

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180106106

聚丙烯酸酯浆料废水处理中试研究

汪风波¹, 王加毅², 孙正³, 马颜雪⁴, 吕迎智³, 张魏峰², 吕艳³,
吕明明³, 陈思雨¹, 李毓陵⁴, 陈小光¹

(1. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 中国长丝织造协会, 北京 100020; 3. 岫山集团有限公司, 山东 淄博 255000; 4. 东华大学 纺织学院, 上海 201620)

摘要 针对聚丙烯酸酯浆料废水高浓度难降解以及成分单一等特点, 采用基于共代谢的厌氧-好氧专利反应器组合工艺的生物处理方法对其进行中试试验, 重点考察反应器的启动运行特征以及反应器的性能。试验结果表明: 基于提高聚酯废水占比的启动方式, 该系统启动周期约为 30 d; 在进水化学需氧量(COD) 质量浓度为 1 600 mg/L时, 厌氧段水力停留时间为 41.7 h, 中温为(35±3) °C; 在好氧段溶解氧质量浓度为 3.5 mg/L 的工况下, 该系统对 COD 平均去除率为 95.2%, 最终出水各项主要指标均达到纺织染整工业水污染物排放标准, 且该系统具有较强的耐负荷冲击能力。

关键词 浆纱; 聚丙烯酸酯; 浆料废水; 中试试验; 废水处理

中图分类号: X 703 文献标志码: A

Pilot study on treatment of polyacrylate sizing wastewater

WANG Fengbo¹, WANG Jiayi², SUN Zheng³, MA Yanxue⁴, LÜ Yingzhi³, ZHANG Weifeng²,
LÜ Yan³, LÜ Mingming³, CHEN Siyu¹, LI Yuling⁴, CHEN Xiaoguang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. China Filament Weaving Association, Beijing 100020, China; 3. Bashan Weaving Group Co., Ltd., Zibo, Shandong 255000, China; 4. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract In view of the characteristics of polyacrylate wastewater, such as high concentration, hard degradation and single component, a biological treatment method adopting an anaerobic-aerobic reactor based on co-metabolism was studied, focusing on the startup operating of and the performance of the reactor. The results show that the system operating cycle is about 30 d on the basis of increasing the ratio of polyester wastewater. Besides, under the conditions of concentration of chemical oxygen demand (COD) 1 600 mg/L, hydraulic residence time (HRT) of 41.7 h, temperature of (35±3) °C and concentration of dissolved oxygen (DO) 3.5 mg/L, the average removal rate of COD is 95.2%. The main indexes of the final effluent reaches the water pollutant emission standard of textile dyeing and finishing industry. It is also proved that the system has strong load impact resistance.

Keywords sizing; polyacrylate; sizing wastewater; pilot study; wastewater treatment

喷水织造是纺织行业发展最快的织造技术之一, 其中浆纱工序是喷水织造工艺中必不可少的一环, 浆纱质量的好坏很大程度上决定产品质量^[1]。近年来, 聚丙烯酸酯浆料因其可使丝条表面包覆一层光滑、柔韧而牢固的浆膜, 可增强涤纶

长丝的抱合力和耐磨性, 同时能够承受织造过程中的各种摩擦力和张力等优势而被广泛应用于浆纱工艺^[2], 但是这种浆料的化学需氧量(COD) 很高, 而且五日生化需氧量/化学需氧量(BOD₅/COD, 简称为 B/C) 低, 不容易被微生物直接降解,

收稿日期: 2018-01-30 修回日期: 2018-06-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2232017A3-10); 上海自然科学基金项目(17ZR1400300); 岫山集团有限公司产学研资助项目(2017310031000251)

第一作者: 汪风波(1993—) 男, 硕士生。主要研究方向为废水生物处理过程及设备。

通信作者: 陈小光(1979—) 男, 副教授, 博士。主要研究方向为废物生物处理及资源化技术。E-mail: cxg@dhu.edu.cn。

直接排放到后续的好氧生化段中难以被处理,若不经有效处理排入自然水体,会在环境中大量积累,增大水体的表面活性并影响好氧微生物活动,对自然环境及人体危害甚大,可致癌、致畸、致突变,故对其有效治理势在必行。

当前,针对聚丙烯酸酯浆料废水(以下简称浆料废水)处理的研究较少。本课题组在实验室小试阶段试验了絮凝法、次氯酸钠法和生化法(厌氧生物处理)对聚丙烯酸酯浆料进行处理,前二者对 COD 去除效果十分有限,去除率仅为 11.7%、10.4%,此外,采用此类物理化学方法处理不仅不经济,而且存在二次污染。然而,小试试验^[3]发现,生化法对其 COD 的去除率可达到 58%,B/C 值由 0.086 上升至 0.312,且处理费用较低。在此基础上,以螺旋对称流厌氧专利反应器(SSSAB)^[4-6]和气升式外循环涡旋流脱氮专利反应器(AFB)^[7-8]为主体,开展了浆料废水的厌氧-好氧生物处理中试研究,以期为该工艺的工程化提供参考。

1 试验部分

1.1 工艺流程及设备

中试工程的工艺流程如图 1 所示。该工艺以螺旋对称流厌氧专利反应器+气升式外循环涡旋流脱氮专利反应器为主体,该工艺流程中,螺旋对称流厌氧专利反应器采用不锈钢制成,反应器主体直径为 0.8 m,高度为 3.8 m,有效容积为 1 m³,反应器设有保温增温装置;气升式外循环涡旋流脱氮专利反应器由有机玻璃制成,其主体直径为 0.25 m,高度为 1.5 m,有效容积为 45 L,反应器底部设置曝气装置,利用曝气泵为其提供好氧条件及动力支持,使泥水混合物可在反应器中循环流动。

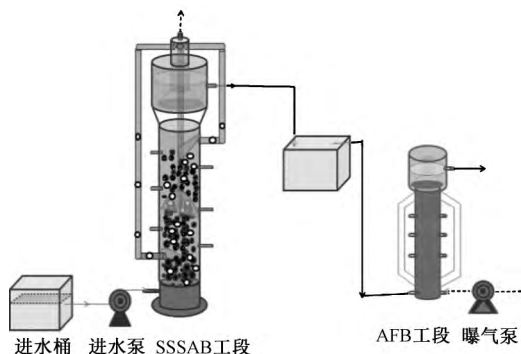


图 1 中试工艺流程

Fig.1 Diagram of pilot process flow

根据浆料废水成分单一特点,采用共代谢处理理念,通过引入厂区现有生活污水或其他废水(中成药废水)进行合适比例调配,一方面可稀释高浓度的浆料废水,降低毒性,另一方面提供了微生物新陈代谢所需的营养成分,实现以废治废,变废为宝。试验中 SSSAB 系统采用逐步增加配水中聚丙烯酸酯浆料废水的比例进行启动,此过程可使反应器内的颗粒污泥逐渐适应浆料废水的水质。设置进水水力停留时间(HRT)为 41.7 h,pH 值为 6.5~7.8,反应器温度为(35±3)℃。AFB 系统采用序批式活性污泥法(SBR)工艺运行,进(排)水(2 h),曝气(9 h),沉淀 1 h,反应器的进水水力停留时间为 12 h,温度为室温(20~30℃)。

1.2 试验材料

1.2.1 接种污泥

SSSAB 所用接种污泥取自某造纸厂,颗粒污泥平均粒径为 2.62 mm,挥发性固体/悬浮固体(VSS/SS)值为 0.76,污泥接种量为 350 L,约占反应器有效容积 35%;AFB 所接种污泥为城市生活污水处理厂曝气池内成熟的活性污泥,污泥接种量约为反应器有效容积的 40%,污泥质量浓度为 4.5 mg/L。

1.2.2 试验废水

中试试验废水为岷山织造集团喷水织造车间的浆料废水,该废水主要来源于浆料废液、机车以及地表面的冲洗水。

该系统工艺中起初采用由主要成分是葡萄糖、KH₂PO₄、NH₄Cl、NaHCO₃ 等所配制的废水代替生活污水作为共代谢基质与浆料废水混合处理,待 SSSAB 启动运行稳定后,则引用厂区内所产生的日常实际生活污水与浆料废水混合处理。废水水质情况如表 1 所示。

表 1 废水主要水质指标

Tab.1 Main water quality paramenters of wastewater

废水种类	COD/ (mg·L ⁻¹)	氨氮质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	pH 值
生活污水	244.8~310.6	43.28~60.74	7.26~8.06
浆料废水	862.8~4 103.2	19.2~91.3	6.76~7.29

1.3 测试方法

COD 采用微波消解法测定,氨氮质量浓度(以 NH₄⁺-N 计)采用纳氏试剂比色法测定,pH 值直接采用 PHS-3C 型 pH 计测定,碱度和挥发性脂肪酸(VFA)采用滴定法测定,BOD₅ 采用碘量法测定,挥发性固体(VSS)和悬浮固体(SS)采用质量法测定,具体方法参照国家环保局颁布的水和废水检测和分析方法。

2 结果与讨论

2.1 工艺的启动

2.1.1 SSSAB 的启动

参照同属难降解废水处理文献资料并结合实验室小试试验经验,针对聚丙烯酸酯浆料废水成分单一、可生化性低,利用生活污水与浆料废水混合稀释至最适浓度(体积比为 1:3~1:2),进行共代谢处理,既弥补了浆料废水成分单一的缺陷,补充了生化处理所需的营养元素,又可提高废水可生化性,实现以废治废。

图 2 示出启动过程中进出水 COD 质量浓度及其去除率变化情况。在加入厌氧颗粒污泥后,利用配制废水与成熟的厌氧颗粒污泥进行连续驯化培养,以提高颗粒污泥的活性,待 COD 平均去除率达到 80% 以上时,进水改为含浆料混合废水。在均质池内引入生活污水,然后加入约 25% 的聚丙烯酸酯浆料废水,废水 COD 去除率降至 46.3%。究其原因,该混合废水中所含的聚丙烯酸酯浆料对于厌氧反应器内的颗粒污泥有一定的毒害作用,对系统造成冲击。在随后的几天内废水 COD 去除率稍有回升,至 87.5% 左右,说明反应器内的颗粒污泥已迅速适应了该股废水的水质情况。待反应器稳定运行 2 周以上后,将均质池内浆料废水加入比例提高至 50%,反应器运行稳定后,COD 去除率最终稳定在 68.4% 左右。

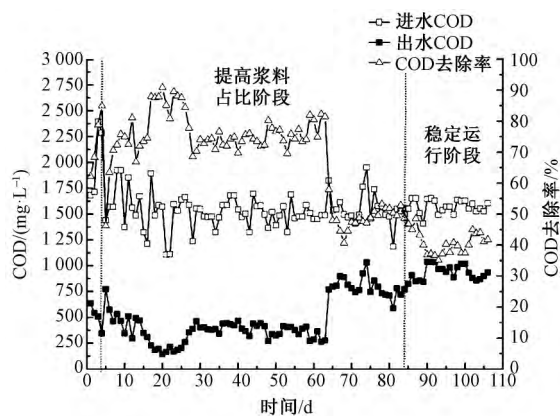


图 2 启动过程中进出水 COD 质量浓度及其去除率变化情况

Fig.2 Changes of COD and removal rate of wastewater in start-up process

随后,再次提升浆料废水占比至 75%,出水 COD 升高,去除率下降至 40.7%,并在之后的稳定运行期间,未发生较大范围的波动。此阶段,进水 COD 为 1 562.1 mg/L,出水 COD 为 921.6 mg/L,

COD 平均去除率为 41.1%,达到预期目标,反应器启动完成。

2.1.2 AFB 的启动

AFB 好氧反应器内加入接种污泥后,进行闷曝 1 d,然后开始进水。起初,SSSAB 出水占 AFB 进水的 30%左右,2 d 后增至 70%,再过 2 d 则 AFB 的进水全部为 SSSAB 出水,10 d 左右好氧微生物培养完成,反应器启动成功。

2.2 工艺的运行

2.2.1 SSSAB 工段

启动完成后对厌氧反应器的进出水水质进行综合分析,结果如表 2 所示。

表 2 水质情况综合分析
Tab.2 Comprehensive analysis of water quality

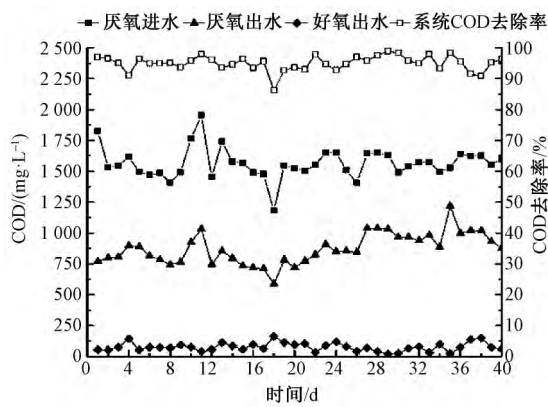
项目	COD/ (mg·L ⁻¹)	氨氮质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	pH 值	B/C
浆料废水	1 610.8	35.8	6.76	0.031
厌氧进水	1 562.1	54.3	6.97	0.156
厌氧出水	921.6	116.3	7.42	0.287

从表 2 可看出,在聚丙烯酸酯浆料废水中添加生活污水后,B/C 值由 0.031 上升至 0.156,该股混合废水经 SSSAB 处理后,B/C 值由 0.156 上升至 0.287,表明浆料废水中添加生活污水以及经过厌氧处理后,浆料废液的可生化性明显改善。在厌氧处理前后,B/C 值变化的原因主要是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微生物。试验过程中,厌氧反应器出水 pH 值高于进水,稳定在 7.42 左右。究其原因,pH 值的上升除生成的挥发性脂肪酸等转化为甲烷的原因外,另一个重要原因是系统内有大量氨氮产生。氨氮质量浓度的升高从另一方面印证聚丙烯酸酯经厌氧处理后降解效果良好。

2.2.2 AFB 工段

待厌氧反应器运行稳定后,利用气升式外循环涡旋强化生物脱氮反应器对厌氧出水进行后续处理。在厌氧进水水力停留时间为 41.7 h,好氧进水水力停留时间 12 h,且好氧反应器溶解氧(DO)控制在约 3.5 mg/L 工况下,考察聚丙烯酸酯浆料降解情况、氨氮质量浓度变化情况以及系统运行情况,试验结果如图 3、4 所示。

由图 3 可看出,试验期间,该厌氧-好氧系统对 COD 的平均去除率约为 95.2%,其中厌氧过程的主要目的是将作为高分子难降解聚合物的聚丙烯酸酯降解为可生化性高的小分子有机物,此阶段的 COD 去除率稍低;由于浆料废水经厌氧处理后,可生化性明显改善,故好氧过程为此系统的 COD 主要去除阶



注: 厌氧出水利用好氧出水稀释后进好氧反应器。

图 3 厌氧-好氧系统对 COD 的去除效果

Fig.3 Changes of COD and removal rate of wastewater in anaerobic-aerobic process

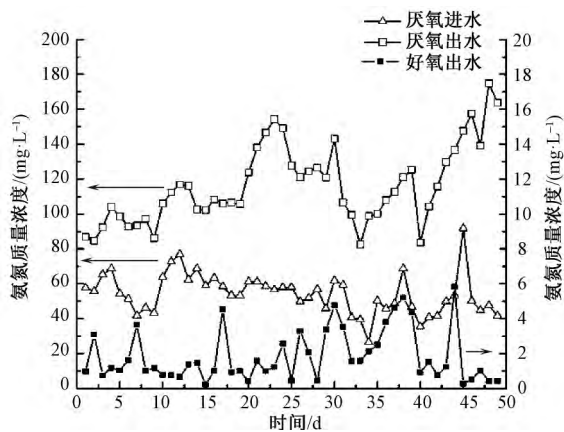


图 4 厌氧-好氧系统过程中氨氮质量浓度变化

Fig.4 Changes of ammonia nitrogen concentration in anaerobic-aerobic process

段,该过程 COD 去除率稍高。由图 4 可明显看出,随着厌氧-好氧过程的推进,氨氮质量浓度先升高后下降,由进水氨氮质量浓度 54.3 mg/L 经厌氧后上

升至 116.3 mg/L,然后再经好氧处理后下降至 1.8 mg/L。究其原因,聚丙烯酸酯浆料经厌氧过程降解,聚合链断开,分解成小分子有机物,且其所含氨基发生氨化反应,有机氮转化为无机氮,因此,厌氧处理后,氨氮质量浓度较进水浓度有所升高;气升式外循环涡流旋强化生物脱氮反应器存在微孔曝气盘、多级文丘里管以及左、右循环管等一系列结构设置,使反应器多级文丘里管内处于好氧状态,左、右循环管内处于缺氧状态,使该反应器具有较强同步硝化反硝化的生物脱氮功能^[7]。

2.3 工艺分析

2.3.1 处理效果分析

采用中试研究了厌氧-好氧处理工艺对浆料废水的处理效果,并将该工艺与同属难降解高分子有机浆料的聚乙烯醇(PVA)废水处理工艺做对比分析,以研究其进一步工程化推广的可能性。表 3 示出难降解废水处理案例。对比结果表明,本文中试处理系统在处理效果、系统稳定性等方面均体现出了一定的优势。首先,试验平均进水 COD 及 COD 去除率均高于同类型 PVA 废水中试规模处理效率,甚至高于同类型 PVA 废水小试规模处理效率^[9-11];其次,本文中试系统的 SSSAB 工段与 AFB 工段对 COD 的去除贡献率分别为 41%和 54%,各工段的处理负荷相对平均,与同属中试项目的厌氧+一体式膜生物反应器(SMBR)工艺组合相比,好氧工段处理负荷明显减轻,仅 54.1%(后者为 75.0%,有机物的去除主要依赖 SMBR 工段,容易导致膜污染,运行成本高,经济性差),是该系统可以长期高效稳定运行的重要保障。因此,本文试验的 SSSAB+AFB 工艺组合,相比传统工艺组合在处理浆料类废水时具有一定优越性,值得进一步工程放大。

表 3 难降解废水处理案例

Tab.3 Treatment case of refractory wastewater

工艺名称	原水类型	进水水力停留时间/h	进水 COD/(mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%	废水体积/L	试验类型	参考文献
SSSAB+AFB	浆料废水	41.7	1 600	95.2(41.1+54.1)	1 000	中试	本文
ABR	PVA 废水	48	1 200	80	28	小试	[10]
厌氧+SMBR	PVA 废水	30	1 000	95(20+75)	360	中试	[11]
水解酸化+好氧	PVA 废水	24	1 300	89~95	50	小试	[12]

此外,对 SSSAB 启动前后颗粒污泥的性质及沉降性能进行测试分析,结果如表 4 所示。其结果表明 SSSAB 工段中所驯化出的厌氧颗粒污泥生物活性高、沉降性能良好,保证了浆料废水处理的高效稳定性^[12-14]。

2.3.2 稳定性分析

在实际废水处理过程中,废水的水质水量不是

表 4 污泥性状变化情况

Tab.4 Change of sludge characteristics

时期	平均粒径/mm	平均沉降速度/(m·h ⁻¹)	辅酶 F420 浓度/(μmol·g ⁻¹)
启动前	2.62	72.47	—
启动完成	3.46	107.39	0.17

恒定的,因此需要考虑整个废水处理系统是否具有耐负荷冲击能力。待系统稳定运行后,固定进水量

力停留时间为 41.7 h, 改变进水 COD 分别为 2 000、3 000、4 000 mg/L, 以出水 COD 和 COD 去除率为指标判断反应器耐冲击能力。

图 5 示出浓度冲击下反应器运行效能。可看出, 在正常进水阶段, 平均出水 COD 为 921.6 mg/L, 平均 COD 去除率为 41.1%。当将进水 COD 提高至 2 000 mg/L 时, 出水 COD 升高为 1 233.2 mg/L (相对变幅为 +33.8%), COD 去除率为 36.8% (相对变幅为 -10.24%); 进水 COD 为 3 000 mg/L 时, 出水 COD 上升至 1 988.1 mg/L (相对变幅为 +115.72%), COD 去除率为 34.2% (相对变幅为 -16.6%); 提升进水 COD 至 4 000 mg/L 时, 出水 COD 升高为 2 753.6 mg/L (相对变幅为 +198.9%), COD 去除率为 32.1% (相对变幅为 -21.7%)。该浓度负荷冲击过程中, COD 去除率维持在 30% 以上, 在可接受范围内, 不会影响后续好氧段处理。由进水 COD 4 000 mg/L 恢复至正常进水阶段时, 出水 COD 和 COD 去除率可快速恢复至正常水平。由此可见, SSSAB 在进水 COD 900~4 000 mg/L 范围内具有良好的耐冲击负荷能力, 且最适宜的进水 COD 为 1 600 mg/L 左右。

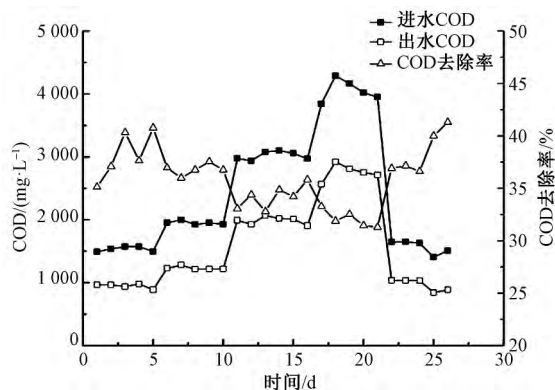


图 5 浓度冲击下反应器运行效能

Fig.5 Performance of SSSAB reactor in influent COD concentration shock test

3 结 论

1) 采用共代谢基质可实现浆料废水的有效处理。以生活污水为共代谢基质混合处理浆料废水, 相较于单纯处理浆料废水, 不仅可提高处理效率, 还可实现以废治废。

2) SSSAB+AFB 工艺处理效果好、运行稳定。该系统启动周期短, 平均 COD 去除率可达 95.2%, 废水 B/C 值由 0.031 提升至 0.287, 出水平均 COD 为 75.0 mg/L, 氨氮质量浓度为 1.8 mg/L, pH 值稳定在 7.62 左右, 且运行稳定, 耐负荷冲击能力强, 在进

水浓度升高 2.7 倍时, 厌氧段 COD 去除率仍保持在 31.3% 以上, 并可快速恢复正常。

3) SSSAB+AFB 工艺具有工程推广价值。工艺主体设备为专利反应器, 相较于传统工艺具有占地面积小、处理效果佳、运行成本低等优势, 奠定了后续示范工程的基础。

FZXB

参考文献:

[1] 杨明杰, 武海良, 沈艳琴, 等. 中低温条件下聚乳酸长丝的上浆机制[J]. 纺织学报, 2017, 38(3): 85-90.
 YANG Mingjie, WU Hailiang, SHEN Yanqin, et al. Sizing of polylactic acid filaments at lower temperature[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(3): 85-90.

[2] 赵玉芬, 李嘉禄, 宋磊磊, 等. 上浆剂对国产碳化硅纤维表面及其织造性能的影响[J]. 纺织学报, 2017, 38(3): 78-84.
 ZHAO Yufen, LI Jialu, SONG Leilei, et al. Influence of sizing agent on surface and weaving performance of SiC fibers[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(3): 78-84.

[3] 汪风波, 陈小光, 马颜雪, 等. 厌氧生物法处理聚丙烯酸酯浆料废水[J]. 中国给水排水, 2017, 34(13): 115-119.
 WANG Fengbo, CHEN Xiaoguang, MA Yanxue, et al. Treatment of polyacrylate wastewater by anaerobic biological process[J]. China Water & Wastewater, 2017, 34(13): 115-119.

[4] 陈小光. 一种螺旋对称流厌氧反应器: 102583731A [P]. 2012-03-02.
 CHEN Xiaoguang. A spiral symmetry stream anaerobic bioreactor: 102583731A [P]. 2012-03-02.

[5] 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 Research, 2016, 104: 408-417.

[6] CHEN X, DAI R, XIANG X, et al. Shock resistance characteristic of a spiral symmetry stream anaerobic bioreactor. [J]. Water Science & Technology, 2016, 73(4): 916.

[7] 陈小光. 一种气升式外循环涡流强化生物脱氮反应器: 104085986A [P]. 2014-10-08.
 CHEN Xiaoguang. Air-lift external circulation vortex enhancement nitrogen removal fluidized bed bioreactor: 104085986A [P]. 2014-10-08.

[8] 胡涛, 陈小光, 王玉, 等. 气升式外循环涡流强化生物脱氮反应器运行特性[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2723-2730.
 HU Tao, CHEN Xiaoguang, WANG Yu, et al. Operation characteristics of air-lift external circulation vortex enhancement nitrogen removal bioreactor [J].

- Chinese Journal of Environmental Engineering , 2017 , 11(5) : 2723-2730.
- [9] 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.
- [10] 刘浩 王军 奚旦立. 水解酸化/SMBR 处理含 PVA 退浆废水的研究 [J]. 中国给水排水 , 2007 , 23(21) : 98-101.
LIU Hao , WANG Jun , XI Danli. Study on combined process of hydrolytic acidification and SMBR for treatment of PVA-containing desizing wastewater [J]. China Water & Wastewater , 2007 , 23(21) : 98-101.
- [11] 王志刚 段士然 崔双科 等. 聚乙烯醇+淀粉模拟退浆废水的小试处理研究 [J]. 西安工程大学学报 , 2013 27(3) : 354-358.
WANG Zhigang , DUAN Shiran , CUI Shuangke , et al. Study on the treatment of simulated desizing wastewater with polyvinyl alcohol and starch [J]. Journal of Xi'an
- Poitechnic University , 2013 27(3) : 354-358.
- [12] 汪林 罗轶群 张炜铭 等. 高效厌氧反应器处理中药提取废水中试研究 [J]. 工业水处理 , 2017 , 37(2) : 56-59.
WANG Lin , LUO Yiqun , ZHANG Weiming , et al. Pilot-scale study on the highly efficient anaerobic reactor for the treatment of traditional Chinese medicine extract wastewater [J]. Industrial Water Treatment , 2017 , 37(2) : 56-59.
- [13] DONG F ZHAO Q B , ZHAO J B et al. Monitoring the re-start-up of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor for the treatment of a soybean processing wastewater [J]. Bioresource Technology , 2010 , 101(6) : 1722-1726.
- [14] 许敬亮 高勇生 陈立伟 等. 运行负荷对酶制剂废水厌氧颗粒污泥形成的影响 [J]. 环境科学学报 2005 , 25(3) : 379-384.
XU Jingliang , GAO Yongsheng , CHEN Liwei , et al. Effectsof organic load on the formation of anaerobic granular sludge forzymin wastewater treatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 2005 25(3) : 379-384.