

膜生物反应器废水处理工艺的研究进展*

黄霞 桂萍 范晓军 汪诚文 钱易

(清华大学环境工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室,北京 100084)

摘要 膜生物反应器是近年新发展起来的高效废水处理工艺。该文介绍了膜生物反应器组合工艺的特点,综述了国内外的研究进展以及目前的应用现状,展望了今后的发展前景。

关键词 膜生物反应器 废水处理 废水回用

Study on the Progress of Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment

HUANG Xia GUI Ping FAN Xiaojun WANG Chengwen QIAN Yi

(Environmental Engineering Department State Key Lab on Environment Simulator and Pollution Control,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Membrane bioreactor is a new efficient wastewater treatment technology developed recently. The characteristics of membrane bioreactor combined technology was described, the study progress and application situation were summarized, and the future development was finally prospected.

Key words Membrane bioreactor; Wastewater treatment; Wastewater reuse

以活性污泥为代表的传统好氧生物处理工艺长期以来在生活污水以及工业废水处理中得到了广泛应用。但由于采用重力式沉淀池作为处理水和微生物的固液分离手段,由此带来了以下几方面的问题:

由于沉淀池固液分离效率不高,曝气池内的污泥难以维持到较高浓度,致使处理装置容积负荷低,占地面积大; 处理出水水质不够理想且不稳定; 传氧效率低,能耗高; 剩余污泥产量大; 管理操作复杂。

近年来,随着社会经济的发展和人民生活水平的提高,人们对水环境质量的要求越来越高。传统的生物处理工艺出水难以满足越来越严格的污水排放标准的要求。另一方面,经济的发展所带来的水资源的日益短缺也迫切要求开发合适的污水资源化技术,以缓解水资源的供需矛盾。

在上述背景下,各种新型、改良的高效废水生物处理技术应运而生。而其中引人注目的是用膜分离技术代替传统的重力式沉淀池,构成了新型的水处

理技术——膜生物反应器组合工艺。以下将介绍膜生物反应器新型废水处理工艺的特点、国内外研究进展以及应用现状,展望今后的发展前景。

1 膜生物反应器及其发展历史

1.1 膜生物反应器的兴起与发展

膜生物反应器最先用于微生物发酵工业。在废水处理领域中的应用研究始于 60 年代的美国^[1]。但当时由于受膜生产技术所限,膜的使用寿命短,水通透量小,使其在投入实际应用中遇到障碍。70 年代后期,日本研究者根据本国国土狭小、地价高的特点对膜分离技术在废水处理中的应用进行了大力开发和研究^[2,3],使膜生物反应器开始走向实际应用。进入 80 年代后,国际上对膜生物反应器的研究更是方兴未艾^[4]。日本建设省制订了“ Aqua Renaissance 90 ”大型研究计划^[5],其内容主要包括新型膜材料的开发,膜分离装置的研究等。法国、美国、澳大利亚等国对膜生物反应器的研究也投入了很大力量。使膜生物反应器的研究内容更加全面而深入,为 90 年代的进一步推广应用奠定了技术基础。

现在膜生物反应器已成功地应用于水道污水处理^[6],粪便污水处理^[7,8]、垃圾渗滤液等废水处理中^[9]。

收稿日期:1996-07-19

第一作者:女,1963年生,教授

* 国家自然科学基金资助项目

我国对膜生物反应器的研究还刚刚起步。1993 年上海华东化工学院研究了用膜生物反应器处理人工合成污水和制药废水的可行性。吴开芬等人研究了用中空纤维超滤膜处理回用印钞厂擦板液^[10]的可行性。但有关实际应用尚未见报道。

1.2 膜生物反应器的组成

1.2.1 工艺组成

膜生物反应器组合工艺一般由生物反应器与膜分离组件组成。根据膜组件设置的位置,可分为分置式和一体式 2 种。根据生物反应器有无供氧又可分为好氧式膜生物反应器和厌氧式膜生物反应器。

图 1 是分置式膜生物反应器的示意图^[11]。膜组件一般采用加压的方式。生物反应器的混合液经

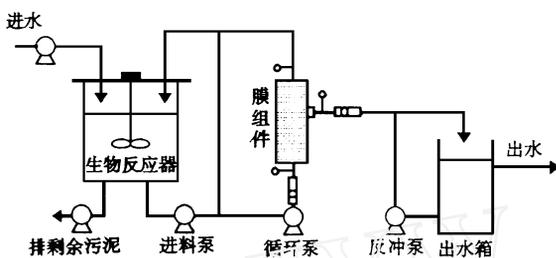


图 1 分置式膜生物反应器示意图

泵增压后进入膜组件,在压力作用下混合液中的液体透过膜,成为系统处理水;固形物、大分子物质等则被膜截留,随浓缩液回流到生物反应器内。分置式的特点是运行稳定可靠,操作管理容易,易于膜的清洗、更换及增设。但一般条件下为减少污染物在膜表面的沉积,由循环泵提供的水流流速都很高,为此动力消耗较高。

一体式的膜生物反应器组合工艺是将膜组件置入反应器内,通过真空泵或其他类型泵抽吸,得到过滤液^[12]。为减少膜面污染,延长运行周期,一般泵的抽吸是间断运行的。与分置式相比,一体式的最大特点是运行动力费用低,但在运行稳定性、操作管理方面和清洗更换上不及分置式。

目前,分置、好氧式膜生物反应器技术较为成熟,应用较广;一体式和厌氧式膜生物反应器的应用实例还较少。

1.2.2 膜与膜组件的种类

按截留分子量来分膜种类有:微滤膜、超滤膜和反渗透膜^[13]。常应用于膜生物反应器废水处理工艺中的是微滤膜和超滤膜。反渗透膜由于需很高的过滤压力,动力消耗高,一般仅用于处理出水需脱盐

的情况。

按材质来分膜种类有:有机膜(如聚砜膜、聚丙烯腈膜等)和无机膜(如陶瓷膜等)。有机膜制造成本相对便宜,应用相对广泛,但在运行过程中易污染,寿命短。而无机膜可以弥补有机膜的不足,抗污染能力强,寿命长,能在恶劣的环境下使用,但目前制造成本较高,使其广泛应用受到了限制。

膜组件形式主要有平板式、管式、中空纤维式、螺旋式、毛细管式等。在分置式膜生物反应器工艺中,平板式、管式等应用较多;在一体式膜生物反应器工艺中,多采用中空纤维式、平板式等。

1.3 膜生物反应器组合工艺的特点

膜生物反应器主要有以下特点: 污染物去除效率高,处理出水水质良好。不仅对悬浮 SS、有机物去除效率高,而且可以去除细菌、病毒等^[14],出水可直接回用。膜分离可使微生物完全截留在生物反应器内,实现反应器水力停留时间和污泥龄的完全分离,使运行控制更加灵活、稳定。生物反应器内的微生物浓度高,装置处理容积负荷大,设备占地少。有利于增殖缓慢的微生物,如硝化细菌的截留和生长^[15,16],系统硝化效率得以提高。同时可提高难降解有机物的降解效率。传质效率高,氧转移效率高达 26%~60%左右^[17]。污泥产量低。

易于实现自动控制,操作管理方便。

但膜生物反应器也存在一些不足之处,如能耗较高^[18],在运行过程中膜易受到污染,产水量降低^[19,20],制造成本较高等。

2 膜生物反应器废水处理工艺的研究进展

有关膜生物反应器废水处理工艺的研究主要包括整体工艺及其处理效果、生物反应器特性以及膜过滤特性等方面,下面就主要内容作一简单的概括。

2.1 整体工艺与处理效果

早期的膜生物反应器废水处理工艺的研究主要集中在应用的可行性、处理效果以及运行的稳定性等方面。许多研究者都证实了膜生物反应器能够获得良好的出水水质。日本的三井石化公司对膜生物反应器的污水处理效果进行了全面的研究。采用活性污泥法与平板膜相组合,直接处理未经稀释的高浓度粪便污水,取得了前所未有的处理效果^[9]。用于处理大楼生活污水时,不仅可以使 BOD、COD 降到很低,而且可以使处理出水检不出细菌等,可直接作为楼房中水道用水、草地喷水和汽车冲洗水等,达到了污水回用的目的^[3,6]。

在膜生物反应器运行的稳定性方面,保田雄二^[21]发现其稳定出水可以超过 1 个月。而真柄泰基^[7]研究中的稳定出水期超过 2 个月。三井石化公司的研究表明稳定出水期可超过 2.5 个月^[9]。这些研究成果为膜生物反应器的实际应用提供了最基础的技术依据。

在膜生物反应器研究的早期,生物反应器基本上都是采用活性污泥法,膜组件也多采用加压式平板膜,废水种类也主要集中在生活污水和粪便污水等。随着膜材料的发展、生物反应器新工艺的开发和研究工作的不断深入,近年出现了一些新型的膜生物反应器,废水研究对象也不断扩大。

如 Yamamoto 等^[12]对中空纤维式组件置入活性污泥反应器的方式进行了研究。结果发现,在有机负荷 COD 为 $1.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下, HRT 为 4 h 时,稳定运行了 120 d。其 COD 去除效率大于 95%, 60% 的氮可通过间歇曝气得以除去。

日本建设省的大型“ Aqua Renaissance 90 ”研究计划^[5],则主要是研究膜厌氧生物反应器。对酒精发酵废水、造纸和纸浆废水等进行了小试、中试评价试验后,现进入了试验工厂运转试验。南非的 ROSS^[22]等也对膜厌氧反应器处理玉米废水进行了研究,经过 15 个月的生产性试验,表明 COD 的去除率可达 97%,在料液流速 $1.6 \text{ m}/\text{s}$,反应器悬浮污泥浓度 $21 \text{ kg}/\text{m}^3$,操作压力为 450 kPa 的条件下,膜通透量为 $8 \sim 37 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。Li 等^[23]报道了在 35 °C 温度下,用厌氧式膜生物反应器处理 COD 浓度高达 $25\,000 \sim 60\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 的奶酪废水的生产性试验,其结果表明 COD 去除率达 95% ~ 99%。

以上研究表明,膜生物反应器应用于废水处理是可行的,并具有高效的污染物去除效率和一定的运行稳定性。

2.2 生物反应器特性

如前所述,膜生物反应器的最大特点是膜的高效分离作用可以使微生物和大分子物质等全部截留在反应器内。在这一封闭系统中,与活性污泥法相比。微生物特性如何变化一直是人们所关心的问题。

很多研究者认为,在分置式膜生物反应器系统中,高膜面流速产生的高剪切力的作用使得污泥絮体的平均尺寸较小,有利于传质过程^[17]。同时反应器内水流的剧烈紊动使微生物在种类上有所减少,与活性污泥相比原生动物的生长受到了一定的限

制^[24]。

关于反应器内高浓度的活性污泥,有研究者认为可以通过微生物自身的内源呼吸消化,保持污泥量恒定,无剩余污泥产生。但由于随进水带入的无机成分的积累等,污泥活性有降低,定期排泥还是必要的^[25]。

2.3 膜过滤过程及其影响因素

影响膜的过滤过程的主要因素有:膜的性质、料液性质和膜分离的操作条件等。

2.3.1 膜性质

膜的性质包括膜孔径大小、憎水性、电荷性质、粗糙度等。关于膜孔径对膜通透量和过滤过程的影响,许多研究者都认为存在一个合适的范围。松尾^[26]对不同截留分子量的超滤膜进行了过滤试验,发现截留分子量小于 300 000 时,随截留分子量,即膜孔径的增加,膜的通透量增加;大于该截留分子量时,通透量变化不大。而膜孔径增加至微滤范围时,膜的通透量反而减少,推测这主要与细菌在微滤径内造成不可逆的堵塞有关^[27]。Shimizu^[28]在用 $0.01 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 的陶瓷膜进行试验发现,以孔径为 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的膜通透量最大。

Magara^[29]研究了不同截留分子量的膜对过滤水质的影响,结果发现当膜的截留分子量低于 20 000 时,随着膜的截留分子量的增加,出水 COD 增加;当截留分子量高于 20 000 时,出水的 COD 浓度不再变化。这说明膜表面形成的凝胶层也起到了过滤作用,而膜此时只起支承作用。

此外,Reihanian 等^[30]在对膜分离蛋白质的研究中发现,憎水性膜对蛋白质的吸附小于亲水性膜,因此能获得相对较高的膜通透量。但在浓差极化效果强烈时,这种作用不显著。易受蛋白质等污染的膜有聚砜等,而憎水性强的聚丙烯腈膜和聚烯烃膜等受到的污染程度较轻^[4]。Nakao 等^[31]发现与膜表面有相同电荷的料液能改善膜表面的污染,提高膜通透量。Shoji 等^[32]的研究结果表明,膜表面粗糙度的增加使膜表面吸附污染物的可能性增加,但同时另一方面由于也增加了膜表面的扰动程度,阻碍了污染物在膜表面的形成,因而粗糙度对膜通透量影响是两方面效果的综合表现。

2.3.2 料液性质

料液的性质主要包括料液固形物质及其性质(如固体粒度分布、胞外多聚物浓度等)、溶解性有机物及其组成成分等。有关此方面的研究报道很多,

特别是就固形物质和溶解性有机物浓度影响的报道较多。

Magara 和 Itoh^[29]在活性污泥的条件下,认为污泥浓度过高对膜分离会产生不利影响,得出膜通透量与 MLSS 的对数呈线性下降关系。其他许多研究者也证实了这一观点^[4,33,34]。日笠等^[3]认为维持生物反应器内较高的污泥浓度,有利于增加基质的去除速率,但由于膜的污染加快,兼顾两者,微生物的适宜浓度为 6 000 mg/L 左右。而 Harada 等人^[35~37]则强调混合液溶解性有机物的影响大于 MLSS 的影响,浏上^[35]等认为 MLSS 在 4 000 ~ 24 000 mg/L 时,对膜通透量无影响。

存在以上不同的观点,主要是由于试验条件不同。同时也由于对膜污染物以及料液性质之间的相关性还缺乏定量的分析和考察。

2.3.3 膜分离的操作条件

膜分离的操作条件主要包括:操作压力、膜面流速和运行温度。对于压力一般认为存在一临界压力值。当操作压力低于临界压力时,膜通透量随压力的增加而增加;而高于此值时会引起膜表面污染的加剧,通透量随压力的变化不大^[38]。临界压力值随膜孔径的增加而减小。Saw^[4]报道微滤膜的临界压力值在 120 kPa 左右,超滤膜的临界压力值在 160 kPa 左右。

膜面流速的增加可以增大膜表面水流扰动程

度,改善污染物在膜表面的积累,提高膜通透量。其影响程度根据膜面流速的大小、水流状态(层流或紊流)而异^[4]。但 Devereux 等^[39]发现,膜面流速并非越高越好,膜面流速的增加使得膜表面污染层变薄,有可能会造成不可逆的污染。

升高温度有利于膜的过滤分离过程。Magara 和 Itoh^[29]的试验结果表明,温度升高 1 °C 可引起膜通透量变化 2 %。他们认为这是由于温度变化引起料液粘度的变化所致。

3 膜生物反应器在废水处理中的应用实例

3.1 在中水道污水回用中的应用

中水道系统是污水回用的一大对策。在日本等国已得到广泛实施。由于受使用目的和城市建筑的限制,一般要求回用于中水道的处理水必须有良好的水质,不能产生卫生上的问题,视觉上或嗅觉上的不快感,同时要求污水处理系统流程简单,占地小,有很高的稳定性,并且方便管理。膜生物反应器正是具备了这些特点,因此 80 年代中在日本等国首先得到了广泛应用。如日本三井石化工业公司建在东京某大楼的水再生系统,日处理水量已达 200m³/d,目前在日本已有近 100 处的高楼的中水处理采用了膜生物反应器。

表 1 为日本某一活性污泥法 - 平板膜组合工艺的设计参数,表 2 列出了其处理效果。

表 1 活性污泥 - 平板膜组合工艺设计参数

膜		曝气池			膜分离		
材 质	截留分子量	污泥浓度 (mg/L)	HRT (h)	BOD 负荷* [kg/(kg·d)]	BOD 去除率 (%)	压力 (MPa)	膜面流速 (m/s)
聚丙烯腈	20 000	6 000 ~ 10 000	1.5	0.2 ~ 0.3	98 ~ 99	1.96 ~ 2.94	2 ~ 2.5

*每千克悬浮污泥每天所消耗 BOD 的量

3.2 在粪便污水处理中的应用

粪便污水中有机含量很高,其处理普遍采用生物法。但一般必须先将污水稀释后才能进行正常处理。膜生物反应器的出现使粪便污水经稀释的直接处理成为了可能^[7,8]。日本开发了各种应用膜分离技术的粪便污水处理工艺,其核心是超滤膜组件与高浓度的活性污泥法相结合的部分。如某一粪便污水处理厂采用的主要处理流程为:活性污泥 - 膜分离组合工艺 混凝 - 膜分离组合工艺 活性炭吸附出水,其实际运行效果如表 3。

经活性污泥 - 膜分离处理后,BOD 和 TN 可分别去除 99 % 和 90 % 以上;混凝 - 膜分离可去除残存

COD_{Mn} 的 50 % ~ 70 %;活性炭吸附可再进一步去除 60 % ~ 90 % 左右,使系统出水 BOD 浓度 < 5 mg/L, TN < 10 mg/L,色度 < 10。

目前以膜分离技术为中心的粪便污水处理工艺已在日本等国得到了广泛应用。

3.3 在其他废水处理中的应用

除中水回用、粪便污水处理以外,膜生物反应器也被考虑用于市政污水的处理。Trouve 等^[40]利用膜生物反应器处理市政污水已达中试规模,日处理水量 1 840 m³/d,试验结果表明,系统 COD 及 NH₃ - N 的去除效率达 93 % ~ 99.9 %,系统产水率为 60 ~ 80 L/(m²·d) 达 15 d 以上,系统稳定运行达 100 d

表 2 活性污泥 - 平板膜组合工艺污水处理效果

项 目	pH	BOD (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	SS (mg/L)	色度 (度)	MBAS (mg/L)	大肠杆菌数 (个/mL)
原 水	5.3	330~710	130~250	43.2	3.3	81~310	24~48	5.1~9.1	—
处理水	7.5	1~5	10~14	6.9	0.6	未检出	3~8	0.6~0.8	未检出

表 3 粪便污水的处理效果

处理流程	pH	BOD	COD _{Mn}	SS	TN	TP	Cl ⁻	色度(度)
粪便污水	7.7	5 300	4 700	6 700	2 500	220	1 900	—
活性污泥 - 膜分离处理水	7.1	2.6	330	<2	29	—	1 400	—
混凝 - 膜分离处理水	4.6	<1	67	<2	13	<0.1	2 000	—
活性炭处理水	5.0	<2	<1	<1	3.8	<0.1	1 800	<0.1

以上。另外,膜生物反应器垃圾渗滤液以及其他高浓度工业废水,如玉米废水、奶酪废水等的处理应用中得到了很大关注,已有一些应用实例^[9,22,23]。日本通产省的“ Aqua Renaissance 90 ”大型开发项目^[5],也是主要针对酒精发酵废水、造纸与纸浆废水、淀粉废水等工业废水,开发高效低耗的厌氧生物反应器与膜组合系统。该试验现已进入实验工厂运转,处理能力 5~10 m³/d。

4 膜生物反应器的发展前景

如前所述,膜生物反应器废水处理新工艺具有普通生物处理工艺不及的优点,因此在中水道污水处理、废水回用、粪便废水处理以及其他高浓度工业废水处理中得到了广泛应用和关注^[41,42]。但另一方面由于膜生物反应器投资及运行费用较高,目前在废水处理中全面推广还有一定困难。

当今世界科学技术的发展日新月异。随着膜制造技术的进步,膜质量的提高和膜制造成本的降低,膜生物反应器的设备投资也会随之降低。如聚乙烯中空纤维膜、新型陶瓷膜的开发等已使其成本比以往有很大降低。另一方面,各种新型膜生物反应器的开发也使其运行费用大大降低,如在低压下运行的抽吸式膜生物反应器、厌氧式膜生物反应器等与传统的好氧加压膜生物反应器相比,其运行费用大幅度下降。因此,从长远的观点来看,膜生物反应器在水处理中应用范围必将越来越广。

在我国有关膜生物反应器的研究还较少,尚未见有实际应用报道。希望今后能加快研究步伐,使膜生物反应器技术能在中水道、污水回用等方面得到应用。

5 参考文献

- Hardt F W, Clesceri L S, et al. J WPCF, 1970, 42: 2135
- 井上源之助,等. 造水技术, 1987, 12: 1
- 日笠胜. 用水与废水, 1985, 27(16): 1015
- 蒲野纹平,等. 水处理技术, 1990, 31: 183

- 岑运华. 水处理技术, 1991, 17(5): 318
- 金山彦喜. 水质污浊研究, 1990, 13: 85
- 真柄泰基. 水质污浊研究, 1990, 13(2): 17
- 河村清史, 井上雄三. 水环境学会志, 1995, 18(2): 90
- 滨光太郎, 片山茂. 用水与废水, 1987, 29(10): 36
- 吴开芬,等. 环境科学, 1990, 14(4): 20
- Manem J. Membrane bioreactors for wastewater treatment and drinking water production. Proceedings of The 3rd World Congress of the World Federation of Engineering Organizations, Beijing China, 1993, 907~914
- Yamamoto K, Hiasa M, et al. Wat Sci Tech, 1989, 21: 43
- 邵刚. 膜法水处理技术. 北京:冶金出版社, 1992
- Kolega M, Grohmann G S, et al. Wat Sci Tech, 1991, 23: 1609
- Suwa Y, Suzuki T, et al. Wat Res, 1992, 26: 1149
- Chiemchaisri C, Yamamoto K, et al. Wat Sci Tech, 1993, 27: 171
- 村重重生,等. 用水与废水, 1990, 32(12): 44
- Uchida S, Zosuiji jutsu, 1987, 9(10): 36
- 柳根源,等. 水处理技术, 1993, 34(9): 439
- 尾崎博明. 水环境学会志, 1995, 18(2): 79
- 保田雄二. 水处理技术, 1991, 32(8): 31
- Ross W R, et al. Wat Sci Tech, 1992, 10: 27
- Li A Y, Corrado J J. Proc Ind Waste Conf, 1985, 40: 399
- 范晓军. 膜生物反应器工艺处理生活污水中试研究: [博士学位论文]. 北京:清华大学, 1995
- Chaize S, Huyard A. Wat Sci Tech, 1991, 23: 1591
- 松尾友矩. 用水与废水, 1987, 29(10): 921
- Krauth K H, et al. Desalination, 1988, 68: 179
- Shimizu Y, et al. Kagaku Kogaku Ronbun Shu, 1990, 16: 145
- Magara Y, Itoh M. Wat Sci Tech, 1991, 23: 1583
- Reihanian H, et al. J Membr Sci, 1983, 16: 237
- Nakao S, et al. Desalination, 1988, 70: 191
- Shoji M, et al. J Membr Sci, 1990, 54: 269
- 松本丰,等. 化学工学论文集, 1988, 14: 462
- 黄霞,等. 第三届海峡两岸环境学术研讨会论文集. 北京:中国环境科学出版社 1995. 95
- 浏上善弘,等. 卫生工学研究论文集, 1987, 23: 239
- Harada H, Momonoi K, et al. Wat Sci Tech, 1994, 30(12): 307
- Sato T, Ishii Y. Wat Sci Tech, 1991, 23: 1601
- Marshall A, et al. Desalination, 1993, 91: 65
- Devereux N, Hoare M. Biotechnol Bioeng, 1986, 28: 422
- Trouve E, et al. Wat Sci Tech, 1994, 30(4): 151
- Canals, et al. Wat Sci Tech, 1994, 30(8): 97
- Fakhrul I Razi, Ahmadum. Wat Sci Tech, 1994, 30(12): 321