两相厌氧膜-生物系统处理造纸废水

管运涛, 蒋展鹏, 祝万鹏, 金鹏 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: guanyt@263.net)

摘要: 采用传统两相厌氧工艺(BS)与膜分离技术相结合的系统(MBS)处理造纸黑液配制废水. 结果表明: 系统COD去除率可以达到73.1%, 高于BS系统(48.6%), 且在厌氧污泥活性及运行稳定性方面优于BS系统; 在COD负荷为6kg·(m³·d)⁻¹时MBS酸化率为20.1%, 酸化水平为7.5%, 略优于BS系统(分别为7.0%和5.0%). 探讨了其原因及MBS系统引入膜的作用, 并对系统的评价体系进行了初步讨论.

关键词: 膜分离; 两相厌氧生物系统; 膜生物反应器; 造纸废水
中图分类号: X793 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2000)04-0052-05

Two-phase Anaerobic Membrane Biosystem for Treatment of Paper-mill Wastewater

Guan Yuntao, Jiang Zhanpeng, Zhu Wanpeng, Jin Peng (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: guanyt@263.net)

Abstract: The study utilizes the process combined conventional two-phase anaerobic biosystem with membrane separation (MBS) to treat paper-making wastewater. COD removal of this system is 73.1%, and it is higher than that of conventional two-phase anaerobic biosystem (BS), which COD removal is 48.6%. And MBS is superior to BS in activity of anaerobic biosolids and in operation stability. When the COD loading is 6 kg·(m³·d)⁻¹, the acidification rate is 20.1% and the acidification level is 7.5% in MBS, which is slightly higher than in BS (7.0% and 5.0%, respectively). But the acidification rate and the acidification level in both systems are still very low. The article inquires into the reasons for low acidification features and the effect of membrane introduced, and discusses the assessment system of two-phase anaerobic system.

Keywords: membrane separation; two-phase anaerobic biosystem; membrane bioreactor; paper mill wastewater

膜-生物系统是一种新型的废水处理技术, 它将废水处理的传统生化法与膜分离技术结合成为高效的处理系统(工艺). 近年来, 许多国家都在积极开发该技术. 已有的厌氧膜生物系统的研究中大都是把膜技术作为生物系统出水过滤的末端处理单元[1,2]. 本研究采用了两相厌氧工艺与膜分离技术相结合的中间加膜的工艺技术路线, 讨论了该工艺在处理含有难降解成分的造纸黑液配制废水时系统的运行特点, 并与传统两相厌氧生物系统进行比较.

1 试验材料与方法

两相厌氧膜-生物系统(Two-phase anaerobic membrane biosystem, MBS)试验工艺流程如图1所示. 产酸反应器和产甲烷反应器置于35±0.5℃的恒温箱内, 膜分离单元置于两相反应器之间, 常温下运行. 膜组件设进水槽. 对比试验(即传统的两相厌氧生物系统, Two-phase anaerobic biosystem, BS)流程是在图1所示流程中去掉了膜组件所形成的工艺.

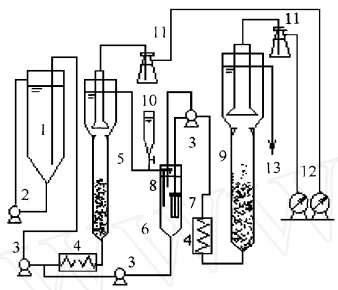
产酸反应器体积3L, 其中反应区1.65L; 产甲烷反应器为上流式厌氧污泥床反应器, 体积7L, 其中反应区3.6L; 膜组件为外压式聚丙烯中空纤维膜, 膜孔径0.1μm.

基金项目: 中法国际合作项目
作者简介: 管运涛(1970~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水处理理论与技术
收稿日期: 1999-05-21

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

原水由草浆造纸黑液稀释而成, 启动时投加少量葡萄糖, 初始COD 为 1500 mg·L^{-1}, 逐渐提高浓度并减少葡萄糖比例直至为 0. 污泥取自北京啤酒厂厌氧反应器, 其 SS = 50.4g·L^{-1}, VSS= 26. 4g·L^{-1}, 污泥VSS 按 10g·L^{-1}接种.

为了考察MBS 系统对该种含难降解物质废水处理的特点, 试验取总水力停留时间 HRT_t= 12h, 其中, 产酸相 HRT_a= 4h, 产甲烷相 HRT_m= 8h.



1. 配水槽 2. 循环泵 3. 蠕动泵 4. 恒温装置 5. 产酸反应器 6. 中间稳定槽 7. 膜组件 8. 水位控制器 9. 产甲烷反应器 10. 碳酸钠 11. 水封 12. 湿式气体流量计 13. 出水

图 1　MBS 试验流程

2　结果分析

2.1　酸化特性

本研究中采用酸化率和酸化水平来表征系统的酸化特性. 酸化率即是系统进水中有机物转化为挥发酸(包括进而转化为气体) 的比例; 酸化水平则表示一个水样中挥发酸所代表的COD 当量与该水样中COD 总量的比例. 表 1 为MBS、BS 产酸反应器酸化率与系统容积负荷的关系及系统产甲烷相进水的酸化水平的平均值.

表 1　MBS 及 BS 酸化特性

COD 负荷/kg·(m^3·d)$^{-1}$	3	3.5	4	6
MBS 酸化率/%	22.2	14.2	10	20.1
BS 酸化率/%	24.1	17.8	6.9	7.0
酸化水平(平均值)/%	MBS: 7.5		BS: 5.0	

从表 1 可以看出:

(1) 2 个系统的酸化率均在 25% 以下, 这说明了造纸废水的难降解性, 即难降解基质在产酸反应器中难以酸化.

(2) 在低负荷时系统酸化率相对较高, 可以认为 2 个系统基本上相差不大. 这是由于在低负荷下投加了相对较多的葡萄糖的缘故. 随着负荷的提高, 原水中葡萄糖的比例逐渐缩小, BS 系统的酸化率逐渐降低, 并基本稳定在 7% 上下;MBS 系统的酸化率随着进水负荷的提高先呈现下降现象, 然后逐渐升高, 这是由于膜组件的加入, 难降解物质和厌氧污泥被膜截留并重新回到产酸反应器, 在产酸反应器中的实际停留时间延长, 从而使系统酸化率逐渐提高.

(3) 对于MBS 系统, 由于有膜对废水中固体有机物和厌氧污泥的截留作用而比BS 系统产酸相能够产生更多的挥发酸(尽管也可能有更多的挥发酸被转化为终产物), 同时, 膜的截留作用也相对降低了产甲烷相进水的COD 浓度, 因此使MBS 产甲烷相进水的酸化水平要高于BS 系统. 这样有利于发挥产甲烷反应器的去除能力.

2.2　有机物的去除

2.2.1　COD 去除率

图 2 是不同负荷下MBS 和BS 的总COD 去除率曲线. 可以看出:

(1) 由于膜的截留作用而强化了产酸相对废水中的固体物质的水解和发酵作用; 并在产酸相中富集了产甲烷菌, 使已经水解酸化的有机物质可以得到更多的降解. 所以,MBS 系统(70%～80%) 比BS 系统(50% 左右) 具有较高的COD 总去除率.

(2)MBS 系统的COD 总去除率始终维持在较高的水平, 并仍具有较大的潜力以处理更高负荷的废水. BS 系统总COD 去除率较不稳定, 且当COD 负荷> 3.5kg·(m^3·d)$^{-1}$时呈下降趋势.

2.2.2　COD 去除比率

MBS、BS 容积负荷与COD 去除比率的关系见表 2. 由表 2 可以看出:

(1)MBS、BS 系统中, 产酸反应器在进水有

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

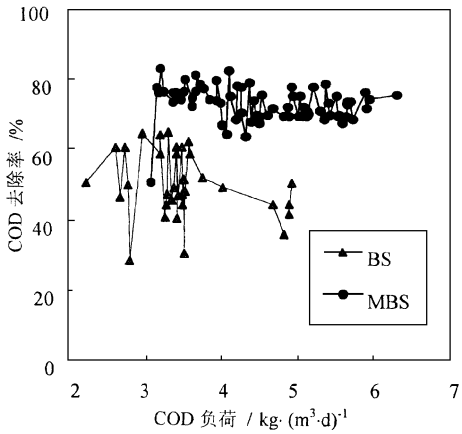


图 2 MBS 与 BS 系统总 COD 去除率的比较

机物的去除方面起到了主要作用,MBS 的膜组件也去除了相当的 COD 量,而产甲烷反应器处理效果不如处理易降解废水时理想[3].

(2) 随着负荷的增加,BS 产酸相去除效率逐渐降低且波动较大,进而影响系统总的有机物去除情况.MBS 产酸相的去除率较为稳定,始终处于 45% 左右,说明膜组件的加入使产酸相的稳定性提高.膜的存在使大分子有机物被截留回到产酸相中,其停留时间得到延长,被分解的几率大大提高;同时进入产甲烷相的难降解的物质相对含量更多,产甲烷相的去除率不断降低.

表 2 MBS 和 BS 系统负荷与平均 COD 去除比率

系统	COD 负荷 /kg·(m³·d)⁻¹	去除比率/%		
		产酸反应器	中间部分[1)]	产甲烷反应器
MBS	3.42	43.0	25.4	12.5
	4.05	47.3	24.7	4.2
	4.39	37.4	26.8	6.9
	4.79	40.2	29.5	3.7
	5.10	31.2	38.4	3.1
	5.62	41.0	33.6	1.9
BS	2.91	44.2	1.4	6.6
	3.29	33.6	14.7	10.2
	3.52	30.4	5.0	11.1
	4.40	11.6	13.4	11.1

1) 对 MBS 系统为膜单元部分;BS 系统为中间沉淀池部分

2.2.3 运行稳定性分析

利用统计学的方法对 2 个系统处理造纸黑液配制废水时有机物去除的稳定性进行综合分析.表 3 为评价指数(平均值 e,标准偏差 S,离散系数 R)计算结果.

表 3 系统运行稳定性综合指数[1)]

综合分析项目	MBS 系统		BS 系统	
	$e \pm S$	$R = S/e$	$e \pm S$	$R = S/e$
COD 去除率	0.731±0.072	0.098	0.486±0.126	0.259
SS 去除率	0.687±0.355	0.517	0.348±0.326	0.937

1) 为进行比较,表中数据未按有效数字取舍

从表 3 数据可以看出,MBS 系统 COD 和 SS 去除率平均值均大于 BS 系统,而其离散系数都小于 BS 系统相应项目的离散系数,说明 MBS 系统比 BS 系统在运行稳定性方面要优越.

2.3 废水可生化性的变化

本试验使用瓦呼仪测定废水可生化性,以了解系统对造纸废水处理过程中废水可生化性的变化,从而分析系统的运行情况.取生活污水污泥,加入造纸废水曝气 1 周,使用前测 VSS 浓度为 11.3g·L^{-1}.废水取 MBS 和 BS 系统产酸反应器出水、产甲烷反应器进水及产甲烷反应器出水.

图 3 为 2 个系统废水的可生化性测定结果及比较.

从图 3 可以看出,除产甲烷相进水外,MBS 系统的废水可生化性均低于 BS 系统,说明 MBS 系统各部分的处理能力要高于 BS 系统相应部分,使废水中能够被降解的成分得到比较充分的降解.由于大分子有机物和悬浮性物质被回流,BS 系统产甲烷相进水可生化性降低到与 MBS 系统产甲烷相进水相当的程度.MBS 系统最终出水的可生化性低于 BS 系统,说明 MBS 系统产甲烷相比 BS 系统处理能力有所提高.

2.4 厌氧污泥活性

取 MBS 产酸反应器污泥和 MBS 产甲烷反应器污泥,分别以乙酸钠、葡萄糖和淀粉为基质,测定厌氧消化的最大产甲烷速率(U_{maxCH_4})

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和最大比 COD 去除率(U_{maxCOD}),结果如表 4 所示.可以看出,在比较容易降解的乙酸钠基质和葡萄糖基质下,MBS 系统产酸相污泥的活性要大于其产甲烷反应器相污泥的活性,因此废水中的大部分易降解的成分均在产酸相中得到降解,而产甲烷相进水中一方面含有的是难降解的成分,另一方面产甲烷相进水的成分有利于驯化产甲烷相中的水解产酸菌而不是产甲烷菌,这是产酸反应器效率高于产甲烷反应器的原因之一.

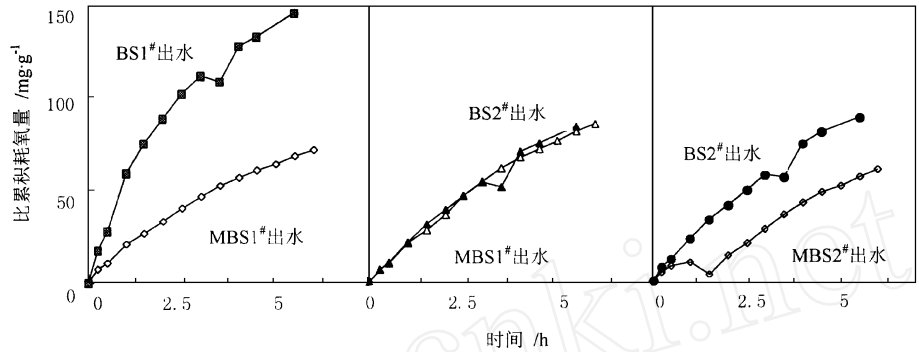


图 3　MBS、BS 系统废水可生化性比较

表 4　厌氧污泥活性试验

污泥基质	产酸相污泥			产甲烷相污泥		
	乙酸钠	葡萄糖	淀粉	乙酸钠	葡萄糖	淀粉
U_{maxCH_4}/ml·(g·d)$^{-1}$	165	163	52	80	52	48
U_{maxCOD}/g·(g·d)$^{-1}$	0.55	0.54	0.17	0.28	0.16	0.15

3　讨论

造纸黑液配制废水中含有难于降解的成分,由于其在空间结构上的原因而阻碍水解酶的活动,延缓其水解成小分子的脂肪酸,因此,在处理难降解废水时,废水中有机物的水解和酸化是限速步骤,它控制了整个厌氧消化反应的进行.从上面的结果及分析可以看到,2 个系统的相分离的效果不很理想,有机物的去除集中在产酸相中.为了讨论系统的酸化特性,这里引入酸化度的概念,即:

$$R_d = \frac{COD_{VFA}}{COD_{ti}} \times 100\% \qquad (1)$$

式中,R_d 为系统酸化度;COD_{VFA} 为产酸相出水中挥发酸的 COD 当量浓度(mg·L^{-1});COD_{ti} 为系统进水 COD 浓度(mg·L^{-1}).

在前面的研究中,用酸化率的概念来考察系统产酸相的产酸性能,酸化率 R_a 包括了产酸相中挥发酸的增量和气体项.由于处理易降解废水时[3],系统产酸相气体产量很小,并且进水中挥发酸含量相对于产酸反应器出水中挥发酸含量很小,加之 2 者可以部分抵消,因此 $R_d \approx R_a$,故讨论时只应用了酸化率的概念.而在本研究中 2 个系统处理含难降解成分的废水时,尽管系统酸化率仍有一定的数值(约 5%～25%),但酸化率定义式中贡献最大的是气体项,即有机物在产酸相中转化为挥发酸后很快又转化为气体,而没有来得及进入产甲烷相进行产甲烷反应,这说明此时用原有的酸化率已经不能有效的反映出产酸相在整个系统中的产酸作用了,它必须结合酸化度来共同讨论系统产酸相的酸化特性.

根据试验结果,可以得出MBS 系统的酸化度平均为 4.4%,BS 系统的酸化度为 4.5%,2 者基本相同,从废水可生化性变化规律中也可以看出,MBS 系统产酸相出水可生化性低于

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

BS 系统, 说明BS 系统产酸相出水中除挥发酸外, 还含有比MBS 系统产酸相出水多的可降解性非挥发酸的有机物, 而这些有机物在MBS 系统产酸相中则通过产酸作用转化成了气体. 结合酸化率计算结果, 可以说明MBS 系统由于产酸相污泥厌氧活性(包括产酸菌和产甲烷菌)较高, 使其酸化率相对于BS 系统较高而酸化度基本一致.

一般情况下, 对于产酸反应器, 存在某一个最佳的水力停留时间HRT_{aa}, 在产酸相实际水力停留时间$HRT_a < HRT_{aa}$时, 物质酸化的速度大于被产甲烷菌产气发酵的速度, 使产酸相出水中有挥发酸的积累, 酸化度增高; 当物质的酸化速度小于产气发酵的速度时, 情况则正相反. HRT_{aa}所对应的酸化度值是最大值. 对于较难降解的物质, 由于水解产酸作用是限速步骤, 使R_d的值存在一极限R_{da}, 这个值可能较低, 使产酸相不能很好地发挥产酸的作用, 这就是一些学者[4~6]认为两相厌氧系统不适合处理含有聚合物的废水的原因. 而在产酸相后加膜(即本研究的MBS 系统)的情况下, 适当选择截留分子量合适的膜组件, 可以将废水中的固体悬浮物和一些不易水解产酸的溶解性物质截留在产酸相中, 这时缩小HRT_a, 不会造成这些物质从产酸相中流失, 相反增大了在产酸相中的停留时间, 可以进一步水解产酸, 同时使含有的和转化成的挥发酸物质来不及产甲烷反应就从产酸相中流出并透过膜而进入产甲烷相, 因此系统的酸化度可相应增大, 并可以得到较好的相分离效果.

4 小结

(1)MBS 系统处理造纸黑液配制废水, COD 去除率平均可达73.1%, 高于BS 系统的48.6%. MBS 系统各反应器中厌氧污泥比BS 系统具有更大的活性. MBS 系统具有更高的稳定性.

(2)膜组件的截留作用保证了产酸相的高生物量, 有利于延长有机成分的停留时间, 使其产酸并可能进一步降解.

(3)在本研究的试验条件下, 相分离效果还不理想. 建议采用适当的小孔径的膜, 并优化产酸相的水力停留时间HRT_a, 则可能达到比较理想的相分离效果, 从而使系统达到更高的处理效果.

参考文献:

1 Ross W R et al. Practical Application of the ADUF Process to the Full-scale Treatment of a Maize processing Effluent. Wat. Sci. Tech., 1992, **25**(10): 27~39.

2 Hogetsu A et al. High Rate Anaerobic Digestion of Wool Scouring Wastewater in a Digestor Combined with Membrane Filter. Wat. Sci. Tech., 1992, **25**(7): 341~350.

3 管运涛等. 两相厌氧膜生物系统处理有机废水的研究. 环境科学, 1998, **19**(6): 56~59.

4 Ghose S, Ombregt J P and Pipyn P. Methane production from industrial waste by two-phase anaerobic digestion. Wat. Res., 1985, **19**: 1082~1088.

5 Kisualita W S, Pinder K L, Lo K V. Acidogenic fermentation of lactose. Biotech. Bioeng., 1987, **30**: 88~95.

6 Hobson P N. In: Subba Rao N S, (eds) Aduan. In agricult. microb., Landon: Butterworth Scientific, 1982. 523.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net