



高浓度有机废水厌氧膜生物工艺处理的中试研究

吴志超, 顾国维, 何义亮 (同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)
张明旭, 马治亮, 谢芬琴 (上海环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 高浓度有机废水 ADUF 工艺处理的中试研究结果表明, (1) 厌氧池污泥 SRT 为 50 d 时, 不仅 COD 去除率高, 膜水通量也更稳定; (2) pH 值宜采用在线控制为 7.0, 温度则应在材质允许范围内尽可能高些(本实验中为 39℃); (3) 污泥负荷在 1.0—3.5 kg/(kg·d) 之间时, 污泥负荷对 ADUF 工艺的运行效果没有影响。

关键词: 高浓度有机废水; 厌氧消化; 超滤

A pilot-scale study of high strength organic wastewater treatment using anaerobic digestion-ultrafiltration process

WU Zhichao, GU Guowei, HE Yiliang (School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

ZHANG Mingxu, MA Zhiliang, XIE Fenqin (Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233)

Abstract: The results of pilot study ADUF process for the treatment of high concentration organic wastewater was introduced. (1) The COD removal efficiency was high and the flux variation was stable when the anaerobic sludge retention time was 50 days. (2) When possible, the anaerobic sludge tank should apply the online pH control system, and the increase of operation temperature will be benefit for the process. (3) Sludge loading between 1.0—3.5 kg(COD)/(kg(VSS)·d) will not affect the membrane biological process.

Keywords: high strength organic wastewater; anaerobic digestion; ultrafiltration

污水膜生物工艺处理技术是近十年来国外污水处理领域的研究热点, 而针对高浓度有机污水处理的厌氧消化-超滤(Anaerobic digestion-ultrafiltration, 简称 ADUF) 工艺的研究则是其中的重要内容之一. A. Beaubien^[1]对厌氧膜生物工艺的研究表明, 当厌氧池有机负荷在 0.8—0.9 kg/(kg·d) 之间时, COD 去除率为 95%, 当膜组件在低压下运行时, 膜水通量主要受透膜压力影响, 而在高压下运行时, 膜水通量主要受水动力学影响. S. Elmaleh^[2]对厌氧生物反应器和超滤或微滤结合的膜生物工艺进行了对比研究, 重点考察了水通量和膜污染的情况. O. Ince^[3]则对厌氧膜生物反应器中微生物构成变化情况进行了研究. Kwang-ho Choo^[4]的研究表明, 在膜过滤厌氧消化液所形成的泥饼中, 过量的溶解性无机沉淀物($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) 是引起膜污染的重要因素, 而厌氧消化液中细胶体组分对泥饼阻力的影响要高于微生物细胞和溶解性成分. W. R. Ross^[5]采用 ADUF 工艺对玉米加工废水处理的生产性研究表明, 当悬浮固体浓度为 21 kg/m³, 线性流速为 1.6 m/s, 进口压力为 450 kPa, 温度为 35℃时, 膜水通量在 8—37 L/(m²·h) 之间变化. Ahmadun Fakhru' l Razi^[6]对啤酒废水采用 ADUF 工艺处理, 超滤膜的截

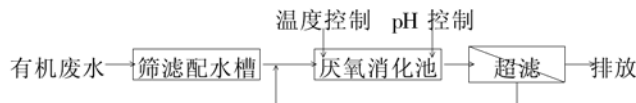


留分子量为 10000, 悬浮固体浓度在 31000—38000 mg/L 之间, 最大有机负荷达 $19.7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, COD 去除率达 90% 以上。

本文为作者在国外同行研究基础上, 采用国产膜组件进行的 ADUF 工艺处理中试研究。

1 工艺流程和实验设备

实验采用的工艺流程如下所示。



实验装置由细筛网、进水槽、进水泵、厌氧消化池、超滤器、循环泵、pH 在线控制系统、温度控制系统、膜清洗系统组成。超滤器为上海原子核所生产的 HPL 型板框式超滤设备, 膜面积为 0.64 m^2 , 超滤膜的材质主要为聚醚砜和聚丙烯腈, 截留分子量有 20000、30000、50000 和 70000。厌氧消化池设计有效容积为 300 L, 为防止厌氧池进水水量和超滤产水量不平衡, 设计水位以上留有充足的超高, 实际停留时间内可达到 450 L。实验在某食品厂进行, 废水经过 100 目的细筛网筛滤后流入配水槽, 根据提高进水 COD 浓度的需要, 实验后期添加淀粉。本文介绍了中试研究的部分成果。

2 实验结果和分析

2.1 污泥停留时间对厌氧膜生物工艺的影响

延长污泥停留时间(SRT)是常规高速厌氧反应器最主要设计思想, 但其 SRT 只能粗略调节。而在 ADUF 工艺中, 只要厌氧生物反应器内保持理想混合状态, SRT 可以精确控制。

在本研究中, SRT 先后控制为 50 d 和不排泥(在实验时间内 SRT“无限长”)两种情况, 图 1、图 2 是截留分子量为 70000 的聚丙烯腈(以 PAN700 表示)膜在 SRT 为 50 d 和不排泥运行 21 d 后水通量随时间的变化情况。当 SRT 为 50 d 时, PAN 膜的水通量在 $16.65\text{--}79.20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 之间, 平均水通量达到 $60.55 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 而当 SRT“无限大”时, 厌氧生物反应器内的污泥浓度逐渐上升, MLVSS/MLSS 的比值逐渐下降, PAN 膜水通量在 $0.90\text{--}68.40 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 之间变化, 平均水通量降低为 $40.94 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。由图 2 可以发现, 在不排泥运行后 68 d 以前(包括没有计量的三周稳定期 21 d), 其水通量的下降是缓慢的, 而且一周左右的化学清洗可以有效恢复水通量, 此后, 水通量的下降表现异常明显, 而且每天连续的化学清洗也无法有效恢复

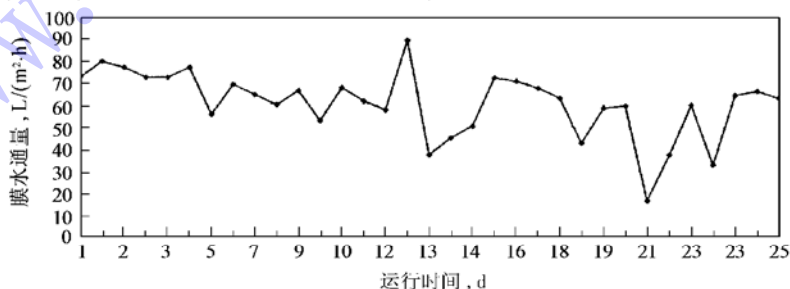


图 1 SRT 为 50 d 时 PAN700 膜水通量随时间的变化

Fig. 1 The flux variation of PAN700 membrane with the time under the SRT 50 days

膜的水通量. MLSS 测定结果表明, 由于泥龄“无限”长, 厌氧消化池内污泥浓度已经累积达 40000 mg/L 以上, 导致厌氧污泥混合液的粘度过大, 膜面阻力急剧增加, 水通量明显下降.

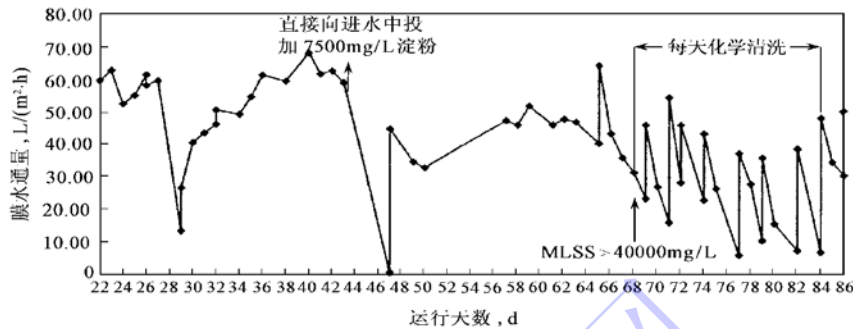


图 2 不排泥运行 21 天后 PAN700 膜水通量随时间的变化

Fig. 2 The flux variation of PAN700 membrane with the time after 21 days under no sludge discharging condition

表 1 是有机负荷相近 SRT 不同时 ADUF 工艺对 COD 的去除效果. 由表可知, 当 SRT 控制为 50 d 时, 不仅膜水通量较高, COD 的去除效果也明显高于不排泥的情况. 不排泥时, 为保证一定水通量, 不仅膜清洗频繁, 而且水通量波动大, 厌氧池内废水的水力停留时间经常大幅变化, 厌氧微生物生态环境难以稳定, 挥发酸更容易出现累积.

表 1 SRT 对厌氧消化-超滤膜生物工艺 COD 去除效果的影响

Table 1 The ADUF process COD removal efficiency under different SRT conditions

COD 浓度, mg/L			系统 COD 去除率, %	挥发酸, mg/L	碱度, meq/L	SRT
原水	滤纸过滤液	超滤液				
4430	484	337	92. 4	89	29	50 d
13404	—	2618	80. 5	1544	86	不排泥

2. 2 pH 值控制对厌氧膜生物工艺的影响

pH 值是常规厌氧生物处理中重要的控制参数, 一般控制在 7.0 左右. 在 ADUF 工艺中, 膜水通量具有一定的波动性, 而厌氧生

物池内的碱度是无法通过超滤膜截留的, 这样, 膜水通量的变化必然带来厌氧生物池内总体缓冲性能或碱度的波动, 与常规厌氧生物处理相比, pH 值更加容易发生变化. 在本实验初期, pH 值控制没有采取特别措施, 厌氧池内 pH 值一般在 6.0—6.5 之间, 为了维持 pH 值在 7.0 左右, 只能向进水槽投加大量碱液, 但往往出现 pH 失控, 在短时间内 pH 值由 6.0 提高到 8.5 左右, 尽管膜水通量不受影响, 但挥发酸出现持续累积, COD 去除效果一直不理想. 在采用 pH 在线控制(单向控制, pH 值低于 6.8 时加碱)后, 厌氧池内污泥混合液的 pH 值得到有效控制, 挥发酸的累积程度明显下降, COD 去除效果逐渐好转, 当厌氧生物池内产甲烷菌性能得到充分发挥后, 在操作条件不变时, pH 值可以稳定在 8.0 左右. 在实验中还发现, 由于膜分离特性限制, 进入系统的非溶解性杂质只能通过剩余污泥的排放得到一定控制, 所以, 选择适当的碱性药剂或对投加的碱液进行预处理非常必要.

2. 3 膜组件形式对厌氧膜生物工艺的影响

在本中试研究中, 由于膜材料和膜截留分子量筛选的需要采用了板框式超滤膜组件. 由于板框式膜组件内流道和进水孔的流态配合不利于污泥混合液均匀流过膜表面, 同时, 剪切力过低, 膜表面的浓差极化层过厚, 特别是当水泵发生故障, 或突然停电时, 因为膜组件的安置方向

为水平方向,污泥混合液在膜表面出现明显沉积,即使水泵重新运行时,沉积层也难以去除,使得膜表面的污泥层越来越厚,透膜阻力增大,膜水通量下降,此时,各种化学清洗对水通量的恢复无明显效果.

在历时 1 年多研究中,膜组件在试验中期和末期分别进行了两次拆卸后物理清洗,图 3 为第二次拆卸清洗前后两种截留分子量分别为 30000 和 50000 聚醚砜(以 PES300 和 PES500 表示)膜水通量变化情况.拆卸后发现,两种膜表面均存在较厚的泥饼层,在死角处泥饼厚而密实,在水流主流道上,泥饼薄而稀松.物理清洗后两种膜的水通量均得到极大恢复,这表明,拆卸清洗前膜水通量较低的原因主要在于膜表面沉积的污泥层,由图 3 还可以发现,截留分子量低的 PES300 膜,其水通量的恢复比截留分子量高的 PES500 膜好得多.

由实验结果可知,尽管板框式膜组件与卷式膜、中空纤维膜相比,抗污染性能明显提高,但因为膜面流态极不均匀,容易造成死角沉积污泥,并逐渐扩展,最终严重影响膜水通量的稳定.在实际运行中,为保证长期稳定的膜水通量应采用水流流态均匀、剪切流速高、死角少的内压管式超滤膜组件.

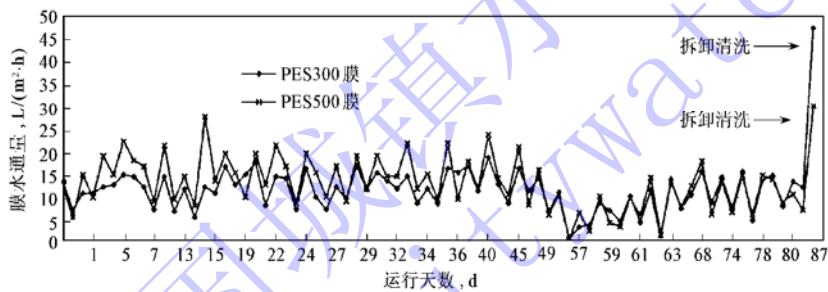


图 3 两种截留分子量 PES 膜水通量在拆卸前后的变化

Fig. 3 The flux variation of two different cut-off molecular weights after dismantling

2.4 温度控制对厌氧膜生物工艺的影响

温度不仅是厌氧消化的重要影响因素,同样也是膜分离过程的控制参数.在一定范围内,温度的提高不但能加快厌氧消化菌对有机污染物的分解速率,而且可以降低厌氧污泥混合液的粘度,增加膜表面的流速,提高超滤膜分离的水通量.表 2 是中试研究中温度对超滤膜水通量的影响,由表可知,当温度为 33℃时,因为污泥粘度的提高,阻力增大,同样的操作压力情况下,循环泵的流量减小,膜面流速降低,三种超滤膜的水通量均出现明显下降.这表明,实际运行时,将温度尽可能控制在较高的范围内(但应低于超滤膜材质允许温度)有利膜生物工艺的良好运行.

2.5 有机负荷对厌氧膜生物工艺的影响

本实验中,厌氧污泥浓度受循环泵的高速切割、进水杂质的预处理等综合影响,浓度一直较低,MLVSS 在 5000—10000 mg/L 之间变化,即便

表 2 温度对厌氧膜生物工艺中超滤膜水通量的影响

Table 2 The influence of temperature on membrane flux of ADUF process

膜组件进出口压力,MPa		循环泵流量, L/h	温度	膜水通量, L/(m²·h)		
进口	出口			PES300	PES500	PAN700
0.2	0.03	970	39℃	18.9	23.9	41.9
0.2	0.03	700	33℃	13.1	14.4	23.9

MLSS 浓度高达 40000 mg/L 以上时,其 MLVSS 浓度也基本在 10000 mg/L 左右,由此出现了厌氧污泥负荷很高的现象.受膜水通量的变化和中试控制条件的影响,每种有机负荷的实验天数平均为 20 d.表 3 是以淀粉废水为主时有机负荷变化对厌氧膜生物工艺运行效果的影响.由表可知,在本实验条件下,污泥负荷均非常高(相应的容积负荷在 6—25 kg/(m³·d)之间),但 COD 去除率并没有随有机负荷的提高而下降,超滤膜水通量也没有减少.此外,实验中最高冲击负荷达到 50 kg/(m³·d),但无论系统的 COD 去除率还是超滤膜水通量均没有明显变化.这表明,厌氧膜生物工艺对于高浓度有机废水的处理非常适宜.

表 3 有机负荷对厌氧膜生物工艺运行效果的影响
Table 3 The influence of organic loading on the operation efficiency of ADUF process

污泥负荷, kg/(kg·d)	COD 浓度,mg/L		COD 去除率, %	相应超滤膜的水通量,L/(m ² ·h)			进/出口压力, MPa
	进水	出水		PES300	PES500	PAN700	
1.27	8273	911	89.0	15.75	21.60	48.60	0.20/0.03
1.46	10625	2792	73.7	17.10	18.00	28.80	0.20/0.03
1.95	9739	1927	80.2	14.40	11.25	34.65	0.23/0.03
2.21	13508	2608	80.7	13.50	18.45	46.35	0.22/0.04
3.51	37085	3577	90.4	14.85	21.60	44.10	0.20/0.03

3 小结

经过一年多的厌氧膜生物工艺中试研究可以得出如下结论:

- (1) 厌氧生物池内污泥的停留时间控制在 50 d 左右,既有利于 COD 的去除,也可以避免污泥浓度过高造成超滤膜水通量的下降.
- (2) 对于厌氧膜生物工艺进行严格的 pH 和温度控制非常必要,并应尽可能采用较高的温度,不仅可以提高生物降解速率,还可以保持较高的水通量.
- (3) 板框式膜组件适宜于膜的筛选,由膜拆卸情况分析,流态控制良好,剪切流速高的内压管式膜组件应更适宜工程作用.
- (4) 当以淀粉废水为主要配制进水时,在实验的污泥负荷 1.0—3.5 kg/(kg·d) 或容积负荷 6.0—25.0 kg/(m³·d) 范围内,有机负荷的提高对系统 COD 去除率和超滤膜水通量影响不大,厌氧膜生物工艺具有很强的抗有机负荷冲击的能力.

参考文献:

[1] Beaubien A. Design and operation of anaerobic membrane bioreactors: development of a filtration testing strategy[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 109: 173—184

[2] Elmaleh S. Cross-flow filtration of an anaerobic methanogenic suspension[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 131: 261—274

[3] Ince O. Composition of the microbial population in a membrane anaerobic reactor system during start-up[J]. Wat Res, 1997, 31(1): 1—10

[4] Kwang-ho Choo. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor[J]. Wat Res, 1998, 32(11): 3387—3397

[5] Ross W R. Practical application of the ADUF process to the full-scale treatment of a maizeprocessing effluent[J]. Wat Sci Tech, 1992, 25(10): 27—39

[6] Ahmadun Fakhru' F Razi. Ultrafiltration membrane separation for anaerobic wastewater treatment[J]. Wat Sci Tech, 1994, 30(12): 321—327