DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.2017.02.011

Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 对水解-MBR 工艺处理效能的影响特性

黄丽坤[1,2],王广智[2],李 伟[2],屈凡琦[1],王敬元[1],赵庆良[2]

(1.哈尔滨商业大学 食品工程学院,哈尔滨 150076;2.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘 要:为降低电镀废水中重金属对生物处理系统的冲击,采用水解-膜生物反应器(MBR)组合工艺对电镀综合废水进行处理,以重金属离子 Cu^{2+}、Ni^{2+} 为代表,重点研究不同质量浓度的重金属冲击下对水解-MBR 工艺处理电镀废水效能的影响,以及水中 DOMs 与微生物活性的变化情况.结果表明:在 Cu^{2+}、Ni^{2+} 质量浓度 5~20 mg/L 冲击下,水解-MBR 组合工艺对 COD 和 NH_4^+-N 去除效率分别在 75%和 45%以上.硝化细菌抗重金属冲击能力较差,水解-MBR 组合工艺对重金属 Cu^{2+}、Ni^{2+} 的耐受质量浓度可达 20 mg/L,而单纯 MBR 工艺仅为 10 mg/L.水解反应器可将污水中 HPI 大部分转化为 HPO-A,改善难降解有机物可生化性,芳香族化合物的含量明显降低.随着重金属 Cu^{2+}、Ni^{2+} 质量浓度的升高,MBR 反应器内活性污泥的 SOUR 值逐步下降,但水解-MBR 工艺 SOUR 受重金属的抑制率均比单独 MBR 工艺低 5%左右.由于水解使重金属毒性减弱,水解-MBR 系统中微生物的活性较高,系统中 EPS 含量和出水质量浓度均显著低于单独 MBR 工艺,且可以有效减少膜表面胶体物质和溶解性有机物形成,降低污泥滤饼层的形成速度,有效减缓膜污染的速率.

关键词:电镀废水;水解酸化;膜生物反应器;重金属

中图分类号:X522 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2017)02-0062-08

Influence characteristics of Cu^{2+} and Ni^{2+} on the treatment efficiency of hydrolysis-MBR process

HUANG Likun[1,2], WANG Guangzhi[2], LI Wei[2], QU Fanqi[1], WANG Jingyuan[1], ZHAO Qingliang[2]

(1.School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 2.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to reduce the impact of heavy metals on the biological treatment system of electroplating wastewater, a lab-scale process combined with hydrolysis reactor and membrane bioreactor (MBR) was used to treat electroplating wastewater. Taking Cu^{2+} and Ni^{2+} as research objects, the effects of different metal concentrations on the electroplating wastewater treatment were studied, and the changes of DOMs and microbial activity in water were analysed simultaneously. The experimental results showed that the removal efficiencies of COD and NH_4^+-N were above 75% and 45%, respectively, when the concentration of Ni^{2+} and Cu^{2+} was 5-20 mg/L. Nitrification bacteria's ability to resist heavy metal impact was weak. The tolerance concentration of Ni^{2+} in hydrolysis reactor combined with MBR was 20 mg/L and only 10 mg/L in MBR. The hydrolysis reactor could convert most of HPI into HPO-A, which could improve the biodegradability of refractory organic compounds, and the content of aromatic compounds was obviously decreased. With the increase of Ni^{2+} and Cu^{2+}, the SOUR value of activated sludge in MBR reactor was gradually decreased, but the inhibition rate of SOUR in hydrolysis reactor combined with MBR was 5% lower than that in MBR. Due to the hydrolysis, the toxicity of heavy metals decreased. In hydrolysis reactor combined with MBR, the activity of microorganism was higher, and the content of EPS and the effluent concentration were significantly lower than those in MBR. The formation of colloid, dissolved organic matter and sludge cake layer could be reduced effectively, which retarded the rate of membrane fouling.

Keywords: electroplating wastewater; hydrolysis acidification; MBR; heavy metal

电镀行业是当今全球三大污染行业之一,生产废水成分复杂,有毒有害物质多,污染物质量浓度高,可生化性差,其主要污染物为重金属(Cu、Ni、Cr、Zn 和 Cd)、氰化物、有机物等[1].针对电镀废水不同的污染物有不同的处理方法,如废水中重金属、氰化物、酸碱等主要通过物化法处理[2-6],COD、氮类等污染物主要通过生化法处理达标排放[7-9].由于电镀废水中存在多种生物毒性较大的重金属,其对生物处理单元易造成严重冲击,可导致后续生化工艺经常崩溃,难以稳定运行.赖日坤[10]采用微电解对电镀废水进行预处理,再通过厌氧好氧工艺,使

收稿日期:2016-02-16
基金项目:国家重大科技专项(2013ZX07201-007-003);中国博士后科学基金(2012M510965)
作者简介:黄丽坤(1980—),女,博士,副教授;
赵庆良(1962—),男,教授,博士生导师
通信作者:王广智,hitwgz@126.com

COD 的去除率达 75.08%.陆道峰等[11]采用水解酸化结合改良型 A/O 工艺对电镀废水进行处理，为了降低电镀废水中有毒有害物质对生物处理系统的冲击，将电镀废水和生活污水按 1∶3 比例混合后进入生物处理单元，对 COD、NH_4^+-N 去除率可达 83%和 98%.随着国家新的《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)启动实施，对电镀废水的 COD、NH_4^+-N、TN 等生化指标排放限值显著提高[12]，如何在多种重金属存在条件下使电镀废水达标排放，成为急需解决的主要问题.

近年来，膜生物反应器(membrane bioreactor，MBR)因占地小、容积负荷高、污泥产量少、出水水质高等特点广泛应用于各种类型污水处理中[13-15]，以满足更高的排放要求.但在大多数 MBR 反应器中，反硝化受到抑制，系统的脱氮效率受到影响.针对电镀废水的水质特点，本研究采用了水解酸化作为 MBR 预处理手段，同时为提高系统的脱氮能力，在 MBR 中设置缺氧区，对好氧区的硝化液进行回流[16-18]，并以重金属离子 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 为代表，研究了不同质量浓度的重金属冲击下对水解-MBR 工艺处理电镀废水效能的影响，以及水中溶解性有机物(dissolved organic matter，DOMs)的变化及微生物活性的变化，以期为该组合工艺的在电镀废水处理工程应用提供技术支持.

1　实　验

1.1　实验用水

反应器启动期间，采用哈尔滨工业大学二校区的生活污水进行驯化培养微生物，其水质特征如表 1 所示.参考重金属的毒性和电镀废水排放标准，综合考虑后向生活污水中投加重金属(Cu^{2+} 和 Ni^{2+})和电镀中常用的表面活性剂(十二烷基磺酸钠)、光亮剂(糖精钠)和稳定剂(聚乙二醇)模拟电镀废水.水中十二烷基磺酸钠、糖精钠、聚乙二醇的质量浓度分别为 2.5、1、3.5 mg/L，重金属冲击实验分 3 阶段进行，不同阶段 Cu^{2+}、Ni^{2+} 的质量浓度分别为 5、10 和 20 mg/L.

表 1　水质特征

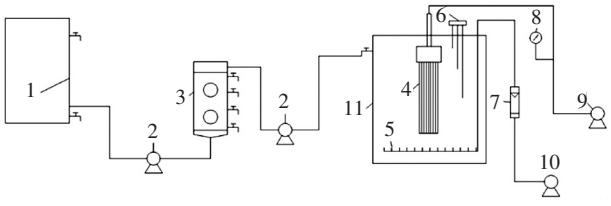
Tab.1　Water quality characteristics

COD/(mg·L^{-1})	NH_4^+-N/(mg·L^{-1})	TP/(mg·L^{-1})	pH	温度/℃
250~440	30~40	3.5~6.0	6.4~7.6	10~18

1.2　实验装置

水解-MBR 反应装置由水解反应器和 MBR 反应器组成(见图 1)，记为 HMBR 工艺.MBR 反应器有效容积 20 L，水解反应器有效容积为 11.8 L.反应器由有机玻璃制成，其中水解反应器直径 D = 150 mm，有效高度 670 mm，有效容积为 11.8 L，MBR 规格为 $L\times B\times H$ = 400 mm×200 mm×250 mm，总有效容积为 20 L.水解反应器和 MBR 的水力停留时间(hydraulic retention time，HRT)分别为 5 和 9 h.水解反应器采用连续进水、连续出水的运行方式，由进水泵控制停留时间.MBR 采用连续进水、间歇出水的运行方式，出水通过三针式液位计进行控制，保证进水流速小于出水速度.中空纤维膜直接浸入到反应器中与废水接触，中空纤维膜的材质为聚偏氟乙烯(PVDF)，孔径为 0.2 μm，膜面积为 0.2 m^2.由压力传感器检测跨膜压差(transmembrane pressure difference，TMP)，当压力为 0.2 MPa 时，取出膜组件进行清洗.MBR 反应器改进后增加缺氧区，有效容积为 4 L.在 MBR 反应器的好氧区设置微孔曝气管，采用曝气泵进行不间断曝气，由转子流量计控制曝气量，曝气量为 14 mL/min.硝化液回流通过蠕动泵完成，回流比为 150%.

对照反应装置为单独 MBR 反应器，记为 MBR 工艺.反应器进水与 HMBR 工艺进水保持一致，其他运行参数不变.实验以每 6 d 为一个阶段，每阶段结束后，改用生活污水纯培养，使系统的微生物活性恢复.当连续 2 d 的 COD 去除率稳定在 85%以上，恢复期结束，开始下一阶段实验.



1—水箱；2—进水泵；3—水解反应器；4—中空纤维膜组件；5—穿孔曝气管；6—三针式液位计；7—气体流量计；8—真空表；9—真空泵；10—曝气泵；11—膜生物反应器

图 1　水解-MBR 反应器示意

Fig.1　Schematic diagram of the lab-scale hydrolysis acidification-MBR reactor

1.3　污泥接种

MBR 反应器的接种污泥取自哈尔滨市某污水厂 A/O 池好氧段的污泥，水解池的污泥取自污泥消化间.在启动阶段，反应器利用生活污水采用间歇运行方式并监测 COD 指标，反应器经过 10 d 的启动培养，对 COD 去除率稳定在 80%左右，采用连续进水的方式运行.最终控制水解反应器中污泥质量浓度在 8 000 mg/L 左右，MBR 反应器中污泥质量浓度在 4 500 mg/L 左右.

1.4　分析方法

COD、NH_4^+-N 均采用国家标准方法进行检测；

MLSS 和 MLVSS 采用重量法测定;DOMs 借助树脂分级实验[19],利用树脂的吸附性能不同,将 DOMs 分为过渡亲水性中性有机物(transphilic neutral, TPI-N)、疏水性有机酸(hydrophobic acid, HPO-A)、疏水性中性有机物(hydrophobic neutral, HPO-N)、亲水性有机物(hydrophilic fraction, HPI)和过渡亲水性有机酸(transphilic acid, TPI-A)5 种组分,利用总有机碳测定仪(TOC-VCPN,日本岛津)测定;UV_{254}采用 254 nm 下紫外分光光度计[20](T6,北京普析通用)测定;多糖采用硫酸-蒽酮法检测[21],蛋白质采用 Lowry 法检测[22];微生物代谢活性用比耗氧速率(specific oxygen consumption rate, SOUR)法测定[23](Oxi-3205SET1,德国 TWT);膜组件采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行观察[28](Quanta 200,美国 FEI).

2 结果与分析

重金属的冲击会使微生物的活性降低,不同种类微生物对重金属的耐受性不同,受到的影响也会不同.从系统对污染物去除率、微生物生物活性、有机污染物转化和膜污染等角度,研究了 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 对水解-MBR 工艺的影响.

2.1 重金属冲击负荷对系统处理 COD 和 NH_4^+-N 的影响

在不同 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 冲击负荷下,HMBR 和 MBR 工艺对 COD、NH_4^+-N 的去除率见图 2、3.由图 2 可知,进水 COD 在 260~426 mg/L 波动,在 3 个试验阶段进水 COD 平均分别为 301.0、323.0、313.0 mg/L.在此条件下,单独 MBR 工艺出水 COD 平均为 37.7、65.5、97.2 mg/L,对 COD 平均去除率为 87.7%、79.2%、68.9%,而 HMBR 工艺出水 COD 平均为 31.2、35.6、73.3 mg/L,对 COD 平均去除率为89.6%、88.4%、76.3%.对比来看,在第一试验阶段(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度为 5 mg/L),两种工艺对 COD 的去除差异不大,这主要是由于重金属质量浓度较低,微生物可以迅速将其吸附,且低质量浓度重金属对微生物的影响较小.在第二试验阶段(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度为 10 mg/L),单独 MBR 工艺对 COD 的去除率迅速下降,而 HMBR 工艺对 COD 去除率也有一定程度下降,但下降的幅度较小.到第三阶段时(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度为 20 mg/L),单独 MBR 工艺对 COD 去除率下降幅度进一步加大,两种工艺对 COD 去除率的差异进一步拉大.随着重金属质量浓度的增加,HMBR 工艺对 COD 去除率稳定在 75%以上,而单独 MBR 工艺对 COD 去除率恶化至 70%以下.

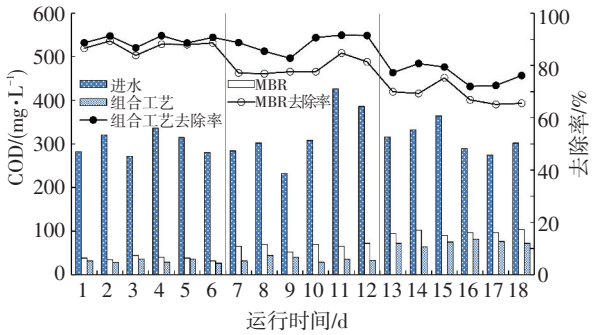


图 2 各阶段 HMBR 和 MBR 工艺对 COD 的去除效果

Fig.2 COD removal efficiency of HMBR and MBR processes in different stages

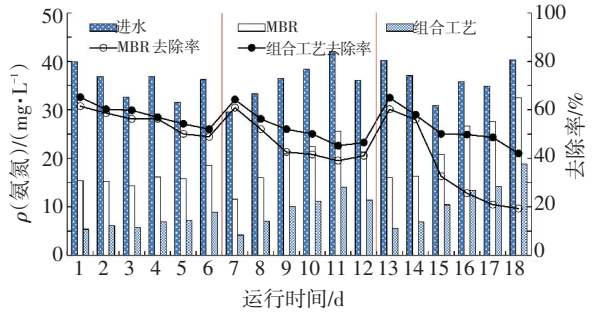


图 3 各阶段 HMBR 和 MBR 工艺对 NH_4^+-N 的去除效果

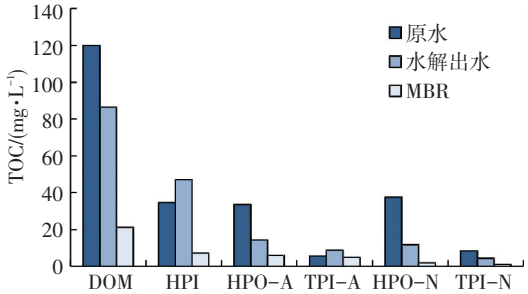
Fig.3 NH_4^+-N removal efficiency of HMBR and MBR processes in different stages

由图 3 可知,进水 NH_4^+-N 质量浓度在 29.6~42 mg/L 波动,3 个试验阶段进水 NH_4^+-N 的平均质量浓度分别为 35.7、35.9 和 36.5 mg/L.在此条件下,单独 MBR 工艺出水 NH_4^+-N 平均质量浓度分别为 15.9、19.6 和 23.3 mg/L,对 NH_4^+-N 平均去除率为 55.3%、46.2%和 35.8%,而 HMBR 工艺出水 NH_4^+-N 平均质量浓度则为 6.7、9.6 和 11.5 mg/L,对 NH_4^+-N平均去除率为 58.1%、52.4%和 52.3%.从试验结果来看,随着运行时间的延长和重金属冲击负荷的增加,两种工艺对 NH_4^+-N 的去除能力都在逐步下降,表明硝化细菌与重金属离子接触时间越长,受抑制影响越大,在抗重金属冲击能力方面较差.在第二试验阶段(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度为 10 mg/L),两种工艺的出水水质均迅速恶化,HMBR 工艺对 NH_4^+-N去除率为 50%左右,而单独 MBR 工艺则减少到 40%左右.到第三阶段末期(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度为20 mg/L),当重金属质量浓度增加到 20 mg/L,单独 MBR 中 NH_4^+-N 的去除率不到 20%,系统即将崩溃,而 HMBR 还能保证 45%的去除率.可以看出,HMBR 工艺经过水解反应器的缓冲作用,好氧处理单元内微生物受重金属的影响减弱,可以保证对 NH_4^+-N 具有较高去除率.

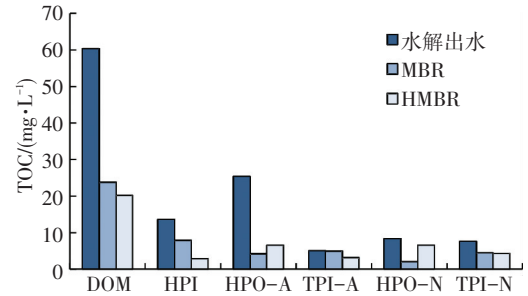
2.2 重金属冲击负荷对系统中溶解性有机物的影响

溶解性有机物(DOMs)主要成分包括腐殖酸类、富里酸类和亲水性有机酸,以及其他微量物质如

糖类物质、氨基酸等.目前，很多学者认为 DOMs 可以通过结合电子、絮凝或吸附重金属[24-25]，在重金属废水生物处理过程中有重要作用.图 4 为在试验初期和后期，HMBR 和 MBR 工艺出水组分中 DOMs 质量浓度变化.



(a) 试验初期(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 0 mg/L)



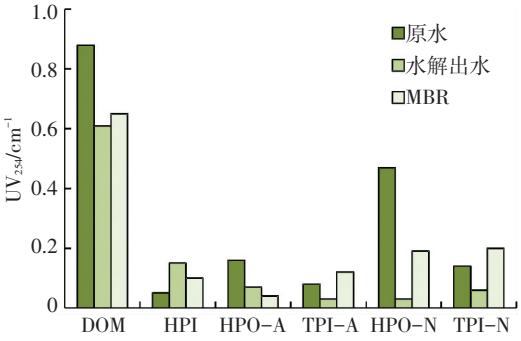
(b) 试验后期(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 20 mg/L)

图 4　HMBR 和 MBR 出水组分中 DOMs 变化

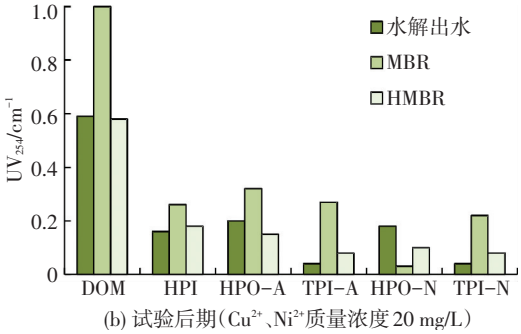
Fig.4　DOMs in the effluent of HMBR and MBR processes

由图 4(a)可知，水解反应器和 MBR 对 TOC 去除率分别达 27.9%和 82.3%，这与 COD 的去除率一致.原水中 TOC 的主要成分是 HPI(29.0%)、HPO-A(28.1%)和 HPO-N(31.2%)，三者加起来占 88.1%.重金属冲击前(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 0 mg/L)，原水经过水解反应器以后，HPI 的质量浓度进一步增加，而 HPO-A 和 HPO-N 的质量浓度则刚好相反，呈现出大幅减少的趋势，二者的消减比例达 50.6%.这证明了在水解反应优先降解的组分是 HPO-A(η=57.7%)和 HPO-N(η=68.5%)，这一现象的解释为 HPO-A 和 HPO-N 均为疏水性物质，分子质量较高，容易被水解细菌利用，通过水解反应变为小分子的亲水性的有机酸(如乙酸).MBR 反应器则主要是 HPI(84.6%).重金属冲击后(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 20 mg/L)，水解反应器中 DOMS 的主要成分是 HPO-A(42.1%)，HPI 含量大幅减小，去除率达 32%，其他 3 种组分比例基本不变.这说明受金属冲击后，污水 HPI 大部分转化为 HPO-A.冲击前，MBR 出水的主要成分是 HPI、HPO-A 和 TPI-A，HPO-N 和 TPI-N 质量浓度极低，表明生物降解作用能有效去除 HPO-N 和 TPI-N.HMBR 系统中出水 DOC 低于 MBR 系统，此结果与之前 COD 的去除情况相似；同时 MBR 系统出水中主要是 HPI(33.4%)而 HMBR 系统则是 HPO-A 和 HPO-N(二者各占 32.4%).HMBR 系统的出水以疏水性物质为主.MBR 系统则以亲水性有机物为主.考虑到表面活性剂、固定剂、光亮剂等均为亲水性物质，HMBR 系统更适合处理含亲水性物质较多的废水.

图 5 为试验初期和后期，HMBR 和 MBR 工艺出水 UV_{254} 变化.



(a) 试验初期(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 0 mg/L)



(b) 试验后期(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 20 mg/L)

图 5　HMBR 和 MBR 出水 UV_{254} 变化

Fig.5　UV_{254} in the effluent of HMBR and MBR processes

由图 5(a)可知，原水中 UV_{254} 的主要成分为 HPO-N(53.4%)，这说明原水中的芳香性有机物主要来自 HPO-N.水解反应器去除了原水中 36.1% UV_{254}，表明水解反应可去除部分的芳香族化合物；而 MBR 出水 UV_{254} 比水解出水高 6.6%，表明芳香族化合物在 MBR 反应器中有累积，HMBR 工艺对 UV_{254} 的降解主要来自于水解.水解出水中 HPI 是 UV_{254} 的主要成分(24.5%)，水解工艺对 HPO-N 的处理效果最好，去除率达 93.61%.对照图 5(b)中的重金属冲击后(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 0 mg/L)水解出水可以发现，冲击后水解出水的芳香族化合物的含量明显降低，这可能是由于重金属的刺激作用使微生物的活性增加，芳香族化合物去除率升高.MBR 出水中，TPI-A、HPO-N 和 TPI-N 是 UV_{254} 的主要成分，含量较水解反应器增幅明显，这主要是由 HPI 和 TPI-A 转化而来的.需注意的是 MBR 出水中 TPI-A 的含量甚至比原水还高，这说明 TPI-A 的可生物降解性能较差，容易在生物处理单元内累积.由图 5(b)可知，重金属冲击后 MBR 出水中芳香族化

合物的含量接近 HMBR 的 2 倍,HMBR 系统出水中芳香族化合物比水解出水仅有小幅降低,表明好氧处理单元对芳香族化合物的降解性能较差.

2.3 重金属冲击负荷对系统中好氧污泥活性的影响

SOUR 是评价污泥微生物代谢活性的一个重要指标[26-27],系统进水特性的变化及污泥性质的变化可由不同时期 SOUR 的变化来判断.图 6 为两种工艺在不同重金属冲击下 SOUR 的变化.

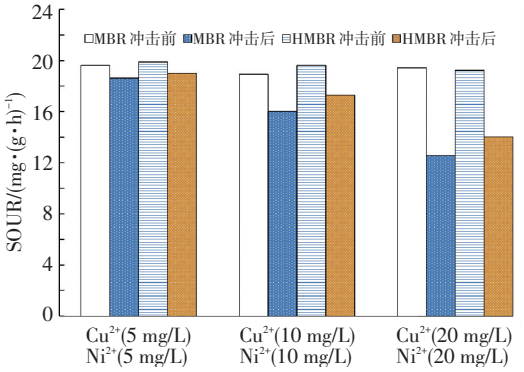


图 6 重金属冲击对污泥 SOUR 的影响

Fig.6 Effect of heavy metals shocking on activated sludge SOUR

由图 6 可知,在 3 个试验阶段,单独 MBR 工艺受冲击后 SOUR 值为 18.62、16.02 和 12.58 mg/(g·h),抑制率为 5.1%、15.4% 和 35.22%,而 HMBR 工艺 SOUR 值则为 19.10、17.28 和 14.01 mg/(g·h),抑制率为 4.4%、11.9% 和 27.18%.可以看出,随着重金属质量浓度的升高,MBR 反应器内活性污泥的 SOUR 值逐步下降.随着重金属冲击负荷的增加,HMBR 工艺 SOUR 的下降值远远小于单独 MBR 的下降值,HMBR 工艺在各阶段的抑制率均比单独 MBR 工艺低 5%左右;HMBR 工艺在第三阶段(Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 质量浓度各 20 mg/L)的 SOUR 值接近于单独 MBR 工艺第二阶段(Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 质量浓度各 10 mg/L),体现了 HMBR 工艺具有较强的抗冲击负荷能力.这主要是由于水解反应器中微生物将部分重金属吸附,或者是受重金属的刺激分泌大量的 EPS 与重金属形成螯合物,在降低重金属质量浓度的同时减轻重金属的毒性作用,最大程度地保护了后续好氧处理单元内的微生物.

2.4 重金属冲击负荷对系统出水 EPS 的影响

EPS 是由细菌分泌形成的胞外聚合物,蛋白质和多糖是 EPS 的主要成分.研究认为重金属可刺激好氧微生物 EPS 增加从而减弱重金属的毒性影响[28-29],并且 EPS 是影响 MBR 工艺膜污染关键因素.多糖是污泥 EPS 的主要成分之一,对 MBR 工艺膜污染速率的影响较大,图 7 为重金属冲击前后系统出水的多糖变化.

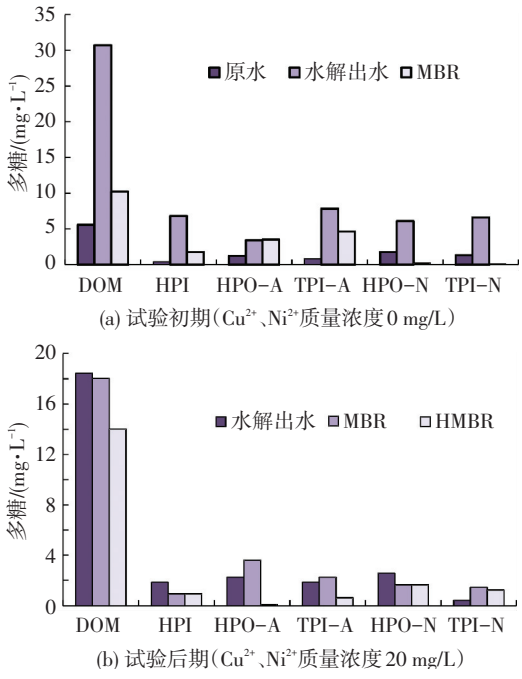


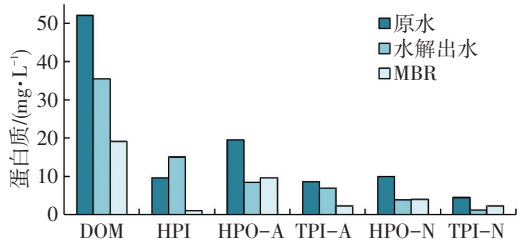
图 7 HMBR 和 MBR 出水多糖的变化

Fig.7 Polysaccharide in the effluent of HMBR and MBR processes

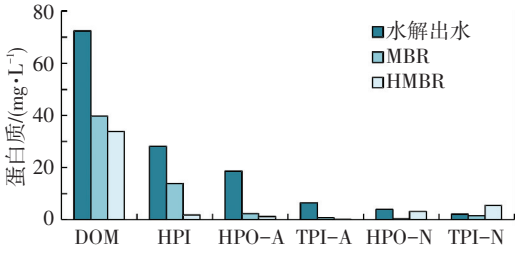
由图 7 可知,多糖在原水中主要分布在 HPO-A(22.2%)、HPO-N(31.5%)和 TPI-N(24.1%)中.水解出水中多糖质量浓度达 30.72 mg/L,是原水中多糖质量浓度的近 6 倍(原水多糖为 6.21 mg/L).主要是因为水解反应将水中悬浮的有机颗粒溶解,进而使多糖的质量浓度大幅升高.受重金属冲击后,水解反应器出水中多糖的质量浓度仅为 18.21 mg/L,这是由于重金属的毒害作用使水解反应器中微生物的活性大幅降低,从而使水解效率降低,多糖的溶出速率减慢.重金属冲击前,MBR 对溶解性多糖类有机物有较好的去除作用,去除率达 66.7%,但是多糖质量浓度较原水有所升高,是原水中多糖质量浓度的 1.83 倍.这是由于水解作用将颗粒物水解后生成大量的多糖,进而使水解出水中多糖的质量浓度升高.单独 MBR 出水中,多糖质量浓度由高到低的顺序为 TPI-A(45.5%) > HPO-A 和 HPI > HPO-N 和 TPI-N,表明 MBR 对中性有机物的去除效果较好.对照重金属冲击后(Cu^{2+}、Ni^{2+} 质量浓度 20 mg/L)MBR 和 HMBR 出水多糖质量浓度可以发现,HMBR 系统出水多糖质量浓度较低,这主要是由于重金属的直接冲击作用使 MBR 系统中污泥 EPS 的分泌物增多,而 HMBR 系统受水解反应器的保护作用,微生物活性较高,去除能力较强,可将大多数多糖去除.MBR 系统出水 HPO-A 和 TPI-A 占主要成分,而 HMBR 中 HPO-N 和 TPI-N 为主要成分,表明 HMBR 对亲水性、过度亲水性的有机物均有良好的去除作用.

蛋白质也是污泥 EPS 的主要成分之一,通过水

中溶解性蛋白的质量浓度可以在一定程度上判断污泥中微生物的活性.重金属冲击前后各系统出水中蛋白的变化如图 8 所示.



(a) 试验初期(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 0 mg/L)



(b) 试验后期(Cu^{2+}、Ni^{2+}质量浓度 20 mg/L)

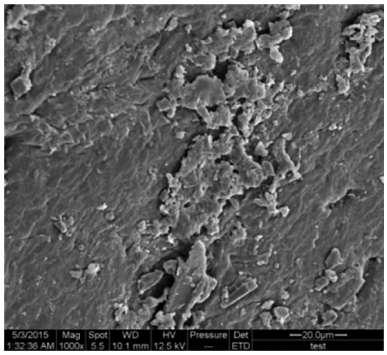
图 8　HMBR 和 MBR 出水溶解性蛋白质的变化

Fig.8　Soluble protein in the effluent of HMBR and MBR processes

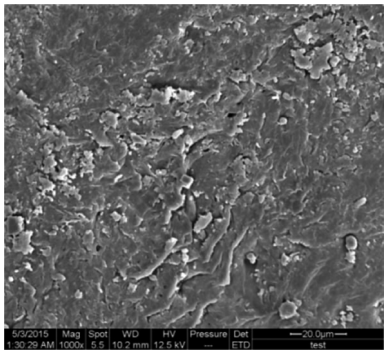
由图 8 可知,原水中溶解性蛋白质的分布较为均匀,最多的为 HPO-A(37.5%)、最少的是 TPI-N(8.5%),其余 3 种组分的含量接近(18%左右).原水经过水解反应器处理后,出水中溶解性蛋白质量浓度降低 16.6 mg/L.这主要是因为 HPO-A、HPO-N 和 TPI-N 被大幅降解,说明水解系统中蛋白去除的先后顺序是疏水性蛋白质、亲水性蛋白质.加入重金属冲击后(Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 质量浓度各 20 mg/L),水解出水中蛋白的质量浓度大幅升高达 72.62 mg/L,是未加重金属冲击时的 1.4 倍,这主要是由于微生物系统通过分泌大量的蛋白来与重金属结合,进而降低重金属的生物毒性.加重金属的水解系统中 HPI 和 HPO-A 占主要成分,其他 3 种成分质量浓度很低,这说明加入重金属后,中性物质优先被降解去除.未加重金属前,MBR 系统出水中 HPI 的质量浓度极低,大部分被降解去除,而 HPO-A 的质量浓度增加,甚至略高于水解反应器出水.重金属冲击后(Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 质量浓度各 20 mg/L),HMBR 的处理效果远高于 MBR,这主要是由于水解作用使水中小分子蛋白质增加,提高了有机底物的质量浓度,而且水解缓冲使重金属的毒性减弱,HMBR 系统中微生物的活性较高.此外,HMBR 系统蛋白主要存在于 HPO-N 和 TPI-N 中,而 MBR 系统则主要是 HPI,表明 HMBR 系统优先处理亲水性有机酸类.

2.5　重金属冲击负荷对系统膜组件影响

膜组件是影响 MBR 系统正常运行的重要条件,重金属冲击可以刺激微生物 EPS 增加,加快膜污染的速率[30-31].为考察重金属冲击后系统中膜的污染情况,对膜组件的表面形态进行 SEM 分析.MBR 和 HMBR 膜组件的 SEM 照片如图 9 所示.可以看出,单独 MBR 工艺远比 HMBR 的膜表面粗糙,膜表面出现了明显的污泥滤饼层,在同等的放大倍数下,MBR 工艺的污泥滤饼层厚度大于 HMBR 工艺,而且 MBR 中的污泥滤饼层比较密室,而 HMBR 中的滤饼层比较疏松.这主要是由于 MBR 直接受重金属冲击,好氧微生物 EPS 分泌量增加,而滤饼层在膜表面堆积增加,使得膜孔径减小和 TMP 增加,膜通量降低,单位时间出水量减小,膜污染速率加快.而 HMBR 系统中经过水解反应器的缓冲作用后,可以有效减少膜表面胶体物质和溶解性有机物形成,降低污泥滤饼层的形成速度,滤饼层较小,膜污染的速率较 MBR 慢,可有效延长膜组件的使用周期[32].



(a) MBR



(b) HMBR

图 9　重金属冲击后膜组件的 SEM 照片

Fig.9　SEM photographs of membrane module after high metals shocking

3　结　论

1)在重金属 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 负荷冲击时,水解-MBR 组合工艺对 COD 和 NH_4^+-N 去除效能显著高于单独 MBR 工艺,对 COD 和 NH_4^+-N 去除效率分别在 75%和 45%以上.随着重金属质量浓度的升高,两种工艺去除效能的差异逐渐拉大,硝化细菌在抗重金属冲击能力方面较差,NH_4^+-N 去除效率受重金属影响较为严重,水解-MBR 组合工艺对重金属

Cu^{2+}、Ni^{2+}的耐受质量浓度为 20 mg/L,而单纯 MBR 工艺仅为 10 mg/L.

2)水解-MBR 工艺适合处理含亲水性物质较多的废水,在重金属 Cu^{2+}和 Ni^{2+}负荷冲击后,水解反应可将污水中 HPI 大部分转化为 HPO-A,改善难降解有机物可生化性,芳香族化合物的含量明显降低.水解-MBR 工艺出水以疏水性物质为主,而 MBR 工艺出水则是以亲水性有机物为主,且出水中芳香族化合物含量接近于水解-MBR 工艺出水的 2 倍.

3)随着重金属 Cu^{2+}和 Ni^{2+}质量浓度的升高,MBR 反应器内活性污泥的 SOUR 在逐步下降,但水解-MBR 工艺 SOUR 的下降值远远小于单独 MBR,水解-MBR 工艺 SOUR 受重金属的抑制率均比单独 MBR 工艺低 5%左右.水解反应器中微生物将部分重金属吸附,或者是受重金属的刺激分泌大量的 EPS 与重金属形成螯合物,在降低重金属质量浓度的同时减轻重金属的毒性作用,最大程度地保护了后续好氧处理单元内的微生物,体现了水解-MBR 工艺具有较强的抗冲击负荷的能力.

4)受重金属冲击后,水解反应器通过微生物系统分泌大量的蛋白来与重金属结合,进而降低重金属生物毒性,水解出水中蛋白质质量浓度大幅升高,但由于微生物活性降低使多糖的溶出速率减慢.由于水解使重金属毒性减弱,水解-MBR 系统中微生物的活性较高,系统中出水质量浓度均显著低于单独 MBR 工艺.

5)与单独 MBR 工艺相比,水解-MBR 系统中经过水解反应器的缓冲作用后,有效减少膜表面胶体物质和溶解性有机物形成,降低污泥滤饼层的形成速度,滤饼层较小,膜污染的速率较 MBR 慢,可有效延长膜组件的使用周期.

参考文献

[1] 王文星. 电镀废水处理技术研究现状及趋势[J]. 电镀与精饰, 2011,33(5):42-46.
WANG Wenxing. Advances and trends of treatment techniques for electroplating wastewater[J]. Plating & Finishing, 2011,33(5):42-46.

[2] DAKIKY M, KHAMIS M, MANASSRA A, et al. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents[J]. Advances In Environmental Research, 2002, 6(PII S1093-0191(01) 00079-X4):533-540.

[3] SHI T, WANG Z, LIU Y, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3):900-906.

[4] SAHA B, ORVIG C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254(23/24):2959-2972.

[5] OROZCO A F, CONTRERAS E M, ZARITZKY N E. Cr (VI) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1):657-665.

[6] 黄明, 魏彩春, 陆燕勤, 等. 化学分类法处理电镀生产废水[J]. 桂林工学院学报, 2003(1):85-88.
HUANG Ming, WEI Caichun, LU Yanqin, et al. Chemical classification treatment in electroplating wastewater[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2003(1):85-88.

[7] MEHMOOD C T, BATOOL A, QAZI I A. Combined biological and advanced oxidation treatment processes for COD and color removal of sewage water[J]. International Journal of Environmental Science and Development, 2013, 4(2):88-93.

[8] 高大文, 李昕芯,安瑞,等. 不同 DO 下 MBR 内微生物群落结构与运行效果关系[J]. 中国环境科学, 2010, 31(2):209-215.
GAO Dawen, LI Xinxin, AN Rui, et al. Relationships between microbial community structure and the performance of MBR under different dissolved oxygen[J]. China Environmental Science, 2010, 31(2):209-215.

[9] 刘锐.膜生物反应器和传统活性污泥工艺的比较[J]. 环境科学, 2001, 22(3):20-24.
LIU Rui. A comparison between a submerged membrane bioreactor and a conventional activated sludge process[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2001, 22(3):20-24.

[10] 赖日坤. 电镀废水中有机污染物处理的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2009:60.
LAI Rikun. Study on treatment of the organic contamination in plating wastewater[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2009:60.

[11] 陆道峰, 徐乐中, 郭永福, 等. 水解酸化+改良型 A/O 工艺处理电镀废水尾水效能研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(9):89-92.
LU Daofeng, XU Lezhong, GUO Yongfu, et al. Treatment of actual electroplating tail water with hydrolytic acidification and innovated A/O process[J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(9):89-92.

[12] KWANG H C, DAVID S H. Sequencing batch membrane reactor treatment: Nitrogen removal and membrane fouling evaluation wastewater[J]. Water Environment Research, 2000, 72(4):490498.

[13] ZHANG D J, VERSTRAETE W. The treatment of high strength wastewater containing high concentrations of ammonium in a staged anaerobic and aerobic membrane bioreactor[J]. Environmental Engineering and Science, 2002, 1(4):303-310.

[14] GUERRERO L, OMIL F, MNDEZ R, et al. Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein[J]. Water Research, 1999, 33(15):3281-3290.

[15] HELMER C, KUNST S, JURETSCHKO S, et al. Nitrogen loss in a nitrifying biofilm system[J]. Water Science and Technology, 1999, 39(7):13-21.

[16] ONG S, TOORISAKA E, HIRATA M, et al. Effects of nickel(II) addition on the activity of activated sludge microorganisms and

activated sludge process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 113(1/2/3):111-121.

[17] SEMERCI N, CECEN F. Importance of cadmium speciation in nitrification inhibition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1/2):503-512.

[18] YOU S, TSAI Y, HUANG R. Effects of heavy metals on the specific ammonia and nitrate uptake rates in activated sludge[J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(7):1207-1215.

[19] LABANOWSKI J, FEUILLADE G. Combination of biodegradable organic matter quantification and XAD-fractionation as effective working parameter for the study of biodegradability in environmental and anthropic samples [J]. Chemosphere, 2009, 74(4): 605-611.

[20] 刘莹,盛飞,陈文婷,等. UV_{254}在煤制气废水处理中的指示作用[J].环境工程学报,2015, 9(4):1809-1814.
LIU Ying, SHENG Fei, CHEN Wenting, et al. Indicative role of UV_{254} in coal gasification wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(4):1809-1814.

[21] 王琼. 铜、锌离子对电镀废水生物处理单元影响的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2014:73.
WANG Qiong. Influence of copper and zinc on biological treatment unit for electroplating wastewater treatment plant[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014:73.

[22] 李荣贞,王彬,李虎,等. Lowry 法测定人凝血因子Ⅷ蛋白含量[J]. 北方药学, 2014(12):27-29.
LI Rongzhen, WANG Bin, LI Hu, et al. Determination of protein assay of human coagulation factor Ⅷ by Lowry method[J]. Journal of North Pharmacy, 2014(12):27-29.

[23] 孙晓莹,张轶凡,聂英进,等. 活性污泥比耗氧速率的测定及其在污水处理厂的应用[J]. 天津建设科技, 2009, 19(6):56-59.
SUN Xiaoying, ZHANG Tiefan, NIE Yingjin, et al. Determination of oxygen consumption rate of activated sludge and its application in wastewater treatment plant[J]. Tianjin Construction Science and Technology, 2009, 19(6):56-59.

[24] 王子超. 盐度和重金属对序批式生物反应器性能及微生物群落结构影响的研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2014:193.
WANG Zichao. Effects of salinity and heavy metals on the performance and microbial community structure of sequencing batch bioreactor[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014:193.

[25] HU Z Q, CHANDRAN K, GRASSO D, et al. Comparison of nitrification inhibition by metals in batch and continuous flow reactors [J]. Water Research, 2004, 38(18):3949-3959.

[26] 欧阳科,谢珊,刘辉,等.曝气量对膜生物反应器污泥特性和膜污染的影响[J]. 中国给水排水, 2011, 27(13):19-22.
OUYANG Ke, XIE Shan, LIU Hui, et al. Influence of aeration rate on activated sludge characteristics and membrane fouling in membrane bioreactor [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(13):19-22.

[27] 杨小丽,王世和,卢宁.一体式 MBR 控制膜污染的最佳曝气强度及影响因素[J].水处理技术,2006,32(5):17-19.
YANG Xiaoli, WANG Shihe, LU Ning. Optimum aeration strength and its influencing factors for membrane fouling control in an integrated membrane bioreactor[J]. Technology of Water Treatment, 2006, 32(5):17-19.

[28] CHEN W, SUN F Y, WANG X M, et al. A membrane bioreactor for an innovative biological nitrogen removal process [J]. Water Science and Technology, 2010, 61(3):671-676.

[29] FU Zhimin, YANG Fenglin, ZHOU Feifei, et al. Control of COD/N ratio for nutrient removal in a modified membrane bioreactor (MBR) treating high strength wastewater [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1):136-141.

[30] LEE W. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 216(1/2):217-227.

[31] WANG Z, WU Z, TANG S. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor[J]. Water Research, 2009, 43(9):2504-2512.

[32] ARABI S, NAKHLA G. Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 324(1):142-150.

(编辑　刘　彤)