

膜生物反应器在废水处理方面的研究进展

刘红兵¹, 宁平², 冯权莉^{1*}, 王学谦², 孙创¹

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500;

2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650500)

摘要:总结了膜生物反应器在废水处理中的研究进展和应用,重点介绍了其对抗生素废水的处理进展,并对其存在的膜污染问题和以后的研究方向做了分析和讨论。

关键词:废水处理; 抗生素废水; 膜生物反应器; 膜污染

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0025-04

Research progress of membrane bioreactor in wastewater treatment

LIU Hong-bing¹, NING Ping², FENG Quan-li^{1*}, WANG Xue-qian², SUN Chuang¹

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Faculty of Environmental Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The latest research on membrane bioreactor and its application in wastewater treatment is summarized. The progress in the treatment of antibiotic wastewater is highlighted. The membrane pollution problem and the development trend of membrane bioreactor technology are also discussed.

Key words: wastewater treatment; antibiotic wastewater; membrane bioreactor; membrane pollution

随着工业的发展,水污染越来越严重,加上环境的恶化,水资源缺乏已经成为了一个全球性问题。为了缓解水资源匮乏的问题,中水回用^[1]作为一种有效的方法已经在我国和世界上许多城市得到了广泛的应用。但当这些污水回用于景观用水、运动场所等与人体频繁接触的地方时,中水回用的公共安全就成为了一个至关重要的问题,这就对废水处理要求更为严格。特别是制药废水,有机物含量高、毒性大,如果处理不彻底会产生很大的安全隐患。膜生物反应器(MBR)在这种大环境下应运而生,因其集合了众多废水处理工艺的优点,在近几年发展非常迅速。

1 膜生物反应器

1.1 膜生物反应器的构成

膜生物反应器(MBR)基于膜的用途不同,可分为3种类型:无泡曝气 MBR、萃取 MBR 和固液分离 MBR(简称 MBR),目前大规模研究并投入生产的只有固液分离 MBR^[2]。这种膜生物反应器(MBR)可以分为2种类型,即浸入式膜生物反应器(如图1)和外置式生物反应器(如图2)。

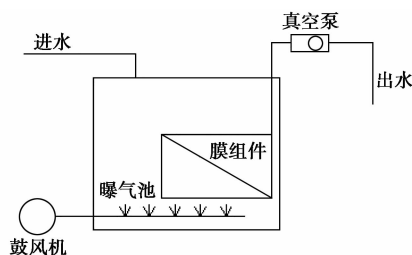


图1 浸入式膜生物反应器

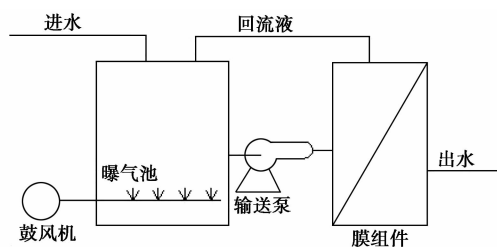


图2 外置式生物反应器

浸入式膜生物反应器将膜组件浸入在生物反应器中,结构较为紧密^[3],大大地节约了空间,而且曝气池里的流动性也能够减缓膜的堵塞,但浸入式 MBR 目前只能用于好氧处理。外置式 MBR 有着相对独立的生物反应器,既可用于好氧处理也可用于厌氧处理,相比于浸入式,有着占地面积较大、膜污

收稿日期:2014-10-24

基金项目:昆明理工大学人才科研启动项目(14118606);国家自然科学基金(51268021, U1137603);国家高技术研究发展计划“863”项目(2012AA062504);国家环境保护部(201422004)

作者简介:刘红兵(1989-),男,硕士生;冯权莉(1965-),女,博士,副教授,研究方向为环境化工,通讯联系人, fengquanli0871@aliyun.com。

染严重和能耗较大的缺点^[4],但外置式便于管理,易于膜的清洗、更换,在废水处理工艺上也有着较为普遍的应用。

1.2 膜生物反应器的特点

膜生物反应器(MBR)技术是将膜技术与生物处理技术相结合的一种新型的废水处理技术,有着很多优于其他生物处理方法的优点。它的主要结构分为生物反应器和膜组件,利用膜组件取代了传统的活性污泥法中的二沉池^[5],使得结构更为简单,占地面积小。膜组件在出水时对出水悬浮物和污泥及其中的硝化细菌等都能起到很好的截留作用,能够高效地进行固液分离,使得出水质量更加优良、更加稳定。对污泥及其中的硝化细菌的截留,能够减缓污泥浓度的降低,有利于硝化细菌等的生长和增殖,提高硝化效率。膜生物反应器(MBR)还能够实现反应器水力停留时间(HRT)和污泥龄(SRT)的完全分离^[6],使得控制更加灵活。膜生物反应器(MBR)的另一大优势就是其物理消毒作用,Skouteris等^[7]的研究表明,膜生物反应器(MBR)对固体悬浮物的去除效率为100%,对病原体等也能够进行完全地去除。

2 膜生物反应器对废水的处理

膜生物反应器(MBR)对废水中有机物的处理主要来自2个方面:生物反应器对有机物的生物降解和吸附,膜组件对有机物的截留和吸附作用。Dorival-García等^[8]专门针对膜生物反应器(MBR)对含喹诺酮的废水处理机理进行了研究,通过实验得出在活性污泥中,对废水中有机物的吸附作用占主导,其次是生物降解。而这2种对有机物去除的途径主要受污泥浓度、温度和初始有机物浓度的影响。Sahar等^[9]通过纳滤——活性污泥法和膜生物反应器法对含几种抗生素的废水处理效果进行比

较,结果表明,膜生物反应器中的膜组件对抗生素等有机物有着一定的吸附作用。2种作用并不是简单地相加,而是相辅相成,相互促进的。膜组件对污泥和有机物的截留增大了污泥浓度,有利于污泥对有机物的吸附,延长了有机物和污泥中微生物的接触时间,使得降解更为彻底,而且有了污泥的处理作用,降低了上清液中有机物浓度,也使得膜组件在对有机物吸附时不至于堵塞,减缓了膜污染的速率。

2.1 普通废水的处理

在近几年的研究和实际应用中,膜生物反应器(MBR)对普通工业废水中的COD、氮和磷的去除效率取得了较好的效果。石玲等^[10]通过MBR工艺模拟实验对采油废水进行处理,运行稳定后对采出水COD平均去除率达到了85%,最高可达97.9%,对于其他成分处理效果也较为优异,达到了国家污水综合排放一级标准。Dvořák等^[11]针对MBR中的硝化作用做了专门的研究,将工业污水和城市污水按一定比例泵入膜生物反应器,当工业污水比率达到40%时,运行稳定后,氨的去除率为98.0%,亚硝酸盐的为50%,几个月后亚硝酸盐的去除率有所提高,但当工业污水比率达到50%,消化作用明显受到抑制,通过实验得出在处理废水中含氮化合物时,处理浓度不宜过高。Sun等^[12]将膜过滤与后置反硝化滤池联用,研究对氮和磷的去除,去除率分别达到了85%和87%。Di等^[13]对2个小型污水处理试验厂的运行情况进行调查,该厂膜生物反应器(MBR)和移动床膜生物反应器(MB-MBR)对COD的去除效率可以分别达到94%和95%,对铵的处理效率也分别达到了99.75%和99.65%。

2.2 制药废水的处理

相比于普通废水,制药废水有许多特殊性。制药废水毒性较大,一般都会含有青霉素、抗生素等药品,这些药品如果流入环境中都会造成很大的危害。

(上接第24页)

[27] Lai Y S, Tsai C W, Yang H W, *et al.* Structural and electro chemical properties of polyurethanes/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 117(1): 91-98.

[28] 李镇江, 梁玮, 张林. 紫外光固化含 POSS 聚氨酯丙烯酸酯的合成、表征与热力学性能研究[J]. *有机硅材料*, 2013, 27(1): 1-5.

[29] 董亚巍, 黄荣华, 张先亮, 等. 氨基-环氧基新型有机硅固化体系[J]. *有机硅材料*, 2010, 24(5): 278-282.

[30] 王度, 邱本陆. POSS 改性聚亚苯基硅氧烷的合成与表征[J]. *有机硅材料*, 2014, 24(5): 349-353.

[31] 张剑桥, 李齐方. 乙烯基 POSS-丙烯酸酯共聚乳液性能研究[J]. *涂料工业*, 2007, (2): 10-11.

[32] Huang X, Zhi C, Jiang P, *et al.* Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride nanotube based epoxy nanocomposites: An ideal dielectric material with high thermal conductivity [J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(14): 1824-1831.

[33] Zhang C X, Bunning T J, Laine R M. Synthesis and characterization of liquid crystalline silsesquioxanes [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3653-3662.

[34] Xue Y, Liu Y, Lu F, *et al.* Functionalization of graphene oxide with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) for multifunctional applications [J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(12): 1607-1612. ■

用普通的生物处理方法时,抗生素等会抑制活性污泥中微生物的生长,影响处理效果,很难达到排放标准。而MBR应用膜分离技术,生物膜既能有效防止抗生素等小分子的渗透^[14],又能使得具有抗生素抗性基因的微生物得以保留,避免了二次污染,又能够保证含抗生素抗性基因的微生物浓度,使得对抗生素的去除效率增加。Kovalova等^[15]对瑞典一家医院MBR废水处理系统的处理效果调查表明,在1年的运行周期内,该系统对废水的处理运行稳定,DOC和COD的处理效率分别达到了94%和92%,硝化作用达到了99%以上,反硝化作用达到了85%以上。以上数据表明,医院废水的特殊性并没有对MBR的生物处理造成影响(该废水中抗生素质量浓度达到了32 μg/L),该调查表明MBR可以用来处理含有毒物质和抗生素等物质的一类特殊废水。贾仁勇等^[16]专门针对污泥缺氧-好氧膜生物反应器(A/O-MBR)和固定化缺氧-好氧膜生物反应器(I-A/O-MBR)工艺进行了实验研究,考察了污泥龄(SRT)和水力停留时间(HRT)对含抗生素污水处理效果的影响,结果表明,在较长SRT下,A/O-MBR受HRT影响较小,对试验中的6种抗生素去除率达到了84.4%,而SRT小于3 d时,去除率明显下降,I-A/O-MBR受HRT影响较大,HRT较低时,处理效果不佳。Xia等^[17]也对A/O-MBR中SRT对抗生素去除率做了研究,表明在较长SRT(大于30 d)下,对抗生素有着较好的去除效果。

阿维菌素发酵废水(AFW)是一种具有高毒性的制药废水,Xu等^[18]利用芬顿-膜生物反应器(Fenton-AO/MBR)对AFW进行处理,在pH为3.5, H₂O₂为4 mg/L, FeSO₄·7H₂O为1.1 g/L,水力停留时间为72 h,回流比为300%的操作条件下,对COD、阿维菌素和总氮量的平均去除率可以分别达到84.3%、79.4%和72.3%,基本达到了国家排放标准。Zaviska等^[19]利用纳米过滤膜生物反应器(NF-MBR)对含有环玲酰胺和环丙沙星的制药废水进行处理,取得了较好的效果。Qiu等^[20]利用UASB-MBR对黄连素废水进行处理,对黄连素、COD、NH₄⁺-N的去除效率在118 d的运行周期后分别达到了99.0%、98.0%、98.0%,通过对UASB和MBR中的菌群进行分析,在这2个反应器中所含的菌属不同,并对有机物的降解分别起到了不同的作用。Galán等^[21]通过对10种抗生素在传统活性污泥法和膜生物反应器法2种方法下的去除效果进行分析和比较,膜生物反应器对大部分抗生素废水都

有着较好的处理效果,但对于一些较为顽固的抗生素处理效果不佳,处理效率仅有45%,相比于传统活性污泥法没有明显的优势。可能是在活性污泥中,能够降解该类抗生素的微生物在其抑制作用下无法存活,仅能通过污泥的吸附作用来进行去除,对于这类抗生素需要在研究中找出新的具有该抗性基因的微生物对其进行降解去除。大量研究表明,转基因可以发生横向转移^[22],Yang等^[23]对抗生素抗性基因在膜生物反应器(MBR)中的横向转移做了研究,结果表明,含有抗生素抗性基因的质粒可以向活性污泥中细菌进行转移。或许这种抗性基因横向转移的方法能够解决许多抗生素降解微生物的生长和存活问题,大大地扩大膜生物反应器(MBR)处理抗生素的种类,提高对顽固抗生素去除效率。

3 膜污染问题

膜生物反应器在处理废水方面具有着众多的优势,有着广泛的应用前景,近几年在我国应用特别广泛。近年来,有机膜和其他方面的成本都有所降低,然而膜污染问题却没有得到很好地解决,阻碍了MBR技术进一步推广,是近几年MBR技术应用研究的难点和热点^[24]。Sun等^[25]针对膜表面的生物聚合物污染问题,采用臭氧氧化技术,能够有效地破坏生物聚合物的结构,增大其通透性,有效地减少了膜的阻塞。张广群等^[26]发现超声波辐射能够延长膜的清洗周期,对膜污染有着一定的缓解作用。Bani等^[27]采用电极絮凝技术,不仅能够很好地降低膜污染速率,而且对COD和磷的去除率都有一定的促进作用。Gao等^[28]通过对A/O-MBR的膜污染情况进行分析,得出微生物群落的均匀度是影响膜污染的一个主要因素,均匀度越高,膜污染越严重,如何降低微生物群落的均匀度也将是降低膜污染的一个主要方向。当然,针对不同成分的废水造成的膜污染,不能一概而论,需要去进行更加有针对性的研究。

4 膜生物反应器在实际应用中的展望

膜生物反应器在近几年内发展迅速,在废水处理中发挥着重要作用,但随着在工业上的推广,也暴露出了很多问题:膜生物反应器一般是采用鼓风机曝气供氧,对氧的利用效率低,能耗较高,如何降低能耗,增加氧的利用率,需要进一步的研究和探索;对于一些有着特殊性质的物质,用普通的膜生物反应器也会有许多不足,如对于危险废弃物,就需要萃取

MBR 在特殊条件下进行处理,这也要求在今后的研究中,对具体的废水处理工艺进行针对性地研究,找到一些有特殊作用的膜生物反应器工艺;如何实现膜生物反应器与其他处理工艺的联用,让各种处理工艺相辅相成,将各种工艺的优点发挥到最大,也是将废水处理工艺进行优化的迫切任务;还有膜的造价问题、膜污染的处理等等,这些都与工艺造价和应用息息相关,需要在今后的研究和工业应用中一一进行解决,才能更好地将膜生物反应器进行推广,让其在废水处理工艺中发挥更加重要的作用。

参考文献

- [1] Yi L, Jiao W, Chen X, *et al.* An overview of reclaimed water reuse in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(10): 1585 - 1593.
- [2] 邵嘉慧,何义亮,顾国维.膜生物反应器:在污水处理中的研究和应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2012.
- [3] Bick A, Plazas T J G, Yang F, *et al.* Immersed Membrane BioReactor (IMBR) for treatment of combined domestic and dairy wastewater in an isolated farm; An exploratory case study implementing the Facet Analysis (FA) [J]. *Desalination*, 2009, 249(3): 1217 - 1222.
- [4] Xingbin S, Jinlong Z. Influence factor and membrane fouling in SMBR for food wastewater treatment[C]//Control, Automation and Systems Engineering, 2009. CASE 2009. IITA International Conference on. IEEE, 2009: 426 - 429.
- [5] 孟慧琳,李江.膜生物反应器在制药废水中的应用[C].第五届全国医药行业膜分离技术应用研讨会论文集,2012.
- [6] 陈福泰,范正虹,黄霞.膜生物反应器在全球的市场现状与工程应用[J].*中国给水排水*, 2008, 24(8): 14 - 18.
- [7] Skouteris G, Hermosilla D, López P, *et al.* Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment; A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198: 138 - 148.
- [8] Dorival-García N, Zafra-Gómez A, Navalón A, *et al.* Removal of quinolone antibiotics from wastewaters by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 442: 317 - 328.
- [9] Sahar E, Messalem R, Cikurel H, *et al.* Fate of antibiotics in activated sludge followed by ultrafiltration (CAS-UF) and in a membrane bioreactor (MBR) [J]. *Water Research*, 2011, 45(16): 4827 - 4836.
- [10] 石玲,吴会胜,刘强,等.利用膜生物反应器处理采油废水[J].*油气田地面工程*, 2014, 33(7): 32 - 33.
- [11] Dvořák L, Svojitka J, Wanner J, *et al.* Nitrification performance in a membrane bioreactor treating industrial wastewater [J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4412 - 4421.
- [12] Sun F, Wang X, Li X. An innovative membrane bioreactor (MBR) system for simultaneous nitrogen and phosphorus removal [J]. *Process Biochemistry*, 2013, 48(11): 1749 - 1756.
- [13] Di Trapani D, Di Bella G, Mannina G, *et al.* Comparison between moving bed-membrane bioreactor (MB-MBR) and membrane bioreactor (MBR) systems: Influence of wastewater salinity variation [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 162: 60 - 69.
- [14] Shen L, Yuan X, Shen W, *et al.* Positive impact of biofilm on reducing the permeation of ampicillin through membrane for membrane bioreactor [J]. *Chemosphere*, 2014, 97: 34 - 39.
- [15] Kovalova L, Siegrist H, Singer H, *et al.* Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor; Performance and efficiency for organic micropollutant elimination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(3): 1536 - 1545.
- [16] 贾仁勇,夏四清,张善发.两种 MBR 工艺处理含抗生素污水效果及反应器内微生物群落结构[J].*净水技术*, 2011, 30(5): 28 - 33.
- [17] Xia S, Jia R, Feng F, *et al.* Effect of solids retention time on antibiotics removal performance and microbial communities in an A/O-MBR process [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 106: 36 - 43.
- [18] Xu Q, Hamid A, Wen X, *et al.* Fenton-Anoxic-Oxic/MBR process as a promising process for avermectin fermentation wastewater reclamation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014.
- [19] Zavisla F, Drogui P, Grasmick A, *et al.* Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 429: 121 - 129.
- [20] Qiu G, Song Y, Zeng P, *et al.* Characterization of bacterial communities in hybrid upflow anaerobic sludge blanket (UASB)-membrane bioreactor (MBR) process for berberine antibiotic wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 52 - 62.
- [21] Galán M J G, Díaz-Cruz M S, Barceló D. Removal of sulfonamide antibiotics upon conventional activated sludge and advanced membrane bioreactor treatment [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 404(5): 1505 - 1515.
- [22] Ho M W. The new genetics and natural versus artificial genetic modification [J]. *Entropy*, 2013, 15(11): 4748 - 4781.
- [23] Yang D, Wang J, Qiu Z, *et al.* Horizontal transfer of antibiotic resistance genes in a membrane bioreactor [J]. *Journal of Biotechnology*, 2013, 167(4): 441 - 447.
- [24] 韩永萍,肖燕,宋蕾,等. MBR 膜污染的形成及其影响因素研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2013, 33(1): 102 - 110.
- [25] Sun F, Wang X, Li X. Effect of biopolymer clusters on the fouling property of sludge from a membrane bioreactor (MBR) and its control by ozonation [J]. *Process Biochemistry*, 2011, 46(1): 162 - 167.
- [26] 张广群,李鹏,秦晓荃.超声波控制膜生物反应器膜污染研究 [J]. *低温建筑技术*, 2012, (11): 13 - 14.
- [27] Bani Melhem K, Elektorowicz M. Performance of the sub-merged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 379(1/2): 434 - 439.
- [28] Gao D W, Wen Z D, Li B, *et al.* Microbial community structure characteristics associated membrane fouling in A/O-MBR system [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 154: 87 - 93. ■