO_2 形式分离。 β -氧化连续地将烷基缩短为二个碳原子，其中的苯基借助于邻位或间位裂解使苯环打开，硫酸盐或磺酸盐基团可因水解而裂解，或被氢氧化物所取代，从而形成烷属烃类和酚基烷属烃类。亚硫酸盐在细胞内氧化为硫酸盐，然后还原为硫化物，当生物合成含硫的氨基酸和其它物质时，这些硫化物被细胞所利用。

人们要解决表面活性剂污染环境的问题，从近几年积累的研究资料表明，一方面必须在生产过程中合成和推广容易被生物降解的化合物，另一方面也必须研究净化表面活性剂的有效方法，而且应当以获取高效的微生物菌种为基础，在微生物净化技术中应用这种细菌培养物，以便改善和提高净化效能，防治水体被这些合成化合物的污染。

参 考 文 献

1. 沈阳化工研究院染料情报组编,染料品种手册,1982
2. Anliker, R. : Ecotox, Environ., Safety, 1: 211~237, 1977
3. Meyer, U.: Bioegradation of Synthetic Organic Colourants, in "Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant compounds.", Ed. Leisinger, T. et al. Academic Press Inc. London. P. 371~386, 1983
4. Yatome, C. et al. Bioegradability of Azo and Triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA., J. S. D. C. 97: 166~169, 1981
5. Kappeler, T. et al. : T. C. C., 10: 10, 1970
6. Wuhrmann, K. et al.: Investigation on Rate-Determining Factors in the Microbial Reduction of Azo Dyes., Eurpean J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 9: 325~338, 1980
7. Kulla, H. G. et al. : Interference of Aromatic Sulfo Groups in the Microbial Degradation of the Azo Dyes Orange I and Orange II., Arch. Microbiol., 135: 1~7, 1983
8. 铃木智雄, 合成高分子の微生物分解, 发酵と工业, 37(5): 412~421, 1979.
9. Sakai, K. et al.: Purification and Properties of Oxidized Poly(vinyl alcohol)-Degrading Enzyme., Agric. Biol. Chem., 45(1): 63~71, 1981
10. Shimao, M. et al. : Mixed continuous Cultures of Polyvinyl Alcohol—Utilizing Symbionts *Pseudomonas putida* VM15A and *Pseudomonas* sp. Strain VM15C., Appl. and Environ. Microbiol. 48(4): 751~754, 1984.
11. Shimao, M. et al.: Localization of Polyvinyl Alcohol Oxidase Produced by a Bacterial Symbiont, *Pseudomonas* sp. Strain VM15C., Applied and Environ. Microbiol., 49(1): 8~10, 1985
12. 罗特米斯特罗夫等著, 沈韞芬译, "水净化微生物", 中国建筑工业出版社, 1983年, 第172~200页

厌氧—好氧—生物炭流程处理印染废水

纺织部设计院 汪凯民

提 要

本文重点介绍了厌氧—好氧—生物炭流程处理印染废水的试验情况。对这一方法的工艺参数,以及在染整、针织、毛纺染色等各种废水处理过程中的处理效果,及试验过程的各种情况,都有较详细的讨论及说明。

我国自60年代开始即已着手探索治理印染废水的各种方法及流程,开展了物化法、生化法等各种处理单元的研究。

近几年来,由于生产品种、原料、染料、化工物料的改变,水质变化较大。特别是由于化学浆料、表面活性剂、染料等化学性质的改变,可生化性不如过去,从而导致了处理的困难,因而对印染废水的处理方法,也提出了一些新的课题。

(一)印染厂目前主要难处理的污染物情况

1. 浆料

过去印染厂以加工棉织物较多,浆料以淀粉为主,其生化性比较好。近几年来,化纤织物增多,目前各印染厂的化纤织物所占比例,从30~70%,甚至高达100%,浆料则改为以PVA为主。

PVA(聚乙烯醇)为经纱上浆浆料,带浆坯布在染整过程中,经退浆机将布上PVA退下带入废水中。目前国内使用的PVA为*1799,聚合度为1700,醇化度为99%,分子量约7~8万之间,PVA为水溶性物质,用一般凝聚剂不易将其去除,而其COD_{Cr}为1.6克/克PVA, BOD₅仅为50毫克/克PVA,因此可生化性很差。普通生化法处理PVA效果只有10~20%。国外有资料报导用生化处理PVA的方法,但时间很长,最长达20~30天,去除率达90%以上;也有资料报导采用驯化菌种去除PVA,但目前生产中尚未见推广。国内印染厂化纤织物占30~50%,加工漂染品种时,所排出的废水中PVA的浓度约为100~300毫克/升,相当于COD_{Cr}160~480毫克/升。

2. 染料

印染行业目前常用的染料有:硫化、还原、活性、纳夫妥、分散、酸性、阳离子、直接等各种染料,据国外资料报导,其COD值如下:

其中硫化染料0.5公斤、分散染料0.8公斤、活性染料0.45公斤、纳夫妥染料0.5公斤、还原染料0.4公斤、涂料0.6公斤等。

染料除COD较高外,尚具有色度,使人感觉不愉快。过去国家排放标准对色度并无要求,在84年行业的排放标准(GB4287—84)中,才对色度作出了规定,因此染料的色度问题,也是一个急待解决的问题。此外,染料及其化合物对水体或动物有无危害性,也需加以探讨。

3. 表面活性剂、洗涤剂

在60年代以前,洗涤剂一般采用肥皂,但随着轻化工业的发展,近年来以洗衣粉为主。洗衣粉在我国目前多数为烷基磺酸盐,环链的称为ABS、直链的称为LAS,无论那一种洗衣粉,泡沫都较多,尤其是ABS的生物降解性能差,资料介绍其COD值约为0.21公斤COD/公斤洗衣粉。由于生产中投加洗衣粉时,对数量控制并不合格,更使污水处理系统受到干扰。

(二)近年来印染废水经常采用的一些处理方法及流程

1. 活性污泥法

这是60年代以来在安徽、上海、江苏、浙江等地应用比较多的生物处理方法。在以棉织物为主的印染废水中, BOD_5/COD_{Cr} 之比在0.3以上,可生化性较好,因此处理效果可达到国家排放指标。但随着化纤织物比重的增加,PVA、合成洗衣粉等影响水质,可生化性的污染物增多以后,使活性污泥法处理印染废水的效果有所降低,加上活性污泥法存在污泥膨胀等管理上的问题,更使完全混合型表面曝气池的处理效果,受到较大影响。以后,虽然改进了一些设计及其他措施,但尚不能彻底解决问题。

2. 气浮法

此法初期投资省,占地面积少,在中小型印染厂采用的较多,缺点是经常运行费用较高、水质变化而掌握不了最佳投药量,效果不易稳定、污泥量较多、对PVA去除效果也不好,但对某些染料的脱色效果还是比较好的。当洗衣粉量大时,影响去除效果甚为明显。

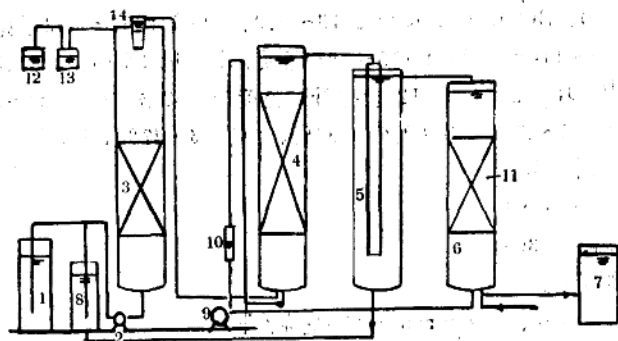
3. 接触氧化—生物炭

是70年代以后开展起来的一种处理流程,在华北地区已有几家工厂采用。特点是管理方便,占地面积少,污泥量也较少,适用于中小型企业,但处理PVA效果不够理想。近年来已对填料、充氧设备进行了一些改进。

4. 其他方法

当前如射流曝气以及一般加药混凝沉淀等都已采用过,各有其优缺点,可根据水质、水量及各地条件采用。

(三)厌氧-好氧-生物活性炭联合流程试验情况



流程图

1—原水桶 2—泵 3—厌氧塔 4—好氧塔 5—沉淀池 6—生物炭塔 7—出水槽 8—浓缩槽
9—风机 10—流量计 11—填料 12、13—气体计量装置 14—三相分离器

这一流程是我院为了解决印染废水当前存在的问题而开发的。我们自83年开始,通过对各种方案的比较,做了针织、染整、毛纺染色等不同废水水质的小型试验,摸索出上述流程的各种工艺参数及设备的特点,再进行扩大的中型试验。通过中、小型试验的结果表明,处理效果比较稳定,中小型试验重现性好。现将我们的试验流程,工艺参数,试验结果分述如下。

(一)工艺流程:

1. 工艺流程说明

原水桶中的废水经泵2从下端进入厌氧塔,进入厌氧消化。出水经三相分离器14进行气、固、液三相分离,然后流至好氧塔4进行好氧处理。处理后的出水流入沉淀池5进行泥水分离,上层清液去生物活性炭塔6最后处理,出水到出水贮存槽7。沉淀池底部污泥定期排入浓缩池8,经浓缩后的污泥回流至厌氧塔。空压机分别把空气经气体流量计送至好氧塔及生物活性炭塔进行供氧。厌氧塔产生的沼气经过集气、计量后排入大气。生物活性炭柱定期进行反冲洗。

2. 各种水质的试验参数及处理效果

(1) 针织染色废水小型试验:

试验时间: 83年4~11月

试验水质: pH: 7.2~7.4, COD_{Cr}438~483毫克/升, BOD₅82~98毫克/升, 色度53~68倍, BOD₅/COD_{Cr}=0.18~0.2

试验温度: 气温25~27℃ 水温22~27℃

试验规模: 24~36升/天

出水水质: pH7.4~7.6 COD_{Cr}59~76毫克/升

BOD₅1~4毫克/升 色度17~19倍

去除率: COD_{Cr}84~88%, BOD₅95~98%, 色度67~73%

(2) 染整厂废水小型试验:

试验时间: 84年月3~11月。

试验温度: 气温22~28℃ 水温23~29℃

试验规模: 24~36升/天

进水水质: pH8~10, BOD₅/COD_{Cr}=0.13~0.9, COD_{Cr}761~903毫克/升, BOD₅99~168毫克/升, 色度99~110倍, PVA119~187毫克/升。出水水质: pH7.5~8.5, COD_{Cr}178~222毫克/升, BOD₅2.54~5.12毫克/升, 色度54~57倍, PVA28~56毫克/升。

去除率: COD_{Cr}71~77%, BOD₅96~97%, 色度43~47%, PVA62~78%

(3) 染整厂废水中型试验:

试验时间: 85年5~10月。

试验温度: 常温20~30℃

试验规模: 24吨/天。

进水水质: pH8~9, COD_{Cr}869~970毫克/升

BOD₅204~256毫克/升, 色度98~116倍

PVA141~182毫克/升, BOD₅/COD_{Cr}0.23~0.26

出水水质: pH7~8 COD_{Cr}112~148毫克/升

BOD₅ 5~10毫克/升 色度24~27倍

PVA27~39毫克/升

去除率: COD_{Cr}83~87%, 色度73~77%

BOD₅94~98%, PVA57~81%

(4)精纺厂染色废水小型试验:

试验时间: 84年10月~85年3月。

试验温度: 气温20~30℃ 水温20~30℃

试验规模: 24~36升/天。

进水水质: pH 5~7.5、COD_{Cr}155~455毫克/升、BOD₅51~83毫克/升、色度150~210倍、BOD₅/COD_{Cr}=0.33~0.18。

出水水质: pH8~8.5、COD_{Cr}24~44毫克/升、BOD₅1.5~10毫克/升、色度44~66倍。

去除率: COD_{Cr}89%左右、BOD₅91%左右、色度82%左右。

(5)染纱厂染色废水中试

试验时间: 85年6月~11月。

试验温度: 水温15~35℃, 气温为常温。

试验规模: 12吨/天。

进水水质: pH<10、COD_{Cr}241~289毫克/升、BOD₅60~80毫克/升、色度355~522倍、BOD₅/COD_{Cr}=0.24~0.28

出水水质: pH 7~8、COD_{Cr}48~66毫克/升、BOD₅1.7~3.1毫克/升、色度38~55倍。

去除率: COD_{Cr} 73~81%、BOD₅ 94~97%、色度86~92%。

6. 涤纶油剂废水小试:

试验时间: 84年3~8月

试验温度: 气温20~29℃、水温20~31℃

试验规模: 18~24升/天

进水水质: pH 7左右、COD_{Cr} 1877~1927毫克/升、BOD₅ 326~366毫克/升、BOD₅/COD_{Cr}=0.17~0.9、油剂浓度1000毫克/升左右。

出水水质: pH 7左右,

COD_{Cr} 44~53毫克/升、 BOD₅ 1.6~9.6毫克/升。

去除率: COD_{Cr} 88~90%、BOD₅ 96~99%

(四)流程中各级处理单元的工艺参数及分级处理效果

1. 分级工艺参数

(1)厌氧停留时间 8~12小时。

(2)好氧氧化时间 6~10小时。

(3)沉淀时间 2小时。

(4)生物活性炭接触时间50~60分钟。

以上时间的采用,由水质可生化性或水质浓度决定。一般可生化性好、水质浓度低的,采用低值;可生化性差、浓度高的,采用高值。