

缺氧反硝化-好氧串联系统对难降解PVA退浆废水的试验研究

郑广宏¹ 顾国维¹ 沈阳²

(1. 同济大学环境科学与工程学院 国家污染控制与资源化研究重点实验室, 上海 200092;

2. 常熟市环境科学研究所, 常熟 215500)

摘要 研究了投加硝态氮 $\text{NO}_3^- \text{N}$ 对缺氧反硝化-好氧和缺氧水解-好氧串联系统处理印染PVA退浆废水的效果。结果表明,缺氧反硝化投加硝态氮 $\text{NO}_3^- \text{N}$ 比缺氧水解-好氧对 COD_{Cr} 的去除率在缺氧池、好氧池中均提高了30%,缺氧反硝化-好氧工艺二沉池出水经生物碳处理后, COD_{Cr} 的去除率达90%。 $\text{C}:\text{N}:\text{P}$ 的比例合适与否是处理印染PVA退浆废水成功的关键。

关键词 反硝化 印染废水 PVA降解 工业废水

Treatment of polyvinyl-alcohol wastewater using combined anoxic denitrification-aerobic process Zheng Guanghong, Gu Guowei, et al. State Key Laboratory of Pollution Control and Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092

Abstract The treatment of polyvinyl-alcohol was studied using combined anoxic denitrification-aerobic and anoxic hydrolysis-aerobic added $\text{NO}_3^- \text{N}$ treatment system. It was found that the removal rate of COD_{Cr} in anoxic denitrification was increased by 30% in comparison with that in anoxic hydrolysis-aerobic in anoxic tank and aerobic tank. The removal rate of COD_{Cr} was more than 90% after secondary sedimentation in anoxic denitrification stage using biocarbon. The proportion of $\text{C}:\text{N}:\text{P}$ is the key for treatment of PVA wastewater.

Keywords: Denitrification Dye wastewater PVA degradation Industrial wastewater

印染纺织用量较大的退浆液聚乙烯醇(PVA)是一种普通微生物难以降解的水溶性有机大分子化合物。近年来工业生产对该化合物的使用量越来越大。由于PVA化学性质稳定,排入江河田野后,会在环境中大量积累,使被污染的水体表面泡沫增多,粘度加大,影响好氧微生物的活动,对水体的感观性能及水体的复氧极为不利。国内外从20世纪70年代就开始对PVA废水的治理进行了较多的研究。其处理方法基本分为两大类:物化法和生化法。物化法中比较成功的是超滤法回收PVA。但是物化法只用于处理那些组分单一且PVA浓度很高的废水时才有应用价值,而在一般情况下,PVA废水成分复杂,浓度较低,水量较大,对材料、设备和处理成本而言,都难以采用该项技术,所以用生化法处理较低浓度的PVA废水的研究成为当务之急。

由于PVA的 BOD/COD 值很低^[1],很长时间内被认为不能被微生物降解,直到1973年Suzuki等^[2]从土壤中分离到一株假单胞菌,它能产生一种PVA降解酶,该酶可以氧化并切断PVA分子,从而证明PVA降解是可行的。廖劲松等^[3]运用原生质体融合选育的高效净化PVA工业废水的研究,融合子F4菌株对PVA去除率达79.9%,是原始菌株的两倍,将其培养成活性污泥后,PVA去除率可达87%,是普通活性污泥的3~4倍。鲜海军等^[4]利用高效脱色降解菌和活性污泥接种处理印染废水的比较研究表明,在厌氧池、好

氧池、生物碳用高效菌接种比用活性污泥接种对PVA处理效率分别提高12.7%、20%、18%。汪凯民等^[5]通过把PVA生产车间下水道、河泥中分离到的微生物,经富集后植入以PVA为唯一碳源的培养基进行强制驯化培养,利用所得到的PVA降解菌分别投入到厌氧-好氧-生物碳系统和活性污泥系统中作中试,PVA去除率达75%~90%,远高于普通生物处理系统。但这些优良菌种能否长期在生物处理系统中居于优势并保持其优良性能是目前在运用中存在的问题。从90年代开始,国内外的研究人员在进行缺氧反硝化脱氮的研究中发现,在脱氮的同时,那些在普通生化处理过程中难以生物降解的物质,取得了较好的去除效果。本文报道了采用缺氧反硝化-好氧串联流程处理常熟紫荆花纺织印染有限公司无色废水(主要有机成分为PVA退浆废水)的研究结果。

1 试验部分

1.1 试验材料

废水取自常熟市常熟紫荆花纺织印染有限公司退浆PVA废水排放池;活性污泥取自上海市曲阳水质净化厂污泥回流泵房。

1.2 工艺流程

采用缺氧-好氧串联的处理流程,如图1所示。

第一作者:郑广宏,男,1968年出生,讲师,在读博士,从事水污染控制与资源化的教学与科研工作。

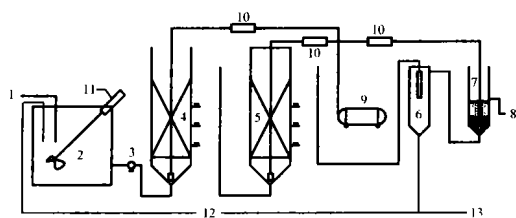


图1 试验系统工艺流程图

- 1 原废水; 2 调节池; 3 蠕动泵; 4 缺氧池; 5 好氧池; 6 沉淀池;
7 生物碳池; 8 出水; 9 鼓风机; 10 空气流量计; 11 搅拌机;
12 污泥回流系统; 13 剩余污泥排放系统

在生物反应器中悬挂上海金山石化生产的组合填料,同时在底部采用微孔曝气。在试验过程中,缺氧反应器中控制DO在0.2 mg/L左右,好氧反应器中DO在4~6 mg/L。每天调废水pH 7.5左右,然后投加到调节池,调节池中投加N、P生物生长所需要的营养源 NaNO_3 和 KH_2PO_4 ,为了对比试验,调整硝态氮的投加量,考察存在反硝化时PVA的降解情况,各单元体积为调节池20.0 L,缺氧池8.0 L,好氧池8.0 L,沉淀池1.5 L,生物碳1.2 L。

1.3 连续试验

连续试验是指进水由调节池通过蠕动泵连续投加到缺氧池,然后水流依靠重力自流进入到后续的好氧池、二沉池和生物活性碳池,同时将二沉池污泥部分回流至调节池。

1.4 分析方法

COD_{Cr} 采用常规分析法;溶解氧DO采用TH-2型溶解氧测定仪; pH采用pHS-3精密数显酸度计; $\text{NO}_2^- \text{N}$ 采用 α -萘胺分光光度法; $\text{NO}_3^- \text{N}$ 采用紫外分光光度法。

1.5 挂膜阶段

以前述所取来的活性污泥分别加入到缺氧、好氧反应器中,初始浓度为10 g/L。在反应器的启动阶段,可投加相对高浓度的N、P以加快挂膜的进程^[6],用葡萄糖、硝酸钠、磷酸二氢钾以及其他的微量元素按一定的比例配制营养液,投加 COD_{Cr} N P=100 5 1,营养盐: NaHCO_3 1000 mg/L, MgSO_4 50 mg/L, CaCl_2 15 mg/L, MnSO_4 5 mg/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 mg/L。采用连续流进行挂膜,为了加快缺氧反应器中的挂膜速度,用好氧方式运行,同时通过回流泵使得二沉池中的污泥部分回流到缺氧反应器。经过一周的时间,生物膜生长良好,膜生长表现肥厚,缺氧反应器控制溶解氧DO在0.2左右,经过2 d时间,成为以兼性菌为主的黑色的生物膜,好氧膜为黄褐色。前后经历9 d时间,挂膜成功。

1.6 驯化阶段

挂膜后必须进行生物对所处理对象的驯化,具体做法是:每天增加废水水样的比例10%~20%,同时相应减少葡萄糖的比例,直至停止葡萄糖的投加。经过1周驯化,微生物生长良好,有机物去除率仍较稳定,此时便进入生产性废水处理试验。

1.7 试验阶段

缺氧水解-好氧处理系统 $\text{NO}_3^- \text{N}$ 的投加量为 COD_{Cr}

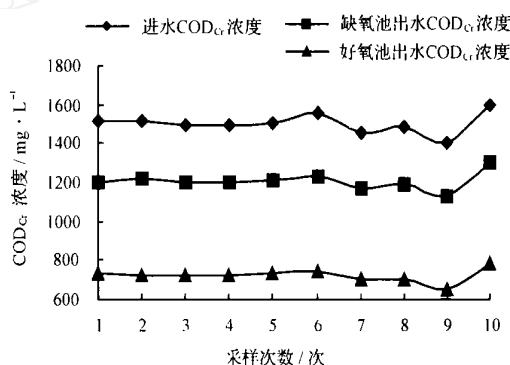
N P=350 5 1^[7],按缺氧反硝化-好氧运行 $\text{NO}_3^- \text{N}$ 投加量为还原1 g $\text{NO}_3^- \text{N}$ 需要2.86 g可生物降解 COD_{Cr} 作为供氢体。同时,本研究为应用性研究,进水有机物的浓度为生产废水的实际浓度,未考察进水有机物浓度变化对去除率的影响。试验从5月28日开始,到8月20日结束。

2 结果和讨论

2.1 结果

2.1.1 缺氧水解-好氧运行

整个处理装置按照缺氧水解-好氧运行的要求,处理结果见图2。停留时间缺氧、好氧池均为12 h。

图2 COD_{Cr} 在缺氧池-好氧池的降解情况

在试验过程中,重点考察了 COD_{Cr} 在各个生物处理单元的去除率以及总去除率,缺氧段去除率基本稳定在20%,好氧段40%左右,总去除率略高于50%,试验数据重现性好。容积负荷:缺氧池3.00 kg $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,好氧池2.40 kg $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,沉淀池出水 COD_{Cr} 在700 mg/L以上,未进入生物碳池。

2.1.2 缺氧反硝化-好氧运行

缺氧池按照反硝化运行,处理结果见表1。水力停留时间:缺氧反硝化、好氧池均为12 h。

表1 COD_{Cr} 在缺氧反硝化池、好氧池降解情况以及总去除率

进水 COD_{Cr} $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	缺氧反硝化池出水 COD_{Cr} $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	降解率 /%	好氧池+沉淀池出水 COD_{Cr} $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	降解率 /%	总降解率 /%
1403.04	725.82	48.25	193.82	73.3	86.18
1525.09	716.63	53.01	256.82	64.16	83.16
1250.49	751.12	39.93	217.79	71	82.58
2099.26	989.14	52.88	224.75	77.28	89.29
1543	722.76	53.16	230.98	68.04	85.03
1552.34	730.43	52.95	244.59	66.51	84.24
1403.57	724.49	48.38	231.59	68.03	83.5
1458.42	728.24	50.07	237.85	67.34	83.69
1403.11	725.85	48.27	232.82	67.92	83.41
1594.76	721.32	54.77	229.47	68.19	85.61

考察了 COD_{Cr} 在各个生物处理单元的去除率以及总去除率,从表1可以看出,缺氧段 COD_{Cr} 的去除效率基本稳定在50%左右,好氧段去除率稳定在70%左右,总去除率稳定在85%左右。容积负荷:缺氧反硝化池3.04 kg $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

d), 好氧池为 $1.50 \text{ kgCOD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 试验数据重现性好。

2.1.3 生物碳池

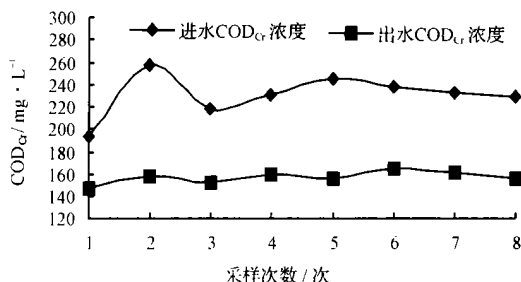


图3 COD_{Cr}在生物碳池的降解情况

在缺氧反硝化—好氧运行条件下,二沉池出水 COD_{Cr} 较低,进入生物碳池。在微生物的降解、活性碳吸附、截留以及微生物与活性碳的协同作用下,对废水中的有机物进一步降解。水力停留时间 2 h, 处理结果见图 3。

进水 COD_{Cr} 在 $193.82 \sim 256.82 \text{ mg/L}$, 出水 COD_{Cr} 在 $146.83 \sim 164.22 \text{ mg/L}$, COD_{Cr} 去除率在 24%~38%, 处理出水稳定。废水经缺氧反硝化、好氧池到生物碳池出水, 总去除率稳定在 90% 左右。

2.2 讨论

在试验过程中, 把传统的反硝化脱氮为目的的生物作用用于难降解有机物的去除, 效果明显。

反硝化反应是产生碱度的过程, 脱氮过程中, pH 将增加^[7]。经过前后近 3 个月的运行, 缺氧反硝化池 pH 几乎不变, 甚至略有降低, 由此可以推断, 缺氧反硝化池中存在将大分子有机物分解为小分子有机物的水解酸化作用, 提高了废水的可生化性。据报道, 厌氧或缺氧条件下的产酸菌、反硝化菌属典型的共代谢菌^[8], 由此可以推断在缺氧反硝化池中存在微生物的共代谢的协同作用, 使原来难降解的有机物通过共代谢的途径去除。

在试验的开始阶段, 对废水中 N、P 含量进行了测定, 几乎为零, 故在试验的过程中, 一直按照上述 N、P 的不同要求投加。在试验的最后阶段, 停止了

N、P 的投加, 运行了 6 d, 填料上生物膜基本完全脱落, 由此可见, 处理该废水, 投加 N、P 营养源极为重要。

3 结论

运用缺氧反硝化—好氧降解印染 PVA 退浆废水比缺氧水解—好氧方法具有显著的优点。缺氧反硝化—好氧与缺氧水解—好氧相比, 缺氧反硝化池对 COD_{Cr} 的去除率由缺氧水解池的 20% 提高到 50%, 好氧池去除率由 40% 提高到 70%; 若缺氧反硝化—好氧后续运用生物碳处理, 可使得 COD_{Cr} 的总去除率达 90%, 是印染行业 PVA 退浆废水一种很有价值的处理方法, 具有较高的实用价值。这充分说明, 该技术在处理难降解有机工业废水上是有应用前景的。本研究处理印染退浆 PVA 废水, N、P 的投加, 保证合适的 C/N/P 比例是处理成功与否的关键。

参考文献

- 顾鼎言, 朱素芬. 印染废水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985. 17
- Suzuki T, Ichihara Y, Yamada M, et al. Purification and properties of secondary alcohol oxidase from a strain of *Pseudomonas* Agric, Biol, Chem., 1973, 37: 747~756
- 廖幼松, 庄桂, 任小青等. 原生质融合选育高效菌株净化 PVA 工业废水的研究. 郑州工程学院学报, 2001, 22(2): 84~90
- 鲜海军, 贾省芬, 杨惠芳等. 利用高效脱色降解菌和活性污泥接种处理印染废水的比较研究. 环境污染与防治, 1993, 15(5): 8~11
- 汪凯民, 靳志军. 印染废水治理技术的进展. 给水排水, 1993, 20: 19~23
- Alphenaar P A, Sleyster R, Ligthart G J, et al. Phosphorus requirement in high rate anaerobic wastewater treatment. Water Res, 1993, 27(5): 749~756
- 贺延龄编著. 废水的厌氧生物处理. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 54
- 张锡辉编著. 高等环境化学微生物学原理及应用. 北京: 化学工业出版社, 2001. 257~269

责任编辑: 闵怀 (收到修改稿日期: 2003-05-08)

第四届全国环境保护与环境工程学术研讨会征文通知

随着我国经济建设的发展, 工业化和城市化进程加快, 对自然资源的开发强度日益加大, 污染物排放量急剧上升, 环境的压力不断增加, 形势十分严峻。在国家西部大开发之际, 更要处理好开发与保护的矛盾, 保护好人类赖以生存、繁衍和发展的环境。为提高环境保护及相关专业科研、教学及管理水平, 促进科研成果转化及横向合作。环境保护与环境工程专委会决定于 2004 年 7 月在春城昆明举行“第四届全国环境保护与环境工程学术研讨会”。现将有关事项通知如下:

一、征文范围: 环境科学基础理论; 环境保护与工程的发展动态; 湖泊生态研究; 湖泊治理方法研究; 湖泊修复工程研究; 环境管理; 废弃物处理与综合利用; 环境资源综合开发与利用; 环境监测、污染治理以及灾害防治; 环境规划、设计、施工及环境影响评价; 新材料、新设备、新技术、新方法在环保工程中的应用与研究; 环境政策, 环境保护与可持续发展理论。

二、征文要求: 未经正式发表, 与会议征文内容相关的研究成果、学术观点、工程经验、设想建议等均可以论文形式应征。应征论文必须观点明确、论据充分、数据可靠、文字流畅、插图清楚, 一般为 5000 字以内。计量单位严格执行《中华人民共和国法定计量单位》中的有关规定, 并附 Word 文件类型的软盘或发 Email。论文参考格式: 采用学术期刊格式(论文主题、作者、联系地址、邮编、摘要、关键词, 1. 1. 1. 1. 2. ... 2. 2. 1. 2. 2. ... 3. 3. 1. 3. 2. ... 参考文献)。不录用稿件恕不退还, 请自留底稿。论文经专家审阅后给予书面答复, 会议录用论文将以论文集形式由原子能出版社正式出版。欢迎全国各地从事环境保护与环境工程及相关专业的专家学者、科研人员、高校师生提交论文参加本次会议进行学术交流, 同时欢迎作者携带已发表论文交流, 也欢迎暂无论文但对本次学术会议感兴趣的各界人士参加。

提交论文的最后期限: 2004 年 3 月 20 日; 论文最终录取通知期限: 2004 年 4 月 10 日; 汇交版面费的最后期限: 2004 年 4 月 30 日; 会议召开时间: 2004 年 7 月 15 日至 17 日; 参观污水处理及生态工程: 2004 年 7 月 18 日至 24 日。联系地址: 云南省昆明市人民东路 246 号 云南省科技学术交流中心“环境保护与环境工程”会务组收; 邮编: 650051; 联系电话: 0871- 3111462 3192426; 传真: 0871- 3192426; E-mail: dxz@yacc.net.cn; 联系人: 云南省科技学术交流中心 余保云