

厌氧生物法处理聚丙烯酸酯浆料废水

汪风波¹, 陈小光¹, 马颜雪², 李毓陵², 吕迎智³, 孙正³, 吕艳³,
吕明明³, 魏亮¹, 唐丽娟¹

(1. 东华大学环境科学与工程学院 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620; 2. 东华大学 纺织学院, 上海 201620; 3. 岷山集团有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要: 通过批次和连续流试验分析了厌氧生物法对聚丙烯酸酯浆料废水的处理效果。批次试验结果表明, 当水样稀释 40 倍 (COD 浓度为 3 980 mg/L) 时, 对 COD 的去除率最高, 为 37.89%, 甲烷产率最大, 为 118.98 mL/gCOD。利用螺旋对称流厌氧反应器运行的连续流试验结果表明, 在进水 COD 为 4 000 mg/L 左右、水力停留时间为 3 d、中温 (38 ℃) 条件下, COD 去除率维持在 50% 左右, 出水 pH 值在 8 左右, B/C 值由 0.086 升高至 0.312。然而, 出水氨氮浓度却由进水时的 332.11 mg/L 升高至 2 189.26 mg/L, 后续处理过程应考虑对高浓度氨氮废水的处理。

关键词: 聚丙烯酸酯; 浆料废水; 厌氧生物降解; 螺旋对称流厌氧反应器

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0115-05

Treatment of Polyacrylate Desizing Wastewater by Anaerobic Biological Process

WANG Feng-bo¹, CHEN Xiao-guang¹, MA Yan-xue², LI Yu-ling², LYU Ying-zhi³,
SUN Zheng³, LYU Yan³, LYU Ming-ming³, WEI Liang¹, TANG Li-juan¹

(1. State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Bashan Weaving Group Co. Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract: The treatment performance of anaerobic biological process on polyacrylate desizing wastewater was studied in both of batch test and continuous flow test. The batch test results showed that, when the COD concentration was diluted by 40 times (COD = 3 980 mg/L), the COD removal efficiency and the methane yield reached the maximum, which was 37.89% and 118.98 mL/gCOD, respectively. Based on the batch test results, a continuous flow test was carried out using the spiral symmetry stream anaerobic bioreactor (SSSAB). The continuous test results suggested that when the influent COD concentration was 4 000 mg/L, the hydraulic retention time was 3 d, and the reactor temperature was 38 ℃, the COD removal efficiency of SSSAB reached 50%, the pH value was stable at around 8, and the B/C ratio increased from 0.086 to 0.312. This was beneficial to the subsequent aerobic biological treatment or other treatment process. However, the ammonia nitrogen concentration was increased from 332.11 mg/L to 2 189.26 mg/L after the anaerobic treatment, which should be addressed in subsequent treatments.

Key words: polyacrylate; desizing wastewater; anaerobic biodegradation; spiral symmetry stream anaerobic bioreactor

近年来,喷水织造技术迅速发展,徐正启等^[1]发现,聚丙烯酸酯上浆废水的 COD 很高,B/C 值较低,不容易被微生物直接降解。聚丙烯酸酯在水体中的降解周期长,易于大量积累,对自然环境及人体危害甚大,故对其进行有效治理势在必行。课题组前期采用絮凝法、次氯酸钠法处理聚丙烯酸酯浆料废水,但是对 COD 的去除效果有限,去除率仅分别为 11.7%、10.4%,并且处理成本较高。鉴于聚丙烯酸酯浆料废水与 PVA(聚乙烯醇)浆料废水类似,均为难生物降解的废水,因此处理方法可以相互借鉴。徐金兰^[2]、薄国柱^[3]和 Liu^[4]等采用厌氧生物法处理 PVA 退浆废水,对 COD 的去除率分别为 80%、66% 和 42% 以上。可见,采用厌氧生物法处理 PVA 和聚丙烯酸酯这类高分子聚合物可取得较好的效果。同时聚丙烯酸酯类浆料是多元聚合产物,它的浆膜离散性较强,可为生物降解创造条件。此外,聚丙烯酸酯类浆料组分以酯、酸类单体为主,相对于 PVA 浆料,该结构的生物降解性更好。

因此,笔者采用厌氧生物法处理聚丙烯酸酯浆料废水。结合批次试验和连续流试验,以螺旋对称流厌氧反应器(SSSAB)为载体^[5],处理聚丙烯酸酯浆料废水,旨在为此类废水的厌氧生物处理提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验废水与接种污泥

聚丙烯酸酯浆料废水取自岷山织造公司织造准备车间的上浆机浆槽中,其 COD 约为 170 000 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 约为 2 069.4 mg/L, pH 值约为 8.1。批次试验所用厌氧颗粒污泥取自处理葡萄糖废水并启动完成的 SSSAB 反应器,该反应器的厌氧颗粒污泥接种自无锡某造纸厂的内循环厌氧反应器(IC),其颗粒污泥的平均粒径为 2.25 mm,密度为 1.17 g/cm³, VSS/SS 值为 0.77^[6]。

1.2 批次试验

由于聚丙烯酸酯浆料废水的有机物浓度较高,可能会对厌氧微生物产生抑制作用,故需稀释水样。批次试验采用自来水将实际废水分别稀释 0、10、20、40、60、80 倍。

从正在运行的 SSSAB 反应器下部取 1 mL 颗粒

污泥加入血清瓶中,再加入 50 mL 配制的营养液,用氮气吹扫 1 min 后密封,将血清瓶放置在水浴摇床中(38 ℃, 100 r/min),预接种 48 h 使污泥中的有机物消耗殆尽。然后,向血清瓶中加入 50 mL 废水,用氮气吹扫 1 min,盖紧瓶盖,将其与充有 NaOH(2 mol/L)的史氏发酵管相连,定时记录甲烷产量。

1.3 连续流试验

连续流试验采用 SSSAB 反应器,与上流式厌氧污泥床反应器(UASB)相比,该反应器在反应区内设有 3 块 120°螺旋对称布置的椭圆挡板,将床层空间等分为 3 个区域,可在反应器内形成螺旋流态^[7],有效增强相间传质。同时,反应器各挡板下还设有分段集气管,能及时收集沼气,有效消除中间产物的抑制。本试验使用实验室规模的 SSSAB 反应器,其材质为不锈钢,有效容积为 5 L,污泥接种量为 2 L,约为反应器有效容积的 40%。

采用聚丙烯酸酯与葡萄糖的不同配比逐步增加有机负荷,从而启动 SSSAB 反应器,即先加入模拟废水(主要成分为葡萄糖、 KH_2PO_4 、 NH_4Cl 、 NaHCO_3 等)与成熟的厌氧颗粒污泥连续驯化培养 5 d,然后在模拟废水中逐渐加入一定量的聚丙烯酸酯浆料废水,直至浆料废水占比为 100%。启动期完成后,反应器进入稳定运行阶段,然后以稀释后的浆料废水(COD 约为 4 000 mg/L)为进水,HRT 设置为 3 d,连续运行反应器。反应器夹层内设保温层,通过循环热水的方式进行保温,试验过程中反应器温度控制在 (38 ± 2) ℃。

1.4 分析方法

COD 采用 COD 检测仪测定,pH 值采用 pH 计测定,氨氮采用纳氏试剂比色法测定,甲烷产量通过排水集气法测定,VFA 采用气相色谱仪测定,碱度采用滴定法测定,BOD₅ 采用碘量法测定。

2 结果与讨论

2.1 批次试验

产甲烷活性可反映厌氧污泥去除有机物及产甲烷的能力,是表征厌氧污泥对特定基质降解能力的关键参数之一^[8]。因此,批次试验中,通过对厌氧污泥的产甲烷活性和出水 COD 浓度评价聚丙烯酸酯浆料废水的降解性能。图 1 为不同基质浓度下的

甲烷产量。

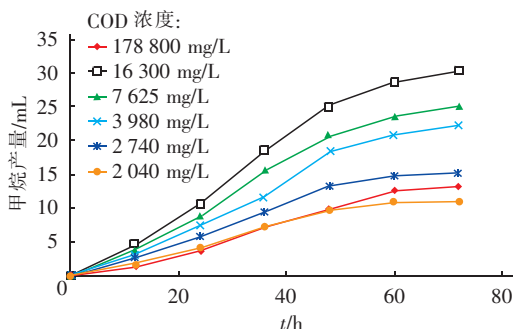


图1 不同基质浓度下的甲烷产量

Fig. 1 Methane production under different substrate concentrations

由图1可知,当废水为未加稀释的原浆料废水(COD为178 800 mg/L)时,甲烷产气的延滞时间较长且产气量也较低。分析原因,一方面是因为聚丙烯酸酯浓度过高,接种污泥对环境的适应需要一定时间;另一方面由于聚丙烯酸酯结构复杂,部分有机物仅被初步分解,仅由大分子有机物转化为小分子有机物,降解效果较差。对于稀释后的浆料废水而言,随着稀释倍数的增加,累计甲烷产量逐渐降低,表明若聚丙烯酸酯浆料废水浓度过低,即产甲烷菌可利用基质不足,则甲烷产量较低。结合图1计算产甲烷参数,结果见表1。

表1 不同基质浓度下的产甲烷参数

Tab. 1 Methane production parameters under different substrate concentrations

| COD/ (mg · L ⁻¹) | 最大产甲烷 速率 R_m / (mLCH ₄ · d ⁻¹) | 最大比产甲烷速 率 SMA / (mLCH ₄ · g ⁻¹ VSS · d ⁻¹) | 甲烷产率 / (mL · g ⁻¹ COD) |
|---------------------------------|---|--|---|
| 16 300 | 14.6 | 12.48 | 37.30 |
| 7 625 | 11.8 | 10.34 | 65.84 |
| 3 980 | 10.9 | 9.49 | 118.98 |
| 2 740 | 7.5 | 7.09 | 110.95 |
| 2 040 | 6.9 | 5.90 | 107.84 |

从表1可以看出,基质浓度越低,则厌氧污泥的活性越低。当聚丙烯酸酯浆料废水稀释40倍(COD浓度为3 980 mg/L)时,甲烷产率最大,说明在此条件下厌氧活性污泥对聚丙烯酸酯基质的利用率最高。

对COD的去除效果表明,当稀释倍数分别为0、10、20、40、60、80倍时,COD去除率分别为7.83%、15.26%、32.46%、37.89%、29.62%和24.41%。可见,随着稀释倍数的增加,COD去除率

先增大后减小。稀释40倍时,COD去除率最高。稀释20~60倍时,COD去除率均在29%以上,说明厌氧污泥对聚丙烯酸酯浆料废水的浓度变化具有一定的适应范围。当进水为原浆料废水和稀释10倍的浆料废水时,COD去除率较低,说明若聚丙烯酸酯浓度很高,则厌氧污泥活性会受到一定的抑制作用。

2.2 连续流试验

2.2.1 反应器的启动

根据批次试验结果,将聚丙烯酸酯废水COD稀释至4 000 mg/L,启动反应器进行连续流试验。启动初期,利用葡萄糖和浆料废水实现厌氧污泥对聚丙烯酸酯的快速适应。

启动期,SSSAB反应器的有机负荷由0.27 kg/(m³ · d)提高到0.81 kg/(m³ · d),HRT为3 d。图2为SSSAB反应器中COD的变化。

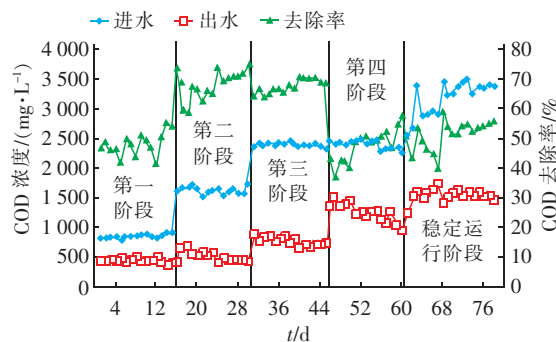


图2 SSSAB反应器中COD的变化

Fig. 2 Change of COD in SSSAB

由图2可知,第一阶段,平均进水COD为800 mg/L,SSSAB反应器对混合废水的COD平均去除率为50%,这是由于反应器刚刚启动,需要一段时间的适应期。由于批次试验中厌氧颗粒污泥在初期对聚丙烯酸酯废水的COD去除率较低,推测该阶段厌氧微生物主要降解水中的葡萄糖。第二阶段,同时提高了浆料和葡萄糖的投加量,平均进水COD为1 600 mg/L,该阶段内反应器运行较稳定,COD去除率达到了75%,并且出水中未检出VFA。第三阶段,增加了聚丙烯酸酯浆料废水的进水比例,平均进水COD浓度提高至2 400 mg/L,相较于第二阶段,该阶段COD去除率变化不大。第四阶段,进水采用稀释后的浆料废水,反应器对COD的去除率稳定在50%以上,此阶段反应器中pH值稳定在8左右,污泥性状稳定,此时可认为反应器启动完成。

2.2.2 反应器的运行效果

① 降解效果

从图2可以看出,反应器启动完成后系统对浆料废水的COD去除率维持在50%左右。相对于批次试验(稀释40倍)COD去除率明显增大。这是由于在启动过程中反应器中的微生物对进水负荷及聚丙烯酸酯经过了一定的适应过程,提高了对聚丙烯酸酯的降解效果,因此稳定运行期的COD去除率高于批次试验。

图3为连续进水阶段反应器中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的变化。可以看出,聚丙烯酸酯浆料废水经过处理后氨氮浓度升高较明显。分析原因,可能是由于聚丙烯酸酯浆料中的氨基发生了氨化反应,生成的氨氮导致 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度急剧升高。这从另一方面印证了聚丙烯酸酯经厌氧处理后可生物降解性有所改善。但是在反应器出水的后续处理中,应考虑对高浓度氨氮的去除。

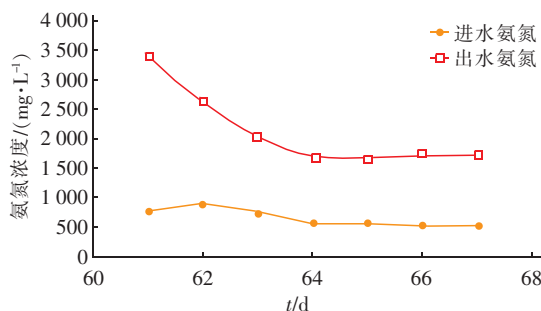


图3 连续进水阶段 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的变化

Fig. 3 Change of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in continuous influent stage

② 反应器稳定性分析

废水pH值过高或过低(>8.5或<6.8)对反应器中的微生物活性均具有抑制作用。本试验过程中,聚丙烯酸酯浆料废水的进水pH值在7左右,出水pH值(8左右)略大于进水,可见反应过程中pH值较为稳定。另外,pH值的上升除了生成的挥发性脂肪酸等转化为甲烷外,另一个重要原因是系统内产生了大量氨氮。

在反应器运行过程中,出水碱度维持在500 mg/L左右,因此无需调节进水中的碱度。反应过程中碱度的主要来源是产甲烷阶段和氨基发生氨化反应所提供的碱度。

在试验中未检测出VFA,即生成的VFA得以有效去除,这是由于聚丙烯酸酯在降解过程中甲烷化比较完全,VFA消耗殆尽。从另一个角度看,未检

测出VFA表明反应体系内水解酸化速率较慢,即水解酸化在聚丙烯酸酯的厌氧生物处理中是限速步骤,这之前其他难降解废水厌氧生物处理的规律相同^[9,10]。本试验过程中,pH值稳定、进水无需加碱调节且未检测出VFA,可认为反应器在降解聚丙烯酸酯过程中运行稳定。

③ 可生化性分析

反应器启动完成后,进水COD、 BOD_5 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 分别为3980、343.3、332.11 mg/L,相应的出水浓度分别为1636.2、510.7、2189.26 mg/L。进、出水B/C值分别为0.086、0.312。可见,聚丙烯酸酯浆料废水经过SSSAB反应器处理后,浆料废液的可生化性明显改善。分析原因,主要是由于高分子难降解的聚丙烯酸酯被厌氧微生物解离成易降解的小分子物质。另外,出水B/C值的提高可为后续生物处理奠定基础。

3 结论

① 水样稀释40倍(COD浓度为3980 mg/L)时,厌氧生物法对浆料废水的COD去除效果最佳,去除率可达到37.89%,同时甲烷产率最大,为118.98 mL/gCOD。采用SSSAB反应器处理聚丙烯酸酯浆料废水,在进水COD浓度为4000 mg/L左右、水力停留时间为3 d、中温(38℃)条件下,COD去除率可维持在50%左右,出水pH值稳定在8左右,出水氨氮浓度由进水时的332.11 mg/L升高至2189.26 mg/L,且B/C值由0.086升高至0.312,可生化性得到提高。

② 对于实际工程而言,可以采用厌氧生物法处理聚丙烯酸酯废水,但需与厂区生活污水等混合稀释后再进入厌氧生化系统(稀释倍数约为40倍),出水可生化性明显改善,虽然出水氨氮不降反升,但可通过后续处理工艺实现达标排放。

参考文献:

- [1] 徐正启,陈小光,柳建设,等. 喷水织造废水的中水回用工程案例[J]. 工业水处理,2016,36(7):97-100. Xu Zhengqi, Chen Xiaoguang, Liu Jianshe, et al. Case study on the project of reclaimed water reuse of water-jet weaving wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(7): 97-100 (in Chinese).
- [2] 徐金兰,黄廷林,王志盈. 厌氧折流板反应器处理难降解PVA废水[J]. 中国环境科学,2005,25(1):65-69.

- Xu Jinlan, Huang Tinglin, Wang Zhiying. Anaerobic baffled reactor (ABR) treatment of hardly degraded PVA wastewater[J]. China Environmental Science, 2005, 25(1): 65-69 (in Chinese).
- [3] 薄国柱, 陆继来, 操家顺, 等. 处理高浓退浆废水的UBF厌氧反应器启动研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(9): 59-61.
- Bo Guozhu, Lu Jilai, Cao Jiashun, *et al.* Study on startup of anaerobic UBF reactor for treating desizing wastewater with high concentration [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(9): 59-61 (in Chinese).
- [4] Liu R R, Lu X J, Tian Q, *et al.* The performance evaluation of hybrid anaerobic baffled reactor for treatment of PVA-containing desizing wastewater[J]. Desalination, 2011, 271(1/3): 287-294.
- [5] Chen X, Dai R, Ni S, *et al.* Super-high-rate performance and its mechanisms of a spiral symmetry stream anaerobic bioreactor[J]. Chem Eng J, 2016, 295: 237-244.
- [6] Dai R, Chen X, Luo Y, *et al.* Inhibitory effect and mechanism of azo dyes on anaerobic methanogenic wastewater treatment: Can redox mediator remediate the inhibition? [J]. Water Res, 2016, 104: 408-417.
- [7] Dai R, Chen X, Xiang X, *et al.* Dispersion characteristics of a spiral symmetry stream anaerobic bio-reactor[J]. Biochem Eng J, 2016, 110: 27-34.
- [8] 董慧峪, 季民. 厌氧污泥产甲烷活性与产甲烷菌群多样性的研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(4): 857-863.
- Dong Huiyu, Ji Min. Comparative study on biological methane potential and methanogen biodiversity of anaerobic sludge[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(4): 857-863 (in Chinese).
- [9] 孙建平, 郑平, 胡宝兰, 等. 抗生素对猪场废水厌氧生物处理的影响[J]. 太阳能学报, 2009, 30(6): 824-828.
- Sun Jianping, Zheng Ping, Hu Baolan, *et al.* Effect of antibiotics on anaerobic digestion of piggery wastewater [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2009, 30(6): 824-828 (in Chinese).
- [10] 王祥锬, 闵祥发, 李建政, 等. 产氢产乙酸和产甲烷反应对厌氧消化的限速作用[J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 2997-3002.
- Wang Xiangkun, Min Xiangfa, Li Jianzheng, *et al.* Rate-limiting of hydrogen-producing acetogenesis to anaerobic digestion compared with methanogenesis[J]. China Environmental Science, 2016, 36(10): 2997-3002 (in Chinese).



作者简介:汪风波(1993-), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要研究方向为废水生物处理过程及设备。

E-mail: wfb_best@163.com

收稿日期: 2017-11-24

依法划定河湖管理范围

严格水域岸线水生态空间管控