

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 04 - 0048 - 05

膜生物反应器处理啤酒废水的过程^{*}

宋晓丽, 黄年华, 邵 伟, 钟 璟
(江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 在膜生物反应器 (MBR) 的使用过程中, 水力停留时间 (HRT)、溶解氧 (DO)、污泥负荷等操作条件和膜污染程度直接关系到 MBR 的性能和使用寿命, 对过程是否能够工业化起到关键的作用。针对浸没式中空纤维膜生物反应器处理啤酒废水的过程, 考察了 HRT、DO 和污泥负荷等对处理效果的影响。根据实验结果, 从达标排放和节省能耗角度考虑, 确定 HRT 8 h, DO 3 mg/L, 污泥负荷 0.3 - 0.4 kg/(kg·d) 为适宜条件。实验运行过程中, 定期对膜进行反冲洗和化学清洗, 通过采用先反冲洗, 再酸洗, 然后碱洗, 最后 NaClO 溶液清洗的方法对膜进行清洗, 效果明显, 清洗后膜的纯水通量恢复到新膜的 75 % 以上, 满足继续使用的条件。

关键词: 浸没式膜生物反应器; 啤酒废水; 过程参数; 膜污染; 膜再生

中图分类号: X 703.3

文献标识码: A

Treatment Process of Brewery Wastewater by Submerged MBR

SONG Xiao - li, HUANG Nian - hua, SHAO Wei, ZHONG Jing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract : The submerged Membrane Bioreactor (MBR) was used to treat the analog brewery wastewater. The effects of operation conditions, such as HRT, DO and sludge loading on the treatment were investigated. The treatment results and energy consumed in the treatment process were considered and, the optimum parameters were confirmed. HRT was 8 h, DO was 3 mg/L, and sludge loading rate was 0.3 - 0.4 kg/(kg·d). The periodical backwashing and chemical cleaning were used to recover the permeate flux of membranes and decrease the membrane fouling. The effective chemical cleaning agents include 0.05 mol/L H₂SO₄, 0.5 % NaOH and 2 % NaClO solution, and the permeate flux of membranes was restored to more than 75 % of the new one. The cleaned membrane can be used in the following MBR treatment process.

Key words : submerged MBR; brewery wastewater; process parameters; membrane fouling; membrane regeneration

80 年代以来, 我国啤酒工业得到迅速发展, 我国在成为世界啤酒生产大国的同时, 也成为高浓度有机物污染的大户。啤酒废水的排放和对环境的污染目前已成为突出问题, 引起了有关部门的重

视^[1]。目前啤酒废水的处理多采用生物法, 如厌氧法^[2]、好氧法^[3]、厌氧 - 好氧法^[4], 虽然都有较为成功的经验, 但也有其不足, 如处理工艺流程复杂; 水力停留时间长; 占地面积较大; 基建投资较

* 收稿日期: 2007 - 12 - 03

基金项目: 江苏省精细化工重点实验室和国家自然科学基金资助项目 (20406007)

作者简介: 宋晓丽 (1982 -), 女, 山东威海人, 硕士生; 联系人: 钟璟。

高; 且厌氧过程的维护和管理难度大, 极易发生污泥膨胀^[5]。而采用膜生物反应器 (MBR) 则能很好地解决这些问题。与传统的处理方法相比, 膜生物反应器具有去除效率高、出水水质稳定、装置容积负荷大、设备占地面积小、传氧效率高、污泥产量低、操作运行简便等优点^[6]。

根据膜组件和生物反应器的相对位置, 膜生物反应器可以分为分置式膜生物反应器和浸没式膜生物反应器, 同分置式相比, 浸没式膜生物反应器具有工艺简单, 运行费用低等特点, 其能耗仅为 $0.2 - 0.4 \text{ kW} \cdot \text{h} / \text{m}^3$, 因而对 MBR 工艺处理啤酒废水的研究多采用浸没式 MBR。

目前国内外对于对 MBR 工艺处理啤酒废水的研究还较少, ROSS^[7] 采用厌氧 MBR 处理啤酒废水, 在进水 COD 为 $6\,700 \text{ mg/L}$ 的情况下获得了 $96\% - 99\%$ 的 COD 去除率。Cornelissen 等^[8] 采用浸没式 MBR 来处理啤酒废水, 所用膜组件为平板式结构, 在进水 COD 为 $1\,500 - 3\,500 \text{ mg/L}$ 的情况下, 获得了较好的效果。王连军^[9], 张立秋^[10] 和刘旭东^[11] 等也进行了膜生物反应器的研究, 且主要是对去除效果的考察, 对操作条件的影响研究较少。

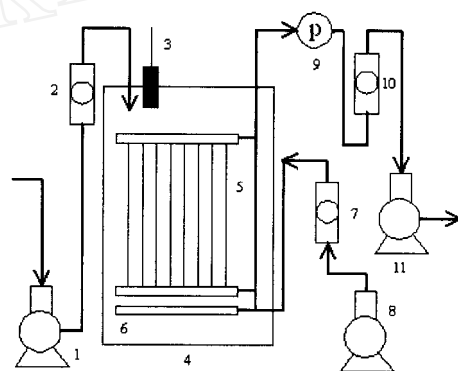
荆晶^[12] 采用无机膜生物反应器处理真实啤酒废水, 得出最佳操作参数是: 操作压力小于 0.2 MPa , 膜面流速并非越高越好。张晓菲^[13] 利用聚丙烯中空纤维膜处理模拟啤酒废水, 考察了操作条件对处理效果的影响, 结果表明 MBR 系统对 pH 有较强的适应能力, 溶解氧 (Dissolved Oxygen, DO) 控制在 $1 - 2 \text{ mg/L}$, 水力停留时间 (Hydraulic retention Time, HRT) 为 6 h 时系统的综合性能较高。封莉^[14] 同样采用聚丙烯中空纤维膜处理模拟啤酒废水, 考察了 pH, 温度, DO, HRT, 污泥负荷率, 和投加聚合氯化铝 (Poly aluminum chloride, PAC) 对处理效果的影响, 结果表明投加不同量的氮、磷等营养物, 系统处理效果都很好, 但低量投加时, 污泥沉降性能变差, MBR 系统对 pH 有较强的适应能力, 溶解氧控制 $2 - 3 \text{ mg/L}$, HRT 为 $8 - 9 \text{ h}$, 污泥负荷率为 $0.3 - 0.4 \text{ kg} / (\text{kg} \cdot \text{d})$ 较好。投加 PAC 可以提高反应器对化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 和总氮 (Total Carbon, TN) 的去除率, 但随着污泥浓度的增加, PAC 的投加对 COD 的去除率影响不再明显。以上研究中以封莉对 MBR 处理啤酒废水的影响因素研究最为全面, 且除无机膜外, 主

要针对聚丙烯中空纤维膜。若改变膜材质, 各操作条件的最佳选择是否会发生改变? 本实验采用目前国产化的、性能优于聚丙烯的聚偏氟乙烯中空纤维膜, 构成浸没式 MBR 处理对模拟啤酒废水进行试验, 考察不同操作条件对 MBR 处理啤酒废水效果的影响, 并针对聚偏氟乙烯中空纤维膜的膜污染问题, 找到有效的清洗和预防措施, 以获得对工业应用有价值的参数。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示, 配制的啤酒废水通过隔膜泵进入反应器, 通过水位控制器来自动调节反应器进水量; 生物反应器的有效容积为 60 L ; 反应器底部设置曝气管, 曝气来自空气泵; 渗透液通过真空泵抽吸出水。



1. 隔膜泵; 2. 液体流量计; 3. 水位控制器; 4. 生物反应器; 5. 膜组件; 6. 曝气管; 7. 气体流量计; 8. 空气泵; 9. 真空表; 10. 液体流量计; 11. 真空泵

图1 MBR 装置图

Fig 1 Flowsheet of MBR

实验所用膜组件为天津膜天集团生产的中空纤维膜组件, 膜材质为聚偏氟乙烯, 平均孔径为 $0.2 \mu\text{m}$, 膜面积为 1 m^2 , 新膜纯水通量为 $33.5 \text{ L} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$, 实验所用抽吸压力维持在 -0.018 MPa 左右。

1.2 实验水质

啤酒废水主要含蛋白质等有机物, 以及少量的氮、磷和微量的无机盐类。本实验啤酒废水采用啤酒、葡萄糖、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、氯化铵、硫酸镁、氯化钙自行配制。葡萄糖 $1.25 - 1.37 \text{ g/L}$, 啤酒 1.5 g/L , 磷酸二氢钾 0.02 g/L , 磷酸氢二钾 0.04 g/L , 氯化铵 $0.17 - 0.25 \text{ g/L}$, 硫酸镁

0.04 g/L, 氯化钙 0.008 g/L, 配制得到的废水的 COD 质量浓度为 1 000 - 1 400 mg/L, 氨氮质量浓度为 30 - 38 mg/L, 能较好的模拟啤酒废水。

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, 监测项目如表 1 所示。

表 1 测定项目和方法

Table 1 Properties measured and methods used in experiments		
序号	监测项目	分析方法
1	pH	pH 计
2	水温	温度计
3	污泥浓度 (MLSS)	质量法
5	溶解氧 (DO)	碘量法
6	化学需氧量 (COD _{Cr})	重铬酸钾法
7	氨氮 (NH ₃ - N)	容量法

2 结果与讨论

2.1 HRT 对处理效果的影响

不同 HRT 下, MBR 系统对 COD 和氨氮的去除效果如图 2 所示。当 HRT 为 8 - 12 h 时, 系统对 COD 的平均去除率都能达到 95 % 以上, 出水 COD 基本保持在 50 mg/L 以下。当 HRT 为 6 h 时, 去除率只有 88.33 %, 出水 COD 质量浓度已经不能满足一级排放标准 (80 mg/L)。而 HRT 的增加, 可提高 MBR 系统对 COD 的去除效果, 但同时也增加了反应能耗, 因而必须合理地加以确定。当 HRT 为 8 h 时, 系统去除率达到 96.36 %, 出水 COD 小于 60 mg/L, 能够满足一级排放标准, 且相对于 10 h 和 12 h 可以降低能耗损失, 减少工程投资。

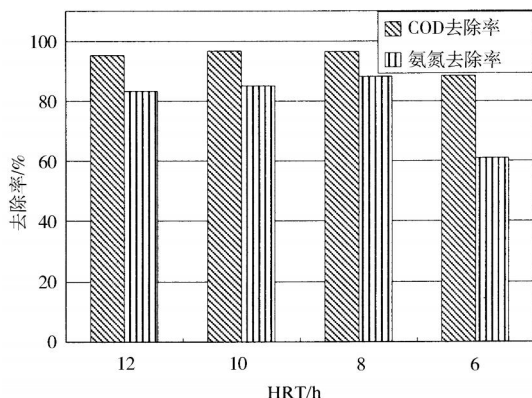


图 2 不同 HRT 下 COD 和氨氮的去除率

Fig 2 Removal rate for COD and NH₃ - N under different HRT

在 HRT 为 12, 10, 8 h 时, 系统对氨氮都保持了较高的去除率, 随着反应时间的延长, 污泥对

处理的废水体系有了进一步的适应, 使得氨氮的去除率随 HRT 的减小略微提高。但当 HRT 减小到 6 h 时, 系统去除率只有 60.84 %, 出水氨氮浓度已经不能满足一级排放标准 (15 mg/L)。

综合考虑 COD 和氨氮的去除效果和能耗问题, 膜生物反应器处理啤酒废水的 HRT 控制在 8 h 左右较为适宜, 可保证 COD 和氨氮都具有相对较好的去除效果, 同时不至于能耗过高。封莉、张晓菲等应用聚丙烯中空纤维膜 MBR 时采用的 HRT 为 8 - 9 h^[9], 与本研究的结果基本一致。

2.2 DO 对处理效果的影响

不同 DO 质量浓度下, MBR 系统对 COD 和氨氮的去除效果如图 3 和图 4 所示。DO 质量浓度的增加有利于提高 MBR 系统对 COD 的去除效果, COD 的去除率呈上升趋势, 但当 DO 质量浓度大于 3 mg/L 以后, COD 去除率的增加已不明显, 基本维持在 97 % 左右。DO 质量浓度对氨氮的去除率有一定的影响, DO 质量浓度在 1.5 mg/L 左右的条件下, 氨氮具有最高的去除效率, 可达 98.88 %; DO 质量浓度过高或者是过低都会影响氨氮的去除效果。原因是: 当反应器内 DO 质量浓度过低时, 由于有机物去除效果不理想, 从而会影响系统的硝化效果, 进而影响了氨氮的去除; 当反应器内 DO 质量浓度过高时, 缺氧区域面积减小, 影响了反硝化脱氮效果, 从而降低氨氮的去除效率。

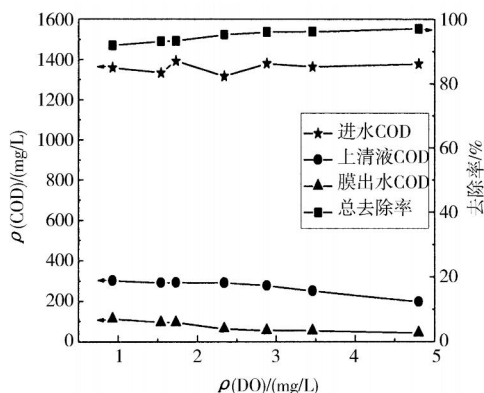


图 3 COD 值及去除率随溶解氧的变化曲线

Fig 3 Change of COD values and removal rate with DO values

综合考虑 COD 和氨氮的去除效果和能耗问题, 反应器内 DO 质量浓度控制在 2 - 3 mg/L 较为合适, 可保证 COD 和氨氮都具有相对较好的去除效果, 同时不至于能耗过高。

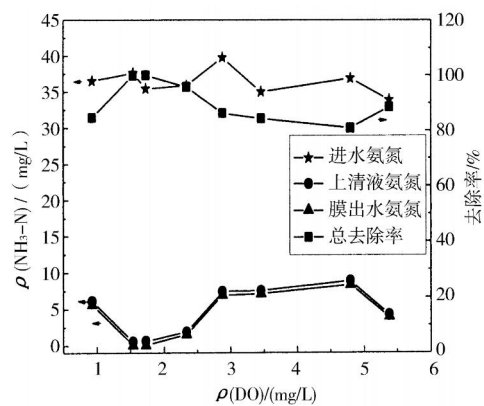


图4 氨氮值及去除率随溶解氧的变化曲线

Fig 4 Change of $\text{NH}_3\text{-N}$ values removal rate with DO values

2.3 污泥负荷对处理效果的影响

不同污泥负荷率 (1 d 1 kg 污泥消耗的有机物 / kg / (kg · d) 情况下, MBR 系统对 COD 和氨氮的去除效果如图 5 和图 6 所示。从图中可以看出, 污泥负荷在 0.25 - 0.40 kg / (kg · d) 之间时, COD 的去除率是逐渐升高的; 随着污泥负荷的进一步提高, COD 的去除率开始下降。原因是较低负荷时, 反应器内的污泥浓度较高, 使得反应器内污泥过多, 氧的传递受到限制, 从而影响了系统的去除效果, 而且高污泥浓度既增加了工程投资, 又易导致膜堵塞, 使膜的渗透通量下降。

氨氮的去除率也随着污泥负荷的逐渐提高呈下降趋势。当污泥负荷低于 0.40 kg / (kg · d) 时, 氨氮去除率的变化不再明显。当污泥负荷较高, 即反应器内污泥浓度较低时, 氨氮的去除主要是生物同化作用的结果, 因为此时反应器内污泥浓度低, 氧传质均匀, 反应器内不存在或较少有缺氧区, 因而反硝化脱氮作用很弱; 在污泥负荷逐渐降低过程中, 氨氮的去除是生物同化作用和反硝化脱氮共同作用的结果; 当污泥负荷率降低一定程度, 即反应器内污泥浓度已经很高时, 污泥增长速度受限, 生物同化作用除氮的效果已经很弱, 此时反应器内氧的传递受到限制, 存在大量的缺氧和厌氧区, 反硝化作用成为脱氮的主要途径, 氨氮的去除率基本保持在 89 % 左右。

从以上的实验结果可以得出, 利用 MBR 工艺处理啤酒废水, 为了获得较好的处理效果并降低工程投资, 污泥负荷应取在 0.30 - 0.40 kg / (kg · d)。

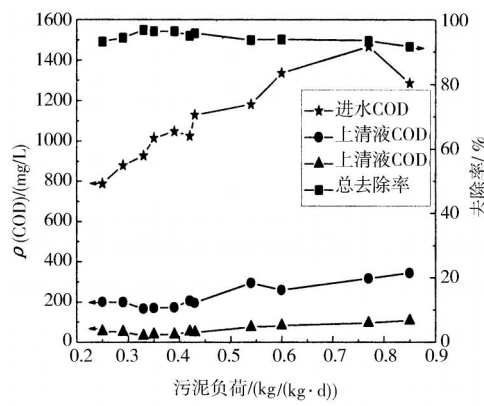


图5 COD 值及去除率随污泥负荷的变化曲线

Fig 5 Change of COD values and removal rate with sludge loading

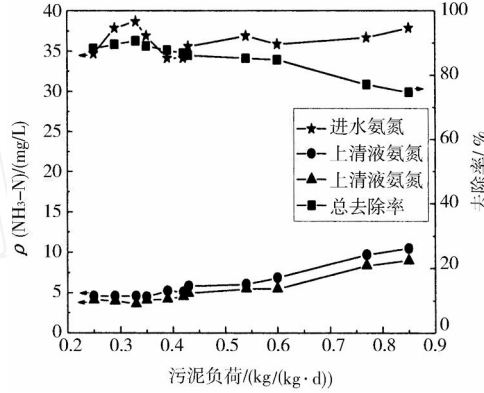


图6 氨氮值及去除率随污泥负荷的变化曲线

Fig 6 Change of $\text{NH}_3\text{-N}$ values removal rate with sludge loading

2.4 膜污染与再生

在实验运行过程中, 膜通量随着时间的延长而逐渐降低, 出现膜污染现象。这主要是因为微生物代谢产生的多糖类粘性物质和污泥附着在膜表面, 增加了过滤阻力导致膜污染, 膜污染的出现直接导致膜堵塞, 严重影响膜的使用寿命^[15], 因此必须对膜进行清洗。

本实验采用物理方法和化学方相结合对膜进行清洗。实验初期, 采用反冲洗的方法对膜进行清洗, 反冲压力为 0.20 MPa, 反冲时间 10 min, 反冲周期为 3 - 5 d, 膜通量可以得到较好的恢复。当实验运行到第 64 d 时, 膜通量下降显著, 物理清洗已经不能满足要求, 必须采用化学清洗。先反冲洗 10 min, 再用 0.05 mol / L 的稀硫酸溶液浸泡 2 h, 溶解出凝胶层和结合在有机大分子间的无机金属离子, 然后用 0.5 mol / L 的氢氧化钠溶液浸泡 2 h, 清除有机物、二氧化硅及生物污染物质, 最后用 2 % 的 NaClO 溶液浸泡 2 h, 杀死并氧化滋生在膜面上的微生物, 清洗后膜的渗透通量恢复到 26.0 L / m² · h, 为新膜的 77.6 %, 可继续用于实

验。当实验运行到第 114 d 时,膜第二次严重污染出现,采用同样的方法进行清洗,膜通量恢复到新膜 75.2 % (图 7)。相对于第一次污染的时间间隔稍短,清洗后通量与第一次基本持平。在今后的实验中将化学清洗的周期缩短到 30 d,以便在膜未被严重污染前清洗,提高膜通量恢复率。

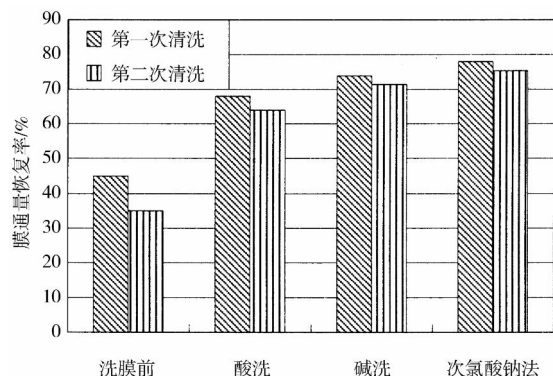


图 7 化学清洗各步操作后膜通量恢复情况

Fig 7 Recovery degree of pure - water permeate flux after chemical cleaning

3 结 论

综合考虑 COD 和氨氮的去除效果和能耗问题,膜生物反应器处理啤酒废水的 HRT 控制在 8 h 左右较为适宜,反应器内 DO 质量浓度控制在 2 - 3 mg/L 较为合适,污泥负荷控制在 0.3 - 0.4 kg/(kg · d) 左右。实验运行过程中,定期对膜进行反冲洗,可减小污染,维持渗透通量。膜严重污染时,通过采用先 0.05 mol/L 稀硫酸溶液,0.5 mol/L 的氢氧化钠和 2 % 的 NaClO 溶液各浸泡 2 h,清洗后的膜的纯水通量可恢复到新膜的 75 % 以上,可满足继续实验的需要。

参考文献:

- [1] 王凯军. 发酵工业废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 徐立根. CASS 工艺在啤酒废水处理中的应用 [J]. 环境保护, 1999, 23 (12): 14 - 15.
- [3] 刘咏, 钱家忠, 李如忠. 生化法处理啤酒废水的技术分析与展望 [J]. 合肥工业大学学报 (自然科学版), 2003, 26 (1): 145 - 149.
- [4] 张季惠. 啤酒废水处理的研究 [J]. 西北民族大学学报 (自然科学版), 2004, 25 (54): 22 - 27.
- [5] 高春娣, 彭永臻, 王淑莹, 等. 氮缺乏引起的非丝状菌活性污泥膨胀 [J]. 环境科学, 2001, 22 (6): 61 - 65.
- [6] 郑祥. 膜生物反应器的技术经济分析 [J]. 给水排水, 2002, 28 (3): 105 - 108.
- [7] 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.
- [8] Kasapgil B I. Inert COD production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater [J]. Water Research, 2000, 34 (6): 3 943 - 3 948.
- [9] 王连军, 蔡敏敏. 无机膜 - 生物反应器处理啤酒废水及其膜清洗的试验研究 [J]. 工业水处理, 2000, 20 (2): 32 - 34.
- [10] 张立秋, 封莉, 张晓菲. 淹没式 MBR 处理啤酒废水的试验研究 [J]. 中国给水排水, 2004, 20 (5): 59 - 61.
- [11] 刘旭东. 膜生物反应器处理啤酒废水中试研究 [J]. 净化水技术, 2004, 23 (2): 4 - 6.
- [12] 荆晶. 无机膜 - 生物反应器处理啤酒废水试验研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 1999.
- [13] 张晓菲. 膜生物反应器用于啤酒废水处理及防治膜堵塞措施的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003.
- [14] 封莉. 淹没式 MBR 用于啤酒废水处理的试验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003.
- [15] 刘锐, 黄霞, 汪诚文. 一体式膜 - 生物反应器长期运行中的膜污染控制 [J]. 环境科学, 2000, 21 (2): 58, 61.