

# 二元酸废水处理工艺改造的中试研究

汤贵兰<sup>1</sup>, 蓝伟光<sup>1,2</sup>, 严滨<sup>2</sup>, 陈小强<sup>2</sup>, 蒋林煜<sup>2</sup>

(1.厦门大学化学与化工学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005;

2.三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

**摘要:**介绍了直链二元酸废水原有处理系统运行情况及使用 MBR 改造工艺的启动以及在无排泥情况下的 8 种运行工况。通过比较分析, 确定污泥浓度控制在 7000~9700mg/L、溶解氧为 2~3mg/L 时, HRT 可缩短至 2d, MBR 工艺出水水质稳定良好, COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 均值分别为 79mg/L 和 16mg/L, 优于污水综合排放标准 (GB8978-1996) 的二级排放标准。

**关键词:**直链二元酸废水; MBR; UASB; CASS

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2007)06-091-04

直链二元酸结构式为 HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH (n 为大于 7 的整数), 是工程塑料尼龙的主要原料, 还可用于合成香料的麝香酮, 彩色显象管与偏转线圈粘合用胶, 制成电解电容器、制备高级香料中间体、高档润滑油、高档防锈剂、高级粉末涂料、热熔胶、合成纤维以及其它聚合物等。据有关专家估计, 到 2010 年, 我国对长链二元酸的需求量将达到 4~5 万吨。无论在直链二元酸传统生产工艺及新的生物发酵生产技术都将产生大量酸性废水, 成分复杂, 存在大量难降解及有毒有害物质, 不仅造成其处理工艺复杂及稳定运行的困难, 且对于扩产改造废水处理设施带来很大问题。为此, 作者到山东某二元酸生产企业, 进行了 MBR 工艺中试实验。

## 1 原废水处理工艺

### 1.1 废水水质及工艺流程

企业采用生物发酵法生产技术, 以正构烷烃为原料, 由特殊细菌进行发酵氧化, 通过离子交换及活性炭脱色等工艺, 从发酵产物中分离出直链二元酸。

表 1 废水水质

Table 1 Quality of wastewater

项目	水量 (m <sup>3</sup> /d)	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	SS (mg/L)	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	pH
工艺废水	900	1000	23.5	800	800	3~4
生活污水	130	500	8	50	300	6~9
其他废水	600	2500	25	600	600	6~8

目前污水处理系统处理水量为 1730m<sup>3</sup>/d, 废水根据其产生情况分为工艺废水、生活污水和其他生产废水。各项具体水质见表 1。

工艺废水中主要含有直链烷烃石蜡油生物发酵后的产物碳十二、碳十三直链二元酸及其烷烃衍生物, 不易被生物降解, 废水中二元酸在酸性条件下能析出, 在碱性条件下溶解为离子状态; 工艺废水进入第一调节池, 其他生产废水进入第二调节池。处理工艺流程见图 1。

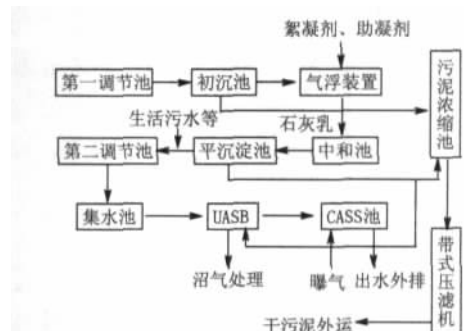


图 1 原有废水处理流程

Fig 1 Flow sheet of the original process

### 1.2 运行情况及问题

表 2 为 2005 年 2 月份系统运行数据, 从中可以看出: CASS 池最终出水 COD 很不稳定, 大多数情况下无法达标。主要存在以下几方面问题:

(1) UASB 问题: 工艺废水硫酸盐浓度较高, 使

收稿日期: 2006-08-10

作者简介: 汤贵兰 (1979-), 女, 硕士研究生, 研究方向为膜分离技术及水处理, 联系电话: 0592-6778055, E-mail: angeltgl@163.com.

UASB运行效率低下,去除 COD 主要依靠 CASS。

(2)CASS问题:工艺废水中 COD 的组成主要以二元酸为主,占 80%以上,长链二元酸是不易生物降解的有机物,其 BOD/COD<0.2, COD 浓度高且不稳定,导致生化反应困难且不稳定。此外,运行中 CASS 池容易污泥膨胀,导致泥水分离困难,出水中夹杂大量的污泥絮体,此时 COD 会在 600mg/L 以上,最终出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TP 浓度也严重超标。

(3)其他问题:为满足市场需求,企业扩产将增加 1000m<sup>3</sup>/d 生产废水及生活污水,总处理规模达到 2500m<sup>3</sup>/d 左右,CASS 池水力停留时间已经由 8d 缩短为 5d,几乎满负荷运行,现有的污水处理设施不能满足增加废水处理需求,需要进行改造或扩建新的污水处理系统,但采用常规的方法重扩建污水处理设施需占用较大面积。此外,南水北调迫使北方用水水价上涨,且要求企业废水排放执行更严格的排放标准。

MBR 工艺是将现代膜分离技术与传统生物处理技术有机结合起来的一种新型高效污水处理及回用工艺。具有占地面积小、容积负荷高、泥量少、易实现自控等特点<sup>[1-2]</sup>。MBR 在较小池容内实现较高的处理负荷,出水水质更好,甚至可能到达中水回用标准。

## 2 MBR 工艺中试

### 2.1 试验内容

实验分两阶段进行。第一阶段主要考察 CASS 出水的实际可再生生化性,同时达到强化驯化污泥的目的,为期两周左右;第二阶段取 UASB 出水为进水源,在保证出水 COD 去除率情况下,逐渐缩短水力停留时间,整个实验过程在无排泥条件下运行。

### 2.2 材料和方法

#### 2.2.1 试验装置

试验采用一体式 MBR,膜组件采用中空纤维膜,接于微孔曝气框架上,膜面积 1m<sup>2</sup>,膜孔径 0.2 μm,材质 PVDF(聚偏氟氯乙烯),反应器有效容积 100L,试验流程如图 2 所示。

#### 2.2.2 分析方法

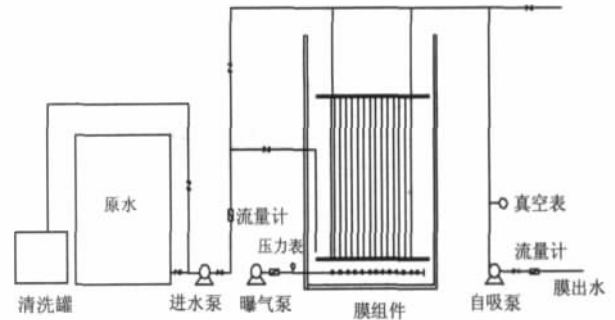


图 2 中试流程

Fig.2 Flow sheet for pilot-scale test

COD 采用重铬酸钾国标法,BOD 采用 BOD-220A 微生物法,BOD 快速测定仪测定,pH 值采用 LP115-BLE 酸度计测定,氨氮采用纳氏试剂比色法,MLSS 及 MLVSS 采用重量法测定,DO 使用 JENCO-9190 溶氧仪测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 生化性验证及强化驯化

从 4 月 18 日~4 月 30 日,取 CASS 排放水进行实验,污泥取自 CASS 池,强化驯化结果见表 3。由表 3 可知,平均进水 COD 为 438mg/L,MBR 出水 COD 稳定在 69mg/L,反应器内 COD 在初始 4、5d 表现出一定积累,但逐渐呈下降趋势,这表明 CASS 出

表 3 强化驯化结果

Table 3 Result of the domestication intensified

天数 (d)	MLSS (mg/L)	进水 COD (mg/L)	反应器 COD (mg/L)	出水 COD (mg/L)	进水氨氮 (mg/L)	出水氨氮 (mg/L)
1	3001	268	128	68	11.2	2.76
2	2985	308	157	98	10	2.5
3	3028	315	186	77.5	5.3	1.23
4	3112	525	156	62.1	4.2	1.01
5	3169	353	172	63.2	3	0.75
6	3289	653	149	78	2.26	1.3
7	3321	343	132	63	4	2.37
8	3388	867	106	65	15	1.7
9	3429	563	107	65.3	12	1.9
10	3446	532	107	68	13.5	1.9
11	3468	309	103	64.3	9	2.01
12	3547	287	96.5	63	7.3	1.56
13	3603	365	101	65	5.7	1.2
平均		438	131	69.3	7.88	1.71

表 2 原有主要工艺段水质

Table 2 Quality of old processes

项目	pH	COD	BOD <sub>5</sub>	SS	氨氮	TP
工艺废水	3~5	8000~15000	200~1000	800~2000	30~50	100~300
二调出水		4000~8000		200~1000		80~250
UASB出水	7~8	3000~5000		100~300	10~40	30~200
CASS出水	8~9	200~500		200~500	2~35	5~50
排放标准	6~9	<300	<100	<150	<50	

水仍具有一定生化性,其中难降解的大分子物质在MBR被截留,相对延长其水力停留时间,加上微生物的有效截留,使得这部分污染物在反应器中强化去除,硝化细菌在CASS容易随排放水流走,而硝化菌的生长速率较异氧菌低近一个数量级<sup>[3]</sup>,使得CASS排放水氨氮忽高忽低,而MBR将硝化细菌截留于反应器内,增加了硝化菌数量,使得氨氮也进一步降低到2mg/L以下。

### 3.2 MBR取代CASS

第二阶段从5月1日到6月22日,取厌氧反应器UASB出水,在4月30日完成反应器内原有废水替换,然后逐渐缩短HRT,考察8种工况下MBR工艺对COD、氨氮、TP的去除情况。各工况条件及运行情况见表4。

表4 8种工况操作条件  
Table 4 Eight kinds of operational conditions

工况	HRT (d)	DO (mg/L)	时间 (d)	MLSS (mg/L)	F/M (kgCOD/kgMLSS·d)
1	5	4~6	10	3000~5000	0.28~0.39
2	4.5	3~4	10	5000~6000	0.25~0.32
3	4	3~4	10	6000~6800	0.22~0.31
4	3.5	2~3	10	7000~7600	0.24~0.3
5	3	2~3	10	7600~8400	0.26~0.27
6	2.5	2~3	10	8500~9200	0.22~0.31
7	2	2~3	10	9300~9700	0.32~0.39
8	1	1~2	10	9700~11200	0.55~0.72

#### 3.2.1 COD的去除

由表4和图3可见,随着污泥浓度的增加,前7种工况下,HRT从5d缩短到2d,污泥负荷在0.2~0.4kgCOD/kgMLSS·d,出水COD稳定在均值79mg/L左右,平均去除率为97%,明显低于CASS出水COD,但在第8段,HRT为1d,污泥浓度达10g/L时,曝气困难,溶氧偏低,污泥负荷达到0.5~0.7kgCOD/kgMLSS·d,出水COD在200mg/L左右,已经不能降到一满意水平。整个过程表明,随着污泥浓度的增加,缩短HRT等于使F/M维持在某一水平(0.3左右),出水水质良好,但HRT过短则导致污

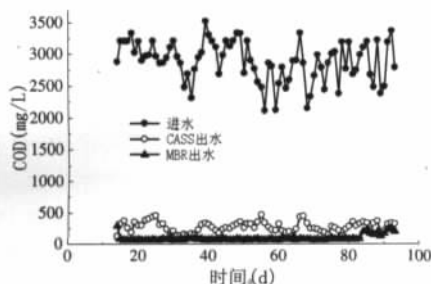


图3 COD的去除  
Fig.3 The removal of COD

泥负荷过高,出水状况恶化。

#### 3.2.2 氨氮的去除

由表4和图4可以看出,前3工况出水氨氮均值为1.6mg/L,低于CASS出水4mg/L,从第4工况开始,MBR出水氨氮逐渐呈现上升趋势,甚至高于CASS出水,这与硝化菌的增加,氨氮的去除效果本应更好相矛盾。分析发现,因为整个实验在不排泥条件下进行,污泥龄过长导致硝化菌活性逐渐降低,宏观表现出氨氮去除效率的降低,与文献<sup>[4]</sup>研究结果相符。

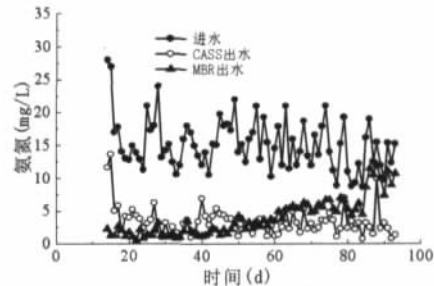


图4 氨氮的去除  
Fig.4 The removal of ammonia nitroge

#### 3.2.3 TP的去除

由表4和图5可以看出,在前两工段,MBR出水TP平均值11mg/L,较CASS出水24mg/L低,表明MBR实现了强化去除TP的目的。从第3工段开始,出水TP呈现上升趋势,后期甚至高于CASS出水TP。观察反应器时,看到底部淤积大量黑色污泥,这也就是出水TP过高的原因所在。

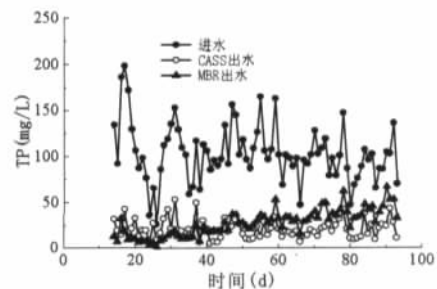


图5 总磷的去除  
Fig.5 The removal of TP

聚磷菌除磷依靠厌氧释放磷和好氧吸收磷之差实现,污泥浓度的增加也同时增加了厌氧区域,而吸收的磷因没有进行排泥,始终存在于污泥中,增加了聚磷菌释放磷的几率。因此,在实际运行中,适当的排泥对于MBR的稳定除磷也是必要的。

此外,可以看出,尽管MBR强化去除了几乎较CASS多一倍的TP,但是仍然高达11mg/L。生物法除磷能力是有限的,工艺废水含磷过高,除磷最有效

方法是化学法<sup>[5]</sup>。MBR 工艺与化学等手段结合使用, 将可能获得更优效果。例如向反应器中投加一定量的铝盐或铁盐, 这需要进一步实验了解其投加量等参数是否会对 MBR 的运行产生负面影响。

#### 4 结 论

MBR 中试结果表明: 污泥浓度控制在 7000 ~ 9700mg/L、溶解氧 2 ~ 3mg/L 时, HRT 可缩短到 2d, 与 CASS 水力停留时间相比缩短了 3d, 但出水 COD 仍维持在一较低水平, 平均值为 79mg/L, 平均去除率为 97%。MBR 工艺中硝化菌的富集强化了氨氮的去除, 但因实验在不排泥条件下进行, 使得硝化菌活性降低, 导致出水氨氮偏高, 在保证硝化菌活性阶段, 平均值为 1.6mg/L, MBR 工艺较 CASS 工艺具有更优的除磷性能, 但除磷性能是有限的, 说明在 MBR 工艺应用中除适当排泥外, 还应考虑用化学方法以实现更优的脱磷效果。

MBR 工艺对 CASS 进行改造是可行的, 在不增

加现有池容情况下, 使处理水量增加为原有的 2.5 倍, 不仅解决了增加废水的处理问题, 更增加了其抗冲击负荷能力, 出水水质稳定良好, 优于国家污水综合排放标准二级标准。因出水中几乎无 SS, 如果后期出水进一步经过反渗透, 就很容易实现废水的回用。

#### 参考文献:

- [1] Mogens Henze. Trends in advanced wastewater treatment [J]. Sci Tech., 1997, 35(10): 1-4.
- [2] G Laera, A Pollice, D Saturno, et al. Zero net growth in a membrane bioreactor with complete sludge retention [J]. Water Research, 2005, 39: 5241-5249.
- [3] 汪大群, 雷乐成. 水处理新技术及工程设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 42-44.
- [4] 李红岩, 高孟春, 等. 无排泥运行下膜生物反应器的硝化代谢产物及细菌活性 [J]. 环境科学, 2004, 25(6): 89-91.
- [5] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998: 68-69.

### PILOT RESEARCH ON UASB-CASS REFORM PROCESS WITH MBR FOR TREATMENT OF BINARY ACID WASTEWATER

TANG Gui-lan<sup>1</sup>, LAN Wei-guang<sup>1,2</sup>, YAN Bin<sup>2</sup>, CHEN Xiao-qiang<sup>2</sup>, JIANG Lin-yu<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Sutar Membrane Technology Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

Abstract: In this paper is introduced the operating condition of the original UASB-CASS for treating linear binary acid wastewater, and eight operating conditions of its reform process with MBR in case of starting and non-sludge discharging. Through analysis and comparison, it is shown that, when sludge concentration was 7000 ~ 9700mg/L, DO was 2 ~ 3mg/L, HRT can be shorten to 2 d, the effluent quality of MBR is better, COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N average values are 79 mg/L and 1.6 mg/L respectively, being superior to the second class discharging standard of "Sewage Comprehensive Discharging Standard" (GB8978-1996).

Key words: linear binary acid sewage; MBR; UASB; CASS

(上接第 80 页)

### TREATMENT AND REUSE OF THE ACIDIC MINING WASTEWATER BY ULTRA-LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE

ZHONG Chang-ming<sup>1</sup>, XU Zhen-liang<sup>1</sup>, FANG Xi-hui<sup>2</sup>, WANG Xue-jun<sup>1</sup>

(1. Membrane Science and Engineering R&D Center, Chemical Engineering Research Center, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China 2. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The acidic mining wastewater treatment was carried out by secondary treatment with ultra low pressure RO membrane to investigate performance changing with pressure, pH, temperature and the stability of ultra low pressure membrane operating. The results were elucidated with dissolution-diffusion model, mass transfer coefficient and Hagen-Poiseuille equation. It is shown that, under the experimental conditions, heavy metal ions retention rate by the ultra low pressure membrane is higher than 99%; Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion concentration in permeate are all lower than 0.4mg/L; total permeate conductivity is smaller than 100 μS/cm, meeting the requirements of water reuse.

Key words: ultra-low pressure reverse osmosis membrane; heavy metal ions; acidic mining wastewater; total conductivity