

酶+膜法处理 PVA 污水的改进工艺

张文存*, 王丽莉, 张国辉

(陕西省石油化工研究设计院, 陕西省工业水处理工程技术研究中心, 陕西 西安 710054)

摘要:某造纸企业生产过程中产生高 COD、可生物性差的 PVA 污水。根据该污水中的主要污染物 PVA 以及淀粉的性质, 采用淀粉酶-超滤膜组合工艺处理。处理后, PVA 污水浓缩 2.4 倍, COD 从初始的 35 129 mg/L 浓缩为 84 995 mg/L, 浓缩液重新配料回用施胶工序或进行固化处理, 透过液进入后续的生化处理。

关键词: PVA 废水; 淀粉酶; 超滤膜

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0198-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.041

Modified treatment process for PVA wastewater by enzyme + membrane method

ZHANG Wen-cun*, WANG Li-li, ZHANG Guo-hui

(Shaanxi Provincial Research Center of Industry Water Treatment Engineering Technology, Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

Abstract: A papermaking company generates polyvinyl alcohol (PVA)-containing wastewater in the production, which contains high content of COD and is difficult to biodegrade. According to the properties of the main pollutants PVA and starch in the wastewater, a combination process using amylase and ultrafiltration membrane is employed to treat the wastewater. After treatment, the concentration of PVA in wastewater is concentrated by 2.4 times, COD content is concentrated from the original 35 129 mg·L⁻¹ to 84 995 mg·L⁻¹. The concentrated solution is reused for sizing process or solidified, and the permeating liquid enters the subsequent biochemical treatment.

Key words: PVA-containing wastewater; amylase; ultrafiltration membrane

聚乙烯醇(PVA)稳定的化学性质使得它被广泛用于生产涂料、分散剂、纸品加工剂等。造纸行业为了提高纸和纸板的印刷性能、纸张的表面强度或抗水性、纸的物理强度,对纸张进行表面施胶工艺,最常用的表面施胶剂为 PVA 加氧化淀粉^[1-2]。

PVA 环保性很差,对环境的污染不是它的毒性,主要是它对酸、碱和一般的微生物都很稳定,难生物降解。

对含 PVA 污水的处理主要有生化法、物化法和高级氧化法^[3-5]。以上方法都是针对目前的 PVA 废液进行氧化排放处理,成本较高,且针对低浓度的 PVA 溶液该类方法均受限。随着国家对于环保的高要求,以后的排放标准会进一步提高,目前的处理工艺技术不能满足要求,更可能出现不允许排放 PVA 处理后的废液。

某造纸企业 PVA 废液分为 2 股:一部分是 PVA 废液浓液,在溶解、储存和使用过程中产生的浓液进行收集后集中处理,但是处理难度较大,每天的处理量 6~15 t;另外一部分是 PVA 稀液,该部分液体也是储存、使用或清洗过程中产生的,因浓度较低,通过混入白水系统中进行处理,但是这样对于生产造成

了一定的障碍。该混合 PVA 废液主要组分为 1%~4.5% PVA 和部分淀粉,因不可生化性使废液不能满足排放标准,废液中因水质组分不确定等因素无法回用。如果将废液中的组分通过分离技术,实现 PVA 和其他物质的分离,则理论上可以实现分质回用。

淀粉颗粒分子在酸或酶的作用下,颗粒结构被破坏,淀粉分子中的 α -1,4 和 α -1,6 糖苷键被打开,生成游离状态的葡萄糖。通过分子式对比可以发现 PVA 的分子质量与葡萄糖分子质量相差很大,故可以采用超滤膜实现 PVA 废液中 PVA 的浓缩分离,即 PVA 被管式超滤膜截留,超滤膜透过液进入后续工艺的生化处理。

本项目拟采用“酶+膜”技术处理 PVA 废液, PVA 废水处理浓缩液经过检测分析重新配料回用施胶工序或者对浓缩液进行固化处理,而透过液可进入后续的生化处理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NaOH、次氯酸钠均为分析纯, α -淀粉酶工业级。

收稿日期:2020-04-28;修回日期:2020-07-07

基金项目:陕西省科技厅 2016 年重点产业创新链项目(2016KTZDGY09-03)

作者简介:张文存(1977-),女,硕士,高级工程师,研究方向为污水处理,通讯联系人,029-85542636, zhangwencun2002@163.com。

电加热反应釜(SUS304)、pH计、分析天平(梅特勒XSHY5003SXDR)、电加热反应釜 EMT-B100L。

FEG管式膜(膜材质PVDF,内径1英寸、长度10英尺,公称截留分子质量120 000道尔顿)

1.2 实验方法

(1) PVA原料液和纯水以1:1的比例混合均匀,加热至60~70℃。

(2) 添加0.3%淀粉酶(30~40℃温水溶解),均匀搅拌30~50 min。

(3) 实验开始前设备需要预热(55~60℃);设备预热完成后,加入料液开始实验。

(4) 混合原液取样A,加酶混匀后取样B,实验完成一半时取样浓缩液C₁、透过液C₂,实验结束后取样浓缩液D₁、透过液D₂。

(5) 实验结束清洗:氢氧化钠+次氯酸钠清洗pH 9~10(清洗水温55~60℃)。

1.3 分析方法

BOD₅:联华生物化学需氧量测定仪(LH-BOD601S);pH:用哈希便携式pH计测定;COD:采用哈希DR890便携式比色计以及相应的COD试剂进行COD测量;固含量:污水固含量测定仪。

2 结果与讨论

在淀粉酶+FEG管式膜组合工艺处理PVA废水实验过程(流程如图1所示)中,每隔15 min根据膜过滤所得液体体积,计算1次膜通量,从图2可以看出,管式膜的膜通量从一开始的56.4 L/(m²·h)降低到最终的12.6 L/(m²·h),膜通量随着过滤时间的延长逐渐降低,曲线波动相对稳定。

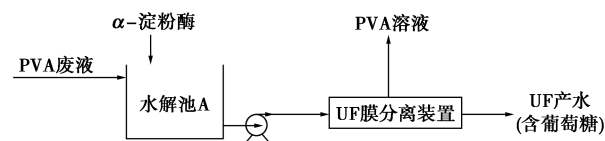


图1 淀粉酶+FEG超滤膜膜法处理造纸PVA废水工艺流程

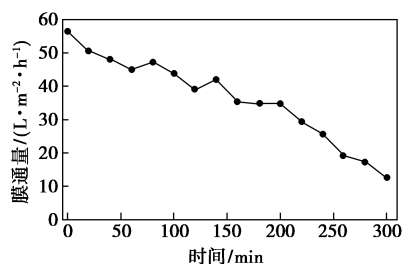


图2 管式膜膜通量时间变化曲线

在淀粉酶+FEG管式膜组合工艺处理PVA废

水的过程中共取样6个,其中包括混合原液取样A、加酶混匀后取样B,实验完成一半时取样浓缩液C₁、透过液C₂,实验结束后取样浓缩液D₁、透过液D₂,具体见表1。

表1 淀粉酶+FEG管式膜处理实验数据

	A	B	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂
COD/(mg·L ⁻¹)	35129	38556	63400	3427	84995	4644
固含量/%	2.20	2.21	3.44	0.35	4.48	0.44
BOD/(mg·L ⁻¹)	14300	11200	12420	2695	28950	1660

从表1可以看出,混合原液初始COD为35 129 mg/L,通过淀粉酶+FEG管式膜组合工艺进行处理,实验进行到一半时间时,浓缩液的COD为63 400 mg/L,浓缩了1.8倍,实验结束时浓缩液的COD为84 995 mg/L,浓缩了2.4倍;混合原液初始固含量为2.20%,通过淀粉酶+FEG管式膜组合工艺进行处理,实验进行到一半时间时,浓缩液的固含量为3.44%,实验结束时浓缩液的固含量为4.48%;混合原液BOD为14 300 mg/L,实验进行到一半时间BOD为12 420 mg/L,试验结束时浓缩液的BOD为28 950 mg/L,浓缩了2倍左右。

PVA废水处理完后,将氢氧化钠和次氯酸钠配合使用,在pH 9~10,水温55~60℃条件下,清洗效果明显,管式膜通量基本可以恢复。

3 结论

通过试验得出以下结论。

(1) 淀粉酶+FEG管式膜组合工艺可以将PVA废水浓缩2.4倍,浓缩液经过检测分析重新配料回用施胶或者对浓缩液进行固化处理,而透过液可进入后续的生化处理。

(2) 淀粉酶+FEG管式膜组合工艺,装置运行稳定,淀粉酶+FEG管式膜组合工艺工艺技术路线简单,分离效果好,运行稳定,投资低。

参考文献

- [1] 张斌,周永元.浆纱污染与环境保护[J].棉纺织技术,2003,31(7):17-20.
- [2] 沈剑虹,王菊萍.纺织厂退浆废水预处理[J].沙洲职业工学院学报,2003,6(2):21-22.
- [3] 徐金兰,黄廷.林聚乙烯醇(PVA)厌氧生物降解特性试验研究[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(10):30-34.
- [4] 李旭,樊金红,马鲁铭.聚乙烯醇降解微生物研究进展[J].环境科学与技术,2009,32(3):74-77.
- [5] 崔双科,郭雅妮,赵倩楠,等.PVA降解混合菌系生长和产酶的营养条件分析[J].环境工程学报,2011,5(9)2144-2150. ■