

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.13.003

铁碳微电解耦合好氧颗粒污泥处理制膜工业废水

郭 焘¹, 王长智², 梅荣武², 计 宇³, 赵经纬³, 李 军¹

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江省生态环境科学设计研究院, 浙江 杭州 310007; 3. 杭州天创环境科技股份有限公司, 浙江 杭州 311121)

摘 要: 针对难降解制膜工业废水,采用铁碳微电解/好氧颗粒污泥耦合工艺进行处理,铁碳微电解为连续流,好氧颗粒污泥为序批式反应器(SBR)。耦合工艺系统成功培育出具有优异沉降性能的好氧颗粒污泥,120 d时SVI₃₀在30 mL/g左右、平均粒径为316 μm;出水COD、NH₄⁺-N和TN浓度分别为130.1、6.6、23.7 mg/L,处理效果优于对照组。铁碳微电解预处理不但能提高废水的B/C值,而且能促进生化处理段颗粒污泥的形成,有利于难降解工业废水的处理。

关键词: 好氧颗粒污泥; 铁碳微电解; 制膜工业废水; 耦合协同作用

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)13-0014-06

Treatment of Membrane Industrial Wastewater by Fe-C Micro-electrolysis Coupled with Aerobic Granular Sludge

GUO Tao¹, WANG Chang-zhi², MEI Rong-wu², JI Yu³, ZHAO Jing-wei³, LI Jun¹

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Environmental Science Research & Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China; 3. Hangzhou Tianchuang Environmental Technology Co. Ltd., Hangzhou 311121, China)

Abstract: Refractory membrane industrial wastewater was treated by a coupling treatment process of Fe-C micro-electrolysis/aerobic granular sludge. The Fe-C micro-electrolysis was operated in continuous flow mode, and the aerobic granular sludge was cultivated in a sequencing batch reactor (SBR). Aerobic granular sludge with excellent sedimentation performance was successfully cultivated in the coupling system. The SVI₃₀ was about 30 mL/g and the average particle size was 316 μm at 120 days. The concentrations of COD, TN and NH₄⁺-N in the effluent were 130.1 mg/L, 23.7 mg/L and 6.6 mg/L respectively, and the treatment efficiency was better than that of the control group. The Fe-C micro-electrolysis pretreatment could not only improve the B/C ratio of sewage, but also promote the formation of granular sludge in the biochemical treatment section, which was beneficial to the treatment of refractory industrial wastewater.

Key words: aerobic granular sludge; Fe-C micro-electrolysis; membrane industrial wastewater; coupling synergy

为了实现难降解废水的有效处理,通常会采用一些预处理技术,降低有毒废水的毒性,提高废水的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51478433); 浙江省重点研发计划项目(2018C03006)
通信作者: 李军 E-mail: tanweilijun@zjut.edu.cn

可生化性,为生化处理创造条件并最终实现废水的达标排放。在众多预处理技术中,铁碳微电解(FCME)技术已被广泛用于工业废水的预处理^[1-3]。当铁碳填料与废水(电解质溶液)接触时,会形成许多微观和宏观的原电池,在此过程中产生的游离氢[H]和O·具有很强的化学活性,可以破坏许多有机污染物的碳链,并提高难降解废水的生物降解性^[4],一些有机污染物也可以通过由Fe²⁺形成的Fe(OH)₂和Fe(OH)₃的吸附和共沉淀作用而去除^[1]。

好氧颗粒污泥(AGS)技术作为废水处理中最具前景的生物技术之一,与传统活性污泥技术相比,具有结构紧凑、沉降性能好、高生物停留时间、耐高有机负荷和毒性、能实现同步脱氮除磷等优点^[5]。近年的许多研究成果表明,好氧颗粒污泥在用于处理难降解工业废水时同样有着优越的处理效能。然而,好氧颗粒污泥的形成时间长以及稳定性差等缺点限制了其应用范围。到目前为止,被证实对好氧颗粒污泥形成具有显著积极作用的条件包括选择压力^[6]、有机负荷^[7]、添加金属阳离子^[8]、添加混凝剂或惰性载体^[9-10]等。

在工业废水处理中,FCME预处理通常会与常规活性污泥法组合,这样做是希望通过FCME预处理提高废水的可生化性,再通过常规活性污泥法进行深度处理。在以往研究中发现,Fe³⁺和Fe²⁺作为金属阳离子能够促进污泥的团聚,产生微小颗粒,成为AGS生长的“起点”,从而促进AGS的形成^[11]。因此,笔者提出将FCME预处理与AGS技术组合用于处理难降解工业废水的策略,在常规工艺的基础上通过进一步加强AGS的形成机制,促进AGS的形成,提高废水处理效能。笔者建立了FCME/AGS耦合工艺系统,另设置一个仅为单一SBR系统的对照组,对比分析两者对某环保企业制膜工业生产废水的处理效能。

1 材料与方法

1.1 试验用水与接种污泥

试验用水为某环保公司膜生产车间废水,废水中含有一定量的二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)和少量高分子聚合物(例如PVDF)。具体水质指标如下:COD为(3 000 ± 400) mg/L, TN为(100 ± 20) mg/L, 氨氮为(10 ± 2) mg/L, B/C值为0.22 ± 0.02。试验用接种污泥为该环保公司废

水处理设施MBR中的活性污泥,接种后反应器内初始污泥浓度约为6 000 mg/L。

1.2 试验装置与运行方法

试验装置如图1所示,设置了由两个反应器组成的FCME—AGS耦合工艺。两个反应器均由透明聚乙烯(PVC)柱制成。FCME反应器和SBR的有效容积分别为1 L和2 L。FCME反应器中装有750 g铁碳填料,该铁碳填料以净水厂污泥、污水厂污泥、黏土和还原性铁粉为原料制备而得。

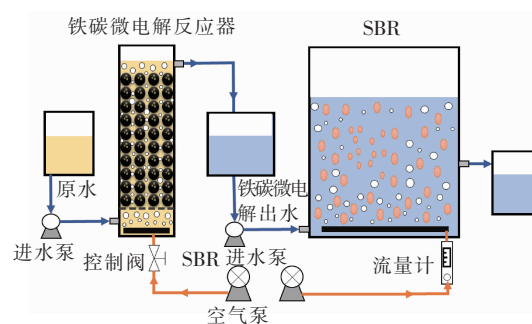


图1 铁碳微电解反应器和序批式反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of Fe-C micro-electrolysis (FCME) and sequencing batch reactor (SBR)

现将原始废水调节pH值至4,然后通过蠕动泵以125 mL/h的恒定速率连续泵入铁碳微电解反应器,即停留时间为2 h,通过设置在反应器底部的曝气管进行曝气。FCME反应器出水储存在中间水箱中,采用蠕动泵泵入SBR。SBR的运行周期为24 h,分为两个运行阶段:阶段I为进水16 min、曝气23 h、沉降5 min、排水2 min、闲置37 min,每个周期进水量为0.5 L(换水比为1/4);阶段II为进水32 min、曝气23 h、沉降2 min、排水4 min、闲置22 min,每个周期进水量为1 L(换水比为1/2),通过设置在反应器底部的曝气管进行曝气(曝气量为0.15 m³/h)。为了进行比较,对照组采用相同的配置运行,并使用原始废水作为进水。

1.3 分析指标与方法

COD:重铬酸钾法;BOD₅:稀释接种法;TN:碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法;NH₄⁺-N:纳氏试剂分光光度法;Fe:邻菲罗啉分光光度法;MLSS和污泥容积指数(SVI₃₀):国家标准方法;污泥的粒度分布:激光衍射粒度分析仪;污泥形态:光学电子显微镜。另外,为了研究铁碳微电解与好氧颗粒污泥技术的耦合作用机制,对铁碳填料和污泥进行了X射线衍射(XRD)分析和X射线荧光光谱(XRF)

分析,在分析前,先将样品干燥并在 500 ℃ 烘箱中烘烤 2 h,以除去污泥粉末中的有机成分。

2 结果与讨论

2.1 好氧颗粒污泥的形成与特征

在好氧颗粒污泥的形成过程中,污泥物理特性的变化如图 2 所示。

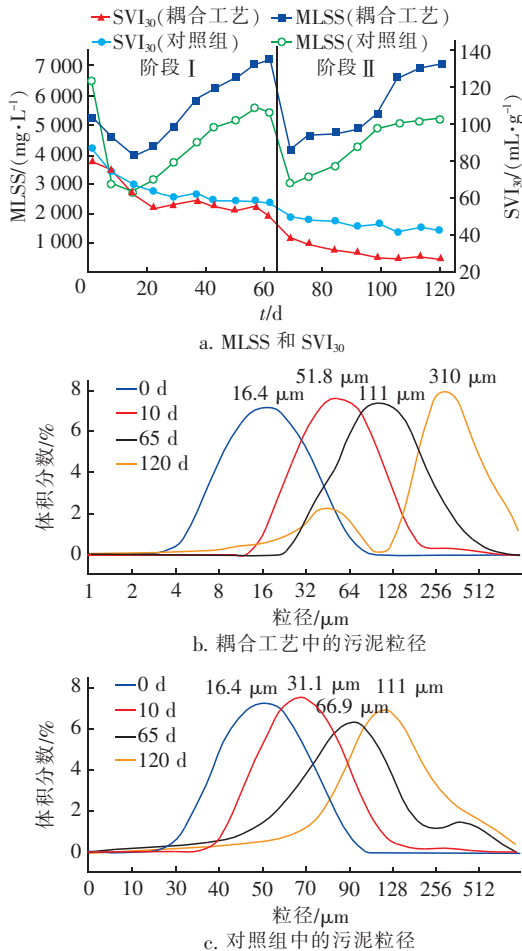


图2 运行过程中污泥特性的变化

Fig. 2 Change of sludge characteristics during operation

在阶段 I 开始时,为了产生生物选择压力并洗净沉降性差的污泥,将 SBR 的沉降时间定为 5 min。结果,在前 20 d 观察到 MLSS 明显下降。随着反应器的运行,耦合工艺和对照组中的污泥颜色分别从黑色变为棕黄色和灰褐色,而污泥的形状仍保持为絮状。在第 60 天,由于选择压力的降低,耦合工艺和对照组的 MLSS 分别增加至 7 205 和 5 420 mg/L, SVI₃₀ 开始下降,然后分别稳定在 50.0 和 56.9 mL/g。为了加速污泥的颗粒化,第 60 天的沉降时间从 5 min 进一步缩短到 2 min。同样地,耦合工艺和对照组的 MLSS 在阶段 II 初始的 15 d 内迅速下降,然后

MLSS 分别增加到 7 016 和 5 202 mg/L。SVI₃₀ 在运行过程中持续下降,在试验结束时耦合工艺和对照组的 SVI₃₀ 分别稳定在 26.9 和 42.7 mL/g。

在耦合工艺中,运行 29 d 后首次出现微小颗粒,并且在第 62 天观察到大量细小颗粒(见图 3);但在对照组中,微小颗粒首次出现在第 43 天,较耦合工艺晚了 14 d,并且在运行期间均未观察到大量细小颗粒。污泥粒径的正态分布见图 2,与接种污泥相比,耦合工艺和对照组中的污泥粒径均有提升,而耦合工艺中的污泥粒径提升速度明显快于对照组,在第 120 天,耦合工艺中的污泥平均粒径达到了 316 μm,远远超过对照组中的平均粒径(179 μm)。

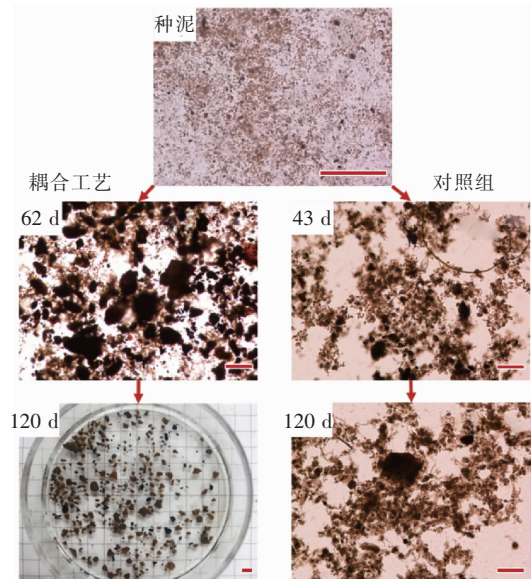


图3 耦合工艺中好氧颗粒污泥的形态(比例尺:250 μm)

Fig. 3 Morphology of aerobic granular sludge in coupling process (scale bar: 250 μm)

上述结果表明,在 FCME—AGS 耦合工艺中能快速形成好氧颗粒污泥,并且 FCME 对颗粒污泥的形成具有积极作用。

2.2 耦合工艺的处理效果

FCME—AGS 耦合工艺和对照组对 COD、TN、NH₄⁺-N 的去除效果见图 4。可以看出,铁碳预处理对 COD 的去除率稳定在 25% 左右。在第 26~29 天, COD 去除率略有下降。经过观察发现,铁碳填料表面覆盖了一层黄色的氧化膜,推测正是由于这些氧化膜阻止了铁的析出,从而导致了微电解反应次数的减少和絮凝效果的降低,进而影响了处理效果。因此,在第 29 天对铁碳填料进行清洗并将其浸

入稀盐酸中2 h。在接下来的运行中,铁碳微电解的处理效果得到恢复,因此在运行期间每隔1个月清洗一次铁碳填料。运行初期和中期的 BOD_5 检测结果如图4(c)所示,可以看出,铁碳预处理能够有效提高废水的生物降解性,出水 B/C 平均值(0.32)比原水的 B/C 值(0.22)有较大提升。在整个运行过程中,铁碳预处理出水 pH 值保持在5.5左右,这不会给后续的生物处理带来负担。

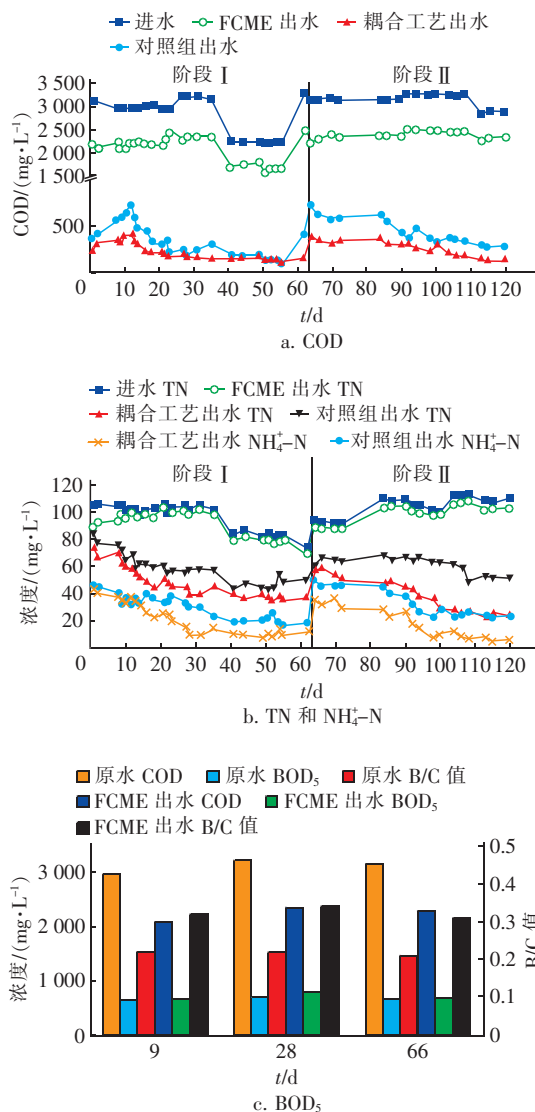


图4 COD、TN、 NH_4^+-N 和 BOD_5 浓度的变化

Fig. 4 Variation of COD, TN, NH_4^+-N and BOD_5 concentrations

在耦合工艺和对照组中,由于阶段I初期生物量的急剧减少,两个系统的处理效果均不佳。在第12天,耦合工艺出水COD、TN和 NH_4^+-N 浓度分别高达405.3、57.7和37.7 mg/L,而对照组分别为

699.3、68.0和32.1 mg/L。随着系统的继续运行,耦合工艺和对照组的处理效果逐步提高。第14~62天,耦合工艺出水的COD、TN和 NH_4^+-N 平均浓度分别为174.7、41.4和15.9 mg/L,而对照组分别为260.9、54.3和27.6 mg/L。在阶段II的初期,由于污染物负荷的增加和沉降时间的进一步缩短,耦合工艺和对照组出水中的污染物浓度均急剧增加,但耦合工艺的增加幅度明显小于对照组,表明FCME—AGS耦合工艺有着更强的耐冲击负荷能力,这可能是由于铁碳微电解出水促进了污泥的颗粒化,使得耦合工艺中的污泥沉降性能明显优于对照组,在较高的生物选择压力下,耦合工艺中的污泥保留更多;同时好氧颗粒污泥也有着更强的耐冲击负荷能力。在第110~120天,好氧颗粒污泥在耦合工艺中形成后,出水COD、TN和 NH_4^+-N 平均浓度分别为130.1、23.7和6.6 mg/L;与此同时,对照组出水COD、TN和 NH_4^+-N 平均浓度分别为288.7、52.6和23.6 mg/L。显然,污泥颗粒化后耦合工艺的出水COD浓度明显低于颗粒化之前和对照组,表明颗粒污泥比絮体污泥具有更好的COD去除效能,这可能是由于生物量高和好氧颗粒污泥对有毒化合物的耐受性更高所致。耦合工艺中污泥颗粒化完成后,TN和 NH_4^+-N 去除效果也得到了显著改善,这表明好氧颗粒污泥具有出色的脱氮性能,这是由于其特殊的颗粒结构形成了氧浓度梯度,从而能够在运行过程中同步进行硝化和反硝化,脱氮效果得以增强。

2.3 铁碳微电解与AGS的耦合协同机制

通过XRD分析和XRF分析进一步研究铁碳填料的作用以及污泥中元素的组成,结果如图5所示。由图5(a)可知,零价铁作为铁碳填料中存在的主要形式,其衍射峰仅在新的和使用过的铁碳填料中观察到;而氧化铁的衍射峰仅在使用过的铁碳填料和出水沉积物中观察到;氢氧化铁的衍射峰则仅在水沉积物中观察到。铁的价态变化表明在预处理过程中电化学作用的存在,而氢氧化铁的存在则证实了絮凝作用的存在。此外,图5(b)的XRF分析结果显示,新旧铁碳填料和出水沉积物中的铁含量分别为20.4%、14.3%和58.8%。以上结果表明,运行120 d后,铁碳填料中作为阴极的铁有了一定的消耗,出水沉积物中的主要元素是铁,其他元素的流出保持在较低水平,未对出水水质造成影响。

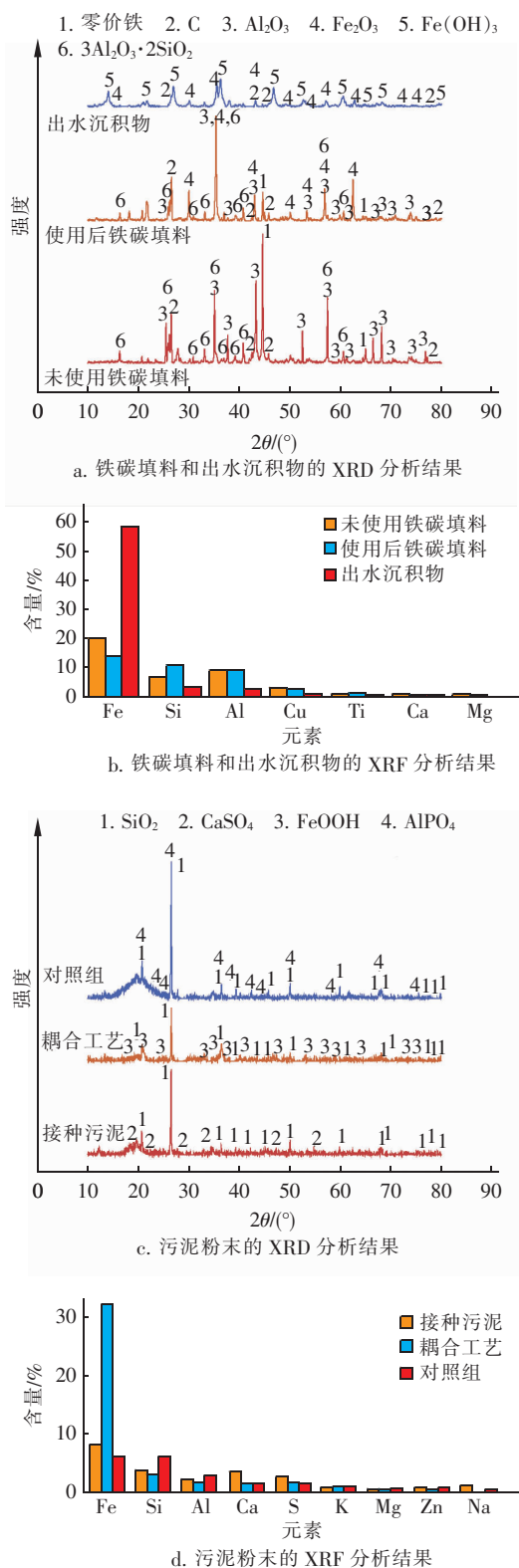


图5 铁碳填料和污泥粉末的 XRD 和 XRF 分析

Fig. 5 XRD and XRF analysis of FCME filler and sludge powder

由图 5(c) 可知, 多个衍射峰的存在表明污泥粉

末中有以晶体形式存在的物质, 其中 SiO_2 在 3 组污泥粉末中均检出, 特别的是在耦合工艺的污泥粉末中检出了以针铁矿形式存在的铁。由图 5(d) 可知, 在接种污泥样品中, Fe、Si 和 Ca 含量较高, 其次是 S、Al、Na 和 Zn; 随着反应器的运行, 在第 120 天, 耦合工艺的污泥粉末中 Fe、Si、Al、Ca 和 S 含量分别变为 32.4%、2.9%、1.6%、1.1% 和 1.5%; 对照组的污泥粉末中 Si、Al 和 K 含量分别增至 6.0%、2.8% 和 0.9%。众所周知, 金属离子可以通过静电中和与带负电荷的微生物细胞结合, 然后促进微生物聚集体的形成^[12]。耦合系统中污泥粉末的元素组成发生了显著变化, 在第 120 天, 污泥粉末中最丰富的矿物元素是 Fe, 含量已增至 32.4%, 与对照组相比, 耦合工艺的污泥中积累了更多的 Fe。经测试, 出水铁浓度在 0~0.5 mg/L 之间, 没有影响出水水质, 证实了铁在颗粒化过程中的积极作用。

3 结论

采用 FCME—AGS 耦合工艺处理制膜工业废水是可行的, 经过 110 d 成功培育出了具有优异沉降性能的好氧颗粒污泥 ($\text{SVI}_{30} = 26.9 \text{ mL/g}$), 运行 120 d 后, 污泥的平均粒径达到了 $316 \mu\text{m}$, 远远超过了对照组的污泥平均粒径 ($179 \mu\text{m}$)。通过对接种污泥、耦合工艺污泥和对照组污泥的进一步比较分析, 确定了铁碳微电解预处理出水中铁元素对 AGS 形成的积极作用。FCME—AGS 耦合工艺在运行过程中呈现出了较强的抗冲击负荷能力, 颗粒污泥成熟后出水 COD、TN 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度分别为 130.1、23.7、6.6 mg/L, 满足《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015) 的 C 级规定。与常规的 FCME 预处理 + 活性污泥法相比, 仅通过增加选择压便成功实现了 FCME—AGS 工艺的启动, 以一种耦合协同的方式将 FCME 工艺与 AGS 技术相结合, 在促进颗粒污泥形成的同时提升了处理效果。

参考文献:

- [1] Cheng H, Xu W, Liu J, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis [J]. J Hazard Mater, 2007, 146(1/2): 385–392.
- [2] Li F, Ni J, Wu Y, et al. Treatment of bromoamine acid wastewater using combined process of micro-electrolysis and biological aerobic filter [J]. J Hazard Mater, 2009,

- 162(2/3):1204-1210.
- [3] Zhang L, Yue Q, Yang K, *et al.* Enhanced phosphorus and ciprofloxacin removal in a modified BAF system by configuring Fe-C micro electrolysis; Investigation on pollutants removal and degradation mechanisms[J]. J Hazard Mater, 2018, 342:705-714.
- [4] 李鸽,任宇婷,林衍. 铁碳微电解—UASB—A/O—混凝工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(2):82-86.
- Li Ge, Ren Yuting, Lin Yan. Treatment of pharmaceutical wastewater by combined process of iron-carbon micro-electrolysis, UASB, A/O, coagulation and sedimentation[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(2):82-86 (in Chinese).
- [5] Gao D, Liu L, Liang H, *et al.* Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment [J]. Crit Rev Biotechnol, 2011, 31(2):137-152.
- [6] Arrojo B, Mosquera-Corral A, Garrido J M, *et al.* Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors [J]. Water Res, 2004, 38(14/15):3389-3399.
- [7] de Sousa Rollemberg S L, Barros A R M, Firmino P I M, *et al.* Aerobic granular sludge: Cultivation parameters and removal mechanisms[J]. Bioresour Technol, 2018, 270:678-688.
- [8] Sajjad M, Kim K S. Influence of Mg^{2+} catalyzed granular sludge on flux sustainability in a sequencing batch membrane bioreactor system [J]. Chem Eng J, 2015, 281:404-410.
- [9] 张莹,王昌稳,李军,等. 投加微粉强化低浓度生活污水活性污泥好氧颗粒化[J]. 中国给水排水, 2018, 34(21):12-17.
- Zhang Ying, Wang Changwen, Li Jun, *et al.* Strengthening aerobic granulation of activated sludge by adding micro powder in low concentration sewage treatment[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(21):12-17 (in Chinese).
- [10] 信欣,管蕾,郭俊元,等. SBR加载不同粒径磁性活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制[J]. 环境科学, 2017, 38(11):4679-4686.
- Xin Xin, Guan Lei, Guo Junyuan, *et al.* Effects of magnetic activated carbon with different particle sizes on sludge granulation in a SBR system[J]. Environmental Science, 2017, 38(11):4679-4686 (in Chinese).
- [11] Ren X, Chen Y, Guo L, *et al.* The influence of Fe^{2+} , Fe^{3+} and magnet powder (Fe_3O_4) on aerobic granulation and their mechanisms[J]. Ecotox Environ Safe, 2018, 164:1-11.
- [12] Ren T T, Liu L, Sheng G P, *et al.* Calcium spatial distribution in aerobic granules and its effects in granule structure, strength and bioactivity[J]. Water Res, 2008, 42:3343-3352.



作者简介:郭焘(1995-),男,江西吉安人,硕士研究生,研究方向为水体污染控制。

E-mail: guotao219998@163.com

收稿日期:2019-11-01

实施国家节水行动,建设节水型社会