环保与安全

# 无磷条件下膜生物反应器处理化工废水

尚 岩[1,2] 王宝贞[1] 尚 琳[2] 王 琳[1]
(1.哈尔滨工业大学市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090;
2.哈尔滨师范大学化学系,黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要:在进水不含磷条件下,对膜生物反应器(MBR)系统的运行情况进行了研究。结果表明:微生物充分利用体内储存的聚磷酸盐及死亡细胞和碎片中的磷进行生长,因此混合液悬浮固体(MLSS)仍能增加,最后稳定在 8.5 g/L;化学需氧量(COD)处理效果一直较好;氨氮和总氮去除率可达 90%及 70%;系统经历了丝状菌膨胀和非丝状菌膨胀两个阶段。在缺磷的情况下,MBR 系统的处理结果并未受到很大影响。

关键词:膜生物反应器(MBR);污水处理;磷
中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:0253-4320(2003)02-0046-04

## Membrane bioreactor for chemical wastewater treatment without P

*SHANG Yan*[1,2], *WANG Bao-zhen*[1], *SHANG Lin*[2], *WANG Lin*[1]
(1. College of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

**Abstract**: The running of membrane bioreactor(MBR) without P in the influent was studied. The results show that the microorganisms cought grow up by using polyphosphate in their bodis, or the phosphor released from the dead-bodys; At the initial stage, MLSS keeps on increasing, and remains at 8.5 g/L finally; During the experimental period, the chemical oxygen demand (COD) removal efficiency is always stable and excellent. The removals of the $NH_4^+$-N and total nitrogen reach 90% and 70%, respectively after a period of running. Research on the property of MLSS indicates that filamentous bulking and non-filamentous bulking both occur in this system. According to the experimental results, it has no effect on the MBR system when there is no phosphor in the influent.

**Key words**: membrane biological reactor(MBR); wastewater treatment; phosphor

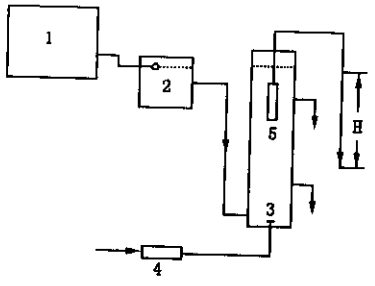
膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)是将生物处理工艺与膜分离技术相结合的一种高效污水处理工艺装置,尤其是一体式膜生物反应器越来越受到研究人员的青睐。此技术具有出水水质好,运行较稳定,节省占地,操作简单,易于实现自动化等优势。膜生物反应器的应用范围不断扩大,此技术可以很好地处理生活污水,且已进入了实际应用阶段。在处理化工废水方面,膜生物反应器也显露出其独有的优势[1]。一般来讲,化工废水较难处理,而且营养成分常不均衡,容易出现 N 或 P 不足的现象。在常规处理化工废水时,常人为投加一定量的 N 或 P,使 BOD/N/P 质量比达到 100/5/1,以维持微生物的正常代谢。但笔者在实验中发现,在 MBR 中若不进行化学除磷或排泥操作,P 的去除很有限,甚至有时出现出水中 P 的含量高于进水的情况。因此,本实验提出,当 MBR 系统中污泥浓度达到一定量,具有一定处理能力后,可不再投加 P,让微生物利用自身储存的多聚磷酸盐,以及死亡的微生物或一些碎片中的 P 来合成新细胞。这样,在保证系统一定的处理效果的前提下,减少了处理成本,为一些化工废水生化处理提供了新思路。

## 1 实验装置及方法

实验装置如图 1 所示,为一体式膜生物反应器。

收稿日期:2002-12-02
作者简介:尚岩(1972-),女,博士生,讲师,主要从事水污染控制研究工作;王宝贞(1932-),男,教授,博导,国际水科学院终身院士,国际水协会理事,主要从事水污染控制及饮用水深度处理技术研究工作,通讯联系人,0451-6282585,baozhen@public.hr.hl.cn。

反应器有效体积为 6 L;体系温度为(22 ± 2)℃;用压缩空气进行曝气,曝气量由空气流量计控制在 0.075 $m^3/h$;膜组件为外压式中空纤维膜,聚丙烯材质,膜表面积为 2 $m^2$,孔径为 0.1 μm,截留相对分子质量为 10 万,产地为浙江大学;靠水头压差出水,调节水头压差,保持水力停留时间(HRT,以 $t_{HR}$ 表示)为 5 h。




1—水箱;2—平衡水箱;3—反应器;4—空气压缩机;5—膜组件

图 1　实验装置图

实验采用人工配水,由淀粉提供碳源,$NH_4Cl$ 提供氮源,实验准备阶段由 $KH_2PO_4$ 提供磷源,另外还投加了一定量的微量元素,以供微生物生长需要。

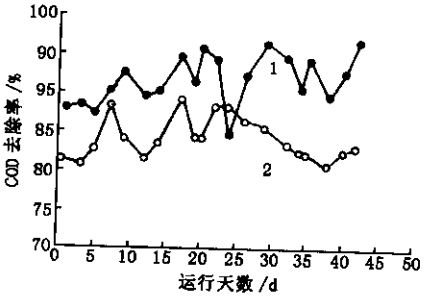
在实验准备阶段,提供充足的 C、N、P,使系统中污泥浓度稳定增长,每 3 ~ 4 天取样测悬浮物(SS),除此之外不进行人为排泥,系统的污泥停留时间(SRT,以 $t_{SR}$ 表示) > 360 d。此阶段化学需氧量(COD)、氨氮、总氮的去除率最佳值分别为 95.9%、96%和 92.1%,污泥质量浓度为 3.55 g/L。此后,停止投加磷源,进行连续试验,对 COD、氨氮、总氮、混合液悬浮固体(MLSS)、污泥指数(SVI,以 $I_{SV}$ 表示)各项指标进行监测,并对污泥进行镜检。

## 2　实验结果与讨论

### 2.1　COD 去除效果及分析

图 2 给出了 MBR 膜出水和反应器上清液 COD 的检测结果。COD 去除效果波动不大。笔者认为,这是由于本实验系统已连续运行了 1 个月,系统中丰富的生物种群已形成,可以很好地将进水中的有机物进行降解。即使在受到外来冲击时,也可以进行自我调整。因为微生物体自身有储存 P 的功能,当进水中不再含有 P 时,体系中丰富的生物种群可以释放生物体中积蓄的多聚磷酸盐,或利用微生物碎片以及死亡细胞中释放的 P 来合成新细胞,而不会对 COD 的处理效果产生很大影响。

MBR 膜出水的水质要好于反应器上清液的水质,这充分体现了膜组件在此工艺中所起的优良的截留作用。另外,随着运行时间的延长,在膜表面逐渐形成的凝胶层也起到了很好的截留作用,它可以截留水中可溶性大分子物质,所以膜出水水质较稳定[2]。凝胶层的这一正面作用是不可忽视的[3]。Pillay 等的研究已证实,控制运行条件,使凝胶层保持适宜的厚度,既可以满足出水要求,又能防止膜的不可逆污染[4]。




1—膜出水;2—上清液

图 2　MBR 系统 COD 去除效果

淹没式 MBR 的膜组件长时间浸泡在生物反应器中,活性污泥中的微生物可以以膜丝为载体而附着生长,即在膜丝表面形成一层生物膜。这时膜生物反应器中存在的是一个悬浮-附着型生长系统,物种更为繁多,处理效果好于膜组件与活性污泥法的单纯组合,此时的 MBR 可称为"生物膜-膜生物反应器"。原水经由悬浮微生物降解所形成的上清液,在通过膜组件时,又被膜丝上的生物膜进一步吸收和分解,所以膜出水水质得到了提高和稳定。

(上接第 45 页)

术的成熟,将进一步降低甲醇车的生命周期总成本,此时,甲醇车的优越性将会逐步显现出来。

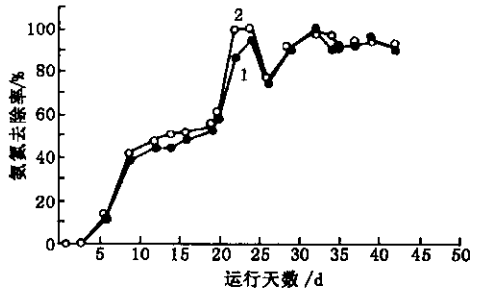
从加气加油站的经营者角度来看,CNG 和甲醇灵活燃料汽车的使用者达到一定数量,投资建设 CNG 加气站和加油站都将会获得良好的经济效益。

## 参考文献

[1] 宋彦勤,李俊峰,张正敏. [J]. 中国能源,2000,(11):20 - 22.
[2] 潘奎润. [J]. 商用汽车,1999,(6):6 - 10.
[3] 黄志甲,张旭,余卓平,等. [J]. 中国能源,2001,(8):30 - 33.
[4] 杨建新,王寿兵,徐成. [J]. 中国环境科学,1999,19(3):285 - 288. ■

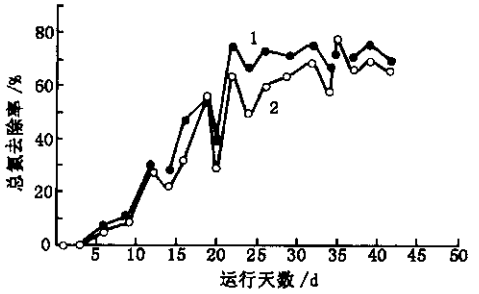
### 2.2 氨氮、总氮去除效果及分析

图 3 和图 4 给出了 MBR 系统的氨氮、总氮去除效果。




1—膜出水 2—上清液

图 3 MBR 系统氨氮去除效果




1—膜出水 2—上清液

图 4 MBR 系统总氮去除效果

体系中突然缺少了磷,使微生物的同化作用受到抑制,引起部分微生物的死亡,并释放出一些氨氮,致使氨氮和总氮的去除效果在运行初期受到了很大影响,COD 因异化作用的存在而波动不大。这种影响在系统运行 10 天后便得到很大的恢复,说明硝化菌已适应了进水磷不足的运行条件。

生物脱氮一般有两种形式:一种是通过同化作用将氮固定在微生物体内,成为细胞的组成成分,通过排泥将氮从污水中去除;另一种是通过硝化-反硝化作用,将污水中的氮通过气体的形式排入大气中,从而将氮除去。在实验初期,污泥量不断增加,同化作用起了主导作用,此时氮主要以同化作用被脱除。

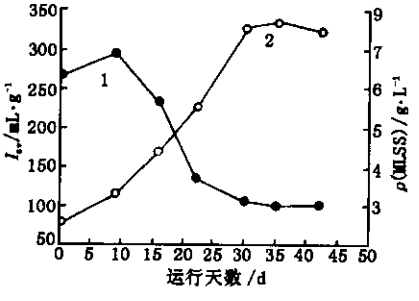
在运行 20 天左右,污泥浓度已经很高,系统中的溶解氧浓度明显下降。当溶解氧向污泥絮体内部扩散时,还要被消耗一部分,因此污泥絮体外部为好氧区,而絮体内部形成了缺氧区,从而具备了同步硝化-反硝化的必备条件。另外,在上清液中含有 50 mg/L 左右的 COD,并且含有较高 COD(约 450 mg/L)的原水进入系统后马上被稀释并扩散到絮体的表面,因此通过污泥絮体的传质过程,仍有一些碳源进到絮体内部,为反硝化提供了足够的碳源,使同步硝化-反硝化得以进行,氮得以脱除。氨氮、总氮的去除效果都比较稳定,氨氮去除率在 90% 左右,总氮去除率在 70% 左右。

值得注意的是,运行过程中发现膜出水中氨氮含量常高于上清液。这是由于中空纤维膜组件在反应器中发生局部堆积,膜丝中间出现了厌氧情况,从而导致膜丝中间硝化作用被削弱所造成的。笔者认为,这是中空纤维膜组件固有的问题,可以对膜组件的结构进行适当调整。本实验是在膜丝中间加放了一个小曝气头,膜丝中间严重的厌氧现象被克服。

本实验 COD、氨氮和总氮的去除效果表明,MBR 系统在缺磷条件下仍能正常运行,没有必要保持传统规定的 BOD 与 P 质量比为 100/1 这样高的进水总磷浓度。总磷含量低一些,甚至为零时,MBR 系统的处理效果并不会受很大的影响。

### 2.3 混合液悬浮固体和污泥指数

从图 5 可知,污泥浓度在开始的前 30 天中仍处于增长状态,这进一步证明生物体中储存的大量聚磷酸盐在本实验条件下是可以释放出来的,从而被生物体利用来合成新细胞。此时污泥指数值表明污泥的膨胀现象十分严重。而在后期,MLSS 的质量浓度基本稳定在 8.5 g/L 左右,说明微生物的生成和死亡速度基本一致,也就是说,新细胞是利用死亡细胞中释放出的 P 来合成的。污泥膨胀现象此时反而不严重了。对于膜生物反应器工艺来讲,由于膜组件的截留作用,污泥膨胀不会引起污泥外流,也不会对出水水质产生不良影响,可以说膜生物反应器工艺是应对污泥膨胀问题的好方法。




1—污泥指数 2—混合液悬浮固体

图 5 混合液悬浮固体和污泥指数的变化曲线

### 2.4 镜检结果与讨论

实验开始阶段,镜检发现污泥中丝状菌很多,这

是由于进水中不再含磷导致营养突然失衡引起的。由于丝状菌的比表面积较大,在低营养物浓度条件下生长速度较快,能比菌胶团细菌增殖得快,从而导致污泥的丝状菌膨胀。运行到第 10 天左右,丝状菌量已明显减少,而此时的菌胶团形态十分规则,只是微生物种类不是很多。十几天后,微生物种类变得丰富多了,且活性很高,此阶段丝状菌的量极少,但污泥指数显示污泥仍处于膨胀状态,这就是所谓的非丝状菌引起的污泥膨胀,又称为高黏度膨胀[5]。此时活性污泥细菌向细胞表面分泌大量多糖类物质,这些黏性多糖的亲水性很强,可在表面吸附大量水分子,菌胶团的密度下降,无法正常压缩脱水,最终导致了污泥的非丝状菌膨胀[6]。此后,微生物量不断增加,且活性很高,污泥膨胀现象不再严重。

后期镜检发现污泥中除大量的后生动物轮虫外,还有大量的点缀瓢体虫(*Aeolosoma variegatum*)。这是污泥中体形最大、分化较高级的一种多细胞动物。轮虫和瓢体虫的出现是系统运行正常,出水水质良好的标志。

## 3　结论

(1)当进水中不再含 P 时,MBR 体系中丰富的生物种群可以释放生物体中积蓄的聚磷酸盐、三磷酸腺苷(ATP),或利用微生物碎片以及死亡细胞中释放的 P 来合成新细胞,而不会对 COD 的处理效果产生很大影响 膜组件及凝胶层的截留作用使 COD 去除效果比较稳定。

(2)氨氮和总氮的去除效果在运行初期受到了很大的影响,运行 20 天后,得以稳定,氨氮去除率在 90% 左右,总氮去除率在 70% 左右。

(3)污泥浓度在开始的前 30 天中仍处于增长状态,此时污泥的膨胀现象十分严重。后期,MLSS 的质量浓度基本稳定在 8.5 g/L 左右,污泥膨胀现象不再严重。

(4)镜检发现污泥经历了丝状菌膨胀和非丝状菌膨胀过程,最终不再膨胀。污泥中出现大量的轮虫和点缀瓢体虫。

(5)MBR 系统在缺磷条件下仍能正常运行,没有必要保持传统规定的 BOD 与 P 质量比为 100/1 这样高的进水总磷浓度。总磷含量低一些,甚至为零时,MBR 系统的处理效果并不会受很大的影响。

本实验是以人工合成废水为原水进行的模拟试验,结果令人满意,为下一步实际采用化工废水进行试验提供了基础数据和依据。

## 参考文献

[1] Knoblock M D, Sutton P M, Mishra P N, *et al*. [J]. Wat Env Res, 1994, 66(2): 133 – 139.

[2] Magara Y, Itoh M. [J]. Wat Sci Tech, 1991, 23(7 – 9): 1583 – 1590.

[3] 罗虹,顾平,杨造燕. [J]. 中国给水排水, 2001, 17(2): 1 – 4.

[4] Pillay V L. [J]. Wat Sci Tech, 1992, 25(10): 149 – 162.

[5] Novák, Larrea L, Wanner J, *et al*. [J]. Wat Res, 1993, 27(8): 1339 – 1346.

[6] 张自杰,周帆. 活性污泥生物学与反应动力学[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1992. ■


# 《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征集入刊单位启事

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,2001 年中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网联合编辑出版了《全国粉体加工设备购销指南》(第一版)。

《全国粉体加工设备购销指南》(第一版)收录了 1041 家相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、烧结、供料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。该手册在 2001 年 10 月出版后,在全国范围内发行,同时在相关的展会上大量赠送,收到了很好的宣传效果。目前该手册已大部分发行、销售完毕,《现代化工》编辑部决定在此基础上出版《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)。

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)将在第一版的基础上修正、补充,并收录部分国外粉体加工设备生产企业的信息。该手册的入刊企业征集工作目前已开始,所有粉体加工设备生产企业均可免费入刊,有意者请速与《现代化工》编辑部联系。入刊资料一定要注明以下项目:单位名称、单位地址、邮编、法人代表、业务联系人、电话、传真、E – mail、主要产品(名称、规格型号,150 字以内)。

联系地址:北京安外小关街 53 号　邮编:100029　E – mail:mci@cheminfo.gov.cn

入刊联系人:胡世明(010 – 64444095/64444090 拨 839,837 ~ 841)

广告联系人:张淑兰(010 – 64444105/64444095 拨 840,837 ~ 841)