

文章编号: 1005 - 8893 (2006) 04 - 0017 - 04

一体式中空纤维膜生物反应器处理印染废水的研究^{*}

黄荣荣¹, 胡琦¹, 张建文¹, 戴界红²

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213164; 2. 常州市排水管理处清潭污水处理厂)

摘要: 采用规模为 500 L/d 的一体式中空纤维膜生物反应器对常州某印染厂的印染废水处理进行了研究。该装置在现场连续运行了 80 d。实验结果表明: 当进水 COD 为 600 ~ 1 200 mg/L 时, 出水 COD 为 52 ~ 97 mg/L, COD 去除率为 90 %。膜的截留作用占总去除率的 10 % ~ 20 %, NH₃ - N 去除率为 90 % ~ 95 %, 色度去除率为 60 % ~ 75 %。采用膜生物反应器 (MBR) 工艺处理印染废水技术可行、操作简单、易于管理, 可为工业规模应用提供技术参考。

关键词: 膜生物反应器; 印染废水; 活性污泥

中图分类号: X 791

文献标识码: A

Dyeing Wastewater Treatment Using Integrated Hollow Fiber Membrane Biological Reactor

HUANG Rong - rong¹, HU Qi¹, ZHANG Jian - wen¹, DAI Jie - hong²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A submerged hollow fiber membrane bioreactor with capacity of 500 L/d was used for treatment of dyeing wastewater from a dyeing factory in Changzhou. The MBR was continuously operated for 80 days to treat dyeing wastewater in the factory. Research result suggested that when the inlet COD level was 600 - 1 200 mg/L, in the effluent of the reactor it dropped down to 52 - 97 mg/L. About 10 % - 20 % of COD was caught by membrane. Removal ratios of about 90 %, 90 % - 95 %, 60 % - 75 % had been obtained for COD, NH₃ - N, chrominance respectively. The result of this work could be reference for the designing of industrial scale MBR process for treatment of the dyeing wastewater.

Key words: MBR; dyeing wastewater; activated sludge

纺织印染工业是最大的污染源和水资源消耗者之一^[1], 印染行业排放的废水量居各产业前茅。据统计, 全国印染厂每年排放废水约 6.5 亿吨左右, 占整个纺织工业废水排放量的 80 %^[2]。资料表明, 我国已建成的印染废水处理设施中, 以生化法为主, 其中以表面加速曝气池为主体的活性污泥法为最多^[3]。但运行的设施只占总设施的 48.8 %, 其中 COD 处理达标率只有 43 %, 而造成不能运行或不达标的主要原因是工艺问题。常规生化池占地面积大, 处理效果差, 难以达到国家不断提高的印染废水排放标准, 成为限制企业进一步发展的瓶颈。膜生物反应器是一种新兴废水处理与回用装置, 近年来已被逐步应用于城市污水和工业废水的处理^[4,5]。它是用膜分离装置代替普通活性污泥法

其中 COD 处理达标率只有 43 %, 而造成不能运行或不达标的主要原因是工艺问题。常规生化池占地面积大, 处理效果差, 难以达到国家不断提高的印染废水排放标准, 成为限制企业进一步发展的瓶颈。膜生物反应器是一种新兴废水处理与回用装置, 近年来已被逐步应用于城市污水和工业废水的处理^[4,5]。它是用膜分离装置代替普通活性污泥法

^{*} 收稿日期: 2006 - 07 - 18

基金项目: 欧盟国际合作项目资助 (EC Project BD Asia Pro Eco/07/96638)

作者简介: 黄荣荣 (1945 -), 男, 上海市人, 教授, 工学博士。

中的二沉池,不仅能高效地进行固液分离,而且膜的截留作用有利于在生物反应器内维持高浓度的微生物量,从而提高了处理装置的容积负荷,减小废水处理设施的占地;通过降低污泥负荷可以减少剩余污泥;出水水质好,可以直接回用于非饮用水^[6,7]。特别是 1989 年 Yamamoto 等将中空纤维膜应用于活性污泥法以来^[8],使组合工艺运行成本大大降低,应用前景广阔。本研究采用一体式中空纤维膜生物反应器与传统的活性污泥法相结合处理印染废水,同时也为印染企业改造原有处理设施提供一条新的思路。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置流程如图 1 所示。曝气生化池为一个窄箱式 PVC 反应器,其长、宽、高分别为 0.5 m、0.3 m、0.7 m,可利用容积约 90 L。两块膜组件面对面平行连接后,浸入生化池中。两根微孔曝气管位于膜组件的正下方,曝气泵工作时,利用其产生的紊流,对膜组件表面进行冲刷,减缓膜污染。通过调节水位控制器控制最高和最低水位,产水周期通过 MBR 自带的微电脑控制设定。真空压力表用于监测在运行过程中膜过滤压力的变化。如果恒定膜通量,压力表将直观反映出膜组件所受污染的程度。

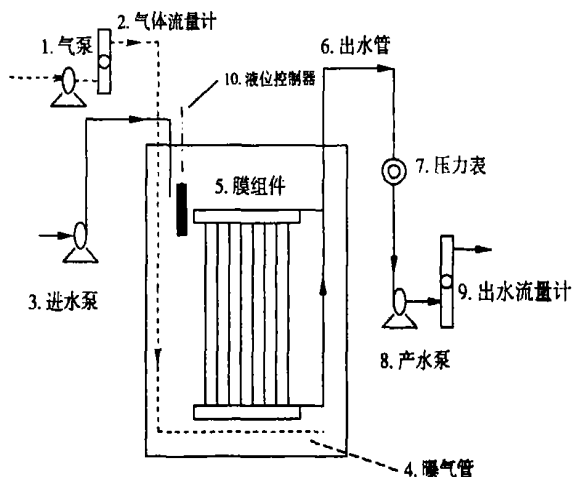


图 1 实验装置工艺流程图

Fig. 1 Flowsheet of MBR

1.2 中空纤维膜组件

实验所用膜组件是由天津膜天膜有限公司提供的浸入式中空纤维膜,其材质为聚偏氟乙烯(PVDF)。实验中所用的两块膜组件,其有效面积

均为 1 m^2 ,每根纤维的有效长度为 400 mm,膜孔径为 $0.2 \mu\text{m}$,纤维内外径分别为 $0.65 \mu\text{m}$ 和 $1.0 \mu\text{m}$ 。

1.3 试验用水

该实验是在常州某印染厂现场运行的,结合该厂现行的废水处理设施、工艺与废水水质情况,立足于在该厂现有条件下进行污水处理的改造,决定选用该厂水解酸化池,即用 MBR 系统直接取代该厂污水处理工艺中的生化池、二沉池、终沉池。实验的整个工艺流程为:废水 调节池 水解酸化池 MBR 系统 出水,印染废水水质见表 1。

表 1 印染废水水质

Table 1 Water quality parameter of dyeing wastewater

/(mg/L)			pH	Chrominance
COD	BOD ₅	NH ₃ -N		
600 ~ 1 200	90 ~ 170	10 ~ 23	10 ~ 14	250 ~ 400

以上测试项目均采用国家标准方法进行监测^[9]。

2 实验结果与分析

2.1 系统对 COD 的去除效果

系统进水 COD、水解酸化池 COD、MBR 上清液 COD 及膜出水 COD 随时间的变化曲线如图 2 所示。

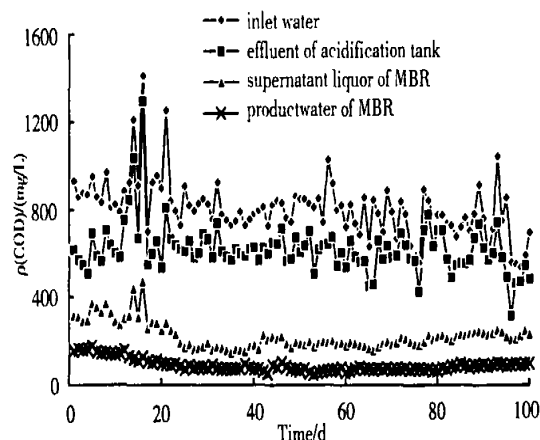


图 2 MBR 处理印染废水 COD 变化情况

Fig. 2 Condition of treatment of COD

虽然在 MBR 中接种的是该厂污水处理站的回流污泥,但由于 MBR 中的曝气量、温度等因素的差异,生化单元还需经过一个驯化期。因此系统运行过程中,采用循序渐进的过程,即将 MBR 的水力停留时间从 22.5 h 逐渐缩短至后期的 6h。从图 2 中可以看出,MBR 上清液 COD 在运行初期出现一个明显的上升趋势,除随进水波动外,主要原因是由于膜的高效截留作用,将大分子有机物,包括微生物的

溶解性代谢产物截留在反应器中,形成了大量大分子物质的累积,从而造成了上清液 COD 值的上升。随着运行时间的延长,微生物逐渐适应 MBR 环境,经过充分驯化,MBR 中的微生物开始对大分子有机物慢慢降解,上清液 COD 浓度逐渐降低。系统连续运行大约 20 d 后,活性污泥成熟,维持 MBR 内污泥浓度 (MLSS) 在 9 ~ 11 g/L。尽管进水 COD 波动较大,范围为 710 ~ 1 253 mg/L,出水水质 COD 还是能保持在 100 mg/L 以下,最小达到 52 mg/L,能达到 GB4287 - 1992《纺织染整工业水污染物排放标准》中的一级排放标准,系统 COD 去除率稳定在 85 % ~ 92 %。MBR 中生化单元去除率、膜截留去除率及系统总去除率随时间变化情况如图 3 所示。

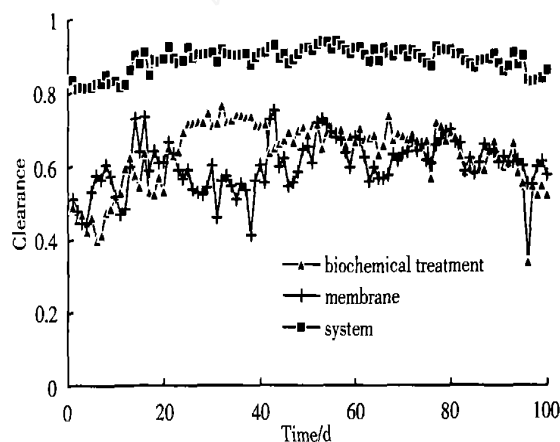


图 3 COD 去除效果

Fig. 3 Effect of COD Elimination

膜生物反应器对 COD 的去除有以下特点:

(1) 在较短水力停留时间 (HRT) 和较高容积负荷下实现对 COD 的去除。该厂污水处理站生化池的 HRT 为 30 h, 最终出水 COD 为 130 ~ 160 mg/L。MBR 运行初期 HRT 为 22.5 h, 后期 HRT 为 6 h, 在污泥成熟后 (20 d 以后), 除个别情况外, 出水 COD 基本稳定在 50 ~ 90 mg/L。虽然 HRT 前后有较大的变化, 但出水 COD 还是稳定在一级排放标准, 说明 MBR 有较强的抗冲击能力。在运行过程中, 装置 COD 容积负荷约在 0.5 ~ 1.5 kg / (m³ · d) 范围内变化, 虽然波动较大, 但出水仍较稳定。与该厂现行的传统活性污泥工艺相比, MBR 系统容积单位处理量可以达到其 5 倍, 且能保证出水水质达到一级排放标准。通过提高处理装置的容积负荷, 减少处理装置的占地面积, 为印染企业改造污水处理设施、减少相应投入提供了新的思路。

(2) 活性污泥对 COD 的去除起到了重要作用。在运行期间, 进水 COD 波动较大、容积负荷较高, 但

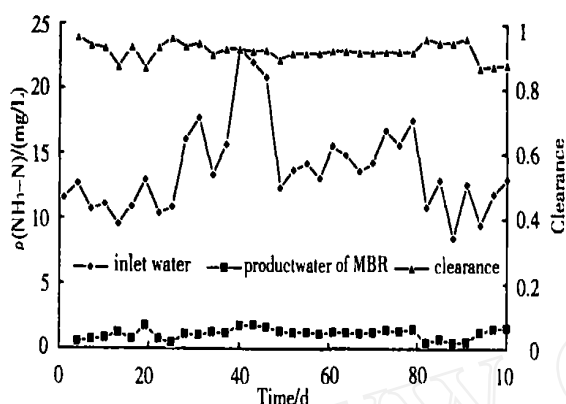
生物反应器内活性污泥的效能仍发挥得很好。主要是因为 MBR 中的污泥浓度高而相应的降低了污泥负荷, 为有机物的彻底分解提供了有利条件, 减小了水质变化对系统的冲击。活性污泥效能的充分发挥, 减轻了膜的负担。

(3) 膜的截留作用对系统的稳定出水起到了决定性作用。膜的分离作用能实现完全的泥水分离, 从而使泥龄 (SRT) 远远大于水力停留时间 (HRT)。污泥龄较长使分解难降解有机物的硝化菌等增殖速度慢的微生物得以繁殖富集, 污染物与污泥的接触时间远远大于水力停留时间, 同时膜的截留作用使水中的大分子颗粒和难降解物质能在 MBR 内有足够的停留时间, 从而保证了出水水质和系统的稳定性。尽管系统进水水质变化很大, 但系统稳定后, 膜出水 COD 基本稳定在 100 mg/L 以下, 这主要是由膜高效的过滤作用所决定的。通过对膜生物反应器出水水质与曝气池上清液水质的同步监测, 可反映膜对溶解性有机分子的过滤作用对 COD 去除的贡献。

2.2 系统对 NH₃ - N 的去除效果

生物脱氮过程由硝化和反硝化两段工艺共同完成。硝化反应由一群自养好氧微生物亚硝化菌和硝化菌在好氧条件下分两个阶段完成。反硝化反应是由反硝化菌在缺氧条件下将生成的 NO₃⁻ 还原成 N₂ 或氮氧化物。在一般的污水处理系统中, 硝化细菌的含量较低, 而硝化细菌是生物硝化中起最主要作用的微生物, 污水中硝化细菌的含量与硝化速度成正比。因此, 提高反应器中硝化细菌含量就成为系统脱氮能力的首要问题^[10]。从理论上分析, MBR 系统具有良好的硝化条件。膜对微生物的完全截留为硝化菌的增长提供了有利条件。由于硝化菌的增长速度小, 世代时间长, 在 MBR 系统中硝化菌可以自由生长, 保证了硝化反应的两个必要条件: 硝化菌的数量和硝化菌的质量。

系统进水 NH₃ - N、膜出水 NH₃ - N 及 NH₃ - N 去除率随时间变化情况如图 4 所示。图 4 表明, 膜生物反应器对 NH₃ - N 具有 90 % 左右的去除能力, 进水 NH₃ - N 为 10 ~ 15 mg/L, 出水 NH₃ - N 基本在 2 mg/L 以下。膜的拦截作用本身对 NH₃ - N 去除并无贡献, 因 NH₃ - N 在水中是以水和氨离子形式存在, 属无机小分子, 可自由穿过膜的微孔。MBR 上清液与出水同步监测显示 NH₃ - N 质量浓度完全相同。

图4 $\text{NH}_3\text{-N}$ 处理情况Fig. 4 Condition of treatment of $\text{NH}_3\text{-N}$

2.3 系统对色度的去除效果

本实验采用稀释倍数法测定进水、水解酸化池上清液、MBR 上清液和膜出水的色度。MBR 进水色度在 120 ~ 200 之间波动,而出水色度为 30 ~ 60 倍,MBR 单元色度去除率为 60 % ~ 75 %。在本工艺中,色度的去除主要由生化阶段完成,膜对色度几乎没有截留作用,即 MBR 上清液和膜出水的色度几乎相等,出水色度在一级和二级排放标准之间徘徊。本实验系统对废水的色度不能完全去除,这仍然是因为某些染料中的发色基团很难被生物降解的缘故,而膜对这些染料的截留也没有很大效果。

3 结 论

(1) 运用该工艺处理印染废水,水力停留时间在 22.5 h、15 h、10 h 时 COD 去除率可基本稳定在 90 % 以上。水力停留时间在 6 h 时,仍可保证对 COD 的 88 % 以上的去除率。在较高容积负荷下,出水品质仍能达到一级排放标准。

(2) 由于膜的截留作用,反应器中能维持较长的泥龄,使膜生物反应器对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率达 90 % 以上。

(3) 整个系统对色度的去除还不能稳定在一

级排放标准,有待于进一步研究。

(4) 膜生物反应器出水水质稳定,膜的截留作用对稳定水质起到了关键作用。

综上所述,一体式中空纤维膜生物反应器运用于处理印染废水在技术上是可行的。在运行过程中,充分体现了膜生物反应器占地面积小、操作简便、出水品质好等优点,克服了传统活性污泥法容积负荷低、剩余污泥多等缺点。

参考文献:

- [1] Solpan D, Guven O. Decoloration and Degradation of Some Textile Dyes by Gamma Irradiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65 (4): 549 - 558.
- [2] 洪俊明, 洪华生, 熊小京. 生物法处理印染废水研究进展 [J]. 现代化工, 2005, 25: 98 - 100.
- [3] 国家环保总局科技标准司. 印染废水污染防治技术指南 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [4] Brindle K, Stephenson T. Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewaters [J]. Biotech Bioeng, 1996, 49: 601 - 610.
- [5] Kimura S. Japan's Aqua Renaissance 90 Project [J]. Wat Sci Tech, 1991, 23 (7 - 9): 1573 - 1582.
- [6] Chiemchaisri C, Yamamoto K, Vigneswaran S. Household Membrane Bioreactor in Domestic Wastewater Treatment [J]. Wat Sci Tech, 1993, 27 (1): 171 - 178.
- [7] Van Dijk L, Roncken G C G. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment: The State of the Art and New Developments [J]. Wat Sci Tech, 1997, 35 (10): 35 - 41.
- [8] Yamamoto K, Hiasa H, Talat M, et al. Direct Solid - liquid Separation Using Hollow Fiber Membranes in an Activated Sludge Aeration Tank [J]. Wat Sci Tech, 1989, 21 (45): 43 - 54.
- [9] 国家环保局水和废水监测分析方法委员会. 水和废水监测分析方法 [M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] 王晋, 杨敏. 一体式膜生物反应器消化性能的研究 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (1): 1 - 3.