

淹没式 MBR 处理啤酒废水的净化效能研究

封莉², 张立秋^{1,2}, 吕炳南², 张晓菲²

(1.中国地震局工程力学研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2.哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:在投加营养物质,保持 COD:TN:TP=100:5:1 的条件下,淹没式 MBR 对啤酒废水中的 COD、NH₄⁺-N 有着较好的去除效果,系统稳定时 COD 与 NH₄⁺-N 的平均去除率均在 90%以上,而且 MBR 工艺对进水有机负荷的冲击具有较强的短时适应能力,当 COD 污泥负荷由 0.27g/g·d 突然增加至 0.54g/g·d 时,出水 COD 浓度未出现明显的波动。通过 GC/MS 分析得出,膜组件出水中剩余的有机物主要为高分子量的烷烃类,膜组件对于保证系统的最终出水水质起到了关键的作用。

关键词:淹没式 MBR;啤酒废水;冲击负荷;同步硝化-反硝化

中图分类号:X703.1;TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:1000-3700(2005)05-0046-05

目前,国内外对 MBR 工艺处理啤酒废水的研究还较少。日本的学者利用 MBR 进行了处理酒精发酵废水的试验研究,并在鹿儿岛县鹿屋市 NEDO 酒厂进行了现场试验,取得了较好的处理效果^[1];ROSS 等采用厌氧 MBR 处理啤酒废水,在进水 COD 浓度为 6700mg/L 的情况下,获得了 96%~99% 的 COD 去除率^[2];王连军等采用无机膜-生物反应器进行了处理啤酒废水的试验,COD 的去除率达到了 96%,浊度和悬浮物的去除率接近 100%^[3];Cornelissen 等采用淹没式 MBR 处理啤酒废水,在进水 COD 浓度为 1500~3000mg/L 的情况下,出水 COD 浓度在 30mg/L 左右,通过显微摄影发现,MBR 中的污泥絮体非常细小^[4]。目前国内外对 MBR 工艺处理啤酒废水的研究还不够深入和系统,本试验中对淹没式 MBR 处理啤酒废水的净化效能进行了详细地考察。

1 试验与分析方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。

配置的啤酒废水在贮水箱 1 中贮存,通过平衡水箱 2 来自动调节反应器内进水量;生物反应器 3 的有效容积为 37L,在其中安装温控加热器 5;反应

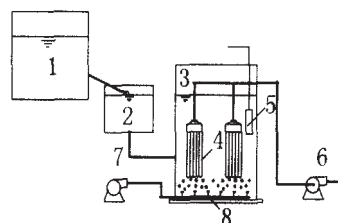


图 1 试验装置示意图

器内安装中空纤维膜组件 4,共 2 组,膜孔径为 0.1μm,聚丙烯材质,每组膜表面积为 1.5m²;反应器的出水通过抽吸泵 6 产生,试验中对抽吸泵的工作进行了自动和手动二种控制,使其既可以连续工作,也可以间歇工作;反应器底部设置砂头曝气器 8,空气来自供气泵 7。

1.2 试验水质

试验用水采用瓶装啤酒、氯化铵、磷酸二氢钾、硫酸镁、氯化钙、淀粉等人工配制而成,主要水质指标范围是:COD 为 864~1780mg/L, NH₄⁺-N 为 34.5~63.6mg/L, TN 为 46.3~70.2mg/L, TP 为 7.6~13.4mg/L, pH 值范围 6~8。

1.3 水质分析方法

全部按照国家环保局颁布的水质监测分析方法进行,分析项目包括:MLSS、COD、TN、TP、NH₄⁺-N、DO、pH 等。

收稿日期:2003-12-30

基金项目:国家“十五”科技攻关计划项目(2002BA806B04)

作者简介:封莉(1972-),女,讲师,博士后,研究方向:污水处理与资源化,膜法水处理技术。

1.4 试验条件

为了缩短污泥培养时间, 采用污泥接种法, 生物反应器内接种的污泥取自 MBR 处理生活污水的剩余污泥, 反应器内起始接种污泥浓度为 3512mg/L。配置的啤酒废水直接进入反应器, 开始连续运行, 控制反应器内水温在 24℃ 左右, DO 在 2~4mg/L, pH 值在 6~8 之间, 水力停留时间为 8~9h, 在此条件下, 连续 30d 考察了淹没式 MBR 对啤酒废水的净化效能。

2 结果与讨论

2.1 淹没式 MBR 对 COD 的去除效果

从反应器运行开始, 基本维持进水中营养比为 COD:TN:TP=100:5:1, 测定了反应器进、出水 COD 浓度的变化以及反应器内污泥浓度 MLSS 的变化, 结果如图 2 和图 3 所示。

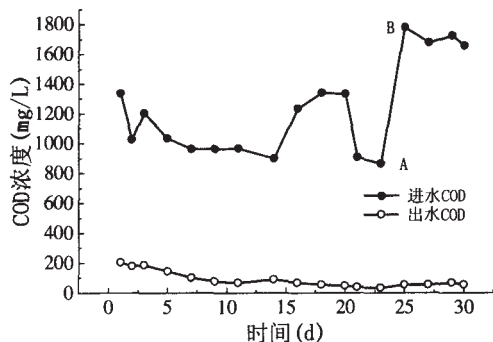


图 2 进出水 COD 浓度变化曲线

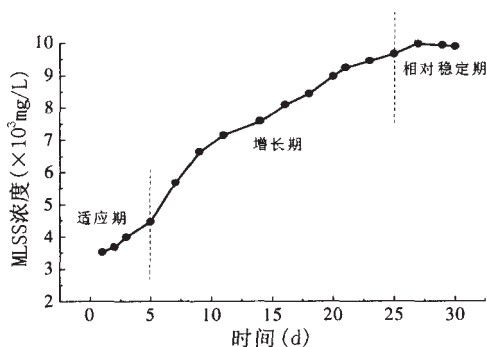


图 3 反应器内 MLSS 随时间变化曲线

由图 2 可见, 在试验的开始几天, 系统对 COD 的去除效果不是很理想, 在进水 COD 浓度为 1200mg/L 左右的情况下, 出水 COD 浓度在 200mg/L 左右。观察发现, 此时反应器内污泥形态发生了明显变化, 接种进来的污泥絮体开始解体, 污泥的颜色由黄褐色逐渐变浅, 从图 3 中也可以看出, 试验开始的前几天, 反应器内的污泥浓度增长很缓慢, 这主要是因为接种的污泥正处于适应环境变化的调整期, 代谢能力较弱而影响了对有机物的降解能力。

系统在连续运行 1 周以后, COD 去除率逐渐提高, 出水中 COD 平均浓度稳定在 60mg/L 以下。

从图 2 中还发现, 当进水 COD 浓度由 A 点 (864mg/L, 对应的 COD 污泥负荷约为 0.27g/g·d) 突然增加至 B 点 (1780mg/L, 对应的 COD 污泥负荷约为 0.54g/g·d) 时, 尽管 COD 污泥负荷增加了一倍, 但出水 COD 浓度未出现较大的波动, 这说明 MBR 工艺具有较强的抗短时冲击负荷能力。

图 3 还反映了污泥浓度 MLSS 随时间的增长变化规律, 根据曲线的形状, 可以将其分为 3 个阶段: ①为污泥的适应期, 一般在 5d 左右, 此阶段微生物活性较低, 微生物主要进行自身酶系统调节, 以适应新环境; ②为污泥的增长期, 经过适应期后, 微生物已经适应了新环境, 开始快速增长、繁殖, 反应器内污泥浓度迅速增加; ③为污泥的相对稳定期, 此时每日合成的微生物量与分解的微生物量大致相当, 污泥浓度基本不再增加或增加较慢。在本试验中, 经过 25d 左右, 污泥浓度相对稳定在 10000mg/L 左右。有研究认为^[9], 污泥浓度达到相对稳定后, 应考虑定期排除部分剩余污泥, 否则会造成惰性物质 (包括无机成分、溶解性的微生物内源呼吸产物 SMP 和难溶解的细胞壁等) 大量积累, 会影响系统的处理效果。

2.2 淹没式 MBR 对 NH_4^+-N 的去除效果

实际啤酒废水中 NH_4^+-N 的浓度较低, 通常只有几个 mg/L, 本试验进水中的 NH_4^+-N 主要是配水时加入氯化铵产生的。进、出水中 NH_4^+-N 浓度的变化及 NH_4^+-N 去除率变化曲线如图 4 和图 5 所示。

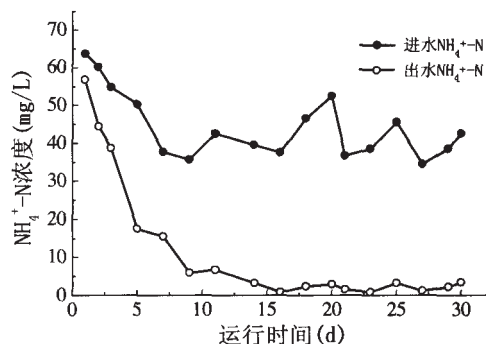
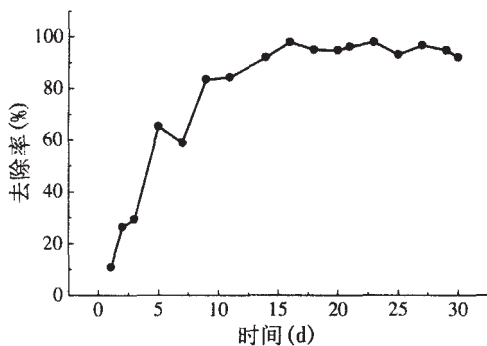


图 4 进出水 NH_4^+-N 浓度变化曲线

从图 4 和图 5 中可以看出: 在试验刚开始时, NH_4^+-N 的去除效率很低, 只有 10%~30%; 随着试验的进行, NH_4^+-N 的去除效率逐渐稳步提高, 大约经过 2 周左右的时间, NH_4^+-N 的去除率开始稳定在 90% 以上; 进水 NH_4^+-N 浓度在 34.5~52.4mg/L 的范围内变化, 出水 NH_4^+-N 浓度在 1~3mg/L 左右。

图5 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率变化曲线

上面的试验结果表明, 尽管反应器内所接种的活性污泥中含有大量的硝化细菌或亚硝化细菌 (因为该活性污泥在处理生活污水时具有很好的硝化效果), 但当进水水质发生突然改变时, 这些细菌的活性还是受到了较大的抑制, 从而影响了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果。经过一段时间的适应以后, 硝化细菌和亚硝化细菌的活性得到了很好的恢复, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率逐渐提高。

2.3 淹没式 MBR 对 TN 的去除效果

淹没式膜生物反应器对 TN 的去除效果如图 6 和图 7 所示。

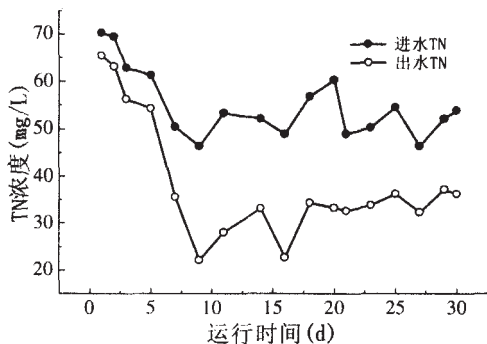


图6 进出水 TN 浓度变化曲线

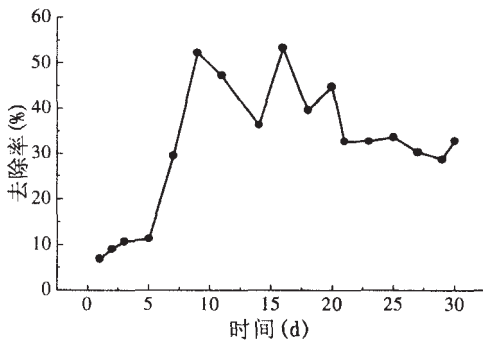


图7 TN 去除率变化曲线

TN 去除一般有两种途径: 一种是通过生物同化作用将氮固定在生物体内, 通过排泥将氮从系统

中去除; 另一种是通过反硝化作用, 将污水中的氮以气体的形式 N_2 从系统中去除。

图 7 所示为试验中 TN 的去除率变化曲线, 按照曲线的形状, 可将其分为 3 个阶段: 第 1 阶段为 1~5d; 第 2 阶段为 5~21d; 第 3 阶段为 21~30d。在第 1 阶段, TN 的去除率很低, 平均大约为 10%, TN 去除率低的原因有两个: 一是污泥在本阶段处于对水质的适应期, 污泥浓度增加缓慢, 生物同化去除 TN 的作用很小; 二是本阶段污泥浓度低, 大约在 4000mg/L 左右, 通过反硝化除氮的作用也较小, 这两方面的原因导致了 TN 的去除效率较低。在第 2 阶段, TN 保持了相对较高的去除率, 平均去除率在 40% 左右, TN 的去除是生物同化作用和部分反硝化共同作用的结果。在此阶段, 污泥处于快速增长时期, 生物同化除氮处于主导地位, 而同时随着污泥浓度的增加, 氧在污泥絮体内的传递受到了限制, 污泥絮体内部缺氧区域增多, 同步硝化 - 反硝化除氮作用越来越明显。在第 3 阶段, TN 的平均去除率略有降低, 平均在 30% 左右。此时, 反应器内的污泥浓度已经基本趋于稳定在 10000mg/L 左右, 因而在本阶段生物同化除氮作用已经很微弱, 主要是依靠同步硝化 - 反硝化作用除氮。

2.4 淹没式 MBR 对 TP 的去除效果

淹没式 MBR 对 TP 的去除效果如图 8 和图 9 所示。

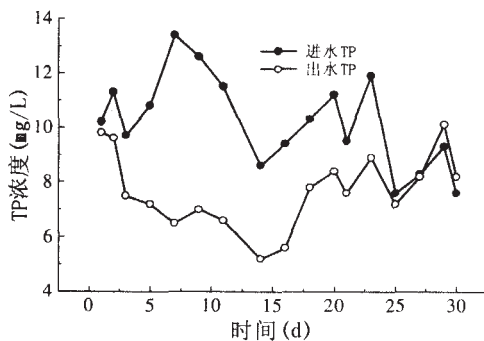


图8 TP 浓度变化曲线

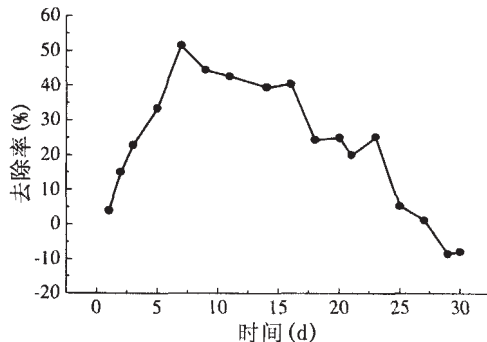


图9 TP 去除率变化曲线

从图 8 和图 9 中可以看出, 在试验期间 TP 的去除率变化较大。试验开始时, TP 的去除率呈上升趋势, 在前 7d 内, TP 去除率从 3.9% 升至 51.5%; 之后, TP 去除率开始逐渐下降, 在试验末期, TP 出现了负去除率现象。

在活性污泥法中, 磷的去除主要是生物作用的结果。依靠除磷菌在好氧条件下能够过量摄取磷的特性, 将水中的磷贮存在微生物体内, 通过排除剩余污泥的形式, 将磷从系统中去除。在本试验中, 除取样外系统没有进行排泥, 因而 TP 并没有从系统中真正去除, 所表现出的 TP 去除率主要是生物合成代谢的结果。试验开始阶段, 反应器内污泥浓度增加较快, 因而 TP 去除率呈上升趋势; 随着污泥浓度增长速度的变缓, TP 的去除率也随着逐渐下降; 在试验后期, 由于反应器内的活性污泥浓度保持相对稳定, 部分生物体内聚集的磷释放出来, 使得 TP 出现了负的去除率。

从图 8 和图 9 的试验结果得出, 对于 MBR 处理系统, 若要获得较为理想的 TP 去除率, 就必须定期的排除剩余污泥。

2.5 GC/MS 水质分析

为了分析啤酒废水处理过程中的有机物变化规律, 确定出水中剩余有机物质的种类, 对合成啤酒废水的原水、反应器内上清液和膜组件出水进行了 GC/MS 水质全分析。

2.5.1 水样的预处理

在运行正常的系统中, 分别取合成啤酒废水的原水、反应器内上清液和膜组件的出水, 用快速滤纸进行过滤, 滤后水样各为 2L。

将 2L 滤后水样移入分液漏斗, 加入 100mL 重蒸的二氯甲烷, 进行萃取, 待分液漏斗内分层稳定后, 收集下部的二氯甲烷; 重新加入 100mL 重蒸的二氯甲烷, 进行 2 次萃取。

向水样内加入 200mL 重蒸的乙醚, 进行萃取, 待分液漏斗内分层稳定后, 放掉下层的水样, 收集上层的乙醚。

将收集的二氯甲烷和乙醚溶剂一起移入 KD 浓缩器, 在 60℃ 的水浴进行加热浓缩, 待溶剂容积减小至 1mL 时, 将 KD 浓缩器从水浴上取下, 此时完成了水样的预处理过程。

2.5.2 GC/MS 操作条件

分析仪器设备名称: Agilent 6890N-5973N。

色谱条件: 气化室初始温度 40℃, 初始时间 2min; 程序升温速率为 5℃/min, 最终温度 280℃, 保

持 5min。色谱载气为氦气, 采用无分流进样, 柱压为 52.74kPa, 吹扫流量 20mL/min。色谱柱型号: Agilent 19091S-433, HP-5MS。色谱柱尺寸: 0.25mm×30m×0.25μm。

质谱条件: 倍增器电压为 1341.2V; 四级杆温度为 150℃, 最大 200℃; 离子源温度为 230℃, 最大 250℃。

2.5.3 GC/MS 结果分析

GC/MS 测定结果如图 10 所示。根据检索结果, 对原水、反应器上清液和出水中的有机物进行了分类、整理, 结果见表 1。

表 1 不同水样中有机物种类与数量对比

水样			原水	上清液	出水
总峰面积			1.0×10 ¹⁰	4.6×10 ⁹	9.0×10 ⁸
有机物种类			53	38	24
各类有机物数量与所占比例	烷烃	种类 比例 (%)	15 5.751	21 20.402	19 79.8
	烯烃	种类 比例 (%)	1 0.253	0 0	0 0
	酸类	种类 比例 (%)	20 66.142	5 42.215	1 6.874
	醇类	种类 比例 (%)	7 15.632	6 8.604	1 4.919
	酮类	种类 比例 (%)	2 0.398	1 1.161	0 0
	酚类	种类 比例 (%)	1 0.786	0 0	0 0
	酯类	种类 比例 (%)	5 10.855	3 24.416	0 0
	醛类	种类 比例 (%)	1 0.377	0 0	0 0
	苯类	种类 比例 (%)	0 0	2 3.2	3 8.403

从表 1 中可以看出, 原水中共检出有机物 53 种, 上清液 38 种, 出水 24 种。

在原水中有有机酸所占比重最大, 约占总量的 66.142%, 往下依次为醇类、酯类和烷烃类等, 造成原水中有有机酸较多的原因是啤酒废水在贮水箱中发生了部分水解与酸化。

上清液 (图 10b) 与原水 (图 10a) 对比, 总峰面积降低了 56.24%, 有机物种类减少了 15 个。从表中结果可以看出, 上清液中的酸、醇类有机物所占比例减少, 说明酸、醇类有机物在反应器内优先被微生物降解。上清液中的有机物主要以酸、酯、多碳的烷烃为主。

经膜组件的出水中, 有机物的种类比上清液又减少了 14 个; 出水 (图 10c) 总峰面积同原水 (图

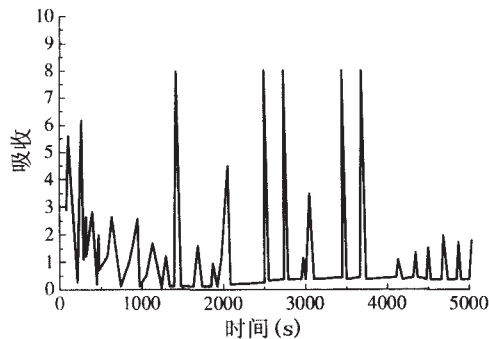


图 10a 原水

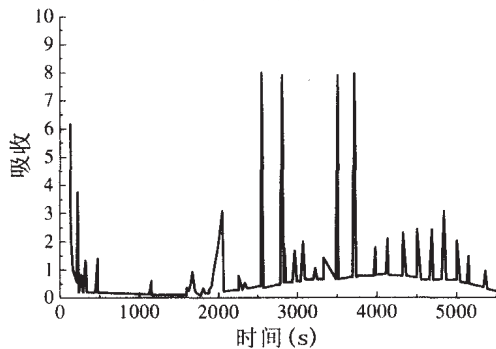


图 10b 上清液

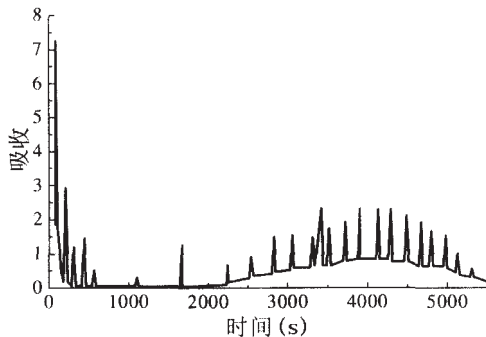


图 10c 出水

图 10 GC/MS 检测结果

10a) 相比降低了 91.40%。出水中近 80% 的有机物为分子量相对较大的烷烃类, 这些物质难于被微生物降解利用, 又不能被膜组件所截留。

对比膜组件出水与上清液发现, 酸、醇、酯类等有机物在经过膜组件时又进一步得到去除, 使得有机物数量大大减少。可见, 膜组件对保证系统出水水质的稳定性起到了关键的作用。

3 结 论

淹没式 MBR 处理啤酒废水稳定运行时, 对 COD 和 NH_4^+-N 有着良好的去除效果, 在进水 COD 和 NH_4^+-N 分别为 864~1780mg/L 和 34.552.4mg/L 的情况下, 出水 COD 平均浓度在 60mg/L 以下, 出水 NH_4^+-N 浓度为 1~3mg/L, COD 与 NH_4^+-N 的平均去除率均在 90% 以上。

MBR 工艺对进水有机负荷冲击具有较强的适应能力, 当 COD- 污泥负荷由 0.27g/g·d 突然增加至 0.54g/g·d 时, 尽管 COD 污泥负荷增加了一倍, 但出水 COD 浓度并未出现较大的波动。

当反应器中的污泥处于增长期时, MBR 工艺对 TN 具有 40% 左右的去除效果, 是生物同化作用和同步硝化 - 反硝化共同作用的结果; 当污泥浓度处于稳定期时, TN 去除率下降为 30% 左右, 主要是同步硝化 - 反硝化的结果。

当反应器内污泥处于增长期时, 通过生物同化作用对 TP 具有一定的去除效果, 最高去除率可达 51.5%, 而当污泥浓度稳定后, 对 TP 基本没有去除效果, 甚至出现负去除率现象, 因此要想获得较为理想的 TP 去除率, 就必须定期的排除剩余污泥。

通过 GC/MS 分析得出, 啤酒废水中低分子量的有机酸、醇类有机物在 MBR 中优先被降解去除, 酸、醇、酯类等有机物在经过膜组件时又进一步得到降解, 膜组件对于保证系统的最终出水水质起到了关键的作用, 出水中剩余的有机物主要为高分子量的烷烃类。

参考文献:

- [1] 许振良. 膜法水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.275-277.
- [2] Ross W R. Practical application of the ADUF process to the full-scale treatment of a maize processing effluent[J]. Water Science and Technology, 1992, 25 (10): 27-39.
- [3] 王连军, 荆晶, 刘晓东, 孙秀云. 膜生物反应器与普通活性污泥法处理啤酒废水试验[J]. 环境科学研究, 2000, 13 (6): 30-33.
- [4] E R Cornelissen, W Janse and J Koing. Wastewater treatment with the internal MEMBIOR[J]. Desalination, 2002, 146: 463-466.
- [5] 封莉, 张立秋, 吕炳南. 污泥浓度对 MBR 运行特性的影响研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(3), 307-310.

(下转第 72 页)

依法治水, 加强水资源统一管理

TECHNOLOGICAL PROCESS AND DESIGN FOR SMALL SCALE DOMESTIC SEWAGE TREATMENT

Liu Qing-yu¹, Wang Shu-wen², Jiao Yin-zhu¹

(1.Engineering College of Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China;

2.Environmental Engineering Key Lab, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: The domestic sewage, which contains organics, pathogen, worm eggs etc., discharging into water body or seeping into the ground shall cause pollution. Nitrogen, phosphorous etc. nutrients in sewage discharging into water body shall cause water body's eutrophication. According to the characteristics of domestic sewage in our country, an anaerobic-anaerobic-aerobic technological process was adopted and a small purifying tank of merging treatment was designed. The purifying tank possesses the advantages of small volume, compact structure and high efficiency of sewage treatment etc. BOD₅ and COD removal rates of the system were about 90%. BOD₅ in the discharging water was $\leq 30\text{mg/L}$ after treating, reaching to the discharging standard of municipal sewage treatment and being suitable to the sewage treatment for families or small communities.

Key words: domestic sewage, merging treatment, purifying tank, design

(上接第 50 页)

TREATMENT OF BREWERY WASTEWATER BY SUBMERGED TYPE MBR

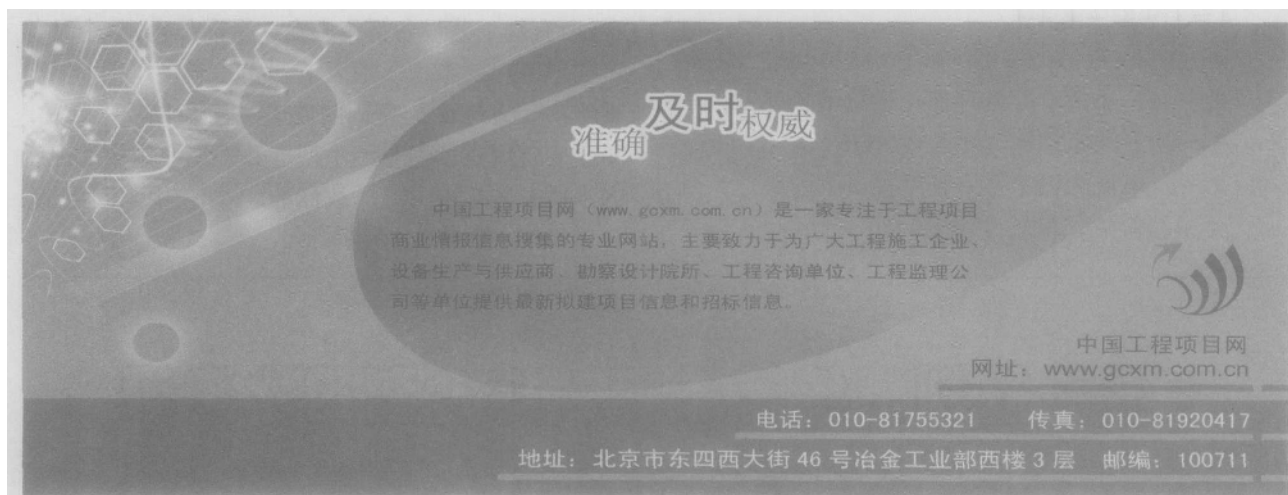
Zhang Li-qiu^{1,2}, Feng Li², Lu Bing-nan², Zhang Xiao-fei²

(1.Institute of Engineering Mechanics, China Seismological Bureau, Harbin 150001, China;

2.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Under the conditions of dosing nutrient and keeping COD: TN:TP=100:5:1, the submerged type MBR had better removal effect on COD, NH₄+N in synthesis brewery wastewater. When the system being stable, the average removal rates of COD and NH₄+N were over 90% in the influent water, moreover, MBR technology had stronger adapting ability to the shock of organic loading; when COD-sludge loading rate abruptly increased from 0.27g/gd to 0.54g/gd, the fluctuation of COD concentration in effluent water did not appear obviously. It is concluded through GC/MS analysis that the remaining organics in the effluent water from the membrane modules were mainly alkane and the like; modules took a key role in ensuring the water quality of the system's final effluent. When the sludge in the reactor was in the period of growth, under the joint action of biological assimilation and simultaneous nitrification-denitrification, TN had the removal effect of about 40%; when sludge concentration was in stable period, TN removal rate lowered by about 30%, being mainly the results of simultaneous nitrification-denitrification. When sludge was in the period of growth, through biological assimilation, TP had a certain removal effect, while sludge concentration was stable, TP had no removal effect basically, even negative removal rate phenomenon appeared.

Key words: submerged type membrane bioreactor; brewery wastewater; shock loading; simultaneous nitrification and de-nitrification



准确 及时 权威

中国工程项目网 (www.gcxm.com.cn) 是一家专注于工程项目商业情报信息搜集的专业网站, 主要致力于为广大工程施工企业、设备生产与供应商、勘察设计院所、工程咨询单位、工程监理公司等单位提供最新拟建项目信息和招标信息。

中国工程项目网
网址: www.gcxm.com.cn

电话: 010-81755321 传真: 010-81920417

地址: 北京市东四西大街 46 号冶金工业部西楼 3 层 邮编: 100711