

高温厌氧膨胀颗粒污泥床反应器处理聚氯乙烯离心母液废水启动方法*

黄福奎^{1,2} 郭晓燕^{1*} 陈昌振¹ 雷显峰¹ 马世虎² 胡万里¹ 唐运平³

(1. 南开大学环境科学与工程学院,天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室,环境污染过程与基准教育部重点实验室,天津 300071;2. 天津工业大学国家教育部中空纤维膜材料与膜过程实验室,天津 300160;3. 天津市环境保护科学研究院,天津 300191)

摘要 采用高温厌氧膨胀颗粒污泥床(EGSB)反应器处理低浓度、难降解聚氯乙烯(PVC)离心母液废水,以天津市经济技术开发区污水处理厂批式活性污泥法(SBR)工艺好氧污泥和生物接触氧化法处理 PVC 离心母液废水污泥的混合污泥为接种污泥,以葡萄糖模拟废水为基质,不断增加 PVC 离心母液废水所占比例的方法驯化厌氧微生物,实现了系统的成功启动。系统启动期间,进水有机负荷(以 COD 计)和水力停留时间分别保持在 0.2 kg/(m³·d)和 50 h 左右,出水 COD 去除率和 pH 分别稳定在 80%和 8.0 左右。结果表明,添加共代谢基质能利用基质间的协同作用缓解有毒物质对微生物的毒性作用,显著提高了废水的可生化性。通过采用改变水质、保持稳定负荷实现 EGSB 反应器处理 PVC 离心母液废水的成功启动证明,该启动方法具有良好的稳定性和可靠性。

关键词 高温厌氧处理 PVC 离心母液 EGSB 反应器 启动 可生化性

Start-up of expanded granular sludge bed reactor for treating mother liquid of polyvinyl chloride under thermophilic condition HUANG Fukui^{1,2}, GUO Xiaoyan¹, CHEN Changzhen¹, LEI Xianfeng¹, MA Shihu², HU Wanli¹, TANG Yunping³. (1. College of Environmental Science and Engineering, Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071; 2. Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Material and Membrane Process of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160; 3. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191)

Abstract: The low concentrated refractory mother liquid of polyvinyl chloride was treated by using expanded granular sludge bed reactor (EGSB) under thermophilic anaerobic condition with inoculating the mixture of aerobic activated sludge from sequencing batch reactor process for the municipal wastewater treatment plant and the sludge from the biological contact oxidation process for treating the mother liquid of polyvinyl chloride, and the system was successfully started up by gradually changing the proportion of glucose simulated wastewater and the mother liquid of polyvinyl chloride. The organic loading rate and hydraulic retention time were controlled at 0.2 kg/(m³·d) (measured in COD concentration) and 50 h during the start-up process, the COD removal rate could achieved to 80% and the pH of effluent remained at 8.0. The results showed that the synergies of co-metabolic substrate could alleviate the toxicity of refractory substance on micro-organisms and improve the biodegradability of wastewater significantly. Starting-up method of changing the wastewater quality and keeping the stable organic loading presented perfect stability and reliability in EGSB reactor treating mother liquid of polyvinyl chloride.

Keywords: thermophilic anaerobic treatment; mother liquid of polyvinyl chloride; expanded granular sludge bed (EGSB) reactor; start-up; biodegradability

聚氯乙烯(PVC)是一种重要的有机化工原料,其生产过程中排放的离心母液废水水温较高(约 60~70 ℃),并含工艺中添加的分散剂、引发剂等生物抑制性物质,是一种低浓度难降解化工废水。许多研究者已采用物理过滤法^[1]、高级氧化法^[2,3]、生物接触氧化法等多种方法处理该废水,取得了一定

的效果,但存在运行稳定性较差、处理成本较高等问题。厌氧生物技术以其低能耗、低污泥产量等优点在如今低碳经济的倡导下水行业拟采取的行动中一定会发挥更大的作用。

厌氧膨胀颗粒污泥床(EGSB)反应器具有占地面积小、传质效果好、容积负荷高等优点,是当今最

第一作者:黄福奎,男,1985年生,硕士研究生,主要从事污水处理研究。* 通讯作者。

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项子课题(No. 2008ZX07314-001)。

受瞩目的高效厌氧反应器之一^[4-7]。目前已在高浓度有机废水处理等领域^[8,9]获得了成功的应用。笔者拟采用 EGSB 反应器研究高温条件下处理 PVC 离心母液废水的启动方法及改善废水可生化性的措施,考察启动过程中反应器出水 COD 去除率、碱度、挥发性脂肪酸(VFA)、pH 等检测指标随运行时间的变化情况以及废水可生化性的改善效果,以期为高温难降解 PVC 离心母液废水的处理开辟一条新的途径。

1 材料与方 法

1.1 试验废水和接种污泥

试验废水取自天津某化工厂,该厂采用悬浮聚合工艺生产 PVC 系列产品,由于产品型号的变化以及工艺操作的差异,水质存在一定的波动。经检测分析,水质呈微碱性,SS 为 47 mg/L 左右,浊度为 60~80 NTU,COD 为 320~380 mg/L,BOD₅/COD 为 0.08,属典型的低浓度难降解化工废水。

接种污泥为天津市经济技术开发区污水处理厂序批式活性污泥法(SBR)工艺好氧污泥和高温生物接触氧化工艺处理 PVC 离心母液废水污泥的混合污泥,其中后者占混合污泥的 15%(质量分数)。经检测接种污泥的 SS 为 47.68 g/L,VSS 为 24.16 g/L,接种量为 EGSB 反应器反应区容积的 80%。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。EGSB 反应器采用有机玻璃制成,从下至上依次为泥床区(沉淀区)、悬浮层区(反应区)、三相分离器;反应区外径为 159 mm,内径为 90 mm,高度为 1 559 mm,沉淀区高度为 275 mm,反应器有效容积约为 13.4 L。沿反应器高度设置 10 个采样口,反应器夹套间采用温水循环保温,温度保持在(55±2)℃,进水经过磁力计量泵由

反应器底部进入,出水从顶部三相分离器溢流堰流出,产生的气体先经过水封瓶再由湿式气体流量计计量。

1.3 分析方法

COD:重铬酸钾法;BOD:OXITOP® IS BOD 测试仪;碱度和 VFA:联合滴定法;SS、VSS:重量法;pH:雷磁 PHS-25 型 pH 计。

1.4 试验方法

本试验方法包括如下部分:接种污泥、反应器温度调控和微生物培养与驯化。接种污泥后,将人工配制的葡萄糖模拟废水充满反应器,通过夹套循环水进行升温,升温幅度为 3℃/d,当温度升至 40℃时再直接将温度升至 50℃,再以 3℃/d 的幅度升至 55℃,并且保持水温为(55±2)℃。反应器进水按 COD:N:P=200:5:1 的质量比由葡萄糖、尿素、多聚磷酸钠配制而成,同时添加 Fe、Co、Ni、Ca 等微量元素以及碱性缓冲剂。在微生物驯化阶段,采用不断降低葡萄糖模拟废水比例增加 PVC 离心母液废水比例的方法逐步驯化微生物,最终达到全部进水为 PVC 离心母液废水。

2 结果与讨论

2.1 废水可生化性评价

废水可生化性评价可采用水质指标评价法和生化模型试验法^[10]。其中,水质指标评价法即采用 BOD₅/COD 的大小反映废水中有机物的可生化性,但单从 BOD₅/COD 来判断废水的可生化性不够准确。因为 BOD₅ 的测定是一种经验方法,在测定过程中实验条件的好坏,如稀释水的溶解氧量、稀释倍数以及菌种的选择等都会影响 BOD₅ 的大小。因此,评价有毒废水可生化性时,建议采用生化模型试验法,该法的依据是根据目标污染物去除率的大小判断废水的可生化性^[11]。在本试验中,采用 COD 去除率这一综合性指标来评价废水的可生化性。

本试验中先采用葡萄糖模拟废水驯化微生物,然后改变水质,逐渐以 PVC 离心母液废水 COD 占其与葡萄糖模拟废水混合液 COD 的 20%(质量分数,下同)、33%、50%、75%、85% 和 100% 来启动系统,结果如图 2 所示。

系统在启动期间,水力停留时间保持在 50 h 左右,进水有机负荷(以 COD 计)保持在 0.2 kg/(m³·d)左右,COD 去除率基本稳定在 80% 左右。和直接采用 LG 大沽化学 PVC 离心母液废水启

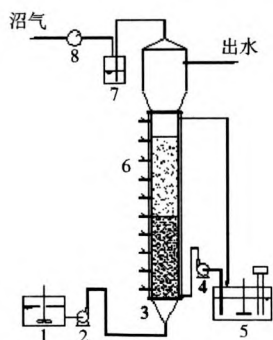


图 1 EGSB 反应器装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of EGSB reactor

1—进水槽;2—磁力计量泵;3—EGSB 反应器;4—循环水泵;
5—恒温水浴箱;6—采样口;7—水封瓶;8—湿式气体流量计

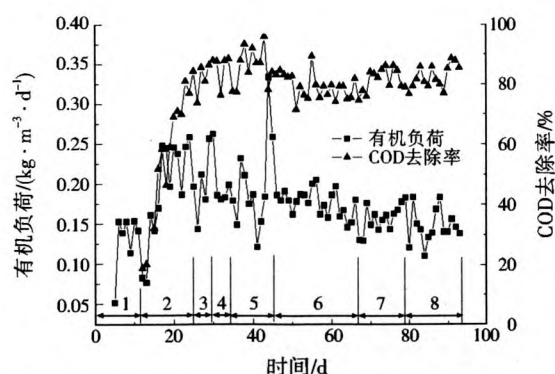


图2 系统启动过程中进水有机负荷和 COD 去除率的变化
Fig. 2 Organic loading rate and COD removal of effluent during start-up process

1—第 1~11 天为适应期;2—第 12~24 天全部进水为葡萄糖模拟废水;3—第 25~29 天进水组成为 20% 的 PVC 离心母液废水和 80% 葡萄糖模拟废水;4—第 30~33 天进水组成为 33% 的 PVC 离心母液废水和 67% 的葡萄糖模拟废水;5—第 34~45 天进水组成为 50% 的 PVC 离心母液废水和 50% 的葡萄糖模拟废水;6—第 46~67 天进水组成为 75% 的 PVC 离心母液废水和 25% 的葡萄糖模拟废水;7—第 68~79 天进水组成为 85% 的 PVC 离心母液废水和 15% 的葡萄糖模拟废水;8—第 80~93 天进水组成全部为 PVC 离心母液废水

动中温 EGSB 系统没有出现任何废水降解的现象相比^[12],基于共代谢机制,葡萄糖的加入显著增强了对难降解物质的降解效果,提高了难降解废水的可生化性。向 PVC 离心母液废水中添加易于降解的葡萄糖作为第一基质,提高了对难降解物质的处理效果,可能是由于葡萄糖的加入能增强微生物活性,在生物降解活性充分发挥的时候,对难降解物质的降解能力也相应增加。同时,向 PVC 离心母液废水中添加可被直接利用的碳源、氮源等营养物质时,能够使目标降解菌迅速增殖,增加生物量并且保持较高的活力,促进对难降解物质的生物降解。

同时,在高温条件下运行比中温时能显著提高代谢效率,说明改善运行条件也可以增强对难降解废水的处理效果,提高废水的可生化性。

2.2 出水 pH 和碱度特征

pH 是厌氧处理最重要的影响因素之一,一般情况下厌氧系统内 pH 在 6.5~7.8。在系统启动初期,为防止反应器“酸化”,通常需要向系统内投加缓冲剂维持一定的碱度。本试验系统按碱度/进水 COD 由最初的 1.00 : 1.00(质量比,下同)随出水 pH 变化情况逐渐降低到 0.05 : 1.00,期间出水 pH 基本维持在 8.0 左右。如图 3 所示,在系统启动的最初十几天内碱度快速降低,与缓冲剂由 NaHCO_3 更换为 Na_2CO_3 有关。在厌氧反应系统中碳酸氢盐是最关键的缓冲剂,因此厌氧反应系统碱度主要为

碳酸氢盐碱度,而碳酸氢盐碱度又可分为 VFA 碱度和 H_2CO_3 碱度 2 个部分。低浓度废水在厌氧过程中产生的 VFA 碱度很低,所需要碱度主要为 H_2CO_3 碱度^[13]。如向厌氧反应系统中投加 Na_2CO_3 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等缓冲剂必须先和 CO_2 反应转化为相应的碳酸氢盐才能真正起到缓冲作用,而 NaHCO_3 可以在不干扰微生物敏感的理化平衡的情况下平稳地将 pH 调节到理想状态^[14]。为保证系统稳定启动,又将 Na_2CO_3 迅速更换为 NaHCO_3 ,碱度逐渐回升,而后随着 NaHCO_3 添加量的减小,碱度相应逐渐降低并维持在 400 mg/L(以 CaCO_3 计)左右。

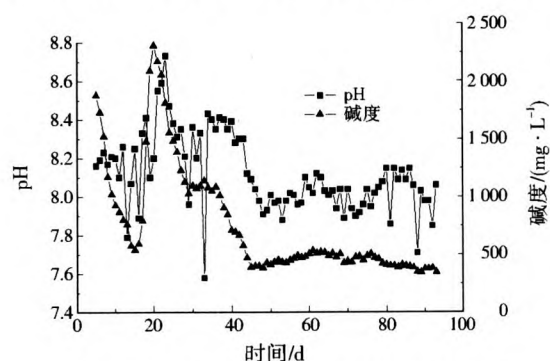


图3 系统启动过程中出水碱度和 pH 变化
Fig. 3 Alkalinity and pH of effluent during start-up process

另外,在厌氧反应系统中,一般认为碱度为 1 000~5 000 mg/L^[15],而本试验中出水碱度多在 500 mg/L 以下,这主要和废水水质及运行温度有关。有些废水在处理过程中可以产生碱度,如含蛋白质废水;而对于含糖、有机酸、酮等废水,不产生碱度,需要投加缓冲剂;此外,进水 COD 高时所需要的碱度高,进水 COD 低时所需要的碱度低。温度对碱度的影响主要通过影响碳酸系统的平衡常数和水的蒸汽压。PFEFFER^[16]报道,在 40 °C 时,保持反应器内 pH 为 7.0,需要约 2 250 mg/L 碱度;在 60 °C 时,仅需 1 300 mg/L 碱度。可见,在高温条件下运行所需要的碱度较低。

2.3 出水 VFA 特征

在厌氧产酸阶段产酸菌将废水中溶解性基质转化为 VFA、 H_2 和 CO_2 ,然后在产甲烷阶段在产甲烷菌的作用下将上一步的产物转化为 CH_4 、 CO_2 和合成新的细胞物质。在产甲烷阶段,如果没有足够的碱度中和多余的 VFA,未分解的 VFA 就会抑制产甲烷菌的活性。研究表明,VFA 容易穿过产甲烷菌的细胞膜并在细胞质内发生解离,干扰对其产甲烷过程非常重要的质子动力的形成,破坏其动态平衡,

从而抑制产甲烷菌的活性^[17]。因此,检测出水 VFA 的变化可以判断出系统的运行情况。

如图 4 所示,启动初期出水的 VFA 浓度较高,随着系统的运行,VFA 浓度逐渐下降,并且稳定在 100 mg/L(以乙酸计)左右。分析认为,在反应初期主要处于产酸发酵阶段,可生化降解的有机物在产酸菌的作用下分解产生大量的 VFA,随着系统运行,产甲烷菌大量增殖,酸化阶段产生的 VFA 被迅速转化为 CO₂ 和 CH₄。

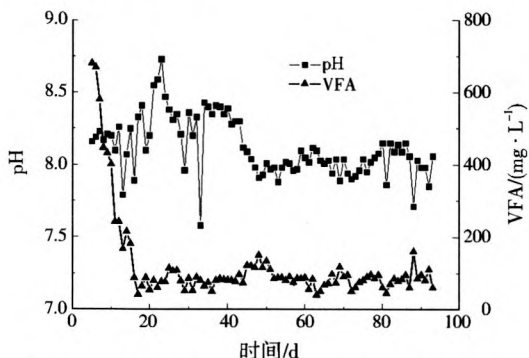


图 4 系统启动过程中出水 VFA 和 pH 变化
Fig. 4 VFA and pH of effluent during start-up process

在厌氧反应器中,VFA 比 pH 更能“及时”地反映反应器内部的酸碱变化。VFA 突然变大说明反应器内有机酸开始积累,运行稳定的反应器一般有一定的缓冲能力,这时 pH 不一定变化;当 pH 明显降低时,反应器内部已严重酸化。启动初期,可以观察到系统 pH 变化“滞后”于 VFA 变化(见图 4)。从 VFA 的变化情况分析,系统启动比较成功,PVC 离心母液废水的可生化性得到了显著提高。

2.4 产气量和反应器污泥特性的变化特征

如图 5 所示,在启动初期,采用葡萄糖模拟废水驯化污泥,产气量较少并有一定的波动;当向进水中逐渐增大 PVC 离心母液废水的投加比例时,系统很长时间没有产气。可能由于 PVC 离心母液废水对

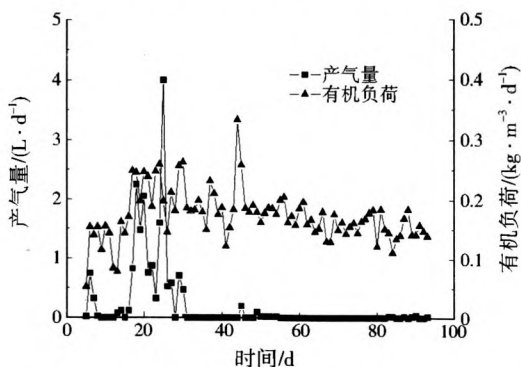


图 5 系统启动过程中产气量的变化
Fig. 5 Methane gas production during start-up process

某些未经驯化的微生物有毒性抑制作用,驯化一段时间后可有少量的气体产生;另外,产气量较少也跟较低的有机负荷及废水组成有关。

图 6 给出了反应器反应区不同位置(反应器依次从下往上取 3 个采泥点)在启动过程中污泥的 VSS/SS 的变化特性。在启动初期,污泥的活性逐渐降低(VSS/SS 减小),随着驯化的进行活性逐渐恢复,从上往下污泥的活性逐渐增加(VSS/SS 增大),表明微生物逐渐适应了废水水质。值得注意的是,反应器下部的 VSS/SS 显著高于上部,可能与进水中含有的有机可沉物质有关,同时该原因可一定程度上解释 PVC 离心母液废水 COD 去除率高而产气量少的现象。

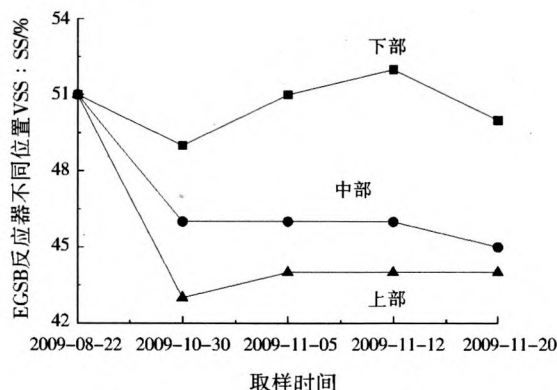


图 6 反应器不同位置污泥特性变化
Fig. 6 Sludge characteristics in different location of EGSB reactor

3 结论

(1) 采用高温 EGSB 反应器处理低浓度、难降解 PVC 离心母液废水,通过添加共代谢基质葡萄糖,采用逐步增加 PVC 离心母液废水比例的方法驯化微生物。启动期间,进水有机负荷和水力停留时间分别保持在 0.2 kg/(m³·d) 和 50 h 左右,COD 去除率稳定在 80% 左右,出水 pH 稳定在 8.0 左右,说明该启动方法稳定、可靠。

(2) 出水碱度在 500 mg/L 以下,系统也保持了良好的稳定性,说明碱度和处理水质、系统运行条件(如反应温度等)均有很大的关系。

参考文献:

[1] 李茂双,张龙. 聚氯乙烯废水处理及回用研究[J]. 齐鲁石油化工,2001,29(3):211-214.
[2] 钟理,胡孙林,詹怀宇. 氯乙烯废水 AOPs 过程及其反应动力学[J]. 化工科技,2000,8(5):1-4.
[3] 钟理,詹怀宇. 有机废水湿式 O₃ 氧化降解过程的研究[J]. 环境科学与技术,2001,24(1):8-11.

(下转第 36 页)

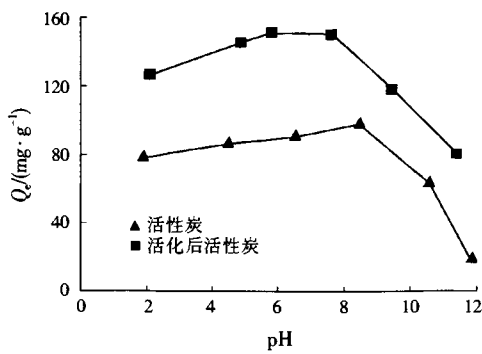


图5 pH对活化前后活性炭吸附苯酚的影响(25℃)
Fig. 5 The effect of pH on the adsorption of phenol on CO₂-treated activated carbon

3 结论

(1) 活性炭经 CO₂ 高温活化后,微孔体积和中孔体积增加,对苯酚的吸附性能显著提高。因此,本研究为简便、高效地提高商业活性炭的吸附性能提供了有益的尝试。

(2) 活性炭对苯酚的吸附符合 Freundlich 吸附等温方程及准二级反应动力学方程。

(3) 活化后活性炭对苯酚的吸附量随温度升高而略有降低。在 pH 为 2~8 时,吸附效果较好;在 pH>9 时,吸附效率明显降低。

(致谢:感谢南京大学大型贵重仪器设备开放测试基金资助。)

参考文献:

[1] 林永波,张宁.包埋碳纳米管海藻酸钠凝胶球吸附苯酚的研究[J].环境工程学报,2009,3(2):289-292.
 [2] 张芳西,金承基,周淑芬,等.含酚废水的处理与利用[M].北京:化学工业出版社,1983:16-19.
 [3] 张海珍,陆光华,黎振球.大孔树脂对苯酚的吸附研究[J].水处理技术,2009,35(1):67-70.
 [4] BEKER U, GANBOLD B, DERTLI H, et al. Adsorption of phenol by activated carbon: influence of activation methods and solution pH[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(2):235-240.
 [5] 姜军清,黄卫红,陆晓华.活性炭纤维处理含酚废水的研究[J].工业水处理,2001,21(3):20-22.
 [6] BANAT F A, AL BASHIR B, AL ASHEH S, et al. Adsorption of phenol by bentonite[J]. Environmental Pollution, 2000, 107(3):391-398.
 [7] JUANG R S, WU F C, TSENG R L. Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1996, 41(3):487-492.
 [8] AHMADI F, NIKNAM A K, JAFARPOUR J, et al. Modify activated carbon by N,N'-diacetyl-4-bromo-2,6-di(aminomethyl) phenol as a tool for the solid phase extraction in heavy metals

analysis[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2009, 34(2):21-29.

[9] LIOU R M, CHEN S H. CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1):498-506.
 [10] ALTENOR S, CARENE B, EMMANUEL E, et al. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(2):1029-1039.
 [11] KIM S I, YAMAMOTO T, ENDO A, et al. Adsorption of phenol and reactive dyes from aqueous solution on carbon cryogel microspheres with controlled porous structure [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 96(1):191-196.

编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2010-04-16)

(上接第32页)

[4] LETTING G, FIELD J, LIER V J, et al. Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(10):5-12.
 [5] 柏丽梅,石玉明,孙兴滨.厌氧膨胀颗粒床(EGSB)反应器在有机废水治理中的研究进展[J].环境科学与管理,2009,34(1):93-97.
 [6] ZHANG Y, YAN L, CHI L, et al. Startup and operation of anaerobic EGSB reactor treating palm oil mill effluent[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(6):658-663.
 [7] ZHOU X, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Development of a novel modified EGSB reactor for municipal sewage treatment at ambient temperatures[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2009, 16(4):554-560.
 [8] 郭晓燕,张振家,黄广宇.厌氧膨胀颗粒污泥床反应器的工艺运行性能[J].环境污染与防治,2004,26(5):336-337.
 [9] 郭晓燕,张振家. EGSB反应器处理米酒废水的启动方法研究[J].环境污染与防治,2004,26(2):107-109.
 [10] 吴耀国,王秋华,张娟,等.基于共代谢原理改善 TNT 炸药废水的可生化性[J].火炸药学报,2007,30(6):33-37.
 [11] 刘永淦.污水可生化性评价[J].中国给水排水,1995,11(5):36-38.
 [12] 余素林.厌氧-好氧组合工艺处理 PVC 化工离心母液废水的试验研究[D].天津:南开大学,2003.
 [13] 董春娟,吕炳南,贾名准.降低废水厌氧处理所需碱度的有效途径[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(4):88-91.
 [14] 贺延龄.废水的厌氧生物处理[M].北京:中国轻工业出版社,1998:47-52.
 [15] 许保玖,龙腾锐.当代给水与废水处理原理[M].北京:高等教育出版社,2000:527.
 [16] PFEFFER J T. Methane fermentation engineering aspects of reactor design[R]. Belgium: 34th Inter. Conf. of Cebedeau, 1981.
 [17] BATSTONE D J, KELLER J, ANGELIDAKI I, et al. Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)[C]//WA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. London: IWA Publishing, 2002.

编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2010-06-04)