

# 甲壳素生产废水集约化处理技术

付菁<sup>1</sup>, 董滨<sup>2,3</sup>, 王玉军<sup>1\*</sup>, 李家业<sup>1</sup>

(1. 山东农业大学资源与环境学院, 山东泰安 271018; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 3. 浙江大学宁波理工学院, 浙江宁波 315100)

**摘要** 甲壳素生产废水是以海洋生物蛋白有机污染为主的高浓度有机废水, 具有污染负荷高、色度高和盐度高的特点。由于甲壳素生产过程中各部分废水污染程度和处理难度相差很大, 试验采用混凝+微网处理/UBF/好氧联合工艺进行分质处理。结果表明, 该集约化技术对甲壳素生产废水有良好的处理效果, 出水 COD 平均为 263 mg/L, 平均去除率达到 82%, 生产工艺用水减少约 40%, 且后续废水量大大减少, 具有明显的环境与经济效益。

**关键词** 甲壳素生产废水; 集约化处理; 混凝; 组合式厌氧池; 活性污泥法

**中图分类号** X703 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2008)30-13367-03

## Intensive Treatment Technology for Wastewater from Chitin Production

FU Jing et al (College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271018)

**Abstract** Chitin production wastewater was high concentration organic wastewater which was mainly composed of marine proteins, with the characteristics of high pollution load, high color and high salinity. Since the pollution degree and the disposal difficulty in different production process varied greatly, chitin production wastewater had been treated by coagulation + micro-net/UBF/aerobic treatment separately according to different water qualities. Results showed that the intensive treatment technology had a good effect. The average effluent COD was 263 mg/L, the average removal rate reached 82%, the process water could be reduced by about 40%, and the volume of follow-up wastewater could be reduced significantly, which had obvious environmental and economic benefits.

**Key words** Wastewater from chitin production; Intensive treatment; Coagulation; Upflow blanket filter; Activated sludge process

甲壳素(chitin)也称几丁质、壳多糖等,是一种天然高分子聚合物,属于氨基多糖,学名为N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡聚糖,脱乙酰后就成为壳聚糖(chitosan),壳聚糖又称脱乙酰甲壳质、可溶性甲壳素。甲壳素、壳聚糖被美国、日本等发达国家广泛用于饮用水的净化、食品添加剂以及工业废水处理中。现有甲壳素的生产企业多以虾蟹壳作为生产原料,以虾蟹壳为原料制备甲壳素的主要操作包括脱矿物质(约40%,主要是碳酸钙和磷酸钙)和除去蛋白质及少量脂肪,由于所用化学药品、生物制剂及加工工序的不同,因而各有其特点<sup>[1]</sup>。从20世纪80年代起,我国壳聚糖工业日益发展,已逐步出现了一个以甲壳质和壳聚糖为原料生产新产品和改造老产品的新兴产业<sup>[2]</sup>;但在生产过程中产生的废水引发了一系列的环境污染问题,对于该废水的处理,国内目前未有行之有效的方法,大多数厂家仍处于无处理排放状态<sup>[3]</sup>。

笔者在实验室探索试验和现场小试试验的基础上,以宁波市某甲壳素生产企业的甲壳素生产废水为研究对象,采用混凝+微网处理/UBF/好氧联合处理工艺为该废水进行污染治理及资源化研究,取得了良好的效果。

## 1 工程概况

该厂的生产工艺流程及污染物产生流程见图1。

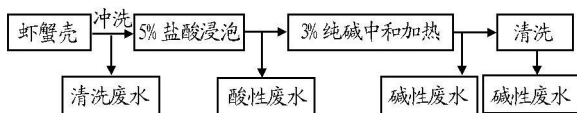


图1 生产工艺流程及污染物产生流程

Fig.1 Production process and the process of pollutant generation

从生产工艺的调查研究中发现,甲壳素生产废水包括4部分,冲洗原料的废水、酸性废水、碱性废水、最后清洗废水。

由表1可见,酸性废水主要含有大量钙质及其他盐类,部分溶解的肉质、油脂及原料本身带入的杂质、少量的甲壳质;碱性废水中含有大量的可溶性蛋白和氨基酸,以及大量色素、油脂和少量的甲壳质和壳聚糖,是污染物含量最高的一股废水;其中2股清洗废水的水量较大;要求处理后出水水质指标达到污水综合排放(GB8978-1996)3级标准。

表1 生产废水水质参数

Table 1 The quality parameters of wastewater mg/L					
废水类型	BOD <sub>5</sub>	COD	SS	Cl <sup>-</sup>	pH值
Wastewater type					pH value
清洗废水	1 000~2 000	1 500~4 000	500~900	500~1 500	4~7
Washing wastewater					
酸性废水	2 800~5 400	4 200~8 000	500~2 000	25 000~40 000	<2
Acidic wastewater					
碱性废水	4 600~6 400	7 900~12 000	700~2 500	3 000~6 000	>12
Alkaline wastewater					

甲壳素生产废水主要由高浓度酸碱废水和较低浓度清洗废水组成,根据水质水量变化的情况和设计原则,对废水进行分质处理,采用物化预处理+生化处理相结合的工艺方案(图2)。

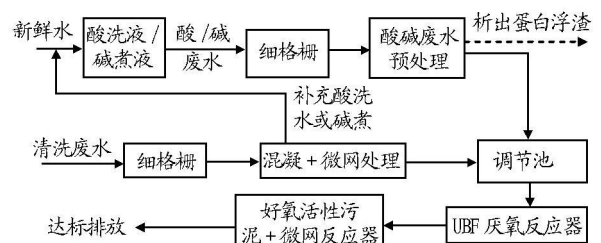


图2 处理工艺流程

Fig.2 The process of water treating technology

## 2 不同废水处理技术研究

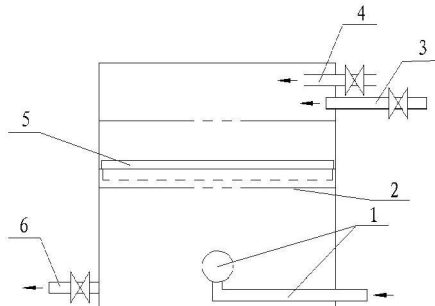
**2.1 酸性与碱性废水预处理技术研究** 利用酸碱废水中含有大量胶体蛋白质的特殊水质特点,首先将碱性废水投入预处理试验设备中(碱性废水的pH值 $>12$ ),其有效体积为100

基金项目 宁波市科技计划项目。

作者简介 付菁(1983-),女,辽宁大连人,硕士研究生,研究方向:环境监测与评价。\*通讯作者,副教授,Email:wangyj@sdau.edu.cn。

收稿日期 2008-09-01

L,并以 1 L/min 的速度滴加酸性废水,同时加入一定量 PAM。在 pH 值逐渐降低的过程中,废水中不同等电点的蛋白质会不断析出,反应器底部设置气浮器或者采用网膜不间断对废水进行气浮或过滤处理,每隔 10 min 取样测试清液的 COD 成分,小试试验装置见图 3。试验用时 60 min,COD 有明显的降低(图 4)。



注:1,气浮器;2,最低水位线;3,碱性废水;4,酸性废水;5,刮渣板;6,排水管。

Note:1. Air floater; 2. Lowest water line; 3. Alkaline wastewater; 4. Acidic wastewater; 5. Sludge scraper; 6. Drainage pipe.

图 3 预处理试验设备

Fig. 3 The pretreatment test equipment

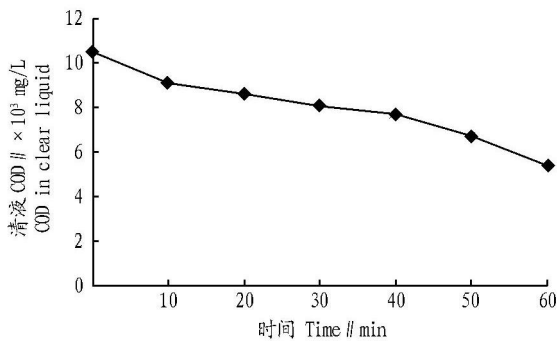


图 4 清液 COD 随时间的变化规律

Fig. 4 Change law of COD in clear liquid with time

2.2 生产废水减量化技术研究 相对于酸性废水和碱性废水而言,清洗废水污染程度相对较低,水量相对较大。为将清洗废水经过适当处理后能够作为酸浸液的水源,研究了采用混凝+大孔径金属微网过滤技术进行处理的效果。清洗废水加入反应器(图 5)内,投加 50 mg/L PAC 作为混凝剂。进水 COD、SS 分别为 3 185、879 mg/L。

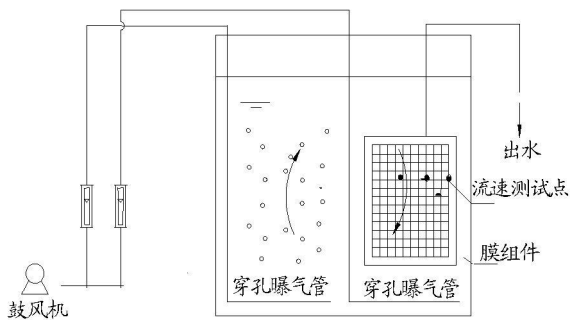


图 5 处理装置示意

Fig. 5 The schematic diagram of the treatment equipment

由图 6、7 可见,通过采用大孔径微网技术可以有效地对清洗水进行处理,其 COD 的去除率可达 60%左右,过滤后出

水 SS 低于 30 mg/L,而微网的过滤通量在 12 h 内可稳定在 150~200 L/(m<sup>2</sup>·h)。处理后补充酸浸液用水量可缩减 50%。

酸性废水中氯离子含量很高,如果直接与其他废水混合进行生化处理,将加大处理难度。在酸性废水中投加 50 mg/L 的 PAM,采用大孔径金属微网反应器进行混凝过滤预处理,达到完全澄清后,仅加极少量的酸,即可再次使用,从而可以使酸洗废水的产生量大大减少,混合废水中氯离子浓度也明显降低,有利于后续生化处理的进行。结合清洗废水的节水措施,生产工艺可实现节水约 75%。

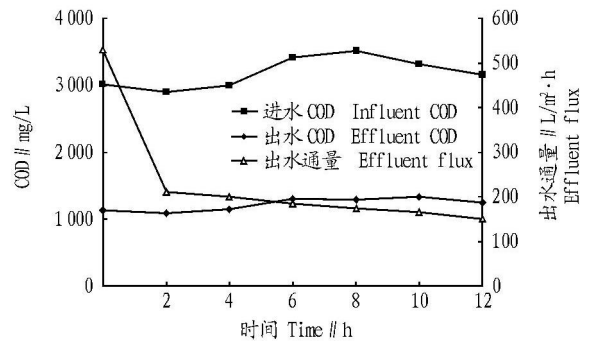


图 6 出水通量的变化与进出水 COD 的变化

Fig. 6 Changes of the effluent flux and the COD between influent and effluent

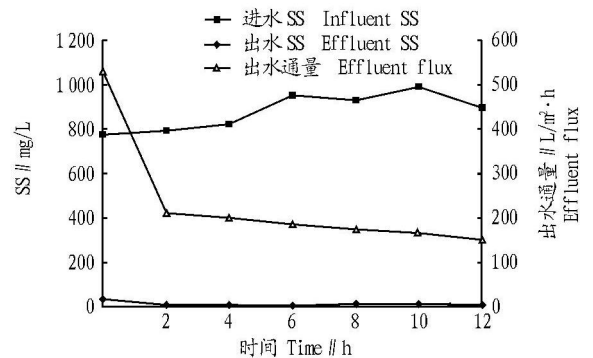


图 7 出水通量的变化与进出水 SS 的变化

Fig. 7 Changes of the effluent flux and the SS between influent and effluent

2.3 经过预处理后废水的生化处理研究 该研究采用了 UBF 反应器针对经过节水技术处理后的甲壳素生产废水进行了连续流处理试验。UBF(Up-flow Blanket Filter)反应器把 UASB 和 AF 的特点有机地结合,具有 2 种生物固化机理,其下部是污泥床区,上部是填料床区<sup>[4]</sup>。该研究所采用的 UBF 反应器为有机玻璃材质,圆柱体形式,直径为 600 mm,高为 1 200 mm。填料层高 500 mm,自由沉淀区高 500 mm,最上部为出水区。所使用的填料为聚氨酯材质,直径为 75 mm,球形,由翼板和环构成,填料孔隙率为 60%,比表面达到 400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>。填料区设置上下格栅,防止填料流失。研究中所使用的经过预处理的混合废水的水质特征为 COD 含量 7 000~1 000 mg/L,Cl<sup>-</sup> 含量 7 500~9 500 mg/L,pH 值 7~10,水温 28~37。研究过程共分为 2 个阶段:接种启动阶段和正常运行阶段。2006 年 10 月开始接种和启动,接种污泥为厌氧消化污泥,接种量约为 45 g MLSS/L,试验所采用的填料已预先挂好厌氧生物膜。启动过程先用水温为 30 左右的配有

氮、磷营养素的糖水(COD = 4 000 mg/L, Q = 100 L/d)恢复污泥的活性,时间为 7 d 左右,再将 COD 提高至 8 000 mg/L,流量 Q = 100 L/d,稳定运行 7 d。然后,逐步配入该试验所用的混合废水,混合废水的比例按 10% 的级速提升,同一比例运行 7 d 后增加 10%,总驯化时间为 70 d。在整个启动过程中进水量始终保持 100 L/d。第 2 阶段为稳定运行阶段,在水温 28~37 条件下,以 100 L/d 进水流量进行了为期 15 周的稳定运行试验,水力停留时间为 3.5 d。从运行结果来看,反应器运行稳定,出水 COD 稳定在 1 500 mg/L 左右,平均去除率达到 83%,处理效果稳定高效。

由图 8 可见,经过厌氧处理后,混合废水的 COD 去除率达 80% 以上,试验采用好氧活性污泥-大孔径金属微网技术对厌氧出水进行进一步的处理。进水 COD 范围 1 250~1 710 mg/L,SS 200 mg/L,进水量为 720 L/d,试验水温 20~30,水力停留时间 18 h。由于采用了预处理的大孔径金属微网技术,可以使生物反应池中活性污泥的浓度大大提高,达到 6 000~10 000 mg/L 左右,从而提高了反应池的容积效率,提高了处理效果。

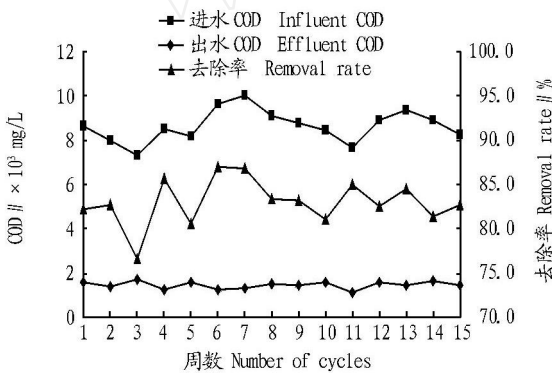


图 8 厌氧阶段试验运行结果

Fig. 8 The operation results of the anaerobic stage

由图 9 可见,经过好氧生物处理后,出水的 COD 平均为 263 mg/L,平均去除率达到 82%。由于大孔径金属微网技术

原理为利用泥饼进行过滤,因此出水 SS 基本可以控制在 10 mg/L 以内。从运行结果可以看出,经过一系列技术进行处理后,甲壳素生产废水不仅可以减量化、资源化,而且处理出水可以稳定地达到《污水综合排放标准》的 2 级排放标准,处理效果显著。

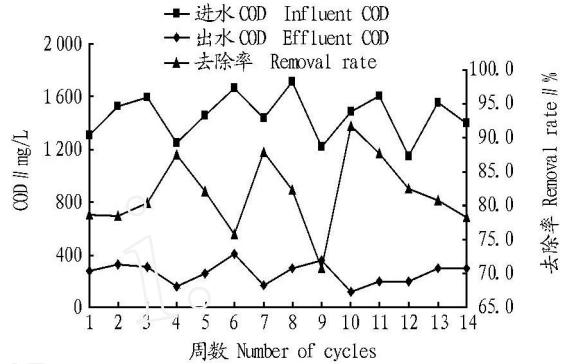


图 9 好氧生物处理试验结果

Fig. 9 Result of treatment test of the aerobic organisms

### 3 结语

采用以废治废的集约化处理思路,将酸性废水与碱性废水进行合并预处理,不仅回收了大量蛋白质浮渣,而且取得了良好的预处理效果。对清洗废水采用混凝+微网过滤的技术进行处理,处理后出水可直接应用于酸洗液和碱煮液,节约水资源。对于高浓度的生产废水采用抗冲击能力强的 UBF 技术进行厌氧处理,取得了良好的效果。好氧处理采用大孔径金属微网技术,可以将生物反应池内活性污泥浓度提高至 6 000~10 000 mg/L,大大增加了系统的抗冲击性能和耐氯性,保证出水水质可以达标排放。

### 参考文献

- [1] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京:中国环境科学出版社,1996:1-10.
- [2] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京:化学工业出版社,2001:1-7.
- [3] 李志群,郑里华. 壳聚糖生产废水处理的初步探讨[J]. 化纤与纺织技术,2005,20(1):20-21.
- [4] 斯皮思 R E. 工业废水厌氧生物技术[M]. 李亚新,译. 北京:中国建筑工业出版社,2001.

(上接第 13305 页)

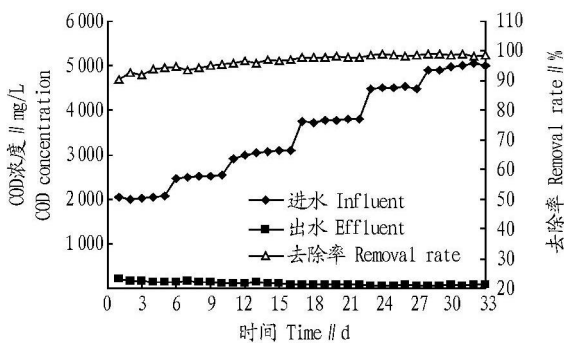


图 5 处理系统的处理效果

Fig. 5 The treatment effect of the treatment system

### 3 结论

(1) COD 浓度为 4 500~5 000 mg/L 的乳业生产废水经厌氧段 UASB 处理后浓度可

降至 700 mg/L 以下,去除率达 85% 以上,出水 pH 值稳定在 7.5 左右。UASB 反应系统能够去除大部分有机污染物。

(2) SASS 好氧段处理效果稳定,抗冲击能力强,COD 去除率可达 90% 以上,出水 COD 浓度稳定在 60~70 mg/L。

(3) 采用 UASB + SASS 工艺处理乳品加工废水,实际运行可行,处理效率高,运行稳定,出水水质可达到国家污水综合排放标准(CB8978-1996)中的一级排放标准。

### 参考文献

- [1] 王金彦,陈虎. 乳业生产废水的处理[J]. 科技信息,2008(6):26.
- [2] 刘国涛,彭绪亚,袁荣焕,等. UASB 反应器处理城镇有机垃圾浸出液的研究[J]. 中国给水排水,2006,22(11):40-44.
- [3] 邹华,魏学军,阮文权,等. 内循环(IC)厌氧反应器处理糖蜜酒精废水的研究[J]. 环境工程学报,2007,1(5):41-44.
- [4] 雒文生,张青. UASB 处理低浓度城市生活污水的中试试验[J]. 环境工程,2006,24(5):89-93.
- [5] 何晶晶,潘修疆,吕凡,等. pH 值对有机垃圾厌氧水解和酸化速率的影响[J]. 中国环境科学,2006,26(1):57-61.