



膜生物反应器处理难降解废水的特性研究

张凤君¹, 赵芝清^{1,2}, 周秀清³, 苏克³, 周海林¹, 于广菊⁴

(1. 吉林大学 环境与资源学院, 吉林 长春 130026; 2. 衢州学院 化工系, 浙江 衢州 324000; 3. 吉林大学 测试科学实验中心, 吉林 长春 130026; 4. 廊坊市环境保护站, 河北 廊坊 065000)

摘要:膜生物反应器与生物接触氧化法处理难降解废水的对比研究表明,在相同的运行条件下,膜生物反应器比生物接触氧化法具有更稳定的出水水质,其平均出水 COD_{Cr} 去除率达到 88.41%,比接触氧化法提高了近 30%;其平均色度去除率达到 85.27%,相比接触氧化法,提高了近 30%。通过出水分子量组分析发现,膜出水以分子量介于 3 000 和 10 000 之间的物质为主,占总数的 88.36%,接触氧化以分子量大于 10 000 的物质为主,占总物质的 72.04%,介于 3 000 和 10 000 之间的仅占 9.76%。

关键词:膜生物反应器;生物接触氧化法;难降解废水;分子量

中图分类号:X132

文献标识码:A

文章编号:1671-5888(2005)06-0786-04

Study on the Characteristics of Refractory Wastewater by Membrane Bioreactor

ZHANG Feng-jun¹, ZHAO Zhi-qing^{1,2}, ZHOU Xiu-qing³, SU Ke³, ZHOU Hai-lin¹, YU Guang-ju⁴

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Chemical Engineering Department, Quzhou College, Quzhou 324000, China; 3. The Center of Test and Science Experiment, Jilin University, Changchun 130026, China; 4. Station of Environmental Protection, Langfang 065000, China)

Abstract: Under the similar operational conditions, a comparison between membrane bioreactor (MBR) and bio-contact oxidation method was carried out. MBR demonstrated a more excellent effluent quality than that of bio-contact oxidation. In the MBR effluent, the average removing rate of COD_{Cr} was 88.41%, higher 30% than that of bio-contact oxidation; the removing rate of colority was 85.27% on average, higher nearly 30% than that of bio-contact oxidation. The effluent compositions of the bio-contact oxidation and the MBR were quite different. In the MBR effluent, both macromolecules with $MW < 10\,000$ and small molecules with $MW > 3\,000$ were dominant, approaching 88.36%. In the bio-contact oxidation effluent, however, macro-molecules with $MW > 10\,000$ were the major components, occupying with 72.04%, and molecules with $3\,000 < MW < 10\,000$ were only 9.76%.

Key words: MBR; bio-contact oxidation method; refractory wastewater; molecule weight

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)是将膜分离技术与生物处理工艺相结合而开发的新型系统^[1]。此工艺可将所有的微生物截留在生物反应器中,将污泥浓度大幅度提高,污泥龄(理论上)可以无限长,提高了难降解有机物的降解去除率。韩怀芬^[2]等研究表明,经膜生物反应器处理的造纸废水可达到污水综合一级排放标准(GB8978-1996)。本文通过膜生物反应器与接触氧化法的对比实验,

不仅为膜生物反应器处理难降解废水的机理研究提供了理论依据,也为实际工程应用提供了参考依据。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。

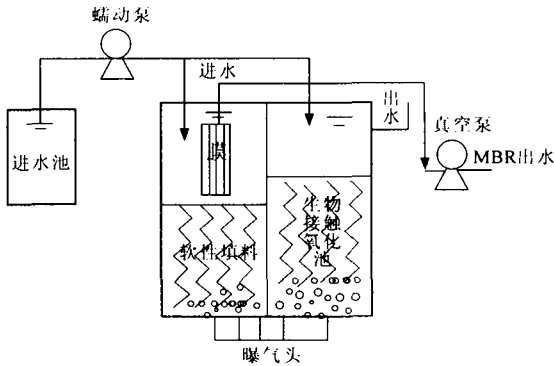


图 1 试验装置流程图
Fig. 1 Sketch of experiment equipments

MBR 主要由生物反应器和膜组件两部分组成。生物反应器为 12 L 的有机玻璃圆柱体,内置一束孔径为 0.52 μm 的聚醚砜中空纤维膜组件,该组件具有较好的耐酸、耐碱和耐生物腐蚀的性能(由吉林市金赛科技开发有限公司提供)。膜内外径分别为 1.5 mm 和 1.0 mm,切割分子量为 80 000,孔隙率为 79%~86%,有效面积为 0.7 m^2 。原水经蠕动泵进入生物反应器,易降解有机物通过微生物的代谢作用得到分解,混合液在真空泵的作用下由膜过滤后得到处理出水。

MBR 和生物接触氧化池中挂膜填料为软性填料,具有易挂膜、吸附能力强的特点,装填密度约 30%。

1.2 试验废水水质

废水取自长春市某造纸厂,主要含有难降解的木质素、氯化物、硫化物及挥发酚等多种成分,废水呈黄色浊状。废水水质如表 1 所示。

表 1 废水水质

Table 1 Characteristics of experimental wastewater

指标	COD _{cr}	BOD ₅	色度/倍	NTU	pH	TN	SS
对应值	1 145.69	452	389	204.8	6.9~7.12	66	527

色度采用稀释倍数法,浊度采用浊度仪,其余采用国标法,表中有机物单位为 mg/L

2 试验结果和分析

2.1 操作压力与膜通量的关系

MBR 方法中,膜组件的膜通量应随着操作压力的升高而变大,为进一步确定两者的关系,进行了操作压力与膜通量的关系实验。结果表明,在水温 15℃ 的条件下,在选定的操作压力范围内,膜通量和操作压力之间存在着良好的线性关系,结果如图 2 所示。

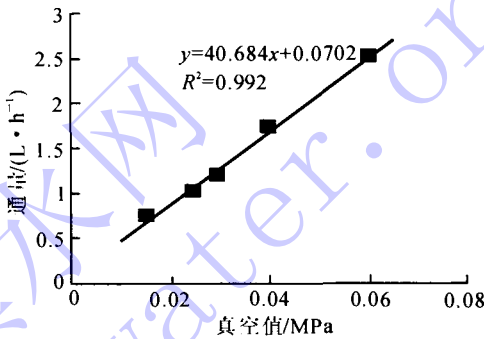


图 2 膜通量与真空值的关系
Fig. 2 Relationship of membrane flux and pressure

2.2 系统的影响因素

2.2.1 冲击负荷

在众多水处理工艺中,大多数工艺抗冲击能力较差,而 MBR 有较强的抗冲击负荷能力,出水水质相当稳定。在进水 COD_{cr} 质量浓度为 1 145.7 mg/L 左右的情况下,连续运行 1 个月,出水 COD_{cr} 浓度稳定在 137.1 mg/L 左右。连续 3 天改变进水 COD_{cr} 质量浓度,分别为 1 356.0 mg/L 、1 708.8 mg/L 、1 481.5 mg/L ,出水 COD_{cr} 质量浓度分别达到 139.5 mg/L 、156.0 mg/L 、148.6 mg/L 。可见 MBR 有较强的抗冲击负荷能力。

2.2.2 温度

有关影响因素的研究中,多数是针对分置式膜生物反应器的,其中分置式 MBR 的出水水质随温度的升高而变差^[3]。有关复合式的研究甚少,为了更好地了解复合式膜生物反应器处理难降解废水的温度特性,详细研究了温度对出水水质影响,并与生物接触氧化法进行了对比,结果如表 2 所示。

表 2 混合液温度对出水水质的影响

Table 2 Influence of the temperature of mixed liquid on water quality of effluent

项目	t=17℃		t=20℃		t=23℃		t=25℃	
	MBR	接触氧化	MBR	接触氧化	MBR	接触氧化	MBR	接触氧化
进水 COD _{Cr}	1 086.07		1 005		992		1 302.4	
出水 COD _{Cr}	155.73	434.43	126	392	104	360.4	117.22	446.4
去除率/%	85.66	60	87.46	60.99	89.52	63.67	91	65.72
进水色度/倍	400		350		300		267	
出水色度/倍	50	175	50	150	50	135	45	125
去除率/%	87.5	56.25	87.71	57.14	83.33	55	83.15	53.18
进水浊度/NTU	210		205		210		121	
出水浊度/NTU	3.2	90	2.6	70	0.95	53	0.69	30
去除率/%	98.48	57.14	98.73	65.85	99.55	74.76	99.46	75.21

表中 COD_{Cr}质量浓度单位为 mg/L.

表 3 HRT 对出水水质的影响

Table 3 Influence of HRT on the water quality of effluent

项目	HRT=15 h		HRT=10 h		HRT=8 h		HRT=6 h	
	MBR	接触氧化	MBR	接触氧化	MBR	接触氧化	MBR	接触氧化
进水 COD _{Cr}	1 417.97		1 086.07		808.8		876.8	
出水 COD _{Cr}	188.28	497.66	155.73	434.43	121.2	464.8	162.4	529.6
去除率/%	86.72	64.9	85.66	60	85.01	42.53	84.21	39.6
进水色度/倍	625		400		350		400	
出水色度/倍	75	220	50	175	50	155	60	220
去除率/%	88	64.8	87.5	56.25	85.71	55.71	85	45
进水浊度/NTU	185		210		205		156	
出水浊度/NTU	0.77	63	0.81	90	0.86	91	0.89	107
去除率/%	99.58	65.94	99.61	57.14	99.58	55.6	99.42	31.41

表中 COD_{Cr}质量浓度单位为 mg/L.

由表 2 可知,MBR 出水水质明显优于接触氧化法。两者的 COD_{Cr}、浊度去除率都随温度升高而增加,但温度对色度的去除率影响不大,在 20℃ 时达到最大值。其原因可能是 20℃ 是处理难降解物质的专用细菌最适宜温度。相比接触氧化法,MBR 出水受温度的影响要小得多,如 MBR 出水浊度稳定在 0.69~3.2 NTU 之间,而接触氧化法出水浊度波动在 30~90 NTU 之间。

2.2.3 水力停留时间(HRT)

水力停留时间(hydrological resictant time, HRT)对出水水质的影响如表 3 所示。

由表 3 可见,相比接触氧化法,MBR 具有更稳定的出水水质,且随 HRT 的变化波动不大。两者

的出水水质均随着 HRT 的缩短而变差,但 MBR 出水基本稳定,当 HRT 由 15 h 减小到 6 h 时,COD_{Cr} 去除率稳定在 86.72%~84.21%,色度去除率稳定在 88%~85%,浊度的去除率稳定在 99% 以上;而接触氧化法出水的波动比较大,如 COD_{Cr} 去除率从 64.9% 降到了 39.6%。

2.3 反应器中难降解有机物变化情况

2.3.1 上清液 COD_{Cr} 的变化情况

造纸废水含有难降解的木质素、氯化物、硫化物及挥发酚等多种成分,由于膜截留作用,大分子难降解成分被截留于生物反应器中逐渐积累。但随着时间的延长,这些难降解有机成分也得到了较好的去除。

直接对难降解组分变化情况进行分析非常困难,但可以通过对出水的 COD_{cr} 及分子量两方面的变化情况分析,结果如图 3 所示。

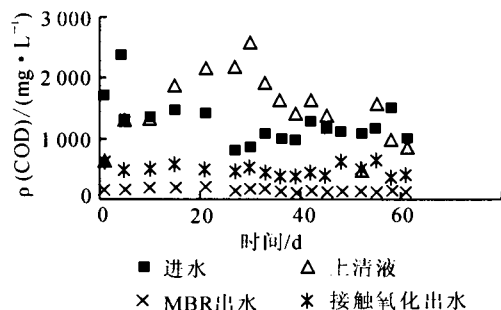


图 3 难降解有机物的时间变化

Fig. 3 Changes of hard degraded organic materials with time

由图 3 可知,MBR 上清液 COD_{cr} 随时间变化呈先增后降,然后平稳的趋势。这表明在运行前 30 d 反应器中难降解有机物出现了积累,随着微生物的不断驯化,难降解有机物得到有效的降解,反应器中上清液的 COD_{cr} 逐渐降低,可见膜生物反应器对于难降解有机物细菌具有驯化快的特点。MBR 出水 COD_{cr} 始终保持稳定,明显低于接触氧化法。

2.3.2 上清液分子量变化情况

膜的这种高效截留作用在 MBR 中形成了一个相对封闭环境,使难降解有机成分在生物反应器中发生了量的变化,或组成结构的变化。但直接对上清液的组分进行分析很困难,因此,本试验用分子量分布来表征有机物组成的变化,结果如图 4 所示。

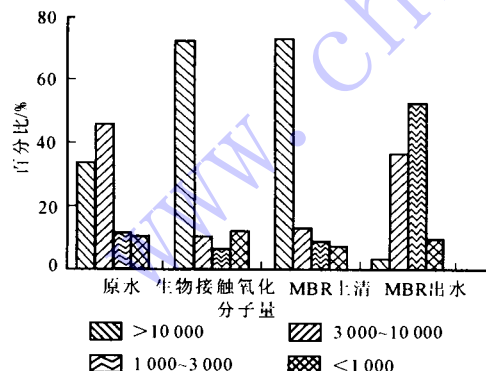


图 4 出水分子量分布

Fig. 4 Molecular weight distribution of the effluent

原水、MBR 上清液、MBR 出水及接触氧化出水之间的分子量分布差别大,原水的分子量分布较广,以大于 3 000 为主。其中,分子量高于 10 000 的物

质占总物质的 33.42%,分子量介于 3 000 和 10 000 之间的占 45.55%。MBR 上清液和生物接触氧化出水的分子量分布比较相似,以分子量大于 10 000 的为主。MBR 上清液中分子量高于 10 000 的物质占总物质的 72.68%,介于 3 000 和 10 000 之间的占 12.68%;接触氧化出水分子量高于 10 000 的物质占总物质的 72.04%,介于 3 000 和 10 000 之间的占 9.76%。相比之下,MBR 出水分子量高于 10 000 的很少,仅占 2.69%,以介于 3 000 和 10 000 之间的物质为主,占总数的 88.36%。

膜对分子量 10 000 以上的物质有明显的阻截作用,基本上全部截留于反应器中,对分子量介于 3 000 和 10 000 之间的物质也有阻截作用,不是很明显。相比接触氧化出水,分子量高于 3 000 的物质所占比例要稍高,可见有一定的积累现象。本试验所采用的膜切割分子量为 80 000,可见单靠膜本身的作用难以对分子量几万到 3 000 的物质有所截留,因此分析膜对小分子物质的高效截留作用与膜表面形成的凝胶层有关。刘锐^[4]等也提到了膜表面形成的凝胶层能提高膜的截留作用。

3 结 论

通过对膜生物反应器与生物接触氧化法处理难降解废水的对比研究,得到以下结论:

(1) 相比接触氧化法,MBR 法出水更为稳定,温度、HRT 变化所引起的波动小。

(2) 在运行的前 30 d 里,MBR 上清液中的 COD_{cr} 逐渐升高,由 597.6 mg/L 升高到 2 585.6 mg/L,说明难降解物质在膜生物反应器中产生了积累。另一方面,在 30 d 之后,MBR 上清液中的 COD_{cr} 质量浓度开始降低,经过 45 d 的运行,由 2 585.6 mg/L 降到了 1 372.48 mg/L,说明难降解物质得到较好降解。

参考文献 (References):

- [1] 何义亮,顾国维.膜生物反应器技术的研究和应用展望[J].上海环境科学,1998,17(7):17-19.
HE Yi-liang, GU Guo-wei. Prospect for study and application of membrane bioreactor technology[J]. Environment Science of Shanghai, 1998, 17(7): 17-19.