



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104512980 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201310449971. X

(22) 申请日 2013. 09. 27

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦

(72) 发明人 蒲文晶 耿长君 苗磊 万晓军
吕利民 王宏伟 庄立波 钟大辉
潘玲 刘淑玲 杨晓明 宁艳春
饶辉凯 刘巍

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司 11013
代理人 谢小延

(51) Int. Cl.
C02F 9/14(2006. 01)

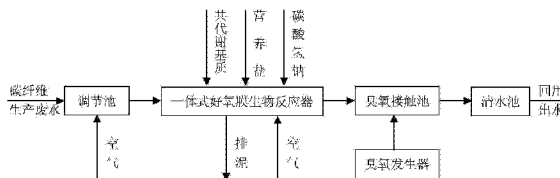
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种碳纤维生产废水处理工艺方法

(57) 摘要

本发明涉及一种碳纤维生产废水处理工艺方法;碳纤维生产废水进入一体式好氧膜生物反应器内,加入共代谢基质和营养盐,加碱控制反应器内 pH 为 6.5 ~ 5.5,经好氧生化反应后,出水经反应器的膜组件,入臭氧接触池,经臭氧氧化后,自流入清水池,共代谢基质和营养盐添加量为进水二甲基亚砜质量的 0.10 ~ 0.15 倍和 0.05 ~ 0.15 倍;温度 15℃ ~ 35℃;溶解氧浓度为 2 ~ 4mg/L;污泥浓度为 5 ~ 6g/L;碱为碳酸氢钠;共代谢基质指单糖、二糖、多糖、废糖蜜中的一种或任意几种组合;营养盐为磷酸铵;采用聚偏氟乙烯中空纤维帘式膜组件;本方法处理 DMSO 浓度可达 1850mg/L;DMSO 去除率近 100%。



1. 一种碳纤维生产废水处理工艺方法,其特征在于,碳纤维生产废水进入调节池,在调节池内混合均匀,再用提升泵打入一体式好氧膜生物反应器内,同时向反应器内投加共代谢基质和营养盐,加碱控制反应器内 pH 为 6.5 ~ 5.5,经好氧生化反应后,出水经反应器的膜组件,由出水抽吸泵打入臭氧接触池,经臭氧氧化后,自流入清水池,清水池出水外排回用或作为一体式好氧膜生物反应器的膜组件反冲洗用水,一体式好氧膜生物反应器不定期排出少量剩余污泥;

所述的一体式好氧膜生物反应器控制工艺参数为:进水二甲基亚砷浓度控制范围为 $\leq 1818\text{mg/L}$;水力停留时间控制范围为 12 ~ 24h;共代谢基质和营养盐添加量分别按一体式好氧膜生物反应器进水二甲基亚砷质量的 0.10 ~ 0.15 倍和 0.05 ~ 0.15 倍计;pH 控制范围为 6.5 ~ 5.5;温度控制范围 $15^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$;溶解氧浓度控制范围为 2 ~ 4mg/L;污泥浓度控制范围为 5 ~ 6g/L;

一体式好氧膜生物反应器内投加的碱为碳酸氢钠;共代谢基质指单糖、二糖、多糖、废糖蜜中的一种或任意几种组合;营养盐指磷酸铵;

一体式好氧膜生物反应器采用聚偏氟乙烯中空纤维帘式膜组件。

一种碳纤维生产废水处理工艺方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种废水生化处理工艺方法，特别是涉及一种基质共代谢好氧膜生物反应器法处理碳纤维生产废水的工艺方法。

背景技术：

[0002] 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维在碳纤维生产中占有绝对优势，其制造分为两步进行，第一步是用丙烯腈(AN)单体制造PAN原丝，纺丝溶剂主要采用二甲基亚砜(DMSO)，第二步是原丝的预氧化和碳化。碳纤维生产废水主要为洗涤原丝产生的废水，其中主要特征污染物为DMSO，该物质的可生化性较差，并且该废水水质单一，用常规生物法难以直接处理。

[0003] CN201110240507.0公开了一种碳纤维生产废水中DMSO的生化处理方法，该方法用好氧曝气池中的活性污泥对反应器内的组合填料进行排泥挂膜，挂膜所需污泥浓度为4000~5000mg/L；向反应器内连续进含有DMSO的碳纤维生产废水，添加营养盐、共代谢基质，调节进水pH值，使反应器内pH值维持在5.5~6.5，对生物膜进行驯化；连续进碳纤维厂日常排放生产废水，同时添加与微量元素和共代谢基质；挂膜、驯化成功后，处理出水的DMSO去除率接近100%，在经过简单过滤后能够满足设备清洗等要求。该工艺主要存在如下不足：处理DMSO浓度范围较窄，大于420mg/L时，去除率明显大幅下降；抗DMSO负荷冲击能力差，易造成不可恢复性系统崩溃；出水悬浮物(SS)多并且细碎，不易沉淀；若作为中水回用，则还需要进一步沉淀、过滤和消毒处理，流程长。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种处理DMSO效率高、处理DMSO浓度范围宽、抗DMSO负荷冲击能力强、出水水质好，中水回用时流程简单的碳纤维生产废水处理工艺。本发明将基质共代谢原理和膜生物反应器有机地耦合起来，使两者优势互补，既克服了单独使用膜生物反应器不能有效处理DMSO的问题，也克服了基质共代谢原理和其它生物处理方法结合处理DMSO时，处理DMSO浓度范围较窄、抗DMSO负荷冲击能力差、出水SS多并且细碎不易沉淀的不足。

[0005] 本发明所述的碳纤维生产废水处理工艺方法，通过如下技术方案来达到：

[0006] 碳纤维生产废水进入调节池，在调节池内混合均匀，再用提升泵打入一体式好氧膜生物反应器内，同时向反应器内投加共代谢基质和营养盐，加碱控制反应器内pH为6.5~5.5，经好氧生化反应后，出水经反应器的膜组件，由出水抽吸泵打入臭氧接触池，经臭氧氧化后，自流入清水池，清水池出水外排回用或作为一体式好氧膜生物反应器的膜组件反冲洗用水，一体式好氧膜生物反应器不定期排出少量剩余污泥；

[0007] 本发明MBR控制工艺参数：进水DMSO浓度控制范围为1850mg/L以下；水力停留时间(HRT)控制范围为12~24h；共代谢基质和营养盐添加量分别按MBR进水DMSO质量的0.10~0.15倍和0.05~0.15倍计；pH控制范围为6.5~5.5；温度控制范围15℃~35℃；溶解氧浓度(DO)控制范围为2~4mg/L；污泥浓度(MLSS)控制范围为5~6g/L。

[0008] 本发明所用碱为碳酸氢钠；共代谢基质指单糖、二糖、多糖、废糖蜜中的一种或任意几种组合；营养盐指磷酸铵。

[0009] 本发明所用 MBR 采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维帘式膜组件,已有技术公开的该类膜生物反应器均可用于本发明。

[0010] 本发明效果为：

[0011] (1) 处理效率高, DMSO 平均去除率近 100%；

[0012] (2) 处理 DMSO 浓度范围宽, 适用于 DMSO 浓度小于 1850mg/L 的碳纤维生产废水；

[0013] (3) 运行稳定, 抗 DMSO 负荷冲击能力强, 遇到高负荷冲击后, 可较快恢复到原来的高去除率；

[0014] 4) 出水水质好, 不需要再进行沉淀和过滤, 仅进行简单的杀菌消毒后即可达到《城市污水再生利用城市杂用水水质》(GB/T18920-2002) 中列出的各项用途的水质标准和《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T19923-2005) 中洗涤用水的水质标准；

[0015] (5) 污泥龄长, 剩余污泥产率低；(6) 工艺简单、占地小、操作管理简便、成本低廉、能耗低。

附图说明

[0016] 图 1 工艺流程简图。

具体实施方式

[0017] 实施例 1

[0018] 按图 1 所示的流程对碳纤维生产废水进行处理, 碳纤维生产废水用泵连续打入调节池($Q = 10\text{L/h}$), 在调节池内混合均匀, 再自流进入一体式好氧膜生物反应器(MBR)内, 同时向 MBR 内定量投加共代谢基质和营养盐(蔗糖质量 : DMSO 质量 = 0.13 : 1, 碳酸铵质量 : DMSO 质量 = 0.10 : 1), 并加碳酸氢钠调节反应器内 pH 范围为 6.5 ~ 5.5, 调节曝气量控制溶解氧浓度范围为 2 ~ 4mg/L, 经 12h 的好氧生化反应后, 出水经反应器的膜组件, 由出水抽吸泵打入臭氧接触池, 经臭氧氧化后, 自流入清水池, 清水池出水外排或作为 MBR 的膜组件反冲洗用水, MBR 不定期排出少量剩余污泥, 使污泥浓度控制在 5 ~ 6g/L。整个试验过程中 MBR 内水体温度变化范围为 15°C ~ 35°C。

[0019] 经 30 天的污泥驯化, 出水水质基本稳定后, 连续 55 天, 每天从调节池出水口和 MBR 出水口各取一个水样测定, 处理结果如表 1 所示。

[0020] 在连续 55 天稳定运行后, 又进行了为期 42 天的持续高负荷冲击试验, 试验结果如表 2 所示。

[0021] 表 1 某碳纤维生产废水水质特征及处理效果 (mg/L)

[0022]

水质指标	处理前	处理后	《城市污水再生利用城市杂用水水质》(GB/T18920-2002)中最严格的指标	《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T19923-2005)中洗涤用水的标准
pH	6~9	6~9	6~9	6~9
DMSO(mg/L)	713 (112~1818) ^{注1}	7(6~22)	—	—
COD(mg/L)	152 (50~237)	25 (10~57)	—	—
BOD ₅ (mg/L)	40 (10~50)	≤10	≤10	≤30
SS(mg/L)	—	<5	—	≤60
浊度(NTU)	—	<1	≤5	—
氨氮(mg/L)	5.73(1.33~15.8)	≤10	≤10	—
总大肠菌群(个/L)	—	≤3	≤3	≤2000

[0023] 注 1 :平均值(最小值 - 最大值)

[0024] 表 2 某碳纤维生产废水在持续高负荷冲击时的处理效果

[0025]

时间(天)	处理前 DMSO 平均浓度 mg/L	处理后 DMSO 平均浓度 mg/L	DMSO 平均去除率 %
13	1463	642	56.1
13	2014	663	67.1
11	2256	183	91.9
5	2319	137	94.1

[0026] 由实例 1 得出以下结论 :

[0027] 当共代谢基质采用蔗糖时,稳定运行期,DMSO 去除率为 94.6 ~ 99.7%,平均值为 98.7%;处理后出水满足《城市污水再生利用城市杂用水水质》(GB/T18920-2002)中列出的各项用途的水质标准和《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T19923-2005)中洗涤用水的水质标准。

[0028] 稳定运行期,MBR 对 DMSO 的最大去除负荷为 2.27kg/m³·d。

[0029] 稳定运行期,MBR 内污泥特性:活性污泥的泥粒小、密实、沉降性能好;MLVSS/MLSS 长期运行后基本稳定在 0.85 ~ 0.89,污泥活性高;HRT=12h 时膜生物反应器的活性污泥表观产率为 0.15 ~ 0.17kg/kg;污泥成熟期的主要指示微生物为轮虫。

[0030] 采用的 PVDF 膜组件运行时耐污染性强、易于清洗,适合于处理碳纤维生产废水;在实际通水量小于设计膜通量时,可相对提高膜组件抗污染性,减少离线冲洗频率。

[0031] MBR 抗高负荷 DMSO 冲击能力强。

[0032] 实施例 2

[0033] 按图 1 所示的流程对碳纤维生产废水进行处理,碳纤维生产废水用泵连续打入调节池(Q = 10L/h),在调节池内混合均匀,再自流进入一体式好氧膜生物反应器(MBR)内,同时向 MBR 内定量投加共代谢基质和营养盐(废糖蜜质量:DMSO 质量 = 0.15:1,碳酸铵质量:DMSO 质量 = 0.10:1),并加碳酸氢钠调节反应器内 pH 范围为 6.5 ~ 5.5,调节曝气量控制溶解氧浓度范围为 2 ~ 4mg/L,经 12h 的好氧化反应后,出水经反应器的膜组件,由出水抽吸泵打入臭氧接触池,经臭氧氧化后,自流入清水池,清水池出水外排或作为 MBR 的膜组件

反冲洗用水,MBR 不定期排出少量剩余污泥,使污泥浓度控制在 5 ~ 6g/L。整个试验过程中 MBR 内水体温度变化范围为 15℃ ~ 35℃。

[0034] 经 30 天的污泥驯化,出水水质基本稳定后,连续 55 天,每天从调节池出水口和 MBR 出水口各取一个水样测定,处理结果如表 3 所示。

[0035] 表 3 某碳纤维生产废水水质特征及处理效果 (mg/L)

[0036]

水质指标	处理前	处理后	《城市污水再生利用 城市杂用水水质》 (GB/T18920-2002)中 最严格的指标	《城市污水再生利用 工业用水水质》 (GB/T19923-2005)中 洗涤用水的标准
pH	6~9	6~9	6~9	6~9
DMSO(mg/L)	713 (112~1818) ^{注1}	7(6~24)	—	—
COD(mg/L)	152 (50~237)	26 (10~61)	—	—
BOD ₅ (mg/L)	40 (10~50)	≤10	≤10	≤30
SS(mg/L)	—	<5	—	≤60
浊度(NTU)	—	<1	≤5	—
氨氮(mg/L)	5.73(1.33~15.8)	≤10	≤10	—
总大肠菌群(个/L)	—	≤3	≤3	≤2000

[0037] 注 1 :平均值(最小值—最大值)

[0038] 由实例 2 可知:当共代谢基质采用废糖蜜时,稳定运行期,DMSO 去除率为 94.5 ~ 99.5%,平均值为 98.6%;处理后出水满足《城市污水再生利用城市杂用水水质》(GB/T18920-2002)中列出的各项用途的水质标准和《城市污水再生利用工业用水水质》(GB/T19923-2005)中洗涤用水的水质标准。

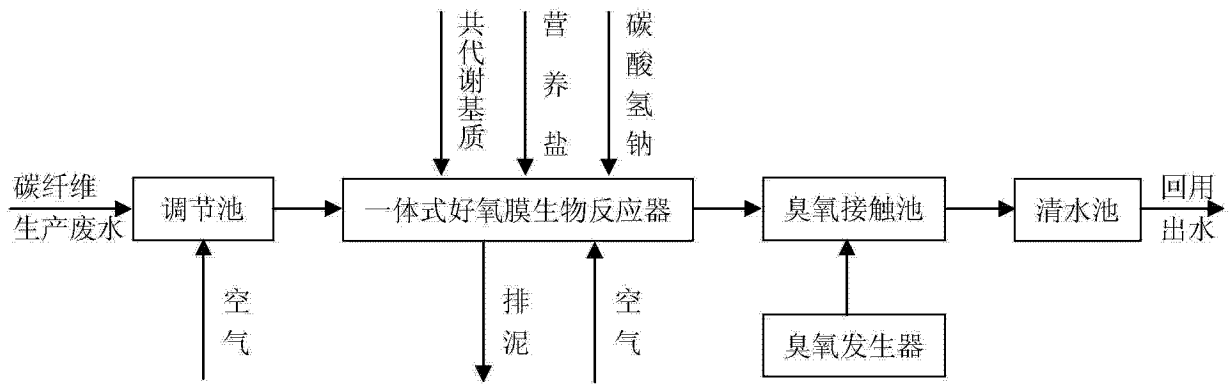


图 1