

摘 要

本论文通过理论分析,证明 UASB-MBR 联合工艺能有效的处理难降解有机废水,并在此基础上进行了实验研究。鉴于难降解有机物的复杂性,首先利用 UASB 反应器对亚麻沤制废水进行厌氧酸化预处理以改变其化学结构,使生物降解性能提高,为后续的好氧生物降解创造良好的条件;然后利用 MBR 反应器对亚麻沤制废水进行深度处理,实验结果表明:

(1) UASB 系统处理亚麻沤制废水时,原水有机物浓度较大,COD 在 6000—6800mg/L 之间,BOD₅ 在 3000—3500mg/L 之间,经过反应器中厌氧微生物的降解,出水中有机物浓度的降低幅度较大,COD 在 1698.55—2123.19mg/L 之间,UASB 对 COD 的去除率保持在 64% 之上,BOD₅ 在 713.14—987.52mg/L 之间,BOD₅ 的去除率在 67% 以上,而且出水水质比较稳定;

(2) UASB 系统处理亚麻沤制废水时,原水中木质素类物质的浓度在 100—180mg/L 之间,经过反应器中厌氧微生物的降解,出水中木质素类物质的浓度在 83.38—129.12mg/L 之间,UASB 对木质素类物质的去除率在 7.8-48.6% 之间;

(3) MBR 系统处理亚麻沤制废水时,尽管进水有机物浓度较大,COD 在 1698.55—2123.19mg/L 之间,BOD₅ 在 713.14—987.52mg/L 之间,但出水中有机物浓度较低,COD 在 74.15—99.37mg/L 之间,MBR 对 COD 的去除率保持在 92% 之上,BOD₅ 在 16.86—28.32mg/L 之间,BOD₅ 的去除率在 97% 以上,出水水质稳定,表明膜组件对保持良好的出水水质具有重要的贡献;

(4) MBR 对木质素类物质的去除效果很好,木质素浓度从 83.38—129.12mg/L 下降到 11.06—21.04mg/L,去除率在 74% 以上;

(5) MBR 处理亚麻沤制废水的动力学参数为: $Y_g=0.6054\text{kgVSS/kgCOD}$, $K_d=0.1039\text{d}^{-1}$, $v_{\max}=0.536\text{kgVSS/kgCOD}\cdot\text{d}^{-1}$, $K_s=426.6\text{mg/L}$;

(6) MBR 处理亚麻沤制废水的污泥负荷不宜大于 $0.21\text{kgCOD/kgVSS}\cdot\text{d}$;

(7) MBR 处理亚麻沤制废水时,最短生物固体平均停留时间为 43.04d,最佳生物固体平均停留时间为 86.08-172.16d,MBR 完全能实

现这一要求；

(8) 在研究膜污染时，实验采用膜抽吸压力的上升速率表征运行过程中膜过滤性能的变化。正交实验结果表明，缩短抽吸时间或延长停抽时间和增加曝气量均有利于减缓膜污染，但过短的抽吸时间、过长的停抽时间和过大的曝气量不能进一步的减轻膜污染。因此应在确保一定产水率的前提下确定适宜的抽吸时间、停抽时间和曝气量。通过正交实验得出曝气强度、抽吸时间和停吸时间对膜抽吸压力平均增长速率的影响主次顺序为：抽吸时间 > 停抽时间 > 曝气量。在本实验条件下，最佳组合操作条件为抽吸时间 12min，停吸时间 4min，曝气量 $0.13\text{m}^3/\text{h}$ ；

(9) 为了优化反应器的水力条件，运行中采用曝气冲刷、间歇抽吸的工作方式，并确定了最佳曝气量、抽吸时间和周期，对减缓沉积层的积累和膜通量的下降具有较好的效果；通过较长时间持续曝气来进行水力清洗在一段时间里控制了污泥向膜面的对流传递过程，而持续的曝气增强了反扩散作用和膜面的传递作用，可以达到一定的恢复通量的效果；针对膜的生物污染，采用次氯酸钠化学清洗的方法效果很好，可以有效去除膜面有机物及细菌污染。

关键词：上流式厌氧污泥床，膜生物反应器，亚麻沤制废水，动力学，膜污染

ABSTRACT

By theoretical analysis, this paper offers such opinion that Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process and Membrane Bioreactor (UASB-MBR) can treat refractory wastewater efficiently and experiments were conducted as complexity of the refractory organic substances basically. The experimental study of treating flax retting wastewater was conducted by the process of UASB firstly, the aim is to improve the biodegradation performance for creating a good condition for the following aerobic biodegradation process, then utilizing MBR reactor to advanced treating flax retting wastewater and at the same time the results show that:

- (1) The average removal efficiency was higher than 64%, BOD_{5ou} (BOD_5 in the effluent) = 1698.55-2123.19 mg/L and the average removal efficiency was higher than 67%, and water quality is steady, when flax retting wastewater was treated in the UASB under the condition of COD_{in} (COD in the influent) = 6000-6800mg/L, BOD_{5in} (BOD_5 in the influent) = 3000-3500 mg/L, organic matter degradation by anaerobic biological treatment, COD_{ou} (COD in the effluent) = 1698.55-2123.19mg/L.
- (2) ρ_{Bou} (the lignin concentration in the effluent) = 83.38-129.12mg/L and the removal efficiency was 7.8-48.6%, when flax retting wastewater was treated in the UASB under the condition of ρ_{Bin} (the lignin concentration in the influent) = 100-180mg/L, lignin matter degradation by anaerobic biological treatment,
- (3) The average removal efficiency was higher than 92%, BOD_{5ou} = 16.86-28.32mg/L mg/L and the average removal efficiency was higher than 97% and the water quality is steady, when flax retting wastewater was treated in the MBR under the condition of COD_{in} = 1698.55-2123.19mg/L, BOD_{5in} = 713.14-987.52mg/L, after the aerobic digestion, the organic matter is relatively lower in outflow, COD_{ou} = 74.15-99.37 mg/L. It is indicate that the membranes are very important to keep the water quality.
- (4) A better removal effect of lignin can be gotten using the MBR to treat flax retting wastewater, the ρ_B (the lignin concentration in the influent) decreases from 83.38-129.12mg/L to 11.06—21.04mg/L and the average removal efficiency was higher than 74%.
- (5) By analysis of the data obtained from the experiment, the calculated kinetics parameters of the wastewater treated in MBR is: Y_g = 0.6054kgVSS/kgCOD, K_d = 0.1039 d⁻¹, v_{max} = 0.536 kgVSS/kgCOD·d⁻¹, K_s = 426.6 mg/L.
- (6) The loading capacity of sludge is no more than 0.21kgCOD/kg VSS·d when flax retting wastewater was treated in the MBR.
- (7) During the experiments of treating the flax retting wastewater, the shortest solids

retention time is 43.04d, the optimal solids retention time is 86.08-172.16d, which can be realized perfectly in MBR.

(8) When studying membrane fouling, the increasing rate of suction pressure of membrane was used to evaluating the membrane filtration characteristics of membrane bioreactor process. Through a group of test by means of orthogonal table, influence of suction time, suction suspended time and aeration rate on membrane filtration was investigated. Shorter suction time, longer suction suspended time and larger aeration rate could alleviate membrane fouling, which influenced accumulation and back transportation of pollutants and from membrane surface. The optimum operation parameters were 12 minutes of suction time, 6 minutes of suction suspended time and aeration rate of $0.13\text{m}^3/\text{h}$ under the condition of the flux of membrane $5\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Suction time was the key factor among these three factors, and aeration rate had the least impact on membrane fouling.

(9) In order to optimizing the hydraulic condition in the reactor, constant aeration and intermittent pumping was conducted and optimal aeration quantity, pumping period and pause period were identified which could slow down cake layer accumulation and flux decline. Hydraulic rinse through constant aeration could hold the convection transfer from the sludge mixture to membrane surface and boost up the counter-diffusion and transfer along the membrane surface so that flux could be recovered to a certain degree. To control the microbe contamination, chemical cleaning using sodium hypochlorite had satisfactory result for eliminating organic and bacteria contamination.

Keywords: flax retting wastewater, Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process , membrane bioreactor, kinetics, membrane fouling

目 录

└─┬文摘

└─┬英文文摘

└─┬昆明理工大学学位论文原创性声明及关于论文使用授权的说明

└─┬第一章绪论

└─┬┬1.1 研究课题的提出

└─┬┬1.2 亚麻沤制废水处理技术概述

└─┬┬1.3 UASB-MBR 联合工艺处理亚麻沤制废水的原理

└─┬┬┬1.3.1 UASB 处理难降解有机废水的理论基础

└─┬┬┬1.3.2 膜生物反应器处理难降解有机废水的理论基础

└─┬┬1.4 本论文研究目的与内容

└─┬┬┬1.4.1 本论文研究目的

└─┬┬┬1.4.2 本论文研究内容

└─┬第二章实验装置与方法

└─┬┬2.1 实验方案

└─┬┬2.2 实验装置及分析方法

└─┬┬┬2.2.1 实验用水

└─┬┬┬2.2.2 实验装置

└─┬┬┬2.2.3 常规项目分析

└─┬┬┬2.2.4 木质素的分析方法

└─┬┬2.3 实验内容

└─┬┬┬2.3.1 UASB 对亚麻沤制废水的初步处理

└─┬┬┬2.3.2 MBR 对亚麻沤制废水的深度处理

└─┬┬2.4 小结

└─┬第三章亚麻沤制废水的处理

└─┬┬3.1 概述

└─┬┬3.2 UASB 对亚麻沤制废水的处理特性

└─┬┬┬3.2.1 污泥的接种与反应器的启动

└─┬┬┬3.2.2 UASB 对亚麻沤制废水的处理特性

└─┬┬3.3 MBR 对亚麻沤制废水的处理特性

└─┬┬┬3.3.2 污泥的接种与反应器的启动

└─┬┬┬3.3.2 MBR 对亚麻沤制废水的去除特性

└─┬┬3.4 膜组件在 MBR 在处理实验用水中的贡献分析

└─┬┬┬3.4.1 膜组件对有机污染物的截留作用

└─┬┬┬3.4.2 膜组件对难降解有机物生物降解的强化

└─┬┬┬3.4.3 膜组件对比降解速度的影响

└─┬┬3.5 小结

└─┬第四章 MBR 内有机污染物降解的动力学分析

└─┬┬4.1 产率系数 Y_g 与衰减系数 K_d 的求解[1]

└─┬┬4.2 饱和常数 K_s 和最大比降解速率 V_{max} 的求解

└─┬┬4.3 对实验用水求得的 Y_g , K_d , K_s , V_{max} 的综合分析

□4.3.1	亚麻沤制废水的生物降解特性分析
□4.3.2	最短生物固体平均停留时间 $\theta_{\min}$ 的求解及讨论
□4.3.3	有机物生物降解速率常数 K 的求解及讨论
□4.4	小结
□第五章	膜污染影响因素及控制的实验研究
□5.1	水力清洗的研究
□5.1.1	反应器水力条件的影响
□5.1.2	水力条件的实验研究
□5.1.3	实验结果分析
□5.1.4	水力清洗效果
□5.2	化学清洗的研究
□5.2.1	化学清洗药剂的选择
□5.2.2	化学清洗方法
□5.3	小结
□第六章	结论与建议
□6.1	结论
□6.2	建议
□致谢	
□参考文献	
□附录	攻读硕士期间发表的论文

昆明理工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：谢安

日期：2005.4.12

.....

关于论文使用授权的说明

本人完全了解昆明理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留、送交论文的复印件，允许论文被查阅，学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印或其他复制手段保存论文。

导师签名：陈建中 论文作者签名：谢安

日期：2005年4月12日

第一章 绪 论

1.1 研究课题的提出

随着“生态意识”的觉醒，消费者对纺织品怀有“崇尚自然”、“返璞归真”的愿望，作为天然纤维的亚麻行业从而得到了蓬勃发展。亚麻是麻纺织业的重要原料，其纤维强韧、柔细，具有较好的色泽。亚麻纤维强力大，在水中不易腐烂，并有防水作用，此外还有耐摩擦、耐高温、散热快、吸尘率低、不易撕裂、不易燃烧，无静电、耐酸碱高等独特的优点，是追求绿色环保的首选纺织原料，被誉为天然纤维中的“皇后”。

在古代各种本草药典中记载：亚麻性温无毒，有活血润燥、祛风解毒、益肝肾、养护皮肤的功效，特别是应用于皮肤治疗，疗效很好。我国纺织专家以祖国医学的传统观点认为，亚麻是植物的皮层纤维，它的功能是近似人的皮肤，有保护肌体，调节温度等天然性能。亚麻布服装比其它衣料能减少人体的出汗，吸水速度比绸缎、人造丝织品，甚至比棉布快几倍，与皮肤接触即形成毛细现象，是皮肤的延伸。亚麻的这种天然的透气性、吸湿性、清爽性和排湿性，使其成为自由呼吸的纺织品，常温下能使人体室感温度下降 4—8℃，被称为“天然空调”。

调查显示：亚麻内衣可调整人的经脉系统和内分泌系统，从而对中枢神经系统起到镇静作用；亚麻用作床上用品，消暑效果优于棉制品，人不仅易入睡，而且睡得香甜，有利于美容和健康。不仅如此，由于亚麻的纤维中空，富含氧气，使厌氧菌无法生存，抗菌性能良好，是保健面料。亚麻还因正负电荷平衡而不产生静电，无灰尘吸附，卫生性能也为人们津津乐道。由于亚麻的诸多优点，再加上高雅的回归大自然色调，成为公认的环保产品。亚麻类纺织品具有以下特点：

①卫生性：俄罗斯亚麻韧皮研究院的日维金院长鉴定认为，对人体来说（特别是皮肤病患者）穿任何织物都比不上亚麻织物。

②舒适性：美国 S·戴维斯采用脑电图来记录眼睛的移动与席子之间的湿度、身体和皮肤温度对睡眠影响所做的调查表明，与棉床单相比，采用亚麻席使人更容易入睡，且睡得好，醒后心情愉悦。

③凉爽性：俄罗斯研究机构在中亚做过七年的实验，证明穿着亚麻服装比穿棉、丝服装的表面温度低 2 至 2.5 摄氏度，而皮肤与衣服之间

的温度，穿着亚麻织物比其它织物低 3 至 4 摄氏度，亚麻织物对皮肤的贴吸力只有棉织物的 70%。

④抗菌性：上海医科大学公共卫生学院卫生微生物学教研室用接触法对不同时间三种席子上细菌的存活情况的检测结果表明，与竹席、草席对照比较，亚麻席具有显著的抑菌作用，对绿脓杆菌、白色念珠菌等国际标准菌的抑菌率达 65% 以上，对大肠杆菌、金色葡萄球菌的抑菌率高达 90% 以上。

在我国，亚麻产区已由黑龙江发展到新疆、内蒙古、吉林、辽宁、甘肃、云南、湖南、浙江等省区，其中云南、湖南采用反季节种植，利用冬闲地，极大的促进了农民生产亚麻积极性，带动了南方亚麻产区的迅速扩张。随着人们生活水平的提高和对亚麻产品的认识，亚麻行业将面临更大机遇，可以预见，再过五到十年，中国将成为世界最大亚麻原料和亚麻纺织品生产国。

亚麻是一种韧皮纤维，其可利用的纺织纤维集中在亚麻原茎的表皮中。亚麻原茎的初加工，就是将亚麻的表皮或称为韧皮部与芯部分离的工艺过程。亚麻的茎秆较细，韧皮部很薄，因此它的剥麻过程与苧麻、大麻有很大区别，必须要先经过一个不完全的脱胶过程，才能将麻皮完整剥取下来，保证工艺纤维的长度。这个不完全的脱胶过程，就称为亚麻原茎的脱胶。亚麻原茎的脱胶方法很多，大致可分三类，即：生物法、化学法和物理化学法。生物法是利用微生物来分解果胶质，微生物以果胶质为营养物质，在合适的温湿度环境下，果胶质被微生物分解，来达到脱胶的目的。生物法是目前人类采用最广泛的方法，主要有两类，分别是雨露沤麻和水沤麻。雨露沤麻是利用自然温湿度条件，通过真菌的作用来分解果胶质，这种方法的特点是沤麻过程长，对环境的温湿度条件有一定要求，用工少，对自然环境破坏少，环保性能好。打成麻具有特殊的色泽和光泽，但是沤麻质量依赖于自然条件，人为控制比较困难，目前在欧洲一些经济发达、劳动成本高、环保要求苛刻的国家广泛采用这种沤麻方法。水沤麻包括温水沤麻和冷水沤麻。目前普遍采用的是温水沤麻法。所谓温水沤麻就是将亚麻原茎浸入 36℃ 左右的温水中，利用水中的微生物来分解原茎中的果胶质，这种方法的特点是沤麻过程较短，不受外界气候条件的限制，沤麻质量稳定，易控制，打成麻产量和质量高，纺纱性能好，但它具有用工多、劳动强度大、污染严重的缺点。我

国目前普遍采用温水沤麻，这与我国的经济水平和发展水平和劳动力资源丰富密切相关。除上述的生物法以外，化学法和物理化学法也是亚麻原茎的脱胶方法。它们是利用化学药剂或物理方法（如汽蒸），来达到水解果胶质的目的。这两种方法工艺过程最短，可实现连续化生产，是很有发展前途的脱胶方法，代表了未来亚麻原茎脱胶的发展方向。但由于目前工艺技术尚不成熟，近年难于见到应用报道。

由此可见，目前我国的亚麻生产过程中产生的大量沤制废水是亚麻批量生产的制约因素。在这种背景下，各种新型、改良型的高效废水处理技术应运而生，其中的膜分离技术特别是膜生物反应器（Membrane Bioreactor, MBR）组合工艺在废水处理中的应用倍受关注。该工艺的主要特点^[1]有：（1）能够高效地进行固液分离，分离效果远好于传统的沉淀池，出水水质良好，出水悬浮物和浊度接近于零，可直接回用，实现了污水资源化；（2）膜的高效截留作用，使微生物完全截留在反应器内，实现了反应器水力停留时间（HRT）和污泥龄（STR）的完全分离，使运行控制更加灵活稳定；（3）反应器内的微生物浓度高，抗冲击负荷强；（4）有利于增殖缓慢的硝化细菌的截留、生长和繁殖，系统硝化效率得以提高。通过运行方式的改变亦可有脱氮和除磷功能；（5）泥龄长，膜分离使污水中的大分子难降解成分，在体积有限的生物反应器内有足够的停留时间，大大提高了难降解有机物的降解效率；反应器在高容积负荷、低污泥负荷、长泥龄下运行，可以实现基本无剩余污泥排放；（6）系统采用 PLC 控制，可实现全程自动化控制；（7）占地面积小，工艺设备集中。

本实验用水属高浓度有机废水，为保证膜生物反应器的出水水质，在膜生物反应器前采用上流式厌氧污泥床（UASB）对实验用水作前期处理。UASB 在处理高浓度有机废水时具有一定优势，其特点^[2]是：（1）有机负荷高，水力负荷能满足要求；（2）反应器中颗粒化的污泥使反应器对不利条件的抗性增强，而且颗粒污泥直接接种可以快速启动反应器；（3）在反应器上部设置气-液-固三相分离器，对沉降良好的污泥或颗粒污泥避免了附设沉淀分离装置、辅助脱气装置和回流污泥设备，简化了工艺，节约了投资和运行费用；（4）无机械搅拌，在颗粒污泥 UASB 反应器中，由于颗粒污泥的相对密度比人工载体小，在一定的水力负荷下，可以靠反应器内产生的气体来实现污泥与基质的充分接触，所以省去了

搅拌和回流污泥所需的设备和能耗；(5) 反应器内不需投加填料和载体，提高了容积利用率，避免了堵塞问题。

为此，针对实验用水特性，通过对 UASB 反应器和 MBR 反应器处理高浓度有机废水降解特性的分析，通过对各项工艺运行参数的测试和相关数据的分析，探索出亚麻沤制废水一条切实可行的处理工艺，探求出适宜的工艺参数，以指导工程实践和应用。

1.2 亚麻沤制废水处理技术概述

亚麻沤制废水属高浓度有机废水，常见的处理方法有三种，分别是厌氧-好氧工艺、水解-气浮-SBR工艺和两相厌氧工艺。张朝升等^[3]厌氧-好氧工艺中的厌氧部分为UASB反应器，好氧部分为接触氧化。其实验用水为亚麻沤制后的废水，UASB反应器的主要参数为停留时间24h，容积 COD_{Cr} 负荷为 $4.1-10.9kg/m^3 \cdot d$ ，运行温度 $30-32^{\circ}C$ ；水质情况为 $COD 4100-10900mg/L$ ， $BOD_5 2000-6000 mg/L$ ，木质素 $137-262 mg/L$ ， $SS 600 mg/L$ 和 $pH 5.0-5.7$ ；水量 $6m^3/d$ ，水温 $30-32^{\circ}C$ ，经过厌氧处理后出水的 $COD 500-1000mg/L$ ， $BOD_5 100-400 mg/L$ ，都没有达到排放标准；接触氧化装置的工艺参数为停留时间 $9.6-10h$ ，气浮比 $40:1$ ，容积 COD 负荷为 $1.80-2.38kg/m^3 \cdot d$ ，溶解氧浓度 $3mg/L$ 以上，污泥 BOD_5 生成量 $0.4-0.55$ ；接触氧化后出水的 $COD 154-291mg/L$ ， $BOD_5 17-57 mg/L$ ，木质素 $18-63 mg/L$ ， $SS 41mg/L$ 出水达到排放标准。于德爽等^[34]根据废水的特点及排放要求，采用水解酸化-气浮-SBR为主要工艺的处理亚麻沤制废水，废水水质为 $COD 800-1000 mg/L$ ， $BOD_5 400-500 mg/L$ ， $SS 200-300 mg/L$ ， $pH 7$ ；设计出水水质为 $COD 100 mg/L$ ， $BOD_5 20 mg/L$ ， $SS 70 mg/L$ ， $pH 6-9$ 。在实验中，水解酸化调节池不仅调节了水量及水质，而且提高了生物的可生化性。从第一周调试开始到第五周调试结束， COD 去除率增加较快。气浮装置在整个调试运行过程中 COD 去除率较稳定，保持在30%左右。SBR池在第一、二周的 COD 去除率增加较慢，在第三周迅速增加，第五周 COD 去除率达到85%以上，出水水质稳定。结论是采用水解酸化-气浮-SBR工艺处理亚麻废水是可行的，工艺流程短，处理效果好且稳定；水解酸化在整个处理工艺中的作用不可忽视，它直接影响处理效果的好坏，需控制水解酸化的运行条件；工艺的另一个优点是启动快、培养驯化和调试时间

短；正式运行后也很稳定，耐冲击负荷。王绍斌等^[4]实验采用两相厌氧系统处理亚麻沤制废水，其中产酸相用厌氧折流板反应器，产甲烷相是UASB反应器。结论是：两相厌氧工艺在亚麻生产废水进水的COD浓度为3000-6000mg/L，水温35℃条件下产酸相对COD的去除率稳定在30-40%之间，整体工艺的COD去除率稳定在60-70%之间，有机负荷为10-12kg/m³·d时，COD去除率稳定在60%以上，产酸段的污泥浓度为3.0gVSS/L，产甲烷段为2.0-2.5gVSS/L。产酸段适合的污泥负荷为1.5gCOD/gVSS·d，产甲烷段污泥负荷为0.7 COD/gVSS·d，此外当工艺的温度下降10℃时，系统的处理能力降低50%，在15℃运行时，系统的处理能力降低70%，整体实验证实两相厌氧工艺在亚麻蒸煮废水处理上是较为适用的。

一般条件下，微生物在利用废水中有机物作为碳源和能源的过程中，可以有效的将大分子有机物分解为稳定的简单物。而合成有机物在地球上出现仅有50年或更短的时间，微生物并不具备相关的酶系统可以利用这些有机物。因此，研究难降解有机物的生物降解特性并采取生物处理方法来处理难降解有机物似乎不合逻辑，但是利用微生物分解难降解有机物的可能性是确实存在的。原因是：（1）某些合成有机物具有与天然有机物相类似的化学结构，微生物能够对其发生作用；（2）虽然对于每一种反应都有专一性的酶，但酶的专一性却不是绝对的，它可以作用于一定范围的基质。因此，考虑到微生物降解有机物的强大能力及其可变异性与可适应性，研究难降解有机物的生物降解性和采用生物降解方法处理难降解有机物的可行性，仍然是科学界关注的热点。由于生物处理方法一般要比化学处理方法廉价的多，生物处理法已成为处理有机污染物的最常用方法。但对于可生物降解性能差的有机污染物，生物处理法不能取得理想的处理效果，甚至会完全从生物处理设施中逸出，这使得很多人致力于研究并设法提高难降解有机物的可生物降解性，以便采用生物处理法将其去除。

难降解有机物经过厌氧酸化预处理可以改变其化学结构，使生物降解性能提高，可以为后续的好氧生物降解创造良好的条件。有关厌氧微生物代谢的研究表明^[5,6]，厌氧微生物具有某些脱毒和利用难降解有机物的性能，而且还可进行某些在好氧条件下较难发生的生物化学反应，如多氯芳烃的还原脱氯，芳香烃及杂环化合物的开环裂解等。而对于杂环化合物及多环芳烃，在好氧条件下环的裂解是整个生化反应的限速步骤。

因此,上述研究成果无疑给杂环化合物及多环芳烃的降解提供了可能性。已有许多研究证明了厌氧酸化-好氧工艺在处理含难降解有机物废水方面的有效性,通过利用厌氧微生物和好氧微生物之间的互补作用,达到去除难降解有机物的目的。

1.3 UASB-MBR 联合工艺处理亚麻沤制废水的原理

尽管目前己有很多处理难降解有机物的新技术、新方法,但各种方法都有自身的局限性,这就促使人们去研究和开发更经济有效的难降解有机物的处理技术。本文根据难降解有机物的生物降解特性,上流式厌氧污泥床(UASB)和膜生物反应器(MBR)的特性,提出利用 UASB 对难降解有机物经过厌氧酸化预处理以改变其化学结构,使生物降解性能提高,为后续的好氧生物降解创造良好的条件和 MBR 能有效截留、富集世代周期较长的难降解有机物分解菌的功能,处理难降解有机废水,并从理论上进行了分析。

1.3.1 UASB 处理难降解有机废水的理论基础

上流式厌氧污泥床(Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process, 简称为 UASB)的应用已有 10 多年的历史,其特点是利用厌氧性微生物群体自身的凝聚性能,在反应器内保持着高浓度微生物量并以高速甲烷发酵的形式处理高浓度有机废水^[7]。有机物的厌氧分解中,一般来说甲烷的生成速率是整个厌氧反应过程的限速步骤。由于在 UASB 反应器中,污水从反应器底部向上通过包含颗粒污泥或絮状污泥的污泥床,在厌氧状态下产生的沼气(主要是 CH_4 和 CO_2)引起反应器内部的循环,这有利于颗粒污泥的形成和维持。UASB 的容积负荷可高达 $50\text{-}100\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$,水力停留可缩短为 $10\text{-}12\text{h}$,这与污泥床层中保留有大量厌氧颗粒污泥是分不开的,VSS 平均浓度可以达到 $20\text{-}25\text{g/L}$ 。污泥床中颗粒污泥大多呈卵形。直径 $0.5\text{-}5.0\text{mm}$,密度 $1025\text{-}1080\text{kg/m}^3$,SVI 为 $10\text{-}20\text{mL/g}$,因此具有良好的沉降性和生物活性。颗粒污泥的微观结构与基质及基质与中间产物降解速率之比有关,例如,降解蔗糖的颗粒污泥分三层,外层和中间层分别主要由产酸菌和共生微生物群落组成,中心由产甲烷丝菌属组成。而处理蛋白质和氨基酸的颗粒污泥,因为酸化过程是限速过程,

氨基酸难以降解和分子扩散，而是平均分布到整个颗粒中，并生成相应的代谢产物，结果，细菌在颗粒中不分层，呈均匀分布^[8,9,10]。颗粒化的污泥还具有以下的优点^[11]：(1)细菌形成颗粒状的聚集体是一个微生态系统，其中不同类型的种群组成了共生或互生体系，有利于形成细菌生长的生理生化条件并利于有机物的降解；(2)颗粒的形成有利于其中的细菌对营养的吸收；(3)颗粒使发酵菌的中间产物的扩散距离大大缩短，这对复杂有机物的降解是重要的；(4)在废水性质突然变化时，颗粒污泥能维持一个相对稳定的微环境，使代谢过程继续进行。基于这些特点，UASB反应器对于难降解有机物可以实现厌氧酸化预处理以改变其化学结构，使生物降解性能提高，为后续的好氧生物降解创造良好的条件。

1.3.2 膜生物反应器处理难降解有机废水的理论基础

难降解有机物是指几乎不能被微生物降解，或降解所需时间很长的物质。根据微生物增长与有机底物降解量的关系，可知难降解有机物分解菌的增长速度很慢，世代周期较长。通常，污水处理中的最短生物固体平均停留时间可按下式计算^[12]：

$$\theta_{c\min} = \frac{1}{Y_g v_{\max} - K_d} \quad (1-1)$$

式中 $\theta_{c\min}$ —最短生物固体平均停留时间；

Y_g —产率系数；

$V_{\max}$ —有机底物的最大比降解速度；

K_d —微生物的衰减系数。

从 1-1 式和难降解有机物自身的特性可以看出，处理难降解有机物所需的 $\theta_{c\min}$ 很长。污水处理过程中必须保证 θ_c 大于 $\theta_{c\min}$ ，否则会造成微生物的流失，从而反应器不能起到去除有机污染物和增殖细菌的作用。传统活性污泥法受沉淀池的限制，其生物固体平均停留时间不能控制的很长，通常难以达到难降解有机物降解菌所需的最短生物固体平均停留时间 $\theta_{c\min}$ 。因此，传统活性污泥法对难降解有机物的去除效果并不理想。为了使运行中的生物固体平均停留时间 θ_c 能满足微生物降解难降解有机物的要求，必须寻求一种可以将 θ_c 控制在很长的工艺，使 $\theta_c > \theta_{c\min}$ 。膜生物反应器可十分方便的实现这一要求，为难降解有机物降解菌的生长

提供了必要的条件。

1.4 本论文研究目的与内容

1.4.1 本论文研究目的

如前所述,亚麻作为纺织原料加工时要进行脱胶处理,目前国内亚麻脱胶工艺都是利用微生物的自然发酵进行的,称之为沤麻。这一生产工艺产生的废水是亚麻生产过程中产生的污染负荷最大的废水,称之为脱胶废水或沤麻废水。废水中的主要污染物是木素及其降解产物、半纤维素及其降解产物、单宁、果胶、树脂酸等。在废水处理过程中,木质素的降解一直是一个难题,但很多处理方法对木质素的降解都不理想。在一般植物组织中,木质素的含量仅次于纤维素、半纤维素,并且随着植物的成熟其含量趋于增加。通常木本植物的含量较高,约为15%—35%之间,而草本植物含量较少,在3%—6%之间。研究表明^[13],木质素类物质对微生物具有抗性,并且对甲烷菌有抑制作用。亚麻沤制废水属于高浓度有机废水,废水中有机物浓度较高,尤其是木质素类物质的含量较高,对于成熟的亚麻木素类物质含量为7%-50%,另外,在麻茎纤维的外部还含有一部分鞣质,均属于难降解有机物。

尽管从理论上分析,膜生物反应器能为世代周期长的难降解有机物降解微生物提供理想的生长条件,但鉴于难降解有机物的复杂性,仍需对膜生物反应器处理难降解有机物进行实验研究。为提高出水质量,在膜生物反应器之前加 UASB 反应器,使得亚麻沤制废水中难降解有机物经过厌氧酸化预处理改变其化学结构,使生物降解性能提高,为后续的好氧生物降解创造良好的条件,从而提高出水质量。

本论文通过实验研究膜生物反应器处理难降解有机废水的可行性,并对膜生物反应器处理难降解有机物的降解特性进行研究,求出膜生物反应器处理难降解有机废水时的动力学参数,分析各种因素对处理的影响,得出一个最佳的运行工况,从而为膜生物反应器处理难降解有机物奠定一定的理论和实践基础。

1.4.2 本论文研究内容

本实验采用 UASB—MBR 联合工艺处理亚麻沤制废水,主要研究内

容如下：

(1) 通过分析 COD、BOD₅、SS 和木质素，研究 UASB 对亚麻沤制废水中有机物的降解能力，以及为后续的好氧 MBR 工艺处理废水的贡献；

(2) 进行膜生物反应器处理难降解有机废水的实验研究，求出膜生物反应器处理难降解有机废水时的动力学参数。同时，通过正交实验确定最佳运行条件，并分析在这个条件下 MBR 对亚麻沤制废水的去除特性。

(3) 膜污染控制技术研究。通过研究膜污染的影响因素，探索有针对性的膜污染控制技术，从恢复膜通量和降低过滤阻力的效果方面进行比较。其中包括：①水力清洗的研究，考察反应器水力条件、通过曝气冲刷进行水力清洗的效果；②化学清洗的研究，选择化学清洗药剂，对膜组件进行化学清洗，考察清洗效果。

第二章 实验装置与方法

2.1 实验方案

上流式厌氧污泥床反应器(UASB)其特点是利用厌氧性微生物群体自身的凝聚性能,在反应器内保持着高浓度微生物量并以高速甲烷发酵的形式处理废水。这种污水处理方法可以使难降解有机物经过厌氧酸化预处理以改变其化学结构,使生物降解性能提高,为后续的好氧生物降解创造良好的条件。本实验研究中将其作为膜生物反应器处理亚麻沤制废水的预处理单元。

膜生物反应器是膜组件和生物处理结合的一种新型污水处理技术,按照膜组件在系统中的设置位置,可分为分置加压式和一体抽吸式两类^[14,15],膜生物反应器装置占地省,能耗少,近年来有关它的研究在国内外受到广泛关注^[16,17,18]。在实验研究中,选用膜组件和活性污泥法的组合工艺处理经 UASB 预处理后的出水。预处理后的水进入膜生物反应器中处理,在反应器中废水先经活性污泥吸附降解,然后通过泵的抽吸作用,经中空纤维膜组件出水。在实验过程中,采用连续进水、连续出水、连续曝气的运行方式。整个实验研究选用的方案如图 2-1 所示。

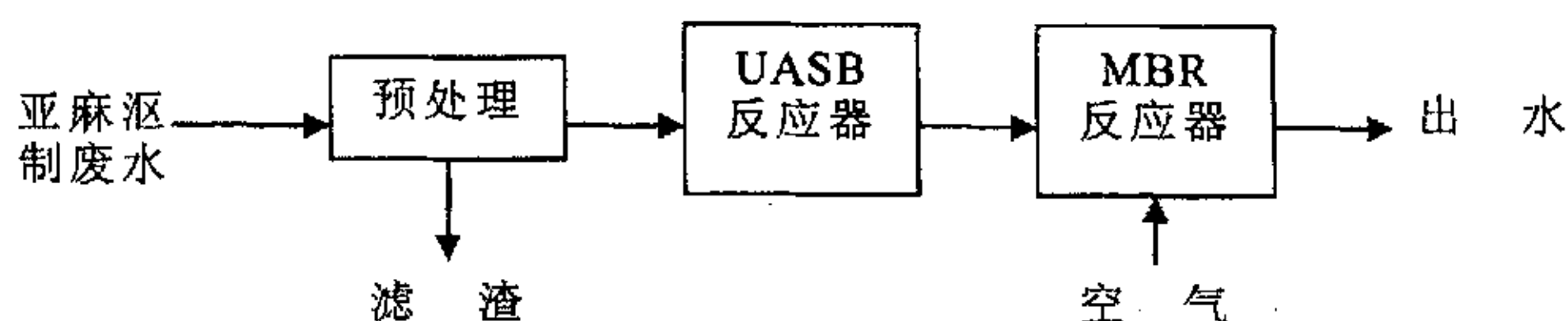


图 2-1 实验研究方案图

Fig.2-1 The scheme of experiment

2.2 实验装置及分析方法

2.2.1 实验用水

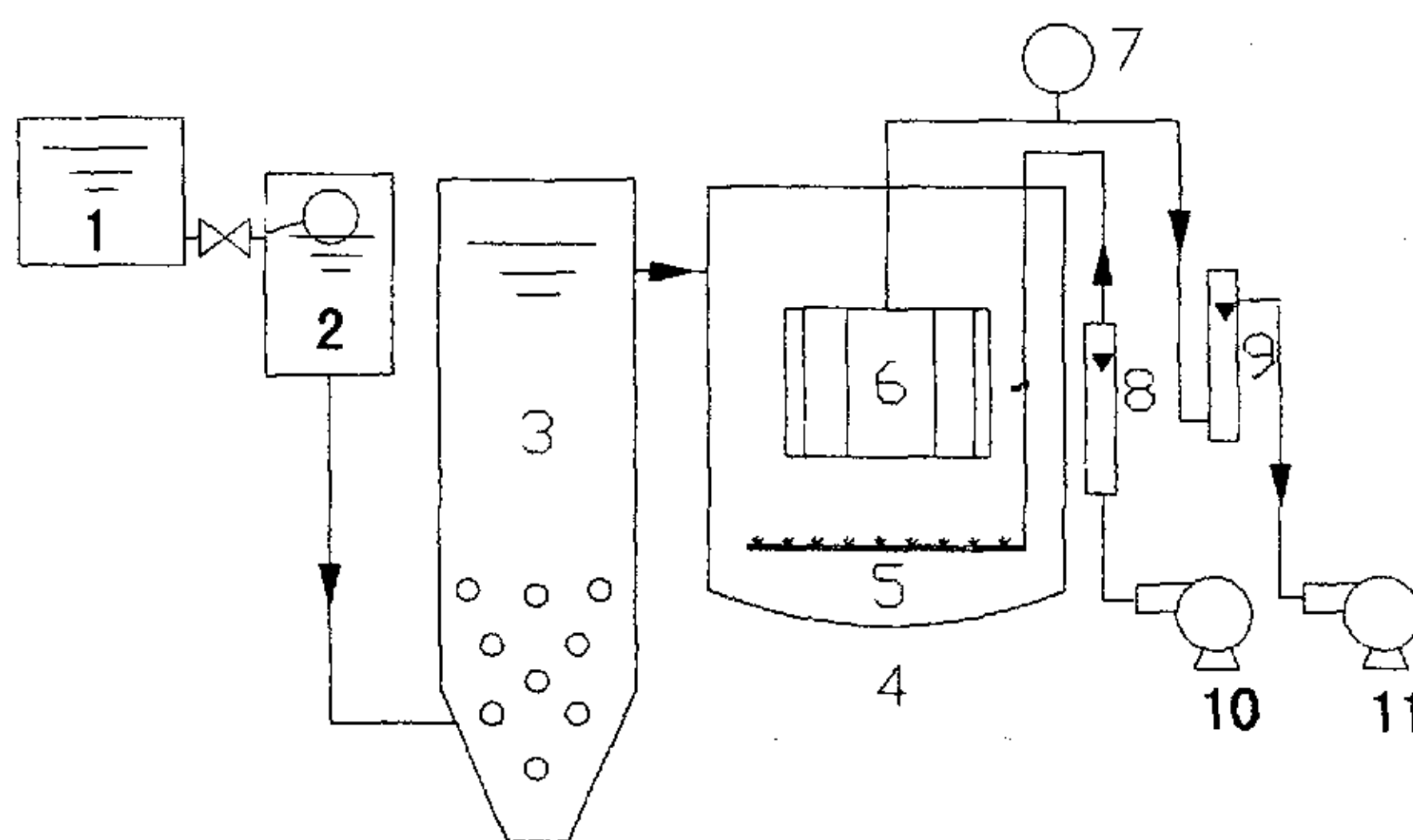
本实验主要针对亚麻沤制废水的处理。实验用水取自云南某亚麻公司,废水组分见表 2-1^[19]。除水温为现场监测值外,其余指标为实验室分析值。

表 2-1 亚麻沤制废水性能指标

Table 2-1 Quality of flax retting wastewater

项 目	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	木质素(mg/L)	SS(mg/L)	pH	水温(℃)
浓 度	6000-6800	3000-3500	140-180	600-700	5.5-6.5	28-32
平均值	6588	3248	154.8		6.5	

2.2.2 实验装置



1.高位水箱；2.液位恒定器；3.UASB；4.生物反应器；5.微孔曝气器；6.膜组件；
7.真空表；8.气体流量计；9.液体流量计；10.曝气泵；11.出水泵

图 2-2 UASB-MBR 工艺处理亚麻废水实验装置图

Fig.2-2 Flow diagram and reactors of UASB-MBR process

如图 2-2 所示，本实验主要利用膜生物反应器（MBR）来处理亚麻沤制废水。为保证 MBR 的出水水质较好，在膜生物反应器前采用上流式厌氧污泥床（UASB）对亚麻沤制废水作前期处理，经 UASB（上图 3）厌氧酸化预处理可以改变废水中难降解有机物的化学结构，使生物降解性能提高，为后续的膜生物反应器创造良好的条件，经 UASB 处理后废水浓度适合 MBR 的进水要求。

上图中 6 为中空纤维膜组件，膜材质为聚砜，膜孔径为 $0.05\mu\text{m}$ ，膜组件长度为 0.35m ，膜的表面积为 2m^2 。反应器 4 的体积为 5L 。反应过程为进水先经筛网（网孔 1mm ）过滤后进入高位水箱 1，UASB 反应器和 MBR 反应器的液位与液位平衡箱 2 连通，并由液位平衡箱中的浮球阀进行控制，随出水流量的变化，由浮球阀进行自动控制，可同步保持

出水流量与进水流量平衡。本装置采用微孔曝气器 5 进行曝气,曝气器设置在膜组件的下方,一方面提供微生物分解有机物所需的氧气,另一方面可在膜面造成一定的紊动,减缓污泥在膜表面的沉积。曝气量可由空气流量计 8 进行调节,气体由空压机 10 提供。出水动力由出水泵 11 提供,出水泵采用间歇抽吸运行方式,抽吸频率由时间控制器控制,根据实验需要进行调节。膜的出水压力由压力真空表 7 测量。出水流量可由液体流量计 9 进行调节。在 MBR 中活性污泥被膜组件截留,一部分水和小分子物质透过膜(出水)。

2.2.3 常规项目分析

本实验采用国家环保局编写的《水和废水监测分析方法》一书中规定的方法进行分析测定^[20],日常分析测定的项目包括进出水的 COD、BOD₅、SS、pH 等。具体分析项目和方法见表 2-2。

表 2-2 分析项目与方法一览表

Table2-2 The schedule of analyzing item and measure

分析项目	分析方法	分析次数
COD _{Cr}	重铬酸钾法	每天一次
BOD ₅	稀释接种法	每天一次
pH	精密试纸	每天一次
SS	滤纸法	每天一次

2.2.4 木质素的分析方法

实验研究中木质素类物质是亚麻沤制废水中的特征污染物,必须对其进行分析。本实验采用紫外光谱法进行木质素的定量分析^[21]。测定波长为 280nm,木质素浓度的测定为^[22]:①取水样过滤,去除悬浮物;②用盐酸调节水样,使 pH=2.2,以 4ml/min 的流速,流经 XAD-2 填充的玻璃柱(10cm× ϕ 0.8cm),分离除去黄腐酸;③再用磷酸将水样调节 pH=4,同样以 4ml/min 流速,流经 XAD-2 填充的玻璃柱,分离去除酚类化合物;④收集分离后的水样 50ml,加入 7.5ml 碳酸钠-酒石酸钠溶液(200g 碳酸钠和 12g 酒石酸钠,溶于 750ml 的热蒸馏水中,冷却至室温,用蒸馏水稀释至 1000ml),然后用蒸馏水定容至 100ml,然后在 280nm

下测定吸光度，最后由标准曲线求出水样中木质素的含量。

2.3 实验内容

2.3.1 UASB 对亚麻沤制废水的初步处理

UASB 反应器中的厌氧反应过程包括了极为复杂的生物反应过程。目前已经提出了比较全面的厌氧反应的基本过程^[23]。厌氧反应过程与好氧处理过程不同，它有多种不同的微生物参与了底物的转化过程而将底物转化为比较简单的产物。

在厌氧消化过程中参与反应的厌氧微生物主要有以下几种：①水解-发酵（酸化）细菌，它们将复杂的聚合底物水解成各种有机酸、乙醇、糖类、氢和二氧化碳；②乙酸化细菌，它们将第一步水解发酵的产物转化为氢、乙酸和二氧化碳；③产甲烷细菌，它们将简单的底物如乙酸、甲醇和 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 转化为甲烷。

UASB 反应器处理污水方法可以使难降解有机物经过厌氧酸化预处理以改变其化学结构，使生物降解性能提高，为后续的好氧生物降解创造良好的条件。本实验研究中将其作为 MBR 处理亚麻沤制废水的预处理单元。经 UASB 预处理后的废水其生物降解性能提高，符合 MBR 的进水要求。

2.3.2 MBR 对亚麻沤制废水的深度处理

MBR 是膜分离技术与普通活性污泥法相结合产生的一种新型、高效的废水生物处理工艺。能使有机物深度氧化，并且排出物不含固体颗粒，能完全保留生物体，在低温时亦能维持高处理能力。该复合过程还可通过维持低 F/M 比例减少污泥浪费。反应器能够维持高污泥浓度而使反应器规模缩小。膜生物反应器的实质是生物降解与膜分离相互影响、共同作用的过程。在 MBR 中，膜分离不仅要实现活性污泥混合液的固液分离，而且还要实现大分子有机物与水的分离。膜对活性污泥混合液的分离过程是由两次分离实现的，一次分离是混合液在压力作用下进行固液分离，即混合液中的液相与活性污泥的固体颗粒分离，其相当于一个压缩脱水过程，水中的溶解性有机物及部分胶体物质随液相分离出来，而固体颗粒则在其迁移运动中逐步形成沉积层；二次分离是分离出来的

液相透过沉积层到达膜表面,实现有机物大分子及胶体物质与水的分离。大分子有机物被截留在膜面形成浓差极化并逐步发展为凝胶层,水透过膜形成透过液。

实验研究过程中 UASB 出水作为 MBR 的进水,研究表明,尽管进水有机物浓度较大,COD 在 1698.55—2123.19mg/L 之间,BOD₅ 在 713.14—987.52mg/L 之间,但出水中有机物浓度较低,COD 在 74.15—99.37mg/L 之间,MBR 对 COD 的去除率保持在 92% 之上,BOD₅ 在 16.86—28.32mg/L 之间,BOD₅ 的去除率在 97% 以上,出水水质稳定;同时,MBR 对木质素类物质的去除效果很好,木质素浓度从 83.38—129.12mg/L 下降到 11.06—21.04mg/L,去除率在 74% 以上;而且 MBR 出水中几乎测不到 SS,对色度有很好的去除效果。

2.4 小结

本章主要内容包括实验方案、实验装置、水质的分析项目和分析方法,以确定废水的特征污染物;木质素类物质的分析方法、初步分析了 UASB 对亚麻沤制废水初步处理的原理分析、MBR 对亚麻沤制废水深度处理的原理。

通过初步分析,可获得以下结论:

- (1) 实验过程研究的废水特征污染物为木质素、COD、BOD₅、SS;
- (2) 木质素类物质是亚麻沤制废水中的特征污染物,必须对其进行分析,实验中可采用紫外光谱法进行木质素的定量分析;
- (3) UASB 反应器处理污水方法,可以使难降解有机物经过厌氧酸化预处理以改变其化学结构,使生物降解性能提高,为后续的好氧生物降解创造良好的条件。经 UASB 预处理后的废水其生物降解性能提高,符合 MBR 的进水要求。
- (4) MBR 对亚麻沤制废水中特征污染物的去除效果很好,对 COD 的去除率保持在 92% 之上,BOD₅ 的去除率在 97% 以上,出水水质稳定;同时,MBR 对木质素类物质的去除效果很好,去除率在 74% 以上;而且 MBR 出水中几乎测不到 SS,对色度有很好的去除效果。

第三章 亚麻沤制废水的处理

3.1 概述

本实验采用 UASB 反应器作为预处理单元,与 MBR 反应器相结合处理亚麻沤制废水,实验主体部分为 MBR 反应器对有机污染物去除特性的研究。亚麻沤制废水中有足量的 N, P 营养素及微量元素,满足微生物的生长需求。为了使 MBR 反应器内 pH 值相对稳定,在 MBR 反应器中定期投加 NaHCO_3 ,投加量为 0.16g/gCOD ,使反应器内的 pH 值稳定在 7-8 之间。

3.2 UASB 对亚麻沤制废水的处理特性

上流式厌氧污泥床:自行设计,有效容积 30L,实验运行温度为 24-27 $^{\circ}\text{C}$ 。为了确定 UASB 反应器中污泥比较恰当的停留时间,研究了 UASB 反应器出水 COD 浓度和停留时间之间的关系,见图 3-1,图 3-1 中进水的 COD 浓度保持在 6300mg/L 以上。

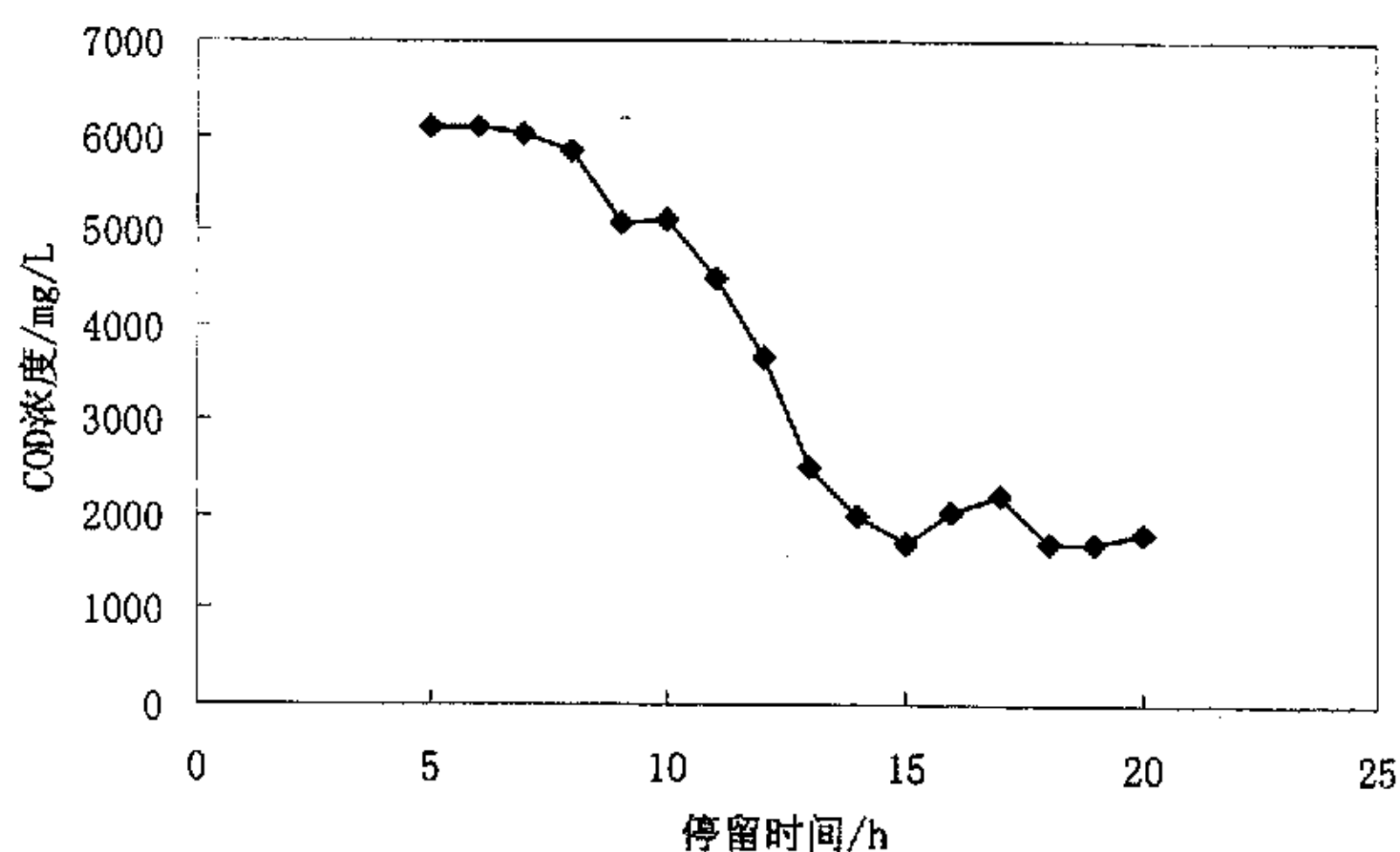


图 3-1 UASB 出水 COD 浓度与污泥停留时间关系

Fig.3-1 COD evolution with sludge retention time in UASB

由图 3-1 可以看出,随着停留时间的逐渐增加,UASB 反应器出水的 COD 浓度逐渐下降,当停留时间增加到 15h 时,出水 COD 浓度降低到 2000mg/L 以下,并且趋于稳定,当停留时间增加到 17 小时,出水 COD

浓度超过了 2000mg/L, 原因是进水的浓度突然增加, 导致出水浓度增高, 但是随着停留时间继续增加, 出水浓度再次下降, 且趋于稳定。为了和后续的好氧处理的停留时间相匹配, 所以停留时间定为 15h。

3.2.1 污泥的接种与反应器的启动

UASB反应器的接种污泥来自本实验室, 污泥接种量为5.0-7.0kgVSS/m³, 反应器体积30m³。污泥用水化开并经筛网过滤后, 装入UASB反应器。UASB反应器的调试经过以下几个步骤: ①污泥驯化期, 投泥完毕后立即投配生活污水进行浸泡。污泥驯化期内采用间歇进水。待出水COD值降至进水COD值的60%时, 逐步换加稀释后的亚麻沤制废水, 当出水COD值再次降至进水COD值的60%时, 增加进水时间和频率, 并逐步缩短进料的间隔时间, 直至连续运行; ②逐步提高负荷: 逐步提高进水量, 进水量分别为总水量的20%、30%、40%、……90%、100%九个阶段进行, 以出水COD为主要监控指标, 当出水COD在2500mg/l以下并能稳定运行10d后, 方可进入下一阶段, 提高水量。连续运行一段时间后, 从反应器底部取泥样观察, 发现了紧密球状颗粒污泥。颜色墨黑、边缘光滑, 在清水中有较好的沉降性能; ③满负荷运行期(2004年9月15日-10月20日), 在这个阶段, 越来越大的水力负荷把大量的沉降性能差的絮状污泥冲出反应器, 形成一层颗粒污泥层。虽然颗粒污泥层厚度开始较小, 但颗粒污泥却因最先得到充足的营养, 而能够迅速地生长, 致使厚度不断增加, 最终容积负荷稳定在3kgCOD/m³·d以上, COD去除率在60%以上。颗粒污泥多为黑色, 部分为灰色, 颗粒较为均匀, 属丝菌颗粒, 大部分直径为1mm左右。显然, 培养和保持高浓度、高活性、足够数量的颗粒污泥是UASB反应器发挥作用的关键所在。

调试期间的监测和控制需要注意以下几个问题: ①PH值, PH值显示了反应器中有机酸浓度, 碱度和CO₂的综合效果, 是一个重要的、不太敏感的指标。在启动过程中, 反应器内pH值控制在5.8—6.8之间, 偶尔PH值有较大起伏, 但对处理效果没有明显地影响。原因是因为反应器内碱度的缓冲作用。②出水COD和COD去除率, 调试初期用溶解性COD作为监控指标, 以避免污泥流失时对去除效果的干扰, 而在满负荷运行期转而在混合COD控制出水水质。③运行后, 因水力冲刷和沼气搅拌, 使污泥床很

快膨胀而造成污泥流失, 这种流失形式称为“膨胀流失”。因接种污泥中那些沉降性能不良的污泥被冲出反应器, 而此时污泥床仍存留在反应器内, 这种流失形式被称为“冲刷流失”^[24]。膨胀流失对污泥的沉降性能并没有选择性, 流失持续时间短, 往往是高浓度, 大流量地流失。流失的污泥和在反应器内的污泥在理化性能、微生物组成方面没有明显的差异。冲刷流失的污泥结构松散, 有机成分高、产甲烷活性差, 和反应器内的污泥有显著区别, 没有必要回流到反应器。冲刷流失是一种有选择性的污泥流失, 能够保留住沉降性能好的污泥, 以承受高负荷的冲击, 这实际上是一个优胜劣汰的主动过程。膨胀流失和冲刷流失在提高有机负荷时表现尤为突出, 所以在调试初期提高有机负荷应该慎重, 以免造成过多的厌氧菌流失。在调试后期, 则有意采取较高的水力负荷和产气负荷运转, 以去除絮状污泥, 为颗粒污泥争夺营养提供条件, 从而更有利于颗粒污泥的生长。

3.2.2 UASB 对亚麻沤制废水的处理特性

图 3-2 给出了 UASB 反应器中 COD 随运行时间的变化, 图 3-3 给出了 UASB 反应器中 BOD_5 随运行时间的变化。由图 3-2 和图 3-3 可以看出, 尽管原水中有机物浓度较大, COD 在 6000—6800mg/L 之间, BOD_5 在 3000—3500mg/L 之间, 经过反应器中厌氧微生物的降解, 出水中有机物浓度的降低幅度较大, COD 在 1698.55—2123.19mg/L 之间, UASB 对 COD 的去除率保持在 64% 之上, BOD_5 在 713.14—987.52mg/L 之间, BOD_5 的去除率在 67% 以上, 而且出水水质比较稳定, 表明 UASB 反应器对难降解有机物的厌氧酸化预处理来改变其化学结构, 使生物降解性能提高, 为后续的好氧生物降解创造良好的条件起到了良好的作用。

图 3-4 给出了 UASB 反应器中木质素类物质随运行时间的变化和去除率, 图 3-4 可以看出, 原水中木质素类物质的浓度在 100—180mg/L 之间, 经过反应器中厌氧微生物的降解, 出水中木质素类物质的浓度在 83.38—129.12mg/L 之间, UASB 对木质素类物质的去除率在 7.8-48.6% 之间。

UASB 反应器对高浓度有机废水中有机物的降解, 主要是由于 UASB 反应器中优良沉降性能和很高的产甲烷活性的颗粒污泥。污泥颗粒化过

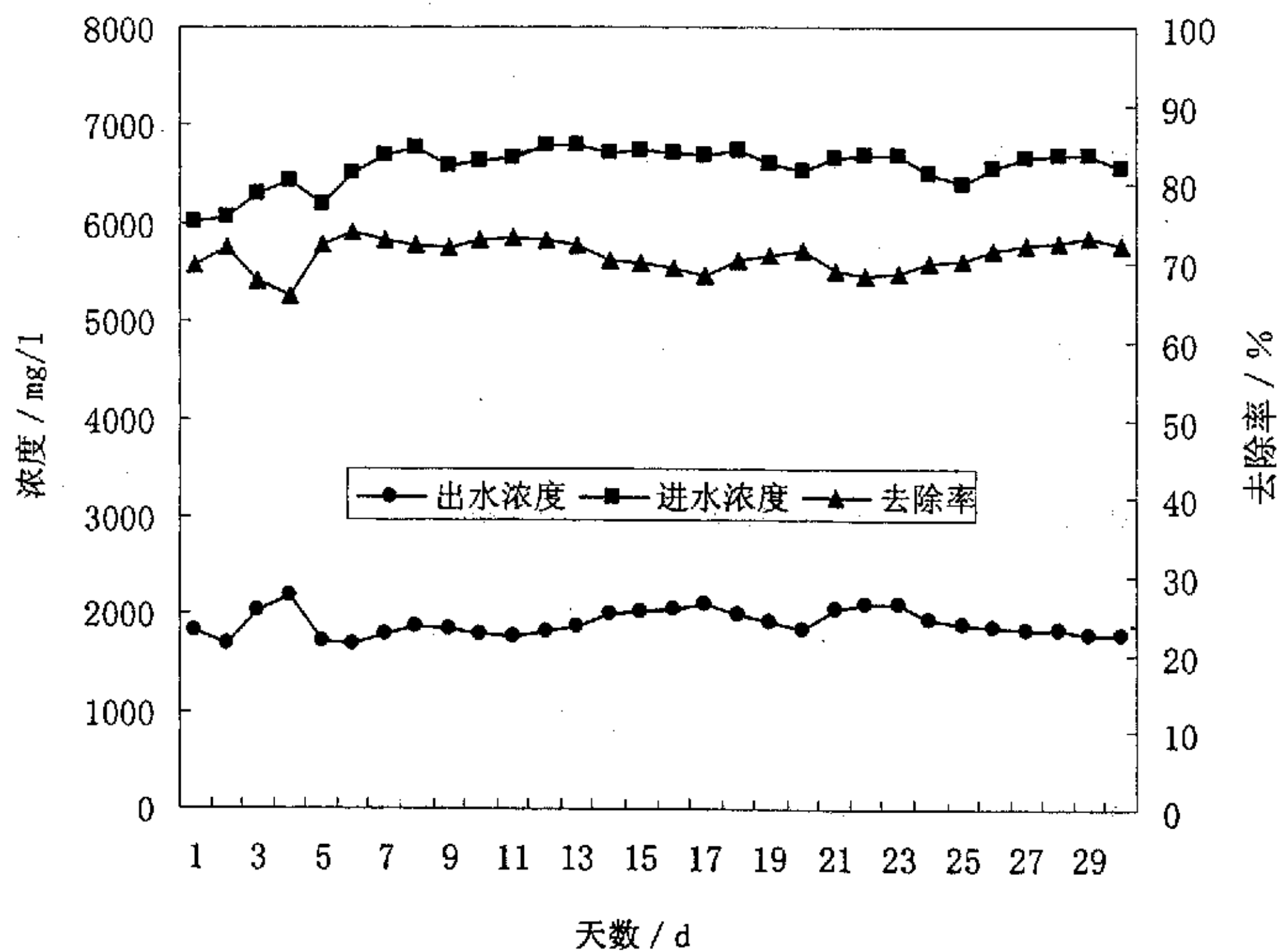
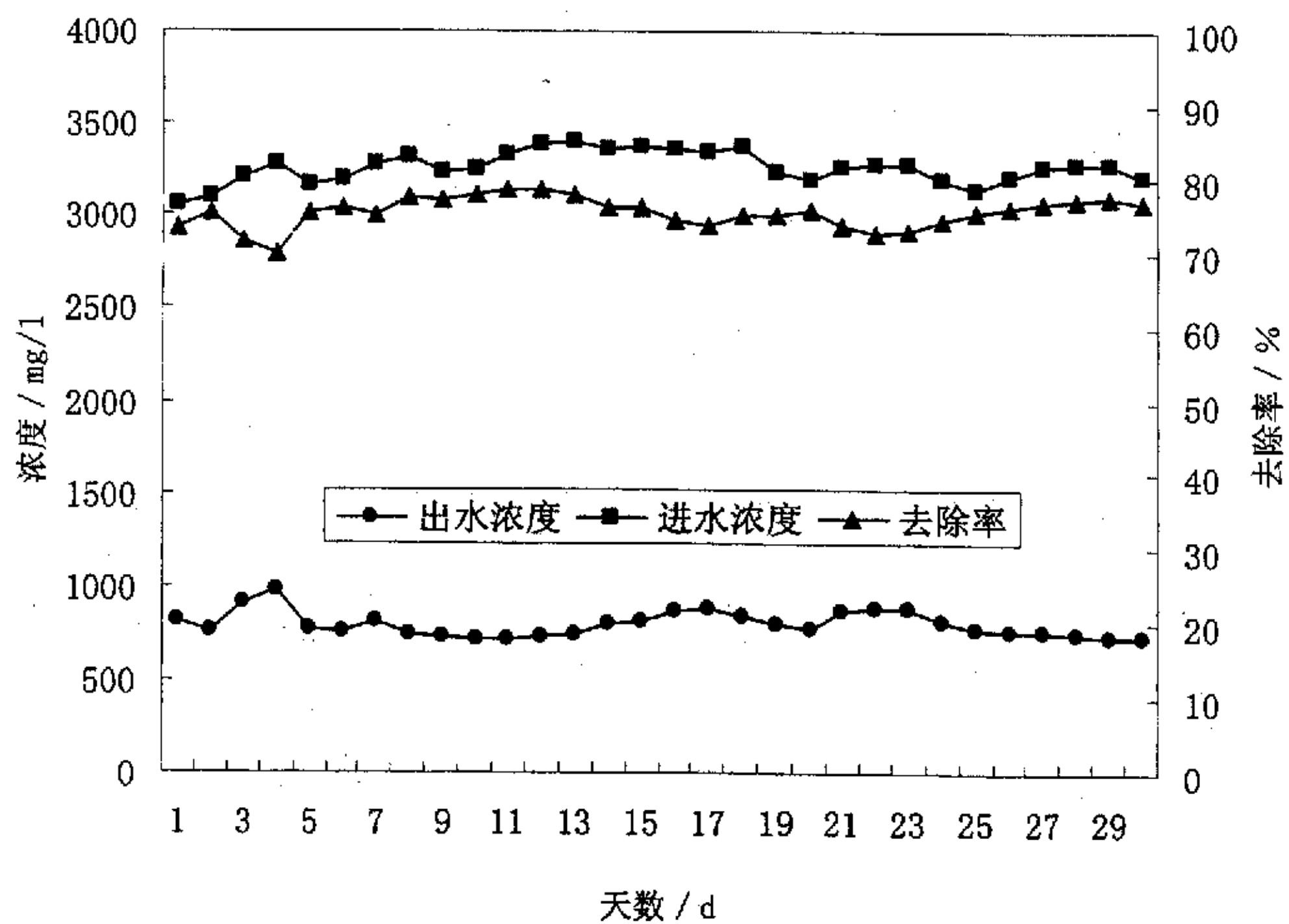


图 3-2 UASB 进出水 COD 浓度历时曲线

Fig.3-2 COD evolution and removal with operation time in UASB

图 3-3 UASB 进出水 BOD₅ 浓度历时曲线Fig.3-3 BOD₅ evolution and removal with operation time in UASB

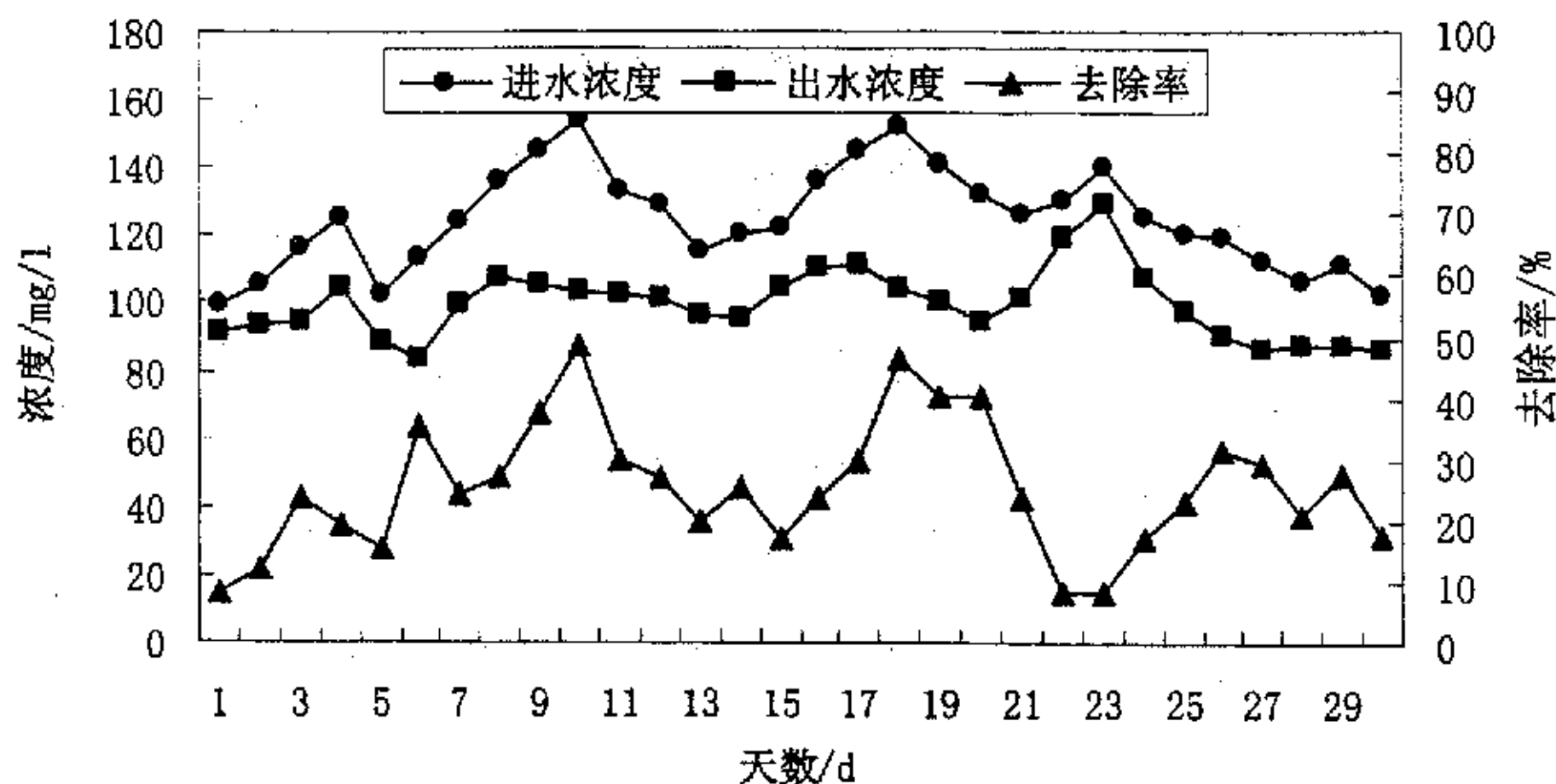


图 3-4 UASB 进出水木质素浓度历时曲线

Fig.3-4 lignin evolution and removal with operation time

程大致可分为三个阶段：第一阶段，污泥主要是呈松散状态；第二阶段，开始出现颗粒化污泥，但直径较小(0.1-0.3mm)；第三阶段，原有絮状污泥越来越少，颗粒污泥大量形成，直径多在 0.2-0.6 mm 之间，最大可达几个毫米。本实验出现的颗粒污泥形状不规则，一般接近圆形，部分颗粒内有硬心，直径在 1mm 左右。在颗粒污泥表面，存在着大量的八叠球菌、杆菌、球菌和螺旋菌。根据产物絮凝理论^[25]，细菌在代谢基质过程中分泌出具有很强吸附能力的胞外聚合物，使得细菌容易附着在惰性物体的表面。废水中的微小颗粒可作为颗粒污泥的核心，通过新生成细菌的附着、截留或缠绕，而使颗粒污泥在这些较重的核心上增长。当污泥颗粒化完成后，反应器出现两个污泥浓度分布均匀的反应区：污泥床区和污泥悬浮层区，这两个区域存有一个明显的界面。根据三相流体力学理论，当气泡直径大于 1-2 mm 时，其上升速度要比流体本身的向上流动的线速度大得多。

由于木质素结构的复杂性及其对微生物的抗性，早期人们曾对其降解问题有过争议，但现在已经清楚这类物质是能被微生物所降解的。我们应注意到自然界大量含木质素的皮屑等进入土壤后，最终并未积累，而是缓慢又不易察觉地消失了。这一自然现象足以说明木质素类物质在土壤内经混合的微生物类群(包括好氧菌、兼氧菌和厌氧菌)作用而被降解，只不过速度很慢而已。

许多学者通过研究发现，真菌担子菌纲的木腐真菌具有较强的降解

木质素的能力, 其中白腐真菌降解能力最强。此外, 棕腐真菌和蘑菇菌等都有较强的分解木质素的能力。至于微生物降解木质素类物质方面, 尽管此类物质对甲烷菌系具有一定的抑制性, 但甲烷菌仍能降解木质素类物质^[26], 根据国外专家的研究结果表明, 现已基本弄清楚的木质素微生物降解机理主要有以下 4 种: ①木质素的降解在 100% 氧气条件下最为旺盛, 根据研究结果, 木质素中芳香核的 10% 被氧化成香草醛型, 26% 被氧化成粘康酸型, 15% 被氧化成 α -羟基型结构; ②木质素分子末端的苯基香豆满型及愈疮木基甘油- β -松柏基醚型结构中松柏醇基和松柏醛基(木质素中含 7%) 可被氧化成阿魏酸基。然后在侧链 C_a-C_β 间被切断而生成香草酸基。苯基香豆满型结构的香豆满核, 其 C_a-C_β 间键在下一阶段可被加氧酶切断, 而生成 5-乙酰香甲醛基和香草酸基。另外 β -芳基醚型结构的醚键可被加氧酶开裂或被加双氧酶开裂, 在加双氧酶作用下 C_a-C_β 间键被切断; ③几乎所有白腐菌都含有漆酶, 它可以氧化酚型木质素结构单元(木质素中含 20%) 为基氧游离基。接着氧化侧链 α 位羟基使之成为羰基。 α -羰基经过烯醇型结构在加单氧酶作用下发生 β -O-4 键的开裂或双氧酶的作用下发生 C_a-C_β 键的开裂反应。④现已证实在漆酶作用下可发生脱甲基反应, 所以借脱甲基作用而生成的邻醌可在纤维二糖、醌氧化还原酶的作用下被还原成儿茶酚核, 然后在双氧酶作用下进行环开裂反应。由于木质素是含有 C-O、C-C 键的复杂高分子化合物, 所以它的微生物降解可能由上述的木质素末端分子的侧链处被切断, 在漆酶及其他酶的作用下, 脱甲基后芳香核开裂; 以 α -基为突破点而同时发生 C_a-C_β 键和 β -O-4 或 C_a -芳香核之间的键开裂反应。

3.3 MBR 对亚麻沤制废水的处理特性

生物反应器有效容积 5L, 水力停留时间 5h, 膜孔径 $0.05\mu\text{m}$, 膜组件长度 0.35m, 过滤面积 2m^2 。为了解膜的过滤特性, 在实验前测试了通量与操作压力之间的关系。其关系见表 3-1。

从表中可以看出, 出水通量随着抽吸压力(真空度)的增加而迅速增加。在国内外的研究中发现, 当操作压力低于临界压力时, 膜通透量随压力增加而增加; 而高于此值时会引起膜表面污染的加剧, 通透量随压力的变化不大^[27]。相对于恒压控制, 恒流控制是保持膜组件的通量恒

定。实验表明,恒流控制减缓了膜污染速度,还提高了膜的比通量^[28,29]。因此在实验中,为了减缓膜污染以及延长膜的使用寿命,选择恒通量运行方式,选定的出水通量为 5L/h,初始操作压力为-0.005MPa。

表 3-1 出水通量与操作压力关系表^[30]

Table 3-1 The relation of flux and operating pressure

出水通量 (L/h)	操作压力 (MPa)
5	-0.005
6.2	-0.008
8.8	-0.018
16.5	-0.03
20.4	-0.04

3.3.2 污泥的接种与反应器的启动

本实验所用好氧污泥取自昆明市第四污水处理厂运行正常的处理工艺中的活性污泥,污泥性状良好。去掉污泥中大块杂质后,将其移至反应器中。培养初期,利用生活污水作为营养物质,加入反应器进行曝气。第一天先连续闷曝 24 小时,其后每 12 小时作为一个周期。曝气 11 小时后换水,换水量为反应器容积的 50%-60%,投加的生活污水的 COD 浓度由 400mg/L 开始,待出水稳定后逐步提高进水的 COD 的浓度,投加方法是将亚麻沤制废水稀释至 COD 约 900-1000mg/L 左右,出水稳定后,再逐渐加大亚麻沤制废水的投加量,使进水浓度增加,以提高污泥负荷。然后逐步提高进水 COD 浓度达 2500mg/L 左右,曝气 5 小时后,出水能达到当地排放标准,污泥的培养结束。污泥培养期间,进出水 COD 浓度化情况及其 COD 去除率见图 3-5。

从图 3-5 我们可以看出,在培养开始的前 7 天,由于微生物尚未充分适应环境, COD 的去除率较低,约为 60-70%之间。之后,随着微生物的增殖,反应器的 COD 去除率逐步增加,基本稳定在 80%以上,最高达 95%。后因改加稀释后的亚麻沤制废水,水质变化极大,微生物一时无法适应新环境, COD 去除率迅速降低,达到了最低点 61.4%。但经驯化后,微生物很快适应了环境,随着进水浓度的提高, COD 去除率仍

能稳定在 80-90%之间。尤其是实验正式开始前 10 天,在进水 COD 高达 2000-2500mg/L 的情况下, COD 去除率稳定在 90%以上。

20 天后,污泥已成熟,絮凝性较好,菌胶团长势良好,表明污泥驯化成功。

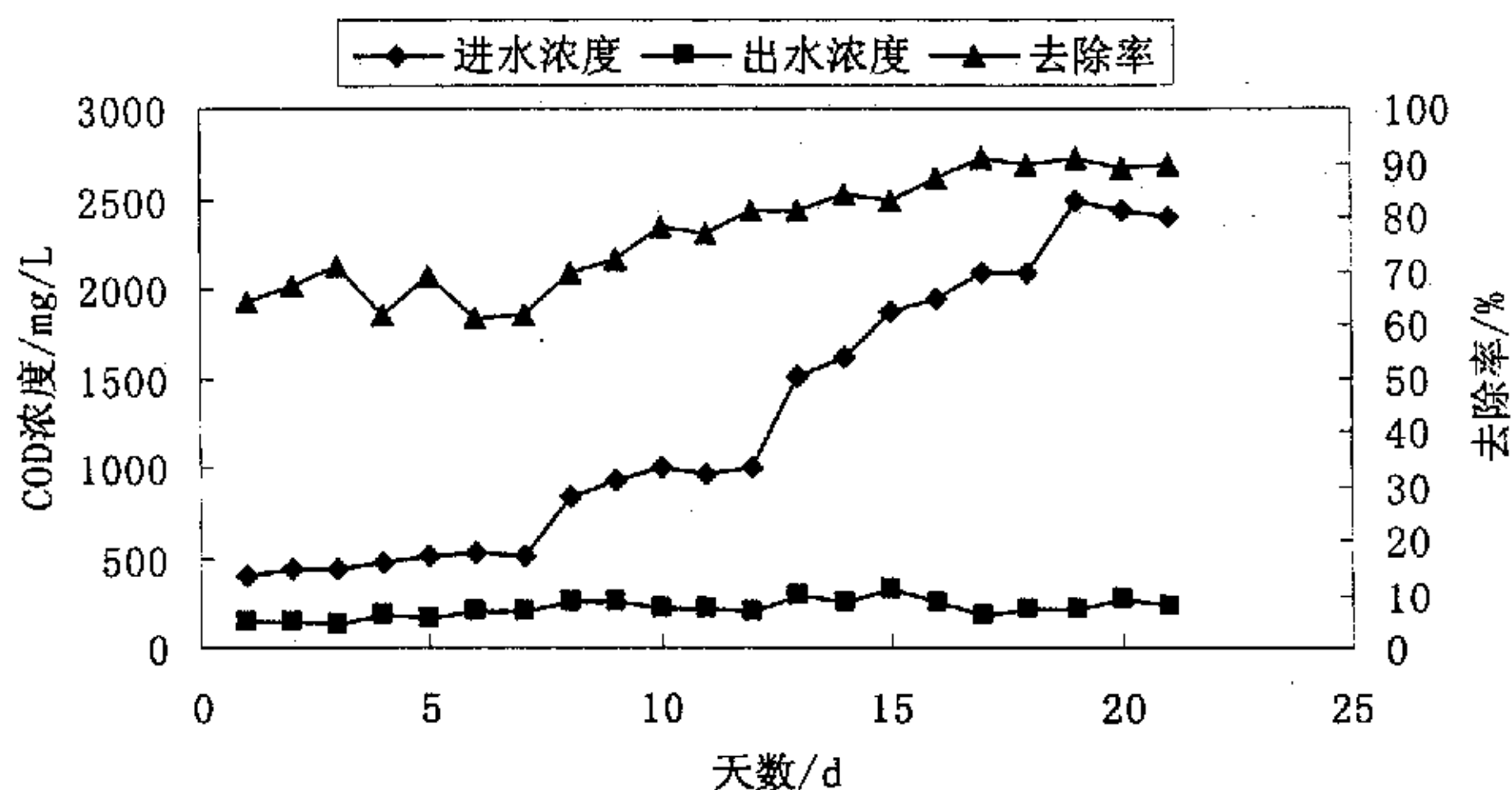


图 3-5 污泥培养期 MBR 进出水 COD 浓度历时曲线

Fig.3-5 COD evolution and removal with sludge culture time in MBR

鉴于实验用水是高浓度有机废水,有机物较难降解,故采用较低的负荷启动,启动负荷为 $0.5\text{kgCOD}/(\text{kgVSS}\cdot\text{d})$ 。系统于 2004 年 9 月 15 日正式启动,10 月 20 日结束运行,共正常运行了 37 天。正常运行时, $\text{HRT}=4\text{-}8\text{h}$, $T=24\text{-}27^\circ\text{C}$ 。

3.3.2 MBR 对亚麻沤制废水的去除特性

为了确定曝气量、抽吸时间和间歇时间对去除效果影响的主次关系,以及确定 MBR 运行的最佳曝气量、抽吸时间和间歇时间,本实验设计了三因素三水平的正交实验来进行分析。正交实验因素和水平见表 3-2。实验中膜通量恒定在 $5\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。在运行过程中,随着凝胶层在膜表面的形成,MBR 出水中 COD 浓度逐渐下降。因此,通过监测实验过程中 COD 浓度的变化就可以了解 MBR 的去除特性。当改变运行条件时,如果其对 MBR 的去除效果的影响不同,出水中 COD 浓度也将不同。因此可用某一运行期间 MBR 出水中 COD 浓度来反映该运行条件对去除效果的影响。为避免改变运行状态后系统的控制程序造成的监测值波动的

影响, 每组实验结果均以监测数据波动低于一定值的计算结果为准。

表 3-2 正交实验方案

Table3-3 The scheme of the orthogonal table

实验序号	抽吸时间 (min)	停抽时间 (min)	曝气量 (m^3/h)
1	8	8	0.10
2	8	6	0.13
3	8	4	0.16
4	10	8	0.13
5	10	6	0.16
6	10	4	0.10
7	12	8	0.16
8	12	6	0.10
9	12	4	0.13

经过对正交实验过程中测定的 COD 浓度进行计算和整理, 各因素不同水平下膜抽吸压力平均增长速率如表 3-3 所示。

表 3-3 各操作条件下的 COD 浓度的变化

Table3-3 COD evolution and removal in every operation

实验序号	抽吸时间 (min)	停抽时间 (min)	曝气量(m^3/h)	COD 浓度 (mg/L)
1	8	8	0.10	90.15
2	8	6	0.13	85.04
3	8	4	0.16	83.07
4	10	8	0.13	87.93
5	10	6	0.16	80.23
6	10	4	0.10	98.06
7	12	8	0.16	88.74
8	12	6	0.10	101.04
9	12	4	0.13	99.57

根据不同水平实验结果的最大值与最小值的差, 也就是用极差来判

断因素的主次, 由实验结果得到各因素的极差如表 3-4 所示。

表 3-4 各实验因素的极差

Table3-4 The best difference of the experiment factors

实验因素	抽吸时间 (min)	停抽时间 (min)	曝气量 (m^3/h)
极差	10.36	4.80	12.40

从表中可看出, 3 个因素对出水 COD 浓度影响程度的大小排序为: 曝气量 > 抽吸时间 > 停抽时间。结合实验结果, 并考虑反应器运行对通量、能耗等因素的要求, 得到此 MBR 运行的最佳条件为: 抽吸时间 8min, 停吸时间 6min, 曝气量 $0.13\text{m}^3/\text{h}$ 。

在这个运行条件下, 实验的各个监测值如下。

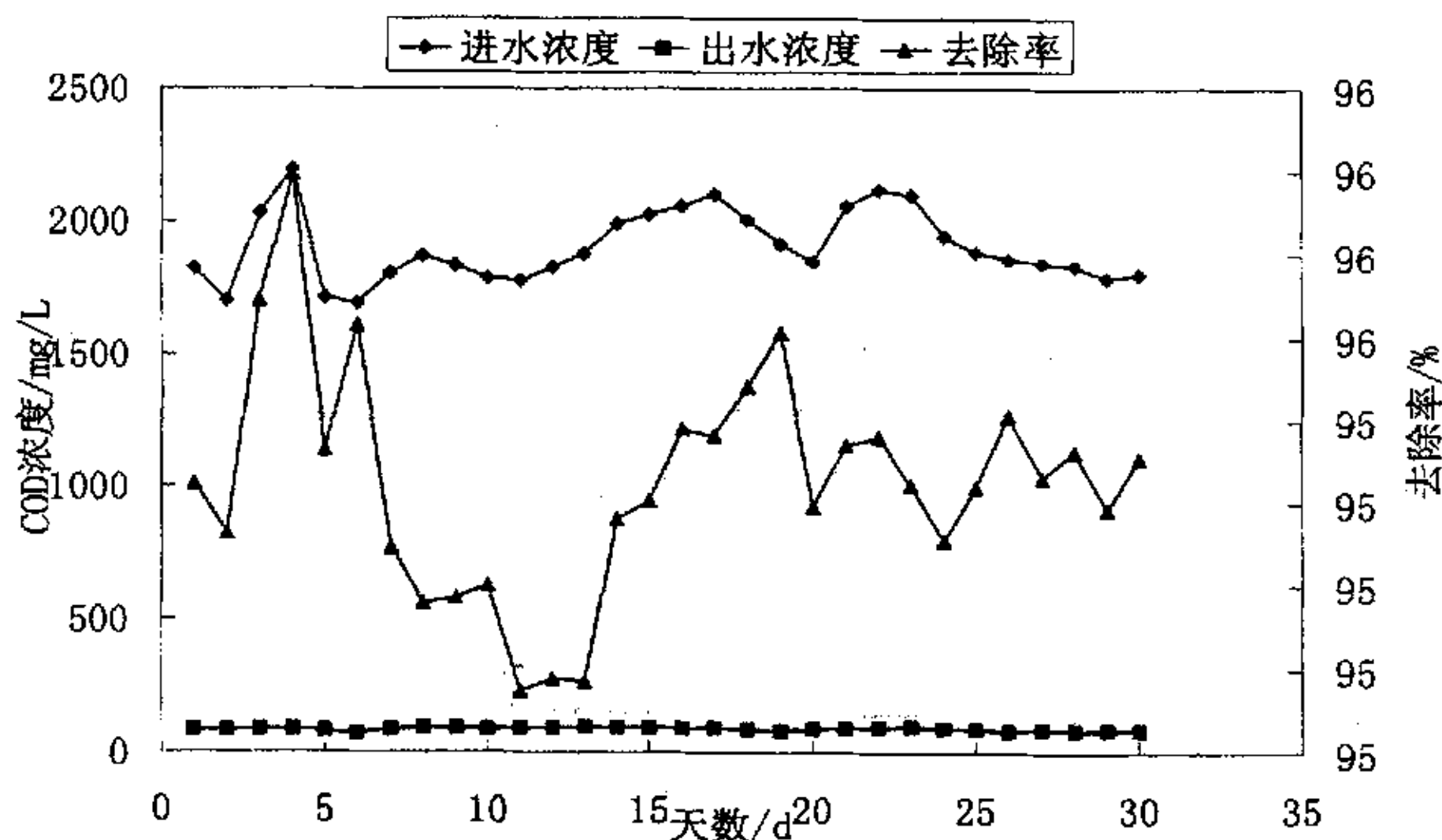


图 3-6 MBR 进出水 COD 浓度历时曲线

Fig.3-6 COD evolution and removal with operation time in MBR

图 3-6 给出了 MBR 系统中 COD 随运行时间的变化, 图 3-7 给出了 MBR 系统中 BOD_5 随运行时间的变化。由图 3-6 和图 3-7 可以看出, 尽管进水有机物浓度较大, COD 在 $1698.55\text{--}2123.19\text{mg/L}$ 之间, BOD_5 在 $713.14\text{--}987.52\text{mg/L}$ 之间, 但出水中有机物浓度较低, COD 在 $74.15\text{--}99.37\text{mg/L}$ 之间, MBR 对 COD 的去除率保持在 92% 之上, BOD_5 在 $16.86\text{--}28.32\text{mg/L}$ 之间, BOD_5 的去除率在 97% 以上, 出水水质稳定, 表明膜组件对保持良好的出水水质具有重要的贡献。原因有三方面, 一是生物反应器中膜组件的固液分离功能使反应器中活性污泥一直保持较高水平, 从而提高了生物反应器的处理能力; 二是膜组件表面所形成的凝胶

层能够截留水中可溶性大分子物质^[31], 使其在活性污泥系统中有足够的停留时间; 三是膜组件的截留作用, 使水中大分子物质和生物难降解有机物质能在反应器中有足够的停留时间, 同时 MBR 中富集了大量难降解有机物分解菌, 这些微生物和有机物的作用时间大于 MBR 水力停留时间, 从而大大提高了有机质的去除率。

采用 UASB-MBR 联合工艺处理处理亚麻沤制废水, 出水中几乎检测不到 SS, 该系统对 SS 去除率几乎达 100%, 而且对色度有很好的去除效果。

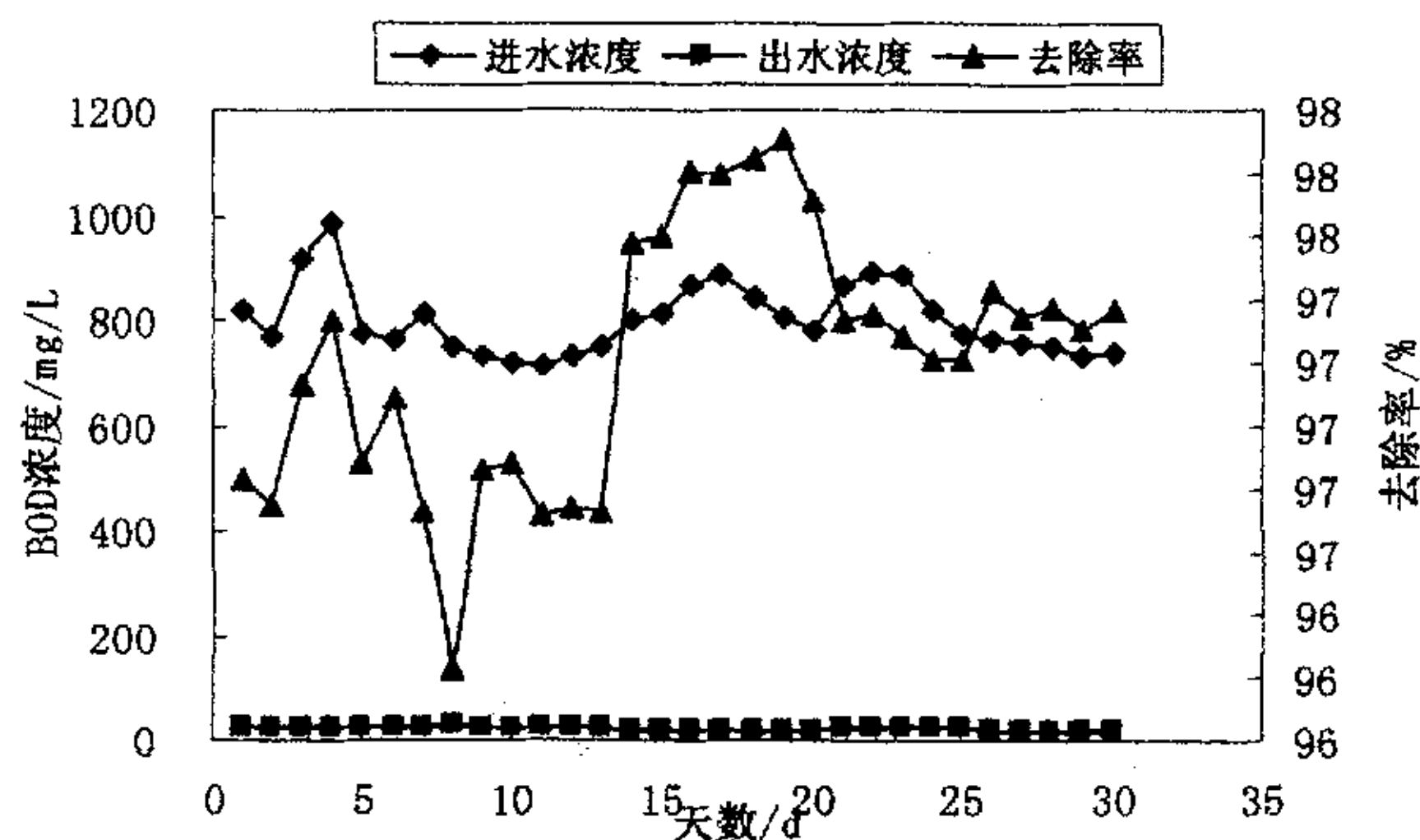
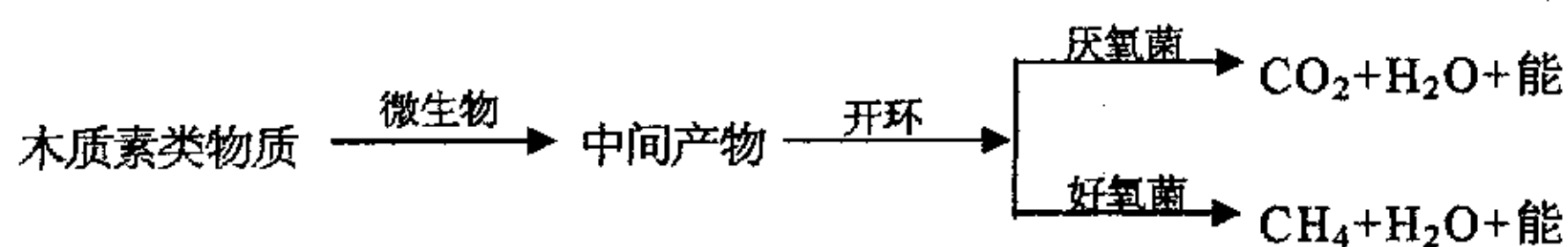


图 3-7 MBR 进出水 BOD₅ 浓度历时曲线

Fig.3-7 BOD₅ evolution and removal with operation time in MBR

由图 3-8 可以看出 MBR 对木质素类物质的去除效果很好, 木质素浓度从 83.38—129.12mg/L 下降到 11.06—21.04mg/L, 去除率在 74% 以上。这是因为在厌氧阶段木质素类物质在废水本身所含有的微生物和厌氧污泥的作用下有一定的降解, 形成相对简单的有机物, 进入 MBR 后膜组件对木质素类物质的截留作用在 60% 左右^[32], 同时足够的曝气量使得木质素类物质的降解始终保持在一个较高水平; 另外生物处理中木质素类物质及其中间产物的降解明显受到中间产物浓度的限制, 其极限浓度为 700mg/L 左右^[33], 当浓度高于这一极限值时, 木质素的降解受到抑制。显然, 本实验用水中此类物质浓度低于这个限值, 因此木质素类物质的去除效果很好。根据有关文献^[34], 木质素类物质的降解可表示如下:



尽管木质素的结构及分子量等各有差别，但其分解途径大同小异，都汇集在一个方面，产生一些共同的关键的中间代谢物，这些代谢物在厌氧和好氧的条件下被已驯化的微生物所降解，发生芳环环裂，结果生成简单的有机脂肪酸或醇类。

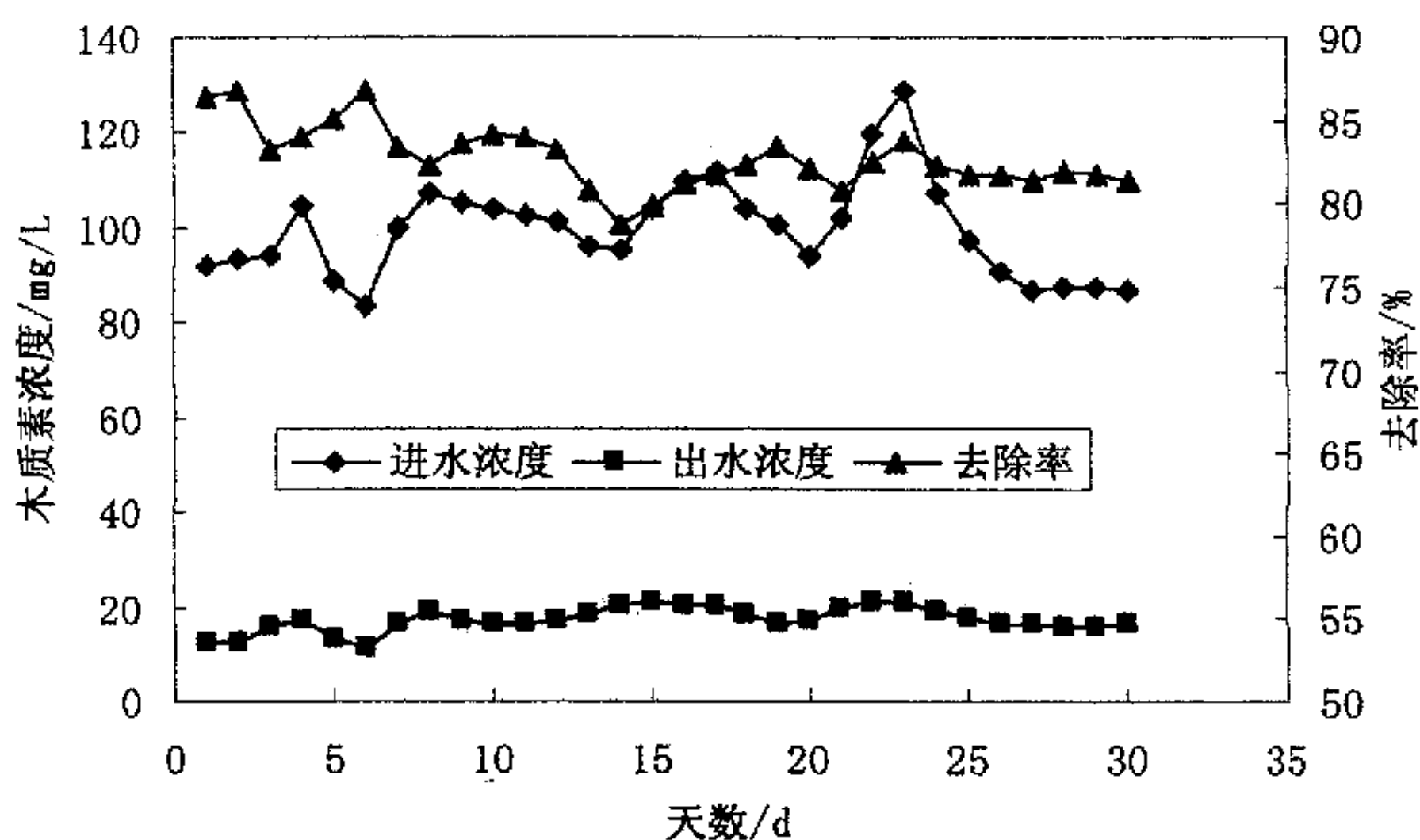


图 3-8 MBR 进出水木质素浓度历时曲线

Fig.3-8 lignin evolution and removal with operation time in MBR

通过对实验数据的整理分析，结果表明，运行稳定期间，厌氧部分木质素类物质的平均去除率达 35.7%，然后经过好氧处理去除率可达 74% 以上，总的去除率达去除率在 84.9% 以上，而且出水水质稳定。稳定运行时木质素类物质保持如此高的去除率，仅靠微生物絮体的吸附是不可能的。经分析主要原因有以下几个方面：①木质素类物质在厌氧降解过程中，同其他有机物一样，也要经过水解发酵产酸和产甲烷阶段。对于易降解的有机物来说，产甲烷阶段是整个厌氧代谢过程的限制阶段。而对于像木质素类物质这类组成复杂、结构稳定的高分子有机物来说，很难在水解性细菌的作用下分解成比较简单的有机物。所以木质素类物质的水解反应就成为整个厌氧代谢过程中的限制阶段，但在本实验中厌氧

段木质素类物质也有一定的降解，主要是沤麻过程中由于麻茎本身及其根部所带泥土中含有数量和种类众多的微生物，加之沤麻工艺本身对时间要求较长，温度较高，易分解的有机物含量也较高。这样在种群繁多的微生物长时间的协同代谢作用下，使此类物质水解过程有条件得以实现。在厌氧过程中，木质素类物质就出现了一定程度的降解^[35]；②大量资料表明，木质素的中间产物是微生物活性的抑制剂，从而需要微生物经过驯化(酶适应或变异)才能对中间产物进行降解。一旦微生物对此中间产物适应后，便可对该类物质具有较高的去除率^[34]；③在生物处理中，木质素及其中间产物的降解速度与去除效果明显受到中间产物物质浓度的影响。而且存在一个极限降解浓度(700 mg/L左右)。当高于这一浓度时，去除率迅速减小，并且对其他有机物的降解也产生不良影响(抑制作用)，所以在进行生物处理时，必须采用其他预处理手段使废水中木质素类物质低于极限降解浓度。而沤麻废水中，木质素类物质低于此极限浓度，故去除率较高。

3.4 膜组件在 MBR 在处理实验用水中的贡献分析

MBR 对有机污染物的去除主要依靠生物降解，但膜组件在稳定出水水质与强化生物处理方面具有重要贡献，主要体现在三个方面：(1)膜组件及其表面形成的凝胶层对有机污染物的截留作用；(2)富集世代周期长的难降解有机物降解菌，使难降解有机物得到完全降解，而不仅仅是浓缩；(3)上清液有机污染物浓度较高，较大的提高了有机污染物的比降解速度，强化了生物处理。

3.4.1 膜组件对有机污染物的截留作用

从图 3-3、3-4 和图 3-5 可以看出，处理亚麻沤制废水时，MBR 系统对 COD 的去除率在 92% 以上，对 BOD_5 的去除率在 97% 以上，对木质素类物质的去除率在 74% 以上。经分析，微生物对 COD 的平均去除率约为 77%，膜组件对 COD 去除的贡献为 15%。在负荷较大时，微生物对有机物的比降解速率低于污泥负荷，导致上清液 COD 累积，膜组件对稳定出水水质具有重要作用。

膜组件对有机污染物的截留作用主要有两个方面：第一种作用是通

过膜孔本身的截留作用，即膜的筛滤作用实现对有机污染物的截留，第二种作用是通过膜表面形成的沉积层的筛滤/吸附作用对有机物进行截留。这两种截留作用对有机污染物截留的贡献并不相同。第一种作用只能截留一些颗粒物和分子量大于膜的截留分子量的大分子有机物，对于大量小于膜孔径的有机物的截留，主要是通过第二种作用实现的。

3.4.2 膜组件对难降解有机物生物降解的强化

经过膜组件过滤的出水水质虽然非常好，但膜组件自身对大分子的有机污染物并没有去除作用，仅仅是将其截留在膜生物反应器内，被截留的有机污染物的去除最终还是需要通过微生物的降解来实现。传统活性污泥法对难降解有机物的去除效果并不理想，主要原因在于采用沉淀池进行泥水分离，很大一部分的大分子难降解有机物并不能在沉淀池中随污泥一起沉淀下来回流到曝气池中进一步处理，而是随水流流出处理系统；另一方面，传统的沉淀池对于世代周期较长的微生物的截留非常有限，而难降解有机物的分解菌的世代周期都很长。MBR 采用膜组件替代传统活性污泥法中的二沉池进行泥水分离，可以强化难降解有机物的生物降解，体现在以下两个方面：①超滤膜及在膜表面形成的凝胶层可以将可溶性的大分子有机物截留在反应器内，充分延长其与微生物的接触时间，并最终将其降解；②由于膜的高效分离作用，可以将 MBR 系统的生物固体平均停留时间控制的很长，足以让世代周期很长的难降解有机物的分解菌在反应器内形成优势菌种，丰富了反应器内的微生物种类，减少了驯化时间。由于 MBR 系统的生物固体平均停留时间控制的很长，即每日排出的剩余污泥量很少，MBR 系统内的污泥浓度可以很高。

3.4.3 膜组件对比降解速度的影响

对于污水处理，底物的比降解速率 v 可以用下式来描述：

$$v = v_{\max} \frac{S}{S + K_s} \quad (3-1)$$

式中 v 为有机底物的比降解速度， t^{-1} ；

$v_{\max}$ 为有机底物的最大比降解速度， t^{-1} ；

K_s 为饱和常数，即当 $v = v_{\max}/2$ 时的底物浓度，又称为半速度常数；

S 为有机底物浓度。

在低底物浓度的条件下, $S \ll K_s$, 在 3-1 式的分母中, 与 K_s 值相比, S 值可忽略不计, 这样式(3.1)可简化为:

$$v = \frac{S}{K_s} v_{\max} = K_2 S \quad (3-2)$$

$$\text{式中 } K_2 = \frac{v_{\max}}{K_s}$$

对于传统活性污泥法而言, 受出水水质的限制, 混合液的有机底物浓度不能很高, 有机底物的含量已成为有机底物降解速率的控制因素。对于完全混合的传统活性污泥法而言, 微生物对有机物的比降解速度是非常低的。在膜生物反应器中, 由于膜组件及膜表面形成的凝胶层对有机物的截留作用, 可以让混合液的有机底物浓度维持在较高的水平, 在不影响最终的出水水质的前提下, 可以让混合液的有机底物浓度维持在较高的水平。因此, 在不影响出水水质的条件下, 适当的提高膜生物反应器内混合液的有机底物的浓度, 有利于提高有机底物的比降解速率, 减小水力停留时间。MBR 系统处理亚麻沤制废水时, 系统出水的 COD 平均值为 90.4mg/l, 若采用完全混合的传统活性污泥法, 要达到出水 COD 为 90.4mg/l, 则表明混合液有机底物浓度为 90.4mg/l, 代入式 3-2 可以计算出采用完全混合的传统活性污泥法时的比降解速率为 $90.4K_2 \text{kgCOD}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$ 。而采用 MBR 系统处理时, 出水 COD 平均值为 90.4mg/l 时, 反应器上清液 COD 值可维持在 400mg/l 左右, 即反应器内混和液有机底物为 400mg/l, 代入式 3-2 可得 MBR 系统处理亚麻沤制废水时的比降解速率为 $400 K_2 \text{kgCOD}/(\text{kgVSS} \cdot \text{d})$, 是完全混合式传统活性污泥法的 4 倍。

3.5 小结

通过以上分析, 可以得出以下主要结论:

(1) 抽吸时间、停抽时间和曝气量 3 个因素对出水 COD 浓度影响程度的大小排序为: 曝气量 > 抽吸时间 > 停抽时间。MBR 运行的最佳条件为: 抽吸时间 8min, 停吸时间 6min, 曝气量 $0.13 \text{m}^3/\text{h}$ 。

(2) UASB 系统处理亚麻沤制废水时, 原水中有机物浓度较大, COD

在 6000—6800mg/L 之间, BOD_5 在 3000—3500mg/L 之间, 经过反应器中厌氧微生物的降解, 出水中有机物浓度的降低幅度较大, COD 在 1698.55—2123.19mg/L 之间, UASB 对 COD 的去除率保持在 64% 之上, BOD_5 在 713.14—987.52mg/L 之间, BOD_5 的去除率在 67% 以上, 而且出水水质比较稳定。

(3) UASB 系统处理亚麻沤制废水时, 原水中木质素类物质的浓度在 100—180mg/L 之间, 经过反应器中厌氧微生物的降解, 出水中木质素类物质的浓度在 83.38—129.12mg/L 之间, UASB 对木质素类物质的去除率在 7.8-48.6% 之间。

(4) MBR 系统处理亚麻沤制废水时, 尽管进水有机物浓度较大, COD 在 1698.55—2123.19mg/L 之间, BOD_5 在 713.14—987.52mg/L 之间, 但出水中有机物浓度较低, COD 在 74.15—99.37mg/L 之间, MBR 对 COD 的去除率保持在 92% 之上, BOD_5 在 16.86—28.32mg/L 之间, BOD_5 的去除率在 97% 以上, 出水水质稳定, 表明膜组件对保持良好的出水水质具有重要的贡献。

(5) MBR 对木质素类物质的去除效果很好, 木质素浓度从 83.38—129.12mg/L 下降到 11.06—21.04mg/L, 去除率在 74% 以上。

(6) MBR 具有很强的抗冲击负荷能力, 在实验运行过程中, MBR 系统能维持很好的出水水质。但过大的冲击负荷会影响微生物的生长, 不利于 MBR 系统的长期稳定运行。

(7) 采用 MBR 工艺处理难降解有机物废水(亚麻沤制废水)是可行的, 实现的途径主要有两个方面: 一方面是将大分子的有机污染物截留在反应器内, 充分与微生物接触, 最终被微生物降解; 另一方面是通过控制生物固体平均停留时间, 将世代周期较长的难降解有机物分解菌富集在反应器内, 强化难降解有机污染物的生物处理。

(8) 膜组件本身对有机物并没有降解作用, 它在 MBR 系统处理有机废水中的贡献主要体现在三个方面: ①对有机污染物的截留, 稳定出水水质; ②提高生物固体平均停留时间, 富集世代时间较长的难降解有机物分解菌; ③在不影响出水水质的前提下, 提高了混合液有机底物的浓度, 较大的提高了有机污染物的比降解速度, 强化了生物处理。

第四章 MBR 内有机污染物降解的动力学分析

MBR 中的有机物的降解和微生物增殖动力学有别于传统生物处理的动力学特征，这是因为：①在 MBR 中膜的截留作用，使系统污泥浓度高，污泥停留时间长，污泥负荷低，容积负荷高等特点，并且 MBR 中的 HRT 和 SRT 的控制得以完全分离，对于系统的参数控制更方便；②MBR 系统中的微生物除了具有传统废水处理工艺中的微生物动力学特征外，由于高的污泥浓度和低的污泥负荷率，系统中的微生物更趋向于“维持”生存状态；③在 MBR 系统中，微生物代谢产物被膜截留在生物反应器中，也作为底物且部分得到微生物的降解。本章通过对实验数据的分析，得出了 MBR 系统处理亚麻沤制废水的动力学参数 Y_g 、 K_d 、 K_s 、 $v_{\max}$ ，并对其进行了分析。

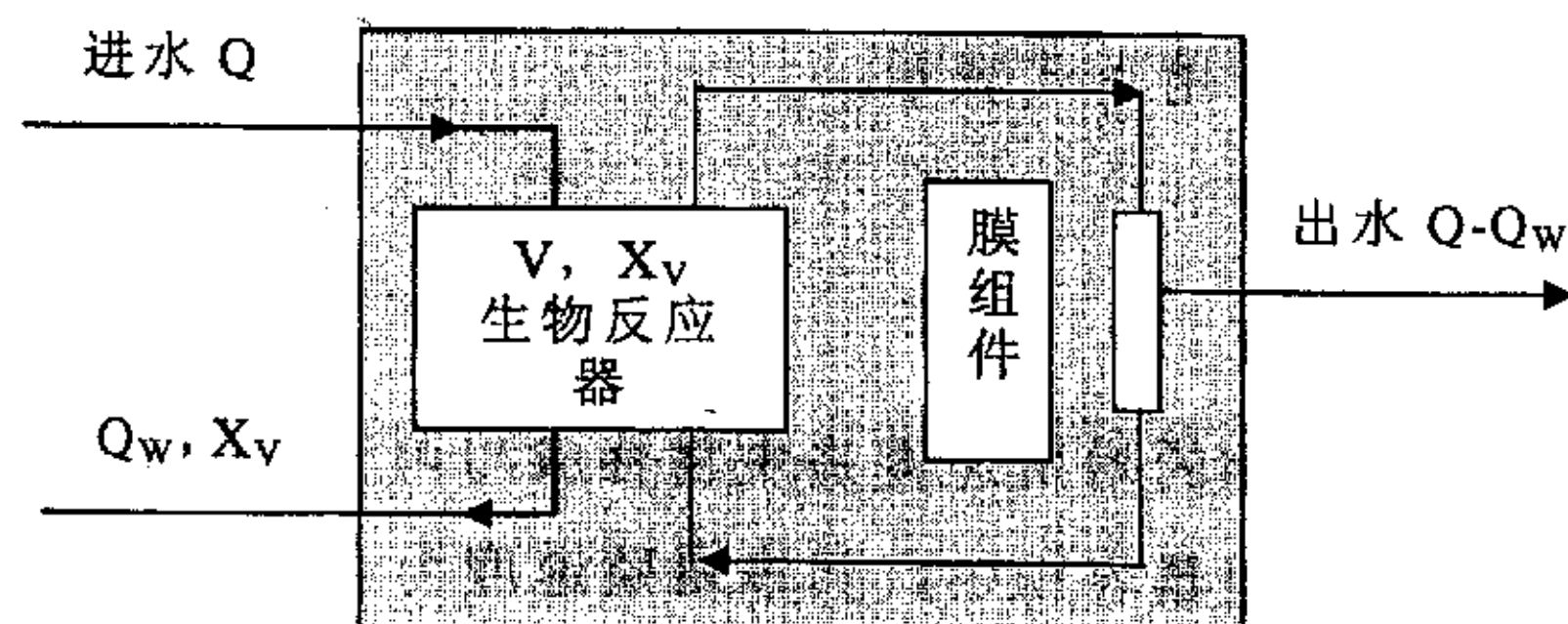
4.1 产率系数 Y_g 与衰减系数 K_d 的求解^[1]

图 4-1 MBR 物料衡算图

Fig.4-1 The reconciliation of inventory scheme in MBR

对 MBR 系统中的污泥进行物料平衡，如图 4-1 所示；可用下式表示：

$$V\left(\frac{dX_v}{dt}\right)_v = V\left(\frac{dX_v}{dt}\right) - Q_w X_v \quad (4-1)$$

式中：V 为反应器的有效容积，L；

Q_w 为剩余污泥量，L/d；

$\left(\frac{dX_v}{dt}\right)_v$ 为反应器内活性污泥浓度随时间的变化，mg/(L·d)。

将 4-1 式两边除以 VX_v ，得：

$$\frac{1}{X_v} \left(\frac{dX_v}{dt} \right)_v = \frac{1}{X_v} \left(\frac{dX_v}{dt} \right) - \frac{Q_w}{V} \quad (4-2)$$

4-2 式中右边第二项的倒数 $\frac{V}{Q_w}$ 即为生物固体平均停留时间 θ_c ，所

以 4-2 式可以改写为：

$$\frac{1}{X_v} \left(\frac{dX_v}{dt} \right)_v = \frac{1}{X_v} \left(\frac{dX_v}{dt} \right) - \frac{1}{\theta_c} \quad (4-3)$$

式中 $\frac{1}{X_v} \left(\frac{dX_v}{dt} \right)$ 为活性污泥的比增值速度 μ ， $\text{kgVSS}/(\text{kgCOD} \cdot \text{d})$ 。

4-3 式可写为：

$$\mu = \frac{1}{\theta_c} + \frac{1}{X_v} \left(\frac{dX_v}{dt} \right)_v \quad (4-4)$$

非稳态情况下的 μ ，采用 4-4 式，可以根据设备运转的 θ_c 和活性污泥浓度的时间变化来计算。在稳定状态，污泥浓度不再随运行时间变化，

即 $\left(\frac{dX_v}{dt} \right)_v = 0$ ，则 4-4 式可用下式表示：

$$\mu = \frac{1}{\theta_c} \quad (4-5)$$

另外，活性污泥微生物的增殖速度是生物合成与内源呼吸同步进行的结果，因此，在单位反应器容积中，其净增殖速度为：

$$\left(\frac{dX_v}{dt} \right)_s = \left(\frac{dX_v}{dt} \right)_s - \left(\frac{dX_v}{dt} \right)_e \quad (4-6)$$

式中 $\left(\frac{dX_v}{dt} \right)_s$ 为活性污泥微生物净增值速率；

$\left(\frac{dX_v}{dt} \right)_s$ 为活性污泥微生物合成速率，其值为：

$$\left(\frac{dX_v}{dt} \right)_s = Y_s \left(\frac{dS}{dt} \right)_u \quad (4-7)$$

$\left(\frac{dS}{dt} \right)_u$ 为活性污泥微生物对有机底物的利用(降解)速率；

Y_s 为产率系数，即微生物每代谢相当于 1kgCOD 的有机基质所合成的 MLVSSkg 数；

$(\frac{dX}{dt})_e$ 为活性污泥微生物内源代谢速率，其值为：

$$(\frac{dX}{dt})_e = K_d X_v \quad (4-8)$$

K_d 为活性污泥微生物的自身净化率， d^{-1} ，又叫衰减系数；

X_v 为 MLVSS。

所以，活性污泥微生物增殖的基本方程式为：

$$(\frac{dX_v}{dt})_s = Y_g (\frac{dS}{dt})_s - K_d X_v \quad (4-9)$$

两边同时除以 X_v ，得：

$$\frac{1}{X_v} (\frac{dX_v}{dt})_s = Y_g \frac{1}{X_v} (\frac{dS}{dt})_s - K_d \quad (4-10)$$

即：

$$\mu = Y_g \frac{1}{X_v} (\frac{dS}{dt})_s - K_d \quad (4-11)$$

式中 $\frac{1}{X_v} (\frac{dS}{dt})_s = \frac{QS_r}{X_v V} = N_{rs}$ ，称为污泥去除负荷， $\text{kgCOD/kgVSS} \cdot \text{d}$ 。

将式 4-5 代入 4-11 式，有：

$$\mu = \frac{1}{\theta_c} = Y_g N_{rs} - K_d \quad (4-12)$$

从 4-12 式的 μ (或 $1/\theta_c$) 和 N_{rs} 作图，可得直线，能分别求出 Y_g 、 K_d 。但对于生物固体平均停留时间较长的 MBR 系统，由于 θ_c 控制在 100d 左右，需要很长的时间才能达到稳定状态。因此根据 4-5 式计算 μ 是非常困难的。所以，针对 MBR 系统生物固体平均停留时间较长的特点，采用 4-4 式计算非稳定情况下 μ ，进行 Y_g 、 K_d 的计算。

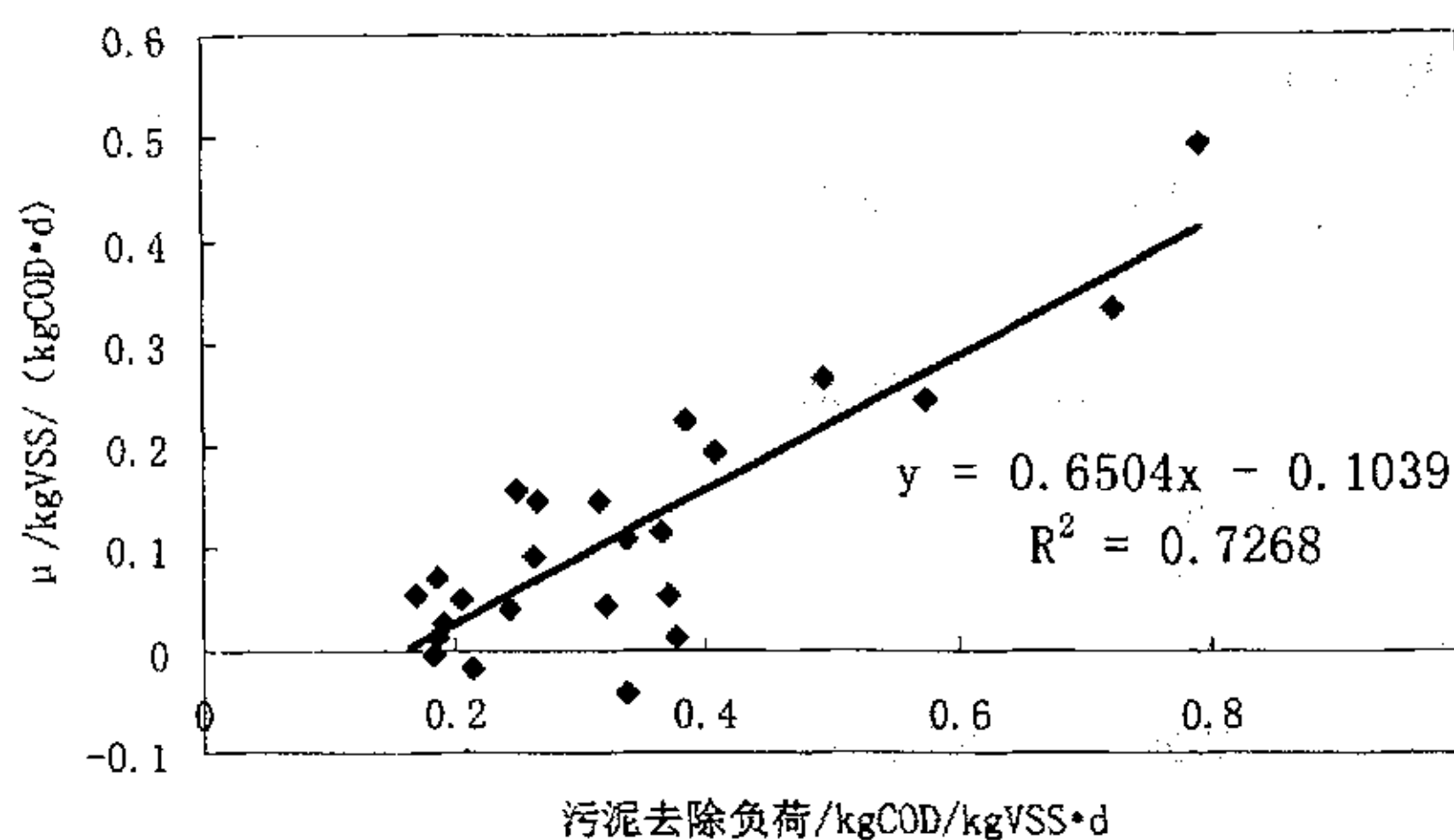
将实验所得的污泥浓度 X_v ，生物固体平均停留时间 θ_c ，污泥去除负荷 N_{rs} 代入式 4-4 和 4-12，计算结果见表 4-1，并作图，可得图 4-1。

表 4-1 μ 和 N_{rs} 的计算结果

Table 4-1 The calculation results of μ and N_{rs}

T/d	$X_v/\text{mg/L}$	θ_c/d	μ/d^{-1}	$N_{rs}/\text{kgCOD/kgVSS} \cdot \text{d}$
1	1037	120	0.4953	0.1584

2	1542	120		0.0995
3	1269	120	0.3322	0.1441
4	1680	120		0.1176
5	1364	120		0.1134
6	1329	120	0.2461	0.1150
7	1645	120	0.2643	0.0990
8	2066	120	0.1927	0.0816
9	2447	120	0.1089	0.0676
10	2693	120		0.0599
11	2149	120	0.0539	0.0747
12	2247	120	0.1165	0.0734
13	2490	120	-0.0419	0.0681
14	2365	120	0.0117	0.0759
15	2373	120	0.2249	0.0770
16	2887	120	0.0430	0.0643
17	2987	120	0.1473	0.0635
18	3402	120	0.1456	0.0532
19	3869	120		0.0447
20	3414	120	0.0411	0.0489
21	3526	120	0.0928	0.0526
22	3824	120	0.1577	0.0500
23	4395	120	-0.0194	0.0431
24	4273	120	0.0491	0.0410
25	4447	120	0.0265	0.0382
26	4528	120	0.0110	0.0370
27	4540	120	-0.0049	0.0366
28	4480	120	0.0704	0.0369
29	4758	120	0.0548	0.0339
30	4979	120		0.0326

图 4-2 实验用水 Y_g 和 K_d 的求解Fig.4-2 The results of Y_g and K_d with experiment water

由图 4-2 可知： $Y_g=0.6504\text{kgVSS/kgCOD}$ ， $K_d=0.1039\text{d}^{-1}$ 。

4.2 饱和常数 K_s 和最大比降解速率 $V_{\max}$ 的求解

莫诺^[36]认为，可以通过经典的米-门方程式来描述底物浓度与微生物比增殖速度之间的关系，即：

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (4-13)$$

式中 μ 为微生物的比增殖速度，即单位生物量的增殖速度；

$\mu_{\max}$ 为微生物最大比增殖速度；

K_s 为饱和常数，为当 $\mu = \frac{1}{2} \mu_{\max}$ 时的底物浓度，也称之为半速度常数；

S 为有机底物浓度。

可以设定，微生物的比增殖速度 μ 与底物的比降解速度 v 成比例关系，即：

$$\mu = Y v$$

因此，微生物比增殖速度 μ 相对应的底物比降解速度 v ，也可以用米-门方程式描述，即：

$$v = v_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (4-14)$$

式中 v 为有机底物的比降解速度, t^{-1} ;

$v_{\max}$ 为有机底物的最大比降解速度, t^{-1} ;

按物理意义考虑来底物的比降解速率, 则下式成立:

$$v = -\frac{1}{X_v} \frac{dS}{dt} = \frac{d(S_0 - S)}{X_v dt} \quad (4-15)$$

式中 $\frac{dS}{dt}$ 为有机底物的降解速率。

将(4-14)线性化可得:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_s}{v_{\max}} \frac{1}{S} + \frac{1}{v_{\max}} \quad (4-16)$$

根据实验得出的有机底物比降解速率及对应的 S , 代入式件 4-16 作图, 即可求得 $v_{\max}$ 、和 K_s 。

在污水处理领域, 通常采用 COD 浓度表示有机污染物浓度, 而 COD 中包含可生物降解和非生物降解的两部分有机物, 必须有一种计算非生物降解物质浓度的方法, 以便从 COD 中减去这部分, 得到可生物降解的 S_0 和 S 。

当可生物降解基质浓度为 0 时^[37,38], 比生长率 μ 和比降解速率 v 亦为 0。利用这个特性可计算非生物降解 COD 浓度。绘制 v 与 COD 的关系曲线。如果全部 COD 是可生物降解的, 则曲线通过原点; 如果部分 COD 是非生物降解的, 则曲线在横坐标上的正截距等于非生物降解的 COD 浓度。见图 4-3。

用式 4-15 计算比降解速率:

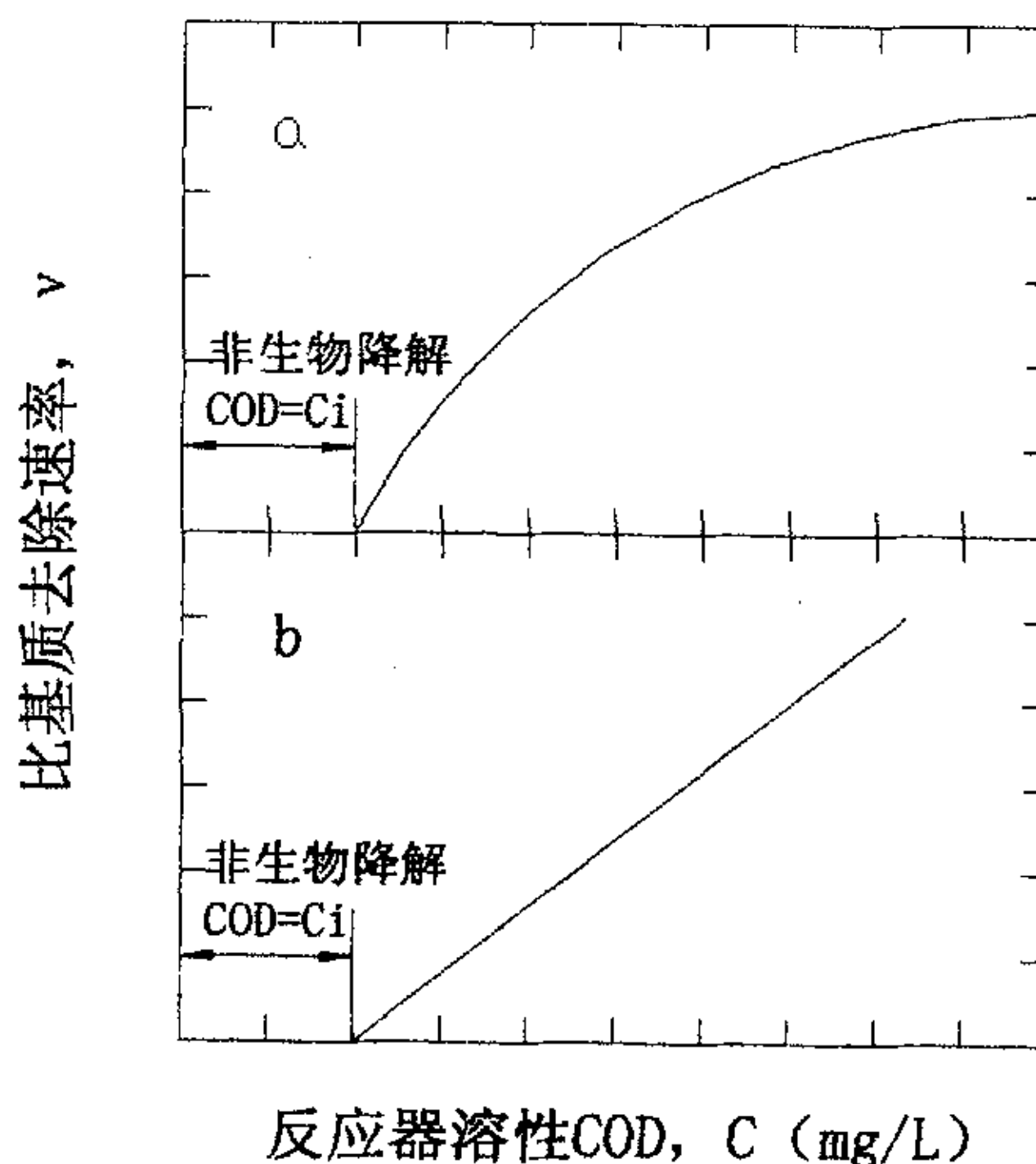
$$v = \frac{1}{X_v} \frac{C_0 - C}{t} \quad (4-17)$$

式中 C_0 为进水中生物降解性 COD 值;

C 为出水中生物降解性 COD 值。

因为在进水和出水中均含非生物降解的 COD 值, 所以上式中 v 可用 COD 值计算, 即 $(C_0 - C)$ 中已去除了非生物降解的 COD 值。图 4-3a 表明, t 较小时, 反应基质浓度的变化范围大。在一定条件下(如图 4-3a 中曲线的较前部分), 比基质去除速率与基质浓度呈一级关系。因此, 该图

可简化成图 4-3b 所示的直线形式。只要确实符合一级近似的条件, 就可
用线性最小二乘法计算非生物降解的 COD 值 C_i 。下面假设 S_0 和 S 仅表
示可生物降解的 COD 值, 则:



(a) 基质浓度范围大; (b) 基质浓度低, 采用一级反应近似法

图 4-3 非生物降解的 COD 值

Fig.4-3 COD value of nonbiological decomposition

$$S_0 = C_0 - C_i \quad S = C - C_i \quad (4-18)$$

将实验所得的 v , S 代入 4-16 作图即可得 $v_{\max}$ 和 K_S 值。

为求解实验用水时的饱和常数 K_S 与最大比降解速率 $v_{\max}$, 在 $\text{pH}=7.0$, $T=26\pm 1^\circ\text{C}$, 取 MBR 内的活性污泥, 进行污泥培养实验, 进行 96h 的培养。培养时假设 X_v 不变, 始终为 1500mg/L , 对实验所得的数据进行了处理, 处理结果见图 4-4。

图 4-4 可以求出 $C_i=708\text{mg/L}$, 图 4-5 可以求出 $v_{\max}=0.536\text{kgCOD}/\text{kgVSS}\cdot\text{d}$, $K_S=426.6\text{mgCOD/L}$ 。

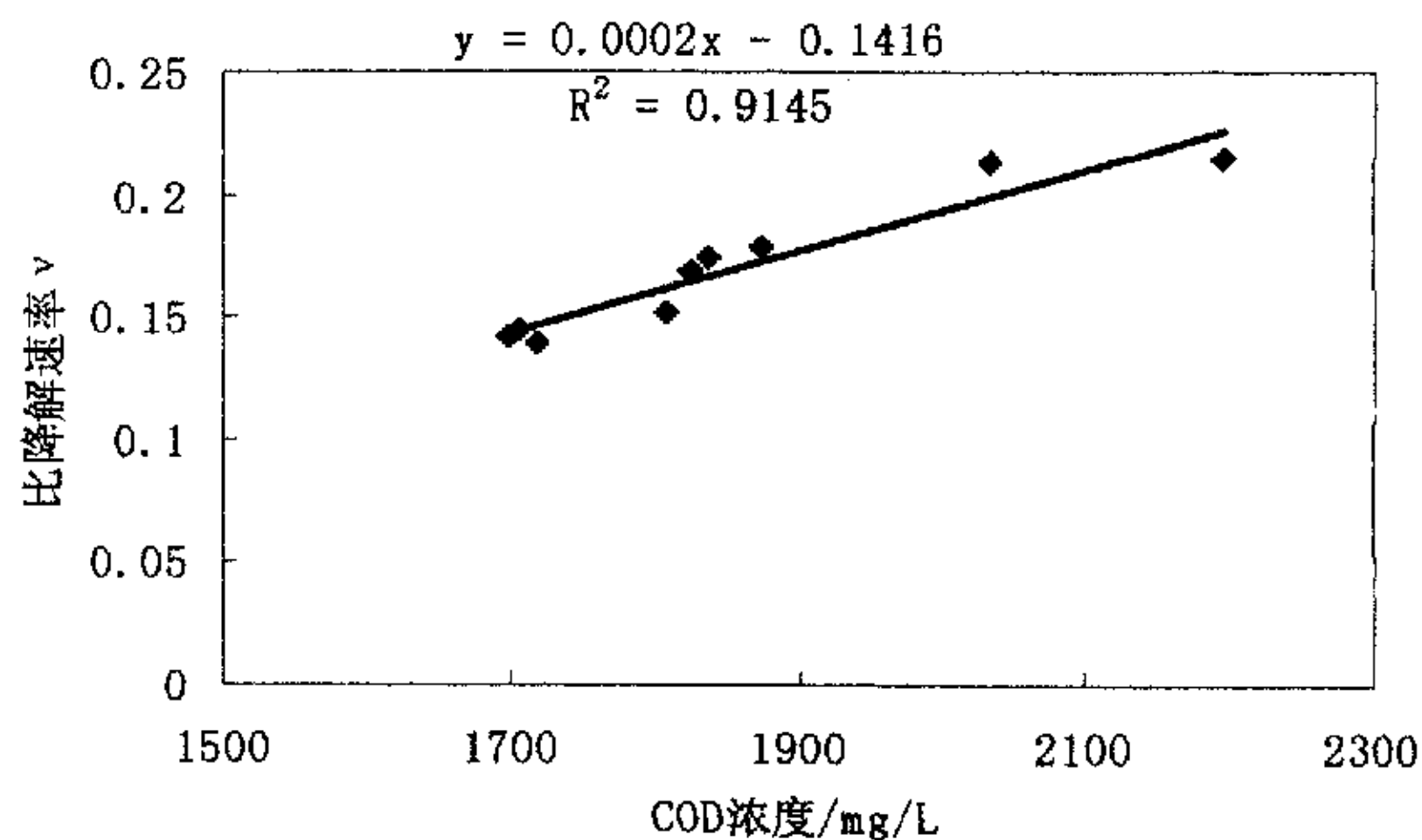
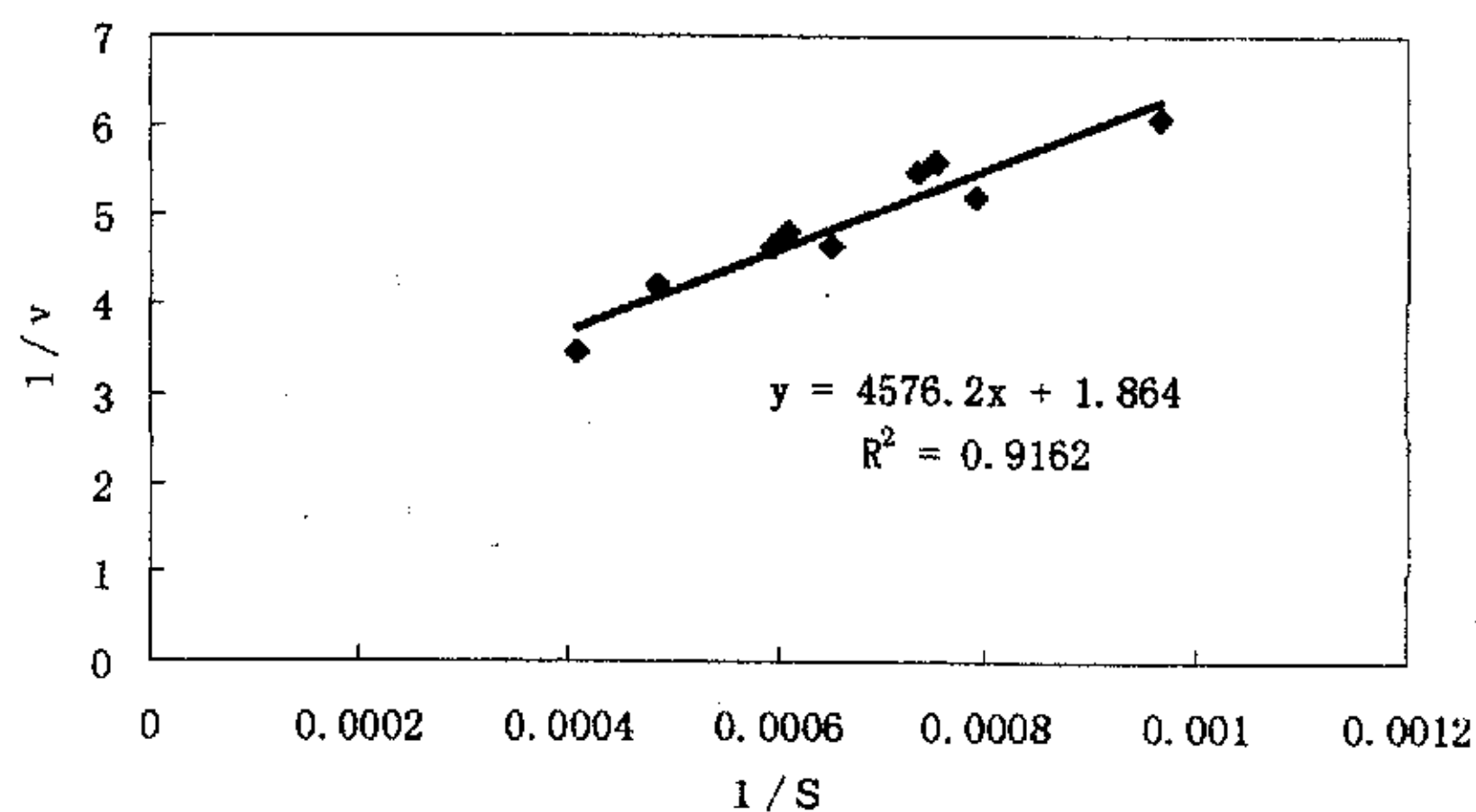


图 4-4 求解非生物降解性物质

Fig.4-4 Graphical calculation the nonbiological decomposition material

图 4-5 图解法确定 K_s 和 $v_{\max}$ 的值Fig.4-5 Confirm the value of K_s and $v_{\max}$ by graphical method

4.3 对实验用水求得的 Y_g , K_d , K_s , $V_{\max}$ 的综合分析

将求得的 $v_{\max}$ 与 Y_g 代入式 4-7 中, 可求得处理亚麻沤制废水时的最大比增殖速度 $\mu_{\max}$, $\mu_{\max}=0.324d^{-1}$, 并将所求得的动力学参数列入表 4-2。

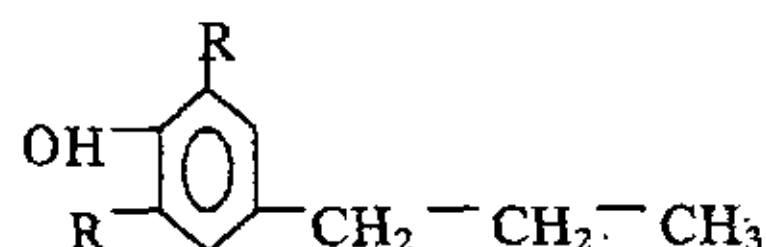
表 4-2 MBR 处理实验用水的动力学参数

Table 4-2 The kinetic parameter in MBR

参数	$Y_g/\text{kg/kg}$	K_d/d^{-1}	$v_{\max}/\text{d}^{-1}$	$K_S/\text{mg/L}$	$\mu_{\max}/\text{d}^{-1}$	基准值
数值	0.6054	0.1039	0.536	426.6	0.324	COD

4.3.1 亚麻沤制废水的生物降解特性分析

一般来说, 难以降解的各种基质 $v_{\max}$ 值较低, 而 K_S 值较高; 相反, 容易降解的各种基质 $v_{\max}$ 值较高, 而 K_S 值较低。从表 4-2 可以看出, 亚麻沤制废水作为基质时的 $v_{\max}$ 较小而 K_S 较大, 表明亚麻沤制废水属于难降解废水。主要原因可能是: 由于亚麻沤制废水中含有大量木质素, 木质素结构的复杂, 而且对微生物有抗性。木质素是含有 C-O、C-C 键的复杂高分子化合物, 其基本单位是苯基丙烷型结构, 可表示为:



这些基本的结构单元与单元之间是以醚键和 C-C 键相连, 关于其功能基, 则主要是:

(1) 甲氧基 (-OCH₃), 它连接在苯基上, 由于它处于暴露位置, 所以特别容易受到醇的分解;

(2) 羟基 (-OH), 它包含两种类型, 一种是存在于木质素结构单元苯环的酚羟基, 另一种是存在于木质素结构单元侧链上的脂肪族羟基;

(3) 羰基 (-C=O), 主要存在于木质素结构单元的侧链上。

关于这类物质可分为水解类物质和缩合类物质, 前者在酸和酶的作用下容易水解, 而后者较难。

4.3.2 最短生物固体平均停留时间 $\theta_{\min}$ 的求解及讨论

最短生物固体平均停留时间 $\theta_{\min}$ 可用下式计算:

$$\theta_{\min} = \frac{1}{Y_g v_{\max} - K_d} \quad (4-19)$$

当 $\theta_c < \theta_{\min}$ 时, 将发生污泥流失现象, 反应器将停止作用。将表 4.4 中的动力学参数代入式 4-19, 可计算出亚麻沤制废水所需的 $\theta_{\min}$,

亚麻沤制废水的 $\theta_{cmin}=4.533d$ 。实际工程中, 为了维持反应器内的污泥浓度, 需要采用较大的 θ_c 。

由式 4-19 求出的亚麻沤制废水的 $\theta_{cmin}=4.533d$, 似乎采用传统的活性污泥法即可满足要求。但实际上处理亚麻沤制废水时不可能在污泥负荷为 $0.536kgCOD/kgVSS \cdot d$ 的条件下运行。原因是, 从理论上讲, 亚麻沤制废水的 $v_{max}=0.536kgCOD/kgVSS \cdot d$, $K_s=426.6mg/L$, 并不是一种非常难降解的物质。由莫诺公式知, 当 COD 去除负荷 $N_{rs}=0.3kgCOD/kgVSS \cdot d$ 时, 可以计算出上清液的 COD 值为 $680mg/L$, 对 MBR 系统而言, 上清液 COD 值为 $680mg/L$ 时, 并不高。但本实验在处理亚麻沤制废水时, 一旦 COD-VSS 负荷 $>0.21kgCOD/kgVSS \cdot d$, MBR 系统上清液的 COD 值虽然不高, 但系统内会产生大量泡沫, 活性污泥开始结块并附集在膜组件上。本实验在第 11 天时就由于负荷过大, 造成系统内产生大量泡沫, 生物活性迅速下降。在第 20 天时, 将负荷提高到 $0.24kgCOD/kgVSS \cdot d$ 时, 系统内又产生大量泡沫, 污泥再次结块, 经过近 10 天的低负荷运行, 才基本恢复正常。因此, 处理亚麻沤制废水时, COD-VSS 负荷不能大于 $0.21kgCOD/kgVSS \cdot d$, 将处理亚麻沤制废水时实际最大比降解速度 $v'_{max}=0.21kgCOD/kgVSS \cdot d$, 代入 4-19 可得亚麻沤制废水所需的实际最短生物固体平均停留时间 θ'_{cmin} , 计算得 $\theta'_{cmin}=43.04d$, 因此, 在处理亚麻沤制废水时, 生物固体平均停留时间不能低于 $43.04d$ 。为了使系统稳定运行, 选用的生物固体平均停留时间应该是 θ'_{cmin} 的 2-4 倍, 所以处理亚麻沤制废水时的最佳 θ_c 应为 $86.08-172.16d$, 对于传统活性污泥法这是难以达到的, 而 MBR 系统却能非常容易的实现这一要求。

4.3.3 有机物生物降解速率常数 K 的求解及讨论

在低底物浓度的条件下, $S \ll K_s$, 在公式 4-14 分母中, 与 K_s 值相比较, S 值可以忽略不计, 这样, 式 4-14 可分别简化为:

$$v = v_{max} \frac{S}{K_s} = KS \quad (4-20)$$

$$\text{式中 } K = \frac{v_{max}}{K_s} \quad (4-21)$$

由莫诺公式可以推出在 $S \ll K_s$ 的条件下, 有机底物的降解遵循一

级反应，符合式 4-20，并将式 4-15 代入得：

$$-\frac{dS}{dt} = K X_v S \quad (4-22)$$

将式 4-22 积分得：

$$\ln \frac{S}{S_0} = -K X_v t \quad (4-23)$$

移项并整理得：

$$S = S_0 e^{-K X_v t} \quad (4-24)$$

式 4-20 所表示的是在活性污泥反应系统中，底物的比降解速度，而式 4-24 表示的是在活性污泥反应系统中，经 t 时反应后，混合液中残存的有机底物值 S 与原污水中有机物底物 S_0 之间的关系，此式有较强的使用价值。根据式 4-21 计算的亚麻沤制废水的 K 值，为 $0.524 \times 10^{-4} \text{L/mg} \cdot \text{d}$ ，基准值为 COD，这个 K 值表明，亚麻沤制废水是很难处理的。

4.4 小结

通过以上分析，可得出以下主要结论：

- (1) MBR 处理亚麻沤制废水的动力学参数为： $Y_g = 0.6054 \text{kgVSS/kg COD}$ ， $K_d = 0.1039 \text{d}^{-1}$ ， $v_{\max} = 0.536 \text{kgVSS/kgCOD} \cdot \text{d}^{-1}$ ， $K_s = 426.6 \text{mg/L}$ ；
- (2) MBR 处理亚麻沤制废水的污泥负荷不宜大于 $0.21 \text{kgCOD/kg VSS} \cdot \text{d}$ ；
- (3) MBR 处理亚麻沤制废水时，最短生物固体平均停留时间为 43.04d ，最佳生物固体平均停留时间为 $86.08-172.16 \text{d}$ ，MBR 完全能实现这一要求。

第五章 膜污染影响因素及控制的实验研究

5.1 水力清洗的研究

5.1.1 反应器水力条件的影响

在 MBR 中,膜过滤阻力中以沉积阻力为主,其中凝胶阻力是主导因素,但是随着运行时间的延长,微生物附着生长和凝胶层固着引起的外部污染有所上升。因此,膜污染控制应着重有效控制凝胶层的积累和微生物污染。

膜过滤的基本方式有两种,即错流过滤(Crossflow Filtration)和终端过滤(Dead-end Filtration),如图 5-1 中所示。

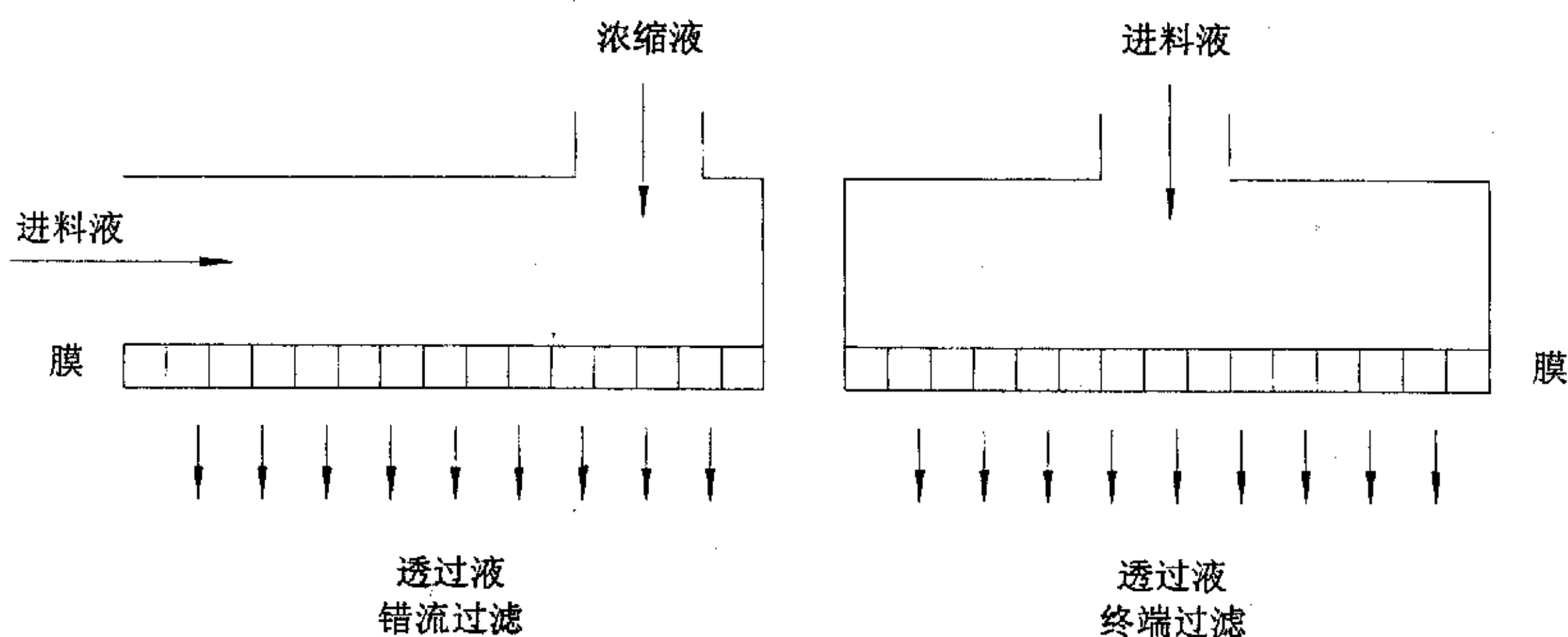


图 5-1 错流过滤和终端过滤过程示意图

Fig.5-1 The scheme of Crossflow Filtration and Dead-end Filtration

错流过滤是指料液以一定流速流经膜面,一端为进料液,另一端为浓缩液,而透过液与料液流动方向垂直;终端过滤则是指料液流动方向与透过液方向一致。错流过滤和终端过滤各有优缺点:终端过滤的能量利用率充分,但容易引起较快的膜污染,错流过滤则是针对终端过滤易污染的缺点提出的,可以减缓膜污染,但是能量消耗较大^[39]。

由于 MBR 中膜要分离活性污泥,采用终端过滤方式很容易由于污泥混合液浓度较高而发生膜污染,本实验所采用的 MBR 反应器中就是错流过滤的运行工艺,通过提高进料液的紊流速度,加速对膜面的冲刷,从而减轻膜污染。膜面流速的增加可以增大膜表面水流搅动程度,改善

污染物在膜表面的积累，提高膜通透量。其影响程度根据膜面流速的大小，水流状态(层流或紊流)而异^[40]。但 Devereux 等^[41]发现，膜面流速并非越高越好，膜面流速的增加使得膜表面污染层变薄，有可能会造成不可逆的污染。

在 MBR 错流过滤中，物质传递包括四部分^[42]：①污泥混合液向膜面的对流传递作用 $(J_s+J_v)/c$ (式中 J_s 为污泥流率； J_v 为透过液流率)；②由于浓差极化产生的反扩散作用 $(-D_g \cdot dc/dy)$ ；③透过液的传递 J_v ；④由于膜面剪切作用产生的沉积物的水平传递作用 $J_s \cdot ax$ 。如图 5-2 所示。因此在错流过滤中，要实现膜污染的水力防治，就要弱化污泥混合液向膜面的对流传递作用，增强反扩散作用和膜面传递作用。

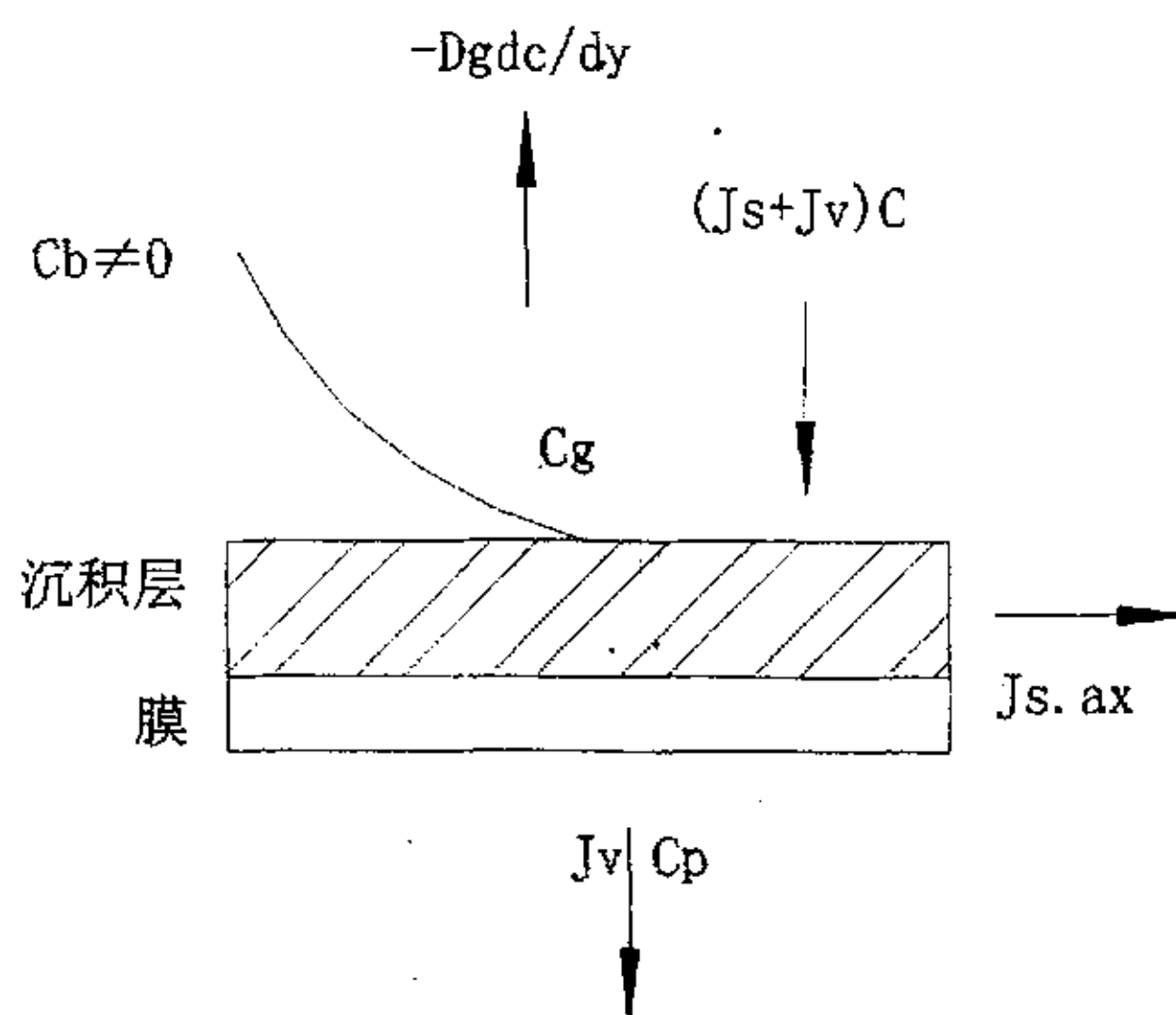


图 5-2 错流过滤过程中沉积层的形成

Fig.5-2 Forming sedimentary deposition in the course of Crossflow Filtration

操作压力和膜面流速是影响 MBR 中膜过滤特性的重要因素，对于实验所采用的 MBR 反应器，国内外学者就如何确定最佳操作压力和最佳膜面流速进行了许多研究^[43,44]。

对于压力的影响，一般认为存在一临界压力值：当操作压力低于临界压力时，膜通量随压力的增加而增加；而高于此值时通量随压力的变化不大，但会引起膜面污染的加剧。Saw 等报道微滤膜的临界压力值在 120kPa 左右，超滤膜临界压力值在 160kPa 左右。

Strohwald 等在厌氧处理啤酒废水的研究中^[45]所得临界压力为 260kPa，但该研究还发现，该临界压力与膜面流速有关，当操作压力小

于 260kPa, 且膜面流速较小 (1.5m/s) 时, 初期随压力增加, 膜通量略有下降, 这是由于膜面紊流程度不足所形成的凝胶层所致, 并得出膜通量与压力无关的临界流速为 1.9m/s。

膜面流速增加可以增大膜面水流扰动程度, 改善污染物在膜面的积累, 提高膜通量。其影响程度根据膜面流速的大小、水流状态(层流或紊流)而异。黄霞等的研究表明^[46], 在每一污泥浓度下, 膜通量随膜面流速的增加而增加, 但增加速度逐渐降低。

除了通过调整操作压力和膜面流速来预防膜污染以外, 在膜生物反应器中, 为了能够保持一定的膜通量, 减少错流过滤中沉积层的积累和由此引起的阻力升高, 需要对膜进行定期的清洗。其中水力清洗通常用于 MBR 中膜通量的恢复和保持。

樊耀波等^[47]通过理论推导得出了膜生物反应器在理想的反冲洗情况下的最佳反冲洗周期测定公式。膜的反冲洗是在膜运行一段时间后, 在膜的透水面施加一个反冲洗压力, 在反冲洗压力驱动下, 清洗水反向穿过膜, 将膜孔中的堵塞物洗脱, 并使膜表面的沉积物悬浮起来, 然后被水流冲走。膜的反冲洗水可以用膜的透过水作为反冲洗水, 这种反冲洗消耗一定的出水, 将使有效透水率下降。

用膜透过水作为反冲洗水的有效透水率可用下式表示:

$$F(t) = \frac{\int_0^t f(t)dt - \int_0^t q_b(t)dt}{t_f + t_b} = \frac{Q_f - Q_b}{t_f + t_b} \quad (5-1)$$

式中: $F(t)$ 为有效透水率, L/min;

$f(t)$ 为膜的透水率, L/min;

$q_b(t)$ 为反冲洗耗水率, L/min;

t_f 为系统透水时间或反冲洗周期, min;

t_b 为反冲洗持续时间, min;

$\int_0^t f(t)dt$ 为两次反冲洗之间的总透水量, 记为 Q_f , L;

$\int_0^t q_b(t)dt$ 为一次反冲洗的耗水量, 通过实验确定, 一般为常

量, 记为 Q_b , L。

该研究将最佳反冲洗周期定义为使 MBR 系统有效透水率最大的反

冲洗周期。求导得出使 $F(t)$ 获得最大值的最佳反冲洗周期为 $t = (Q_f - Q_b) / (t_f - t_b)$ 。

由于反冲洗会引起系统有效透水率的下降, 设置反冲洗泵也会增加能耗, 所以本实验不进行反冲洗, 而是考察通过改变反应器的水力条件来控制膜污染的效果。

5.1.2 水力条件的实验研究

一般来说, MBR 中膜过滤阻力的贡献是以沉积阻力为主, 从 5-1 式可以得知沉积层的厚度与沉积阻力成正比, 所以在反应器中, 除了凭借曝气造成膜面料液的扰动来削弱沉积层以外, 抽吸时间和间歇时间也会对沉积层的积累有一定的影响。

为了进一步明确曝气量、抽吸时间和间歇时间对膜污染影响的主次关系, 以及确定 MBR 运行的最佳曝气量、抽吸时间和间歇时间, 本实验设计了三因素三水平的正交实验来进行分析。正交实验因素和水平见表 5-1。

表 5-1 正交实验方案

Table 5-1 The scheme of the orthogonal table

实验序号	抽吸时间 (min)	停抽时间 (min)	曝气量 (m^3/h)
1	8	8	0.10
2	8	6	0.13
3	8	4	0.16
4	10	8	0.13
5	10	6	0.16
6	10	4	0.10
7	12	8	0.16
8	12	6	0.10
9	12	4	0.13

实验中膜通量恒定在 $5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在运行过程中, 随着污染物在膜表面的积累, 膜过滤阻力发生变化, 膜抽吸压力也会随之自动增加。因此, 通过监测实验过程中膜抽吸压力时间的变化就可以了解膜过滤阻

力的变化,即膜过滤特性的变化情况。当改变运行条件时,如果其对膜过滤的影响不同,膜抽吸压力上升速率也将不同。因此可用某一运行期间膜抽吸压力的平均上升速率来反映该运行条件对膜过滤的影响。为避免改变运行状态后系统的控制程序造成的抽吸压力波动的影响,每组实验结果均以过滤压力数据波动低于一定值的计算结果为准。

经过对正交实验过程中测定的膜抽吸压力进行计算和整理,各因素不同水平下膜抽吸压力平均增长速率如表 5-2 所示。

表 5-2 各操作条件下的膜抽吸压力上升速率

Table5-2 The increasing rate of suction pressure of membrane in every operation

实验序号	抽吸时间 (min)	停抽时间 (min)	曝气量(m^3/h)	压力增长率 (Kpa/d)
1	8	8	0.10	1.13
2	8	6	0.13	1.42
3	8	4	0.16	1.79
4	10	8	0.13	1.20
5	10	6	0.16	1.39
6	10	4	0.10	1.52
7	12	8	0.16	2.68
8	12	6	0.10	2.01
9	12	4	0.13	3.29

5.1.3 实验结果分析

根据不同水平实验的结果的最大值与最小值的差,也就是用极差来判断因素的主次,由实验结果得到各因素的极差如表 5-3 所示。

表 5-3 各实验因素的极差

Table5-3 The best difference of the experiment factors

实验因素	抽吸时间 (min)	停抽时间 (min)	曝气量 (m^3/h)
极差	1.29	0.59	0.42

从表中可看出,3 个因素对膜抽吸压力上升速率影响程度的大小排序为:抽吸时间>停抽时间>曝气量。

结合实验结果,并考虑反应器运行对通量、能耗等因素的要求,得到此 MBR 运行的最佳条件为:抽吸时间 12min,停吸时间 4min,曝气量 $0.13\text{m}^3/\text{h}$ 。

5.1.4 水力清洗效果

实验过程中,在没有排泥的情况下反应器内污泥浓度升高,同期观察到膜通量明显下降,膜面有生物附着生长现象。为了恢复膜通量,在膜通量明显下降时对反应器中膜组件进行水力清洗。所谓水力清洗是停止进、出水,进行空曝对膜组件加以水力冲刷,而不是指反冲洗。

在对反应器进行停止进、出水、空曝气 6h 的水力清洗后,膜通量有了较为明显的恢复。膜通量在实验期间呈下降趋势,在实验的前 24 天里膜通量由 $5\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 降低到 $3.9\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,通量下降了 22%,自第 24 天起没有排泥,污泥浓度上升很快,通量下降也很明显,4 天里通量下降到 $2.94\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,比第 24 天的膜通量下降了 24.6%。为了恢复膜通量,在第 26 天和 30 天两次进行了停止进水、空曝气 6h 的水力清洗。两次清洗膜通量分别从 $2.94\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 和 $2.91\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 恢复到 $3.27\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 和 $3.23\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,即分别回升了 10.1%和 9.9%。

从实验看出,空曝气对恢复膜通量起到了一定的作用,原因是在长时间运行中,被沉积物及以丝状菌为主体的附着生物降低了膜面的有效孔隙率,而通过较长时间曝气,在一段时间里控制了污泥向膜面的对流传递,而持续的曝气增强了反扩散作用和膜面的传递作用,使得沉积物以及附着生长生物得以松动、脱落,从而恢复了一部分膜通量。从本次实验结果来看,空曝气 6h 可以达到 10%左右的通量恢复效果。

5.2 化学清洗的研究

5.2.1 化学清洗药剂的选择

在实验运行了一个月之后,发现膜通量衰减量较大,为初始膜通量的 48%。为考察在改变运行条件之后,膜分离和生物膜反应器结合的膜过滤过程,所以对膜进行了较为彻底的清洗。清洗有物理方法和化学方法两种,物理方法一般是指用高速水进行冲洗,或将膜组件提升至水面上用喷嘴喷水冲洗,用海面球机擦洗和反洗(尤其对单皮层中空纤维膜

适用)等。另外电场过滤、脉冲清洗、脉冲电解清洗及电渗透反洗也是物理方法中较为常见和具有很好清洗效果的膜清洗方法;化学方法则需使用各种化学清洗剂,包括酸性、碱性清洗剂、氧化还原清洗剂和生物酶清洗剂等^[48,49]。

酸性清洗剂对于去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属离子及其氢氧化物、无机盐凝胶层较为有效。常用的酸性清洗剂有 0.1M 的盐酸溶液、0.1M 草酸溶液、1-3%柠檬酸、柠檬酸胺、EDTA 等;碱性清洗剂对去除蛋白质、油脂类污染具有良好的效果。常用碱性清洗剂包括 0.1-0.5%NaOH 水溶液;氧化还原清洗剂包括次氯酸钠、1-2% H_2O_2 、叠氮酸钠等,对去除有机物污染、细菌、微生物污染有显著效果。

实验研究表明,膜生物反应器中的膜污染主要是膜面的有机物、细菌沉积物积累引起的,所以根据膜污染性质和膜材料性质选择去除有机物、细菌污染效果好的次氯酸钠为化学清洗剂,对膜组件进行化学清洗。

5.2.2 化学清洗方法

本实验在进行化学清洗时,将膜组件放入另一注满清水的容器中,曝气 30 分钟,将清洗水排出,再注入 100ppm 次氯酸钠溶液,浸泡 1h 后,再将膜组件放入反应器中,恢复进水和曝气。

在完成清洗后,膜通量有了很大的恢复。在其后一天的运行中,第一次抽吸的膜过滤流量达到 $4.8\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,为初始通量的 96%。按抽吸 8min,停吸 6min 运行,稳定运行后平均膜通量达到 $4.5\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

在清洗过程中观察到膜在清洗开始时,由于膜丝为束状,膜丝之间和膜面上附着了粘稠的污泥,在加入清水曝气时,膜丝之间大量条形污泥脱落下来。在加入次氯酸钠清洗后,膜通量有了显著的恢复。而且在清洗完毕后重新将其放入反应器中并恢复进水。化学清洗除了清除了沉积层外,还可以有效地清除膜束内外的生物污染。

在实际应用中,一座 100m^3 的反应器化学清洗用 10L 左右的次氯酸钠用量,就可以达到良好的杀菌和恢复膜通量的效果。

MBR 在进行化学清洗时还可以将化学清洗剂由滤过液管道加入膜中,使清洗剂和膜内的微生物充分接触并将其杀死,然后再将清洗液和微生物残体随出水排出,这种清洗方法当膜污染主要由膜内微生物滋生

引起时非常有效^[50]。但是这种方法也有局限性，一方面它对去除膜与混合液接触表面的微生物附着效果尚未确定，此外，如果操作不慎使得化学清洗剂进入生物反应器中，可能会对微生物的活性造成影响。

5.3 小结

通过分析膜污染及其影响因素，同时根据实验分析了减缓膜污染的方式，得出以下结论：

(1) 通过分析发现，减缓膜污染的方式主要是运行条件的控制，即抽吸时间、停抽时间和曝气量，同时发现缩短抽吸时间或延长停抽时间和增加曝气量均有利于减缓膜污染，但过短的抽吸时间、过长的停抽时间和过大的曝气量不能进一步的减轻膜污染，因此应在保证一定产水率的前提下确定适宜的抽吸时间、停抽时间和曝气量；

(2) 通过正交实验系统的分析了抽吸时间、停抽时间和曝气量之间的关系发现，三者对膜抽吸压力上升速率影响程度的大小排序为：抽吸时间 > 停抽时间 > 曝气量。在本实验条件下，最佳组合操作条件为抽吸时间 12min，停吸时间 4min，曝气量 $0.13\text{m}^3/\text{h}$ ；

(3) 膜生物反应器中的膜污染主要是膜面的有机物、细菌沉积物积累引起的，所以根据膜污染性质和膜材料性质选择去除有机物、细菌污染效果好的次氯酸钠为化学清洗剂，对膜组件进行化学清洗。

第六章 结论与建议

6.1 结论

本实验通过设计 UASB-MBR 处理系统,采用中空纤维膜组件与普通活性污泥法生物反应器相结合,处理亚麻沤制废水,对 UASB 和 MBR 的运行特性进行实验研究。

对 UASB-MBR 联合工艺处理亚麻沤制废水的实验研究和理论分析,可以得出以下主要的结论:

(1) UASB 系统处理亚麻沤制废水时,原水中有机物浓度较大, COD 在 6000—6800mg/L 之间, BOD₅ 在 3000—3500mg/L 之间,经过反应器中厌氧微生物的降解,出水中有机物浓度的降低幅度较大, COD 在 1698.55—2123.19mg/L 之间, UASB 对 COD 的去除率保持在 64% 之上, BOD₅ 在 713.14—987.52mg/L 之间, BOD₅ 的去除率在 67% 以上,而且出水水质比较稳定;

(2) UASB 系统处理亚麻沤制废水时,原水中木质素类物质的浓度在 100—180mg/L 之间,经过反应器中厌氧微生物的降解,出水中木质素类物质的浓度在 83.38—129.12mg/L 之间, UASB 对木质素类物质的去除率在 7.8-48.6% 之间;

(3) 抽吸时间、停抽时间和曝气量 3 个因素对出水 COD 浓度影响程度的大小排序为:曝气量 > 抽吸时间 > 停抽时间。MBR 运行的最佳条件为:抽吸时间 8min, 停吸时间 6min, 曝气量 0.13m³/h。

(4) MBR 系统处理亚麻沤制废水时,尽管进水有机物浓度较大, COD 在 1698.55—2123.19mg/L 之间, BOD₅ 在 713.14—987.52mg/L 之间,但出水中有机物浓度较低, COD 在 74.15—99.37mg/L 之间, MBR 对 COD 的去除率保持在 92% 之上, BOD₅ 在 16.86—28.32mg/L 之间, BOD₅ 的去除率在 97% 以上,出水水质稳定,表明膜组件对保持良好的出水水质具有重要的贡献;

(5) MBR 对木质素类物质的去除效果很好,木质素浓度从 83.38—129.12mg/L 下降到 11.06—21.04mg/L, 去除率在 74% 以上;

(6) MBR 具有很强的抗冲击负荷能力,在实验运行过程中, MBR 系统能维持很好的出水水质。但过大的冲击负荷会影响微生物的生长,不

利于 MBR 系统的长期稳定运行；

(7)采用 MBR 工艺处理难降解有机物废水(亚麻沤制废水)是可行的，实现的途径主要有两个方面：一方面是将大分子的有机污染物截留在反应器内，充分与微生物接触，最终被微生物降解；另一方面是通过控制生物固体平均停留时间，将世代周期较长的难降解有机物分解菌富集在反应器内，强化难降解有机污染物的生物处理；

(8)膜组件本身对有机物并没有降解作用，它在 MBR 系统处理有机废水中的贡献主要体现在三个方面：①对有机污染物的截留，稳定出水水质；②提高生物固体平均停留时间，富集世代时间较长的难降解有机物分解菌；③在不影响出水水质的前提下，提高了混合液有机底物的浓度，较大的提高了有机污染物的比降解速度，强化了生物处理；

(9)MBR 处理亚麻沤制废水的动力学参数为： $Y_g=0.6054\text{kgVSS/kgCOD}$ ， $K_d=0.1039\text{d}^{-1}$ ， $v_{\max}=0.536\text{kgVSS/kgCOD}\cdot\text{d}^{-1}$ ， $K_s=426.6\text{mg/L}$ ；

(10) MBR 处理亚麻沤制废水的污泥负荷不宜大于 $0.21\text{kgCOD/kgVSS}\cdot\text{d}$ ；

(11) MBR 处理亚麻沤制废水时，最短生物固体平均停留时间为 43.04d ，最佳生物固体平均停留时间为 $86.08\text{--}172.16\text{d}$ ，MBR 能完全能实现这一要求；

(12)为了优化 MBR 的水力条件，以有效控制沉积层积累，通过正交实验，得出曝气强度、抽吸时间和停吸时间对膜抽吸压力平均增长速率的影响主次顺序为：抽吸时间 > 停抽时间 > 曝气量。在本实验条件下，最佳组合操作条件为抽吸时间 12min ，停吸时间 4min ，曝气量 $0.13\text{m}^3/\text{h}$ ；

(13)实验中采用停止进水、持续曝气 6 小时的方式对膜进行水力清洗，在一段时间里控制了污泥向膜面的对流传递作用，而持续的曝气增强了反扩散作用和膜面的传递作用，使得沉积物以及附着生长生物得以松动、脱落，从而恢复了一部分膜通量。从本次实验结果来看，空曝气 6h 可以达到约 10% 的通量恢复效果。对膜组件采用先清水曝气、再用次氯酸钠为化学清洗剂，对膜组件进行化学清洗，此法可以有效去除膜面有机物及细菌污染。

6.2 建议

在利用 UASB-MBR 联合工艺处理亚麻沤制废水的实验研究中，认为有必要研究而因时间的关系，本论文未进行研究，建议今后可继续研究以下几个方面：

(1) 研究生物膜 MBR 中膜过滤过程与有机负荷、生物相、悬浮态污泥浓度以及混合液粘度之间的相关性，建立数学模型；在生物膜 MBR 中，可以对反应器的构造加以改进，将填料区和膜工作区分开，来考察是否有利于膜过滤过程；

(2) MBR 对木质素类物质的去除效果需进一步研究；

(3) 如何强化 MBR 去除木质素类物质效果需进一步探讨；

(4) MBR 中活性污泥特性需进一步研究；

(5) 在实验扩大时如何确定更为精确的停留时间。

致谢

本论文是在导师陈建中教授的悉心指导下完成的。从论文的选题、研究，实验的完成，到最后论文的撰写、定稿，都得到了导师的悉心指导和帮助。在论文研究阶段，从导师那里不仅学到了专业知识技能和探索思考的方法，更学到严谨治学、积极进取的科研精神和人生态度，这些让我终生受益。

导师广博的知识、精辟的见地、发现问题和分析问题的方法以及不断对新领域、新方法探索的精神，以及严谨的治学态度、严于律己的处世方式，都是我在以后的岁月中应努力学习和培养的。在日常生活上，也得到了导师无微不至的关心，使我顺利完成学业，在此，谨向导师表示衷心的感谢！

昆明理工大学环境学院实验室的余苏老师为实验提供了很多方便。另外，刘志华、李 晟、张蔚萍、刘志勇、周明罗、苏成西、王 洁、张海东、李惠民、谢星峰、谢小胜、吕锦玲等同学也给予了很大的帮助，在此一并表示感谢。

同时，谢谢一直深爱我，给我信心和勇气的家人，以及所有帮助过我的师长和朋友们！特别感谢我的母亲长期以来对我生活和学习上的帮助和鼓励！

康海笑

2005-4-11

参考文献

- [1] 顾国维,何义亮.膜生物反应器[M].北京:化学工业出版社,2002年.
- [2] 任南琪,王爱杰.厌氧生物技术原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2004年.
- [3] 张朝升,张可方.厌氧-好氧处理沤麻废水的实验研究[J].上海环境科学,1999,18(11):504-506.
- [4] 王绍斌,刘云奎,杨学海等.亚麻生产废水两相厌氧处理的研究[J].工业用水与废水,2004,35(1):39-41.
- [5] 瞿福平.氯代芳香化合物的生物降解性研究进展[J].环境科学,1997,18(2): 72-78.
- [6] 何 苗.杂环化合物及多环芳烃厌氧酸化降解性能的研究[J].中国给水排水,1997,13(3):13-16.
- [7] 李晶姬,李木子.用 UASB 法处理食品行业高浓度有机废水[J].辽宁城乡环境科技,1999,19(2): 51-53.
- [8] Aerbert, H.P. Fang. Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules[J]. Wat. Sci. Tech. 1995,31(8):165-172.
- [9] Aerbert, H.P. Fang. Effect of substrates on the UASB process[J]. Energ Technol Proprep 21st century. 1:190-197.
- [10] G. Yang and G.K.Anderson. Effects of wastewater composition on stability of UASB[J]. Journal of Environmental Engineering. 119(5):958-977.
- [11] HulshoffPOL L. W. The phenomenon of granulation of anaerobic sludge. Ph. D. Thesis. The Netherlands. Wau, 1989.
- [12] 王志盈.水污染控制现代生物反应理论[M].西安:西安建筑科技大学出版社,2002年.
- [13] 吴淑芳,尤纪雪.碱法麦草浆木聚糖处理后木质素及碳水化合物的变化[J].纤维素科学与技术,2002,6(2):46-46.
- [14] Yamamoto K,Hiasa M,Mahmood T et al.Direst Solid Liquid Separation Using Hollow Fiber membrane in an Activated Sludge Aeration Tank.Wat Sci Tech,1989, 21: 43-54.
- [15] Tatsuki Ueda,Klnji Hata et al.Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane.Wat Res.1997,31(3):489-494.
- [16] H Kishino,H Ishida et al.Dimestic wastewater reuse using a submerged membrane bioreactor.Desalination,1996,106:115-119.
- [17] Boran Zhang and Kazuo Yamamoto.Seasonal chang of microbial popu-lation and activities in a building wastewater reuse system using a mem- brane separation activted sludge process.Wat Sci Tech.,1996,34(6): 295-302.
- [18] 刘 锐,黄 霞,钱 易等.膜-生物反应器处理生活污水的中试研究[J].给水排水,1999,25(1):1-4.
- [19] 康海笑,陈建中,周明罗.UASB-MBR 联合工艺处理亚麻沤制废水的实验研究[J].水资源保护,2005,25(4):25-29.
- [20] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社.2002.210,227,102,88,102.
- [21] 潘容福,马蝶桂.广东造纸.1991,(4):32.
- [22] 蒋挺大.木质素[M].北京:化学工业出版社,2001年.
- [23] 沈耀良,王保贞.废水生物处理新技术[M].北京:中国环境科学出版社,2000年.
- [24] 胡威夷.常温 UASB 反应器在淀粉废水处理中的应用[J].废水处理,2000,31(2): 31-33.
- [25] 张朝升,张可方.A-O 工艺处理亚麻废水的实验研究[J].环境污染与防治,2001, 23(1):16-18.
- [26] Li Yu ping, Gorenflo A., Frimmel F. H. Ozonation and biodegradility of lignin in water[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2002,(3):290-294

- [27] Marshall A, et al. Desalination. 1993, 91: 65.
- [28] 郑样, 樊耀波. 膜生物反应器运行条件的优化及膜污染的控制[J]. 给水排水, 2001, 27(4): 41-44.
- [29] 桂萍, 黄霞, 陈颖等. 膜生物反应器运行条件对膜过滤特性的影响[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 38-41.
- [30] 刘志华. 一体式膜生物反应器的运行研究(硕士学位论文), 昆明理工大学图书馆, 昆明理工大学, 2004.
- [31] 林喆. 膜分离活性污泥法研究[J]. 城市环境与城市生态, 1997, 7(1): 6-9.
- [32] 黄江丽, 徐农, 施汉昌等. 用膜分离技术处理草浆黑液. 化工环保, 2004, (24): 224-226.
- [33] 张朝升, 张可方, 迟军. 高浓度有机废水处理过程中单宁、木质素的降解机理[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(6): 36-38.
- [34] 于德爽, 彭永臻, 凌云等. 水解酸化—气浮—SBR工艺处理亚麻废水[J]. 给水排水, 2002, 4(4): 32-33.
- [35] 张朝升. 亚麻沤制废水处理过程中单宁、木质素类物质的降解规律及分析[J]. 辽宁化工, 1996, 2(1): 30-33.
- [36] 高廷耀, 顾国维. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [37] C.P. 小莱斯利·格雷迪, 亨利 C. 利姆编著, 李献文等译. 废水生物处理理论与应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989.
- [38] 张自杰, 周帆编. 活性污泥生物学与反应动力学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [39] Muhammad H. Al-malack et al. Crossflow microfiltration with dynamic membranes[J]. Wat. Res. 1997, 31(8): 1969-1979.
- [40] Magara Y. Itoh M. wat. Sci. Tech, 1991, 23: 1583.
- [41] Devereux N. Hoare M. Biotechnol. 1986, 28: 422.
- [42] 李春杰. 错流膜生物反应器水力清洗特性研究[J]. 环境科学, 1999, 20(1): 57-60.
- [43] 王亚娥. 膜生物反应器中 UF 膜过滤阻力影响因素[J]. 中国给水排水, 2000, 16(2): 55-57.
- [44] Pillay V L et al. Improving the performance of anaerobic digesters at waste-water treatment works: the coupled crossflow microfiltration / digester process[J]. Wat. Sci. TPrh 1994, 30(12): 379-117.
- [45] Strohwalde N K H, Ross W R. Application of the ADUF processes to brewery effluent on a laboratory scale[J]. Wat. Sci. Tech. 1992, 25(10): 95-105.
- [46] 黄霞. 膜-活性污泥组合工艺的污水处理特性研究[J]. 资源、发展与环境保护. 第三届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集, 1995 95-102.
- [47] 樊耀波. 膜生物反应器中膜的最佳反冲洗周期[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 439-444.
- [48] 王晓琳. 膜的污染和劣化及其防治对策[J]. 工业水处理, 2001, 21(9): 1-5.
- [49] 崔峰等. 膜生物反应器运行中的膜污染问题[J]. 石油化工环境保, 2000, 3: 24-26.
- [50] 刘锐. 膜生物反应器长期运行中的膜污染控制[J]. 环境科, 2000, 21(2): 58-61.

附录 攻读硕士期间发表的论文

- 1、康海笑，陈建中，周明罗等.废水厌氧氨氧化工艺（ANAMMOX），广州环境科学，2004 年第三期.
- 2、康海笑，陈建中，周明罗等.UASB-MBR 联合工艺处理亚麻沤制废水的实验研究，水资源保护，2005 年待刊.
- 3、刘志勇，陈建中，康海笑等.酸性矿山废水的处理研究，四川环境，2004 年第六期.
- 4、周明罗，陈建中，康海笑等.膜生物反应器去除污染物的特性，云南环境科学，2005 年第四期