

移动床生物膜反应器载体亲水改性的试验研究

张雪辉¹, 周律^{1*}, 朱天乐²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院环境工程系, 北京 100083)

摘要:采用聚合物共混法研究载体亲水性改善的可行性,在此基础上研究电晕处理对亲水性能强化的效果和持续性.结果表明,共混方式能够改善载体亲水性能,接触角从 108°降至 88°,载体表面已经呈亲水性;电晕处理能够强化亲水性能,接触角可进一步降低至 72°,但强化效果持续时间短.从检测指标和检测方法 2 方面建立载体生物学性能评价体系,研究亲水性能改善对载体生物学性能的影响.对比电晕处理前后载体,经 20 d 生物学性能试验检测表明,亲水性能经电晕处理强化的载体启动快,启动第 2 d COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率就分别高达 80% 和 97%,同期未电晕处理载体仅为 61% 和 63%;后期两者处理效果基本持平,说明电晕改性初期效果明显,而持续时间有限;也表明所建立的生物学性能评价体系快速可靠.

关键词:移动床生物膜反应器;载体;亲水改性;生物学性能评价

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0368-03

Experiment Study on Carriers in Moving Bed Biofilm Reactor

ZHANG Xue-hui¹, ZHOU Lü¹, ZHU Tian-le²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Environmental Engineering, School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: Two methods of mixture modified and corona discharge were used to modify hydrophilic performance of the surface of the carriers. By mixture modified, the contact angle reduced from 108° to 88°, which showed carriers were hydrophilic; corona discharge could strengthen the effect and contact angle could reduce to 72° further, although the effect lasted short time. To compare two carriers modified by corona discharge or not, evaluation system for biological quality of carries were established from two aspects: monitor indexes and monitor methods. Experiment lasted for 20 days. The results showed that the reactor filled with the former started up more quickly. On the 2nd day, removal rate of COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was 80% and 97%, respectively; while removal rate of the reactor filled with the latter only reached 61% and 63%, respectively. But soon, the removal rate of the both pollutants was nearly the same. It confirmed that the modified effect by corona discharge lasted short time, and indicated this evaluation system was fast, feasible and reliable.

Key words: moving bed biofilm reactor; carriers; hydrophilic modified; biological evaluation

高效、紧凑、低耗是当前开发污水处理新技术的基本原则.移动床生物膜反应器(moving bed biofilm reactor, MBBR)是利用新型悬浮载体,在生物接触氧化和生物流化床的基础上,由挪威 Kaldnes Mijecptekn 公司与 SINTEF 研究机构联合开发的 1 种高效生物膜处理装置^[1].反应器的核心是载体,其他关键组成为出水装置、反应器池体和曝气系统或搅拌系统.反应器中悬浮载体能与污水频繁多次接触,因此被称为“移动的生物膜”^[2].系统具有运行可靠,不易堵塞,无需反冲洗,维护和改造升级方便的特点^[3].载体是移动床反应器的核心部分,表面呈亲水性利于微生物附着.目前移动床所用载体多为疏水性,尚无载体改性方面的研究报道,本实验以三元乙丙橡胶(ethylene-propylene-diene monomer, EPDM)为基材,在前期配方试验的基础上^[4],采用聚合物共混和电晕处理 2 种方式对前期研制的载体进行亲水改性试验,研究载体亲水改性的可行性、持续性,并通过建立载体生物学性能评价体系,研究亲水改性对载

体生物学性能的影响.

1 材料与方法

1.1 材料与装置

共混试验采用三元乙丙橡胶为基材,AC 发泡剂等为辅料进行.

电晕处理采用北方交通大学的电晕处理设备,极板高 $H = 70.0 \text{ cm}$,线板间距 $d_1 = 7.5 \text{ cm}$,线线间距 $d_2 = 6.0 \text{ cm}$.

生物学性能试验选择前期研制的载体^[4]编号为 x-1 号, x-2 号和分别经过电晕处理后的载体编号为改性 x-1 号,改性 x-2 号进行.

1.2 检测方法

接触角 θ 是表征固体表面张力的方法之一,当 $0^\circ < \theta < 90^\circ$,液体在表面有限度地铺展开,载体表面

收稿日期: 2006-02-16; 修订日期: 2006-04-10

作者简介: 张雪辉(1979~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: zhangxh03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhoulu@tsinghua.edu.cn

表现明显亲水性.选择接触角为检测指标,采用观察测量法.观察测量法是观察液滴外形,通过将影像放大或用低倍显微镜观察,也可进行摄影;然后做切线,并测量角度^[5].本试验采用数码相机摄影.

载体生物学性能评价目前国内外无规范系统.本试验在间歇试验的基础上,建立了一套快速可靠的生物学性能评价体系.此体系由指标参数和间歇试验 2 部分构成.指标参数分为水质参数和性能参数 2 项.水质参数依据优先级排序选取,即针对载体应用目的,对应用条件下去除的目标污染物进行优先级排序,从高至低选择作为水质参数;性能参数作为附加选项,根据需要确定选择与否,如生物活性,挂膜量,曝气量等.确定指标参数后,依据应用工艺工况条件进行静态间歇试验,考察相同工况下水质参数的去除效果及性能参数的优劣.

1.3 试验设计

前期配方试验^[4]实质是一种聚合物共混方法,因此首先研究聚合物共混法制作的载体在改善基材的亲水性能方面是否可行.依据表 1 配方制作试样片 A,B,检测共混前后的接触角 θ .

将共混试验制得的试样片 A,B 置于电晕处理设备中,选择 3.59×10^4 V 电压,轰击处理 15 min.对其进行接触角 θ 连续监测,研究电晕处理对亲水性能强化的效果及维持时效.

同时对前期制得的载体 x-1 号,x-2 号同时置于 3.59×10^4 V 电压下轰击 15 min,电晕处理后编号分别为改性 x-1 号,改性 x-2 号.对 x-1 号和 x-2 号和对应的改性 x-1 号,改性 x-2 号进行生物学性能评价,研究亲水性能改善对载体生物学性能的影响.

试验所用载体主要应用于模拟生活污水的处理,因此对目标污染物优先级排序从高到低前 2 项为有机物和氨氮,水质指标选择 COD 和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$;不对载体其他性能进行评价,故性能参数未选.间歇试验采用葡萄糖人工配水,按 $\text{BOD}_5 \text{:N:P} = 100\text{:}5\text{:}1$ 配制 COD 为 5 000 mg/L 的溶液,进水按需求比例稀释成 COD 为 200 ~ 300 mg/L,微量元素按 1.0 mL/L^[6] 投加.接种污泥采用北京市高碑店污水厂二沉池回流污泥.试验启动采用排泥挂膜法,按污泥浓度 4.0 g/L 接种,闷曝 24 h,将污泥排空,然后按 $\text{HRT} = 4.0$ h,沉淀 1.0 h 的周期进行间歇试验.试验控制条件见表 2.COD 采用重铬酸钾法 GB 119314-89 测定, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 采用纳氏试剂光度法 GB7479-87 测定,测试频率均为每天 1 次.

2 结果与讨论

2.1 共混试验

聚合物共混前后试样片 A,B 接触角检测结果见表 1.

表 1 共混改性前后接触角对比表

Table 1 Contact angle contrast table before and after mixture			
试样片序号	配方组成	共混前接	共混后接
	EPDM + AC/g	触角/(°)	触角/(°)
A	100 + 0.2	107.8	87.5
B	100 + 0.5	107.8	88.5

表 2 试验控制条件

Table 2 Control condition in the experiment			
载体填充率	溶解氧	进水	HRT/h
/%	DO/mg·L ⁻¹	COD/mg·L ⁻¹	
15	> 2	200 ~ 300	4.0

由表 1 可知,由于加入了辅料,载体基材已由共混方式得到了亲水改性.检测得到接触角 $\theta < 90^\circ$,说明共混配方试验所制得的载体已经呈亲水性;但接触角 θ 仍然接近 90° ,亲水性不明显.

2.2 电晕试验

对电晕处理后的试样片 A,B 进行接触角 θ 连续监测,每个试样片每次采样 8 个点检测,取平均值.结果见图 1.

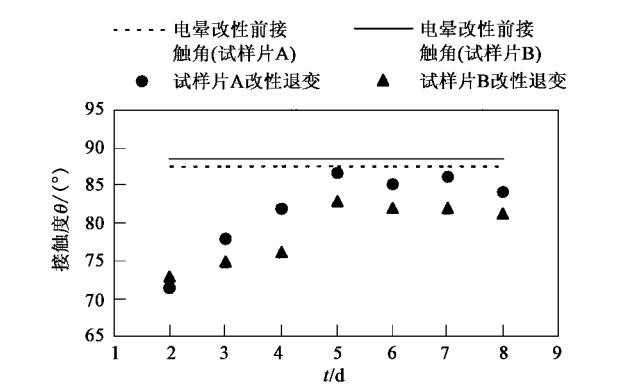


图 1 改性效果退变与时间关系
Fig.1 Relationship between degradation and time in carrier surface treatment

从图 1 可知电晕处理改性初期效果明显,接触角所表征的亲水性改善显著,A 和 B 样品接触角分别从 87.5° 和 88.5° 下降至 71.4° 和 72.9° .但是维持时间较短,室内放置 5 d 后,A、B 样品的接触角即分别退化至改性前初始值的 99% (86.6°) 和 93.6% (82.9°).这是由于电晕处理过程,在高压电场作用

下空气中氧气电离产生臭氧,臭氧与高聚物表面的分子直接或者间接作用,使其表面分子链上产生羰基等极性基团^[7]。随着时间推移,高聚物内部的小分子迁移到载体材料表面,亲水性退化。

2.3 载体生物学性能评价

改性前后载体 COD 去除效果见图 2。虚线前为启动阶段,虚线表示第 13 d 起进入模拟工况运行。

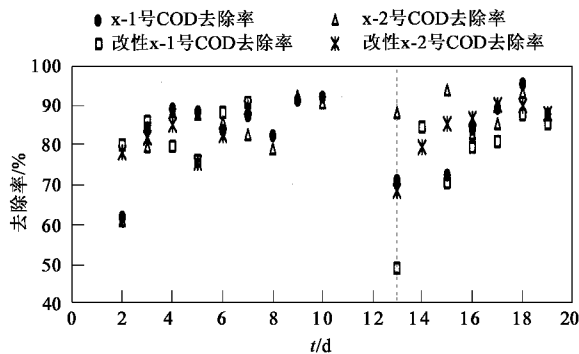


图 2 COD 去除率的改性对比生物学性能试验

Fig.2 Biological comparison in removal rate of COD

改性前后载体 NH_4^+-N 去除效果见图 3。虚线前为启动阶段,虚线表示第 13 d 起进入模拟工况运行。

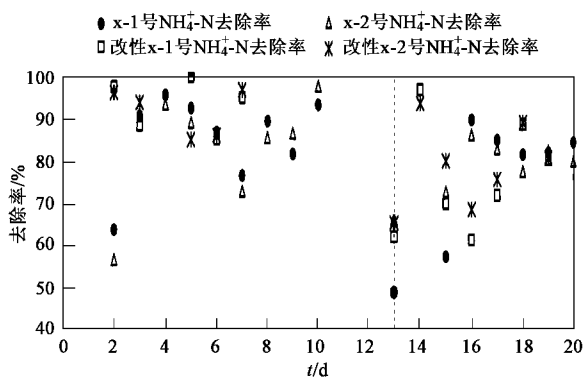


图 3 NH_4^+-N 去除率的改性对比生物学性能试验

Fig.3 Biological comparison in removal rate of NH_4^+-N

从图 2 和图 3 可知,电晕改性强化后的载体启动快,污泥排空次日(即启动第 2 d),电晕改性的载体对 COD 和 NH_4^+-N 的去除率都较未电晕处理的载体高,尤其 NH_4^+-N 去除率,电晕改性后载体 1 号、2 号分别达 97% 和 95%,而 1 号、2 号仅为 63% 和 56%;COD 去除率电晕改性后 1 号、2 号为 80% 和 78%,未改性的 1 号、2 号为 61% 和 60%。但是随着时间推移,两者的差别越来越小,尤其进入模拟运行

工况后(即第 13 d 之后),两者已经完全没有差别,甚至出现未曾电晕改性的载体对 COD 和 NH_4^+-N 的去除效率高与电晕改性的载体。这表明,电晕改性仅在改性后较短的时间内改善载体生化性能,随着运行时间增加,亲水性改善的效果逐渐退化。

此结果与 2.2 节中的电晕处理效果维持时间短的结论一致。两者吻合表明本生物学性能评价方法切实可行。此外,本方法仅用约 20 d 的时间即可评价载体生物学性能优劣,具有指导工程实践的前景。

3 结论

(1) 采用聚合物共混方式可以制得表面呈亲水性的载体;电晕处理可以强化载体表面的亲水性能,但维持时间较短。

(2) 亲水性能经电晕处理强化的载体启动快,当要求启动周期短时,应选择亲水性能经过强化的载体;由于其后期处理效果与仅经过共混改性呈现亲水性的载体持平,因此在对启动周期无特殊限制的应用条件下,选择表面呈亲水性的载体即可。

(3) 本试验建立了完整的生物学性能评价体系,按照选择指标参数的原则,依据工况进行间歇试验,通过比较评价指标参数即可完成对载体的生物学性能评价。此方法应用于待评价载体,仅经过 20 d 的试验,即可得出与理化性能分析一致的结果,证实了本方法快速、可靠,可指导应用实践。

参考文献:

- [1] Hem L, Rusten B, Ødegaard H. Nitrification in a moving bed biofilm reactor[J]. Water Research, 1994, 28(6): 1425 ~ 1433.
- [2] 王奕, 张大兴, 杨凤林. 移动床生物膜反应器的研究及应用现状[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(7): 78 ~ 80.
- [3] Hallvard Ødegaard. Innovation in wastewater treatment-the moving bed biofilm process[A]. In: Future of Urban Wastewater System—Decentralisation and Reuse, IWA Conference, Xi'an[C]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005. 235 ~ 252.
- [4] 张雪辉, 周律. 移动床反应器(MBBR)载体设计与研制[A]. 见: 钱易, 郝吉明, 陈吉宁. 环境科学与工程[C]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005. 125 ~ 127.
- [5] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995. 19.
- [6] Fux C, Huang D, Monti A, et al. Difficulties in maintaining long-term partial nitrification of ammonium-rich sludge digester liquids in a moving bed biofilm reactor (MBBR) [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(11-12): 53 ~ 60.
- [7] Dumitrascu N, Balau T, Tasca M, et al. Corona discharge treatment of the plastified PVC films obtained by chemical grafting[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 65(3): 339 ~ 344.