

# MBR 工艺深度处理印刷电路板废水的研究

聂 凯, 黄伊丕, 潘涌璋, 叶林顺

(暨南大学环境工程系, 广东省普通高校水土环境毒害性污染物防治与生物修复重点实验室, 广东 广州 510632)

**摘要:** 分别采用陶瓷膜和超滤膜生物反应器对某印刷电路板(PCB)厂现有废水处理厂出水进行深度处理研究。结果表明: 在进水 COD 191.2~270.4 mg/L, 氨氮 30~50 mg/L, MLSS 6 500 mg/L, DO 4~8 mg/L, 反应时间为 5 h 的条件下, 两种膜生物反应器出水 COD 和氨氮的浓度分别低于 99.2 mg/L 和 0.759 mg/L, 达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中的一级排放标准。

**关键词:** 印刷电路板废水; 膜生物反应器; 陶瓷膜; 中空纤维超滤膜

中图分类号: X 703.1 文献标识码: A 文章编号: 1671-0460 (2014) 03-0438-03

## Study on Advanced Treatment of Printed Circuit Board Wastewater By MBR Process

NIE Kai, HUANG Yi-pei, PAN Yong-zhang, YE Lin-shun

(Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangdong Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** The ceramic and hollow fiber ultrafiltration membrane bioreactors were separately applied for advanced treatment of the printed circuit board (PCB) wastewater. The results show that, when concentration of dissolved oxygen (DO) is 4.0~8.0 mg/L, hydrodynamic retention time (HRT) is 5 h, MLSS is 6500 mg/L, COD and ammonia nitrogen are 191.2~270.4 mg/L and 30.0~50.0 mg/L respectively, COD and ammonia nitrogen in the effluent from membrane bioreactors are less 99.2 mg/L and 0.759 mg/L respectively; The quality of treated wastewater can meet the first grade of *Integrated Wastewater Discharge Standard* GB8978-1996.

**Key words:** Printed circuit board wastewater; Membrane bioreactor; Ceramic membrane; Hollow fiber ultrafiltration membrane

中国是世界上最大的印刷线路板生产基地, 经过多年的发展, 印刷线路板废水的治理得到长足的进步, 但仍有部分废水由于互相混合反应, 有机物和铜、锰、镍等重金属离子等原因, 存在处理难度大、设备复杂, 处理成本高等问题, 甚至会破坏处理系统的正常运行<sup>[1,2]</sup>。

对 PCB 废水的处理, 国内外都进行了较多的研究。国外早在上世纪 70 年代就开始对其治理方法进行研究。世纪 80 年代美国、日本、欧洲研究和应用了活性炭吸附、离子交换、反渗透膜过滤等工艺治理 PCB 废水。上世纪 90 年代以来, 国内在 PCB 废水吸附剂、处理剂、重金属离子捕集剂和微生物菌剂等方面进行了一些研究。由于 PCB 废水成分复杂, 目前国内外主要采用物理化学法或生物法处理该类废水<sup>[3]</sup>。但是采用混凝、沉淀和过滤等物化法处理此类废水, 处理后出水 COD 浓度仍很高, 不能实现达标排放。解决这一问题的传统方法是先将废

水进行生物处理, 然后送入沉淀池进行泥水分离, 这种方法的缺点是占地面积大, 而且生化阶段的污泥浓度始终维持在一个较低的水平, 从而延长了反应时间, 增加了投资成本<sup>[4]</sup>, 这导致真正采用生化处理 COD 的厂家仅为 1/10。因此传统的办法已经不能适应于现代工业的发展<sup>[5]</sup>, 对比传统的方法, 膜生物反应器(英文名称为 Membrane bioreactor, 缩写为 MBR)是将生物反应器和膜分离过程相结合的一种新型工艺, 其最大的特点就是采用膜组件代替传统的生物处理的二沉池<sup>[6]</sup>, 具有占地面积小, 能彻底去除出水中的固体物质, 负荷率高等优点, 以膜技术的高效分离作用取代二沉池, 达到了原来二沉池无法比拟的泥水分离和污泥浓缩效果<sup>[7,8]</sup>。

本试验以实际物化后的印刷电路板废水为处理对象, 探讨不同类型膜生物反应器对印刷电路板废水的处理效果, 使出水水质达标, 减少排污费用, 同时实现经济与环境效益并推动 MBR 在工业污水

收稿日期: 2013-09-24

作者简介: 聂凯 (1989-), 男, 山西运城人, 硕士研究生。E-mail: 234288005@qq.com。

通讯作者: 潘涌璋, 男, 教授, 博士, 高级工程师, 主要从事水处理新工艺与设备开发、清洁生产与企业竞争力以及环境安全等研究。

E-mail: tpyz@jnu.edu.cn。

上的广泛应用<sup>[9,10]</sup>。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

(1) 膜组件: 陶瓷膜以硅藻土、沸石、海贝壳等为原料, 经成型、高温烧结而成。内部和表面含有大量微孔, 孔径  $0.2 \mu\text{m}$ , 表面积  $436.5 \text{ cm}^2$ , 能滤除 99.99% 的病原细菌, 微孔陶瓷膜具有轻质, 高气孔率, 耐腐蚀性, 孔径分布均匀, 过滤精度高, 易于再生等特点; 中空纤维超滤膜纤维管壁上布满微孔, 截留分子量可达 10 万道尔顿, 具有使用过程简单, 不需加热, 能源节约, 低压运行, 占地面积小等特点。

(2) 微型真空泵: WKA1300-24 V, 真空度 75 kPa, 抽水速率 1 300 mL/min。

(3) 增气泵: 广东海利集团公司的 AC-9904 型。

(4) MBR 反应器: 高 265 mm 内径 150 mm 的圆柱型塑料容器。

### 1.2 工艺流程

工艺流程如图 1 所示, 膜生物反应器有效体积为 5 L, 底部装有曝气系统。用真空泵控制进出水, 经物化处理的印刷电路板废水排入进水池中, 由真空泵泵入装有活性污泥的膜生物反应器中, 经生化处理后, 由真空泵经两种膜组件过滤后排放。其中超滤膜采用分体式, 陶瓷膜采用一体式, 内置陶瓷膜后实际容积为 4.5 L。

### 1.3 试验用水水质

取自深圳某电路板厂经物化处理后的印刷电路板废水, 水质指标见表 1。

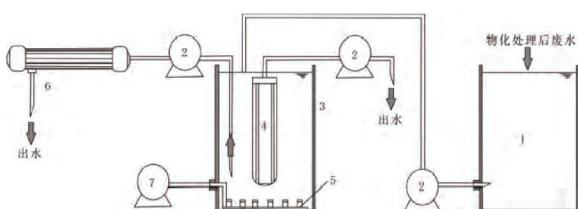


图 1 工艺流程图

Fig.1 Schematic of the technological process

1 进水池 Sump; 2 真空泵 Vacuum pump; 3 膜生物反应器 Membrane bioreactor; 4 陶瓷膜 Ceramic Membrane; 5 曝气系统 Aeration system; 6 超滤膜 Ultrafiltration Membrane; 7 气泵 Air pump

### 1.4 分析方法

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  采用重铬酸钾法<sup>[11]</sup>测定; 氨氮采用纳氏试剂分光光度法<sup>[11]</sup>测定, 所用分光光度计是上海精密科学仪器有限公司的 16C14 型; 浊度用无锡市光明

浊度仪生产的 STZ-A24 型浊度仪测定; pH 由上海雷磁厂生产的 PHS-3C 型 pH 计测定; 采用奥林巴斯 BX61 型光学显微镜观察微生物形态。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 活性污泥的驯化

接种污泥取自广州某污水处理厂二沉池的回流污泥, 新鲜污泥 MLSS 为  $6.43 \text{ g/L}$ , SV 为 29。水位控制在满负荷运行水位的 4/5, 进行间曝培养<sup>[12]</sup>, 每天停止曝气, 静沉 0.5~1 h, 然后加入新鲜污水, 根据  $m(\text{COD})/m(\text{N})/m(\text{P})=100:5:1$  投加葡萄糖、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 水量约为反应器容积的 1/5。待活性污泥培养成熟后, 再逐步增加印刷电路板废水在混合液中的比例, 运行 15 d 后, 镜检发现占优势的微生物是固着型纤毛类原生动物(如轮虫、线虫、红斑瓢体虫等)和菌胶团, 如图 2 所示, 并且  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和氨氮的去除率分别稳定 60% 和 90% 以上, 表明活性污泥驯化已经完成。



图 2 污泥中的优势微生物  
Fig.2 The main microorganism in sludge

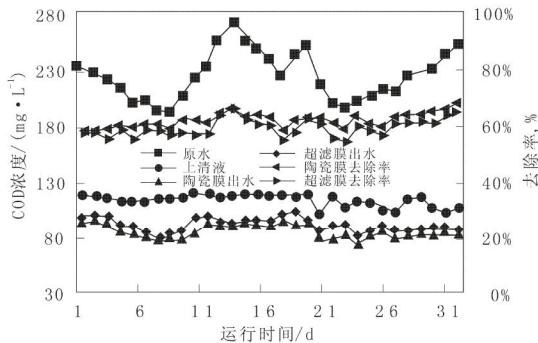


图 3 MBR 工艺对 COD 的去除效果  
Fig.3 The removal efficiency of COD with MBR process

### 2.2 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除效果的比较

水温在  $25^\circ\text{C}$ , DO 值在  $4\sim8 \text{ mg/L}$  的条件下, 系统连续运行 31 d, 进出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  变化情况如图 3 所示。进水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  在  $191.2\sim270.4 \text{ mg/L}$  波动时, MBR 反应器的上清液  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  在  $100.4\sim119.6 \text{ mg/L}$  之间; 陶瓷膜和超滤膜出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  分别在  $96.4 \text{ mg/L}$  和  $99.2 \text{ mg/L}$  以下, 且变化幅度小, 去除率分别大于 59.75%

和 57.1%。表明两种膜组件能够有效地去除水中的 COD，且运行效果稳定，尽管进水 COD 存在波动，但系统显示出较强的抗负荷冲击能力。通过比较反应器上清液水质和经膜过滤后水质可知，膜的应用可以确保出水中 COD<sub>cr</sub> 达标，陶瓷膜和超滤膜对 COD<sub>cr</sub> 的去除率可以提高 15.1%~20.5%。

表 1 物化后的印刷电路板废水

Table 1 The printed circuit board wastewater treated by physicochemical process

| 指标                 | 单位                 | 范围          |
|--------------------|--------------------|-------------|
| COD <sub>cr</sub>  | mg·L <sup>-1</sup> | 191.2~270.4 |
| NH <sub>3</sub> -N | mg·L <sup>-1</sup> | 30~50       |
| pH                 | -                  | 7.3~7.5     |
| 浊度(NTU)            | -                  | 0.7~1.03    |
| 温度                 | ℃                  | 16~25       |

### 2.3 氨氮去除效果的比较

由图 4 可知，整个运行阶段，进水氨氮浓度在 33.02~58.37 mg/L 波动时，MBR 反应器的上清液、陶瓷膜出水和超滤膜出水氨氮浓度均低于 3 mg/L，其去除率分别可达到 96.74%、98.42%、99.06%。陶瓷膜和超滤膜出水氨氮平均值为 0.759 mg/L 和 0.442 mg/L，表明系统除氨氮效果显著，这是由于膜对硝化细菌的拦截作用使其在反应器内不断积累，较长的泥龄为硝化细菌的生长提供了良好条件。杨小丽等<sup>[13]</sup>采用荧光原位杂交技术(FISH)对不同氨氮浓度的 MBR 系统中微生物种群进行检测，认为进水氨氮浓度不同的 MBR 经过长时间的稳定运行，各自形成了特有的微生物群落结构，氨氧化细菌、硝化细菌与氨氮的去除具有较好的相关性。

### 2.4 浊度的比较

从图 5 可知，系统能有效降低浊度，进水浊度在 3.71~6.77 NTU 范围波动时，陶瓷膜出水浊度可稳定维持在 2.02~3.92 NTU，超滤膜出水浊度可稳定维持在 0.72~1.91 NTU。

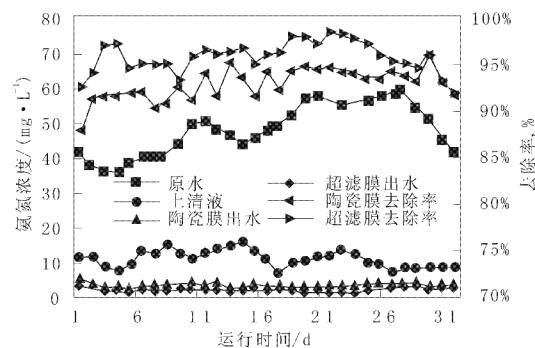


图 4 MBR 工艺对氨氮的去除效果

Fig.4 The removal efficiency of ammonia-nitrogen with MBR process

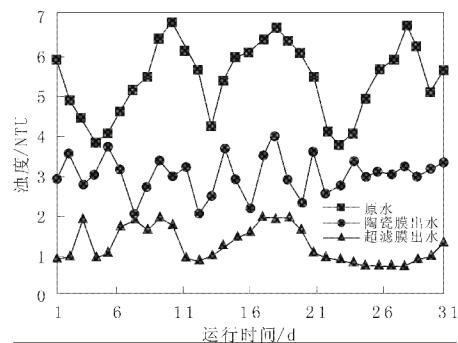


图 5 MBR 工艺对浊度的去除效果

Fig.5 The removal efficiency of turbidity with MBR process

## 3 结 论

(1) 采用间歇培养和异步驯化的方式可以使活性污泥的驯化时间缩短，易于操作，不会发生污泥膨胀。在驯化后期，工艺对 COD<sub>cr</sub> 和氨氮的去除率可稳定在 60% 和 90% 以上。

(2) 在进水 COD 191.2~270.4 mg/L，氨氮 30~50 mg/L，MLSS 6 500 mg/L，DO 4~8 mg/L，反应时间为 5 h 的条件下，两种膜生物反应器出水 COD 和氨氮的浓度分别低于 99.2 mg/L 和 0.759 mg/L，达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996) 中的一级排放标准。

(3) 在进水 COD 和氨氮浓度波动较大的情况下，出水水质稳定，说明 MBR 工艺具有良好的抗冲击负荷能力。

(4) MBR 工艺在电镀废水去除处理 COD 和氨氮的深度领域具有广阔的应用前景。

### 参 考 文 献：

- [1] 游勇,宋少华,郑帅飞.微电解-H2O2-混凝预处理印刷线路板废水的研究[J].重庆科技学院学报,2011,13(1):120~122.
- [2] 王芳.印刷电路板行业废水回用处理系统的处理工艺[J].工业水处理,2004,24(3):73~76.
- [3] 林梓河.印制线路板废水处理的研究进展[J].电镀与环保,2011,31(1):1~3.
- [4] 卢玲玲,梁燕芳,曾鸣刚.MBR 工艺深度处理线路板废水试验研究[J].中国环保产业,2008(4):35~37.
- [5] M H Al-Malack.Performance of an immersed membrane bioreactor (IMBR)[J].Desalination,2007,214:112~127.
- [6] Beaubien A ,Baty M,Jeannot F , et al.Design and operation of anaerobic membrane bioreactors: development of a filtration testing strategy[J].Journal of Membrane Science,1996,109(2):173~184.
- [7] S Adham , Gagliardo P, Boulos L, et al.Feasibility of the membrane bioreactor process for water reclamation[J].Wat. Sci. Tech,2001,43(10):20~32.
- [8] Shin H S, Kang S T. Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times[J].Wat-er Res,2003,37:121~127.

(下转第 443 页)

厂的废水进行了处理。实验结果表明:在 pH 值为 8、投加量为  $5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为  $40^\circ\text{C}$  时, COD 去除率会达到 60% 以上。陈一萍等人<sup>[16]</sup>筛选了微生物絮凝剂的产生菌, 考察对印染废水的絮凝效果, 结果表明, 编号为 MBF-5 菌株的絮凝活性最高, 投加量助凝剂  $\text{CaCl}_2$  溶液后, 絮凝剂对印染废水絮凝率高于 80%, 可见, 微生物絮凝剂可有效降解印染废水中的污染物, 不仅资源丰富, 而且操作简便, 但由于合适的微生物絮凝剂很难获得, 所以微生物絮凝剂在印染废水的应用研究大部分只处于实验阶段, 还未能大规模应用。

## 2 结 论

生物法处理印染废水是今后化工领域的重点研究方向, 本文对处理印染废水的几种方法进行了综述, 目前限制生物法处理印染废水的最主要因素是此技术尚不成熟, 而且成本较高。因此, 在今后的研究中, 要将重点放在: (1) 如何将此技术趋于完善和降低成本提高经济效益上, 这是最终的目的。

(2) 如何优化微生物最佳培养方案和对微生物菌种的改良, 改进微生物的遗传性状, 提高菌种的脱色效率。(3) 怎样选择合适的生物反应器, 因为影响因素多而复杂, 有关的理论研究还不够深入, 需要进一步探讨和研究。此外, 合适的微生物絮凝剂的开发以及合适的固定化技术和固定化载体的研究也具有重要意义。

### 参考文献:

- [ 1 ] Vipul R Patel& Harshad Brahhbhatt. Cost-Effective Treatment of Diazo Dye Reactive Blue 220 Simulated Wastewater in Downflow Fix Film Bioreactor[J]. Open Access Scientific Reports,2013,2(3):2-9.
- [ 2 ] 蒋春霞, 张建民, 同帆. 膜生物反应器处理印染废水技术研究[J]. 环境科学与管理,2006,31(3):84-86.
- [ 3 ] 邱滔, 张建文, 胡琦, 等. 膜生物反应器工艺处理高浓度前处理印染废水研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(8):94-96.
- [ 4 ] 蔡惠如. 膜生物反应器与 SBR 法处理染料废水的比较[J]. 水处理技术,2002,28(6):348-349.
- [ 5 ] S.Sundararaman & R.Saravanane & T.Sundararajan. Treatment of Industrial Analgesic Wastewater by Submerged Membrane Bioreactor[J]. International Journal of Engineering and Advanced Technology,2013,2(5):311-313.
- [ 6 ] 周林成, 李彦锋, 白雪. 固定化微生物工艺处理印染废水[J]. 兰州大学学报, 2008, 44(5):64-68.
- [ 7 ] 李雷, 崔善臣. 固定化微生物处理印染废水[J]. 上海环境科学, 1992,11(7):11-13+26.
- [ 8 ] 王芳, 李进, 鲁敏. 固定化微生物技术的发展及其在印染废水处理中的应用[J]. 纺织科技进展, 2010,6(1):28-30.
- [ 9 ] 邓航, 李茵. SBR 处理印染废水的优化及活性污泥中酶活性的研究[J]. 宁夏农林科技, 2013,54(03):103-105.
- [ 10 ] 郭常颖, 赵鹏程, 王亚军. 粉煤灰-SBR 处理染料废水特性研究[J]. 环境科学与管理, 2011,36(1):82-85.
- [ 11 ] 杨爽, 郭常颖. 粉煤灰-SBR 和 SBR 处理染料废水对比研究[J]. 环境科学与管理, 2010,35(1):106-108.
- [ 12 ] Butani Naresh & Jobanputra. Recent Biological Technologies for Textile Effluent Treatment[J]. International Research Journal of Biological Sciences,2013,2(6):77-82.
- [ 13 ] 王莉. 生物絮凝剂(普鲁兰)处理印染废水的研究[J]. 安徽农业科学, 2008,36(5):1972-1973.
- [ 14 ] 赵军, 赵晓祥, 鲁丹. 复合微生物絮凝剂的培养及其对印染废水处理的研究[J]. 工业用水与废水, 2008,39(6):71-77.
- [ 15 ] 陈月华, 孔峰, 张晓叶. 微生物絮凝剂处理印染废水的试验研究[J]. 环境工程, 2008,152(5):34-35.
- [ 16 ] 陈一萍. 微生物絮凝剂处理印染废水的研究[J]. 泉州师范学院学报, 2007, 25(2):98-101.

(上接第 440 页)

- [ 9 ] P Le-Clech, V Chen, T A G Fane. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment[J]. J. Membr. Sci., 2006,284:17-53.
- [ 10 ] K-J H wang, C-S Chan, K-L Tung. Effect of backwash on the performance of submerged membrane filtration[J]. J. Membr. Sci. , 2009,330: 349-356.
- [ 11 ] 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 [M]. 第 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002:276-281;243-248;210-213.

- [ 12 ] 纪轩. 废水处理技术问答[M]. 北京:中国石化出版社. 2003:142-144.
- [ 13 ] 杨小丽, 周娜, 陈明, 等. FISH 技术解析不同氨氮浓度 MBR 中的微生物群落结构 [J]. 东南大学学报(自然科学版),2013,43(2):380-384.