

动态膜-生物反应器对城市污水的处理

范彬¹, 黄霞¹, 文湘华¹, 于妍² (1. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 中国矿业大学(北京校区)化学与环境工程系, 北京 100083)

摘要:应用动态膜原理,以 0.1 mm 孔径的普通筛网代替固定膜材料构成一体式动态膜-生物反应器(DMBR)处理实际城市污水。HRT=3.5 h 时,出水水质良好。DMBR 在小于数 cm 的液位差下自流水,出水中的 SS 最高检测值为 4.05 mg/L,但在多数情况下为 0。在 MLSS 约 7000~8000 mg/L 下,当动态膜通量为 14.9 L/(m²·h) 时,出水水头仅为 5.8 mm;27 d 连续运行,出水水头没有明显改变。动态膜对反应器上清液中的 COD 和 TOC 的平均去除率分别为 28.74% 和 36.9%。当溶解氧浓度大于 2~3 mg/L 时,氨氮去除率大于 96%。

关键词:动态膜;膜过滤;膜-生物反应器;城市污水

中图分类号:X799.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)06-06-0051

A Submerged Dynamic Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment

Fan Bin¹, Huang Xia¹, Wen Xianghua¹, Yu Yan² (1. ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Beijing School of China Mining Technology University, Beijing 100083, China)

Abstract: The dynamic membrane forming on the surface of 0.1 mm Dacron mesh was utilized instead of static membrane, e.g. hollow fiber membrane, to develop a submerged dynamic membrane bioreactor (DMBR). The DMBR had high quality effluents when treating domestic wastewater at HRT=3.5 h. The dynamic membrane could work steadily at a pressure no more than several centimeters water head drop. The highest SS concentration in the effluents was 4.05 mg/L, whereas the measured SS concentrations were zero in most circumstances. At condition of MLSS=7000~8000 mg/L, the effluent head drop was only 5.8 mm when flux=14.9 L/(m²·h), and it had little change during a continuous run for 27 days. The dynamic membrane averagely removed 28.74% of COD and 36.9% of TOC in the supernatant of the mixed liquor. The DMBR could remove NH₃-N more than 96% when DO in the mixed liquor was no less than 2~3 mg/L.

Key words: dynamic membrane; membrane filtration; membrane bioreactor; urban wastewater.

膜-生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)是膜分离与生物反应器相组合的一种污水处理新工艺。由于膜的高效分离性能,与采用重力沉降分离为主的传统活性污泥法(Conventional Activated Sludge, CAS)污水处理工艺相比,MBR 具有很多突出优点,^[1,2]被认为是最具有发展前景的污水处理与回用技术之一,对其的研究和开发在世界范围内都备受关注^[3,4]。目前从技术角度讲,MBR 工艺已相当成熟,然而其推广应用却不甚理想。关键的问题是:通常采用的有机或无机膜价格较昂贵,致使 MBR 工艺的投资偏高;膜污染控制不易^[5]。

众所周知,在 MBR 的运行中,膜表面会产

生污染层,大大降低了膜的通量^[6~8]。但从另外一个角度看,膜表面的污染层增强了膜的截留能力,使微滤膜可以截留病毒甚至小分子有机物,就象在原有的膜之上又增加了一层膜^[9]。一些研究者称之为动态膜(dynamic membrane)或次生膜(second membrane)^[10]。这种现象启发我们,有可能主动利用这种动态膜的过滤能力对生物反应器的混合液进行固液分离。

本文采用一种孔径为 0.1 mm 左右的筛绢

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50178039)

作者简介:范彬(1969~),男,博士,主要从事地下水脱硝和城市污染水处理的研究。

收稿日期:2001-11-22;修订日期:2002-01-18

制成平板型过滤组件,代替微滤膜(或超滤膜)形成一体式的 MBR,利用运行过程中形成于组件表面的动态膜过滤出水,并研究了这种 MBR 对城市污水的处理效果.由于动态膜是在过滤过程中形成的,主要由微生物及其代谢产物组成,其组成及厚度都可能随时间及生物反应器运行等条件的变化而变化,故而称之为生物动态膜(dynamic bio-membrane).相应地,将这种 MBR 称为动态膜-生物反应器(Dynamic Membrane Bioreactor, DMBR).为了方便比较,本文将目前使用的各种人工合成的膜(如中空纤维膜)称为固定膜.

1 试验材料和方法

1.1 DMBR 简介

图 1 是一体式 DMBR 的示意图.图中动态膜组件的结构类似于平板膜,由 0.1 mm 的筛绢包裹形成过滤面,滤液透过过滤面进入膜组件内的空腔,并通过出水收集管流出反应器,成为 DMBR 的出水. DMBR 在液面与出水口之间的高差 ΔH 的驱动下自流出水.本试验中,动态膜组件的最大过滤面积为 2.7 m²,根据需要增减膜片数量可以改变总过滤面积.生物反应器的有效容积为 140 L.反应器内设导流板,将反应器分为左右 2 部分,如图 1 所示.在反应器的左侧底部设穿孔曝气装置,其曝气称为侧向曝气;在反应器右侧底部膜组件的下方也设有穿孔曝气装置,其曝气称为下方曝气.在反应器的日常运行中,通过侧向曝气一方面向混合液供氧,另一方面推动混合液在反应器内形成循环流动(如图 1 所示),维持反应器内的完全混合状态,并在反应器的右侧形成自上而下的膜面错流.下方曝气的作用主要是提供较强的气水多相流,通过短时间内强烈的下方曝气强化对动态膜表面污染的控制.侧向曝气与下方曝气交替一次称为一个曝气周期.

1.2 DMBR 的运行

接种污泥取自于清华大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室中试基地的氧化沟污泥,接种污泥浓度为 3.97 g/L.试验用水取自清华大学北区一号楼后污水泵站,该污水主要由

学生宿舍区、家属区、教学区以及食堂的生活污水以及部分实验室的废水组成.试验时间从 2001-09-30 ~ 2001-11-15,试验期间污水水质的 COD 波动范围为 148 ~ 378 mg/L, NH₃-N 波动范围为 20.5 ~ 49.7 mg/L.污水先从设在本实验室内的高位水箱自流入一贮水箱,再由计量泵(IWAKI EH-C35 VC-220 R4 型电磁计量泵)给入反应器.

反应器 SRT 和 HRT 分别控制在 3.5 h 和 40 ~ 47 d.曝气周期设为 1 d,即每天在膜组件下方曝气一次,时间为 5 min.在运行的前 16 天,混合液温度为 18 °C ~ 25 °C.后由于气温突然下降,致使水温下降到 15 °C 以下,故在第 16 天后采取了加温措施,使生物反应器内的温度维持在 26 °C ~ 28 °C.从运行的第 20 天开始排泥,每天排出混合液 1 ~ 3 L.

试验期间,除特别说明外,进水、混合液及出水的水样都是在下方曝气 2 h 之后采集,进水取自给水计量泵的出水口. COD 的测试方法采用重铬酸钾法, TOC 采用岛津 TOC-5000 分析仪测定, SS、VSS 采用减重法测定,分析测定方法见文献[11].反应器的出水水位差通过设在反应器一侧的测压管读取.

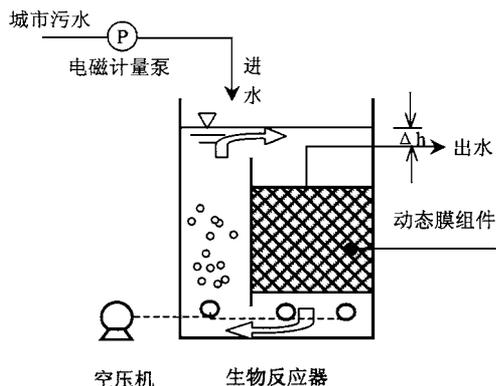


图 1 一体式动态膜-生物反应器示意图

Fig. 1 Sketch of a submerged dynamic membrane bioreactor

2 结果及讨论

2.1 动态膜对 SS 的截留效果

与传统的活性污泥法(CAS)污水处理工艺相比, MBR 工艺的最大优点之一是通过膜的高效截留作用获得良好的固液分离效果,使出水

中的 SS 几乎为 0. 这样,一方面可以获得高的出水质量,另一方面也可以使反应器内保持较高的污泥浓度,使反应器在高容积负荷、低污泥负荷下运行.因此,动态膜能否替代固定膜构成 MBR 的前提条件是,动态膜对 SS 有良好的截留能力.本阶段共运行 46d,其中有 32d 对出水 SS 进行了检查,出水中检出有 SS 的次数为 7 次,出水 SS 最高为 4.05 mg/L,其余 25d 出水中未检出 SS.这表明,动态膜对 SS 有较好的截留能力.尽管本试验期间混合液的性质与反应器的运行条件都曾有过比较大的变化,如反应器 MLSS 最低为 3.72g/L,最高为 9.96g/L,SV 最低为 27%,最高时超过 95%,但动态膜对 SS 的截留效果都很稳定.

与传统的 CAS 工艺相比,MBR 内污泥的粒径要小一些,绝大部分物料的粒径小于 $50\mu\text{m}$ ^[12].本研究中支承动态膜的筛绢的孔径约为 0.1 mm,可以认为,动态膜组件对 SS 的截留主要不是由于筛绢本身的截留作用.图 2 是下方曝气后,出水中的 SS 随时间的变化.从图 2 可以看到,由于下方曝气的强度很大,对筛绢表面的动态膜有强烈的冲刷作用,因此在下方曝气后最初的出水 SS 相当高,如下方曝气后的第 1 min 内出水的平均 SS 达到 2270 mg/L,可以认为经过下方曝气后动态膜被完全破坏.随着过滤时间延长,出水中的 SS 不断下降,到第 30 min 时即降到 10 mg/L 以下,第 35 min 后出水中即检测不到 SS.这表明:①随着过滤进程,动态膜可以在比较短的时间内生成并达到良好的过滤效果;②筛绢本身对 SS 并没有很强的截留作用,特别是缺乏对微细颗粒的截留作用.在更早的试验中还发现,下方曝气后如果不让反应器立即进水,而在 72h 之后才恢复进水,则出水中 SS 随时间的变化规律与图 2 类似.说明只有在滤液透过过滤组件时才可能形成动态膜.

由于动态膜对 SS 的良好截留作用,本阶段试验开始后,反应器内的污泥浓度稳步增长,如图 3 所示.到第 18 天时,反应器内的 MLSS 浓度从 3720 mg/L 增加到约 7000 mg/L 以上,在第 29 天出现最高值 9960 mg/L.根据计划,本阶

段将 MLSS 控制在 7000 ~ 8000 mg/L.为此从运行的第 20 天开始排泥.第 20 天至第 29 天,每天从反应器内排出混合液 1 L,目前每天排泥 2 L.估算下方曝气后一段时间内流出反应器的污泥量以及采样损失的污泥量,折算成混合液的体积在 1 L ~ 1.5 L 间,可以计算反应器的污泥龄为 40 ~ 47d.从图 3 可以看到,开始排泥后,反应器内的污泥浓度基本维持在 7000 ~ 8000 g/L 之间.

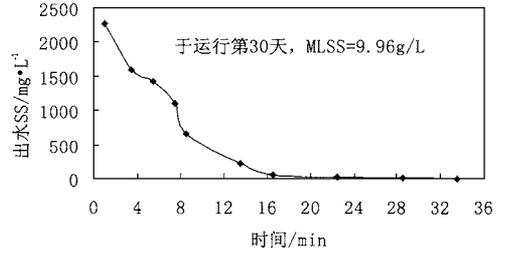


图 2 下方曝气后出水 SS 随时间的变化

Fig. 2 Change of SS contents in effluent after the under membrane aeration

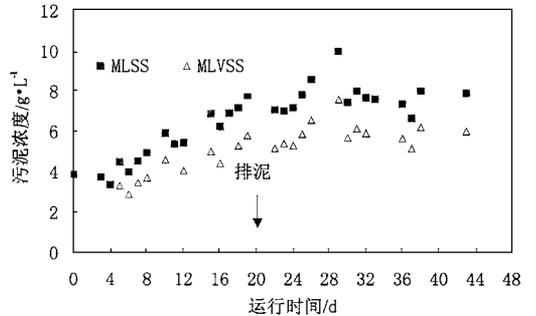


图 3 DMBR 中污泥浓度随运行时间的变化

Fig. 3 Changing of the MLSS concentration with running time

2.2 DMBR对 COD 的去除效果

图 4 是试验期间 DMBR 对 COD 的去除情况.从图 4 可以看到,进水 COD 虽然变化幅度较大(148 ~ 372 mg/L),但多数情况下在 200 ~ 250 mg/L.试验期间除第 9 天出现异常外,DMBR 出水的 COD 均小于 50 mg/L,系统对 COD 的总去除率基本上大于 80%.在 DMBR 中,微生物对 COD 的去除起主要作用.但值得注意的是,动态膜对 COD 具有一定的去除作用,这一点与普通 MBR 中固定膜的作用类似.

如图 4 所示,动态膜对上清液中 COD 的去除率平均为 28.74% (9.89% ~ 64.01%)。说明动态膜不仅可以去除不溶解的颗粒物,对一部分的胶态物或大分子的有机物也有一定的去除效果。关于这一点,在比较上清液与出水的 TOC 时同样得到证实。如图 5 所示,动态膜对上清液中 TOC 的去除率平均为 36.9% (-1.88% ~ 75.86%)。MBR 生物反应器上清液中的 TOC 主要由溶解性微生物产物 (Soluble Microbial Product, SMP) 组成, SMP 主要由相对分子质量小于 3 000 的小分子物质以及相对分子质量大于 60 000 的大分子物质组成,其中大分子物质约占 1/3^[13]。DMBR 对上清液中 TOC 的去除可能主要表现在对这部分大分子物质的截留上。动态膜对上清液 TOC 的去除率要高于对 COD 的去除率的原因可能是,一些大分子的有机物不被重铬酸钾氧化,因而不能在 COD 的指标中得到反映。显然,基网本身不可能对溶解性的物质产生截留作用,从而进一步表明了动态膜的存在。

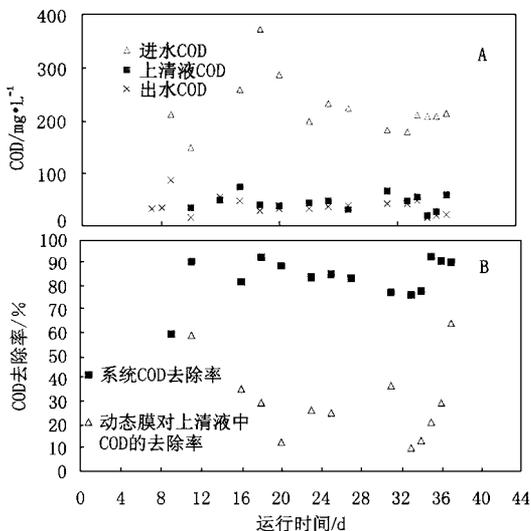


图 4 系统及动态膜对 COD 的去除

Fig. 4 COD eliminated by the whole system and by the dynamic membrane respectively

2.3 DMBR对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

MBR 工艺的又一个主要优点是,通过膜的高效截留作用可以将世代期较长的菌种,如硝

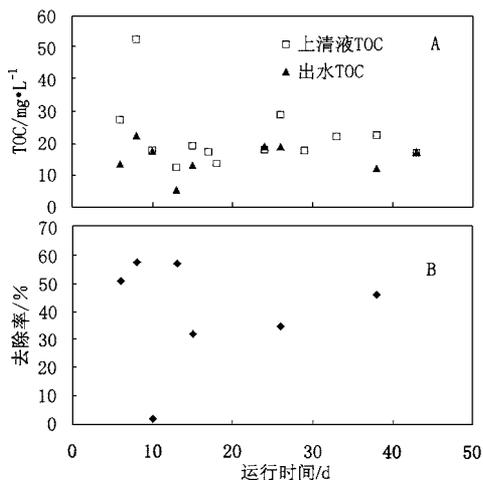


图 5 生物动态膜对上清液 TOC 的去除效果

Fig. 5 TOC removal by the dynamic bio membrane

化细菌截留在反应器内,达到对氨氮或者一些难降解有机物的良好去除效果。图 6 是 DMBR 对氨氮的去除情况。图 6 显示,反应器从开始运行到第 13 天,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率持续上升,从 38.46% 增加到 80.92%,充分说明硝化菌被有效地截留在反应器内并大量繁殖。这一阶段混合液中的溶解氧浓度基本上大于 2 ~ 3 mg/L。但从第 15 天开始,DMBR 对氨氮的去除效果急剧下降。造成这一现象的原因有:①在反应器运行的第 15 天前,气温从 25 °C 左右陡降到约 15 °C,对硝化菌的代谢及生长造成强烈的冲击;②这次降温后,污水的水质也发生明显变化,表现出冬季城市污水的特点,从图 3 和图 5 可以看到进水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度在第 15 天之后显著增加。负荷增加对异养菌的冲击可能不太明显,但对硝化菌的冲击却比较显著;③穿孔管曝气方式的氧传递效率低下,在有机负荷陡增后,反应器内供氧不足的矛盾加剧,加之随污泥浓度增加氧的传递效率降低,导致在运行的第 15 天后反应器内的溶解氧浓度下降到 0.5 mg/L 以下,严重时仅为 0.3 mg/L 左右。溶解氧的匮乏是造成氨氮去除效果急剧下降的主要原因。由于种种原因,供氧不足的问题未能及时解决,尽管曾尝试增加曝气量,但效果不太明显。反应器运行到第 37 天更换曝气方式为微孔

曝气后,反应器内溶解氧的浓度增加到 3 mg/L 左右,当天 DMBR 对氨氮的去除效果就达到 98.46%。进水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 39.65 mg/L,出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 0.61 mg/L。说明只要反应器内供氧充足,DMBR 可以达到很好的氨氮去除效果。试验中未发现动态膜对氨氮有截留效果,这一点与固定膜一样。

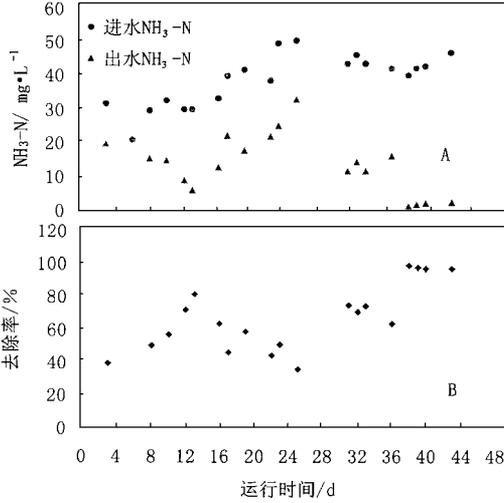


图 6 DMBR 对氨氮的去除效果
Fig. 6 $\text{NH}_3\text{-N}$ elimination by DMBR

2.4 动态膜的透过性

试验期间,反应器的进水流量平均为 670 mL/min,反应器的 HRT 为 3.5h。在某一动态膜面积下,动态膜为恒定流量过滤。试验中发现,在一个曝气周期中,出水水位差 ΔH 仅在开始出水后的一段时间内发生变化,变化趋势如图 7 所示。出水约 30 min 后, ΔH 逐渐达到一稳定值 ΔH_s 。自排泥运行后,除在第 37 天改变了反应器的曝气方式外,生物反应器的运行条件一直没有人为改变。从开始运行到第 42 天,动态膜组件的过滤面积设为 2.7 m^2 ,膜通量平均为 $14.9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,与常见一体式 MBR 的膜通量相当。在此通量下,DMBR 的运行十分平稳。从第 16 天~第 42 天,反应器的 ΔH_s 相当稳定,基本上保持为 5.8 mm,仅随反应器进水流量的波动略有波动。第 43 天~第 45 天,将过滤面积减小为 2.1 m^2 ,膜通量上升为 $19.1\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,

相应地稳定出水水位差 ΔH_s 增加到 8 mm。当过滤面积进一步减小到 1.8 m^2 、膜通量为 $22.3\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 后,初步显示在其它操作条件都不变的情况下,系统仍很稳定,表明尚未达到动态膜的临界通量。根据有关研究,在有膜面错流的微滤及超滤中存在临界通量现象,当膜工作在临界通量以上时,即使提高过滤压力也不能使过滤长时间持续进行下去^[14-16]。关于动态膜临界通量的问题,尚有待进一步研究。

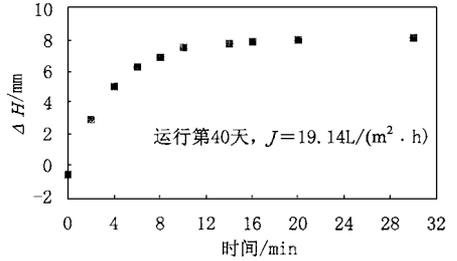


图 7 下方曝气后出水高差的变化
Fig. 7 Effluent head drop versus time after under membrane aeration

由于是恒定通量过滤, ΔH 的变化实际上反映了相应通量下动态膜过滤阻力的变化。动态膜过滤阻力主要应由 3 方面的因素决定: ① 动态膜自身的通透性,主要由动态的膜厚度及内部组成和结构决定; ② 混合液的可过滤性,主要由混合液污泥浓度和粒度组成、胶体及大分子有机物的浓度及组成等决定; ③ 膜面错流速度。这些内容也是今后研究的重点。

在一个曝气周期初始的一段时间里, ΔH 的变化反映了动态膜形成与发展的过程。根据多次的观察, ΔH 约在 30 min 后达到稳定值 ΔH_s 。图 7 与图 2 相对照可以发现, ΔH 与出水 SS 的变化规律很相似,都约在 30 min 时逼近一极限值,暗示动态膜在这个时间段内基本形成,并在随后的过滤操作中保持稳定。

膜的过滤阻力可以用下式表示:

$$R = \frac{\Delta p}{\mu J}$$

式中, R : 过滤阻力 (m^{-1}); Δp : 过滤压力 (Pa); μ : 滤液的动力粘度; J : 膜通量 (m/s)。

根据上式,当平均膜通量为 $14.9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$

时,如忽略滤液在出水管路中的流动阻力及运动水头,计算运行中动态膜的总过滤阻力 $R_T = 1.56 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. 在通常的一体式 MBR 中,固定膜的膜过滤阻力在 $10^{12} \sim 10^{14} \text{ m}^{-1}$ 数量级. 与固定膜相比,动态膜的过滤阻力要低 2~4 个数量级.

3 结论

本文采用一种 $0.1 \mu\text{m}$ 筛分孔径的筛绢制成平板型过滤组件,与生物反应器构成一体式的 DMBR. 当混合液透过新鲜的基材时,在大约 0.5 h 内,基材表面就能形成具有良好过滤效果的过滤层,本文称之为生物动态膜. 动态膜可以将几乎所有的 SS 以及部分的溶解性 COD 或 TOC 截留在生物反应器内,并且可以长时间稳定地工作,因此动态膜完全可以满足建立 MBR 的需要. 应用 DMBR 处理实际的城市污水获得了良好的处理效果. 与使用固定膜的 MBR 相比,DMBR 有下列突出优点: ①动态膜的基材廉价易得,可大幅降低 MBR 工艺的造价; ②动态膜的过滤阻力很小,因而可以在低至几 mm 的水位差的驱动下自流出水,而膜通量却可与固定膜的 MBR 相媲美,甚至更高; ③动态膜污染控制容易,采取膜下方曝气的方式即能完全恢复动态膜的通量.

动态膜未必能象固定的微滤膜和超滤膜一样可以使出水中的细菌数为 0,下方曝气也略显频繁,并且可能需要增加将下方曝气后一段时间内的出水返回处理的装置. 但由于以上突出优点,在大规模污水处理与回用中,以及在对出水要求不甚严格的场合,DMBR 的应用前景可观. 目前,对动态膜的研究刚刚开始,需要在今后的工作中对动态膜进行详细的描述和表征,并对其过滤特性及影响因素进行深入的研究.

参考文献:

- 1 Lubbeke S, Volgelpohl M, Dewjanin W. Wastewater treatment in a biological high-performance system with high biomass concentration. *Wat. Res.*, 1995, **29**: 732~802.
- 2 刘锐,黄霞,刘若鹏,钱易. 膜-生物反应器和传统活性污泥工艺的比较. *环境科学*, 2001, **22**(3): 20~24.

- 3 Xing C H, Wen X H, Qian Y, Tardieu E. Microfiltration-membrane-coupled bioreactor for urban wastewater reclamation. *Desalination*, 2001, **141**(1): 63~73.
- 4 Holler S, Troosch W. Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loading rates. *J. Biotechnol.*, 2001, **92**: 95~101.
- 5 Oven G, Bandi M, Howell J A, Churchouse S J. Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment. *J. Membr. Sci.*, 1995, **102**: 77~91.
- 6 刘锐,黄霞,汪诚文,钱易,张苗苗. 一体式膜-生物反应器长期运行中的膜污染控制. *环境科学*, 2000, **21**(2): 58~61.
- 7 Bouhabila E H, Aim R B, Buisson H. Fouling characterization in membrane bioreactors. *Sep. Purif. Technol.*, 2001, **22-23**: 123~132.
- 8 Defrance L, Jaffrin M Y, Gupta B, Paullier P, Geaugey V. Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. *Bioresource Technology*, 2000, **73**: 105~112.
- 9 Chiemchaisri C, Wong Y K, Urase T, Yamamoto K. Organic stabilization and nitrogen removal in membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 1992, **25**(10): 231~240.
- 10 Lee J, Ahn W Y, Lee C H. Comprison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor. *Water Res.*, 2001, **35**(10): 2435~2445.
- 11 国家环保局《水和废水检测分析方法》编委会. 水和废水检测分析方法, 第三版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- 12 Zhang B, Yamamoto K. Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/ reclamation. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, **35**(6): 37~44.
- 13 Huang X, Liu R, Qian Y. Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor. *Proc. Biochem.*, 2000, **36**, 401~406.
- 14 Metsämuuronen S, Howell J, Nyström M. Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast. *J. Membr. Sci.*, 2002, **196**: 13~25.
- 15 Ge'Asar-Guizou G, Boyaval E, Daufin G. Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *J. Membr. Sci.*, 1999, **158**: 211~222.
- 16 Field R W, Wu D, Howell J A, Gupta B B. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Membr. Sci.*, 1995, **100**: 259~272.