

# 高锰酸钾强化混凝-生物铁法处理维生素 B<sub>1</sub> 生产废水工艺条件研究

严媛媛<sup>1</sup> 孙力平<sup>2</sup> 冯雷雨<sup>1</sup>

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;  
2. 天津城市建设学院环境与市政工程系, 天津 300384)

**摘要** 采用高锰酸钾强化混凝-生物铁法处理维生素 B<sub>1</sub> 生产废水, 确定了高锰酸钾的最佳投加顺序、混凝剂的种类以及两者的最佳投药量, 探讨了水力停留时间(HRT)、溶解氧(DO)和 pH 值对生物铁法处理效果的影响, 得到了生物铁法处理维生素 B<sub>1</sub> 生产废水混凝出水的最佳工况条件。

**关键词** 高锰酸钾 强化混凝 生物铁法 维生素 B<sub>1</sub> 生产废水 好氧颗粒污泥

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)05-0638-05

## Study on potassium permanganate in enhanced coagulation-bio-ferric process for treatment of wastewater from vitamin B<sub>1</sub> production

Yan Yuanyuan<sup>1</sup> Sun Liping<sup>2</sup> Feng Leiyu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092;  
2. Department of Environment and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384)

**Abstract** Wastewater from vitamin B<sub>1</sub> production was treated by the potassium permanganate in enhanced coagulation-bio-ferric process. After determining the optimal adding sequence of potassium permanganate, the kind of flocculant and their addition, the effects of HRT, DO and pH on the removal efficiency of bio-ferric process were discussed, while the optimal conditions for treatment of flocculating effluent of wastewater from vitamin B<sub>1</sub> production by the bio-ferric process were obtained simultaneously.

**Key words** potassium permanganate; enhanced coagulation; bio-ferric process; wastewater from vitamin B<sub>1</sub> production; aerobic granular sludge

维生素 B<sub>1</sub> 生产废水是一种有机物浓度较高、成分复杂、色度深、水量、水质波动变化大的工业废水。此种废水仅用生物法难以达标排放, 有必要应用一种廉价且有效的、提高生化性的预处理方法对该废水进行预处理, 以此来降低后续生化工艺负荷, 从而达到达标排放的目的。活性炭吸附、臭氧或 Fenton 试剂氧化作为预处理方法虽有较好的效果<sup>[1]</sup>, 但处理费用高, 难以在实际废水处理中得到应用与推广。考虑到高锰酸钾是一种强氧化剂, 对废水中的有机污物质有一定的氧化分解作用, 相对其他强氧化剂药品便宜得多。因此, 本试验以高锰酸钾强化混凝作为维生素 B<sub>1</sub> 生产废水的预处理工艺, 为实际应用提供理论依据; 生物铁法是一种向普通活性污泥中加入一定量的氢氧化铁, 通过驯化使其成为生物铁活性污泥的新型污水处理工艺, 在生物和铁的共同作用下, 吸附、凝聚、氧化及沉淀分离作用均得以

强化, 从而达到了提高净化效果、改善出水水质的目的。但单独采用生物铁法处理维生素 B<sub>1</sub> 生产废水时, 有机负荷高, 出水 COD 均在 500 mg/L 以上, 难以达标排放。故本研究以生物铁法作为后续处理工艺处理强化混凝出水, 得到最佳的生物铁好氧处理运行参数, 废水达标排放。

### 1 试验材料与方法

#### 1.1 废水来源及水质

试验用水为天津市某药业公司维生素 B<sub>1</sub> 生产废水, 其水质为: COD 1 000 ~ 10 000 mg/L, BOD<sub>5</sub>/

收稿日期: 2007-11-10; 修订日期: 2007-12-28

作者简介: 严媛媛(1981~), 女, 博士研究生, 主要从事污水生态净化和受污染水体的生态修复研究工作。

E-mail: yuan2378@163.com

COD 0.2 ~ 0.23, TN 120 ~ 500 mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 80 ~ 420 mg/L, TP 0.013 ~ 0.015 mg/L, SS 100 ~ 440 mg/L, pH 值 3.2 ~ 8.9, 色度 40 倍, 温度 20 ~ 30℃。

### 1.2 混凝试剂和仪器

试剂: KMnO<sub>4</sub> 溶液。称取 15.804 g KMnO<sub>4</sub> 溶解于 1 000 mL 水中, 得到 0.1 mol/L 的 KMnO<sub>4</sub> 溶液, 使用时, 可根据需要浓度稀释或复配。

混凝剂溶液配制: 混凝试验所用 4 种混凝剂为聚合氯化铝、聚合硫酸铁、硫酸铝和三氯化铁, 浓度均为 8 g/L。

仪器: DBJ-623 六联电动搅拌机。

### 1.3 生物铁法装置和流程

生物铁法曝气反应器有效容积 6 L, 进水贮槽有效容积 6 L, 沉淀池有效容积 9 L。试验装置与流程如图 1 所示。

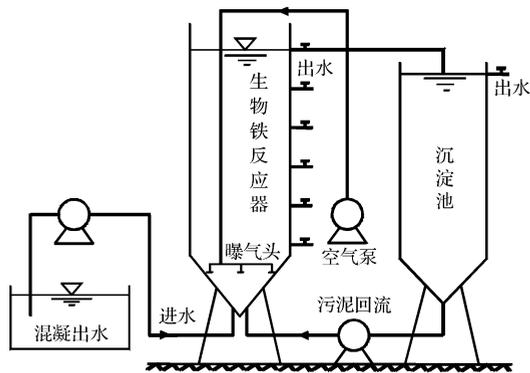


图 1 生物铁法装置与流程

Fig. 1 Device and flow for bio-ferric process

### 1.4 分析项目及方法

COD: 重铬酸钾法; BOD<sub>5</sub>: Lovibond BOD<sub>5</sub> 测定仪; TN: SHIMADZU TOC-V CPH (TNM-1); NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N: 纳氏试剂比色法; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N: 酚二磺酸光度法; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N: N-(1-萘基)-乙二胺光度法; TP: 钼锑抗分光光度法; SS: 重量法; pH 值: pHS-3C 精密数显酸度计; 色度: 稀释倍数法。

### 1.5 混凝剂的筛选

混凝剂筛选试验采用六联搅拌机, pH 值调整在 6.5 ~ 7.5 之间, 温度控制在 25℃ 左右, 每次取样 500 mL, 然后投加混凝剂, 以 280 r/min 快速搅拌 1 min, 之后以 20 r/min 慢速搅拌 15 min, 静置 30 min, 并取上清液进行检测。

经检测, 投加 4 种不同的混凝剂 (聚合氯化铝、硫酸铝、聚合硫酸铁和氯化铁) 对维生素 B<sub>1</sub> 生产废水进行预处理时, 聚合氯化铝 (PAC) 对 COD 和 SS 的去除效果最好, 效果明显好于其他 3 种混凝剂。

且当用 PAC 对维生素 B<sub>1</sub> 生产废水进行混凝预处理时, 所产生的矾花大且密实, 从外观上也能反映出对污染物的去除效果。产生大而密实矾花的原因可能是水中出现了聚合离子以及多羟基聚合物, 比如 [Al<sub>13</sub>(OH)<sub>32</sub>]<sup>7+</sup> 和 [Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>5+</sup>。这些物质吸附在胶核表面, 且分子量愈大, 吸附作用愈强。PAC 属于高分子物质, 对废水中的胶体化合物有着吸附作用, 因此产生了大而密实的矾花。故确定所用混凝剂为聚合氯化铝。

### 1.6 KMnO<sub>4</sub> 的强化作用试验

按絮凝试验条件, 分别在 PAC 之前及之后投加 KMnO<sub>4</sub>。试验发现, 在 PAC 之后投加 KMnO<sub>4</sub>, 处理后水为粉红色, 且有细小颗粒悬浮在水中, 沉淀效果较差; 在 PAC 之前投加适量的 KMnO<sub>4</sub>, 污水所形成的絮体更大、密实, 且沉降性能很好, COD 去除率要比不投加 KMnO<sub>4</sub> 高 10% ~ 15% 左右, 并且色度、浊度明显低于没有加入 KMnO<sub>4</sub> 的混凝试验, 达到了强化混凝处理效果的作用。

### 1.7 生物铁活性污泥的制备与驯化

#### 1.7.1 制备

将三氯化铁与碳酸钠反应生成的氢氧化铁用清水漂洗后与普通活性污泥混合, 经一段时间驯化后的生物铁絮凝物便固定下来, 形成了沉降性能良好的生物铁菌胶团。显微镜检发现生物铁污泥菌胶团呈颗粒状。

#### 1.7.2 驯化

生物铁活性污泥的驯化过程与普通活性污泥的驯化过程相同, 即将制备好的生物铁活性污泥投入反应器, 进水并逐渐增加维生素 B<sub>1</sub> 生产废水混凝出水的比例, 使微生物逐渐适应新的生活环境。开始时废水可按总流量的 10% ~ 20% 加入, 达到较好处理效果后提高废水比例, 待微生物适应后继续增加直至满荷运行。对 COD 的监测结果显示, 在驯化初期虽然进水 COD 值较低, 但处理效果不理想, 而且波动很大, 说明活性污泥未适应新环境。随着驯化过程的逐步深入, 活性污泥逐渐适应了这种新环境, 即便是在进水负荷提高较快的情况下仍保持了较好的去除效果, 待满负荷运行时对 COD 的去除率达到了 75%, 系统启动成功 (约 30 d)。

污泥驯化完毕的生物铁反应器中出现了大小不一、形状不规则的颗粒污泥, 其颜色为土黄色, 多呈椭圆形或片状, 即反应器好氧污泥部分颗粒化, 如图 2 所示。颗粒污泥能避免污泥流失, 有助于提高污泥浓度并改善污泥沉降性能, 同时对保持较强的微生物降解能力也起到了十分重要的作用。

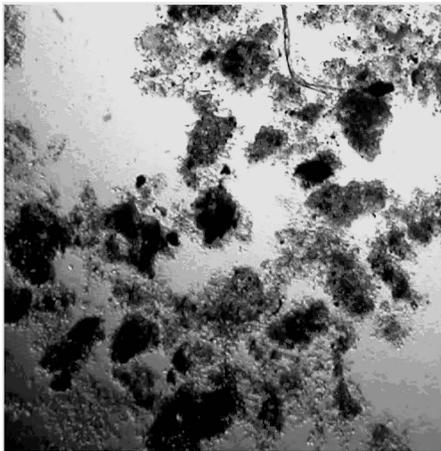


图2 颗粒状生物铁法活性污泥(10×10倍)  
Fig. 2 Granular bio-ferric activated sludge

## 2 结果与结论

### 2.1 混凝试验结果分析

#### 2.1.1 PAC投加量对COD和SS去除率的影响

混凝剂的最佳投药量是指达到既定水质目标的最小混凝剂投加量,对废水混凝处理具有重要技术经济意义<sup>[2]</sup>。PAC投加量对COD和SS去除效果的影响如图3所示。

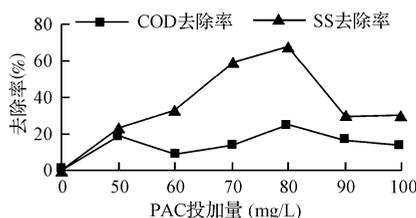


图3 PAC投加量与COD和SS去除率  
Fig. 3 PAC addition and removal efficiency of COD and SS

由图3可知,随着混凝剂PAC投加量的增加,COD和SS去除率也逐渐升高,当聚合氯化铝投加质量浓度为80 mg/L左右时,COD和SS去除率最高,分别为25%和68%。继续增加聚合氯化铝的投加量,COD和SS去除率反而降低,絮体出现再稳现象。因此,可确定混凝剂PAC的投加量为80 mg/L。

#### 2.1.2 $\text{KMnO}_4$ 对PAC混凝的强化作用

试验中发现, $\text{KMnO}_4$ 投入到水中时,会有红褐色颗粒分散于水中,当加入PAC后,随着矾花的生成,红褐色逐渐消失。随着 $\text{KMnO}_4$ 投加量的增加,COD和SS的去除率也逐渐增加,试验结果如图4所示。

从图4可知,当 $\text{KMnO}_4$ 投加质量浓度为

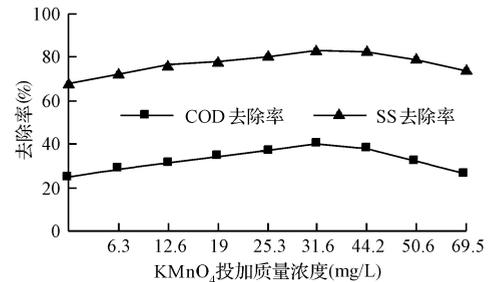


图4  $\text{KMnO}_4$ 投加量与COD和SS去除率  
Fig. 4  $\text{KMnO}_4$  addition and removal efficiency of COD and SS

31.6 mg/L时,COD去除率达到最大值,为39.8%,此时SS去除率也达到最大值83.5%,两者的去除率较不投加 $\text{KMnO}_4$ 时分别提高14.8%和15.5%;当继续增加 $\text{KMnO}_4$ 投加量时,COD和SS去除率随之下降,而且红褐色也不能完全去除,导致色度增大,因此应控制 $\text{KMnO}_4$ 投加量在31.6 mg/L以下。

高锰酸钾具有强化混凝作用,一般包括3个方面<sup>[3,4]</sup>:(1)与有机物的直接氧化作用;(2)反应过程中形成的新生态二氧化锰对有机污染物的吸附和催化作用;(3)反应过程中产生的介稳状态中间产物的氧化作用。故采用在投加絮凝剂PAC之前,预先加入 $\text{KMnO}_4$ 来强化混凝效果。

### 2.2 生物铁法影响因素分析

#### 2.2.1 水力停留时间的影响

系统运行稳定之后,以高锰酸钾强化混凝出水为生物铁反应器的进水,探讨了水力停留时间的变化对处理效果的影响。为了得到可靠的运行结果,每组数据均为连续5次测定每个周期各时间段COD的平均值。由图5可知,出水COD浓度随着HRT的延长几乎呈现直线下降的趋势,在12 h,出水COD已经降至206 mg/L,去除率为81.3%。12 h以后去除率趋于平缓,说明维生素 $\text{B}_1$ 生产废水中含有强化混凝-生物铁法难以去除的有机物,或者说此联合工艺对维生素 $\text{B}_1$ 生产废水中有机物的去除是有一定限度的。

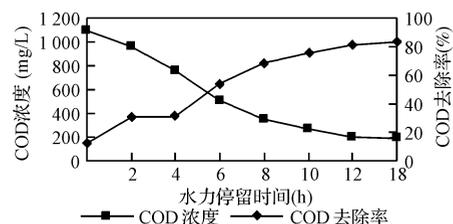


图5 水力停留时间对COD去除效果的影响  
Fig. 5 Effect of HRT on COD removal efficiency

试验过程中,对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^+\text{-N}$  的监测结果显示(图6),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  随时间呈明显下降的趋势,12 h 时出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  降至 2.7 mg/L,去除率为 97.3%;与此同时出水中  $\text{NO}_3^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^+\text{-N}$  的浓度一直维持在低于 10 mg/L 的较低范围之内,并没有随  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的减少而呈现大量增加的趋势。针对这一现象可能的解释有 2 种<sup>[5]</sup>:(1) 基于宏观环境理论,即由于充氧装置的充氧不均和反应器构造原因,造成生物反应器形态不均,在反应器内形成缺氧/厌氧段而形成同步硝化反硝化(SND)作用;(2) 基于微观环境理论,即由于生物铁反应器中大量好氧颗粒污泥的存在,形成了有利于实现同步硝化反硝化的微环境。在颗粒污泥的外表面溶解氧浓度高,以好氧硝化菌、亚硝化菌及氨化菌为主,维生素 B<sub>1</sub> 生产废水中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  首先被外侧的硝化细菌和亚硝化细菌氧化成  $\text{NO}_3^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^+\text{-N}$ ;深入絮体内部的缺氧区,反硝化细菌占优,反硝化细菌利用从废水中扩散至缺氧区的碳源将  $\text{NO}_3^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^+\text{-N}$  还原,直接以气态最终产物( $\text{N}_2$ )形式去除,从而实现了同步硝化反硝化(SND)生物脱氮。显然,本试验更倾向于微观环境理论解释。

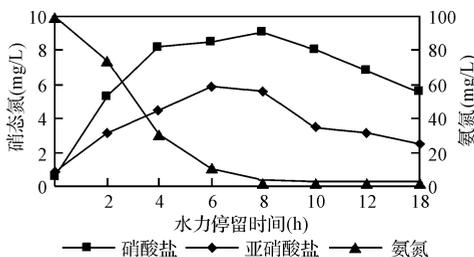


图6 生物铁反应器内一个周期氮形态变化  
Fig.6 Morphological variation of nitrogen in bio-ferric reactor within a period

### 2.2.2 溶解氧的影响

生物铁活性污泥法是利用好氧微生物处理污水的技术,因此,曝气池混合液中必须有足够的溶解氧。如果溶解氧浓度过低,好氧微生物正常的代谢活动就会下降,生物铁活性污泥会因此发黑发臭,进而使其处理污染物的能力受到影响,而且溶解氧浓度过低,易于滋生丝状菌,发生污泥膨胀,影响出水水质;如果溶解氧浓度过高,氧的转移速率降低,活性污泥中的微生物会进入自身氧化阶段,还会增加动力消耗<sup>[6]</sup>。本试验在水力停留时间为 12 h 条件下考察了不同浓度溶解氧对污染物处理效果的影响。

由图7可知,出水 COD 浓度随着溶解氧浓度的升高而呈现上升的趋势。当溶解氧浓度为 3 mg/L

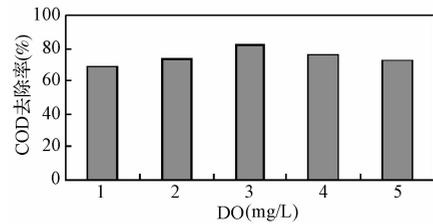


图7 DO对COD去除效果的影响  
Fig.7 Effect of DO on COD removal efficiency

时,出水 COD 为 204 mg/L,去除率为 82.5%;当溶解氧浓度超过 3 mg/L 时,COD 去除率不升反降。这说明溶解氧浓度超过 3 mg/L 氧的转移速率降低,生物铁活性污泥中的微生物部分进入了自身氧化阶段,从而使其处理有机物的能力受到了较大影响。

### 2.2.3 pH值的影响

pH 值是影响活性污泥系统正常运行的关键参数。本试验在水力停留时间为 12 h,DO 为 3 mg/L 条件下考察了不同 pH 值对污染物去除效果的影响,如图 8 所示。

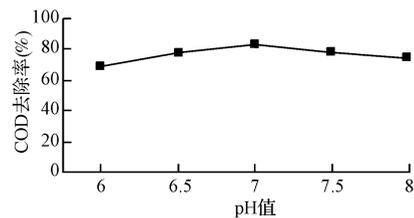


图8 pH值对COD去除效果的影响  
Fig.8 Effect of pH on COD removal efficiency

由图8可知,pH 值在 6.5 ~ 7.5 范围内取得了较好的 COD 去除效果,pH 值为 7 时 COD 去除效果最佳,去除率达 83.5%。当 pH 值大于 8 或者小于 6.5 时,COD 去除率均低于 75%。

生物铁法活性污泥系统会因出水和污泥的排放而流失部分铁,pH 值对系统中铁的含量,特别是对游离态三价铁含量的影响也是至关重要的。因此本试验考察了不同 pH 值对出水含铁量的影响,从而为及时、准确地向反应器中补充流失的铁提供有力的数据支持。

由图9可知,出水含铁量随着 pH 值的升高而呈现增大的趋势,相应地引起出水色度也逐渐增大。出水含铁量随 pH 值的升高而增大可能的解释是:三价铁离子在水溶液中生成氢氧化物的过程是水解过程,它们在水中都以水合物的状态存在,在水解过程中可以形成多种正负离子,借鉴羟基为中间体,把各种单核络合物的金属离子结合起来,成为多核络合物。随着 pH 值的升高,铁盐络合阳离子的作用

减弱,络合阴离子的作用加强。综合各因素考虑,生物铁活性污泥系统的 pH 值应控制在 6.5 ~ 7 之间,尤以 7 为最佳。

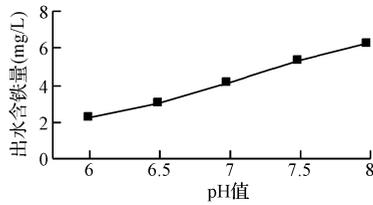


图9 pH 值与出水含铁量  
Fig.9 pH and iron content in effluent

### 2.3 生物铁法对污染物的降解机制分析

生物铁法就是在普通活性污泥中加入一定量的氢氧化铁,逐步驯化成生物铁法活性污泥的一种生物处理工艺。活性污泥法对有机物的去除机制包括吸附作用和生物氧化作用,两者在生物铁中都得到了强化。生物铁法还可以加强泥水的沉淀分离作用,从而提高出水水质。

#### 2.3.1 吸附作用

活性污泥转变为生物铁絮凝物后,由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 良好的絮凝效果,使活性污泥的絮体结构发生变化,更利于污泥吸附水中的有机物。

#### 2.3.2 生物氧化

有机物在好氧条件下的降解首先在胞外酶作用下分解为小分子可溶物,然后通过曝气池中微生物的有氧呼吸作用完成。呼吸是大多数微生物用来产生能量和降解有机物的一种方式。微生物呼吸的一个重要特征就是,基质在氧化降解过程中产生的电子不直接交给有机物,而是通过一系列电子载体的传递后最终交给电子受体,并在此过程中伴随着能量的产生,这就是呼吸链。微生物的呼吸链有 2 条,即 NADH 氧化呼吸链和  $\text{FADH}_2$  氧化呼吸链<sup>[7]</sup>。

从图 10 的电子传递体系可以看出,Fe 在传递过程中起着重要作用,所以,生物铁污泥不仅具有良好的吸附沉淀性能,而且在微生物对有机物的降解过程中起着电子传递的作用,可以有效地促进微生物的呼吸作用,从而加强微生物对有机物的降解。

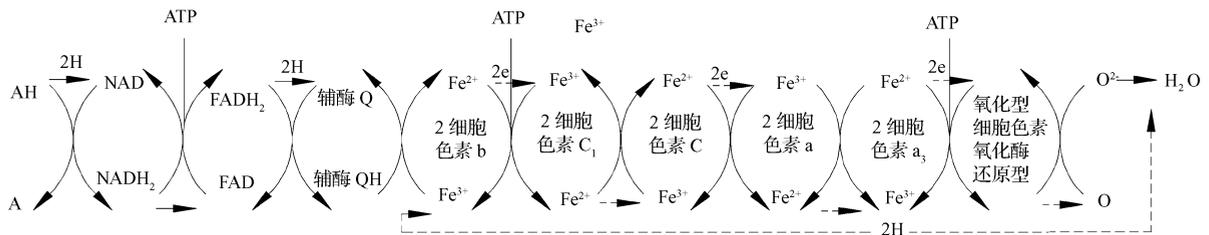


图 10 好氧呼吸中的电子传递体系

Fig. 10 Electron transport system in aerobic respiration

## 3 结论

(1)对维生素  $\text{B}_1$  生产废水进行混凝试验研究,当混凝剂投加量为 80 mg/L 的情况下,COD 和 SS 去除效果最佳,去除率分别为 25% 和 68%; $\text{KMnO}_4$  可以强化维生素  $\text{B}_1$  生产废水的混凝处理效果,COD 和 SS 去除率可提高 10% ~ 15% 左右。

(2)生物铁活性污泥法处理维生素  $\text{B}_1$  生产废水高锰酸钾强化混凝出水,最佳工况条件为:水力停留时间 12 h,溶解氧 3 mg/L,pH 值 7。生物铁系统中好氧污泥部分颗粒化,为系统脱氮作用的实现提供了良好的环境条件。

(3)高锰酸钾强化混凝-生物铁法处理维生素  $\text{B}_1$  生产废水,系统 COD 和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除率分别为 83.5% 和 97.3%。

## 参考文献

- [1] 谢磊,胡勇有,仲海涛.含油废水处理技术进展.工业水处理,2003,23(7):4~7
- [2] 姚重华,等.混凝与絮凝剂.北京:中国环境科学出版社,1991
- [3] 唐力,崔福义,王建玲.高锰酸钾强化混凝处理汽车废水的研究.给水排水,2005,31(8):65~67
- [4] 田家宇,陈伟雄,王威,等.高锰酸盐复合剂强化饮用水除污染性能研究.环境工程学报,2007,1(7):42~46
- [5] 李军,等.微生物与水处理工程.北京:化学工业出版社,2002
- [6] 纪轩.废水处理技术问答.北京:中国石化出版社,2003
- [7] 周群英,高廷耀.环境工程微生物学.北京:高等教育出版社,2003