

环保与安全 本栏目由中国化工防治污染技术协会协办

缺氧/好氧膜-生物反应器处理 高浓度含碳和氮工业废水

王颖¹ 黄霞² 袁其朋¹ 程远¹

(1.北京化工大学化学工程学院,北京 100029; 2.清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要:采用缺氧/好氧膜-生物反应器(MBR)处理高浓度含碳和氮工业废水,在缺氧反应器的水力停留时间(HRT)为 5 h,好氧 MBR 的 HRT 分别为 15、10、6 h 时,考察了系统的同时除碳脱氮性能。结果表明,好氧 MBR 的 HRT 在试验范围内对系统的处理效果没有明显影响,即使 MBR 的 HRT 降低到 6 h,系统对化学需氧量(COD)、氨氮和总氮的去除率仍可达到 94%、90% 和 73% 以上,出水水质达到国家一级排放标准;系统中的生物反应对有机物和氮的去除起主要作用,但膜对混合液上清液 COD 有一定去除,主要对相对分子质量大于 10 万的有机物有截留;由于膜的高效截留作用,MBR 中可保持高浓度的污泥量和高硝化活性,确保了硝化反应的高效进行。

关键词:膜-生物反应器;除碳脱氮;污水处理

中图分类号:X703.3

文献标识码:A

Anoxic/aerobic membrane bioreactor for treatment of industrial wastewater containing high strength of carbon and nitrogen

WANG Ying¹, HUANG Xia², YUAN Qi-peng¹, CHENG Yuan¹

(1. Institute of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A laboratory scale anoxic/aerobic membrane bioreactor (MBR) was studied for treatment of industrial waste water containing high carbon and nitrogen concentration. The performance of simultaneous carbon and nitrogen removals was studied when hydraulic residence time(HRT) of anoxic reactor was 5 h and HRT of MBR was 15, 10, 6 h, respectively. Obvious effects of HRT of MBR on system performance was not found. Results show that chemical oxygen demand(COD), NH_4^+ -N and total nitrogen (TN) removals are over 94%, 90% and 73%, respectively even though HRT of MBR is decreased to 6 h. Organic and nitrogen removals are mostly contributed by biological reaction in the process, but the membrane could intercept a part of COD in the supernatant in the mixed liquor, when molecular weight of which is higher than 100 000. High sludge concentration and nitrification activity could be achieved because of membrane separation, a high performance of nitrification would be assured in MBR.

Key words: membrane bioreactor; simultaneous carbon and nitrogen removals; wastewater treatment

近年来,膜-生物反应器(MBR)作为一种新兴的水处理手段已受到越来越多的关注。与传统活性污泥法相比,它具有处理水质好,处理效率高,运行稳定,不受冲击负荷影响,操作管理方便等优点^[1,2]。但目前国内对于 MBR 的研究大多集中在低浓度的

生活污水处理方面^[3],而对高浓度含碳和氮工业废水的同时除碳脱氮研究较少。笔者以豆腐加工废水为高浓度含碳和氮废水为代表,为了达到同时除碳脱氮的目的,采用缺氧/好氧-膜生物反应器工艺,对这类废水的除碳脱氮特性进行了研究,希望为该工

收稿日期:2002-05-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20176001)

作者简介:王颖,女,1978年生,硕士生;黄霞,女,1963年生,教授,博士生导师,主要研究领域为水处理及污染控制。

艺在处理高浓度含碳和氮工业废水中的实际应用提供科学依据和参考。

1 试验装置及方法

1.1 试验工艺流程

图 1 为缺氧/好氧-膜生物反应器试验工艺流程。本系统主要由缺氧生物反应器和内置式 MBR 两部分组成。污水由泵从污水箱提升至缺氧生物反应器内,停留一段时间后,反应器中混合液溢流至好氧 MBR 内。在该反应器内安置有 0.2 m^2 的中空纤维膜组件(材质为聚偏氟乙烯,孔径为 $0.22 \mu\text{m}$)。经过一段时间的反应,混合液部分经回流泵回流至缺氧反应器中进行反硝化(回流比为 3);部分在水位差的作用下经膜过滤后形成系统出水。膜出水为间隙方式,电磁阀和时间控制器控制出水 7 min,停止 3 min,出水流量由流量计控制恒定。液位控制器控制进水泵的启闭,以保持好氧 MBR 内液位恒定。

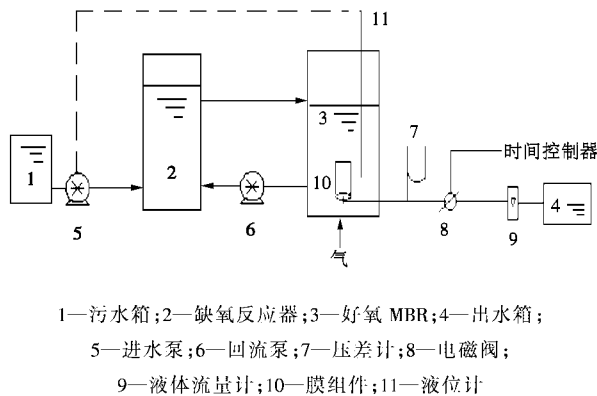


图 1 缺氧/好氧-膜生物反应器试验工艺流程

1.2 污水水质及运行参数

如前所述,一般食品工业、养殖业等产生的原污水的化学需氧量(COD)极高,通常需要进行厌氧预处理。本研究工艺可考虑与厌氧工艺结合使用,以厌氧出水作为本工艺的进水。

为模拟一般高浓度食品工业废水经厌氧处理后的出水,从北京某豆腐厂取原浆水,经稀释,并补充一定量的氨氮,试验用污水水质为:pH 值 7~8;COD $1\ 500 \sim 2\ 000 \text{ mg/L}$;氨氮质量浓度 $300 \sim 450 \text{ mg/L}$;总氮质量浓度 $350 \sim 500 \text{ mg/L}$ 。

试验废水处理量为 $0.05 \text{ m}^3/\text{d}$,缺氧反应器水力停留时间(HRT,以 t_{HR} 表示)为 5 h,分别考察了好氧 MBR 在 $t_{\text{HR}} = 15, 10$ 和 6 h 情况下的运行特性。好氧 MBR 中的溶解氧控制在 $2 \sim 3 \text{ mg/L}$,温度为 $24 \sim 27^\circ\text{C}$,运行期间始终未人为排泥。

1.3 分析项目及方法

1.3.1 常规分析项目

进、出水的 pH 值、COD、氨氮和总氮,以及混合液悬浮固体(MLSS)、溶解氧(DO)的测定方法均采用标准方法^[4]。

1.3.2 污泥活性的测定

Jonna Surmacz-Gorska 等人^[5]在 1996 年提出通过测定耗氧速率来计算活性污泥分解有机物的活性及硝化活性。该方法首先测定活性污泥的总耗氧速率,计算得到污泥的总活性。然后通过添加硝化反应的抑制剂,使污泥的硝化过程受到抑制,此时测定的耗氧速率为活性污泥氧化有机物的活性,而二者之差即为污泥的硝化活性。试验采用的抑制剂为 NaClO_3 (抑制硝化细菌)和丙烯基硫脲(抑制亚硝化细菌)。

2 试验结果与讨论

2.1 COD 及氮的去除效果

分别考察了好氧 MBR 在 HRT 分别为 15、10 和 6 h 时的进水、缺氧反应器出水、好氧 MBR 上清液、系统出水的 COD、氨氮质量浓度和总氮质量浓度随时间的变化情况。3 个月的运行结果表明,在 3 种 HRT 下,系统对 COD、氨氮和总氮均表现出较高的去除效果,系统出水中的 COD、氨氮和总氮在大部分时间均可保持在 70、20 和 130 mg/L 以下,达到国家一级排放标准(COD $< 150 \text{ mg/L}$,氨氮质量浓度 $< 25 \text{ mg/L}$)。在此基础上,计算各 HRT 阶段污染物的平均去除率,如表 1 所示。

表 1 不同 HRT 下污染物的平均去除率 %

| 项目 | $t_{\text{HR}} = 15 \text{ h}$ | | | $t_{\text{HR}} = 10 \text{ h}$ | | | $t_{\text{HR}} = 6 \text{ h}$ | | |
|-----|--------------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
| | COD | 氨氮 | 总氮 | COD | 氨氮 | 总氮 | COD | 氨氮 | 总氮 |
| 缺氧段 | 39.63 | 43.07 | 51.46 | 63.47 | 31.51 | 56.75 | 42.68 | 42.62 | 31.43 |
| 好氧段 | 56.58 | 54.52 | 20.73 | 34.03 | 64.30 | 15.64 | 51.72 | 48.44 | 42.48 |
| 系统 | 96.21 | 97.58 | 72.19 | 97.51 | 95.81 | 72.39 | 94.40 | 91.06 | 73.84 |

其中表 1 中去除率的计算方法为:

$$\text{缺氧段去除率 } \eta_1 = (c_0 q_0 + c_2 q_2 - c_1 q_1) / c_0 q_0$$

$$\text{好氧段去除率 } \eta_2 = (c_1 q_1 - c_2 q_2 - c_e q_e) / c_0 q_0$$

$$\text{系统去除率 } \eta = (c_0 q_0 - c_e q_e) / c_0 q_0$$

式中: c_0, c_1, c_2, c_e 分别为进水、缺氧段出水、好氧段回流液、系统出水中污染物质量浓度, mg/L ; q_0, q_1, q_2, q_e 分别为进水、缺氧段出水、好氧段回流液、系统出水流量, L/h 。

由表1可知,缺氧段对COD、氨氮和总氮的去除率分别为39.63%~63.47%、31.51%~43.07%和31.43%~56.75%,好氧MBR对COD、氨氮和总氮的去除率分别为34.03%~56.58%、48.44%~64.3%和15.64%~42.48%,系统整体对COD、氨氮和总氮的去除率分别为94.40%~97.51%、91.06%~97.58%和72.19%~73.84%。在试验条件范围内,好氧MBR的HRT对系统污染物去除效果影响不大,即使HRT降低到6h,系统仍能获得较高的去除效果。

与传统活性污泥法相比,MBR具有较高的硝化效果,这主要是因为膜的分离截留作用使世代周期较长的硝化细菌大量滞留在反应器内。此外,此系统不仅在缺氧段反硝化,好氧段硝化,而且从污染物的去除效果看,缺氧段可去除31.51%~43.07%的氨氮,好氧段去除15.64%~42.48%的总氮。主要的去除途径可能是:一方面细菌合成代谢过程中对氨的利用;另一方面,在缺氧反应器中,由于从好氧段回流来的混合液中带有少量溶解氧,使缺氧段的溶解氧约为0.3~0.5 mg/L,在此溶解氧下,亦可发生硝化反应,如邹联沛报道^[6];而在好氧MBR中,由于高MLSS质量浓度(7~13 g/L)可能造成部分区域产生厌氧环境,为反硝化的进行提供了条件。由此可看出两个反应器均承担了去除氨氮、总氮的作用,从而进一步证明此工艺适用于高有机物、高氨氮废水的同时除碳脱氮处理。系统整体的最大氮去除负荷为0.80 kg/(m³·d)。

2.2 膜对有机物的截留作用

好氧MBR上清液中COD为121.37~194.96 mg/L,膜出水COD为38.9~70.7 mg/L。由此可见,系统对COD的去除主要依赖于生物降解,其贡献率约占85%~90%。而膜分离对有机污染物也具有一定的截留作用,其在整体COD去除中约占5%~10%,为系统保持稳定的COD出水浓度提供了保证。

为探明膜分离对MBR上清液不同分子质量有机物的截留效果,试验采用中科院生态研究中心生产的500 ml的微型过滤杯,利用不同截留分子质量的滤膜分别对MBR上清液和膜出水进行过滤,得到有机物相对分子质量分布,发现两者的分布差别较大。MBR上清液中相对分子质量小于3 000的物质占总有机碳(TOC)浓度的47.51%,相对分子质量大于10万的物质占41.28%,二者之和占TOC总量的88.79%,表明MBR上清液中以相对分子质量小于

3 000和大于10万的物质为主要成分。而膜出水中以小分子质量物质为主要组分,其中相对分子质量小于3 000的物质占71.89%。

以上结果表明,膜组件对大分子物质(相对分子质量>10万)有很好的截留作用,使其在生物反应器中的停留时间增加以进一步降解。

2.3 MBR中污泥增殖特性及其活性

污泥浓度是表征微生物量的重要指标,其变化反映了生物反应器中微生物的增殖情况。生物反应器中的污泥浓度不仅与进水水质浓度相关,而且与试验操作条件如HRT等也有关系。普通活性污泥法工艺由于靠重力沉淀进行固液分离,污泥浓度一般不会很高,而MBR中由于膜的高效截留作用可以大大提高生物反应器中的污泥浓度,从而提高装置的容积负荷。

考察本试验长期运行过程中MLSS质量浓度随时间的变化情况(如图2所示)和不同运行时间下污泥分解有机物活性和硝化活性。从试验结果可以看出,污泥的硝化活性(硝化耗氧速率平均为5.35 mg·g⁻¹·h⁻¹)要大于分解有机物活性(分解有机物耗氧速率平均为1.34 mg·g⁻¹·h⁻¹),并且随运行时间的延长变化不大,由此亦可证明膜的高效截留作用使MBR中保持了高浓度的硝化细菌,从而使系统具有高效的氨氮硝化效果。污泥分解有机物活性随运行时间的延长有降低,分析原因可能是由于长期不排泥,污泥自身内源呼吸残骸在反应器内逐渐积累的缘故。

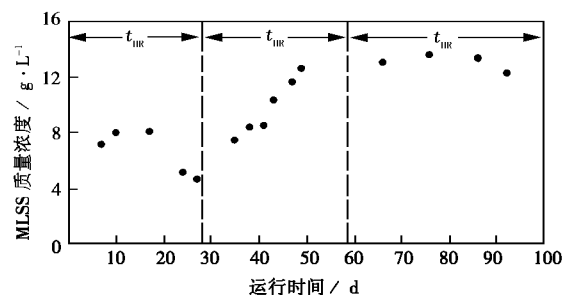


图2 MBR中MLSS质量浓度随时间的变化

3 结论

(1)采用缺氧/好氧-膜生物反应器处理含高浓度有机物和高浓度氨氮的工业废水,结果表明,此工艺具有高效的同时除碳脱氮作用,在好氧MBR的HRT降低到6h时,系统对COD、氨氮和总氮仍能达

(下转第58页)

ml 蒸馏水混合制成。加入 20 g 480 目活性炭颗粒, 混合物在蒸发器中被加热直至可以自由流动。催化剂材料然后置于石英管中, 并用流动氮气加热至 300℃ 保持数小时。该催化剂含有 1.1% 质量分数的铂, 堆积密度为 0.57 g/ml。

在开发多相甲醇羰基化催化剂中遇到的一些问题包括: 反应速率低、催化剂磨损快和铑从载体沥出等。Eastman 化学公司发现, VIII 族金属、Sn 以及这些金属混合物负载于含碳的聚磺化二乙苯-苯乙烯共聚物上可以克服诸问题。该发明的关键是使用了 Rohm&Haas 公司牌号为 Amborsorb 的共聚物, 该共聚物把离子交换树脂的良好机械强度和耐磨损性与柔软活性炭的高催化活性相结合。

文献[10]给出了该负载催化剂的制备实例。

4.7 Celanese 公司

Celanese 公司专利中透露了一种甲醇羰基化生产乙酸的工艺, 即在催化剂存在下, 甲醇与 CO 在液相介质中反应, 然后从产生的反应产物中回收乙酸。所用催化剂由铑盐和铱盐、水、乙酸、碘甲烷和乙酸甲酯组成, 其中水的质量分数小于 14%, 碘的质量分数为 2% ~ 20%, 碘甲烷的质量分数为 5% ~ 30%, 乙酸甲酯的质量分数为 0.5% ~ 30%。碘离子稳定剂/混合助剂选自: 碱金属、碱土金属和/或季铵或碘化磷。

(上接第 49 页)

到良好的去除效果, 去除率分别可达 94%、90% 和 73% 以上, 出水水质稳定, 达到国家一级排放标准。

(2) 系统不仅在缺氧段反硝化、好氧段硝化, 而且缺氧段可去除 31.51% ~ 43.07% 的氨氮, 好氧段去除 15.64% ~ 42.48% 的总氮。主要的去除途径为一方面细菌合成代谢过程中对氮的利用, 另一方面好氧段、缺氧段均可能发生同时硝化反硝化作用。

(3) 系统中的生物反应对有机物和氮的去除起主要作用, 但膜对混合液上清液 COD 有一定去除, 约占 5% ~ 10%。对上清液和膜出水中相对分子质量的测定表明, 膜对有机物的截留主要是对相对分子质量大于 10 万的物质。

(4) 由于膜的截留, 好氧 MBR 中可保证高浓度污泥量, MLSS 质量浓度最大可达 13 g/L, 并且硝化

该方法羰基化速率高。稳定剂和助剂可使铑/铱催化剂稳定, 在反应过程中不发生沉淀, 并可提高催化剂的活性。乙醛(特别是丁烯醛或 2-乙基丁烯醛)杂质的生成量少, 因此不需要精制^[11]。

参考文献

- [1] Prozmman G. Status and future aspects of industrial hydroformylation [J]. Erdol Erdras Kohle, 2001, 117(5): 235
- [2] Giessler, et al. Method of preparing aldehydes by hydroformylation with a rhodium [P]. US, 6225507. 2001
- [3] An intriguing C₄ route to oxo-alcohols [J]. Eur Chem News, 1999, 7(1845): 22
- [4] Another route to 1, 3-propanediol is being developed [J]. Chem Inno, 2001, 31(7): 39
- [5] Here are some alternative routes to producing 1, 3-propanediol [J]. Chem Inno, 2001, 31(1): 47
- [6] Corn yields a lower-cost polymer feed [J]. Chem Engineering, 2001, 106(6): 23
- [7] 1, 3-PD augmented [J]. ECN, 2001, 74(1959): 26
- [8] Metal-organophosphorus ligands increase the stability of hydroformylation catalyst [J]. Chem Inno, 2001, 31(2): 52
- [9] Vapor-phase methanol carbonylation using a supported paltium catalyst [J]. Chem Inno, 2001, 31(6): 40
- [10] Eastman Chemical discloses supported methanol carbonylation catalysts with good activity and stability [J]. Chem Inno, 2001, 31(9): 39
- [11] Cheung, et al. Addition of iridium to rhodium/inorganic iodide catalyst system [P]. US, 6211405. 2001 ■

活性很高, 保证了硝化反应的高效进行。

参考文献

- [1] Visvanathan C, Aim Ben R, Parameshwaran K. Membrane separation bioreactor for wastewater treatment [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2000, 30(1): 1 ~ 48
- [2] Brindle Xieith, Stephenson Tom. The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1996, 49: 601 ~ 610
- [3] 李红兵, 顾国维. 中空纤维膜生物反应器处理生活污水的特性 [J]. 环境科学, 1999, 20(2): 53 ~ 56
- [4] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三册) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998
- [5] Surmacz-Gorska Joanna, Gernaey Krzst, Demuyneck Car. Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptakerate (OUR) measurements [J]. Wat Res, 1996, 30(5): 1228 ~ 1236
- [6] 邹联沛. MBR 中 DO 对同步硝化反硝化的影响 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(6): 10 ~ 14 ■