

环境工程视角下高浓度有机废水的处理技术

曾水波

江西赣昌评价检测技术咨询有限公司 江西南昌 330000

【摘要】高浓度有机废水因其污染物种类复杂、浓度高、可生化性差等特点，对处理工艺提出了严峻挑战。从环境工程角度系统分析了物化处理、生物处理及组合工艺在处理高浓度有机废水方面的应用现状。通过对不同处理工艺的对比分析发现，多级化、组合化处理工艺因其协同效应和较高的处理效率，在工程应用中具有显著优势。同时，新型材料和技术的应用为高浓度有机废水处理提供了新的发展方向。

【关键词】高浓度有机废水；物化处理；生物处理；组合工艺；工程应用

工业化进程的加快导致高浓度有机废水排放量持续增加，其中化工、制药、食品加工等行业的废水尤为突出。高浓度有机废水不仅严重威胁水环境安全，还可能对生态系统造成长期损害。近年来，随着环保要求日益严格，寻求经济高效的处理技术成为环境工程领域的重要课题。深入探讨各类处理工艺的特点和应用条件，对于指导工程实践具有重要意义。

1 高浓度有机废水的特征分析

1.1 水质特征

高浓度有机废水通常表现出化学需氧量（COD） $\geq 2000\text{mg/L}$ 、生化需氧量（BOD） $\geq 1000\text{mg/L}$ 的特点，部分行业废水COD含量甚至高达数万 mg/L 。这类废水pH值变化范围广，制药废水普遍呈酸性（pH 3-6），而造纸废水多呈碱性（pH 8-11）。废水中悬浮物（SS）含量较高，同时伴有显著的色度和异味。在水力特征方面，产生量具有间歇性和波动性，水质水量呈现明显的季节性和周期性变化^[1]。温度差异显著，部分行业废水温度可达40-60℃。废水中盐分含量普遍较高，电导率通常在5000-15000 $\mu\text{S/cm}$ 范围内，对处理设施的防腐要求较高。

1.2 污染物组成

高浓度有机废水中污染物种类繁多，成分复杂。有机污染物包括大分子有机物（蛋白质、脂类、纤维素）和小分子有机物（醇类、酮类、酯类、醛类），其中难降解有机物占比较大。无机污染物主要包括氮、磷等营养元素和重金属离子。制药废水中含有大量的抗生素类物质、中间体和未反应原料，可生化性较差（B/C比值 < 0.3 ）。酿造废水则含有大量糖类和蛋白质，易腐败变质。印染废水中染料和助剂种类多达数百种，具有较强的生物毒性。造纸废水

中木质素和纤维素含量高，降解周期长^[2]。这些特征性污染物的存在，导致常规处理方法难以达到预期效果。

1.3 环境影响

高浓度有机废水排放对环境造成严重危害。排入水体后导致溶解氧迅速降低，抑制水生生物的生长繁殖，破坏水生生态系统平衡。大量有机物的存在为病原微生物提供了生长环境，增加水体致病风险。废水中的难降解有机物在环境中残留时间长，通过食物链富集放大，对生物造成长期危害。含氮磷污染物的排放加剧水体富营养化，引发藻类过度繁殖。重金属离子具有显著的生物毒性，抑制微生物活性，影响生物处理效果。某些特征污染物（如抗生素、内分泌干扰物）即使在低浓度下也会对生态系统产生显著影响^[3]。地下水污染风险增加，影响区域供水安全。废水中的异味物质降低了环境质量，影响周边居民生活质量。废水处理不当可能导致温室气体排放增加，加剧气候变化。

2 物化处理技术

2.1 混凝沉淀技术

混凝沉淀技术通过投加混凝剂破坏废水中胶体稳定性，促使污染物形成絮体并沉淀分离。常用混凝剂包括铝盐类（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、铁盐类（ FeCl_3 ）和高分子混凝剂（PAC、PAM）。在处理高浓度有机废水时，混凝过程发生两个阶段：电荷中和压缩双电层和架桥吸附。混凝效果受pH值、温度、搅拌强度等因素影响。实践表明，采用复合混凝剂能显著提高COD去除率，达到40-60%。絮凝过程的胶体聚集动力学方程可表示为：

$$\frac{dn}{dt} = -K \cdot n^2$$

其中， n 为单位体积内胶体粒子数量， t 为时间， K 为速率常数。

混凝沉淀过程中，快混时间通常控制在1-3分钟，搅拌转速为200-400r/min；慢混时间为10-30分钟，搅拌转速为30-60r/min。絮凝沉淀时间因废水特性而异，一般需30-60分钟。铝盐类混凝剂适宜pH范围为6.0-7.5，铁盐类为4.5-6.5。混凝剂投加量与废水中悬浮物浓度和胶体电荷密切相关，需通过烧杯试验确定最佳投加量。为提高处理效果，可添加助凝剂改善絮体结构和沉降性能。污泥脱水性能与絮体结构密切相关，絮体粒径在50-200 μm范围时，污泥脱水效果最佳。

2.2 高级氧化技术

高级氧化技术利用羟基自由基(·OH)对有机物进行氧化降解。主要包括Fenton氧化、光催化氧化、臭氧氧化等工艺。Fenton试剂(Fe²⁺/H₂O₂)在酸性条件下产生强氧化性自由基，将大分子有机物氧化成小分子物质或直接矿化为CO₂和H₂O。光催化过程中，TiO₂等半导体材料在紫外光照射下产生电子-空穴对，引发氧化还原反应。Fenton氧化最适pH值为2.5-3.5，Fe²⁺与H₂O₂最佳摩尔比在1:5-1:10范围内。反应温度宜控制在20-40℃，温度过高会降低H₂O₂稳定性。光催化氧化中，紫外光波长应与催化剂带隙匹配，TiO₂适宜波长为254-365nm。臭氧氧化过程中，臭氧投加量与COD负荷呈正相关，通常为COD的1-2倍。臭氧氧化效率随pH值升高而增加，在碱性条件下经由·OH自由基氧化途径。对苯酚类、农药、抗生素等难降解有机物去除率可达70-90%。氧化过程产生的中间产物毒性评价和臭氧尾气处理是工程应用需重点考虑的问题。

2.3 膜分离技术

膜分离技术利用半透膜的选择性分离作用，实现废水中污染物的物理分离。根据膜孔径大小分为微滤(MF, 0.1-10 μm)、超滤(UF, 0.001-0.1 μm)、纳滤(NF, 约0.001 μm)和反渗透(RO, 小于0.001 μm)。膜分离过程中，跨膜压差是驱动力，通量与压差呈线性关系。运行过程中膜污染是关键问题，包括孔道堵塞、浓差极化和蛋白质吸附等。微滤适用于去除悬浮物和细菌；超滤可截留胶体和大分子物质；纳滤对二价离子和分子量大于200道尔顿的有机物具有较高截留率；反渗透可去除单价离子和低分子有机物。膜组件形式包括平板、中空纤维、管式和卷式。膜污染控制措施包括预处理优化、化学清洗和水力清洗。化学清洗周期通常为15-30天，反冲洗压力宜为正向操作压力的1.5-2倍，持续时间30-60秒。通过调节错流速度和膜通量，可使系统在临界通量下运行，延长清洗周期。

3 生物处理技术

3.1 厌氧处理技术

厌氧处理技术在缺氧条件下，通过微生物代谢将有机物转化为甲烷和二氧化碳。处理过程包括水解、酸化、乙酸化和产甲烷四个阶段。水解阶段由水解菌分泌胞外酶将大分子有机物降解为小分子物质；酸化阶段产酸菌将小分子有机物转化为挥发性脂肪酸(VFA)、乙醇等；乙酸化阶段将VFA、乙醇等转化为乙酸、H₂和CO₂；产甲烷阶段经由产甲烷菌将乙酸、H₂和CO₂转化为CH₄。厌氧处理对温度敏感，中温发酵温度范围35-37℃，高温发酵温度范围52-55℃。pH值适宜范围为6.8-7.2，超出该范围会抑制产甲烷菌活性。有机负荷率(OLR)因工艺而异，UASB反应器可达10-15kgCOD/(m³·d)，IC反应器可达20-30kgCOD/(m³·d)。水力停留时间(HRT)通常为24-48小时。碱度维持在2000-3000mg/L有利于系统pH值稳定。产甲烷菌对环境变化敏感，驯化培养周期长。产甲烷过程的反应动力学可用莫诺方程描述，

$$\mu = \mu_{\max} \cdot S / (K_s + S)$$

式中 μ 为比生长速率， μ_{\max} 为最大比生长速率， S 为底物浓度， K_s 为半饱和常数。温度对反应速率的影响遵循阿伦尼乌斯方程：

$$K = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

其中 K 为反应速率常数， E_a 为活化能， R 为气体常数， T 为绝对温度。

3.2 好氧处理技术

好氧处理技术利用好氧微生物在有氧条件下降解有机物，将其转化为CO₂和H₂O。活性污泥法是最常用的好氧处理工艺，微生物以悬浮絮体形式存在于曝气池中。好氧微生物生长动力学方程为

$$dX/dt = \mu X - bX - (X/V)(dV/dt)$$

其中 X 为生物量浓度， b 为衰减系数， V 为反应器体积。溶解氧(DO)浓度直接影响处理效果，一般维持在2-4mg/L。污泥负荷(F/M)控制在0.2-0.4kgBOD/(kgMLSS·d)，混合液悬浮固体(MLSS)浓度为3000-5000mg/L。污泥龄(SRT)影响微生物群落结构，通常控制在5-15天。好氧过程需要持续供氧，曝气量与有机物负荷相关， α 值(废水氧转移系数与清水氧转移系数之比)为0.4-0.8。生物反应动力学遵循ASM模型，其中有机物降解速率可表示为 $-dS/dt = kX \cdot S / (K_s + S)$ ， k 为最大比降解速率。好氧系统对温度变化适应能力强，适宜温度范围15-35℃。pH值宜为7.0-8.0。污泥回流比控制在50-100%，剩余污泥产率为0.3-0.5kgMLSS/kgBOD。

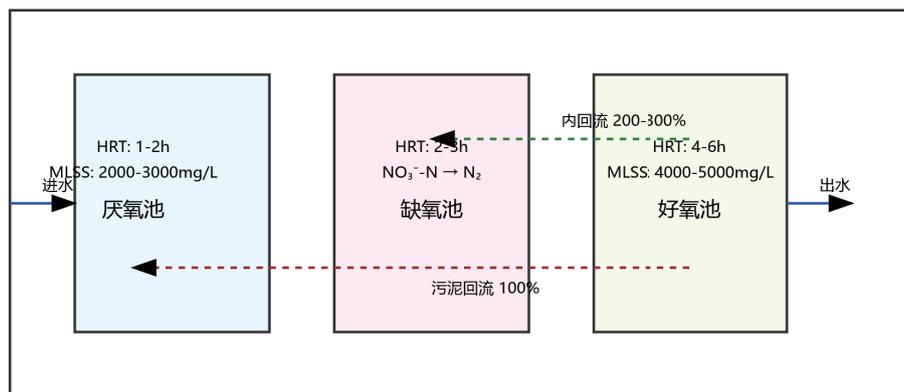


图1 A²/O工艺流程示意图

3.3 复合生物处理技术

复合生物处理技术将厌氧和好氧工艺有机结合,发挥各自优势。图1展示了典型的A²/O工艺流程,包括厌氧、缺氧和好氧三个功能区及其关键运行参数。厌氧段降解大分子有机物,释放磷酸盐;缺氧段进行反硝化,将NO₃⁻-N还原为N₂;好氧段完成有机物降解和硝化。如图1所示,系统运行参数需统筹考虑各单元功能:厌氧段HRT为1-2小时,缺氧段2-3小时,好氧段4-6小时。内回流比200-300%,污泥回流比100%左右。MLSS浓度分布呈梯度变化,厌氧段2000-3000mg/L,好氧段4000-5000mg/L。碳源分配是工艺设计关键,需满足反硝化和除磷需求。污泥中聚磷菌(PAOs)与反硝化菌(DNBs)竞争关系影响处理效果。系统抗冲击负荷能力强,COD去除率可达85-95%,总氮去除率70-80%,总磷去除率80-90%。

4 组合工艺应用

4.1 物化-生物组合工艺

物化-生物组合工艺通过物化处理降低废水生物毒性,提高可生化性,为后续生物处理创造条件。高级氧化-生物处理工艺中,Fenton氧化将大分子有机物降解为小分子物质,提高B/C比值。图1显示,经过物化预处理后,B/C比值从0.25提升至0.45,适宜生物处理。混凝-UASB-接触氧化工艺对造纸废水的处理效果显著,混凝工艺去除悬浮物和色度,UASB反应器降解溶解性有机物,接触氧化进一步提高出水水质。该工艺COD去除率达95%,色度去除率90%,运行成本较单一工艺降低30%。中温水解-厌氧-好氧工艺处理制药废水,中温水解将难降解物质转化为易降解物质,提高系统稳定性。

4.2 多级生化处理工艺

多级生化处理工艺利用不同功能菌群的降解特性,分级去除目标污染物。“水解酸化+UASB+A/O”工艺针对高浓度有机废水,通过水解酸化提高废水可生化性,UASB高效去除

COD负荷,A/O单元实现出水深度处理。食品发酵废水采用“两级UASB+接触氧化”工艺,分别设置产酸相和产甲烷相,提高系统稳定性。工艺运行过程中应合理分配碳源,确保各级处理单元负荷匹配。污泥回流方案需考虑微生物群落特性,避免系统微生物失衡。

4.3 工程实例分析

某制药企业废水处理工程,废水特征:COD 15000-20000mg/L,BOD/COD 0.25,NH₃-N 200mg/L。采用“混凝气浮+芬顿氧化+UASB+A/O”工艺,设计处理规模5000m³/d。混凝气浮去除SS和胶体物质;芬顿氧化将BOD/COD提升至0.4以上;UASB反应器容积负荷8kgCOD/(m³·d),COD去除率75%;A/O池污泥负荷0.15kgBOD/(kgMLSS·d)。系统运行一年,出水稳定达到COD 100mg/L以下,氨氮15mg/L以下,运行成本12元/m³。工程经验表明,工艺单元的有效衔接和运行参数优化是确保处理效果的关键。

5 结语

高浓度有机废水处理技术已形成了较为完善的技术体系,物化处理、生物处理及组合工艺各具特色。在实际应用中,应根据废水特性和处理要求,合理选择和优化处理工艺。随着新材料、新工艺的不断涌现,处理技术将向着低能耗、低成本、高效率的方向发展。未来应加强基础理论研究,开发更多适用于不同类型高浓度有机废水的处理工艺,为环境保护提供更有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] 王健,王飞. 电厂化学水处理中反渗透膜技术的应用[J]. 化工设计通讯, 2022, 48 (10): 201-203.
- [2] 王文斐. 化工合成反应过程中高浓度有机废水的处理[J]. 化学工程与装备, 2023, (11): 225-227.
- [3] 李强,肖杨依,李晓旭,等. 高浓度有机废水行业发展趋势与机遇分析[J]. 广东化工, 2023, 50 (16): 128-130.