水解酸化 /SMBR处理含 PVA退浆废水的研究

刘 浩, 王 军, 奚旦立
(东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要: 采用水解酸化 /SMBR工艺处理含 PVA退浆废水。结果表明,当进水 COD为 1 000 mg/L左右、BOD_5 /COD值为 0.15～0.20时,该工艺对 COD的平均去除率在 95%左右,其中 SMBR的贡献为 75%左右;当水解酸化池的水力停留时间为 20、16、10 h时,对 COD的去除率分别为 20%、18%和 13%,其 SMBR中最大 COD有机负荷分别为 0.33、0.29和 0.20 kgCOD/(kgVSS·d);采用水洗 +酸洗 +碱洗的方式对膜进行清洗,效果最好,可使膜通量恢复到新膜的 92%。

关键词: 含 PVA退浆废水; 水解酸化; 膜生物反应器
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: C **文章编号**: 1000-4602(2007)21-0098-04

Study on Combined Process of Hydrolytic Acidification and SMBR for Treatment of PVA-containing Desizing Wastewater

LIU Hao, WANG Jun, XI Dan-li
(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

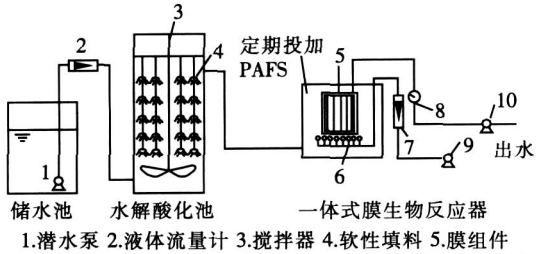
Abstract: The combined process of hydrolytic acidification and SMBR was used to treat PVA-containing desizing wastewater. The results show that when the influent COD is about 1 000 mg/L and the BOD_5 /COD is 0.15 to 0.20, the total removal efficiency of COD is more than 95%, of which 75% is attributed to the SMBR. When HRT of the hydrolytic acidification stage is 20 h, 16 h and 10 h respectively, the removal rate of COD is 20%, 18% and 13%, and the maximum COD loading in the SMBR is 0.33, 0.29 and 0.20 kgCOD/(kgVSS·d) respectively. Water/HCl/NaOH is the best method of cleaning the fouled membrane, and the membrane flux can be recovered to 92% of new membrane.

Key words: PVA-containing desizing wastewater; hydrolytic acidification; MBR

1 试验方法

1.1 试验装置与流程

试验装置如图 1所示。



1.潜水泵 2.液体流量计 3.搅拌器 4.软性填料 5.膜组件 6.曝气头 7.气体流量计 8.真空气压表 9.曝气泵 10.恒流泵

图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental system

模拟印染废水经潜水泵提升到水解酸化池进行预处理,池内装有软性填料,以便于微生物挂膜,预处理出水溢流进入一体式膜生物反应器(SMBR),最后由蠕动泵抽吸出水。为了减缓膜污染和提高处理效果,根据污泥浓度每周投加 2次聚合硫酸铁铝(PAFS,其中 Fe、Al含量分别为污泥质量的 5%和 1.7%),在 SMBR底部设有砂头曝气头,在运行期进行连续曝气,气水两相呈错流形式冲击中空纤维膜。通过曝气一方面使反应器中的活性污泥混合液维持一定的循环流动速度,形成对膜表面的冲刷,以减轻活性污泥在膜表面的沉积;另一方面供给微生物分解废水中有机物所需的氧气。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2　试验用水

试验采用模拟印染废水,其水质见表1。

表1　模拟退浆废水水质

Tab.1　Wastewater quality

组分	浓度	组分	浓度
可溶性淀粉/(mg·L^{-1})	280	NH_4HCO_3/(mg·L^{-1})	87
		KH_2PO_4/(mg·L^{-1})	25
PVA/(mg·L^{-1})	420	$MgSO_4·7H_2O$/(mg·L^{-1})	20
COD/(mg·L^{-1})	900～1 300		
BOD_5/COD	0.15～0.20	$FeSO_4$/(mg·L^{-1})	0.3
$CaCl_2$/(mg·L^{-1})	6	$MnSO_4·7H_2O$/(mg·L^{-1})	6

1.3　试验的启动

1.3.1　水解酸化池的启动

采用接种挂膜法,接种污泥取自上海市松东净化有限公司的厌氧池,启动阶段采用间歇培养。由于试验废水中以PVA、淀粉为主要污染物,因此必须对污泥进行驯化。先用淀粉、葡萄糖及微生物生长所必需的微量元素配制成COD浓度为1 000 mg/L左右的废水,水力停留时间为48 h,逐渐添加PVA并提高其浓度,同时减少葡萄糖浓度。在大概2周后,池内不再有污泥上浮溢出,出水逐渐清澈,在软性填料上可以看到明显的生物膜,继续驯化一周后对COD的去除率稳定在20%左右,认为水解酸化池启动基本完成。

1.3.2　SMBR的启动

首先对污泥进行驯化,在此期间,用一旧膜连续出水。第一阶段,在污泥中配以一定量的营养液加以培养,使其恢复活性,然后用水解酸化池出水驯化2周;第二阶段,将PAFS投加到污泥中,继续驯化2周,形成颗粒较大的团状絮凝污泥,PAFS由常州洋江净化有限公司生产(Fe和Al的质量比为3∶1)。当SMBR对COD的去除率稳定在80%以上后,正式启动反应器,换上新的中空纤维膜组件,使水解酸化池与SMBR相连接,并以模拟退浆废水为进水,通过逐步提高进水COD和缩短水力停留时间的方法,提高反应器的容积负荷。自换上新的膜组件开始,经过了22 d,水解酸化池和SMBR的水力停留时间分别为24和12 h,对COD的去除率分别稳定在20%和80%,至此认为反应器内污泥的驯化基本完成,系统启动成功。

1.3.3　试验稳定运行期的工艺参数

从23 d起,工艺进入稳定运行期,运行了60 d,其间进行工艺排泥,温度控制为23～26 ℃。水解酸化池、好氧池的容积分别为36和18 L,DO浓度分别为0.5 mg/L以下和4～5 mg/L,HRT分别为20和10 h;好氧池中膜组件为聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜,膜孔径为0.2 μm,膜面积为0.4 m^2。

2　结果与讨论

2.1　水解酸化池对COD的去除特性

水解酸化池对COD的去除效果见图2。

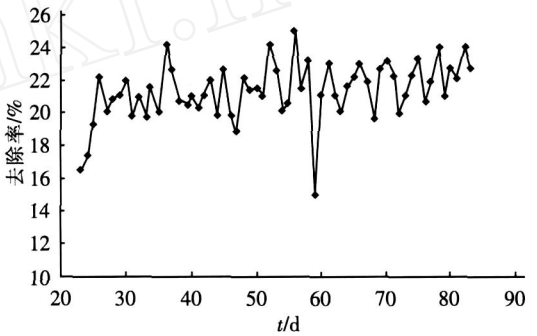


图2　水解酸化池对COD去除率随时间的变化

Fig.2　Variation of COD removal efficiency by hydrolytic acidification tank with time

由图2可知,稳定运行期间,水解酸化池对COD的去除率基本稳定在20%～24%,去除率较低,这主要是因为在水解酸化过程中微生物并未对合成浆料进行彻底降解,只是将废水中的大分子有机污染物分解成小分子有机物,将非溶解性有机物水解为溶解性有机物,污染物只在形式和结构上发生了变化,而在数量上变化较小[1];从图2中可以发现,在59 d时,去除率突然降低到15%左右,这是由于水解酸化装置中的搅拌桨损坏而停止工作,导致进水不能充分与微生物相接触便直接流出水解酸化池,当搅拌桨重新启动后处理效果又得到恢复,这说明混合装置是改善水解酸化池处理效果的关键因素之一。

2.2　SMBR对COD的去除特性

SMBR对COD的去除效果见图3。

由图3可知,SMBR的进、出水COD分别为800和50 mg/L左右,也就是说,SMBR对COD的去除率>93%;从表1中可知,模拟废水中的主要污染物为PVA,且PVA废水的BOD_5/COD值仅为0.064。对于这种矛盾的现象,可能原因是水解酸化池起了预处理的作用,提高了废水的可生化性,促进了后续工艺的降解;膜组件表面所形成的凝胶层能够截留水中的可溶性大分子物质,使其在活性污泥系统中

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

有足够的停留时间,有利于提高对难降解大分子有机物的处理效率且促使其彻底分解;SMBR中的固液分离功能使反应器内可保持较高的污泥浓度,从而提高了生物反应器的处理能力;膜组件的高效截留作用避免了微生物的流失,富集了大量难降解有机物的分解菌,使微生物和有机物的作用时间延长,从而大大提高了对有机物的去除率。

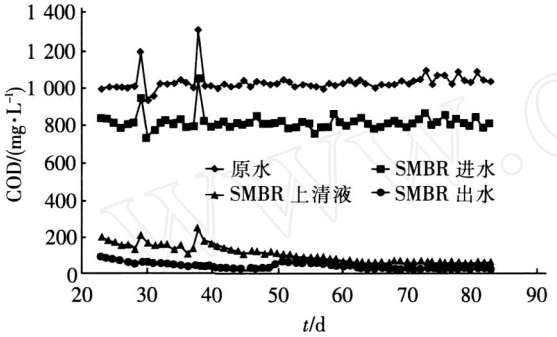


图 3 SMBR中 COD浓度与时间的关系

Fig 3 Relation between COD concentration and time in SMBR

从图 3还可以看出,在系统的稳定运行期间,上清液的 COD浓度一直比系统出水 COD的偏高。分析原因为:虽然在系统正式运行前,对污泥进行了驯化,而且经过了 22 d的启动阶段,使得活性污泥已对试验的模拟废水有了一定的降解能力,但优势菌种的数量有限,这是导致系统运行初期上清液 COD值偏高的主要原因;此后,虽然优势菌种的数量增大,但随着污泥浓度的增大,*F*/*M* 值却变小,进水中的有机物不足以维持反应器中微生物的生长需要,导致大量微生物死亡,死亡细胞不能被完全降解,产生大量的难生物降解的细胞残留物,这是 SMBR运行中,后期上清液 COD值仍然偏高的主要原因。

此外,从图 3还可以看出,水解酸化/SMBR工艺进、出水的 COD浓度分别为 1 000和 50 mg/L左右,整个工艺对 COD的平均去除率为 95%,其中水解酸化池对 COD的去除率约为 20%,SMBR在整个 COD去除过程中的贡献为 75%,因此 SMBR是去除 COD的关键环节。

2.3 COD有机负荷与处理效果的关系

在 SMBR中,水力停留时间已经失去了在传统生物处理中的意义,有机负荷成为目前比较容易接受的、能够体现膜生物反应器特征的参数。系统稳定运行 60 d后污泥的浓度 (VSS)从 5 402 mg/L增至 9 168 mg/L,SMBR进水的 COD基本在 800 mg/L左右,SMBR污泥负荷在总体上是逐渐降低的 (如图 4所示)。

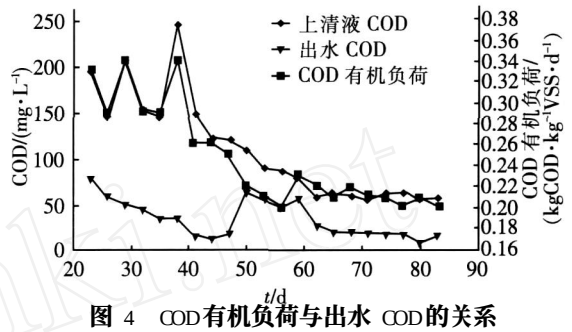


图 4 COD有机负荷与出水 COD的关系

Fig 4 Effect of COD organic loading on effluent COD

第 29天和第 38天时,为了考察污泥负荷对 COD去除率的影响,将进水 COD分别提高到 940和 1 035 mg/L,使其 COD有机负荷增至 0.34 kgCOD/(kgVSS·d),虽然此时上清液中 COD只有 200 mg/L左右,出水 COD值也较低,但系统内产生大量泡沫,生物活性迅速下降,去除效率有所降低,同时有污泥板结现象,并吸附在膜组件之上,对此采取了空曝气的方式,使污泥的结块消失。

此外,还发现当 COD有机负荷为 0.33 kgCOD/(kgVSS·d)时 (如第 23天),并没有出现上述现象。因此可以认为,在试验条件下,SMBR中污泥的 COD有机负荷不能超过 0.33 kgCOD/(kgVSS·d),分析原因可能是:①PVA在给水工程中被用来作为一种中性混凝剂,它有较强的絮凝作用,当 PVA的有机负荷增加时,水解酸化对 PVA的处理不完全,使得好氧反应器内的 PVA浓度也随之增加,增加到一定程度时,便会与污泥产生絮凝作用,使之结块。②随着 PVA有机负荷的增加,好氧反应器内的 PVA及其降解的中间产物浓度也随之增加,与试验用水中的金属离子尤其是 PAFS中的 Fe^{3+}、Al^{3+}等形成不溶解的高分子化合物,被活性污泥吸附后结块,并附着在膜组件上,使悬浮态的微生物减少。活性污泥结块后,使得目标污染物与活性污泥的传质效率开始下降,导致系统对 COD的降解速率下降,PVA进一步在反应器内积累,从而使反应器内的 PVA及其中间产物的浓度越来越高,最终会导致系统运行失败。

2.4 水解酸化池 HRT对除污效果的影响

水解酸化池的水力停留时间对有机物去除效果的影响见表 2。

由表 2可见,当水力停留时间为 20、16和 10 h

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

时,水解酸化池对 COD的平均去除率分别为 20%、18%和 13%,SMBR中 COD的最大有机负荷分别为 0. 33、0. 29和 0. 20 kgCOD/(kgVSS·d)。这说明水解酸化池对 COD的去除效果直接影响了 SMBR中污泥的 COD最大有机负荷。

表 2　水解酸化池的水力停留时间对系统的影响

Tab. 2　Effect of HRT of hydrolytic acidification tank on process

水力停留时间 /h	水解酸化池对 COD的去除率 /%	SMBR中 COD最大有机负荷 /(kgCOD·kg^{-1}VSS·d^{-1})
20	20	0. 33
16	18	0. 29
10	13	0. 20

2.5　膜的清洗

当系统运行到第 50天时,膜的抽吸压力达到膜的临界压力,使膜通量与膜分离性能下降,运行成本增加,因此有必要对膜进行定期清洗。试验中采用了 4种方法对已污染的膜进行清洗:水洗、(水洗 +碱洗)、(水洗 +酸洗)、(水洗 +碱洗 +酸洗),结果如图 5所示。

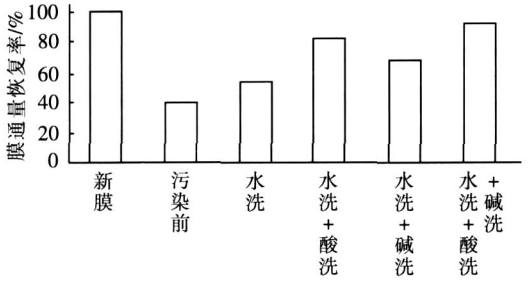


图 5　不同清洗方式对膜通量恢复的比较

Fig 5　Comparison of different cleaning modes for membrane flux recovery

水洗是用大量自来水强压冲洗;水洗 +碱洗是水洗后用质量分数为 2%的 NaClO溶液浸泡 2 h,再用水洗;水洗 +酸洗是水洗后用质量分数为 2%的 HCl溶液浸泡 2 h,再用水洗;水洗 +酸洗 +碱洗是水洗 +酸洗后再用质量分数为 2%的 NaClO溶液浸泡 2 h,最后再用水洗。经水洗后,膜表面的滤饼层被有效清除,酸洗可以溶解并去除由于浓差极化而沉积在膜表面的矿物质及盐类,碱洗可有效去除蛋白质等有机污染物及膜内滋生的微生物[2]。由图 5可知,水洗、(水洗 +酸洗)、(水洗 +碱洗)可使膜通量分别恢复到新膜的 53%、82%和 68%;而水洗、酸洗和碱洗相结合的效果最好,膜通量可恢复至新膜的 92%。

3　结论

① 当水解酸化池和 SMBR的水力停留时间分别为 20和 10 h时,采用水解酸化 /SMBR工艺处理含 PVA的模拟退浆废水取得了较为满意的效果,对 COD的平均去除率在 95%左右,其中水解酸化池和 SMBR对 COD去除率的贡献分别约为 20%和 75%,这说明 SMBR对整个工艺的处理效果起着至关重要的作用。

② 水解酸化池主要是改变了难降解的 PVA分子结构,提高了废水的可生化性,为后续 SMBR处理创造了条件。当 SMBR的水力停留时间为 10 h,水解酸化的时间为 20、16、10 h时,水解酸化池对 COD的去除率分别为 20%、18%和 13%;而相对应的 SMBR中最大 COD有机负荷分别为 0. 33、0. 29和 0. 20 kgCOD/(kgVSS·d),这说明水解酸化池对整个工艺是必不可少的。

③ 对已污染的膜,采取水洗、(水洗 +酸洗)、(水洗 +碱洗)、(水洗 +酸洗 +碱洗)的膜清洗方式,可使膜通量分别恢复至新膜的 53%、82%、68%和 92%,这说明水洗 +酸洗 +碱洗的方式对膜的清洗效果最好。

参考文献:

[1] 陈晗,龚明. 水解 —接触氧化工艺处理印染废水[J]. 水处理技术, 2006, 32(12): 87 - 89.

[2] 朱振亚,王琼瑶. MBR处理印染废水的膜污染及清洗研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(5): 106 - 108.

E - mail: liuhao8203@163. com

通讯作者:王军

收稿日期: 2007 - 06 - 15

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net