

纳米磁粉生物反应系统处理效能研究

任月明^{1,2}, 魏希柱¹, 马 军¹, 张密林²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150001, E-mail: renna815@163.com;

2 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 为了提高序批式活性污泥法 (SBR Sequence Batch Reactor) 工艺水处理效果和缩短处理后泥水分离时间, 采用纳米磁粉生物法与磁分离技术结合的新型工艺处理淀粉废水。在 SBR 反应器中投加修饰过的纳米磁粉悬浮液 (Fe_3O_4), 对活性污泥进行磁化驯化, 利用磁粉菌胶团降解废水中有机物, 在外加磁场下快速分离处理后的磁性泥水混合液, 并与 SBR 法进行了对比。实验结果表明: 磁粉活性污泥增长快, 驯化成熟时间短, 污泥浓度、沉降性能、单位容积处理能力和抗冲击负荷能力明显提高。在各自最佳运行条件下, 磁粉生物法在生物反应器中曝气时间节省 2.0 h; 沉淀时间缩短 50 min; 统计分析知对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN 去除率分别提高 10%、9.3% 和 8.4%。该新型污水处理工艺操作简单、运行管理方便、污水处理效果明显提高, 具有广阔的市场应用前景。

关键词: 磁粉生物法; 纳米磁粉; 磁分离; SBR 工艺; 淀粉废水

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367 - 6234 (2008) 08 - 1247 - 05

Treatment efficiency of nano-ferromagnetic powder biological system

REN Yue-ming^{1,2}, WEI Xi-zhu¹, MA Jun¹, ZHANG Mi-lin²

(1. Dept. of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China, E-mail: renna815@163.com; 2. Dept. of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150090, China)

Abstract: To improve the treatment efficiency of SBR (Sequence Batch Reactor) and shorten the separation time of treated sludge and sewage, a new method combining the biological technology employing nano-ferromagnetic powder and the magnetic separation process is presented to treat starch wastewater. By adding got-up nano-ferromagnetic powder suspension (Fe_3O_4) into the SBR reactor, magnetizing and domesticating the common activated sludge, as well degrading the organic matter in wastewater with ferromagnetic zoogloea, the magnetic mixed liquid and biologic flocculation were separated quickly under magnetic field. And the comparison was conducted with SBR process. Results show that the domesticating maturation time of ferromagnetic powder activated sludge is short; the growth rate, concentration, sedimentation capability, unit volume treatment capacity and capability to resist the impact load of the sludge are increased significantly. Under optimum operation conditions, the shortened time of aeration and deposition in the biological reactor is 2.0 h and 50 min. The average removal rates for COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and TN are improved by 10%, 9.3% and 8.4% respectively. This new process is easy to operate and manage with great improvement of efficiency, thus has a broad application foreground.

Key words: ferromagnetic powder biological process; nano-ferromagnetic powder; magnetic separation; SBR process; starch wastewater

收稿日期: 2006 - 05 - 22

基金项目: 哈尔滨市科技攻关项目 (2002AA4CS086)。

作者简介: 任月明 (1974—), 女, 讲师;

张密林 (1955—), 男, 教授, 博士生导师。

SBR^[1,2] (Sequence Batch Reactor) 工艺被广泛用于处理中小型企业间歇排放的小流量、高浓

度有机废水,但存在如生物反应器中曝气时间长,泥水混合液沉淀分离时间长,可能受到高浓度废水有机负荷、有毒有害物质的冲击引起污泥结构松散,比重较小、絮体结构松散、沉降分离效果差而影响出水水质等缺点^[3,4]. 纳米磁粉(Fe_3O_4)具有顺磁性,在外加磁场会受到磁力作用,其本身具有很强的吸附废水中污染物的能力,但比重较小^[5,6]. 将磁粉直接加入废水可用来处理含油、重金属、含磷废水^[7,8]. 本文提出纳米磁粉磁化活性污泥并结合磁分离处理淀粉废水的新技术. 在 SBR 反应器中加入修饰过的能和菌胶团结合的带有一定官能团的纳米磁粉悬浮液,磁粉污泥经过培养和驯化,净化淀粉废水. 处理完毕,利用磁分离器实现了磁性泥水混合液的快速分离. 通过与 SBR 法对比实验,探讨了磁粉活性污泥在驯化成熟时间、污泥浓度、沉降性能和抗冲击负荷能力等方面比普通活性污泥的优越性.

1 试验

采用对比试验, SBR 和磁生物反应器同时运行. 从反应器的启动开始,到各自的污泥成熟、稳定运行,分别取样分析. 根据需要改变实验条件,对曝气时间、沉淀时间、污泥沉降性能、系统抗冲击负荷等工艺指标进行对照分析,确定了各自工艺的最佳运行条件. 主要分析项目包括: MLSS、COD、TN、 NH_4^+-N 、pH 等,均采用国际标准方法监测^[9].

1.1 试验装置

试验采用 2 套装置,如图 1 所示. 共用进水箱和潜污泵,其余系统独立运行,分别进行 SBR 法和磁粉生物法试验. 2 个反应器均为长方形有机玻璃容器,单箱有效容积 34 L,采用液位仪自动控制进水水位. 空气从各自的供气管由气泵充入,由各自的转子流量计调节气量. 磁分离器为密闭有机玻璃箱,有效容积 20 L,下附磁场.

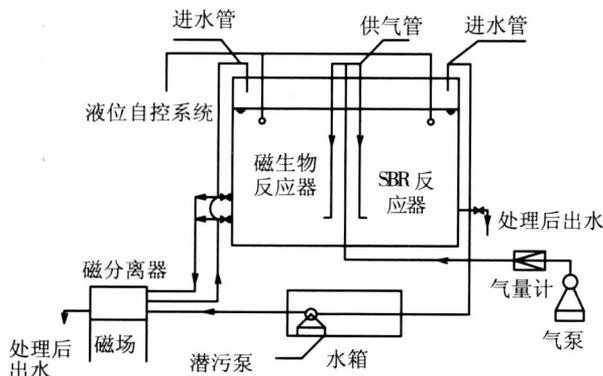


图 1 试验设备示意图

磁粉生物反应系统的工作过程为:水箱中的废水连同磁分离器中上周期磁分离后的剩余磁粉污泥由潜污泵打入磁生物反应器中,曝气生化降解污水中有机物后,磁粉泥水混合液稍作沉淀,排入磁分离器中,在磁场作用下,磁粉絮体和污染物随水流经磁场区被截留下来. SBR 反应系统泥水混合液经过沉淀后直接排水. 各工序最佳运行时间见表 1.

表 1 各工序运行时间

项目	m in				周期运行时间
	进水	曝气	沉淀	排水	
SBR 法	2	360	60	30	450
磁粉生物法	2	240	10	5	255

1.2 纳米磁粉的制备及试验水质

利用特殊的反应装置,采用超高分散技术和双滴法,自制表面修饰的带有可和细菌结合的纳米磁粉悬浮液. 试验中磁粉以纳米磁性悬浮液的形式制备并添加到磁生物反应器中^[10].

试验用水采用自配的模拟淀粉废水作为原水^[11],按 COD N P=100 5 1 的比例配制,同时添加微生物生长所需要的无机盐等营养元素并用 NaHCO_3 调节溶液 pH 两套装置平行试验,采用相同水质的原水. 模拟废水水质: COD 为 500~3000 mg/L,总氮为 66~81 mg/L, NH_4^+-N 为 40~55 mg/L, pH 为 6.0~7.2.

1.3 污泥的驯化

取本实验室另一正在运行的生物反应器中的普通活性污泥 1000 mL (MLSS = 2.8 g/L) 分别投入两个生物反应器中,注入试验用水后,连续闷曝 48 h,沉淀排出上清液后各自连续进水、出水. 控制水温 25℃, DO 为 2.0~3.0 mg/L 左右, pH 在 6.0~7.2,按 SBR 运行方式进行培养驯化污泥. 定时检测反应器进、出水 COD、TN、 NH_4^+-N . 驯化期间,逐步增加进水 COD 质量浓度 (500~1500 mg/L) 培养适合于降解淀粉的优势微生物. SBR 反应器连续运行 20 d 左右,污泥为黄褐色,沉降性能好, SVI 约为 90 mL/g. 普通活性污泥驯化成熟,系统达到稳定运行条件. 磁生物反应器运行时加入修饰上可和细菌结合的带有官能团的浓度为 35×10^{-3} mol/L 的磁粉悬浮液 500 mL,经过十几天的运行,得到黑色细小颗粒污泥,粒径为 0.5~1.0 mm,沉降性能良好,即获得与纳米磁粉结合的具有磁性的菌胶团或磁性污泥.

2 结果与讨论

2.1 反应器启动及 COD 去除效果对比

两种工艺在进水水质相同的情况下,从反应

器启动初期到各自连续稳定运行过程中,出水 COD 及其去除效果见图 2 由图 2 可知:(1)反应器运行的前 3 d,系统对 COD 去除效果不是很理想,进水 COD 为 734 mg/L 时,磁粉生物法出水 COD 为 497.6 mg/L,去除率为 32.2%,而 SBR 法出水 COD 为 564.4 mg/L,去除率仅为 23.1%,前者比后者去除率提高 9.1%;磁粉生物法第 15 d 时 COD 去除率达到最大 96.5%,出水 COD 为 25.7 mg/L;SBR 法第 20 d 时 COD 去除率达到最大 89.2%,出水 COD 为 79.3 mg/L;(2)在稳定运行阶段,根据统计分析可知(见表 2),磁粉生物法 COD 去除率平均高于 SBR 法 10%;(3)污泥形态也发生了明显变化,SBR 反应器中污泥颜色逐渐变为黄褐色,絮状粒径较大,结构较松散;磁生物反应器中污泥逐渐形成颗粒状,呈黑色,泥粒细小,结构紧密,磁粉的加入大大改善活性污泥的沉降性能,在磁场的作用下沉降时间明显缩短。

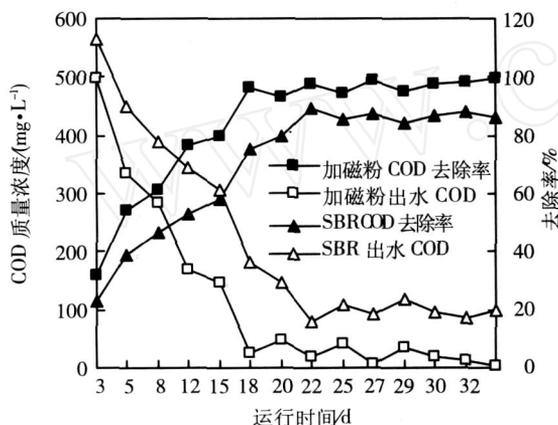


图 2 出水 COD 及去除率变化曲线

两反应器内污泥浓度 MLSS 的变化,见图 3 由图 3 可知:(1)两系统反应器在运行的前 3 d 内,污泥浓度增长都比较缓慢,接种的污泥都处于适应环境变化的调整期,代谢能力相对较弱,而对有机物降解力较低;(2)磁粉污泥增长速度高于普通活性污泥,系统启动较快,第 15 d 磁性污泥微生物经过适应期后,开始快速增长、繁殖,反应器内污泥浓度迅速增加,COD 去除率迅速提高到最大;而 SBR 法要经过 20 d 污泥浓度达到最大。磁粉的加入使污泥絮体均匀,利于有机物与微生物充分接触和向絮体内的扩散;在磁粉和磁场的强化作用下,微生物新陈代谢提高,促进了污泥的生长,同时氧化分解有机物的能力也相应提高。可见磁粉在改善活性污泥生物相性能方面有积极作用。

2.2 NH₄⁺-N 和 TN 去除效果对比

两种工艺对 NH₄⁺-N 和 TN 去除效果如图 4 和图 5。进水 NH₄⁺-N 为 41.6 ~ 52.3 mg/L, TN 为

66.5 ~ 80.2 mg/L 时,稳定运行阶段,磁粉生物法对 NH₄⁺-N 及 TN 的平均去除率可达 78.4% 和 53.3%,出水 NH₄⁺-N 及 TN 浓度平均为 9.6 mg/L 和 32.6 mg/L;SBR 法对 NH₄⁺-N 及 TN 的平均去除率为 69.1% 和 44.9%,出水 NH₄⁺-N 及 TN 平均为 13.8 mg/L 和 38.4 mg/L 统计对比分析知(见表 2),磁粉生物法对 NH₄⁺-N 及 TN 的平均去除率分别提高 9.3% 和 8.4%。

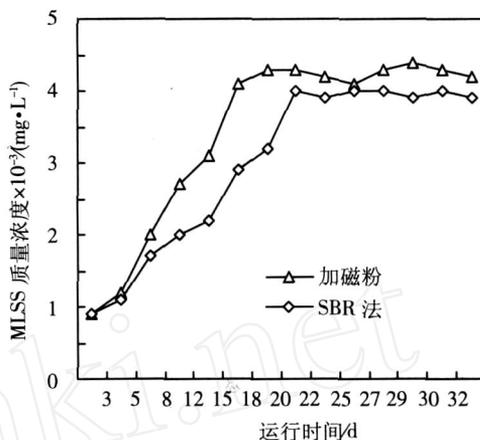


图 3 反应器内 MLSS 随时间变化曲线

磁粉附着在成熟的污泥上,使得污泥结构紧密,可为繁殖速度慢、世代时间长的硝化和亚硝化细菌提供合适栖息场所,使之不易流失并逐渐富集,生长量相对较多,增强了反应器内的生物同化和硝化反硝化作用,对 NH₄⁺-N 和 TN 去除能力高于 SBR 法。

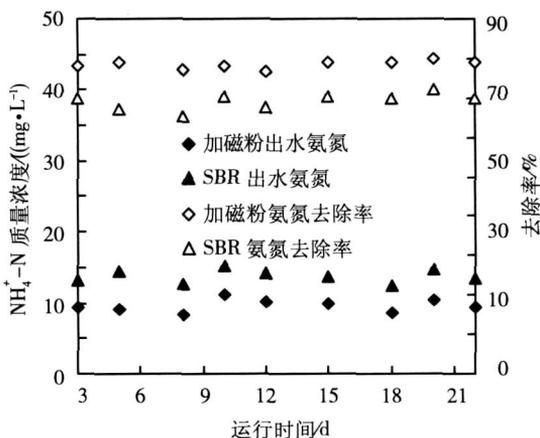


图 4 出水 NH₄⁺-N 及去除率变化曲线

2.3 COD、NH₄⁺-N 和 TN 去除效果统计分析

用 SPSS 分析磁粉生物法与 SBR 法水处理效果的统计结果见表 2 表中自由度为 8;双尾显著性概率为均 0,说明采用这两种不同的水处理方法对出水 COD、NH₄⁺-N 和 TN 去除率有显著影响。可知,磁粉生物法比 SBR 法 COD、NH₄⁺-N 和 TN 平均去除率可分别提高 10%、9.3% 和 8.4%。

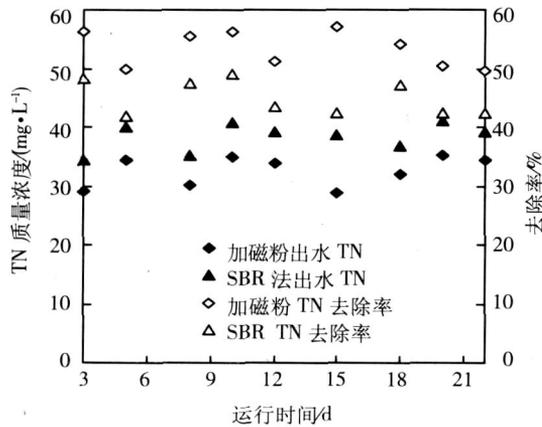


图 5 出水 TN 及去除率变化曲线

表 2 磁粉生物法与 SBR 法去除率统计分析

去除率 / %	差异均值	标准离差	均值标准差
COD	9.967	2.188	0.7294
氨氮	9.928	1.9707	0.6569
总氮	8.367	2.3308	0.7769

去除率 / %	95%置信区间		t
	低	高	
COD	8.2848	11.649	13.665
氨氮	7.7741	10.804	14.141
总氮	6.5751	10.158	10.769

2.4 生物反应器中曝气时间的对比

进水 COD、NH₄⁺-N 质量浓度分别为 900、46.3 mg/L 时,连续曝气在各自最佳条件下稳定运行后,两种不同工艺曝气时间对淀粉废水处理效果的影响见图 6、7。结果表明,曝气 1 h 内,两种工艺对 COD 去除率均迅速增加,这个阶段去除率的提高主要依靠菌胶团的物理吸附作用。磁粉生物法中修饰过的磁粉对大量有机物也具有一定的吸附作用,因此对 COD 去除率增加更快,比 SBR 法平均提高 15%。以后的 3 h 内磁粉生物法中磁粉的强化作用提高了微生物新陈代谢的能力,从而对有机物的去除率直线增加,到 4 h 后曲线趋于平缓, SBR 法在以后的 5 h 内,在生物酶的

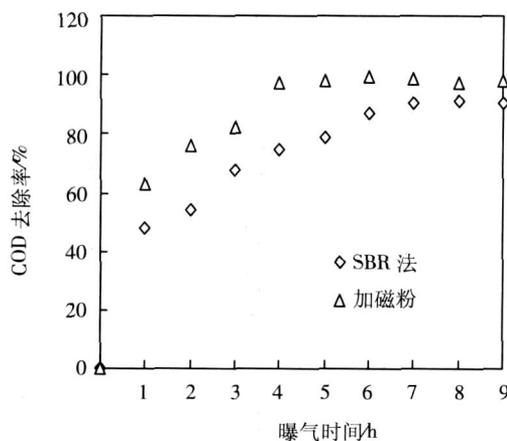


图 6 COD 去除率随曝气时间变化曲线

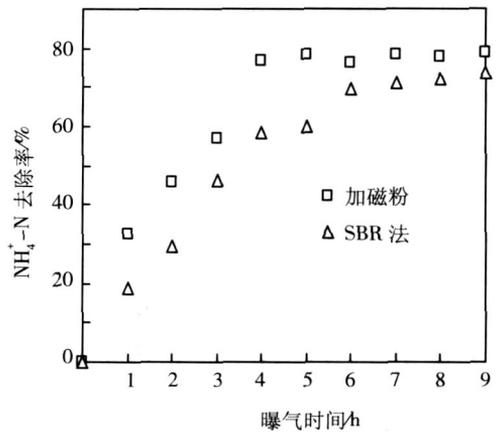


图 7 NH₄⁺-N 去除率随曝气时间变化曲线

作用下缓慢将溶解性物质或小分子有机物降解,曲线趋于平缓。磁粉生物法曝气 4 h,出水 COD、NH₄⁺-N 质量浓度分别为 31.5、10 mg/L,去除率分别可达 96.5%和 78.4%,出水水质优于一级标准。而 SBR 法经过 6 h 曝气,出水 COD、NH₄⁺-N 分别为 97.2、14 mg/L,对 COD、氨氮的去除率才达 89.2%和 69.8%。曝气时间可分别控制为 4 h 和 6 h 较为合适,磁粉生物法节省了 2 h

2.5 污泥沉降性能对比

试验过程中发现两个生物反应器中的污泥形态和沉降特性不同,当污泥驯化成熟后,取泥水混合液采用静态试验的方法研究不同污泥的沉降性能:取 100 mL 普通曝气混合液 1 组,磁粉泥水混合液 2 组,其中一组外加磁场作用,每两分钟分别测定 3 组泥水混合液的体积变化表示污泥沉降速率,结果如图 8

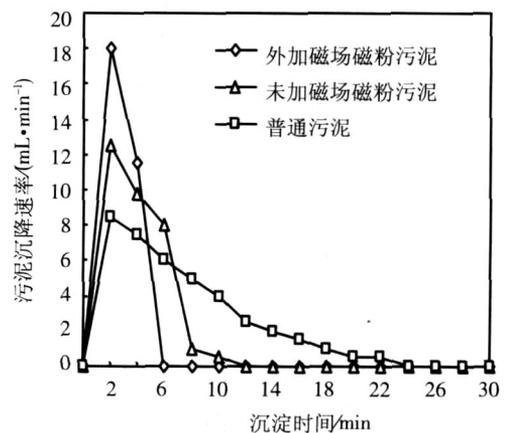


图 8 污泥沉降速率变化曲线

结果表明,磁粉污泥的沉降性能优于普通活性污泥。对比可知,外加磁场作用下磁粉污泥沉降速率最快,在磁场力和重力的联合作用下,完全沉淀仅需 5 min;只在重力作用下的磁粉污泥,沉降速率大于普通活性污泥,12 min 可沉淀完全,而普通污泥需要 24 min 才可完全沉淀。说明磁粉的加入,将相对松散的活性污泥转变成絮凝性能好、结

构紧密的污泥颗粒,沉降性能大大改善,磁生物反应器中经 10 min 沉降后,经过磁分离器出水 COD 去除率可达 96.5%; SBR 法通过增加泥水混合液沉淀时间,提高泥水分离效率,本试验泥水混合液经 60 min 沉降后直接排水 COD 去除率可达 89.2%。磁粉的加入和磁分离器的使用,使得沉淀时间缩短了 50 min。磁粉生物法较 SBR 法每个运行周期节省时间 195 min,如每天处理相同水量, SBR 法运行 3 个周期,用本工艺每天可节省工艺运行时间 585 min,可节约运行电费 30%。

2.6 抗冲击负荷对比

通过逐渐增大进水有机物浓度,改变有机负荷,比较两工艺在最佳运行条件下对高浓度淀粉废水的处理效果,有机负荷与进水 COD 及其去除率关系见图 9。SBR 反应器中有机负荷为 0.75 ~ 2.25 kg/(m³·d) 时, COD 去除率为 83.2% ~ 90.2%,当有机负荷为 3.3 kg/(m³·d) 时, COD 去除率急剧下降为 83.2%,出水 COD 达到 504 mg/L,污泥沉降性能不好, SVI 指数为 180 mL/g,水质恶化。磁生物反应器中有机负荷为 0.75 ~ 3.3 kg/(m³·d) 时, COD 去除率为 96.7% ~ 98.3%,波动值较小,反应器稳定运行,污泥沉降性能好, SVI 指数为 90 mL/g,出水 COD 低于 100 mg/L,表明磁粉增加了有机物与微生物接触面积,提高了微生物对有机物的降解力,对高有机负荷废水有一定的缓冲能力。可见磁粉生物反应器比 SBR 反应器有较高的耐负荷冲击能力。

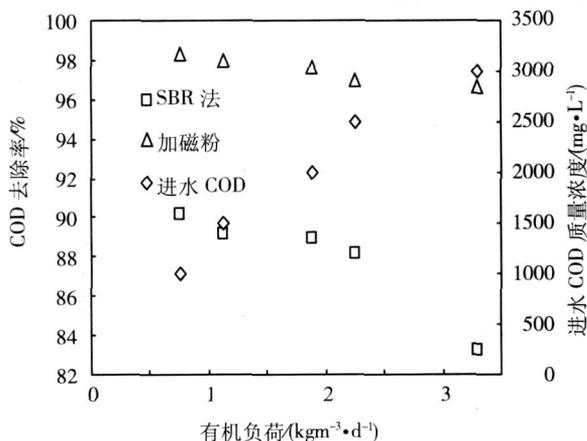


图 9 有机负荷对工艺稳定性影响

3 结 论

- 1) 磁粉的加入和磁场的应用,促进了活性污泥增长和反应器的快速启动,启动时间缩短 7 d
- 2) 磁粉提高了污泥絮凝结构和沉降性能,在外加磁场作用下,实现了磁性泥水混合液迅速分离,节省了工艺运行时间和费用,在最佳运行条件下,反应

器中泥水分离时间缩短 50 min,曝气时间节省 2 h

3) 磁粉污泥絮体均匀,利于有机物与微生物充分接触和向絮体内的扩散,氧化分解有机物能力、抗冲击负荷能力明显提高。磁生物反应器中,对 COD、NH₄⁺-N 和 TN 去除率平均提高 10%、9.3% 和 8.4%。

参考文献:

- [1] BER L SAKN, AYSEUR UGURLU. The effect of an anoxic zone on biological phosphorus removal by a sequential batch reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 94 (7): 1 - 7.
- [2] TORR IOS M, CERRO R M, CAPDEV LLE B. Sequencing batch reactor - a tool for wastewater characterization for the iawprc model [J]. *Water Science and Technology*, 1994, 29 (6): 81 - 90.
- [3] BANAS J, PLAZA E, STYKA W, *et al*. SBR Technology used for advanced combined municipal and tannery wastewater treatment with high receiving water standards [J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40 (4): 451 - 458.
- [4] CASSDY D P, BELIA E. Nitrogen and phosphorus removal from an abattoir wastewater in a SBR with aerobic granular sludge [J]. *Water Research*, 2005, 39 (19): 4817 - 4823.
- [5] TSU YOSHI NAKAN ISHI, YOSHITAKE MASUDA, KUNIHITO KOUMOTO. Deposition of FeOOH, Fe₃O₄ and Fe on Pd - catalyzed substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 284 (15): 176 - 183.
- [6] ARKAD IUSZ JOZEF CZAK. The time dependence of the changes of ultrasonic wave velocity in ferrofluid under parallel magnetic field [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 256 (3): 267 - 270.
- [7] Audrey - flore Ngomsik, Agnes Bee, Micheline Draye, *et al*. Magnetic nano and micro particles for metal removal and environmental applications: a review [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2005, 22 (8): 963 - 970.
- [8] Nuray Karapinar. Magnetic separation of ferrihydrite from wastewater by magnetic seeding and high - gradient magnetic separation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 71 (3): 45 - 54.
- [9] 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 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学技术出版社, 2002.
- [10] 张密林, 王君, 李凯峰, 等. 一种生化与磁分离相结合的废水处理技术 [P]. 中国: 03127929. 5, 2003.
- [11] 廖鑫凯, 李清彪. SBR 法处理模拟淀粉废水的工艺条件研究 [J]. *厦门大学学报*, 2004, 43 (3): 376 - 377.

(编辑 姚向红)