

文章编号:1007 - 8924(2008)04 - 0040 - 04

缺氧 - 好氧膜生物反应器处理高浓度氨氮废水

高宇学¹, 文一波²

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 桑德集团, 北京 101102)

摘 要: 采用前置缺氧/好氧膜生物反应器处理高浓度氨氮废水,对反应器的硝化和反硝化性能以及污泥特性进行了研究. 研究表明:适宜的 pH、DO、T 下,在容积负荷 $1.5 \text{ kgNH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下时,出水平均 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值在 1 mg/L 左右,硝化率保持在 99 % 以上;在容积负荷为 $1.0 \text{ kgNH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,C/N 为 3.2,回流比为 3 时,硝化率为 99 %,总氮去除率达到 83.34 %. 缺氧池与好氧池的污泥浓度后期分别稳定在 $6.5 \sim 7.0 \text{ g/L}$ 和 $9.5 \sim 10.0 \text{ g/L}$,两池污泥 VSS/SS 长期稳定在 89 % 左右,说明污泥没有无机成分的积累.

关键词: AO 膜生物反应器;高氨氮;硝化;反硝化

中图分类号: X703 **文献标识码:** A

处理高浓度氨氮废水的最大问题是如何在反应器中富集、维持足够数量的硝化细菌^[1]. 由于硝化菌是自养菌,世代周期较长,生长速度慢,对生长环境敏感,所以不容易在反应器内富集. 膜生物反应器可以分别控制水力停留时间(HRT)和污泥停留时间(SRT),这样就使得在较短的水力停留时间的条件下,可以保持相对较长的污泥停留时间,有利于增殖缓慢的硝化细菌的生长和繁殖,使硝化细菌的生物量得到显著提高^[2];同时 MBR 采用高效分离的膜工艺,可以有效解决硝酸菌和亚硝酸菌等自养菌的流失问题^[3],是一种较为理想的硝化反应器.

本文以人工配制的高氨氮废水为处理对象,采用缺氧 - 好氧膜生物反应器工艺,对高氨氮废水的生物脱氮进行了系统的研究,为建立高效稳定脱氮系统提供依据,为工程设计和实践提供参考.

1 实验装置与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示.

缺氧反应器总容积为 60 L,有效容积为 51 L;好氧反应器总容积为 150 L,有效容积为 120 L. 膜组件采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维微滤膜,膜

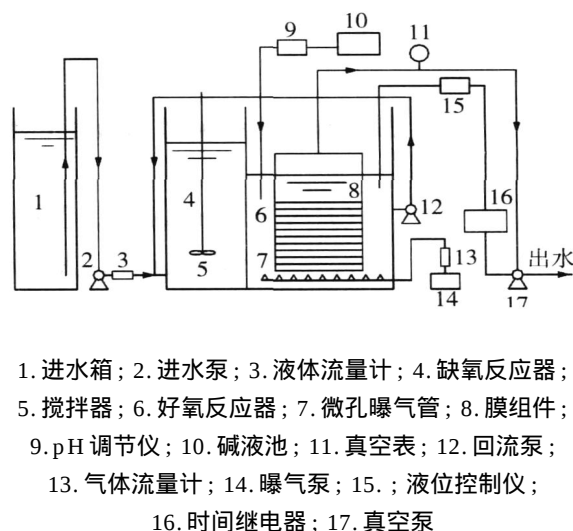


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment
孔径 $0.2 \mu\text{m}$,有效膜面积 1 m^2 .

1.2 运行方式

实验采用连续进水间歇出水的方式运行. 原水由蠕动泵输送到缺氧反应器,混合液通过隔板上的穿孔进入好氧反应器,在此实现硝化作用,完成 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 向 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 及 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的转化;同时好氧反应器的混合液通过回流泵回流到缺氧反应

收稿日期: 2007 - 02 - 07; 修改稿收到日期: 2007 - 03 - 01

作者简介: 高宇学(1977 -), 男, 黑龙江省齐齐哈尔市人, 硕士生, 从事水污染控制工程. gaoyuxue3@sina.com

器,进行反硝化反应,实现氮素的去除。

好氧反应器的液位由自动液位控制器与出水泵的联动来调节。由于硝化菌对 pH 值的要求较高,采用了 pH 调节仪对曝气池进行 pH 值调节。好氧池由曝气泵通过微孔曝气管进行曝气,一方面为微生物供气,另一方面在膜丝附近形成扰动流,空气可使膜丝摆动,防止污泥在膜丝上的堆积,减轻膜污染。出水采用真空抽吸泵抽吸出水,为减缓膜污染,抽吸泵通过时间继电器控制采用间歇运行方式,按 10 min 抽吸,5 min 停止的周期运行^[4]。

主要运行参数: DO 为 2.0 ~ 3.0 mg/L, T 为 23 ~ 30 ℃,好氧池 pH 为 7 ~ 8.5,缺氧池 pH 为 7.5 ~ 8.5,回流比 200 %。

1.3 接种污泥与含氮废水

接种污泥为山西某焦化厂污水处理厂曝气池污泥。含氮废水采用人工合成模拟废水,废水组成见表 1。其中, NH_4Cl 的投加量由每日进水控制的氨氮浓度来确定,甲醇的投加量根据总氮的去除率 > 60 % 所需用量来确定。

表 1 人工配水的水质情况

Table 1 Water quality of synthetic wastewater

项 目	浓度/(mg L ⁻¹)
NH_4Cl	130 ~ 1 600
CH_3OH	300 ~ 2 500
Na_2CO_3	所需用量
NaOH	所需用量
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22 ~ 37
微量元素*	0.08 mL/L

* 微量元素组成/(g · L⁻¹): $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 61.6; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 44.12; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 28.96; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.936; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.06; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.64。

1.4 测试项目与方法

废水中的氨氮采用纳氏试剂光度法测定^[5],亚硝氮采用 N - (1 - 萘基) - 乙二胺光度法测定^[5],硝态氮采用紫外分光光度法测定^[5],总氮采用过硫酸钾氧化,紫外分光光度法测定^[5],COD 采用重铬酸钾法测定^[5],DO 采用 Orion 805 A⁺ 型溶氧仪测定, pH 采用 PHS - 25C precision PH/mV Meter 测定。

2 实验结果与分析

2.1 反应器的启动性能

在 20 天的驯化期内,厌氧池污泥浓度从 0.459 g/L 增长到 1.918 g/L,曝气池污泥浓度从 1.184 g/L

增长到 2.645 g/L,进水氨氮浓度从 132.67 mg/L 提高到 520.15 mg/L,出水氨氮为平均 1.40 mg/L,平均硝化率为 99.68 %,后期稳定在 99.9 % 以上。这说明 AO 膜生物反应器启动快,富集细菌迅速,是一种较好的硝化反硝化反应器。

2.2 反应器的硝化效能

由图 2 可见,在实验启动后,氨氮的去除效能较高并能保持稳定,未见明显的硝化活性迟滞或抑制现象,进水氨氮浓度由 132.67 mg/L 逐渐提高到 1 635.9 mg/L,氨氮平均去除率为 99.44 %,最低的硝化率为 92.61 %,最高为 99.99 %,硝化率长期稳定在 99 % 以上;出水氨氮平均值为 0.58 mg/L,其中出水氨氮最大值为 71.25 mg/L,最小值为 0.02 mg/L,出水氨氮值长期稳定在 2 mg/L 以下,可达国家污水综合排放标准 GB 8978 — 1996 一级标准。

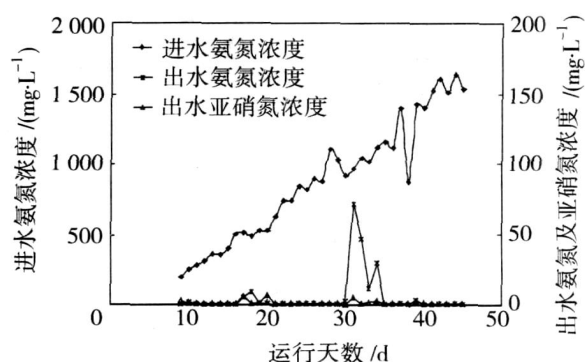


图 2 进出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 随运行天数的变化

Fig. 2 Variation of ammonium, nitrate

其中出水氨氮值最大的 71.25 mg/L,出水氨氮之所以从前一天的 2.28 mg/L 急剧增大到 71.25 mg/L,是由于曝气系统出现故障,造成好氧池内溶解氧严重不足,该天检测溶解氧仅为 0.68 mg/L,抑制了硝化细菌的活性,同时产生了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 严重积累的现象^[6],当天好氧池中检测的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为 11.79 mg/L。曝气故障解除后,硝化反应迅速恢复正常, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的现象在第二天完全消失,好氧池中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度降低到 0.26 mg/L,这说明膜生物反应器的硝化恢复能力很强,同时也表明短时间的溶解氧严重不足不会对亚硝酸菌和硝酸菌造成不可恢复的损害。

本试验的氨氮容积负荷从 0.11 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 逐渐提高到 1.5 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,氨氮的去除率一直保持在较高的水平。从图 3 可以看出,

在氨氮容积负荷不断加大情况下,氨氮污泥负荷先增大后减小,最大负荷可达到 $0.21 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N}/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})$, 最小为 $0.11 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N}/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})$, 均大大高出传统活性污泥法硝化反应器 $[0.05 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N}/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})]^{[7]}$, 说明膜生物反应器可以取得较高的污泥活性. 图3的结果表明, 在本试验条件下, 在氨氮容积负荷不大于 $1.5 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 氨氮污泥负荷不大于 $0.21 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N}/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})$ 时, 氨氮的硝化去除率可以保持在99%以上, 进水氨氮基本上全部转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 这说明膜生物反应器耐高氨氮负荷能力强, 可以在高氨氮负荷的情况下稳定运行, 是一种处理高氨氮的废水的理想反应器.

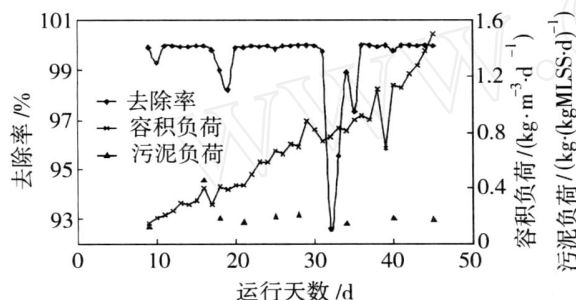


图3 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 容积负荷、污泥负荷与去除率的关系

Fig. 3 Removal of ammonia vs volumetric loading rate and ammonia load

2.3 反应器的反硝化性能

在实验第二阶段, 考察了反应器的反硝化性能. 影响反硝化的因素较多, 如 pH、 T 、 DO 、 C/N 比、污泥龄、容积负荷、混合液回流比等^[8]. 实验中, 缺氧池 pH 控制在 7.5~9.0, T 控制在 23~25℃, DO 控制在 0.4 mg/L 以下, 主要考察了 C/N 比和混合液回流比对反硝化效率的影响.

2.3.1 C/N 比对反硝化效率的影响

在容积负荷在 $1 \sim 1.1 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 回流比为 2 时, 通过改变进水 COD 值改变碳氮比, 考察在不同的碳氮比下, 总氮的去除率. 在生物脱氮的反硝化过程中, C/N 比是控制脱氮效果的一个重要因素. 其比值越低, 反硝化过程去除的氮就越少. 一般认为, C/N 比的理论值为 2.86. 结果表明: 在进水氨氮值不变的情况下, 总氮去除率随着碳氮比的提高先增加后略有降低. 在碳氮比从 1.07 增加到 3.28 时, 总氮去除率从 28.85% 增加到 70.06%, 最高到 76.57%. 在 C/N 比大于 2.26 时, 总氮去除率

没有随碳氮比的提高而增加, 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, 见图 4. 由此说明, 在每个回流比下都有一个最佳的碳氮比, 大于此碳氮比不但不能提高总氮去除率, 反而有可能降低总氮去除效率, 同时需要投加反硝化碳源的系统又会增加处理成本.

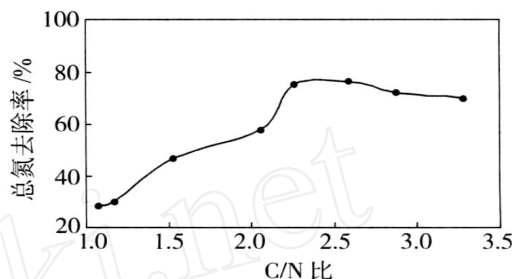


图4 总氮去除率与 C/N 比的关系

Fig. 4 Removal rate of total nitrogen vs C/N

2.3.2 回流比对总氮去除率的影响

在碳氮比大于计算理论值(2.86)时, 回流比决定了能够从硝化池回流到反硝化池的硝态氮的数量, 直接影响了总氮的去除效率. 按照实际工程中碳氮比一般大于 3 的经验, 本试验在碳氮比为 3.2 时, 分别考察了回流比在 2、3、4 时的总氮去除效率.

表2 总氮去除率与回流比的关系

Table 2 Removal rate of total nitrogen vs return flow ratio

碳氮比	回流比/ %	总氮去除率/ %
3.2	200	70.07
3.2	300	83.34
3.2	400	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. 缺氧池中的溶解氧经检测, 小于 0.3 mg/L, 与回流比为 3 时无明显差异, 所以排除缺氧池溶解氧浓度影响反硝化效果的可能. 推测其原因, 估计是回流比较大, 造成回流液在厌氧池的实际停留时间过短, 没有较好的完成反硝化作用所致.

2.4 污泥特性

由图 5 可见, 反应器开始运行后, 厌氧池和好氧池的污泥浓度先降低后逐渐升高. 在进水碳氮比为 1.2~2.2, 进水氨氮浓度迅速提高的同时, 厌氧池和好氧池的污泥浓度反而由第 7 天的 0.459 g/L、1.184 g/L 分别下降到第 15 天的 0.288 g/L 和 0.869 g/L; 之后在第 18 天又分别上升到 1.611 g/L、2.16 g/L, 随后两池污泥浓度随实验的进行一直

逐渐上升. 分析其原因, 由于进水氨氮浓度不断提高, 硝化率一直保持在 99 % 以上, 所以反应器中硝化菌的数量是一直在增加的, 故推测两池中污泥浓度的下降是接种污泥中异养菌死亡的结果, 之后污泥浓度的不断增加是由于硝化菌及反硝化菌不断增殖的结果. 最后, 厌氧池 MLSS 保持在 6.5 ~ 7.0 g/L, 好氧池 MLSS 保持在 9.5 ~ 10.0 g/L.

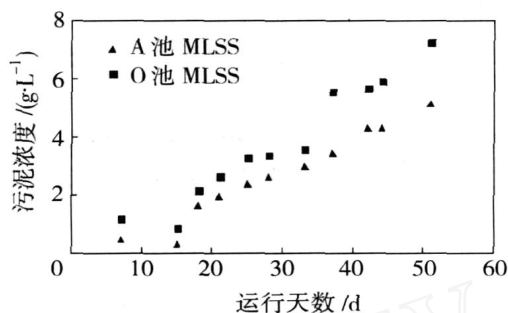


图5 污泥浓度随运行时间的变化

Fig. 5 Variation of MLSS

VSS/SS 是表征污泥活性的参数. 本试验中, VSS/SS 一直保持在较高的水平, 污泥活性较高, 好氧池与厌氧池最后稳定在 0.85 ~ 0.90, 这说明反应器中没有无机成分的积累.

3 结论

1) AO 膜生物反应器启动迅速, 硝化效能良好, 最高进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 1 635.9 mg/L, 容积负荷在 $1.5 \text{ kgNH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 以下时, 出水氨氮平均值为 0.58 mg/L, 硝化率长期稳定在 99 % 以上.

2) 在碳氮比为 2, 回流比为 200 % 时, 缺氧池污泥浓度保持在 6.5 ~ 7.0 g/L, 好氧池污泥浓度保持

在 9.5 ~ 10.0 g/L, 污泥的 VSS/SS 一直保持在较高的水平, 污泥活性较高, 好氧池与缺氧池的 f 值最后稳定在 0.85 ~ 0.90, 说明没有无机成分的积累.

3) 膜的高效分离性能能把硝化菌和反硝化菌完全截留在反应器中, 使 AO 膜生物反应器同时具有良好的硝化和反硝化效能. 在容积负荷在 $1 \sim 1.1 \text{ kgNH}_4^+ - \text{N}/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})$, 回流比为 300 %, 碳氮比为 3.2 时, 系统的总氮去除率可达 83.34 %.

参 考 文 献

- [1] 高孟春, 杨 敏, 等. 硝化-膜生物反应器处理氨氮废水的研究[J]. 中国海洋大学学报, 2005, 35(1): 087 - 090.
- [2] 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 36; 77.
- [3] Takao Yamagishi, Jader Leite, Shingo Ueda, *et al.* Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration [J]. Wat Res, 2001, 35(13): 3089 - 3096.
- [4] 桂 萍, 黄 霞, 陈 颖, 等. 膜-生物反应器运行条件对膜过滤特性的影响[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 39 - 41.
- [5] 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[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 256 - 258; 274.
- [6] Ruiz G, Jeison D, Rubilar O, *et al.* Nitrification - denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters[J]. Bioresource Technology, 2006, 97: 330 - 335.
- [7] Zhang F J. Several problems in bio - denitrification process design[J]. Wat & Wastewat Eng, 1997, 23(4): 21 - 24.
- [8] 孙锦宜. 含氮废水处理技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 212 - 217.

Anoxic/aerobic membrane bioreactor for high-loading ammonia nitrogen wastewater treatment

GAO Yuxue¹, WEN Yibo²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Sound Group, Beijing 101102, China)

Abstract: Anoxic/aerobic membrane bioreactor was used to treat high-loading ammonia nitrogen wastewater. The nitrification and denitrification performance and the sludge characteristic property were studied. The experimental results showed that the removal rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was over 99 % and the average effluent $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was 1 mg/L when pH, DO and T were maintained appropriately and the $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ volumetric loading rate were

(下转第 46 页)

聚结效果的比较,由此可以得出结论:相同聚结时间内,含水率高的聚结速度较快,聚结效果好;随着时间的增加,聚结趋于平稳,12 s后,粒径半径增加值很小,沉降过程开始,电磁聚结时间很短,聚结效果明显。

2 小型电磁聚结器的研究

原油高含水 W/O 型乳状液油样在电磁场联合作用下能够使小水滴聚结成半径更大的液滴,以此为理论根据,实验室研制出了小型的电磁聚结器。

2.1 合成电磁聚结器的研制

电磁聚结器的设计克服了传统电聚结器的许多缺点:如传统电聚结器体积大,对来液含水率有限制条件等。新型电磁聚结器无需复杂的液位控制和高压电,运行成本低;新型电磁聚结器提高了聚结的效果,加强了聚结作用,有利于下游设备的脱水,应用前景十分广泛。

2.2 现场试验样机的研制

将静电聚结器和磁场聚结器组装成现场试验样机,样机大小 2 500 mm × 3 500 mm,额定处理量 200 m³/h。经过现场检验,试验样机各项技术指标均达到设计要求并且能够提高脱水效率 10% ~ 30% 以上;新型电磁聚结器利用模块化结构缩小了电极间距离,利用较低电压即可达到来液聚结所需的电场力,可保证在来液含水较高时电极间不会形成短路;将电场、磁场合为一体,并结合液体的紊流,提高了聚结效果。

3 结论

经过对油田高含水 W/O 型乳状液油样在电磁场作用下的运动规律及实验装置技术的研究,得出了如下的结论:

1) 当高含水乳状液通过聚结器时,在低压电场及磁场的联合作用下,能使水珠的粒径在几秒内增

大 10 倍左右。

2) 相同聚结时间内,含水率高的聚结速度较快,聚结效果较好;随着时间的增加,聚结趋于平稳;电磁聚结时间很短,聚结效果明显。

3) 新型电磁聚结器利用模块化结构缩小了电极间距离,利用较低电压即可达到来液聚结所需的电场力,可保证在来液含水较高时电极间不会形成短路,将电场、磁场合为一体,并结合液体的紊流提高聚结效果;电磁聚结器设计克服了传统聚结器的许多缺点:如传统聚结器体积大,对来液含水率有限制条件等;新型电磁聚结器无需复杂的液位控制,运行成本低,现场试验证明能够提高脱水效率 10% ~ 30% 以上,应用前景十分广泛。

参 考 文 献

- [1] 张 建. 高压脉冲直流电场影响原油乳状液破乳的机理[J]. 油气田地面工程, 2004, 23(1): 13 - 15.
- [2] 张 建, 王德国, 李振林, 等. 高压电场中乳状液液珠运动变形与聚结研究[J]. 油气田地面工程, 2006, 25(1): 5 - 7.
- [3] 陈海燕, 漆新民. 高压原油脉冲电脱水试验[J]. 油气田地面工程, 2000, 19(1): 2.
- [4] 林世雄. 石油炼制工程(上册)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1988: 50 - 98.
- [5] 谢 琦, 严 忠. 脉冲电场破乳条件的研究[J]. 膜科学与技术, 1993, 13(1): 51 - 55.
- [6] 王大儒. 原油电脱水的电场力分析及最佳运行电场[J]. 油田地面工程, 2001, 20(3): 29.
- [7] 康万利, 黄有泉. 原油乳状液破乳的动态法研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(2): 179 - 182.
- [8] 王明信, 李政军. 驱采出液电脱水技术[J]. 油田地面工程, 2001, 20(3): 29 - 34.
- [9] 赵恩来. 原油聚结脱水试验[J]. 石油与天然气化工, 1994, 23(3): 160 - 163.
- [10] 刘吉良. 实验室原油电脱水试验研究[J]. 特种油气藏, 1998, 5(3): 65 - 66.

(下转第 66 页)

(上接第 43 页)

maintained under 1.5 kg NH₄⁺ - N / (m³ · d). When volumetric loading rate, C/N, return flow ratio was 1.0 kg NH₄⁺ - N / (m³ · d), 3.2 and 3, the removal rate of NH₄⁺ - N and total nitrogen were 99%, 83.34% respectively. The MLSS in the anoxic and oxic reactor stabilized at 6.5 ~ 7.0 g/L and 9.5 ~ 10.0 g/L respectively. The VSS/SS of both stabilized at 89%, it proved that there is no inorganic component accumulation in MLSS.

Key words: anoxic/aerobic membrane bioreactor; high-loading ammonia nitrogen; nitrification; denitrification