

# 分置式膜—生物反应器处理染料废水的试验研究

杨琦<sup>1</sup> 尚海涛<sup>1</sup> 文湘华<sup>2</sup> 黄霞<sup>2</sup> 钱易<sup>2</sup>

(1 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083;

2 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要** 对分置式膜—生物反应器处理染料废水进行了研究, 进水 COD 为 350~400 mg/L, 出水为 30~70 mg/L, COD 去除率约 85%, 膜的截留去除 COD 约占 10%。TOC 去除率为 85%~90%, 色度去除率约为 70%, 膜生物反应器中的活性污泥的粒径范围为 1~100  $\mu\text{m}$ , 平均粒径 40  $\mu\text{m}$ , 酶的含量为 7.95 mgTTC/gVSS。

**关键词** 分置式膜—生物反应器 染料废水 酶的活性 有机物去除率

## Study on RMBR for dyestuff wastewater treatment

Yang Qi<sup>1</sup>, Shang Hai-tao<sup>1</sup>, Wen Xiang-hua<sup>2</sup>, Huang Xia<sup>2</sup>, Qian Yi<sup>2</sup>

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The recirculated membrane bio-reactor (RMBR) is researched to treat dyestuff wastewater. When the inlet COD level is 350~400 mg/L, in the effluent of the reactor it drops down to 30~70 mg/L. About 10% of COD is caught by membrane. Removal ratios of about 85%, 85%~90% and 70% have been obtained for COD, TOC and colourity respectively. The mean granular size of activated sludge in RMBR is 40  $\mu\text{m}$  with distribution range of 1~100  $\mu\text{m}$ . The enzyme content in the reactor is 7.95 mgTTC/gVSS.

**Keywords:** Recirculated membrane bio-reactor (RMBR); Dyestuff wastewater; Activity of enzyme; Removal rate of organic substances

膜生物反应器是一种将高效膜分离技术与传统活性污泥法相结合的新型水处理反应器系统, 该工艺是将膜过滤组件与生物反应器组合起来, 以膜过滤代替传统活性污泥法中的沉淀池。由于膜的过滤作用, 生物被完全截留在生物反应器中, 实现了水力停留时间与污泥龄的彻底分离, 消除了传统活性污泥工艺中的污泥膨胀问题。由于膜生物反应器具有对污染物去除效率高, 无机膜对微生物有较强截留能力, 所以对难降解和有毒有害化合物有较好处理

效果, 出水水质稳定, 设计、操作简单等优点。

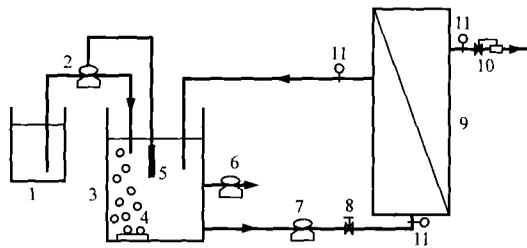
本文应用分置式膜—生物反应器(Recirculated Membrane Bio-Reactor, RMBR)试验装置处理染料废水, 考察膜生物反应器是否对生长期较长的微生物有较好截留作用, 以及对有毒有害染料大分子是否有较好生物处理效果。

### 1 试验条件

#### 1.1 试验装置

试验装置主要由两部分组成, 即无机陶瓷膜过滤组件和生物反应器(见图 1)。活性污泥混合液在生物反应器与膜组件间形成污泥回流。膜过滤采用

国家自然科学基金资助项目(59878025, 40102027)。



1 进水水箱 2 进水泵 3 生物反应器 4 微孔曝气器  
 5 液位控制器 6 排泥泵 7 进料泵 8 阀门  
 9 无机膜组件 10 流量控制阀门 11 压力表

图1 分置式无机膜—生物反应器工艺流程

恒定出水流量操作, 整套装置由自动控制系统保证连续正常运行。

### 1.2 试验用膜

试验用无机膜组件为我国南京化工学院生产的系列管状陶瓷膜。每根膜有5通道, 支撑体为疏松多孔陶瓷材料, 通道内表面为无机氧化铝膜。单通道直径3.5 mm, 长40 cm, 每根膜膜面积约0.03 m<sup>2</sup>, 膜平均孔径为0.2 μm。

### 1.3 试验条件

试验用染料废水为自配水, 基本组分为: MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 59.3 mg/L, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.3 mg/L, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 5.7 mg/L, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 100 mg/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 47.5 mg/L, NH<sub>4</sub>Cl 190 mg/L, 硫脲 40 mg/L, 葡萄糖 250 mg/L, 淀粉 225 mg/L, 酸性媒介黄 GG 20 mg/L, 蛋白胨 20 mg/L, 牛肉膏 20 mg/L。试验操作条件见表1。

表1 试验操作条件

染料浓度 /mg/L	水力停留时间/h	膜面流速 /m/s	运行时间 /d	溶解氧 /mg/L	pH
20	10	2.5~3.2	1~53	2~4	7.5~8.5

## 2 结果与讨论

### 2.1 对 COD 的去除情况

从图2可以看出, 进水 COD 为 350~400 mg/L, 出水为 30~70 mg/L, 膜截流下来的 COD 为 0~30 mg/L, 膜生物反应器对 COD 的总去除率约 85%, 其中生物反应器去除的 COD 约为 75%, 膜去除的约为 10%。对 COD 的去除起主要作用的是生物反应器, 膜主要起分离作用。这是由于在运行开始时, 膜表面没有形成凝胶层, 膜截留的有机物较少, 而活性污泥颗粒的平均粒径一般大于1μm, 大于试验选

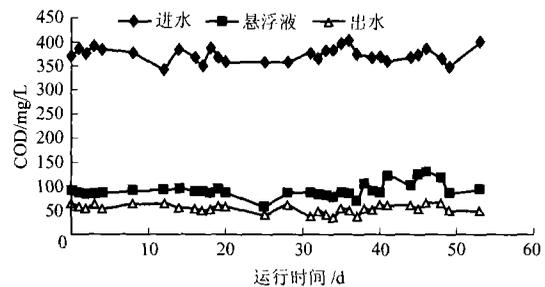


图2 MBR 进水、悬浮液和出水 COD 随时间的变化

用膜的平均孔径(0.2 μm), 故其对活性污泥有较好的截留作用。虽然有较小的颗粒和大分子有机物被膜截留去除, 但去除量较少, 生物反应器起着有机物去除的主要作用。

### 2.2 对 TOC 的去除情况

从图3可以看出, 膜生物反应器对 TOC 的去除率为 85%~90%, 起主要作用的是生物反应器(大于 60%), 但膜对 TOC 有一些截留, 截留率约 10%。

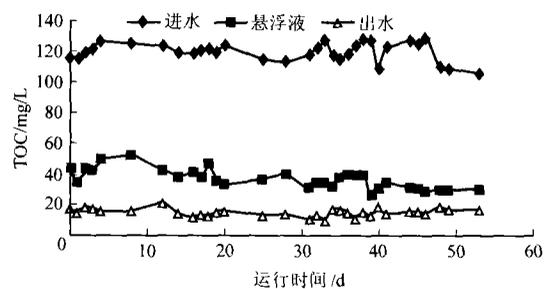


图3 MBR 进水、悬浮液和出水 TOC 随时间的变化

### 2.3 对色度的去除情况

从图4可以看出, 膜生物反应器对色度的去除率约为 70%, 并且试验中发现酸性媒介黄 GG 在细菌中有较大的积聚性。酸性媒介黄 GG 首先被吸附在细菌表面, 由于细菌带负电, 而酸性媒介黄 GG 通过水解后带正电, 产生的静电引力使酸性媒介黄 GG 吸附在颗粒污泥的表面, 然后穿过细菌细胞膜, 与胞内酶结合, 从而引起了酸性媒介黄 GG 在细菌内的积聚, 这也是引起细菌脱色的一个主要原因。因此, 生物反应器对色度去除起了关键性的作用, 膜对酸性媒介黄 GG 的去除作用较小。

### 2.4 反应器中的活性污泥

#### 2.4.1 活性污泥浓度

膜生物反应器中活性污泥的浓度、挥发性悬浮固体的浓度及二者比值都能反映膜生物反应器中的污泥的活性, 传统活性污泥 VSS/MLSS 一般约为

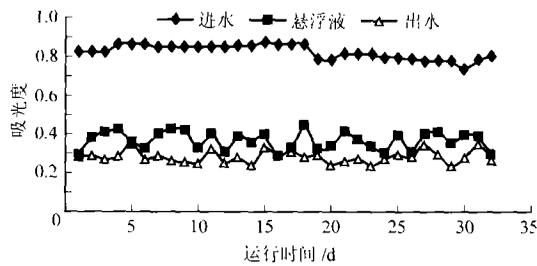


图4 MBR 进水悬浮液和出水吸光度随时间的变化

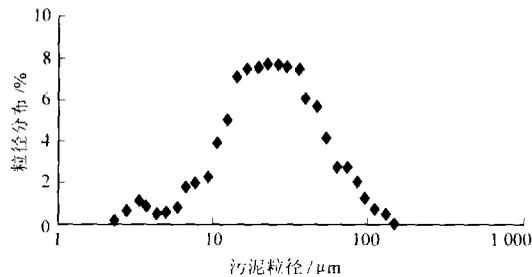


图5 活性污泥中粒径分布

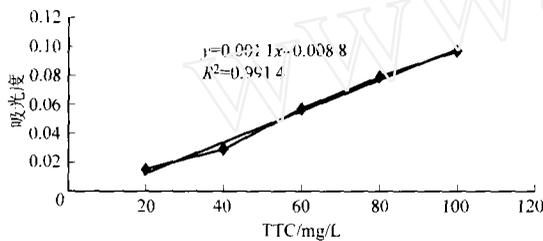


图6 脱氢酶活性标准曲线

0.6。RMBR 反应器中 VSS 约为 6 g/L, MLSS 约为 8 g/L, 且变化不大, VSS/MLSS 为 0.7~0.8, 表明污泥活性较高。

#### 2.4.2 活性污泥的粒径分布

活性污泥颗粒的大小主要是由污泥的种类决定, 而通常污泥(其平均粒径为 0.2 μm)种类是由污泥的生长状态决定的, 污泥的生长状态包括污泥的分散生长、非丝状菌引起的膨胀、细小的颗粒、上浮污泥、丝状菌膨胀和泡沫浮渣等。污泥在驯化过程中的平均粒径为 80 μm, 在加入染料废水运行一段时间后, 颗粒的粒径变为 40 μm(见图 5), 表明此种

废水对活性污泥中的微生物没有大的毒性, 并且可形成良好的菌胶团。

#### 2.5 反应器中活性污泥脱氢酶的活性

##### 2.5.1 反应器中酶的提取

酶的提取见参考文献[12], 本试验采用的萃取剂是丙酮。运行各阶段酶的提取物见表 2。

表2 膜生物反应器酶的产量与组分

组分	TOC	蛋白质	多糖	DNA	RNA
含量/mg/gVSS	2.1	5.29	0.87	0.78	0.61
各组分所占比例/%	26.4	65.5	10.9	9.8	7.7

注: 泥样中酸性媒介黄 GG 的含量为 20 mg/L; 合计得泥样中酶含量为 7.95 mgTTC/gVSS。

##### 2.5.2 反应器中活性污泥脱氢酶的活性

活性污泥法去除有机物主要是靠活性污泥中微生物酶的催化作用使有机物氧化分解。根据酶所催化的反应不同, 将目前已发现的酶分为六大类: 氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂解酶、异构酶、联结酶。其中脱氢酶是氧化还原酶的一种, 被氧化的底物是氢供体或电子供体。根据受体的不同通常分为多种脱氢酶。本试验根据受试的底物不同, 考察不同底物条件下脱氢酶的活性。

活性污泥中微生物所产生的脱氢酶类能使被氧化有机物的氢原子活化并传递给特定的受氢体, 单位时间内脱氢活化氢的能力表现为它的酶活性。如果脱氢酶活化的氢原子被人为受氢体所接受, 就可以在试验条件下利用人为受氢体直接测定脱氢酶活性。人为受氢体通常选用受氢后能够变色的物质, 例如无色的氯化三苯基四氮唑(TTC)受氢后变成红色的三苯基甲胍(TF), 然后利用比色法做定量分析。

具体测定方法是: 首先作吸光度-TTC 标准曲线(见图 6), 然后根据脱氢酶的吸光度, 由标准曲线查出对应的 TTC 浓度, 再换算为单位污泥量的脱氢酶活性(活性污泥浓度为 3.2 g/L), 结果见表 3。

从表3可知, 用纯染料酸性媒介黄 GG 作为底

表3 膜生物反应器中脱氢酶的活性试验结果

底物类型	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
脱氢酶的吸光度	0.205	0.379	0.209	0.06	0.09	0.054	0.089	0	0.140	0.439
脱氢酶活性/mgTTC/gVSS	61	110	62	20	28	18	28	2.5	42	127

注: 1 为 0.5 g/L 葡萄糖; 2 为 2 g/L 葡萄糖; 3 为 0.5 g/L 葡萄糖和 80 mg/L 酸性媒介黄 GG; 4 为 20 mg/L 酸性媒介黄 GG; 5 为 40 mg/L 酸性媒介黄 GG; 6 为 60 mg/L 酸性媒介黄 GG; 7 为 80 mg/L 酸性媒介黄 GG; 8 为空白试剂; 9 为内源呼吸; 10 为未用染料驯化的活性污泥, 仅以 2 g/L 葡萄糖作底物。

物考察污泥中脱氢酶的大小时,底物类型 4, 5, 6, 7 号结果表明以单一的酸性媒介黄 GG 为基质的吸光度低于内源呼吸时(9 号)的值。表明用此种染料直接降解,污泥中降解此种染料的酶含量较小。而用不同浓度的葡萄糖作为底物来考察污泥的活性时,其值都高于内源呼吸值,表明污泥对此种底物有较好的生物降解作用,特别是当葡萄糖的浓度提高到 2 g/L 时,脱氢酶活性为 110 mgTTC/gVSS(2 号),若用 0.5 g/L 葡萄糖作为底物,脱氢酶活性为 61 mgTTC/gVSS(1 号)。表明此种污泥的活性较好,但与未用染料驯化的活性污泥相比活性相对较小些。若用葡萄糖和酸性媒介黄 GG 进行共代谢降解,也就是说,用膜生物反应器的进水作为考察脱氢酶活性的底物,其脱氢酶活性为 62 mgTTC/gVSS。

#### 2.6 反应器污泥中细菌总数的变化

由表 4 可知,随着运行时间的增加,反应器中细菌总数在不断增加,说明污泥的活性较高。

表 4 反应器污泥细菌总数的变化

时间/d	94	97	103	105	120	125	132
细菌总数 / $10^{12}$ 个/mL	4.82	0.6	5.12	4.68	36	40	52

#### 2.7 对酸性媒介黄 GG 积聚性能的研究

膜生物反应器中微生物对染料的积聚试验研究方法为:从膜生物反应器中取出一部分污泥,自来水清洗三次,用葡萄糖配水(COD 500 mg/L)作营养液,模仿膜生物反应器中的停留时间对污泥进行间歇培养 30 天左右,测定 MLSS。然后,取污泥 100 mL 放入三角烧瓶中高温灭菌,测定此种污泥对染料的积聚效果。因为污泥经过清洗及葡萄糖营养液培养,基本上消除了物理吸附的酸性媒介黄 GG。笔者认为酸性媒介黄 GG 首先穿过细菌的生物膜,然后与细菌细胞内的某一类酶结合,造成酸性媒介黄 GG 在细菌内部的积聚。根据国内外水生生物对有机化学品的生物积聚的研究成果,认为生物积聚与有机物的理化特性如水溶性、辛醇/水的分配系数( $K_{ow}$ )等有关。笔者认为,生物积聚除了与有机物的理化特性有关外,还与活性污泥中的细菌种类、酶的特性有关。水生生物的富集因子主要与  $K_{ow}$  有关。经计算酸性媒介黄 GG  $\log(K_{ow})$  值为 -1.39,表明其水溶性较好, $K_{ow}$  值越低,水溶性越好。生

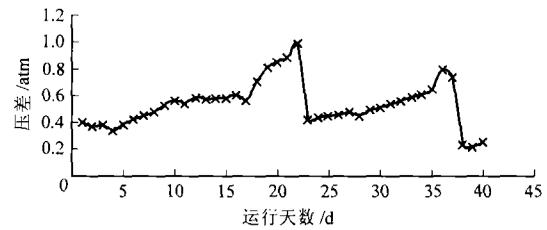


图 7 膜生物反应器压差变化曲线

物积聚系数(BCF)按染料在生物体内平衡浓度和染料在水溶液的浓度之比计算,在染料浓度为 60 mg/L 时为 13.33  $\mu\text{g/g}$ , 80 mg/L 时为 25  $\mu\text{g/g}$ ,若按污泥中挥发性悬浮固体和在细菌中有机平衡浓度之比来算,其值为 0.49  $\mu\text{g/gVSS}$ ,然后通过线性回归得回归方程为: $\log(\text{BCF}) = -8.39 \log(K_{ow}) + 1.66$ 。

通过上述现象可以发现,难降解的有机物在活性污泥中的积聚,主要是因为活性污泥中的微生物没有含有降解此类化合物的酶,造成了有机物的积聚。

#### 2.8 反应器运行过程中压差变化

在膜生物反应器操作运行过程中,由于浓差极化及膜表面的水力特性的作用,溶解性有机物以及悬浮固体会在膜表面沉积,形成膜污染层。

反应器混合液的组分可分为颗粒态的悬浮固体和溶解性有机物。溶解性有机物中有的分子量较大,可以被膜截留;而有的分子量较小,可以通过膜孔进入滤液中,其中一部分有机物可能在过滤过程中被吸附在膜孔内壁,使膜孔径减小。分析以上几种污染物的特点,对溶解态的有机物中大分子造成的膜污染,可以以膜孔堵塞污染模型或混合堵塞污染模型进行描述,而其中小分子溶解态物质造成的污染,则可以用内部孔道堵塞污染模型进行描述。当膜表面开始沉积悬浮固体时,可用滤饼过滤污染模型或混合堵塞污染模型来描述。

由于在试验中分置式膜—生物反应器的运行采用连续运转的方式,膜两测的压差在不断变化。从图 7 可以看出,在反应器运行到 17 天前,膜污染较轻,可能主要是形成凝胶层缘故,但过了 17 天后,压差上升较快,表明膜污染加重,到 23 天,膜污染压力突然增大,膜组件进行清洗。反应器运行周期约为 22 天。

### 3 结论

(1)分置式膜—生物反应器对 COD 去除率约为 85%,其中反应器对 COD 的去除率约为 75%,膜对

COD 去除率约为 10%。

(2)分置式膜—生物反应器对 TOC 去除率为 85%~90%,其中生物反应器对 TOC 的去除率大于 60%,膜对 TOC 去除率约为 10%。

(3)分置式膜—生物反应器对色度去除率约为 70%,其中生物反应器对色度的去除率大于 50%,膜对色度去除率随着配水中染料浓度升高而降低,在低浓度时膜对色度去除率维持在 10%左右。

(4)分置式膜—生物反应器中的活性污泥酶的含量为 7.95 mgTTC/gVSS。

(5)生物反应器在降解难生物降解有机物时,有机物在活性污泥细菌中有积聚现象,其生物积聚系数 BCF 与  $K_{ow}$  成正相关。

#### 参考文献

- 1 Trouve E, et al. Treatment of municipal wastewater by membrane bioreactor: results of a semi-industrial pilot-scale study. *Wat Sci Technol*, 1994, 30:151~157
- 2 Manem J. Membrane bioreactor for wastewater treatment and drinking water production. Proceedings of the 3rd congress of the world federation of engineering organization. Beijing China, 1993. 10~12
- 3 Bailey A, et al. The use of crossflow microfiltration to enhance the performance of an activated sludge reactor. *Wat Res*, 1994, 28:297~301
- 4 Muller E B, et al. Aerobic domestic wastewater treatment in a pilot plant with complete sludge retention by crossflow filtration. *Wat Res*, 1995, 29:1179~1189
- 5 Nagano A, et al. The treatment of liquor wastewaters containing high-strength suspended solids by membrane bioreactor system. *Wat Sci Technol*, 1992, 26:887~895
- 6 Urbain V, et al. Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the activated sludge process. *Wat Sci Technol*, 1998, 37:223~229
- 7 邢专宏,等. 错流式膜—生物反应器处理生活污水及其生物学研究. *环境科学*, 1997, 18(6):23~26
- 8 孟耀斌,等. 分置式膜—生物反应器处理生活污水及其有机物去除速率的确定. *环境科学*, 2000, 21(2): 24~27
- 9 许保玖. 当代给水与废水处理原理. 北京:高等教育出版社, 1991
- 10 顾夏声. 废水生物处理数学模式. 北京:清华大学出版社, 1993
- 11 俞毓馨. 环境工程微生物检验手册. 北京:中国环境科学出版社, 1990. 163~164
- 12 刘锐. 一体式膜生物反应器的微生物代谢及膜污染控制: [学位论文]. 北京:清华大学, 2001. 63~64

※电话:(010)82320921

修回日期:2004-7-21

## 熵 · 险 · 消 防

### 1 什么是熵

能量守恒定律是第一定律,第二定律就是熵增定律。熵是从英文转译的名词,源于热力学,后扩大应用于物理学、化学、生物学和信息学。熵是系统无序的度量。第二定律说:在封闭系统中如无外力介入,其总熵只增不减。熵增是自然趋势。以工程为例,大厦是高度有序的复杂系统,具有低熵值。大厦坍塌,从有序至无序,是熵增过程。

### 2 熵与险

有序度增加,熵值降低,风险相应增大;无序度增加,熵值增加,风险相应减小。增加熵值以减小风险,这就叫熵增以避险。

以游戏为例,如多米诺骨牌效应,上万张骨牌排成一列,井然有序,用手触发第一张骨牌,就激发连锁反应,所有骨牌依次倒下,成为无序状态。以实际工程案例为例,2003年8月美国大停电,一个局部事故触发连锁反应,事故蔓延到广大地区,造成有史以来美国最大规模的停电事故,损失极为严重。序、熵和 risk 的关系就按这样的规律进行。

### 3 熵增避险和消防

熵增可以避险,熵增用以避险,即减少复杂纤巧的程度及有序度,用以增加熵值,降低 risk,如:

(1)以简代繁。只要能满足要求,应力求简单,技术处

理以简代繁而胜于繁。

(2)重复备用。重复就是熵增,可以避险。消防供水的核心部件是消防增压泵,泵会因电气和机械故障而导致不能运行,在工程设计中设置处于待命状态的备用泵,一旦出现意外,备用泵立即投入可以增加系统安全度。

(3)减少环节。即减少有序度,增加熵值,就可以降低 risk。

(4)适当隔离。将大系统分成小系统,小系统的总熵值大于大系统的熵值,所以隔离可以熵增避险。消防中的防火墙、防火分区和水幕是基于这一理念。但隔离和交流是一对矛盾,隔离要适当,不宜过密、过多、过小,否则影响交流。

(5)总体分散。枢纽是集中的,但越集中,熵值就越低, risk 就越大。大而集中的中央枢纽 risk 最高,一旦出现故障,会造成整体瘫痪。分散性枢纽,一个枢纽出故障,影响的是局部。网络系统无枢纽, risk 最低,应予提倡。消防供水系统网状管网供水优于环状管网供水,环状管网供水优于枝状管网供水。

熵增减险的措施还有许多,消防工程目的在于减险,减险的手段就是熵增,这也是目的所在。

(姜文源)