

微电解—MBR 工艺处理 VB₁₂ 废水的实验研究

冯 斐¹, 许振良¹, 王锦龙², 蒋林煜²

(1. 华东理工大学化学工程研究所膜科学与工程研发中心, 上海 200237;

2. 三达膜科技有限公司, 福建厦门 361022)

[摘要] 主要介绍了某 VB₁₂ 生产企业废水的处理现状, 试验研究了微电解+MBR 工艺处理该废水的效果。采用正交实验方法, 确定了微电解的工艺条件, 考察了不同工艺条件下 MBR 的处理效率。结果表明: 当微电解反应条件 pH 为 2、反应时间 1 h、炭铁比为 2, MBR 污泥质量浓度、停留时间、溶解氧分别控制在 6 000~8 000 mg/L、20 h、2 mg/L 时, 系统 COD_{Cr} 平均去除率达到 86%, 很好地满足了出水要求。

[关键词] VB₁₂ 废水; 微电解; 生物膜反应器

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2009)05-0061-04

Study on the VB₁₂ wastewater treatment by the process of Fe/C micro-electrolysis and MBR

Feng Fei¹, Xu Zhenliang¹, Wang Jinlong², Jiang Linyu²

(1. Membrane Science and Engineering R & D Lab, Chemical Engineering Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Suntar Membrane Technology Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

Abstract: The status of a VB₁₂ wastewater plant is discussed. The pilot-scale experiment is carried out by the process of Fe/C micro-electrolysis and MBR. The parameters of Fe/C micro-electrolysis are confirmed by the orthogonal experiment. Different COD_{Cr} removal efficiencies in MBR are analyzed under different conditions. When the micro-electrolysis reaction time, pH and Fe/C are controlled at the 1 h, 2 and 2 respectively, the parameters of MBR MLSS, HRT and DO are controlled at the 6 000–8 000 mg/L, 20 h, and 2 mg/L respectively. By the combination of the process of Fe/C micro-electrolysis and MBR, the average COD_{Cr} removal rate of the system reaches 86%, meeting the requirements of the effluent water satisfactorily.

Key words: VB₁₂ wastewater; micro-electrolysis; membrane bio-reactor

VB₁₂ 又称为氰钴胺素 (cyanocobalamin), 是一种含有钴的咕啉类有机化合物。分子式为 C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P。VB₁₂ 是人体组织代谢过程中必须的维生素, 其工业上主要还是以放线菌培养液发酵生产。在其发酵、提纯、结晶等生产过程中, 产生大量的废水。该废水成分复杂, 含有大量难降解类物质和抑制微生物生长类物质。文中介绍了笔者为河北省某 VB₁₂ 生产企业废水处理系统改造中所做的实验研究工作。

1 原废水处理系统分析

1.1 原废水处理系统

原废水处理系统可处理废水 800 t/d, 目前运行情况为原水通过调节池后 COD_{Cr} 在 7 000~8 500

mg/L, 厌氧前投加少量磷酸二氢钾盐, 以补充废水中磷元素的不足。厌氧 UASB 处理后废水 COD_{Cr} 为 1 600~2 200 mg/L。SBR 出水 COD_{Cr} 基本为 1 000~1 400 mg/L, 远远超过《废水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中 COD_{Cr} ≤ 300 mg/L 的要求。原废水处理系统工艺流程如图 1 所示。

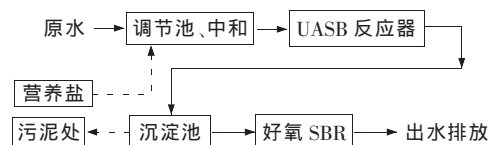


图 1 原废水处理工艺流程

1.2 原废水处理系统存在的问题

(1) 废水含有培养基残渣、大分子蛋白、酮类、丙

酸、二甲基苯并咪唑添加剂类难降解物质;(2)废水进水 B/C 为 0.20~0.28,通过厌氧后更多的易降解的有机物被去除,B/C 降至 0.16 左右。好氧 SBR 的效率只能达到 40%~50%;(3)好氧 SBR 由于效率低下,运行周期中曝气时间延长,能耗浪费巨大;污泥沉淀效果不好,出水含有大量的悬浮物;(4)企业扩产,废水水量增加,系统需扩展而占地面积有限,难以适应。

1.3 微电解和 MBR 工艺

微电解过程主要是基于电化学中的电池反应,通过氧化还原、物理吸附、絮凝沉淀等多种作用去除废水中难降解类物质,降低废水色度,改变环状、长链有机物质形态和结构,提高废水的可生化性^[1~2]。

MBR(membrane bio-reactor)作为一新型水处理技术,主要特点是通过膜的截留,使难降解类物质获得更长的降解时间;反应池内污泥浓度可以高达 6 000~10 000 mg/L,其高容积负荷、低污泥负荷可节约占地面积,有助于专性菌的培养,无微生物流失^[3]。

2 微电解—MBR 组合工艺实验

根据废水流程以及现状分析,确定工艺改造为:厌氧 UASB 沉淀池出水后为微电解—MBR 强化组合工艺。以改善厌氧出水的生化性,强化好氧处理。

2.1 实验进水条件和装置

2.1.1 实验进水水质

实验取水为 UASB 后沉淀池出水,具体水质如表 1。

表 1 实验废水水质

项目	COD _{Cr}	pH	BOD ₅	氨氮	SS	TP
厌氧沉淀出水	2 000~2 500	7.5~8.0	400~600	15~40	300	10

注:表中项目单位除 pH 外均为 mg/L。

2.1.2 主要实验装置

(1)微电解部分。烧杯,500 mL;铸铁屑为长条状,长 1~2 cm;颗粒活性炭,工业级柱状,长 5 mm;铁炭过滤床,有效滤床体积 200 L。

(2)浸没式好氧 MBR 装置部分。反应器有效容积为 80 L;膜组件为 PVDF 中空纤维,面积 1 m²,膜孔径 0.2 μm;产水 6~20 L/(m²·h)。配套气泵、进出水泵和真空表等。

2.1.3 主要检测方法

COD_{Cr} 的测定采用 GB 119140—1989 重铬酸钾法;BOD₅ 的测定采用 BOD220-A 微生物法 BOD 快

速测定仪;溶解氧的测定采用 JENCO9010 便携式溶解氧仪;MLSS、MLVSS 的测定采用重量法。

2.2 实验流程

首先通过烧杯实验确定铁炭微电解的最佳工艺条件,确定铁炭比、反应时间、反应 pH。铁屑在使用前用氢氧化钠溶液浸泡,去除其表面的油污类物质,活性炭在实验前用实验废水浸泡至饱和,以消除活性炭的吸附对实验结果的干扰。

按照烧杯实验确定的工艺条件在铁炭过滤床上实验。微电解床出水通过调整 pH 和投加氢氧化钙溶液和 PAM 形成沉淀,清液进入好氧 MBR 强化处理;微电解部分批次处理,MBR 连续运行。流程如图 2 所示。

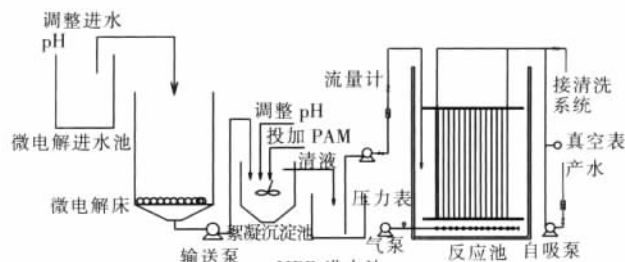


图 2 实验工艺流程

3 试验过程分析

3.1 微电解实验

通过烧杯实验确定最佳工艺参数。微电解的出水用石灰溶液调整 pH 到 9~10,然后投加絮凝剂 PAM,搅拌后静置 10 min,检测清液 COD_{Cr}。以 COD_{Cr} 去除率为考核指标,设计静态正交试验。根据文献[4]、[5]和经验确定正交实验因素水平,见表 2。正交实验结果见表 3。

表 2 正交实验因素水平

因素水平	pH(A)	反应时间(B)/h	V(Fe):V(C)(C)
1	2	0.5	1
2	3	1.0	2
3	4	1.5	3

表 3 正交实验结果以及极差分析

编号	因素			COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)		COD _{Cr} 去除率/%	微电解后 B/C
	A	B	C	处理前	处理后		
1	2	0.5	1	1 800	990	45	0.26
2	2	0.5	2	1 800	828	54	0.30
3	2	0.5	3	1 800	1 062	41	0.23
4	3	1.0	2	1 800	954	47	0.28
5	3	1.0	3	1 800	1 044	42	0.26
6	3	1.0	1	1 800	1 116	38	0.28
7	4	1.5	3	1 800	1 242	31	0.24
8	4	1.5	1	1 800	1 116	38	0.28
9	4	1.5	2	1 800	1 170	35	0.25
X ₁	0.47	0.41	0.40				
X ₂	0.42	0.45	0.45				
X ₃	0.35	0.38	0.38				
极差	0.12	0.06	0.07				

注:主次因素顺序为 A、C、B,最优化水平组合为 A₁C₂B₂。

由表 3 可以看出,影响 COD_{Cr} 去除率的因素主次为 A>C>B。最佳工艺参数为:炭铁比 2,反应时间 1 h,反应 pH 为 2。根据此设定工艺条件应用于微电解床,批次出水供给好氧 MBR。

3.2 MBR 实验

3.2.1 MBR 进水条件

微电解床的出水作为 MBR 的进水,其水质情况如表 4。

表 4 MBR 实验进水水质

项 目	COD _{Cr}	pH	BOD ₅	氨氮	SS	TP
微电解出水	800~1 000	8~9	300~400	10~20	200	5

注:表中项目单位除 pH 外其余为 mg/L。

3.2.2 MBR 系统的启动

为了保证有较好的生物活性,当 SBR 处于曝气状态时取其混合液,沉淀弃去清液后将污泥投入 MBR 反应器。反应器初始累积污泥质量浓度至 10 000 mg/L 左右。强化曝气,观察污泥浓度的变化。易降解有机物很快耗尽,微生物大量死亡,而适应能力强,对难降解类物质有适应性的微生物得以生存^[6]。污泥浓度下降后,阶段性从 SBR 反应池取泥补充,当反应器内 COD_{Cr} 下降到 300 mg/L 左右时,补充微电解出水,溶解氧控制在 2~3 mg/L。驯化第 5 天和第 9 天补充污泥,第 4 天和第 7 天补充废水进反应器,运行情况如图 3 所示。

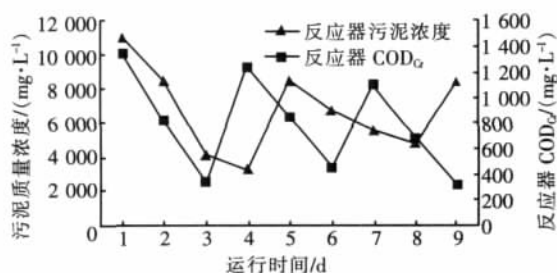


图 3 驯化期运行情况

3.2.3 MBR 运行考察

通过驯化期后,观察反应器中污泥,絮体明显,呈棕褐色,触摸有黏质感。检测其 MLVSS/MLSS,在 0.7~0.75 之间。为此进行连续进出水运行,考察 MBR 工艺参数。因受混合液氧传递效率和膜污染因素的影响^[7-9],选择污泥质量浓度在 6 000~8 000 mg/L,主要考察反应器溶解氧(DO)和停留时间(HRT)对 COD_{Cr} 去除率的影响。

工况一:DO 2 mg/L;HRT 分别取 15 h 和 20 h,并各运行 12 d,运行情况如图 4。此阶段系统保持污泥质量浓度在 7 000 mg/L,第 1~12 天停留时间为

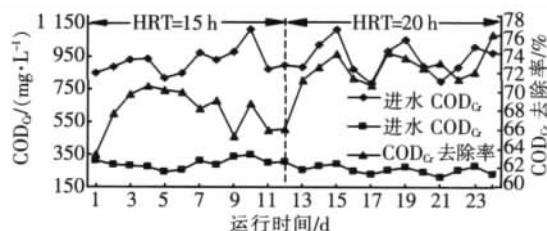


图 4 工况一运行情况

15 h,第 13~24 天停留时间为 20 h。第 1~12 天的系统 COD_{Cr} 平均去除率为 67.93%,平均污泥负荷为 0.19 kg/(kg·d),第 13~24 天的 COD_{Cr} 平均去除率为 72.74%,平均污泥负荷为 0.16 kg/(kg·d)。

工况二:DO 4 mg/L;HRT 分别取 15 h 和 20 h 并各运行 12 d,运行情况如图 5。

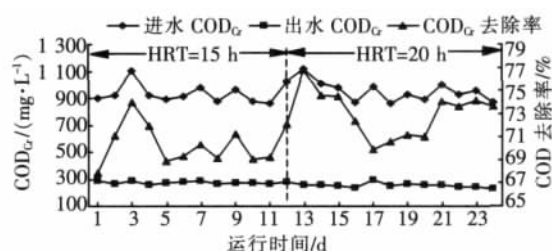


图 5 工况二运行情况

此阶段污泥质量浓度基本维持在 7 000 mg/L,第 1~12 天的系统 COD_{Cr} 平均去除率为 70.35%,平均污泥负荷为 0.20 kg/(kg·d),第 13~24 天的 COD_{Cr} 平均去除率为 73.04%,平均污泥负荷为 0.17 kg/(kg·d)。

通过两组数据分析,工况一和工况二的平均进水 COD_{Cr} 为 920~950 mg/L,可以认为进水条件基本一致。

对于工况一,随着停留时间从 15 h 延长到 20 h,COD_{Cr} 平均去除率提高了 4.81%,可见,在此范围内,延长处理时间能提高处理效率。

溶解氧从 2 mg/L 提高到 4 mg/L。在停留时间为 15 h 和 20 h,COD_{Cr} 平均去除率分别提高了 2.32% 和 0.3%。可见,溶解氧的提高,对 COD_{Cr} 去除效率提高作用不明显。且溶解氧从 2 mg/L 提高到 4 mg/L,气水比提高了 30%~50%。

后续 MBR 实验选定停留时间 20 h,溶解氧 2 mg/L,污泥质量浓度 6 000~8 000 mg/L。

3.3 微电解+MBR 联动实验

按照考察拟定工艺条件,后续实验 20 d,微电解进水 COD_{Cr} 范围在 1 800~2 200 mg/L,COD_{Cr} 的去除率稳定在 45%~52%,MBR 出水 COD_{Cr} 在 230~280 mg/L,两段组合 COD_{Cr} 总平均去除率稳定在 86%左

右,能达标出水。

MBR 在整个实验周期中,膜污染不明显,跨膜压差维持在-5 kPa 左右,整个实验过程未进行清洗。

4 结论

通过微电解+MBR 的工艺组合实验,可以得出以下结论:

(1)微电解+MBR 组合工艺对 COD_{Cr} 总体去除率高,达到 86%左右,废水能达标排放。

(2)通过微电解,很好地提高了废水的 B/C 至 0.3 左右,破坏了废水中难降解物质的分子结构,为好氧段创造有利条件。

(3)MBR 污泥负荷在 0.2 kg/(kg·d),但其容积负荷达到 1.4~1.6 kg/(m³·d)。在选定工艺条件下,膜有较强的抗污染能力。

(4)微电解过程中要特别注意反应和沉淀的 pH 调节,实际运行中要防止铁炭板结、废水短流对处理效果造成的影响。

[参考文献]

[1] 张子间. 微电解-生物法处理含铬电镀废水的研究[J]. 环境污染

防治技术与设备,2004,5(12):79-81.

[2] 陆斌,韦鹤平. 内电解处理腈纶废水的实验研究[J]. 同济大学学报, 2001,29(11):1294-1298.

[3] 樊耀波. 水与废水处理中的膜生物反应器技术[J]. 环境科学, 1995,16(5):79-81.

[4] 贾仁勇,孙立平,王妍,等. 氧化-微电解-吹脱处理 DSD 酸生产废水的试验[J]. 工业用水与废水,2007,38(3):40-43.

[5] 黄健,张华,杨伟伟. 抗生素废水的铁屑微电解预处理研究[J]. 工业安全与环保,2007,33(8):1-3.

[6] 冯斐,周文斌,汤贵兰,等. MBR 工艺处理维生素 C 废水的中试实验[J]. 环境工程, 2004,24(6):16-18.

[7] 周晴,傅金祥,苏锦明,等. 气水比对一体式膜生物反应器的影响[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版,2005,21(1):47-50.

[8] Gander M, Jeferson B, Judd S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations [J]. Separation and Purification Technology, 2000, 18(2): 119-130.

[9] 杨小丽,王世和,卢宁. 一体式 MBR 控制膜污染的最佳曝气强度及影响因素[J]. 水处理技术, 2006, 32(5): 17-19.

[作者简介] 冯斐(1978—),华东理工大学化工学院在读博士研究生,主要从事膜分离技术以及水污染控制工作。E-mail: fongfei003@163.com. 通讯作者:许振良,E-mail:chemxuzl@ecust.edu.cn。

[收稿日期] 2009-02-05(修改稿)

·国内外水处理技术信息·

改性淀粉类高分子絮凝剂的合成方法——苏忠民,兰亚乾,李鹿. CN 101270179

本发明公开了一种改性淀粉类高分子絮凝剂的合成方法。本絮凝剂以淀粉、泥炭和丙烯酸为主要原料,制备过程包括采用新型生产工艺配置中和液、接枝共聚反应、产物的后处理等步骤,整个反应在同一反应器中完成,反应过程靠自放热完成,无需加热和氮气保护,不需淀粉糊化,生产工艺简

单,加入的原料全部生成产品,反应过程中没有副产物和废料产生,且整个反应在温和的条件下进行,易于控制。本絮凝剂具有吸附能力强、用量小、沉降速度快、易于分离、可生物降解等特点,适用范围广。

一种有机两性高分子絮凝剂的制备方法——朱明,廖乾邑,张春晓,等. CN 101270177

本发明公开了一种有机两性高分子絮凝剂的制备方法,该高分子絮凝剂是以富马酸或盐、季铵化(烷基)丙烯酸二烷基氨基氨基乙酯为共聚单体合成的二元共聚物。在制备过程中同时使用氧化还原引发剂及水溶性偶氮类引发剂,提高了单

体的转化率,使残留单体减少到最低限度;絮凝剂的制备过程简单,可直接用于污水处理;由本发明制备的有机两性高分子絮凝剂具有用量小、絮凝效果好等优点。

一种膨润土除磷净水剂的制备方法——陈吉宁,徐速,佟庆远,等. CN 101264955

一种膨润土除磷净水剂的制备方法,将干燥、粉碎、过 200 目筛的钙基膨润土或钠基膨润土投加到镉盐溶液,在室温-60℃水浴中搅拌 2~12 h,洗涤,配制成质量分数 5%~10% 的浆液;将无机高分子絮凝剂加到上述浆液中搅拌;过滤;将滤饼在 70~90℃干燥粉碎至 40~200 目,即得到所述净水剂。

膨润土之间的相互协同,增强了膨润土除磷净水剂的凝聚和絮凝作用。本发明制备简单,所制备的膨润土除磷净水剂除磷高效、安全,在江、河、湖、水库等水体治理的环保领域具有重大应用价值。