

碳氮比对气水交替式膜生物反应器 同步脱氮除碳的影响

王宏杰^{1,2}, 董文艺², 甘光华², 杨跃¹, 李伟光¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 深圳研究生院, 518055 广东 深圳, whj1533@yahoo.com.cn)

摘要: 为确定气水交替式膜生物反应器(AMBR)处理污水时的适宜碳氮比, 实现较好的同步脱氮除碳效果, 构建以2片亲水性聚丙烯中空纤维膜轮流作为曝气膜和出水膜的AMBR, 在150 d连续运行的时间内, 考察碳氮比对AMBR处理模拟生活污水同步脱氮除碳的影响。结果表明: 将混合液中DO的质量浓度控制在0.5 mg/L左右, 进水COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度分别为100~350 mg/L和34 mg/L, 碳氮比在3~10之间的条件下, 碳氮比的增加不影响AMBR对COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除, 在150 d的运行时间内, 出水COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度始终分别保持在20 mg/L和2 mg/L左右; 但碳氮比的增加有利于AMBR去除TN, 当碳氮比大于5时, TN去除率超过66%, 出水TN质量浓度低于15 mg/L, 满足国家GB 18918—2002中一级A的要求。

关键词: 碳氮比; 气水交替式膜生物反应器; 同步脱氮除碳

中图分类号: TU992.3

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)02-0045-05

Effect of 碳氮 ratio on simultaneous removal of carbon and nitrogen by a gas-water alternate membrane bioreactor

WANG Hong-jie¹, DONG Wen-yi², GAN Guang-hua², YANG Yue¹, LI Wei-guang¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China; 2. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, 518055 Shenzhen, Guangdong, China, whj1533@yahoo.com.cn)

Abstract: In order to investigate the optimal C/N ratio for simultaneous nitrogen and carbon removal by a gas-water alternate membrane bioreactor(AMBR) treating wastewater, an AMBR in which two hydrophilic polypropylene hollow-fiber membrane modules was used for aeration and filtration alternately was constructed, and the effect of C/N ratio on simultaneous removal of nitrogen and carbon by AMBR treating synthetic wastewater was studied during the 150 days' continuous operation. The results showed that under the condition that DO in the mixed liquor was 0.5 mg/L around, the influent COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was (100~350) mg/L and 34 mg/L, and C/N ratio was in the range of 3~10, increase of C/N ratio had no influence on COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ removal. During the 150 days' operation, COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in effluent maintained 20 mg/L and 2 mg/L around, respectively. However, increase of C/N ratio was beneficial to TN removal by AMBR. When C/N ratio was more than 5, TN removal efficiency was more than 66%, and the effluent TN was lower than 15 mg/L, which met the First A-level requirement of national GB 18918—2002.

Key words: C/N ratio; gas-water alternate membrane bioreactor; simultaneous nitrogen and carbon removal

收稿日期: 2009-09-18.

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAB17B06); 建设部研究开发项目(2008-k7-8); 深圳市科技计划项目(深科信2008-343号); 深圳市南山区科技计划项目(南科院2007009).

作者简介: 王宏杰(1983—), 男, 博士;

董文艺(1967—), 男, 教授, 博士生导师.

为减缓膜污染, 传统膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)常采用较大曝气量, 使反应器内的水流能够充分搅动, 混合液中污泥和颗粒很难沉淀下来, 减缓膜上滤饼层的形成速度、减

小滤饼层的厚度,从而达到减小膜阻力的效果.同时,较大的气水比还可以减缓膜的吸附污染^[1].但该措施使混合液中 DO 含量较高,导致 MBR 反硝化效果差, TN 去除效果不佳.而膜曝气生物反应器(membrane aeration bioreactor, MABR)是将膜组件代替传统曝气头进行曝气的污水生物处理工艺^[2-4],一些研究表明,该工艺在有效去除 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的同时,还具有较好的脱氮功能^[5-9].但常规 MABR 工艺采用后加沉淀池出水,当反应器处理效果不稳定或发生污泥膨胀时,出水水质得不到保证,且占地面积较大.

本实验中将膜曝气和膜分离相组合,构成新型的气水交替式膜生物反应器(gas-water alternate membrane bioreactor, AMBR),该反应器将有效地结合传统 MBR 出水水质好、占地面积小、运行稳定和 MABR 可同步除碳脱氮等优点.

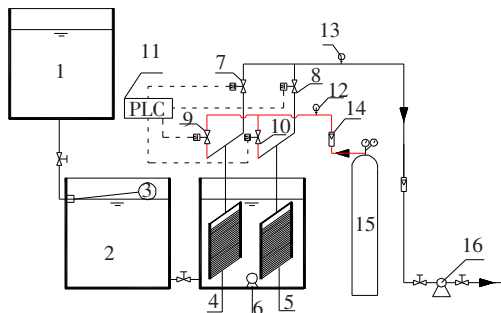
对于活性污泥法,因为产率不同,活性污泥系统中异养菌与硝化菌竞争底物和溶解氧,导致硝化菌的生长受到抑制.一般认为处理系统的 BOD 负荷小于 $0.15 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 时,硝化反应才能正常进行^[10],过高的碳氮比将抑制硝化反应.而对于反硝化过程,则需要一定量的碳源才能满足反硝化脱氮的需求.硝化和反硝化两者对碳源需求的不同导致传统生物反应器很难实现同步硝化反硝化(simultaneous nitrification and denitrification, SND).AMBR 虽然由于独特的供氧方式,其生物膜分层及底物降解规律与传统生物反应器有较大区别,可以实现单一反应器的同步除碳脱氮,但碳氮比对反应器所能达到的 SND 效率仍具有一定的影响^[11].因此,本文采用人工配水,考察了碳氮比对 AMBR 同步脱氮除碳的影响.

1 实验

1.1 实验装置及运行条件

实验装置如图 1 所示. MBR 中两膜片进行交替运行,通过 PLC 和电磁阀进行控制.当电磁阀 9 开启时,电磁阀 8 也处于开启状态,膜片 4 用于曝气,膜片 5 用于出水;此时电磁阀 7 和 10 处于闭合状态.运行 60 min 后,电磁阀 8 和 9 自动关闭,而 7 和 10 处于开启状态,此时膜片 4 用于出水,而膜片 5 用于曝气.再次运行 60 min 后进行交替.气源为由氧气瓶 15 提供的质量分数为 99.9% 的纯氧,通过流量计 14 控制曝气量以改变反应器中的 DO 值.由于膜曝气过程中无肉眼可见的气泡产生,无法起到混合作用,因此在反应器底部设置一水力循环泵 6,有利于原水和反应器

内混合液的混合均匀.实验所用膜材料为亲水性聚丙烯中空纤维膜(PP),膜孔径为 $0.2 \mu\text{m}$,每片膜面积为 0.1 m^2 .反应器的有效体积为 8 L,水力停留时间控制为 8 h.



1—高位水箱;2—平衡水箱;3—浮球阀;4、5—膜组件;6—循环水泵;7~10—电磁阀;11—PLC 控制器;12—气压表;13—负压表;14—气体流量计;15—氧气瓶;16—蠕动泵.

图 1 实验装置

1.2 实验材料

实验原水为人工配水,由淀粉、葡萄糖、蛋白胨、氯化铵、磷酸氢二钾、氯化钙、硫酸镁、氯化铁配制而成,并加入碳酸氢钠调节 pH 值.原水 TN 质量浓度为 36 mg/L 左右, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 34 mg/L 左右,pH 为 7.0 左右,COD 根据碳氮比的不同进行调整.实验用的污泥取自深圳市某污水处理厂脱水机房,并利用 SBR 反应器驯化.

1.3 检测方法

试验中的水质分析方法均参照国家环保总局制定的水与废水分析检测方法进行. COD 采用重铬酸钾密闭消解法, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂光度法, TN 采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用 N-(1-萘基)-乙二铵光度法, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法.

1.4 实验过程

按 3000 mg/L 的活性污泥量向反应器内投加驯化成熟的污泥,进行气水交替连续运行.前期的研究表明,当混合液 DO 质量浓度在 0.5 mg/L 左右时, AMBR 具有较好的同步脱氮除碳效果^[12],因此在本实验过程中混合液 DO 控制在 0.5 mg/L .通过改变 COD,考察碳氮比(COD 和 TN 质量浓度比)为 3、4、5、7 和 10 左右的条件下, AMBR 对污染物的去除效果.每种碳氮比条件下各运行 30 d.

2 结果与讨论

2.1 COD 去除效果

碳氮比对 AMBR 去除 COD 的影响如图 2 所示.可以看出,混合液中的 COD 随着碳氮比的上

升有所增加,由碳氮比为 3 时的 27.8 mg/L 增加至碳氮比为 10 时的 83.9 mg/L. 这主要是由于随着碳氮比的增高,COD 负荷也由碳氮比为 3 时的 13.24 g/(m²·d) 上升至碳氮比为 10 时的 45.63 g/(m²·d). COD 负荷的增加导致有机物无法迅速渗入至生物膜内部,因而附着于膜丝表面的异

养菌对 COD 的去除效果有所下降,混合液中的 COD 有所积累. 但是通过出水膜表面的微生物及膜过滤的作用,碳氮比在 3~10 的条件下,出水的 COD 均在 20 mg/L 左右. 可见,在保证溶解氧的条件下,碳氮比对 AMBR 去除 COD 的影响较小.

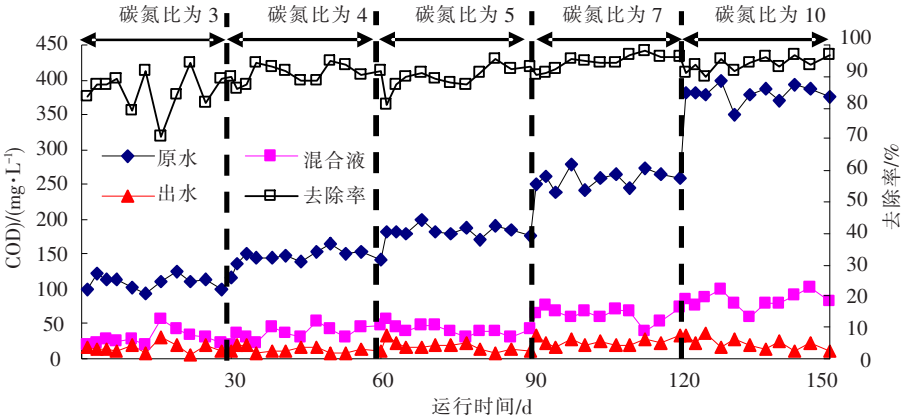


图 2 碳氮比对 AMBR 去除 COD 的影响

2.2 NH₄⁺-N 去除效果

由于碳氮比的调整通过 COD 的含量来改变,因此整个实验过程中进水 NH₄⁺-N 的质量浓度基本不变,维持在 34 mg/L 左右,此时的 NH₄⁺-N 负荷为 4.18 g/(m²·d). 碳氮比对 AMBR 去除 NH₄⁺-N 的影响如图 3 所示.

由图 3 可知,碳氮比的提高对 AMBR 去除 NH₄⁺-N 并无多大影响,在碳氮比为 3~10 的条件下,出水 NH₄⁺-N 质量浓度均在 2 mg/L 左右,平均去除率高于 90%. 这与传统的生物反应器中碳氮比

对 NH₄⁺-N 去除效果影响有较大差异. 对于传统生物法,碳氮比对去除 NH₄⁺-N 有较大的影响,较低的碳氮比有利于 NH₄⁺-N 的去除,而碳氮比的提高将使 NH₄⁺-N 去除效率有所下降^[13-15]. 这是由于传统生物法中,活性污泥中硝化菌所占的比例与碳氮比有很大的关系,入流废水中碳氮比越大,则活性污泥中硝化菌所占的比例就越小,活性污泥中的异养菌与硝化菌竞争营养物和溶解氧,使硝化菌的增殖受到抑制,结果硝化速率下降^[16].

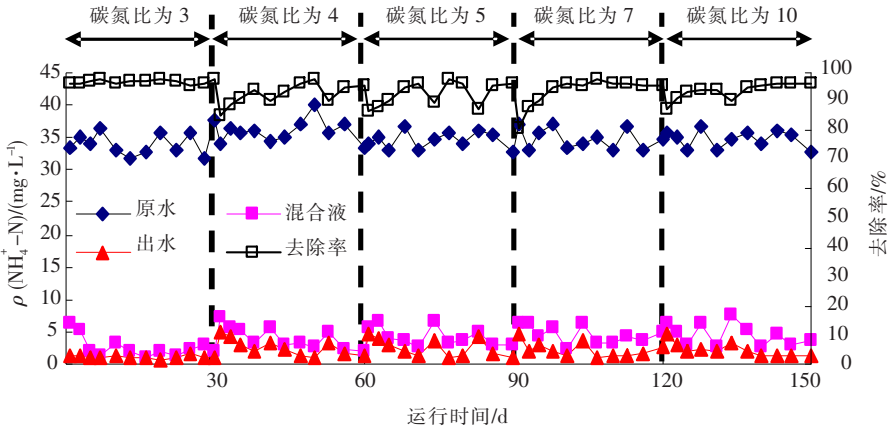


图 3 碳氮比对 AMBR 去除 NH₄⁺-N 的影响

而对于 AMBR,曝气膜丝上附着的微生物及基质分布如图 4 所示. 由于其硝化菌附着于膜丝表面,大部分存在于生物膜内侧,而有机物到达该区域前已经被外侧异养微生物充分降解. 因此,尽管碳氮比的提高将导致有机物进一步渗入至生物膜内侧,但相对于进水,其碳氮比仍大幅度下降,

使该区域硝化菌仍成为优势菌种,因此对 NH₄⁺-N 的去除影响不大.

2.3 TN 去除效果

不同碳氮比条件下,AMBR 对 TN 的去除效果如图 5 所示,可以看出,碳氮比对 AMBR 去除 TN 有很大的影响. 当碳氮比为 3 左右时,反应器

对 TN 的去除率仅为 28.4%,随着碳氮比的上升, TN 去除率也随之提高,当碳氮比为 5 左右时, TN 去除率已提高至 66% 左右,出水 TN 平均质量浓度为 12.4 mg/L,满足国家一级 A 的要求^[17]. 当碳氮比进一步上升时,对 TN 去除的提高有限,当碳氮比为 10 左右时, TN 的去除率仅上升至 75.2%. 可见,虽然 AMBR 所构成的特殊的微生物环境有利于脱氮,但当碳氮比较低 (<5) 时,由于反硝化过程中碳源的不足,对 TN 的去除

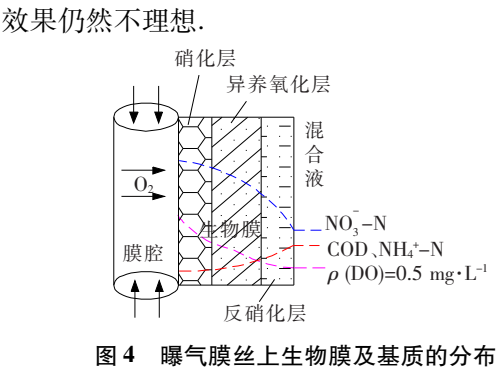


图 4 曝气膜丝上生物膜及基质的分布

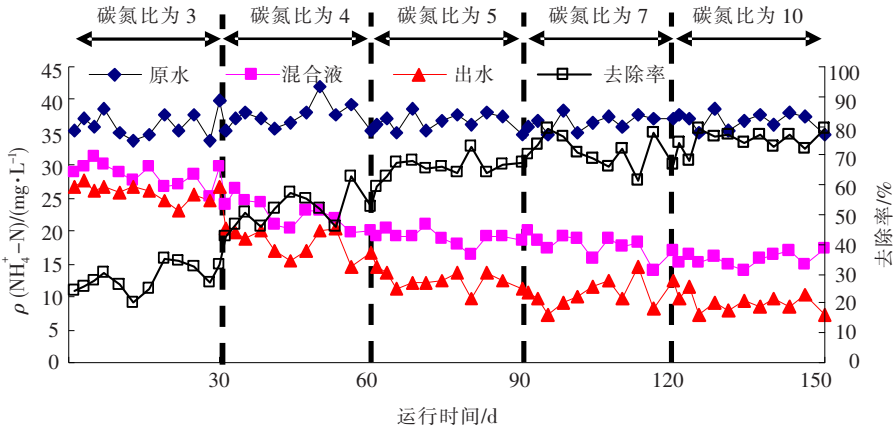


图 5 碳氮比对 AMBR 去除 TN 的影响

本实验的研究结果与 Matsumoto 等^[11]对 MABR 通过数据模型模拟得到的结果有所差别. 该研究中发现碳氮比为 3~5.25 时均能获得较优的 TN 去除效果,当碳氮比为 3.75 时,能获得最佳的 TN 去除效果,其去除率达到 78.9%. 而当碳氮比大于 6 时, TN 去除效果迅速下降. 本文分析认为,在碳氮比高于 6 时,附着于膜丝表面的生物

膜几乎完全是异养菌,硝化菌数量受到了限制,由此导致 TN 的去除效果下降. 而在本实验中,碳氮比的升高有利于 TN 的去除,即使在碳氮比为 10 的条件下,仍未见 TN 的去除率下降.

对各碳氮比条件下出水中的氮形态进行分析,结果如图 6 所示.

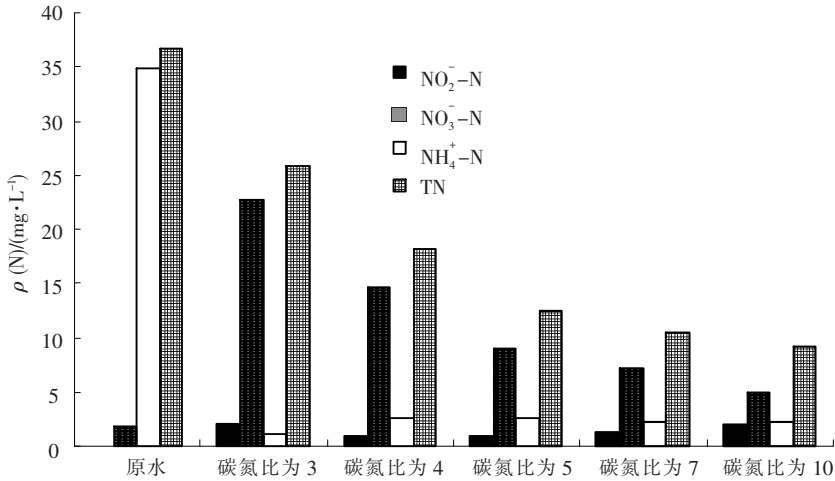


图 6 原水及不同碳氮比条件下出水氮的组成

从图 6 中可以看出,各碳氮比条件下, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 是出水中 TN 的主要组成部分, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的含量均较少. 随着碳氮比的增加,有

更多的碳源可用于反硝化脱氮,使混合液中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 得以有效去除,出水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度逐渐下降,从而 TN 质量浓度也随之下降.

3 结 论

1)通过模拟生活污水小试实验,考察了混合液 DO 质量浓度控制在 0.5 mg/L 左右、碳氮比在 3~10 之间变化时,碳氮比对 AMBR 同步脱氮除碳的影响,结果显示:碳氮比对 AMBR 去除 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 无明显影响,出水中 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均质量浓度分别在 20 mg/L 和 2 mg/L 左右。

2)碳氮比对 AMBR 去除 TN 具有较大的影响,随着碳氮比的增加,TN 去除率逐渐上升,当碳氮比大于 5 时,出水 TN 平均质量浓度为 12.4 mg/L,满足国家一级 A 的 15 mg/L 的要求。

3)出水中 TN 质量浓度随碳氮比的增加而减少主要通过加强反硝化作用,减少出水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量实现。

参考文献:

[1] 付婉霞,李海俊,张璐璐.膜生物反应器中膜污染控制方法的研究[J].环境工程,2004,22(6):15-16.

[2] PANKHANIA M, STEPHENSON T. Hollow fibre bioreactor for wastewater treatment using bubbleless membrane aeration [J]. Water Research, 1994, 28(10): 2233-2236.

[3] COTE P L, BERSILLON J L, HUYARD A. Bubble-free aeration using membranes: process analysis [J]. Journal Water Pollution Control Federation, 1988, 60(11): 1986-1992.

[4] BRINDLE K, STEPHENSON T, SEMMENS M J. Pilot plant treatment of a high strength brewery wastewater using a membrane aeration bioreactor [J]. Water Environment Research, 1999, 71(6): 1197-1204.

[5] BRINDLE K, STEPHENSON T, SEMMENS M J. Nitrification and oxygen utilization in a membrane aeration bioreactor [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 144: 197-209.

[6] SEMMENS M J, DAHM K, SHANAHAN J, *et al.* COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes [J]. Water Research, 2003, 37(18): 4343-4350.

[7] HIBIYA K, TERADA A, TSUNEDA S, *et al.* Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane aerated biofilm reactor [J]. Journal of Biotechnology, 2003, 100(1): 23-32.

[8] HISASHI S, HIDEKI O, BIAN R, *et al.* Macroscale and microscale analyses of nitrification and denitrification in biofilms attached on membrane aerated biofilm reactors [J]. Water Research, 2004, 38(6): 1633-1641.

[9] 汪舒怡,汪诚文,梁鹏,等.膜曝气生物反应器的除碳脱氮特性研究[J].中国给水排水,2007,23(9):40-43,52.

[10] 王晓莲,彭永臻. A2/O 法污水生物脱氮除磷处理技术与应用[M].北京:科学出版社,2009.

[11] MATSUMOTO S, TERADA A, TSUNEDA S. Modeling of membrane-aerated biofilm: effects of C/N ratio, biofilm thickness and surface loading of oxygen on feasibility of simultaneous nitrification and denitrification [J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, 37(1): 98-107.

[12] DONG Wenyi, WANG Hongjie, LI Weiguang, *et al.* Effect of DO on simultaneous removal of carbon and nitrogen by a membrane aeration/filtration combined bioreactor [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 344(1/2): 219-224.

[13] 张若琳,冯东向,张发旺.进水碳氮比对悬浮载体生物膜反应器运行特性影响的研究[J].勘察科学技术,2006,4:24-27.

[14] 祝贵兵,彭永臻,吴淑云,等.碳氮比对分段进水生物脱氮的影响[J].中国环境科学,2005,25(6):641-645.

[15] STROUS M, HEIJNEN J, KUENEN J G, *et al.* The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing ammonium-oxidizing microorganisms [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 50(5): 589-596.

[16] 张自杰.废水处理理论与设计[M].2版.北京:中国建筑工业出版社,2003.

[17] GB 18918—2002.城镇污水处理厂污染物排放标准.北京:国家环境保护总局,2003.

(编辑 魏希柱)