生物工程学报 Chinese Journal of Biotechnology http://journals.im.ac.cn/cjbcn DOI: 10.13345/j.cjb.140339

研究报告

December 25, 2014, 30(12): 1828–1834 ©2014 Chin J Biotech, All rights reserved

氧对膜生物反应器短程硝化的影响

武小鹰¹, 郑平²

1 中国计量学院环境工程系,浙江 杭州 310018
 2 浙江大学环境工程系,浙江 杭州 310058

武小鹰, 郑平. 氧对膜生物反应器短程硝化的影响. 生物工程学报, 2014, 30(12): 1828-1834. Wu XY, Zheng P. Effect of oxygen on partial nitrification in a membrane bioreactor. Chin J Biotech, 2014, 30(12): 1828-1834.

摘 要:为了研究膜生物反应器的短程硝化性能以及氧对短程硝化的影响,通过对比耗氧率和供氧率,提出 了膜生物反应器短程硝化的控制优化建议。在膜生物反应器硝化过程中,DO小于1 mg/L 开始出现亚硝氮积 累;DO降到 0.5 mg/L,出水氨氮浓度与亚硝氮浓度之比接近1:1;DO调控在 0.5-1 mg/L 范围内,有利于前 置硝化反应器与后续厌氧氨氧化反应器衔接。膜生物反应器中污泥浓度可达 20 g/L,耗氧能力可达 19.86 mg O₂/(L·s),但最大供氧能力仅为 0.369 mg O₂/(L·s),供氧成为反应器运行的制约瓶颈,"低 DO 高流量" 曝气是继续提高短程硝化效能的控制策略。

关键词: 膜生物反应器, 短程硝化, 耗氧率, 供氧率

Effect of oxygen on partial nitrification in a membrane bioreactor

Xiaoying Wu¹, and Ping Zheng²

1 Department of Environmental Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China 2 Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China

Abstract: We studied the effects of the oxygen on partial nitrification in a membrane bioreactor (MBR), to find out critical dissolved oxygen (DO) concentrations for the optimal partial nitrification by monitoring the oxygen uptake rate

Supported by: Key Technologies Research and Development Program of China (No. 2013BAD21B04), Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20110101110078), Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY12E08024). **Corresponding author:** Ping Zheng. Tel: +86-571-88982819; E-mail: pzheng@zju.edu.cn

Received: June 18, 2014; Accepted: August 15, 2014

国家科技支撑计划项目 (No. 2013BAD21B04),高等学校博士学科点专项科研基金 (No. 20110101110078),浙江省自然科学基金 (No. LY12E08024) 资助。

(OUR) and oxygen supply rate (OSR). The nitrite accumulation occurred at a DO concentration of 1 mg/L, while the ratio of nitrite to ammonia in effluent was close to 1 at a DO concentration of 0.5 mg/L which was suitable to serve as the feed of an ANNAMOX system. When the mixed liquid suspended solids(MLSS) was 20 g/L in MBR, OUR and OSR were 19.86 mg $O_2/(L \cdot s)$ and 0.369 mg $O_2/(L \cdot s)$ respectively, indicating that the oxygen supply was the bottleneck of partial nitrification. "Low DO and high aeration rate" were suggested as a control strategy to further improve the efficiency of partial nitrification.

Keywords: membrane bioreactor (MBR), partial nitrification, oxygen uptake rate, oxygen supply rate

相比传统硝化/反硝化除氮工艺,短程硝化/ 厌氧氨氧化工艺具有需氧量少,无需有机碳源 的优势^[1-3],已成为当今废水脱氮领域的研究热 点。短程硝化 (将氨氮氧化成亚硝酸) 的实现是 该工艺的关键。在现有用来调控实现短程硝化 的工况参数中,DO 是关键而重要的一种^[4-6], 它的调控是基于氨氧化菌和亚硝氮氧化菌对氧 亲和性的差异实现的^[7]。目前诸多研究都已取得 良好的试验结果:Canziani 等在膜生物反应器处 理垃圾渗沥液试验中, DO 保持 0.2-0.5 mg/L 之 间,90%的氨氮被氧化成亚硝态氮^[8];Blackbume 等则在 DO 0.4 mg/L 的条件下实现了氨氮 90% 的亚硝态氮转化^[9]。其他一些研究控制各自反应 器中 DO 0.3-0.5 mg/L^[10]、0.5-1.0 mg/L^[11]、 0.1 mg/L^[12]、(1.24±7.1) mg/L^[13], 使出水亚硝氮 与氨氮浓度比值接近于 1, 实现了与 Anammox 的对接^[14]。Jeanningros 等在中试规模的 SBR 运 行过程中控制 DO <0.5 mg/L, 出水亚硝氮与氨 氮浓度比值保持在 1.3^[15]。从文献报道看,目前 世界上已建成的短程硝化/厌氧氨氧化工程,大 多直接或间接采用 DO 控制策略:在 Lackner 等对比的 14 个工厂中, 仅有 2 个采用 pH 控制, 其他全部都利用了 DO 控制^[16-17]。

反应器内的 DO 浓度是供氧与耗氧之间的 动态平衡,降低供氧或增大耗氧都可保持短程 硝化所需的低 DO 浓度。迄今为止,DO 浓度控 制主要基于供氧,控制曝气量^[2,18],甚至采用纯 氧曝气^[19]。事实上,加大活性生物量来增大耗 氧量也有异曲同工之效。MBR 具有良好的菌体 截留能力^[20],可通过积累高污泥浓度来增大耗 氧量。本文研究 DO 对 MBR 短程硝化性能的影 响,着重考察高污泥浓度所致的高耗氧量及其 对短程硝化的作用,以期为 MBR 脱氮工艺的应 用提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 装置

试验装置结构如图 1 所示,反应器为圆柱 形有机玻璃罐,有效体积为 1.5 L。反应器内放 置分离膜组件 (聚偏氟乙烯有机平板膜,膜孔径 为 0.22 μm),有效面积为 500 cm²。膜组件出水 靠反应器内与出水箱内的液位差驱动,反应器 内的液面则通过与反应器连通的恒位水箱中的 浮球阀来控制和保持。另外在反应器底部设有 曝气管,通过转子流量计来控制曝气量。

1.2 材料

进行本试验时, MBR 内污泥浓度 (MLSS) 为 20 g/L,进水采用模拟废水,废水组成见表 1, 投加 (NH₄)₂SO₄ 作为氨氮来源,浓度根据试验 内容配制。



图1 试验装置图

Fig. 1 Experiment reactor diagram. 1: water tank; 2: water tank with float valve; 3: reactor; 4: membrane modules; 5: aerator; 6: effluent tank.

表1 模拟废水组成

Table 1 Composition of simulated wastewater

Components	Concentration
KH ₂ PO ₄	0.027 g/L
$MgSO_4$	0.146 g/L
CaCl ₂	0.136 g/L
KHCO3	0.500 g/L
Microelements I ^{*1}	1 mL/L
Microelements II ^{*2}	1 mL/L

*1 Microelements I (g/L): EDTA 5.000, FeSO₄ 5.000;

*2 Microelements II (g/L): EDTA 15.000, ZnSO₄·7H₂O 0.430, CoCl₂·6H₂O 0.240, MnCl₂·4H₂O 0.990, CuSO₄·5H₂O 0.250, NaMoO₄·2H₂O 0.220, NiCl₂·6H₂O 0.190, H₃BO₄ 0.014, NaWO₄·2H₂O 0.050.

1.3 水质分析方法

DO:便携式溶解氧分析仪;NH4⁺-N:苯酚 -次氯酸盐光度法;NO2⁻-N:N-(1-萘基)-乙二胺 光度法;NO3⁻-N:紫外分光光度法。

- 1.4 参数计算方法
- 1.4.1 耗氧率

在生物反应器中,耗氧率r计算公式如下:

$$r = Q_{0,} \cdot X \tag{1}$$

r-耗氧率 (mg O₂/(s·L));

Q₀, - 比耗氧速率 (mg O₂/(mg SS·s));

X - 污泥浓度 (mg SS/L)。

$$Q_{O_2} = Q_{O_{2\max}} \frac{C_1}{K_0 + C_1}$$
(2)

- Q0. 最大比耗氧速率 (mg O2 /(mgSS·s));
- K₀ 系数 (mg/L);
- C_1 反应器内溶解氧 (mg O₂/L)。

将
$$r = \frac{dC_1}{dt}$$
代入(1)整理得:
 $Q_{O_2} = \frac{dC_1}{dt} \cdot \frac{1}{X}$

$$\frac{1}{\frac{dC_l}{dt}} = \frac{K_0}{Q_{O_{2\max}} \cdot X} \cdot \frac{1}{C_1} + \frac{1}{Q_{O_{2\max}} \cdot X}$$
(4)

(3)

通过试验,可以记录 DO 随时间的变化,对 $\frac{1}{\frac{dC_1}{dt}} \sim \frac{1}{C_1}$ 做图,得到直线截距即 $\frac{1}{Q_{O_{2max}} \cdot X}$,通过 试验测得 X,可以计算出 $Q_{O_{2max}}$,试验条件和过 程如下:

 1) 将反应器污泥用含氨氮 1 mg/L 的模拟 废水稀释约 200 倍 (使污泥浓度大约控制在 100 mg/L);

 2) 取 250 mL 混合稀释液置于锥形瓶中, 插入曝气头和溶解氧仪探头,将瓶口密封,置 于摇床上振荡 (200 r/min);

3) 另取 50 mL 混合液测定污泥浓度;

4) 开始曝气,测量 DO 随时间的变化,直 到反应器内溶解氧升至 6 mg/L 以上为止。

1.4.2 供氧率

曝气供氧量计算如式(5):

$$OTR = K_{\rm LA}(C^* - C_1) \tag{5}$$

*K*_{LA}—氧传质系数 (s⁻¹);

 C^* —饱和溶解氧 (mg/L)。

反应器内溶解氧变化是供氧与耗氧作用的

动态平衡:

$$\frac{dC_1}{dt} = OTR - r = K_{LA}(C^* - C_1) - r$$
(6)

根据式 (6),*K*_{LA}可以采用动态测定法测得,即在反应过程中突然停气,保持搅拌,测定 DO~t的变化,一般 DO 会迅速下降,下降阶段 的 DO~t呈线性关系,其斜率就是当时反应器 内部的耗氧率*r*,即式(6)中*OTR*为0的工况。

当 DO 达到低点后开始曝气, DO 逐渐增大 到平衡。将式(6)重新整理得:

$$C_{1} = -\frac{1}{K_{\text{LA}}} \left(\frac{\mathrm{d}C_{1}}{\mathrm{d}t} + r\right) + C^{*}$$
(7)

r 已知,对 $C_1 \sim (\frac{dC_1}{dt} + r)$ 作图,得到直线斜率 $-\frac{1}{K_{LA}}$,可以求出氧传质系数,继而利用公式 (5) 算出供氧率。

由于 MBR 污泥活性较强,如果直接进行动态 *K*_{LA} 测定,停止曝气后耗氧很快,无法精确记录数据,因此本试验在反应器高负荷导致污泥活性受抑制的恢复过程进行,以便采集数据。

1.5 试验内容

在保持反应器进水氨氮浓度 840 mg/L,水 力停留时间 8 h 的条件下改变 DO,观察 DO 变 化对废水氨氮去除率和反应产物积累率的影 响;同时分别测定反应器的耗氧率和氧传质系 数,分析反应器硝化潜力与供氧之间的关系。

2 结果与讨论

2.1 DO对 MBR 中氨氮去除的影响

在保持反应器进水氨氮浓度为 840 mg/L, 水力停留时间为 8 h 的条件下,改变 DO 对反应 器中氨氮浓度变化的影响见图 2。在前 38 d,虽 然 DO 逐渐由 2 mg/L 降至 1.1 mg/L,但反应器 内的氨氮去除率基本保持在 100%;在第 39-48 天,DO在1 mg/L 左右波动,反应器氨氮去除 率降低到 80%左右;在 49 d 后,DO 逐渐降至 0.5 mg/L,氨氮去除率也随之下降到 60%左右。 DO 引发的氨氮去除率下降始于 1 mg/L,据此认 为该值是所用 MBR 的临界 DO。

2.2 DO对 MBR 中产物积累的影响

随着 DO 逐渐降低,氨氮氧化产物亚硝氮和 硝氮的比例也在变化(图 3)。与前面氨氮去除 率的变化一样,两种产物积累率的变化也分为3 个阶段:38d前(DO从2mg/L降至1.1mg/L), 产物基本上全部转化为硝氮,39-49d之间(DO 约为 1 mg/L)亚硝氮积累率超过硝氮,约为 60%,硝氮积累率在20%左右;第49天后(DO 约为 0.5 mg/L)亚硝氮积累率基本未变,硝氮积 累率下降。图4对比了这3个阶段中最终反应 器出水中氨氮、亚硝氮和硝氮所占的比例(其中 第3阶段的平均值舍弃了DO>0.5 mg/L的值), 直观地表明了随着 DO 降低,反应器氨氮去除 率的降低,亚硝氮向硝氮的转化也受到了抑制。



图 2 氨氮去除率随 DO 的变化

Fig. 2 Variation of NH_4^+ -N removal rate via DO.

Nitrite...× Nitrate...

图 3 DO 变换期间亚硝氮与硝氮的积累率

20

30

t (d)

40

50

60

120

100

80

40

20

0

(%) (%) (%) (%) (%)



图 4 反应器出水组分对比

Fig. 4 Comparison of effluent components.

相关研究提出,控制 DO <0.5 mg/L 可以抑 制硝化菌活性^[8,16];但从本试验看,MBR 中 DO 低于 0.5 mg/L 不仅抑制了硝化菌活性,也抑制 了亚硝化菌活性,导致反应器出水氨氮浓度较 高。从短程硝化和厌氧氨氧化联用的角度看, 适度的氨氮残留可用于后续的厌氧氨氧化。

2.3 MBR 中的氧传递性能

2.3.1 耗氧率

图 5 所示为试验中 DO 随时间的变化曲线, 其曲线拟合关系式为:



- 图 5 DO 随时间的变化
- Fig. 5 Variation of DO via time.

$$C_{1} = 0.002 \, 1t^{2} - 0.245 \, 5t + 7.268 \, 1$$

$$(r^{2} = 0.978 \, 9)$$
(8)

在拟合式的基础上计算 Q_{o_1} 和 K_0 ,得到:

 $Q_{O_{2max}} = 0.002\ 854\ \text{mg}\ O_2 \ /\ (\text{mg}\ \text{SS}\cdot\text{s})$ $K_0 = 1.817\ 1\ \text{mg}\ /\ \text{L}$

在本试验中,反应器最终污泥浓度维持在 19 600 mg/L, DO 保持在 1 mg/L 左右,则:

 $Q_{\rm O_2} = 0.001\,013 \,\,{\rm mg}\,{\rm O_2}\,/\,({\rm mg}\,{\rm SS}\,\cdot\,{\rm s})$

 $r=19.86 \text{ mg O}_2/(s \cdot L)$

这两个计算值可以代表反应器运行中硝化污泥 的最大潜力。

2.3.2 供氧率

本研究利用了反应器一段因进水氨氮负荷 太高而导致污泥活性被抑制的阶段进行了供氧 率测定试验。图 6 即测定过程中 DO 的变化,首 先在停止曝气 340 s内,DO 急速下降,随时间 线性衰减,对 $C_{1}-t$ 数据的拟合,得到耗氧率r=0.013 6 mg O₂/(s·L),代表活性被抑制的污泥的耗 氧情况;曝气停止 340 s 后曝气重新开始,DO 逐渐恢复并达到平稳,对此阶段的 $C_1 \sim (\frac{dC_1}{dt} + r)$ 拟合,根据公式 (7)可算出 $K_{LA} = 0.040$ 6 s⁻¹。



图 6 动态法测定 K_{LA} 过程中 DO 浓度随时间的变化 Fig. 6 Variation of DO concentration versus time during K_{LA} measurement.

在得到 K_{LA} 之后,可以利用公式 (5) 算出 反应器的最大供氧率。式中的饱和溶解氧浓度 则可用 4-33 ℃的氧饱和浓度经验公式 (9) 算出:

$$C^* = \frac{14.6 \times 32}{T + 31.6} \tag{9}$$

式中T为温度。

本试验反应温度控制在 30 ℃,算出 C^* = 7.58 mg/L。根据式(6),当 C_1 = 0 mg/L 时,OTR 取得最大值, OTR_{max} = 0.308 mg $O_2/(s\cdot L)$ 。与前 面算出的最大耗氧率 r = 19.86 mg $O_2/(s\cdot L)$ 相比,供氧率远小于耗氧率,即氧传递的确是膜-生物 硝化反应器的限速因子。

为了验证 K_{LA} 测量的正确性,从生化反应需 氧量入手计算了反应器的最大供氧率。根据文 献,氧化 1 mg NH₄⁺-N 需消耗 4.25 mg O₂,本试 验 得 到 的 反 应 器 最 大 容 积 负 荷 为 7.5 kg NH₄⁺-N/(m³·d),假设此时全部氨氮转化为 硝氮,反应器的理论最大耗氧量为:

 $7.5 \times 4.25 = 31.8 \text{ kg O}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{d}) = 0.369 \text{ mg O}_2/(\text{s} \cdot \text{L})$

由于达到最大容积负荷时氨氮并没有全部 转化为硝氮,因此实际耗氧量小于此值。对比前 面由 *K*_{LA} 算出的最大供氧量 0.308 mg O₂/(s·L), 两者之间的吻合性良好,说明测得的 K_{LA} 基本 上能反应实际氧传递情况。

2.4 氧利用率

由前面试验结果可知,氧传递限制了 MBR 中功能菌活性,增大曝气量可以增大氧传质系 数,增加氧供给能力。但在实际运行中不可能 持续增大曝气量,因为超过一定水平后,氧传 质系数随曝气量提高而增大的速度减缓,曝气 动力效率不断降低。

在反应器达到最大负荷时,曝气量达到 47 L/h,空气中氧气约占 21%,经过换算,供氧 气量为:3.92 mg O₂/s,而反应器的实际充氧量为:

*OTR*_{max}·V = 0.308×1.5 = 0.462 mg O₂/s 氧利用率为:0.462/3.92=11.8%。

本试验采用微孔曝气管,额定氧利用率(水 深 3.2 m)在18%-28%之间,由于试验装置内水 深达不到3.2 m,氧利用率受到限制,但实际氧利 用率只有11.8%,已远远低于额定氧利用率的下限。

3 结论

在 MBR 脱氮过程中,一旦 DO 小于 1 mg/L, 出水中即开始出现亚硝氮积累,可用作短程硝 化的上限控制指标;DO 降到 0.5 mg/L 时,出 水氨氮浓度与亚硝氮浓度之比接近 1 1,可用 作短程硝化的下限控制指标;DO 调控在 0.5-1 mg/L 范围内,有利于前置硝化反应器与 后续 ANNAMOX 反应器衔接。

氧是生物硝化的基质,同时也是氨氧化的 限制因子。在膜生物硝化反应器中,由于持留 的污泥浓度可达 20 g/L ,耗氧能力可达 19.86 mg O₂/(s·L),供氧能力成为过程瓶颈。鉴 于低 DO 浓度对短程硝化的独特作用,"低 DO 高流量"曝气可作为 MBR 短程硝化的优化策略。

REFERENCES

- van der Star WRL, Abama WR, Blommers D, et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale annammox reactor in Rotteredam. Water Res, 2007, 41(18): 4149–4163.
- [2] Jubany I, Lafuente J, Baeza JA, et al. Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on Oxygen Uptake Rate measurements. Water Res, 2009, 43(11): 2761–2772.
- [3] van Loosdrecht MCM, Salem S. Biological treatment of sludge digester liquids. Water Sci Technol, 2006, 53(12): 11–20.
- [4] Feng YJ, Tseng SK, Hsia TH, et al. Partial nitrification of ammonium-rich wastewater as pretreatment for anaerobic ammonium oxidation (Anammox) using membrane aeration bioreactor. J Biosci Bioeng, 2007, 104(3): 182–187.
- [5] Jin RC, Yang GF, Yu JJ, et al. The inhibition of the Anammox process: a review. Chem Eng J, 2012, 197: 67–79
- [6] Vlaeminck SE, Terada A, Smets BF, et al. Nitrogen removal from digested black water by one-stage partial nitritation and anammox. Environ Sci Technol, 2009, 43(13): 5035–5041.
- [7] Wang T, Zhang HM, Yang FL. Start-up of the ANAMMOX process from the conventional activated sludge in a membrane bioreactor. Bioresour Technol, 2009, 100(9): 2501–2506.
- [8] Canziani R, Emondi V, Garavaglia M, et al. Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate. J Membr Sci, 2006, 286(1/2): 202–212.
- [9] Blackbume R, Yuan ZG, Keller J. Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. Biodegradation, 2008, 19(2): 303–312.
- [10] Xue Y, Yang FL, Liu ST, et al. The influence of controlling factors on the start-up and operation for

partial nitrification in membrane bioreactor. Bioresour Technol, 2009, 100(3): 1055–1060.

- [11] Tian WD, An KJ, Ma C, et al. Partial nitritation for subsequent Anammox to treat high-ammonium leachate. Eviron Technol, 2013, 34(8): 1063–1068.
- [12] Wyffels S, Van Hulle SWH, Boeckx P, et al. Modeling and simulation of oxygen-limited partial nitrification in a membrane-assisted bioreactor (MBR). Biotechnol Bioeng, 2004, 86(5): 531–542.
- [13] Xing BS, Ji YX, Yang GF et al. Start-up and stable operation of partial nitritation prior to ANAMMOX in an internal-loop airlift reactor. Sep Purif Technol, 2013, 120: 458–466.
- [14] Jin RC, Xing BS, Yu JJ, et al. The importance of the substrate ratio in the operation of the Anammox process in upflow biofilter. Ecol Eng, 2013, 53: 130–137.
- [15] Jeanningros Y, Vlaeminck SE, Kaldate, A, et al. Fast start-up of a pilot-scale deammonification sequencing batch reactor from an activated sludge inoculum. Water Sci Technol, 2010, 61(6): 1393–1400.
- [16] Lackner S, Gilbert EM, Vlaeminck E, et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiencesan application survey. Water Res, 2014, 55: 292–303.
- [17] Joachim D, Haydée DC, Pascal B, et al. Floc-based sequential partial nitritation and anammox at full scale with contrasting N₂O emissions. Water Res, 2011, 45(9): 2811–2821.
- [18] Jubany I, Lafuente J, Baeza JA, et al. Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on Oxygen Uptake Rate measurements. Water Res, 2009, 43(11): 2761–2772.
- [19] Rodríguez FA, Reboleiro-Rivas P, González-López J, et al. Comparative study of the use of pure oxygen and air in the nitrification of a MBR system used for wastewater treatment, Bioresour Technol, 2012, 121: 205–211.
- [20] Hocaoglu SM, Atasoy E, Baban A. Modeling biodegradation characteristics of grey water in membrane bioreactor. J Membr Sci, 2013, 429: 139–146.

(本文责编 陈宏宇)