

萃取膜生物反应器处理苯酚废水的试验研究

戴宁¹, 张晟禹¹, 张凤君^{1*}, 李隋¹, 赵文生²

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026; 2. 吉林化工学院环境科学与工程系, 吉林 132022)

摘要: 从经过驯化的活性污泥中筛选出苯酚降解菌, 制备成菌悬液, 对比活性污泥体系和菌悬液体系的萃取膜生物反应器 (EMB) 对苯酚废水的处理效果, 考察了料液苯酚浓度、反应器温度等因素对膜萃取速率及生物降解效果的影响。结果表明, 通过以苯酚为唯一碳源, 逐渐提高苯酚浓度的方法对活性污泥进行驯化, 当进水苯酚浓度为 $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 苯酚去除率达 99% 以上; 适当提高反应器温度和料液初始浓度有利于提高膜萃取速率; 当初始料液苯酚浓度为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 膜萃取速率高于生物降解速率, 生物相中产生苯酚积累; 菌悬液体系 EMB 的生物膜厚度明显小于活性污泥体系, 且水力反冲洗可有效控制生物膜厚度。对苯酚生物降解产物的 GC-MS 分析结果表明, 苯酚的生物降解较彻底, 基本无苯酚中间产物的残留。

关键词: 萃取膜生物反应器; 苯酚; 活性污泥; 生物降解

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2214-05

Treatment of Phenol Wastewater by Extractive Membrane Bioreactor

DAI Ning¹, ZHANG Sheng-yu¹, ZHANG Feng-jun¹, LI Sui¹, ZHAO Wen-sheng²

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Engineering, Jilin 132022, China)

Abstract: Phenol-degrading bacteria were isolated from activated sludge which had been acclimated, and then bacterium solution was prepared. The effects of initiating phenol concentration, reactor temperature etc. and the velocity of membrane extraction and biodegradation were investigated in order to make the comparison of activated sludge and bacterium solution systems of extractive membrane bioreactor (EMB). The results showed that, by using phenol as single carbon resource and increasing the phenol concentration gradually, the removal rate of phenol was more than 99% when the concentration of phenol was $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Increasing reactor temperature and initiating phenol concentration is propitious to the membrane extraction. There was some phenol accumulation in microbial system when the initiating concentration was $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The thickness of the membrane-attached biofilm in the bacterium solution system was thinner than that in activated sludge system, and it could be controlled by hydrodynamic backwashing. The results of GC-MS analysis for the effluent of biodegradation showed that biodegradation of phenol was complete, and there was no residual intermediate product.

Key words: extractive membrane bioreactor (EMB); phenol; activated sludge; biodegradation

很多工业废水由于其特殊的 pH 值、高盐或含有毒有害物质, 给传统的生物法处理带来一定的困难^[1~3]。萃取膜生物反应器技术是从含有挥发、半挥发性有机物的工业废水生物处理技术研究中发展而来的, 最早提出这一技术的是 Livingston 等^[4], 国内目前还鲜有这方面研究的报道。

萃取膜生物反应器 (extractive membrane bioreactor, EMB) 与其他的膜生物反应器一样, 结合了膜的分离作用和微生物的降解作用^[4]。其主要特点是废水中的挥发、半挥发性有机污染物通过亲有机质的膜, 逐渐进入微生物体系, 而废水中其他的无机组分 (如酸、碱、盐、重金属) 和温度等则不会对微生物的生长代谢产生影响^[5,6]。由于膜将微生物和废水隔开, 微生物不会与废水发生混合, 不存在微生物与废水的分离问题, 同时, 微生物及其代谢产物、污染物生物代谢的中间产物也不会对废水造成二次污染^[7]; 对于存在一定生物毒性的有机污染物, 当有机

负荷高时普通的活性污泥会降解效率下降, 甚至出现微生物中毒现象, 而膜萃取过程是一个污染物逐渐释放到微生物体系的过程, 当微生物体系中污染物浓度过高时, 浓度梯度和渗透压的变化将自动降低萃取速率, 使微生物体系的有机负荷相对稳定。

苯酚是一种重要的有机化工基础材料, 应用广泛, 同时也是一种典型的半挥发性有机污染物。生物法是处理苯酚废水最经济有效的方法之一^[8,9]。但传统的好氧活性污泥法处理高浓度苯酚废水, 存在去除率低^[10]、曝气会将部分苯酚带入大气, 造成二次污染等问题^[11]。针对这些问题, 本研究着重考察了萃取膜生物反应器对高浓度苯酚废水的处理情况, 为含有以苯酚为代表的低溶解度、低气化压力 (挥

收稿日期: 2007-08-06; 修订日期: 2007-10-17

基金项目: 吉林省科技厅项目 (20040577); 吉林省环保局项目 (2004-11); 吉林大学“985 工程”项目

作者简介: 戴宁 (1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: daining@email.jlu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhangfengjun@jlu.edu.cn

发、半挥发)的有机物的废水处理提供新途径.

1 材料与方法

1.1 实验装置与材料

1.1.1 反应装置设计

膜材料^[12]为聚醚砜中空纤维膜,内径 0.4 mm,外径 0.8 mm,膜孔径 0.2 μm,孔隙率 80%.膜组件为内径 25 mm,外径 30 mm,长 1 m 的有机玻璃柱,内封 14 根中空纤维膜.实验装置见图 1.

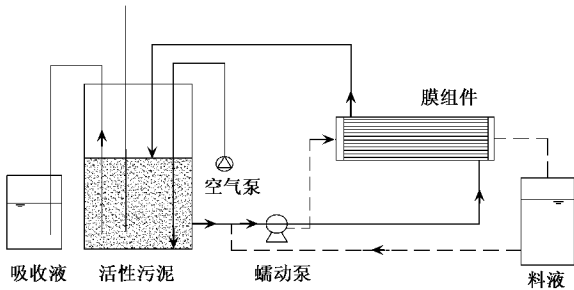


图 1 实验装置示意
Fig.1 Experimental setup

1.1.2 反应器运行方式

用蠕动泵分别将料液罐(2 L)和活性污泥罐(6 L)与膜组件的管程和壳程相连接,以 $1.36\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速形成各自循环回路.以空气泵为活性污泥曝气,保持体系好氧状态.为检测曝气过程造成的苯酚损失,封闭活性污泥罐,剩余曝气气体导入 5% 的 NaOH 吸收液,供检测.每天系统工作 23 h,活性污泥静沉 30 min,用活性污泥上清液以 $4.5\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速水力反冲洗 30 min.

1.2 实验方法

1.2.1 活性污泥的培养驯化

活性污泥取自长春第一汽车厂废水处理厂曝气池.原始活性污泥中苯酚浓度为 $1.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.在常温($20\sim 25^\circ\text{C}$)条件下,以苯酚为唯一碳源,补充适量的氮、磷营养液,采用逐渐提高苯酚浓度($20\sim 760\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的方法对活性污泥连续驯化,污泥体系基本保持好氧(DO 控制在 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上),监测进水及 24 h 后污泥上清液(出水)的苯酚浓度、pH 值和污泥 SV_{30} .

1.2.2 改进的萃取膜生物反应器中菌悬液的制备

各取经过培养驯化的活性污泥上清液 5 mL,于 10 个 100 mL 灭菌液体培养基中, $140\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 30°C 恒温振荡培养箱中培养 48 h 后,将菌悬液在 $5\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,弃去上清液^[13],用无菌水配制

D 值为 0.35 和 0.7 的菌悬液各 1 L 以备用.

1.2.3 苯酚生物降解产物的测定

气-质联机 GC-MS(QP5050A),柱:DB-5 ms,检测器:MSD,载气:He,压力:100 kPa,柱流量: $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温: 40°C 下 2 min.

1.2.4 生物膜厚度的测定

生物膜厚度的测定采用直接显微测定法^[14],取吸附在膜表面的生物膜样品 60 个,测生物膜厚度,取平均值.

1.2.5 实验中各指标的测定

苯酚的测定用 4-氨基安替比林法,温度由超级恒温水浴控制,流速通过蠕动泵控制.实验所用试剂均为分析纯.

2 结果与讨论

2.1 活性污泥的驯化

由于苯酚为难生物降解有机物,故通过以苯酚为唯一碳源、逐渐提高浓度的方法对活性污泥连续驯化了 54 d,驯化过程中进出水苯酚浓度的变化及去除率如图 2 所示.

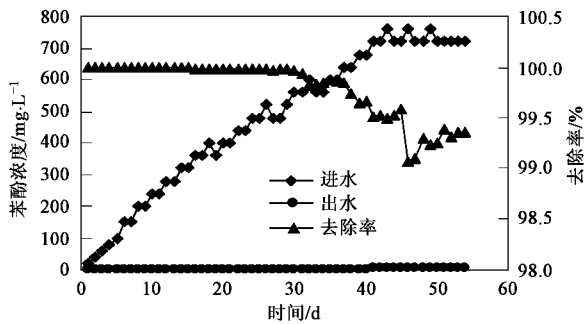


图 2 驯化期间的进出水苯酚浓度及去除率

Fig.2 Change of phenolic concentration and removal rate in course of acclimation

由图 2 可以看出,当苯酚进水的浓度 $< 600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水苯酚浓度都是非常低的,去除率接近 100%.当苯酚进水的浓度 $> 600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,苯酚去除率下降,但微生物经过适应期,去除率依然保持 99% 以上.在此期间,活性污泥出现了松散、膨胀、出水变黄、出水 pH 值下降的不良现象.污泥松散、膨胀可能是由于微生物对底物浓度不适应,本研究通过调节进水苯酚浓度,使活性污泥微生物逐渐适应以苯酚为唯一碳源的进水;出水变黄、出水 pH 值下降可能是苯酚的生物降解过程产生中间产物(如苯醌等)的积累所致,通过延长水力停留时间,出水变黄、pH 值下降得以有效控制,出水水质得以改善.

进水中的苯酚进入活性污泥体系,逐渐被微生物降解,但也有一小部分会随着曝气进入吸收液中,连续 7d 检测吸收液中苯酚的浓度,发现进入吸收液的苯酚浓度均小于 $1.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与进入活性污泥中的苯酚浓度相比,可忽略不计.最后,由于活性污泥菌胶团的吸附作用和苯酚降解菌的降解作用,进水苯酚浓度基本稳定在 $700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率达 99% 以上,污泥驯化结束.

2.2 EMB 处理苯酚废水

2.2.1 活性污泥体系 EMB 处理苯酚废水

实验在不同苯酚起始浓度以及相同起始浓度不同温度条件下,检测循环料液及污泥上清液中的苯酚浓度变化.

由图 3 可以看出,起始浓度相同,25℃时的膜萃取速率(苯酚浓度变化曲线的斜率)要明显高于 15℃时,这是由于温度升高会提高料液的内能,促进料液中的苯酚以蒸气形式脱离原体系,向活性污泥扩散,从而提高了膜萃取的效率.相同温度,不同初始浓度的对比发现,当初始浓度为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时[图 3(a)],微生物降解苯酚的速率基本等于或高于苯酚膜萃取的速率,活性污泥体系基本不产生苯酚的积累;当起始浓度为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时[图 3(b)],在开始的 72 h 内,活性污泥体系产生了苯酚的积累,这是由于苯酚浓度的增加会提高膜萃取速率,而微生物的降解速率低于苯酚萃取的速率所致.随着料液浓度的逐渐降低,进入活性污泥的苯酚的量逐渐减少,活性污泥中积累的苯酚也被逐渐降解.因此要保证反应器的正常运行,应控制萃取速率与生物降解速率相等.

当活性污泥中苯酚积累时,会降低活性污泥和料液两相之间的苯酚浓度梯度,使萃取速率下降,避免了由于苯酚浓度过高使微生物中毒的现象.从图 3 中还可以看出,当料液苯酚浓度高时,苯酚浓度曲线的斜率大,反应器的效率更高.这说明苯酚浓度越高,浓度梯度和蒸气压越大,越有利于传质;同时,较高的底物浓度为微生物的生长提供充足的碳源和能源,微生物有较高活性,生物降解的效率也将提高.

2.2.2 菌悬液体系 EMB 处理苯酚废水

活性污泥在膜器内循环过程中会吸附在膜表面,形成泥饼层,降低反应器效率^[15-17],且简单的水力反冲洗效果较差.为降低生物膜的厚度和密度,提高反应器效率,从经过驯化的活性污泥中筛选分离苯酚降解菌,制备成菌悬液,代替活性污泥,组成菌悬液体系的萃取膜生物反应器,考察其对苯酚废水

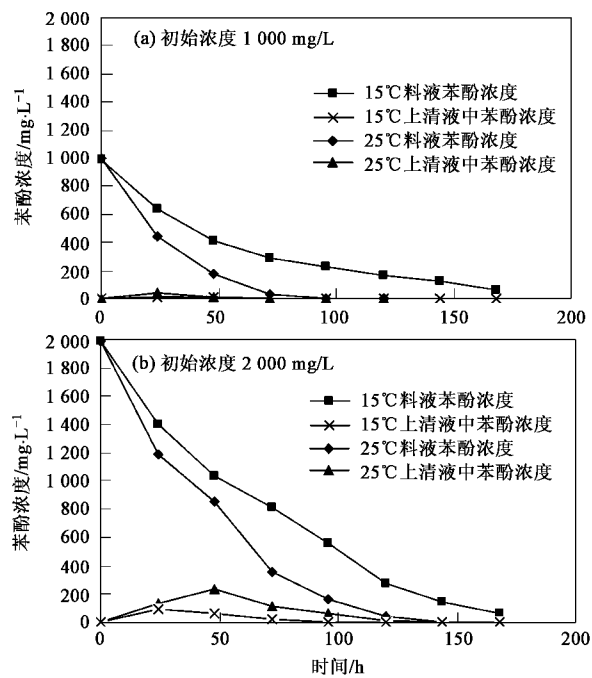


图 3 料液与污泥上清液苯酚浓度随时间变化曲线

Fig. 3 Change of phenolic concentration of wastewater and activated sludge effluent

的处理效果.

在室温下(25℃左右),以不同初始 D_{600} 值的菌悬液 1 L 代替活性污泥,组成菌悬液体系 EMB 处理 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚废水.底物(苯酚)浓度变化、生物相积累以及底物浓度与微生物生长的关系如图 4 所示.

由图 4 可以看出,该系统对苯酚废水处理同样有良好的效果,且初始生物量(D 值)大,对苯酚的降解速度快,系统中的苯酚积累较少.但菌悬液的 D 值出现先下降,再上升,并很快达到初始值的变化趋势.这可能是因为菌悬液的循环初期,部分微生物会吸附在膜表面,形成生物膜,而使菌悬液中的生物量减少.随着苯酚的降解,微生物合成自身新细胞而使 D 值增加,但由于苯酚浓度的降低,底物不能满足大量微生物的生长, D 值增加后不再变化.

2.3 苯酚的生物降解产物分析

由于苯酚属难生物降解物质,而且在降解过程中易产生酸性和黄腐酸等中间产物,造成二次污染.本实验取萃取膜生物反应器循环运行 7 d 后的活性污泥上清液,和菌悬液(经离心)分别作产物分析,结果如图 5 所示.从中可以看出,剩余的微量的物质(异辛醇、葵醇、12 烷、3,7-二甲基壬烷等)亦可被生物进一步利用,无苯醌等不良中间产物的积累,说明苯酚在生物体系中降解完全.

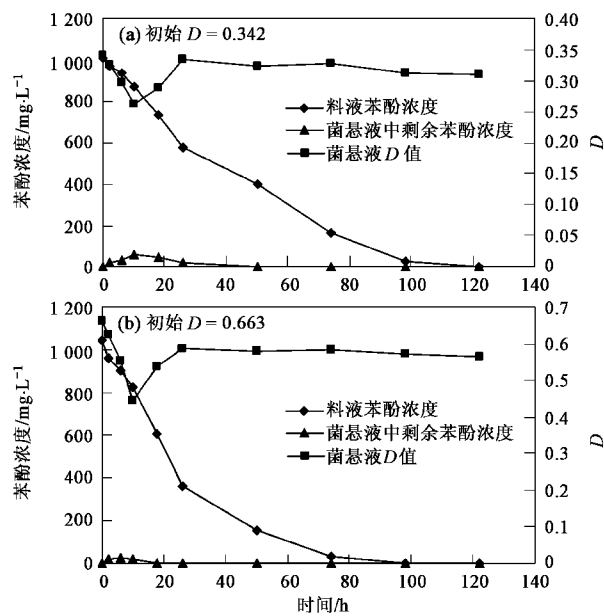


图 4 料液与菌悬液中苯酚浓度的变化

Fig.4 Change of phenolic concentration of wastewater and bacterium solution

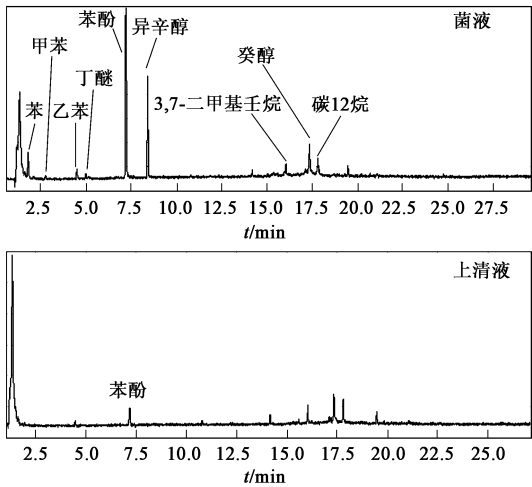


图 5 苯酚的生物降解产物分析

Fig.5 Intermediate product of biodegradation of phenol

2.4 生物膜厚度的比较

在相同运行时间,取 2 种生物体系(活性污泥和菌悬液)吸附在纤维膜表面的生物膜样品各 60 个,测生物膜厚度,取平均值,结果如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,菌悬液体系的生物膜厚度明显小于活性污泥体系,且更有利于水力反冲洗.由于菌悬液形成的生物膜较松散,经冲洗后肉眼已观察不到生物膜的存在.活性污泥体系的生物膜较厚,且黏度较高,简单的水力反冲洗不能满足要求,长时间运行将对传质带来严重影响。

表 1 生物膜厚度对比

Table 1 Contrast of the biofilm thickness		
体系	反冲洗前生物膜厚度/ μm	反冲洗后生物膜厚度/ μm
活性污泥	109.172	46.438
菌悬液	62.009	3.771

3 结论

- (1)通过以苯酚为唯一碳源、逐渐提高苯酚浓度的方法对活性污泥进行培养驯化,进水苯酚浓度稳定在 $700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率可达 99% 以上。
- (2)反应器在 25°C 时的膜萃取效率高于 15°C 时,初始料液苯酚浓度为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的膜萃取效率高于 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,说明适当的提高反应器温度或提高初始料液浓度,可以提高膜萃取效率。
- (3)当初始料液苯酚浓度为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在生物相产生苯酚积累,要保证系统的正常运行,萃取速率应与生物降解速率基本保持相等。
- (4)对系统循环出水水质进行 GC-MS 分析表明,苯酚的生物降解较彻底,基本无苯酚中间产物的残留。
- (5)菌悬液体系 EMB 的生物膜厚度明显小于活性污泥体系,且水力反冲洗可有效控制生物膜厚度。

参考文献:

[1] Livingston A G, dos Santos L M F, Pavasant P, *et al.* Detoxification of industrial wastewaters in an extractive membrane bioreactor [J]. Wat Sci Tech, 1996, **33**: 1-8.

[2] Livingston A G. A novel membrane bioreactor for detoxifying industrial wastewater (I): biodegradation of phenol in a synthetically concocted wastewater[J]. Biotechnol Bioeng, 1993, **41**: 915-926.

[3] dos Santos L M F, Livingston A G. Membrane attached biofilms for VOC wastewater treatment I: novel in situ biofilm thickness measurement technique[J]. Biotechnol Bioeng, 1995, **47**: 82-91.

[4] Livingston A G. Extractive membrane bioreactors: A new process technology for detoxifying industrial wastewaters [J]. Chem Tech Biotech, 1994, **60**: 117-124.

[5] Livingston A G, Arcangeli J P. Extractive membrane bioreactors for detoxification of chemical industry wastes: process development [J]. Journal of Membrane Science, 1998, **151**: 29-44.

[6] Strachan L F, Livingston A G. The effect of membrane module configuration on extraction efficiency in an extractive membrane bioreactor [J]. Journal of Membrane Science, 1997, **128**: 231-242.

[7] Nicoletta C, Pavasant P, Livingston A G. Substrate counterdiffusion and reaction in membrane-attached biofilms: mathematical analysis of rate limiting mechanisms[J]. Chemical Engineering Science, 2000, **55**: 1385-1398.

[8] 王继华,杨茹冰,程玉鹏. 瓦尔假丝酵母降解酚类污染物的研

- 究[J].环境科学研究,2006,**19**(1): 35-38.
- [9] Borghei S M, Hosseini S H. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor[J]. Process Biochemistry, 2004, **39**: 1177-1181.
- [10] 戴猷元,张瑾.有机废水萃取处理技术[M].北京:化学工业出版社,2006.4-5.
- [11] 田秀枝,朱宝库,徐又一,等.渗透蒸发脱除水中挥发性有机物的研究进展[J].环境污染与防治,2004,**24**(2): 129-132.
- [12] 张凤君,张松雷,杜祥君,等.固定化微生物技术在无泡供氧膜生物反应器中的应用研究[J].环境污染与防治,2005,**27**(6): 440-443.
- [13] 沈齐英,申林波.苯酚好氧降解菌的驯化和筛选[J].微生物学杂志,2002,**22**(6): 15-16.
- [14] 沈耀良,黄勇,赵丹,等.固定化微生物污水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2002.67.
- [15] Emanuelsson E A C, Arcangeli J P, Livingston A G. The anoxic extractive membrane bioreactor[J]. Water Research, 2003, **37**: 1231-1238.
- [16] 陈少华,郑祥,刘俊新.重力出流式膜生物反应器的膜通量及膜污染控制研究[J].环境科学,2006,**27**(12): 2518-2524.
- [17] 林红军,陆晓峰,段伟,等.膜生物反应器中膜过滤特征及膜污染机理的研究[J].环境科学,2006,**27**(12): 2511-2517.