

MBR 处理医院污水后续氯消毒及其消毒副产物研究

孙迎雪, 顾平*

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 针对医院污水中致病微生物的特殊排放要求, 研究了膜生物反应器(MBR)应用于医院污水处理中的预消毒及其后续氯消毒特性. 结果表明, 在工程应用中 MBR 具有显著的预消毒作用, 对医院污水中的细菌总数和粪大肠杆菌的去除率分别达到 2.0~3.1 lg 和 2.8~4.0 lg; 对于 MBR 出水中残留的微生物, 采用次氯酸钠进行后续消毒, 当接触时间为 1 h, 在有效氯浓度为 0.8 mg/L 时, 可检测不出粪大肠杆菌, 且放置 6 h 未见再生长, 相应的 THMs 和 HAAs 分别为 16.94 $\mu\text{g/L}$ 和 32.10 $\mu\text{g/L}$; 固定接触时间, 随着 Cl_2/DOC 值的增加, MBR 出水中 THMs 和 HAAs 均近似呈线性增长趋势(r^2 分别为 0.941 5 和 0.965 2), 且 HAAs 的增长速率高于 THMs.

关键词: 膜生物反应器(MBR); 医院污水; 氯化消毒; 三卤甲烷; 卤代乙酸

中图分类号: X799.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2007)01-0126-05

Chlorination Disinfection and By-Products for the Effluent from Membrane Bioreactor in Hospital Wastewater Treatment

SUN Ying-xue, GU Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Hospital wastewater with its high content of pathogens poses a grave problem for the community. The aim of this study was to evaluate the pre-disinfection characteristics of membrane bioreactor (MBR), and chlorination with disinfection by-products for the effluent from the MBR in a hospital wastewater treatment. The experimental results show that the removal rates of total bacteria and fecal coliform by this MBR are 2.0 ~ 3.1 lg and 2.8 ~ 4.0 lg respectively, which serves as a remarkable pre-disinfection unit. In this time-course study, sodium hypochlorite (NaClO) was used as disinfectant to inactivate the residual indicator bacteria in the effluent from MBR. When the concentration of available chlorine is 0.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the fecal coliform can be completely inactivated with contact time of 1 h, and while the THMs and HAAs produced are 16.94 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 32.10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Along with the increasing of Cl_2/DOC value, the fitting curves of THMs and HAAs both present approximately linearity relation, and the slope coefficient of HAAs is higher than that of THMs.

Key words: membrane bioreactor (MBR); hospital wastewater; chlorination disinfection; trihalomethanes (THMs); haloacetic acids (HAAs)

氯化消毒虽然长久以来被作为保障医院污水生物学安全的重要措施, 但所生成的副产物给生态安全带来重大的负面效应. 当污水中含有大量的有机物时, 氯很容易与这些污染物形成不同形态的有机氯化物, 而这些有机氯化物通常是有毒的, 亲脂性的, 持久稳定地存在于水环境中^[1].

膜生物反应器(MBR)中的膜分离作为消毒工艺其出水可以减少或省去消毒剂的投加, 有效降低由于化学消毒(如氯化消毒、氯胺消毒等)过程所产生的有毒有害的消毒副产物(DBPs)^[2]. Owen 等从经济上论证了膜过滤比其他消毒方法更具有竞争性^[3].

针对医院污水, 尤其是传染病医院以及突发公共卫生事件(如“非典”)时医院污水中致病微生物的特殊排放要求, 消毒工艺颇显重要. 为保证水体卫生学安全, 对 MBR 出水中残留的微生物^[4]有必要进行后续消毒.

采用国产聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜组件的 MBR, 研究了医院污水处理工程中的预消毒作用

及其出水的后续氯消毒特性, 并就 Cl_2/DOC 值对消毒副产物三卤甲烷(THMs)和卤代乙酸(HAAs)的影响进行了探讨, 以便为确定更合理安全、更有利于保护生态环境的消毒工艺提供技术基础.

1 材料与方法

1.1 水样来源

试验水样取自天津市某综合性医院污水处理站, 该工程采用淹没式 MBR 工艺, 膜组件采用国产 PVDF 中空纤维微滤膜(膜孔径为 0.2 μm). 该工程设计处理水量为 500 m^3/d , 实验监测时间为 2004-10 ~ 2006-04, 医院原污水及 MBR 出水水质指标见表 1.

收稿日期: 2006-07-10; 修订日期: 2006-08-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA601130)

作者简介: 孙迎雪(1973~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: Syingxue@126.com

* 通讯联系人, E-mail: guping@tju.edu.cn

表 1 试验水样水质指标¹⁾

Table 1 Characteristics of the hospital wastewater sample

水质分类	COD /mg•L ⁻¹	氨氮 /mg•L ⁻¹	浊度 /NTU	DOC /mg•L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	pH	细菌总数 /CFU•mL ⁻¹	粪大肠杆菌 /MPN•L ⁻¹
原污水	103.2 ~ 247.0 (188.67)	34.29 ~ 59.80 (47.82)	—	62.53 ~ 125.0 (86.72)	0.641 ~ 1.106 (0.771)	7.14 ~ 8.01 (7.49)	10 ⁵ ~ 10 ⁷	10 ⁵ ~ 10 ⁷
MBR 出水	7.20 ~ 49.08 (23.85)	0 ~ 2.9 (0.80)	0.07 ~ 0.33 (0.15)	6.128 ~ 7.674 (6.95)	0.142 ~ 0.199 (0.181)	7.11 ~ 8.16 (7.42)	0 ~ 10 ⁴	0 ~ 10 ⁴

1)括号中所示为平均值

1.2 试剂

消毒剂:采用 NaClO (分析纯)溶液,使用前将其稀释成有效氯(以 Cl₂ 计)含量分别为 3.0、1.0、0.1 g/L 的 NaClO 储备液,置于暗处 4℃ 下保存,每次使用前测定有效氯含量后立即使用;脱氯剂:采用 Na₂S₂O₃ (分析纯),使用前配制浓度分别为 0.1、0.01、0.001 mol/L 的溶液,当天配制当天使用;磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.0):将 KH₂PO₄ (68.1 g)和 NaOH (11.7 g)溶于 1 L 超纯水中,贮存于棕色磨口玻璃瓶中待用。

1.3 试验方法

用一系列具有内衬聚四氟乙烯膜瓶塞的 250 mL 玻璃瓶,各取水样 200 mL,加入磷酸盐缓冲溶液 4 mL,按设计投氯量投加 NaClO 储备液,迅速摇匀后于 20℃ 恒温培养箱避光静置,作用不同的接触时间后,测定余氯。然后按照微过量原则,加入 Na₂S₂O₃ 无菌脱氯剂,摇匀,终止消毒,待测。灭活效果以细菌和粪大肠杆菌为指示微生物。

1.4 分析方法

THMs 采用顶空-气相色谱法^[5],微电子捕获检测器 μ ECD; Agilent 毛细管柱:30 m $\times$ 320 μ m $\times$ 0.25 μ m;进样口温度 250℃,检测器温度 345℃;进样量为 50 μ L;分析了三氯甲烷(CHCl₃)、一溴二氯甲烷(CHCl₂Br)、二溴一氯甲烷(CHClBr₂)和三溴甲烷(CHBr₃)。

HAAs 采用固相萃取离子色谱法^[6,7],固相萃取柱采用 LiChrolut EN SPE 柱(200 mg, Merk, 德国); Dionex-600 型离子色谱仪; Dionex IonPac AS16 阴离子分离柱, AG16 阴离子保护柱; ASRS-ULTRA 型阴离子抑制器;以 NaOH 为流动相浓度梯度淋洗;电导检测;分析了一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)和二溴乙酸(DBAA)5 种物质。

其余测试方法参见文献[8]:余氯采用 *N*, *N*-二乙基-1,4 苯二胺(DPD)硫酸亚铁氨滴定法;测定粪

大肠菌群数采用多管发酵法;细菌总数采用平皿计数法。

2 结果与讨论

2.1 MBR 去除微生物的特性

本研究监测统计了医院原污水和 MBR 出水中微生物指标分别在春、夏、秋、冬 4 个季节中变化的规律,如图 1、图 2 所示。数据分析表明,MBR 对原污水中细菌总数的去除率达到 2.0 ~ 3.1 lg,对粪大肠杆菌的去除率达到 2.8 ~ 4.0 lg(lg: -lg *N*/*N*₀,用以表示对微生物去除的数量级)。可见该 MBR 工艺对细菌总数和粪大肠菌群数都有显著地去除能力。Chiemchaisri 等研究了 MBR 中活性污泥和膜(包括膜面沉积层)对细菌和病毒去除的贡献,表明 MBR 中膜对细菌和病毒的去除起着主要的作用^[9]。其机理是由于 MBR 中耦合了微滤精密过滤技术,在 MBR 对混合液的过滤过程中,在膜面形成了生物相沉积层,使得膜孔径变小,通过膜面沉积层的截留作用实现对致病原微生物的有效去除。

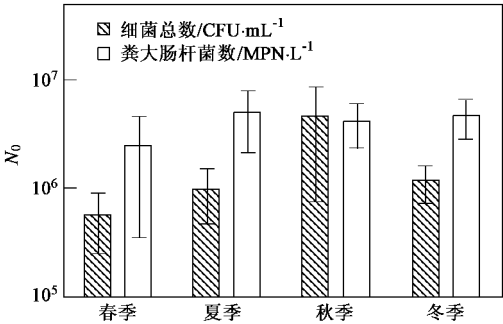


图 1 医院原污水中的指示微生物(*n* = 15)

Fig.1 Distribution of indicator microorganism in the raw wastewater (*n* = 15)

比较微滤膜公称孔径与微生物的平均尺寸,通过 MBR 微滤后,水中的细菌和粪大肠杆菌应该几乎完全被去除,但是由于膜孔径的不均匀性、少量膜丝的破损以及生物相沉积层的形成与否等物理原因,

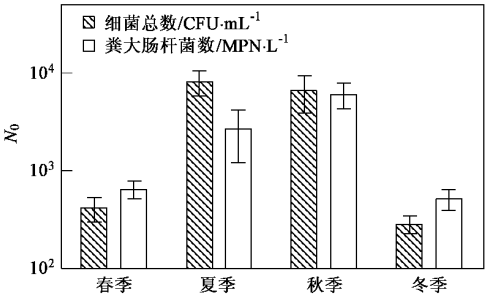


图 2 MBR 出水中的指示微生物($n = 15$)

Fig.2 Distribution of indicator microorganism in the hospital effluent of MBR ($n = 15$)

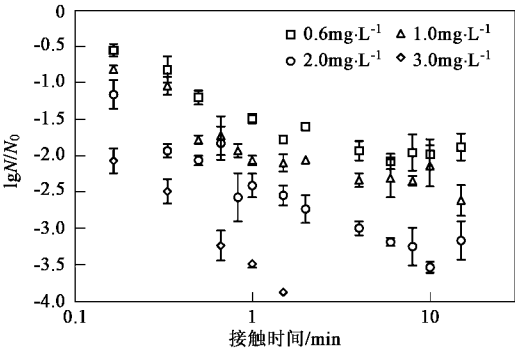


图 3 接触时间对细菌总数灭活的影响($n = 9$)

Fig.3 Effect of contact time on the inactivation of total bacteria ($n = 9$)

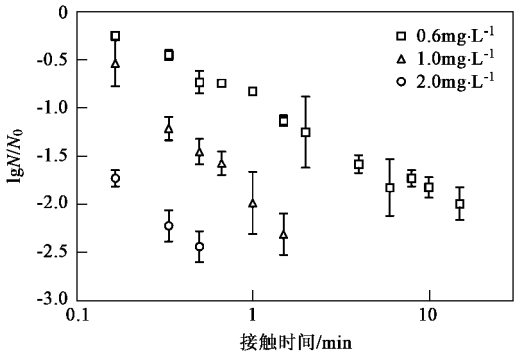


图 4 接触时间对粪大肠杆菌灭活的影响($n = 9$)

Fig.4 Effect of contact time on the inactivation of fecal coliform ($n = 9$)

以及微生物在不同的生长阶段有机体的大小不同,细菌的可变形性等内在原因^[4],使得 MBR 出水有部分微生物的残留.尤其是传染病、结核病以及综合性医院,应对所排放污水中的细菌和粪大肠杆菌等指示微生物进行严格控制,以防水介传染病的蔓延.因此,应对 MBR 出水进行后续氯消毒,对微生物进行彻底灭活.

2.2 MBR 出水氯消毒效果

2.2.1 接触时间对灭活效果的影响

接触时间作为消毒过程中的重要参数之一,本试验在确定有效氯浓度(0.6、1.0、2.0、3.0 mg/L)的条件下,控制不同的接触时间进行消毒试验,试验用 MBR 出水中细菌总数为 560 ~ 23 600 CFU/mL,粪大肠菌群数为 500 ~ 35 000 MPN/L,结果如图 3、图 4 所示.可见,对于一定消毒剂浓度,接触时间越长,杀菌率就越高,当有效氯投加浓度为 3.0 mg/L,接触时间为 2 min 时,细菌总数和粪大肠杆菌均检不出,此时余氯浓度小于 1.58 mg/L,将此水样放置 6 h,未见细菌和粪大肠杆菌再生长.从图 4 可看出,对于粪大肠杆菌而言,当有效氯投加浓度为 2.0 mg/L,接触时间大于 30 s 时,即可不被检出,此时余氯浓度小于 1.23 mg/L.上述结果可见,采用极少量的消毒剂就可以杀灭 MBR 出水中的细菌总数和粪大肠杆菌.

2.2.2 消毒剂浓度对灭活效果的影响

此试验阶段 MBR 出水细菌总数为 44 ~ 720 CFU/mL,粪大肠菌群数为 500 ~ 5 200 MPN/L,确定接触时间为 1 h,控制有效氯投加浓度为 1.0 ~ 3.0 mg/L的条件下,研究接触时间一定,消毒剂浓度与灭活效果的关系.试验结果如图 5 所示,当有效氯投加浓度大于 0.8 mg/L时,粪大肠杆菌不被检出,此时余氯浓度低于检测下限,当有效氯投加浓度为 1.2 ~ 2.0 mg/L时,细菌总数小于 10 CFU/mL,可能是医院

污水中一些个体小、抗性大的病原微生物的作用^[10],而当有效氯投加浓度大于 2.5 mg/L时,细菌总数不被检出,此时余氯浓度小于 1.05 mg/L.与传统医院污水处理工艺的加氯量(20 ~ 30 mg/L)相比,MBR 只需要极少量的消毒剂或更短的接触时间,就可达到很好地微生物灭活效果.这对于降低消毒工艺的运行费用,减少接触设备占地及投资具有积极意义.

2.3 氯消毒副产物

由于该 MBR 出水 UV_{254}/DOC 值平均为 0.026 07 L/(cm·mg),说明该污水中存在有机物芳香结构,与氯结合具有生成 DBPs 的可能性.以 Cl_2/DOC 值为自变量,固定接触时间为 1 h 进行 MBR 出水氯消毒试验.其中 MBAA 和 $CHBr_3$ 在试验过程中未被检出,由图 6 可知,对于不同的 Cl_2/DOC 值, $CHCl_3$ 的生成量在 THMs 中所占的比例最大(平均为 69.22%);DCAA 在 HAAs 中生成量最大(平均约占 76.89%),TCAA 次之,而这几种污染物生物毒性是不言而喻

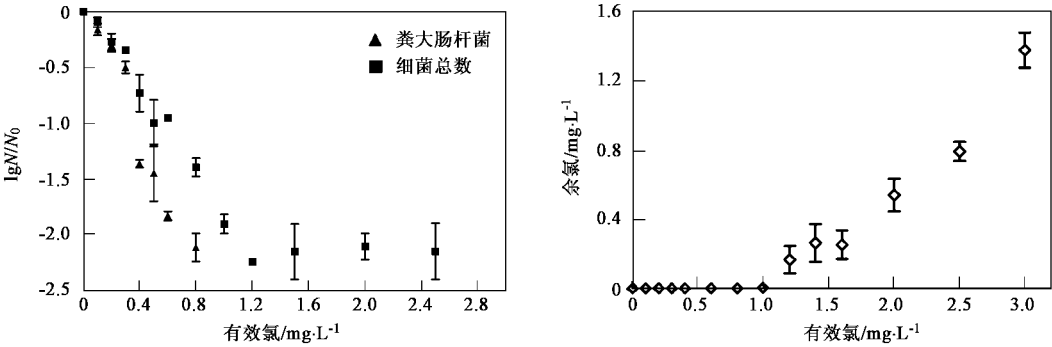


图 5 投氯量对微生物灭活的影响($n = 15$)

Fig.5 Effect of the dose of NaClO on the inactivation ($n = 15$)

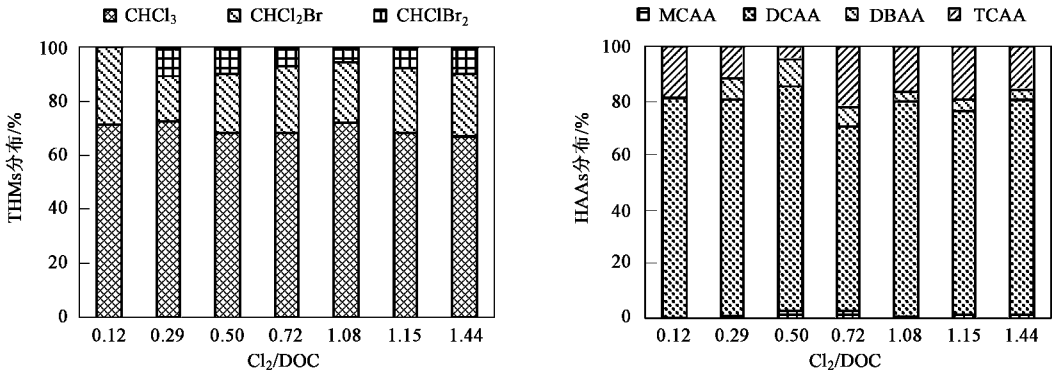


图 6 MBR 出水氯消毒副产物分布

Fig.6 Distribution of by-products in the effluent of MBR after chlorination

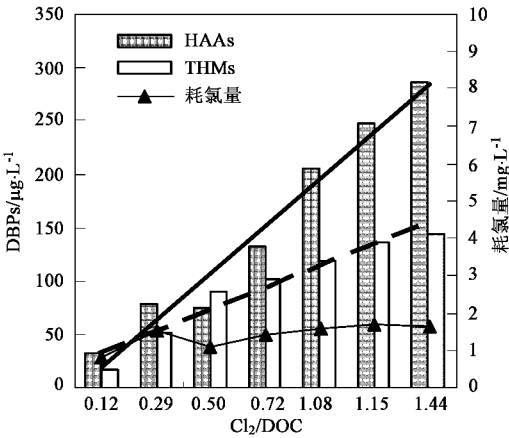


图 7 MBR 出水氯消毒副产物及耗氯量

Fig.7 Concentration of by-products in the effluent of MBR after chlorination and the demand of chlorine

的. 图 7 表明,随着 Cl_2/DOC 值的增大,耗氯量的变化幅度较小,约为 $0.80 \sim 1.72 \text{ mg/L}$; THMs 和 HAAs 均近似呈线性增加(r^2 分别为 0.9415 和 0.9652),且 HAAs 的增长速率较高. 在相同的 Cl_2/DOC 值时,

HAAs 的生成量平均约为 THMs 的 1.59 倍.

由微生物灭活试验知,当 Cl_2/DOC 值为 0.12 ,接触时间为 1 h 时,粪大肠杆菌可不被检出($n = 15$),此时 THMs 和 HAAs 分别为 $16.94 \text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $32.10 \text{ }\mu\text{g/L}$;而 Cl_2/DOC 值为 0.40 时,细菌总数即可不被检出($n = 15$),此时 THMs 和 HAAs 分别为 $49.25 \text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $74.12 \text{ }\mu\text{g/L}$,且水样放置 6 h 未见细菌及粪大肠杆菌再生长.可见,MBR 应用于医院污水处理,后续采用极少的氯消毒剂即可杀灭细菌和粪大肠杆菌,与传统的投氯消毒工艺相比可大大减少 DBPs 的生成量.

3 结论

- (1)MBR 工艺对医院污水中的细菌总数和粪大肠杆菌都有显著地去除能力,细菌总数和粪大肠杆菌的去除率分别达到 $2.0 \sim 3.1 \text{ lg}$ 和 $2.8 \sim 4.0 \text{ lg}$.
- (2)MBR 出水中悬浮物基本为 0 ,病原微生物失去了保护屏障,更有利于化学消毒剂发挥作用,且生成较少的 DBPs.

(3)接触时间一定,随着 Cl_2/DOC 值的增加,MBR 出水中 THMs 和 HAAs 均近似呈线性增长趋势(r^2 分别为0.941 5和0.965 2).

参考文献:

[1] Emmanuel E. Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network[J]. Journal of Hazardous Materials A, 2005, **117**(1): 1 ~ 11.

[2] Monarca S, Feretti D, Collivignarelli C, *et al.* The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater[J]. Wat. Res., 2000, **34**(17): 4261 ~ 4269.

[3] Owen G, Bandi M, Howell J A, *et al.* Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 1995, **102**(15): 77 ~ 91.

[4] Madaneni S S. The application of membrane technology for water disinfection[J]. Wat. Res., 1999, **33**(2): 301 ~ 308.

[5] Jorma Kuivinen, Haekan Johnsson. Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography [J]. Wat. Res., 1999, **33**(5): 1201 ~ 1208.

[6] Leon Barron, Pavel N N, Brett Paull. Determination of haloacetic acids in drinking water using suppressed micro-bore ion chromatography with solid phase extraction[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, **522**(2): 153 ~ 161.

[7] Yongjian Liu, Shifen Mou. Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection[J]. Journal of Chromatography A, 2003, **997**(1-2): 225 ~ 235.

[8] 国家环境保护总局. 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. 172, 694 ~ 706.

[9] Chiemchaisri C, Wong Y K, Urase T, *et al.* Organic stabilization and nitrogen removal in membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment[J]. Wat. Sci. Tech., 1992, **25**(10): 231 ~ 240.

[10] Shrivastava R, Upreti R K, Jain S R, *et al.* Suboptimal chlorine treatment of drinking water leads to selection of multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2004, **58**(2): 277 ~ 283.