

膜-生物硝化反应器处理含氨废水效能的研究

Operation Performance of Membrane Nitrification Bioreactor for Ammonia-containing Wastewater

武小鹰, 郑平*, 胡宝兰

WU Xiao-Ying, ZHENG Ping* and HU Bao-Lan

浙江大学环境工程系, 杭州 310029

Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

摘 要 研究了膜-生物硝化反应器对含氨废水的处理效能以及分离膜的截留和渗透效能。膜-生物反应器启动迅速,在水力停留时间为 1d 的情况下,反应器最高进水浓度达 $80\text{mmol}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \cdot \text{L}^{-1}$,最高容积负荷达 $1.12\text{kg}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,氨氮去除率保持在 95% 以上。试验证明,分离膜对微生物有良好的截留作用,50 天内反应器的污泥浓度从 $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增长到 $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,分离膜表面附着的生物层则对废水氨氮和亚硝氮有进一步的转化作用。在液位差低于 80cm 时,提高液位差可增大膜渗透通量;液位差超过 80cm 后,增大液位差的膜渗透通量效应很小;其中,当液位差为 20cm 左右时,膜通量达 $2.51\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,阻力最小 [$(2.63 \times 10^{-5})\text{m}^{-1}$]。该膜-生物硝化反应器可依靠液位差压力驱动出水,无需外加动力。

关键词 硝化,膜分离,膜生物反应器,效能

中图分类号 Q81 **文献标识码** A **文章编号** 1000-3061(2005)02-0279-05

Abstract The operation performance of membrane nitrification bioreactor to treat ammonia-containing wastewater as well as the capabilities of separation and filtration of polypropylene membrane modules were tested. The removal efficiency of ammonia was kept higher than 95% when the hydraulic retention time was set at 1 day, the influent concentration was increased up to $80\text{mmol}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \cdot \text{L}^{-1}$ and the volume loading rate was increased up to $1.12\text{kg}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. The biomass in the reactor was accumulated from $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ to $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ within 50 days, which indicated that polypropylene membrane modules were efficient in retaining biomass. The biomass attached to the membrane also contributed to the conversion of ammonia and nitrite. When the hydraulic pressure was lower than 80cm, the increase of hydraulic pressure improved the permeation of membrane. However, when the hydraulic pressure was beyond 80cm, the increase of hydraulic pressure did not significantly improve the permeation of membrane. The permeate flux was the highest $2.51(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ but the resistance was the lowest $(2.63 \times 10^{-5})\text{m}^{-1}$ when the hydraulic pressure was about 20 cm. The results showed that the membrane nitrification bioreactor could be run normally without extra energy input.

Key words nitrification, membrane separation, membrane nitrification bioreactor, filtration

Received: August 24, 2004; Accepted: November 1, 2004.

This work was supported by Grants from the National Natural Sciences Foundation of China (No.30070017) and the Science and Technology Foundation for Key Project of Zhejiang (No.2003C13005).

* Corresponding author. Tel: 86-571-86971709; E-mail: pzheng@zju.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(No.30070017)和浙江省重大科技攻关项目(No.2003C13005)。

随着氮素污染引发的环境问题的加剧,人们对废水脱氮技术的研究也日趋广泛和深入。由于物化脱氮法工艺复杂、成本较高,应用受到限制,因此生物脱氮法得到了人们的青睐^[1]。但在生物脱氮工艺中,硝化细菌生长缓慢,反应器启动时间较长;并且相对于菌体生长,污泥流失较大,反应器内难以积累高浓度的硝化污泥。这些因素不仅制约了硝化反应器的处理效率,也影响着硝化反应器的运行稳定性。持留硝化细菌已成为研发高效生物硝化反应器的重要突破口。

许多研究证明,分离膜对活性污泥具有良好的截留性能,可实现水力停留时间与污泥停留时间的完全独立;将分离膜与生物反应器结合,可构成高效的膜-生物反应器,并赋予其启动快、污泥浓度高、负荷率大、运行稳定、出水水质好等优点^[2]。膜-生物反应器的问世为高效生物硝化反应器的研发提供了平台。本文报告膜-生物硝化反应器处理含氨废水的效能。

1 材料和方法

1.1 膜-生物反应器

试验所用的膜-生物硝化反应器如图 1 所示。反应器为圆柱形有机玻璃罐,直径 10cm,有效高度 40cm,有效体积 1.5L。反应器内放置 5 只自制膜组件(分离膜为聚丙烯有机平板膜,膜孔径为 0.22 μm),每只膜组件的有效面积为 100 cm^2 。膜组件出水依靠反应器与出水箱之间的液位差驱动,反应器液面通过与反应器连通的恒位水箱中的浮球阀调控。反应器底部设置曝气管。

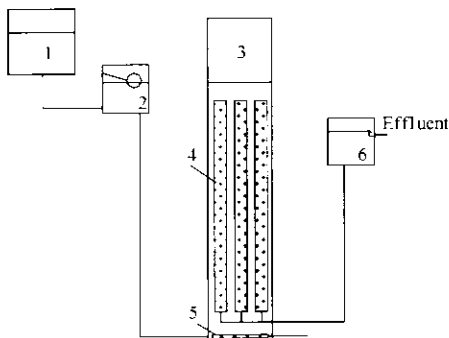


图 1 膜生物硝化反应器

Fig. 1 The membrane nitrification bioreactor

1: influent tank; 2: ball cock; 3: bioreactor;
4: membrane modules; 5: aerator; 6: effluent.

1.2 接种污泥与含氨废水

试验所用的接种污泥取自某生活污水处理厂曝

气池。含氨废水采用人工合成模拟废水,废水组成见表 1。其中硫酸氨的投加量根据每日进水控制的氨氮浓度来确定,碳酸氢钠的投加量则根据进水氨氮硝化所需的碱度来确定。

表 1 模拟废水组成 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Composition of synthetic wastewater

Composition	Concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
KH_2PO_4	27
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300
CaCl_2	136
KHCO_3	500
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Supply as needed
NaHCO_3	Supply as needed
Trace elements*	1mL/L

* Composition of trace elements (g/L): $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.973, H_3BO_3 0.049, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.043, $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.034, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.037, $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.025, HCl 0.00073 (mL/L).

1.3 试验方法

反应器采用连续流的方式运行,试验分三个阶段:第一阶段(0~52d),保持 HRT 为 1d,逐渐增大进水浓度,试验反应器的启动性能;第二阶段(53~110d),保持进水氨氮浓度,试验液位差对出水通量的影响;第三阶段(111~190d),保持进水氨氮浓度和液位差,观察膜渗透通量的变化。

在第一阶段的试验中测定进出水的氮浓度时,为了研究分离膜对氨氮的去除,除测定最终渗透出水的氮浓度外,同时取反应器内混合液经 4000 r/min, 5min 离心后的上清液,测定反应器内部的氮浓度。

1.4 水质分析方法

废水中的氨氮采用水杨酸-次氯酸盐光度法^[3]测定,亚硝氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[3]测定,硝态氮采用紫外分光光度法^[3]测定,溶解氧的测定采用 JPB-607 型溶氧仪, pH 值的测定采用 pHS-9V 型酸度计。

2 结果与讨论

2.1 反应器的运行效能

由图 2 可见,在反应器接种启动后,第一阶段(1~52d)的氨氮去除效能较高且发展迅速,未见明显的硝化活性迟滞现象。当进水氨氮浓度由 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐提高到 80 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮容积负荷由

$0.14\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 升到 $1.12\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, 氨氮去除率维持在 95% 以上, 混合液离心上清液和渗透出水中的氨氮浓度均稳定在 $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下 ($<15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到国家污水综合排放标准 GB8978-1996 一级标准)。进水氨氮浓度超过 $80\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 氨氮去除率逐渐降至 70%, 出水氨氮浓度升到 $24\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

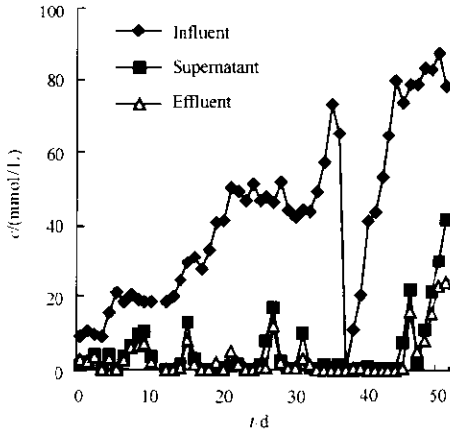


图2 反应器进出水 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 浓度

Fig.2 Variation of $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ concentration vs time

经过第一阶段的运行, 反应器中的污泥浓度由 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $10.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相对于活性污泥法硝化反应器的污泥浓度 ($3\sim6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[4], 膜生物反应器的污泥浓度高出许多。污泥活性大大提高, 污泥负荷达 $0.1\text{kg}(\text{NH}_4^+ -\text{N})\cdot\text{kg}(\text{MLSS})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, 明显高于活性污泥法硝化反应器的对应值 [$0.05\text{kg}(\text{NH}_4^+ -\text{N})\cdot\text{kg}(\text{MLSS})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$]^[5]。

试验证明, 膜-生物硝化反应器能耐受较高的进水氨氮浓度 ($80\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 积累较高的污泥浓度 ($10.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 取得较高的污泥活性 [$0.1\text{kg}(\text{NH}_4^+ -\text{N})\cdot\text{kg}(\text{MLSS})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$], 承载较高的容积负荷 ($1.12\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, 若考虑沉淀池, 膜-生物硝化反应器的容积效能更高), 产生良好的出水水质。

2.2 膜分离组件的运行效能

2.2.1 分离膜的截留作用:

(1) 分离膜对硝化细菌的截留: 硝化细菌是膜-生物硝化反应器赖以发挥作用的核心。硝化细菌由亚硝酸细菌和硝酸细菌组成, 前者大多为椭球状或杆状, 大小约 $1.0\mu\text{m}\times1.5\mu\text{m}$, 后者也大多呈椭球状或棒状, 大小为 $0.5\mu\text{m}\times1.0\mu\text{m}$ 。硝化细菌的尺寸大于分离膜的孔径 ($0.22\mu\text{m}$), 因此可被分离膜完全截留于反应器内。

从图 3 可以看出, 反应器中的接种污泥经过短期适应后, 持续快速增长; 到第一阶段结束时, 污泥

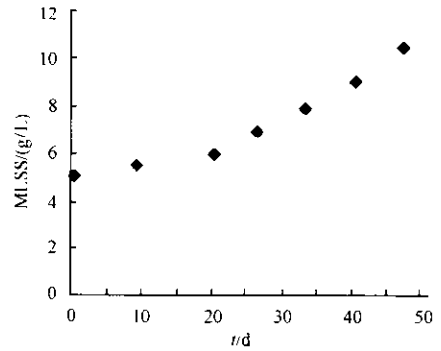


图3 第一阶段 MLSS 的变化

Fig.3 Variation of MLSS during the first stage

高达 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。

硝化细菌生长缓慢, 在活性污泥法硝化反应器中, 出水又会带走部分菌体, 因此反应器启动所需的时间较长, 而且运行稳定后的污泥浓度也不高, 一般保持在 $3\sim6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。膜-生物反应器的高污泥滞留效能为缩短反应器的启动时间, 提高反应器的容积效率, 保证出水水质打下了良好的基础。

(2) 分离膜对污染物的去除: 对比图 2 中反应器上清液与膜渗透出水的水质可知, 在前 45 天反应器正常工作的情况下, 两者的氨氮浓度基本相同; 但在第 45 天后, 随着反应器进水氨氮浓度的增大, 上清液与膜渗透出水之间氨氮浓度的差异渐趋明显。膜渗透出水中的氨氮浓度低于上清液的原因可能是: (1) 分离膜对氨氮的物理截留, (2) 分离膜表面附着的硝化污泥的生物作用。由于氨氮的尺寸远远小于分离膜的孔径, 分离膜的物理截留作用可以忽略, 因此主要是硝化污泥的生物作用。

虽然渗透出水与上清液中的亚硝氮浓度没有呈现出有规律的差异, 但渗透出水中的硝氮浓度明显高于上清液 (表 2)。以膜渗透出水中亚硝氮和硝氮之和与进水氨氮相比, 其转化率也高于上清液的对应值。

综上所述, 分离膜具有一定的污染物去除效能。

2.2.2 分离膜的渗透作用:

(1) 膜通量的变化:

(i) 液位差对膜通量的影响: 在反应器容积确定后, 膜通量决定了物料的停留 (反应) 时间。由图 4 可以看出, 运行初期液位差与膜通量成线性关系, 但随着液位差的继续提高, 膜通量的增幅变小, 到最后保持不变。这一变化趋势与 Bouhabila 等^[6] 和 Defrance 等^[7] 的报道基本一致, 但本实验所得曲线的拐点出现在液位差 $20\sim30\text{cm}$ 之间, 低于 Bouhabila

表2 第一阶段末期的进出水水质状况 (mmol·L⁻¹)

Table 2 Water quality to the end of the first stage (mmol·L⁻¹)

		48th day	49th day	50th day	51th day
NH ₄ ⁺ -N concentration	Influent	83.6	83.0	87.4	78.6
	Supernatant	11.1	21.7	30.2	41.9
	Effluent	8.2	15.7	23.2	24.1
NO ₂ ⁻ -N concentration	Supernatant	15.6	3.9	0.6	0.6
	Effluent	3.0	3.2	0.6	0.6
	Supernatant	46.2	48.1	47.3	28.9
NO ₃ ⁻ -N concentration	Effluent	64.8	56.9	56.8	46.6
	Supernatant	73.9	62.7	54.8	37.5
Total transform rate of NO ₂ ⁻ -N and NO ₃ ⁻ -N/%	Effluent	81.1	72.4	65.7	60.0

等人测得的相应值 (2.0 × 10⁴ Pa, 相当于 200cm)。在本实验条件下, 由于液位差在超过 80cm 的情况下对调控膜渗透通量的作用有限, 因此可在液位差低于 80cm 的范围内调控渗透通量, 以调控物料的停留 (反应) 时间。

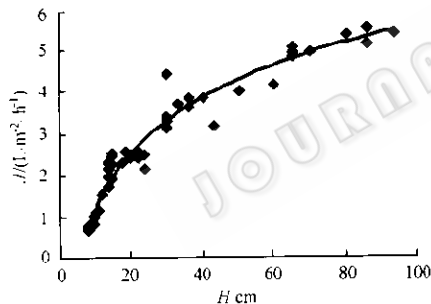


图4 液位差对膜通量的影响

Fig.4 Effect of hydraulic pressure on flux

(ii) 液位差稳定时膜通量的变化: 保持液位差 (3cm) 稳定, 膜-生物硝化反应器连续运行 80d 的膜通量变化见图 5。试验结果表明, 在液位差保持 3cm 的条件下, 通量从 0.2 L·m⁻²·h⁻¹ 逐渐增大到 1.4 L·m⁻²·h⁻¹, 达到液位差为 10cm 时的通量。低液位差下的高膜渗透通量具有显著的节能效果。

(2) 膜阻力的变化: 渗透通量与膜阻力的关系可用阻力串联模型 (resistance-in-series) 描述^[8]:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R} \quad (1)$$

J - 渗透通量; Δp - 压差; μ - 运动粘度; R - 总传质阻力。

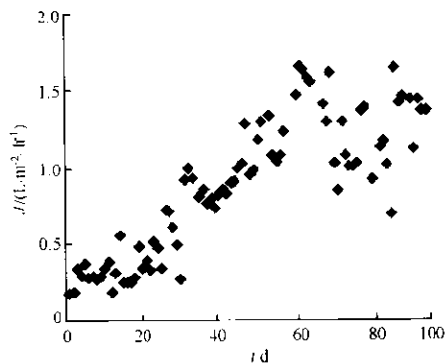


图5 液位差稳定时的膜通量变化

Fig.5 Variation of flux at a constant hydraulic pressure

由(1)式可以转换为:

$$R = \frac{\Delta p}{\mu J} \quad (2)$$

由公式(2)可以看出, R 综合了压差与出水通量两个因素, 通过比较 R, 可直观地看出特定条件下分离膜及其污染层对渗透液的阻力。不同液位差下膜通量稳定后的总传质阻力变化见图 6。

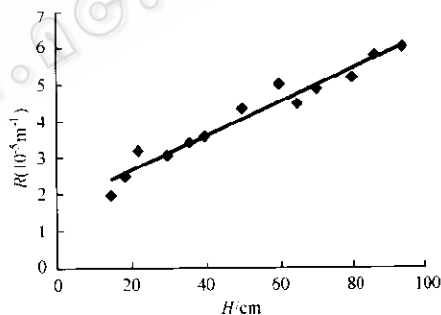


图6 不同液位差下膜的稳定总传质阻力

Fig.6 Variation of total resistance vs hydraulic pressure

从图 6 可以看出, 总传质阻力 R 与液位差之间成线性关系, 通过对实验数据的拟合, 得到如下回归方程 (相关系数 0.9769):

$$R = 0.0456H + 1.7629 \quad (3)$$

总传质阻力 R 与渗透通量 J 之间的关系见图 7。通过对实验数据的拟合, 得到如下回归方程 (相关系数 r 为 0.9373):

$$R = 0.353J^2 - 1.7554J + 4.8646 \quad (4)$$

从图 7 可以看出, 在提高液位差增大渗透通量的过程中, 膜阻力变化呈现出先减小后增大的趋势。对拟合方程(4)求导, 可得当膜通量为 2.51 L·m⁻²·h⁻¹ 时, 最小阻力为 2.63 × 10⁻⁵ m⁻¹。将此值代入总传质阻力与液位差的拟合方程(3), 算出对应的液位差为 19.07cm。也即, 在液位差小于 19.07cm 的范围内, 通量增大对总传质阻力的削弱作用大于液位差

增大所致的阻力增强;液位差超过 19.07cm 后,液位差提高与通量增大对总传质阻力的影响发生逆转。对比图 4 液位差与通量之间的关系,当 H 小于 19cm 时,膜通量随液位差的增大而增加的幅度较大,当液位差超过 19cm 后,膜通量的增幅变小。

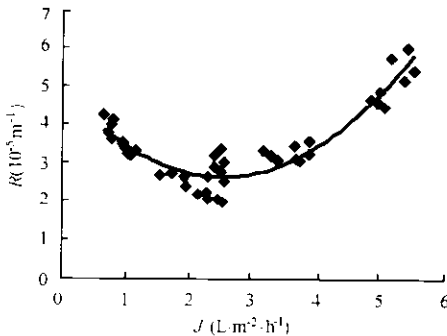


图 7 随通量增大总传质阻力的变化情况

Fig.7 Variation of total resistance vs flux

3 结论

综合实验结果与分析,可得到如下结论:

1. 膜-生物硝化反应器启动迅速,效能优良,最高进水氨氮浓度达 $80 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,氨氮容积负荷达 $1.12 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,氨氮去除率稳定在 95% 以上,出水浓度达到国家排放标准,各项指标优于传统生物硝化反应器。

2. 分离膜可将硝化细菌完全截留于反应器内,在启动阶段的 50d 中,污泥浓度由 $5 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $10 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。较高的污泥浓度保证了膜生物硝化反应器的效能,优化了出水水质。分离膜表面附着的生物层对氨氮和亚硝氮具有一定的氧化作用。

3. 在液位差低于 80cm 时,提高液位差可增大

膜渗透通量;液位差超过 80cm 后,增大液位差的膜渗透通量效应很小。液位差为 20cm 左右时,膜通量达 $2.51 \text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,阻力最小 [$(2.63 \times 10^{-5}) \text{m}^{-1}$]。考虑到实际运行情况,反应器的液位差最好控制在 80cm 以内,以便反应器出水靠重力流出,省去传统膜生物反应器的泵抽吸,从而节约能耗。

REFERENCES(参考文献)

- [1] Li J(李军), Yang XS(杨秀山), Peng YZ(彭永臻). Microbiology & Wastewater Treatment Engineering. 1st ed, Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002
- [2] Stephenson T, Judd S, Jefferson B *et al.* Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. 1st ed, Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003
- [3] China Bureau of Environmental Protection(国家环保局). Methods for Monitor and Analysis of Water and Wastewater. 3rd ed, Beijing: China Press of Environmental Science(中国环境科学出版社), 1997
- [4] Compos JL, Garrido-Fernandez JM, Mendez R *et al.* Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. *Bioresource Technology*, 1999, **68**: 141-148
- [5] Zhang FJ(章非娟). Several problems in bio-denitrification process design. *Water & Wastewater Engineering(给水排水)*, 1997, **23**(4): 21-24
- [6] Bouhabalia EH, Alm RB, Buisson H. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment). *Desalination*, 1998, **118**: 315-322
- [7] Defrance L, Jaffrin MY. Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 1999, **152**: 203-210
- [8] Choo KH, Lee CH. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Research*, 1998, **32**(11): 3387-3397