

膜生物反应器处理丙烯腈废水试验*

杨 琦, 文湘华, 孟耀斌, 钱易(清华大学环境工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084, E-mail: yq-yzl@263.net)

摘要: 采用平板式聚乙烯中空纤维膜生物反应器处理丙烯腈废水, 进水 COD 值 400~ 750mg·L⁻¹, 反应器的有效体积 30L, 停留时间 50h, 经过膜生物反应器处理后 COD 的出水平均值为 189mg·L⁻¹. 同时对膜生物反应器进、出水进行 GC/MS 分析, 试验结果表明: 2, 6 双(二甲基, 乙基)-4-酚、十五醇、十六烯、苯二甲酸、硝基苯二甲酸为生物难降解的有机物.
关键词: 膜, 生物反应器, 丙烯腈, 废水处理.
中图分类号: X742. 033 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)02-0085-03

Treatment of Propenylcyanide Waste Water by Using Membrane Hybrid Bioreactor*

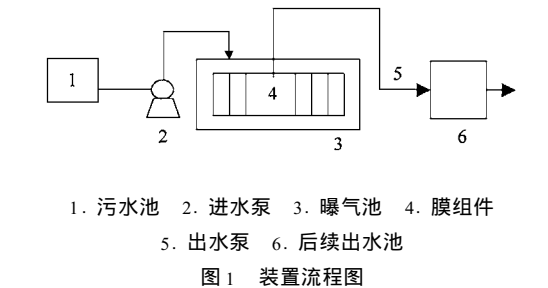
Yang Qi, Wen Xianghua, Meng Yaobin, Qian Yi(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: yq-yzl@263.net)

Abstract: The effluent COD concentration averaged 189mg·L⁻¹ under the conditions of COD feed 400~ 750mg·L⁻¹, reactor valid volume 30L and hydraulic retention time (HRT) 50h. The result showed that the recalcitrant compounds were dichloroacetic acid, benzodicycarboxylic acid, nitrobenzodicycarboxylic acid, hexadecene, pentadecanol and 2, 6-bis(methylethyl)-4-phenol by GC/MS analysis. The experimental result confirmed the efficacy of membrane hybrid bioreactor on propenylcyanide wastewater treatment. The impact of operation factors on the system was investigated, which was useful for the technology design of treatment propenylcyanide wastewater.
Keywords: membrane, bioreactor, propenylcyanide, wastewater treatment.

近年来膜生物反应器得到迅速发展. 它是一种将污水的生物处理和膜过滤技术结合在一起的先进污水处理技术. 它的优点是对有机污染物去除率高, 出水中没有悬浮物, 是唯一的对污水进行生物处理后出水无需消毒的工艺^[1~3]; 污泥产率低; 硝化能力强; 污泥浓度高; 并且操作管理方便, 易于实现自动控制^[3,4]. 膜生物反应器不仅应用于城市污水的处理, 而且不断应用于难降解废水的处理^[5]. 丙烯腈废水是石化行业较难处理废水之一, 其废水产生量大, 水质复杂, 且含有难生物降解物质. 常规的处理为缺氧-好氧生物处理, 其出水难以达到排放标准. 主要为 COD、NH₃-N 等参数超标^[6].

1 试验装置与方法

试验装置见图 1. 系统主要由 2 部分组成: 曝气池为体积 20L 长方形池子, 膜组件为日本生产的平板式中空纤维膜.
试验水质为取原丙烯腈废水 5L, 再加 10L 自来水



混合搅拌, 测得此混合废水 COD 为 400~ 750mg/L, pH 6.8~ 7.5.
曝气池有效体积为 20L, 进水流量为 0.4L/h, 停留时间: 50h, 温度: 20~ 33℃, 膜面积为 0.3m², 通量为

* 国家自然科学基金资助项目 59878025(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China, numbered: 59878025)
作者简介: 杨琦(1966~), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事水处理理论的教学和研究.
收稿日期: 1999-05-28

$0.33\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 中空纤维膜为外部进水, 内部间歇抽吸出水(13m in 开, 2m in 关).

分析项目 COD、MLSS、MLVSS、BOD₅、pH、GC/MS、NH₃-N 采用标准分析方法.

2 试验结果

2.1 滤液、出水 COD 随时间变化

由图 2 可以看出, 去除 COD 主要是在好氧生物反应器中, 膜可以去除少部分 COD, 主要是由于膜可以截留少部分大分子物质. 另外, 从 COD 出水值来看, 在停留时间为 50h, 其出水值仍超过 100mg/L, 表明丙烯腈废水含有难降解的有机物.

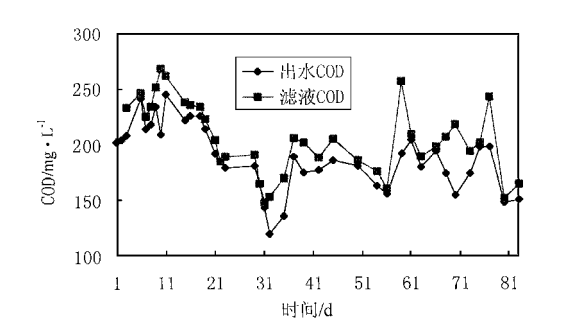


图 2 出水及滤液 COD 值随时间的变化
(滤液指生物反应器中活性污泥混合液经过滤后上清液)

2.2 出水 pH 随时间的变化

从表 1 可以看出, 出水 pH 较小, 这主要是因为丙烯腈废水中含有大量含氮有机物, 在好氧池中氨化、亚硝化和硝化细菌作用下, 发生硝化反应而引起 pH 变化, 最终导致 pH 下降, 出水 pH 值在 5.0 左右.

表 1 MLSS、MLVSS、MLVSS/MLSS、DO、pH 随时间的变化

天数	MLSS	MLVSS	MLVSS/MLSS	DO	出水 pH
/d	/g·L ⁻¹	/g·L ⁻¹		/mg·L ⁻¹	
66	3.353	2.056	0.6132	6.15	5.50
67	2.597	1.827	0.7035	6.60	5.80
68	2.94	2.004	0.6816	6.72	5.70
69	1.811	1.308	0.7223	6.60	5.01
70	0.997	0.6979	0.7000	6.40	5.51
71	2.92	2.074	0.7103	7.50	5.50
72	3.034	2.101	0.6925	5.30	5.50
73	2.289	1.625	0.7099	5.69	5.32
74	2.086	1.449	0.6946	5.42	4.80
75	1.869	1.331	0.7121	5.31	4.75
76	3.062	2.137	0.6979	6.50	4.68
77	1.615	1.143	0.7077	5.82	4.47

2.3 滤液及出水 NH₃-N、NO₂-N、NO₃-N 随时间的变化

实验结果见表 2.
从表 2 可以看出, NH₃-N 出水值稍大于滤液值, 表

表 2 膜生物反应器滤液及出水 NH ₃ 、NO ₂ -N、NO ₃ -N 随时间的变化/mg·L ⁻¹												
天数/d	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
出水 NH ₃	43	42	34	28	43	47	47	49	47	47	42	46
滤液 NH ₃	41	37	33	26	42	45	45	45	45	44	39	41
出水 NO ₂			17	16	18	20	17	19	21	22	22	23
滤液 NO ₂			13	12	11	18	12	13	17	19	18	17
出水 NO ₃			36	35	39	44	38	40	41	39	42	41
滤液 NO ₃			36	36	40	43	38	39	41	38	41	41

明在好氧生物反应器中没有完全降解有机氮化合物, 剩余的有机氮化合物在膜表面凝胶层中部分被降解. 从表 2 可以看出膜生物反应器中有机氮化合物在脱氮菌、亚硝化菌、硝化菌作用下发生硝化反应, 从而使膜生物反应器滤液和出水中亚氮、硝氮值增加. 膜生物反应器进水有机氮为 44mg/L, 氨氮为 56mg/L, 亚氮为 20mg/L, 硝氮未检出. 由物料衡算可知, 有机氮转化为氨氮, 氨氮被氧化为亚氮和硝氮. 有机氮几乎全部转化为氨氮, 氨氮仅有部分转化为亚氮, 而亚氮仅有部分转化为硝氮.

2.4 DO 随时间的变化

膜生物反应器中 DO 随时间变化见表 1.
从表 1 可以看出, 膜生物反应器 DO 的值都超过 5mg/L, 表明曝气池中充氧量是足够的. 若 DO 不足, 会影响曝气池中微生物酶的活性, 从而影响有机物处理效果.

2.5 MLSS、MLVSS、MLVSS/MLSS 值随时间的变化

膜生物反应器中 MLSS、MLVSS、MLVSS/MLSS 值随时间的变化见表 1. 从运行结果来看, VSS/SS 值都稳定在 0.7 左右, 与普通活性污泥 VSS/SS 比值基本相同. 污泥 SS、VSS 的变化仅仅是生物反应器内微

生物适应试验条件的结果. 进水 COD 浓度越高、SRT 越长, 则生物反应器中 SS、VSS 越高, 反之亦然. 由于进水 COD 值在变化, 污泥的增长亦无规律.

2.6 进水、滤液及出水 GC/MS

膜生物反应器进水上清液及出水的 GC/MS 监测结果见表 3~ 表 5.

表 3 膜生物反应器进水 GC/MS 监测结果

物质	峰面积	百分比/%
十四烷	3.96	3.96
4-甲氧基酚	16.31	16.31
二氯乙酸	1.59	1.59
二十三烷	2.07	2.07
二十烷	1.72	1.72
十三烷	2.11	2.11
十六烷	1.16	1.16
硝基苯二甲酸	7.57	7.57
十五烷酸	2.03	2.03
十七醇	3.96	3.96
辛烯	0.83	0.83
4,5-二甲基壬烷	0.93	0.93
异长叶烷	1.62	1.62
2,6 双(二甲基, 乙基)-4-酚	43.49	43.50
十八烷	1.92	1.92
苯甲酸	3.11	3.11
二十五烷	1.52	1.52
十六醇	2.97	2.97
二十七烷	1.11	1.11

表 4 膜生物反应器滤液 GC/MS 监测结果

物质	峰面积	百分比/%
二十七烷	1.70	1.87
二氯乙酸	1.75	1.93
二十烷	3.59	3.95
十六醇	14.27	15.71
异长叶烷	0.83	0.91
2,6 双(二甲基, 乙基)-4-酚	36.28	39.93
苯二甲酸	26.5	29.17
硝基苯二甲酸	5.93	6.53

表 5 膜生物反应器出水 GC/MS 监测结果

物质	峰面积	百分比/%
二氯乙酸	1.83	2.21
十五醇	8.92	10.78
十六醇	6.93	8.37
2,6 双(二甲基, 乙基)-4-酚	31.09	37.56
苯二甲酸	15.22	18.39
硝基苯二甲酸	18.79	22.70

从 GC/MS 试验结果看, 膜生物反应器出水中难降解物质主要为 2,6 双(二甲基, 乙基)-4-酚、苯二甲酸和硝基苯二甲酸.

2.7 稳定运行阶段平均出水水质

膜生物反应器在稳定运行阶段可生物降解物质被降解, 含氮有机物被硝化, 但仍不达标, 须进一步处理 (见表 6).

表 6 稳定运行阶段平均出水水质/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	COD	BOD ²⁾	pH	NH ₃ -N ³⁾
进水	400~ 750	318	7.50	56
出水	189 ¹⁾	6.2	4.75	43

1) 运行第 22d~ 83d 的平均值 2) 3 次测定结果 (在第 3d、第 42d 和第 61d) 的平均值 3) 第 66d 到第 77d 测定的平均值

3 结论

(1) 出水中 BOD₅ 达到排放标准, 而 COD、pH、NH₃-N、NO₂-N、NO₃-N 都未达到排放标准, 因此出水还需要后续处理.

(2) 膜生物反应器出水中难降解物质为 2,6 双(二甲基, 乙基)-4-酚、苯二甲酸、十五醇、十六烯、二氯乙酸和硝基苯二甲酸.

(3) 生物反应器中的活性污泥对去除丙烯腈废水中的有机物起主要作用, 同时还进行了硝化反应; 膜分离对维持良好而稳定的系统出水起决定性作用.

参考文献

1 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.

2 Bailey A D, Hansford G S, Dold P L. The use of crossflow microfiltra to enhance the performance of an activated sludge reactor. Wat. Res., 1994, 28: 297~ 301.

3 Grethlein H E. Anaerobic digestion and membrane separation of domestic wastewaters. JW PCF, 1978, 50: 754~ 763.

4 Yamamoto K, Hiasa M, Mahmood T et al. Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. Wat. Sci. Tech., 1989, 21: 43~ 54.

5 Knoblock M D, Sutton P M, Mishra P N et al. Membrane biological reactor system for treatment of oily wastewaters. Wat. Env. Res., 1994, 66: 133~ 141.

6 竺建荣, 沈海铭, 汪诚文等. 厌-好氧交替工艺处理辽河油田废水的试验. 环境科学, 1999, 20(1): 62~ 64.