

AOMBR处理高氨氮废水的效能稳定性及影响因素研究

高宇学 文一波

(桑德环保产业集团,北京 101102)

摘要 对 AOMBR(缺氧-好氧膜生物反应器)处理高氨氮废水的脱氮效能进行了研究,着重考察了硝化效能的稳定性及影响系统稳定运行的因素。研究表明:在适宜的 pH、DO 和温度下,容积负荷 $< 1.5 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,硝化率可保持在 99 %以上;好氧池中 $\text{DO} > 1.5 \text{ mg/L}$ 能满足硝化需要;好氧池 pH 维持在 6.8~7.2 时可稳定高效地去除氨氮;碱度、污泥龄等也会对硝化效率产生影响。在好氧池中硝化率较高的情况下,影响反硝化效果主要是回流比和碳源。

关键词 AOMBR 高氨氮废水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除率 反硝化

Study on performance stabilization and influent factors of AOMBR treating high-loading ammonia nitrogen wastewater

Gao Yuxue, Wen Yibo

(Sound Group Co., Beijing 101102, China)

Abstract: Nitrification and denitrification performance of anoxic/aerobic membrane bioreactor (AOMBR) treating high-loading ammonia nitrogen wastewater was studied. The main attentions are laid on the stabilization and influent factors of nitrification performance. The experimental results showed that the removal rate of $\text{NH}_3 - \text{N}$ was 99 % or more when $\text{NH}_3 - \text{N}$ volumetric loading rate was maintained under $1.5 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. In time when $\text{DO} > 1.5 \text{ mg/L}$ in aerobic tank, the nitrification can realize commendably. When pH was maintained in range of 6.8~7.2, AOMBR can remove ammonia nitrogen stably. The removal rate of $\text{NH}_3 - \text{N}$ was also affected by alkalinity and sludge age. The main influencing factors of denitrification performance were return flow ratio and C/N when nitrification was accomplished well.

Keywords: Anoxic/aerobic membrane bioreactor; High-loading ammonia nitrogen; The removal rate of $\text{NH}_3 - \text{N}$; Denitrification

0 引言

当前,应用膜生物反应器处理高氨氮废水已经取得了一些进展^[1,2],但对于系统运行稳定性及其影响因素的研究较少。本文对 AOMBR(缺氧-好氧膜生物反应器)处理高氨氮废水的脱氮效能进行了研究,并着重考察了硝化效能的稳定性,影响系统稳定运行的因素,为建立起高效稳定的生物脱氮工艺提供参考,为工艺的应用提供依据。

1 试验装置与分析方法

1.1 AOMBR

AOMBR 如图 1 所示。缺氧池有效容积为 51 L,好氧池有效容积为 105 L。好氧池的液位由自动液位控制器与出水泵的联动来调节。出水采用真空抽吸泵抽吸出水,按抽吸 10 min,停止 5 min 的周期运行。膜组件采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维微滤膜,膜孔径 $0.2 \mu\text{m}$,有效膜面积 1 m^2 。温度

控制在 23~25 °C,缺氧池和好氧池 MLSS 分别稳定在 6~7 g/L 和 9.5~10 g/L。试验采用连续进水间歇出水的方式运行,进水流量为 4 L/h。

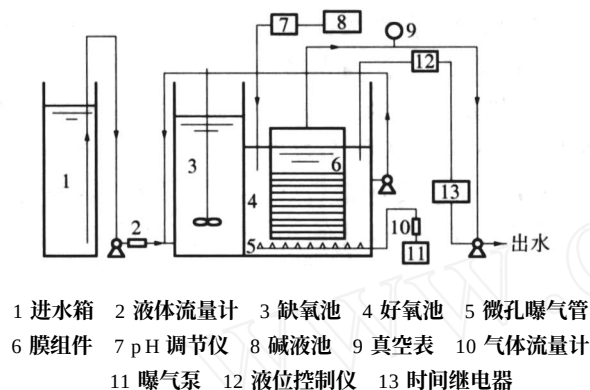


图1 试验装置示意

1.2 接种污泥与含氨废水

接种污泥为山西某焦化厂废水处理厂曝气池污泥。试验用含氨废水采用人工合成模拟废水,其中, NH_4Cl 386~4 860 mg/L、 CH_3OH 0.3~2.5 mL/L、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 22~37 mg/L、 Na_2CO_3 和 NaOH 的投加量由每日进水控制的氨氮和 COD_{Cr} 来确定。

1.3 水质分析方法

废水中的氨氮采用纳氏试剂光度法测定^[3],亚硝酸氮采用 $\text{N}^-(1\text{-萘基})\text{-乙二胺}$ 光度法测定^[3],硝态氮采用紫外分光光度法测定^[3],总氮采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定^[3],COD 采用重铬酸钾法测定^[3],DO 采用 Orion 805 A⁺ 型溶氧仪测定,pH 采用 PHS-25C precision PH/mV Meter 测定。

2 结果与分析

2.1 容积负荷对硝化效率的影响

由图 2 可知,在适宜的 pH、DO 和温度条件下,进水氨氮平均浓度 914.48 mg/L,C/N 为 1.5~2,回流比为 2,容积负荷 $< 1.5 \text{ kgNH}_3\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,出水平均氨氮为 4.92 mg/L,平均硝化率为 99.4%,并且出水氨氮和硝化率并没有随着负荷的提高而下降,一直比较高效稳定。本系统的最高容积负荷为 $1.5 \text{ kgNH}_3\text{-N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,低于该负荷时,硝化效果与容积负荷无关。

2.2 DO 对氨氮去除率的影响

试验结果表明,好氧池中 $\text{DO} > 1.5 \text{ mg/L}$ 即可满足硝化需要。AOMBR 具有很强的硝化恢复能力,短时间的 DO 不足不会造成硝化菌的严重损害

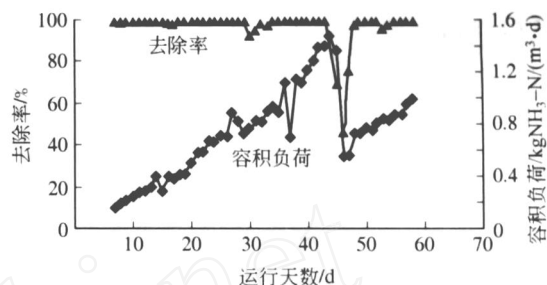


图2 容积负荷对氨氮去除率的影响

从而使系统硝化能力丧失。同时试验数据表明,DO 在 3 mg/L 左右时的出水氨氮、亚硝酸氮平均值比 DO 在 1.5 mg/L 左右时低,尤其是亚硝酸氮值。这说明,DO 低对硝酸菌的影响比对亚硝酸菌的影响要更大一些。有研究表明,低 DO 下亚硝酸菌出现大量积累是由于亚硝酸菌对 DO 的亲合力较硝酸菌强^[4]。

2.3 pH 对氨氮去除率的影响

一般认为好氧池中 pH 保持在 7~8 对硝化菌是适宜的。试验中发现,好氧池中一旦 $\text{pH} > 8.5$,硝化速率会下降, $\text{pH} > 9$,硝化速率急剧下降直至硝化反应停止,好氧池内出现大量的白色泡沫,同时好氧池上清液由无色透明开始变为白色混浊,估计是硝化菌大量死亡的分解物所致。pH 过高的冲击对硝化菌的影响主要有两方面:对细菌产生的毒害作用;造成反应器内游离氨过高对亚硝酸菌和硝酸菌活性的抑制作用。pH 对系统硝化效能的影响见图 3。由图 3 可见,好氧池中 pH 在 6.2~8.5 时,硝化反应能够有效进行,硝化效率可保持在 99%,从系统运行稳定性和经济成本考虑,好氧池中 pH 维持在 6.8~7.2 为宜。

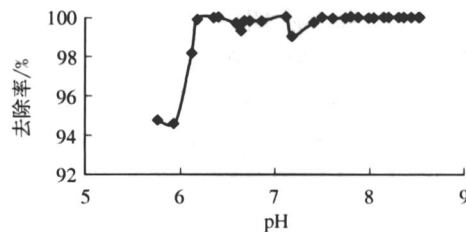


图3 pH对氨氮去除率的影响

2.4 碱度对氨氮去除率的影响

为了补充硝化过程中的碱度消耗,应向好氧池中投加碱液,使反应器中的碱度保持在一定的水平,保证硝化反应的正常进行。试验中采用投加 3% 的

Na_2CO_3 和 6 % 的 NaOH 的混合碱液来调节好氧池的 pH。图 4 是碱度与氨氮硝化去除率的关系曲线。从图 4 可以看出,在好氧池碱度(以 CaCO_3 计,下同)保持在 80 mg/L 以上时,硝化率在 99 %,碱度在 10~20 mg/L 时,硝化率下降到了 94 %,出水氨氮值迅速升高。且在该碱度下,硝化效果不断变差,好氧池出现大量泡沫,微生物大量死亡。所以为保证系统运行稳定高效,碱度需控制在 80 mg/L 左右。

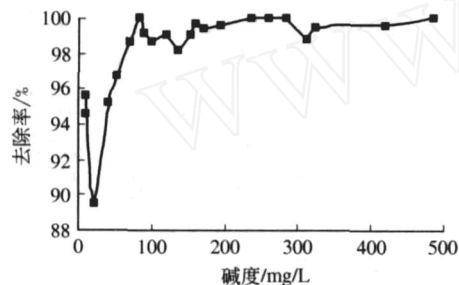


图 4 碱度对氨氮去除率的影响

2.5 污泥龄对氨氮去除率的影响

硝化菌世代时间长,产率低,增殖缓慢,所以如何确定合适的污泥龄以便在反应器中维持高浓度高活性的微生物,已成为 AOMBR 能够高效稳定地处理高氨氮废水的关键。有人研究表明,在不排泥的情况下,200 d 的运行中,系统微生物活性呈下降趋势,比硝化速率从 0.5 d 下降到 0.3 d,然后趋于稳定^[5]。高浓度的 ECP (胞外分泌物) 会抑制硝化菌的活性^[6]。试验在近 120 d 不排泥的条件下的运行中发现,ECP 的积累会造成系统内 TOC 的不断上升,好氧池上清液由无色透明逐渐变为白色混浊,估计是微生物的代谢产物和死亡细菌的自溶性产物在系统中积累所致。后期试验在好氧池污泥龄为 45 d,缺氧池污泥龄为 17 d, C/N 为 3,回流比为 2,容积负荷在 $1 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的情况下,运行了 60 d,氨氮去除率可达到 98 %,总氮去除率可达到 70 %,说明在该污泥龄的选择是合适的,在此污泥龄下,排泥不会造成硝化菌过量流失,系统能稳定高效的脱氮。

2.6 C/N 对反硝化效率的影响

AOMBR 生物脱氮系统,在好氧池中硝化率较高的情况下,影响反硝化效果主要是回流比和碳源。在缺氧池 pH 控制在 7.5~9, DO 控制在 0.4 mg/L

以下时,考察了 C/N 和回流比对反硝化效率的影响。在容积负荷在 $1 \sim 1.1 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,回流比为 2 时,考察了在不同的 C/N 下,总氮的去除率。结果表明:在进水氨氮浓度不变的情况下,总氮去除率随 C/N 的提高先增加后略有降低。在 C/N 从 1.07 增加到 3.28 时,总氮去除率从 28.85 % 增加到 70.06 %,最大去除率为 76.57 %。在 $\text{C/N} > 2.26$ 时,总氮去除率没有随 C/N 的提高而增加,说明在回流比为 2 时,最多只有 75 % 左右硝态氮参与反硝化反应而得以去除。由此说明,在每个回流比下都有一个最佳的 C/N。

2.7 回流比对反硝化效率的影响

在 C/N 为 3.2,回流比分别在 2、3、4 时的总氮去除率分别为 70.07 %、83.34 % 和 78.29 %。结果表明:回流比从 2 变为 3 时,总氮去除率增大,但回流比从 3 变为 4 时,总氮去除率反而下降。经检测缺氧池中的 $\text{DO} < 0.3 \text{ mg/L}$,与回流比为 3 时无明显差异,所以排除缺氧池 DO 较高,影响反硝化的原因。推测其原因,估计是回流比较大,造成回流液在好氧池的实际停留时间过短,没有较好地进行反硝化作用所致。

3 膜清洗

当膜阻力达到 0.015 5 MPa 时,需进行膜清洗,膜清洗步骤为:①水力清洗,先用高速水流冲刷去除附着在膜表面的污泥沉积物,再反冲洗 1 h;②碱洗,用 0.5 % 的 NaOH 溶液浸泡 10 h,再水力反冲 1 h;③酸洗,将膜组件在 0.4 % 的盐酸溶液中浸泡 10 h,后水力反冲 1 h;④次氯酸钠溶液清洗,将膜组件在 0.4 % 次氯酸钠溶液中浸泡 10 h,以进一步去除强烈粘附和滋生在膜上的微生物。

膜组件从好氧池中取出时,膜丝间淤积着大量的粘性污泥,膜丝表面呈黑色,表面上附着一层较薄的生物膜,这些污泥和生物膜附着较为松散,用清水冲洗并轻揉后,基本可脱落。同时,膜丝的黑色变浅黑色。说明水力清洗对膜污染的恢复有一定的作用。碱洗后,膜丝外观颜色进一步变浅,同时浸泡液中出现淡黄色的片状沉积物,估计是膜丝上附着较为紧密的生物膜也有所脱落,说明碱液清洗对膜污染的恢复也有一定的作用。但是,碱液只能初步破坏凝胶层,使膜上粘附的部分有机物得以去除。酸

洗后,膜丝外观颜色变化不明显,浸泡液中出现少量大片状黑褐色物质。酸洗可以溶解去除无机矿物质,将凝胶层中的部分无机物得以去除。用次氯酸钠溶液清洗膜组件对膜污染的恢复作用比用碱洗和酸洗大得多。浸泡后,膜丝颜色由黑灰色变为乳白色,接近新膜的外观颜色,同时膜丝不粘连,用手触摸时爽滑,没有碱洗、酸洗后的那种涩感。浸泡液中出现大量小片状物质,估计是膜丝上强烈附着的生物膜等污染物脱落所致。这是因为次氯酸钠溶液是一种有较强氧化性的清洗剂,它既可以氧化去除膜上残留的有机污染物,溶掉膜表面上附着的无机沉淀物,同时可以杀死并氧化滋生在膜面和膜孔的微生物,因此次氯酸钠溶液可以实现对膜进行较为彻底的清洗。从清洗的效果可以看出,有机物及生物污染是膜污染的主要组成部分。

4 结论

(1) AOMBR 具有良好的硝化效能,容积负荷 $< 1.5 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,平均硝化率为 $> 99\%$ 。在本试验条件下,系统的最高容积负荷为 $1.5 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,低于该负荷时,硝化效果与容积负荷无关。

(2) $\text{DO} > 1.5 \text{ mg/L}$,即可满足硝化要求, $\text{DO} < 1 \text{ mg/L}$ 时,会造成出水氨氮和亚硝酸氮大量积累, DO 恢复正常后,系统的硝化能力很快得到恢复,说明 AOMBR 具有很强的硝化恢复能力,同时试验数据表明,低 DO 浓度会造成亚硝酸氮积累。

(3) 好氧池中 pH 在 $6.2 \sim 8.5$ 时,硝化反应能够有效进行,硝化效率可保持在 99% , pH 低于 6 或高于 8.5 时,硝化效率会下降,造成出水氨氮的严重积累,此时的硝化效率不稳定,微生物开始死亡,污泥浓度降低。从系统运行稳定性和经济成本考虑,AOMBR 中好氧池的 pH 维持在 $6.8 \sim 7.2$ 为宜。

(4) 好氧池中总碱度维持在 80 mg/L 左右可满足硝化反应的需要。在容积负荷为 $1 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 C/N 为 3 的情况下,好氧池污泥龄为 45 d,缺氧池污泥龄为 17 d,硝化去除率可达到 98% ,总氮去除率达到 70% 。

(5) 容积负荷为 $1 \sim 1.1 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,回流比为 2 时,总氮去除率随着 C/N 的提高先增加后略有降低,在 C/N 比为 2.26 时,总氮去除率最

高;在氨氮容积负荷不变, C/N 为 3.2,回流比分别为 2、3、4 时,对应的总氮去除率先增大后减小,回流比为 3 时的总氮去除效果最好。

(6) 采用 0.4% 次氯酸钠溶液中浸泡清洗效果最好,可以实现对膜进行较为彻底的清洗。从清洗的效果可以看出,有机物及生物污染是膜污染的主要组成部分。

参考文献

- 1 Wang Y, Huang X, Yuan Q P. Nitrogen and carbon removals from food processing wastewater by an anoxic/aerobic membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 2005, 40(5): 1733~1739
- 2 Gao M, Yang M, Li H, et al. Comparison between a submerged membrane bioreactor and a conventional activated sludge system on treating ammonia-bearing inorganic wastewater. *Biotechnology*, 2004, 108(3): 265~269
- 3 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1998
- 4 Lannbroek H J, Gerards S. Competition for limiting amounts of oxygen between nitrosomonas europaea and nitrobacteria winogradskyi grown in mixed continuous cultures. *Archives of Microbiology*, 1993, 159(5): 453~459
- 5 李红岩, 高孟春, 杨敏, 等. 组合式膜生物反应器处理高浓度氨氮废水. *环境科学*, 2002, 23(5): 62~66
- 6 Zhang B, Yamamoto K. Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/reclamation. *Wat Sci Tech*, 1995, 35(6): 37~44

☆E-mail: gaoyuxue3@sina.com

收稿日期: 2007-01-23

修回日期: 2007-04-26

辽河石化投巨资控制污染

近年来,中国石油把辽河石化公司加工稠油和超稠油的比例逐年增加,由此而产生的稠油、超稠油污水的处理难度也日益加大。2007年4月,公司被列为国家重点污水监控类企业后,从节水减排、控制源头、优化工艺、分类治理等方面入手,进行整治。进行污水源头分类处理。在抓好污染源治理的同时,公司加密了对一级污染源和外排口的检测频次,加大了对各类污染源排放的考核力度,收到了良好的效果。为实现污染物稳定达标排放,从根本上解决污水外排的压力,辽河石化公司投资 1.25 亿元,新建 1 座处理能力达 $1.44 \text{ 万 m}^3/\text{d}$ 的污水处理厂,今年 10 月建成投产。