

浸没式 MBR 工艺应对饮用水源氨氮冲击负荷的效能

田家宇, 徐勇鹏, 张 艳, 潘志辉, 韩正双, 李圭白
(哈尔滨工业大学 城市水资源与环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 在平行运行的条件下对比研究了单独的浸没式膜生物反应器 (membrane bioreactor, MBR)、生物活性炭 (biological activated carbon, BAC) 以及 BAC + MBR 联用工艺应对饮用水源氨氮冲击负荷的效能。结果表明, 单独的 MBR 具有优异的应对水源突发性氨氮污染的能力: $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 在原水中为 $8 \sim 10 \text{ mg/L}$ 的情况下, 出水中仅为 $(0.36 \pm 0.15) \text{ mg/L}$, 而且出水中仅在进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 高达 9.74 mg/L 时产生了短暂的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累现象。BAC 由于受到供氧能力的限制, 对氨氮的去除能力有限, 并且出水中始终存在 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累。而 BAC + MBR 联用工艺也能在氨氮冲击负荷时较好去除 $\text{NH}_3\text{-N}$, $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 在原水中为 $8 \sim 10 \text{ mg/L}$ 时可在出水中降至 $(0.39 \pm 0.19) \text{ mg/L}$, 但是出水中产生 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累的时间明显长于单独的 MBR。然而, BAC + MBR 联用工艺能通过两级生物屏障更好地去除水中的有机物, 因此建议根据原水水质等条件选择合适的生物处理工艺。

关键词: 膜生物反应器; 生物活性炭; 饮用水; 氨氮冲击负荷

中图分类号: TU 991.2

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2012)04-0636-05

Effectiveness of Submerged Membrane Bioreactor Process for Coping With Ammonium Shock Loading in Drinking Water Treatment

TIAN Jia-yu, XU Yong-peng, ZHANG Yan, PAN Zhi-hui, HAN Zheng-zhuang, LI Gui-bai
(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In this investigation, the individual submerged membrane bioreactor (MBR), the biological activated carbon (BAC), and the hybrid BAC + MBR process are operated in parallel and investigated in terms of their effectiveness for coping with ammonium shock loading in drinking water sources. Experimental results show that the individual MBR exhibits excellent capacity in dealing with the sudden high-ammonium pollution, as demonstrated by the fact that even when the $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration of $8 \sim 10 \text{ mg/L}$ is presented in raw water, the corresponding MBR effluent concentration is only $(0.36 \pm 0.15) \text{ mg/L}$, and the effluent $\text{NO}_2^-\text{-N}$ accumulation is observed only when the influent $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration is as high as 9.74 mg/L . Due to the limited availability of dissolved oxygen in BAC, the efficiency of BAC for ammonium removal during ammonium shock loading is lower. On the other hand, excellent $\text{NH}_3\text{-N}$ removal can also be achieved using the hybrid BAC + MBR process during the sudden high-ammonium period ($8 \sim 10 \text{ mg/L}$), with a effluent $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration of as low as $(0.39 \pm 0.19) \text{ mg/L}$. However, longer duration of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ accumulation is detected in the hybrid BAC + MBR effluent as compared with that in individual MBR effluent. Nonetheless, the hybrid BAC + MBR process is able to remove more organic pollutants from the water through two stages of biodegradation. Thus, the suitable biological treatment process is supposed to choose according to the raw water qualities.

收稿日期: 2010-05-29.

基金项目: 中国博士后科学基金特别资助项目(201104442); 黑龙江省博士后资助经费项目(LBH-Z10129).

作者简介: 田家宇(1979—), 男, 博士, 讲师, 主要从事膜法水处理理论与技术方面的研究, E-mail: tjy800112@163.com.

Key words: membrane bioreactor; biological activated carbon; drinking water; ammonium shock loading

膜技术是 21 世纪的水处理技术. 在未来的城市饮用水处理中, 低压膜滤技术必将在全世界范围内得到越来越广泛的应用^[1]. 由于中国水源的特殊性(普遍受到污染, 以有机物和氨氮为主要污染物), 近年来不少学者对浸没式膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR) 技术用于净化受污染水源水进行了深入而广泛的研究. 结果表明, 当与活性炭(PAC(powdered activated carbon) 吸附或 BAC(biological activated carbon) 过滤) 联用时, MBR 能有效地去除水中的有机污染物^[2-5]. MBR 还表现出优良的饮用水除氨氮效能, 当原水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) = 3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 时, MBR 可取得约 90% 的稳定去除效率^[6-7].

由于农业生产中化肥的大量使用, 每逢夏季暴雨期间, 大量化肥随暴雨径流进入江河, 造成饮用水源的突发性氨氮污染. 中国珠江、淮河等流域多处水源存在突发性的高氨氮污染问题. 水源水中的高氨氮质量浓度会引起一系列的问题, 比如消耗水中的溶解氧, 造成厌氧环境; 加氯消毒时与氯反应生成氯胺, 减少游离氯量, 并可能产生具有恶臭味的三氯胺; 造成管网中硝化菌群的生长, 恶化水质, 等等. 生物降解是迄今最为有效的饮用水除氨氮方法, 研究生物处理工艺应对氨氮冲击负荷的效能具有重要的现实意义.

MBR 是一项新型的饮用水处理技术, 对于中国

的某些水源具有一定的应用潜力. 但是, 其应对氨氮突发污染的能力, 目前仍不明了. 而 BAC 是成熟的饮用水深度处理技术之一, 在中国乃至全世界都得到了一定程度的推广应用^[8-9]. 因此, 本研究在平行运行的条件下, 对比考察了浸没式 MBR、BAC 以及 BAC + MBR 联用工艺在应对氨氮冲击负荷时的表现, 期望能为水处理工作者提供一定的参考.

1 实验装置与方法

1.1 实验装置与运行条件

研究中所用实验装置如图 1 所示. 原水由高位水箱经恒位水箱分别进入一组 MBR 和一组 BAC, 经 BAC 出水再进入另一组 MBR 进行处理. 这样, 可平行对比考察单独的 MBR、BAC 以及 BAC + MBR 联用工艺应对水源突发氨氮污染的效能. 2 组浸没式 MBR 内均安装束状中空纤维膜(苏州立升膜分离科技有限公司), PVC 材质, 孔径为 $0.01 \mu\text{m}$; MBR 出水由计量泵抽出, 膜通量控制在 $10 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 反应器内水力停留时间为 0.5 h. BAC 内装填厚度为 1 m 的 ZJ-15 煤质颗粒炭层, 为使 BAC 与 MBR 在相同的条件下运行以便于对比, 水力停留时间亦控制在 0.5 h.

在 2 组 MBR 的底部, 通过空气泵向反应器内连续曝气, 一方面为反应器内微生物提供溶解氧并起

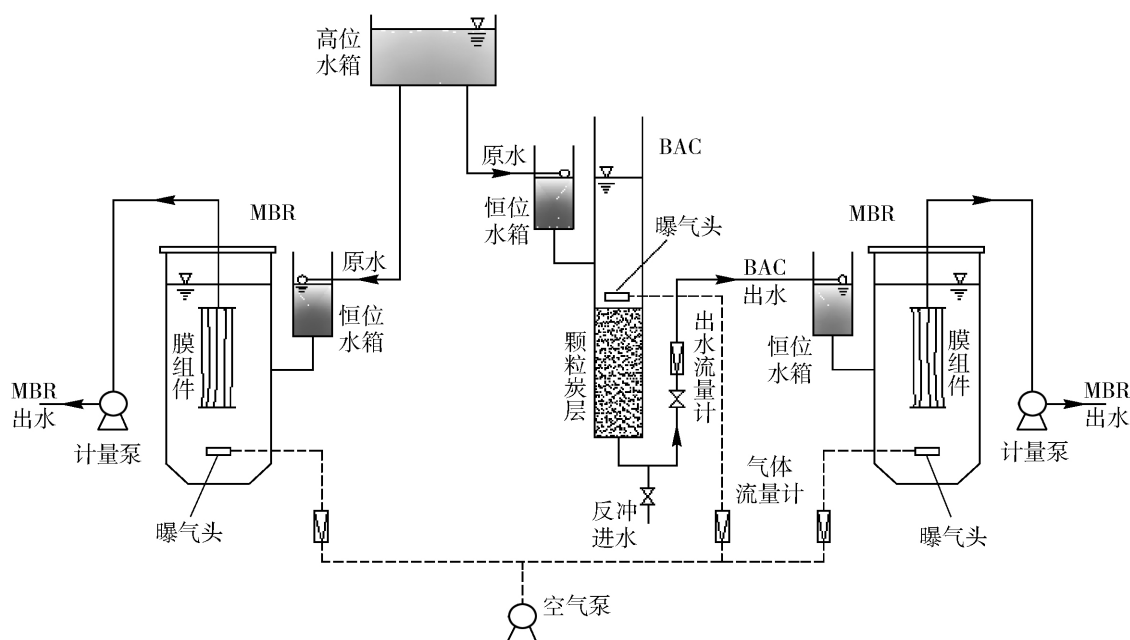


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

到搅拌混合的作用,另一方面,上升气泡也能刮擦膜表面,进而减缓膜污染^[10],气水体积比控制在 20:1。为使 BAC 进水中溶解氧也达到饱和状态,在 BAC 内颗粒炭层上部也对进水进行曝气,气水体积比为 5:1。

本研究开始之前,该实验系统已运行数月并已取得对水质的稳定处理效果,亦即 BAC 和 2 组 MBR 内的微生物群落已经达到稳定状态。在本研究中, BAC 5 d 进行 1 次反冲洗以排出积累的颗粒性物质和脱落的生物膜;而 2 组 MBR 的污泥停留时间控制在 80 d。

1.2 原水水质

试验中按 30:1 的比例在自来水中配入生活污水,同时加入 1 mg/L 的腐殖酸,以模拟受污染原水。同时向该模拟原水中投加氯化铵 (NH_4Cl),以控制 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 模拟氨氮冲击负荷。实验期间原水水质如表 1 所示。

表 1 实验期间原水水质

Table 1 Raw water qualities during the experiment

水质指标	原水水质
水温/℃	25.3 ± 0.8
pH	7.25 ± 0.12
$\rho(\text{NH}_3\text{-N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3.44 ~ 9.74
$\rho(\text{NO}_2^-\text{-N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.052 ± 0.021
$\rho(\text{TOC}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5.812 ± 0.562
$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	4.25 ± 0.50
$\rho(\text{DOC}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5.039 ± 0.562
$\text{UV}_{254} / \text{cm}^{-1}$	0.076 ± 0.002

2 结果与讨论

2.1 单独 MBR 应对氨氮冲击负荷的效能

2.1.1 单独 MBR 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除情况

本研究开始之前,实验系统已在进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) = 3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 的条件下运行数月,并达到稳定状态。其中单独的 MBR 对氨氮的去除效率平均达到 89.4% ± 3.4%,出水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 平均为 0.38 mg/L ± 0.14 mg/L^[7]。在本研究初始的 205.5 h 内,MBR 仍在进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) = 3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 的条件下稳定运行,如图 2 所示。在运行到第 205.5 小时,在原水中配入一定量的氨氮,以模拟水源的氨氮冲击负荷。10 h 后对 MBR 进、出水进行取样,测得进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) = 6.62 \text{ mg/L}$,而出水中 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 仅为 0.22 mg/L

L,远低于中国饮用水质标准 0.5 mg/L。进一步将进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 提高到 8 ~ 10 mg/L,出水中 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 在 0.69 ~ 0.20 mg/L 之间,平均 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ (0.36 ± 0.15) mg/L,出水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 并未随进水质量浓度的提高而相应提高。

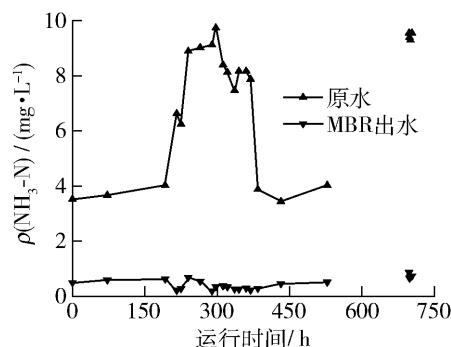


图 2 氨氮冲击负荷时 MBR 对氨氮的去除情况

Fig. 2 Removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by MBR during the $\text{NH}_3\text{-N}$ shock loading

运行到第 696.5 小时,再次在原水中加入氨氮冲击负荷,使 MBR 进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 达到 9.55 mg/L,1 h 后对出水进行检测,发现出水中 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 已经降低到 0.87 mg/L。可见,浸没式 MBR 具有优良的抗氨氮冲击负荷的能力。

2.1.2 单独 MBR 出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的变化情况

图 3 显示了水源突发氨氮污染过程中单独的 MBR 出水中亚硝酸盐氮的变化情况。由图可见,仅在运行的第 297 小时,当进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 升至 9.74 mg/L 时,反应器出水中出现了略显严重的亚硝酸盐积累现象, $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$ 达 0.6 mg/L。之后,出水中 $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$ 迅速降低,到第 336 小时即减小到低于 0.1 mg/L。运行到第 696.5 小时,再次使 MBR 进水中 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 提升至 9.55 mg/L,1 h 后对出水进行检测,发现 $\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$ 仅为 0.008 mg/L,并未再次出现积累现象,说明 MBR 系统已经适应了突发性的氨氮冲击负荷。

虽然硝化细菌的世代时间较长,但是,由上述可知,MBR 能较好地应对水源水中突发性氨氮污染的问题。原因可能是在 MBR 内始终维持着一定量的硝化细菌,正常运行时进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 较低,硝化菌的活性也较低;而一旦进水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 升高,这些硝化菌落即被激活,表现出优良硝化活性。另一方面,反应器中较高的曝气速率(气水体积比 20:1)也使混合液中有足够的溶解氧,促进了对氨氮和亚硝酸盐氮的生物降解。

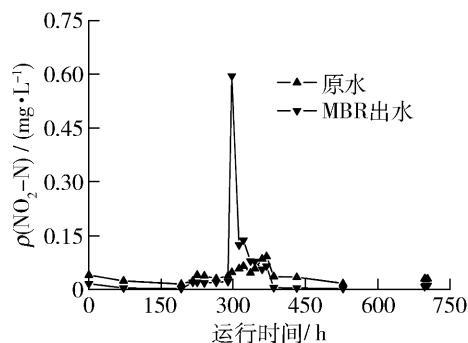
图3 氨氮冲击负荷时 MBR 出水中 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 的变化

Fig. 3 Variation of NO_2^--N concentration in MBR effluent during the NH_3-N shock loading

2.2 BAC及 BAC + MBR 联用工艺应对氨氮冲击负荷的效能

2.2.1 BAC 及 BAC + MBR 联用工艺对 NH_3-N 的去除情况

本研究开始之前,实验系统已在进水 $\rho(\text{NH}_3-\text{N}) = 3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 的条件下运行数月。在此条件下,单独 BAC 对氨氮的去除效率为 $54.5\% \pm 14.5\%$,去除量为 $(1.86 \pm 0.41) \text{ mg/L}$; BAC + MBR 联用工艺对氨氮的去除率为 $89.9\% \pm 3.3\%$,出水 $\rho(\text{NH}_3-\text{N}) = (0.36 \pm 0.13) \text{ mg/L}$ ^[5]。由图 4 可看出,当进水中 $\rho(\text{NH}_3-\text{N})$ 升高至 $6 \sim 10 \text{ mg/L}$ 时, BAC 对氨氮的去除量几乎维持不变,而去除率则降低至 $29.0\% \pm 4.0\%$ 。这主要是因为 BAC 中的溶解氧质量浓度限制了硝化菌群对氨氮的降解,实验中检测到 BAC 出水中的溶解氧已经降低到接近 0 值(即使是在进水 $\rho(\text{NH}_3-\text{N}) = 3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 时)。硝化菌每降解 1 mg/L 的氨氮需要 4.57 mg/L 的溶解氧,而 BAC 通过预曝气只能使进水中的溶解氧达到饱和状态($8 \sim 10 \text{ mg/L}$)

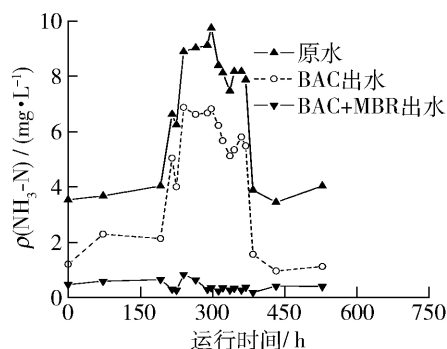


图4 氨氮冲击负荷时 BAC + MBR 联用工艺对氨氮的去除情况

Fig. 4 Removal of NH_3-N by the hybrid BAC + MBR process during the NH_3-N shock loading

L),而不能持续供氧。

另一方面,在进水 $\rho(\text{NH}_3-\text{N}) = 8 \sim 10 \text{ mg/L}$ 时, BAC + MBR 联用工艺对其去除率高达 $95.4\% \pm 2.1\%$,出水 $\rho(\text{NH}_3-\text{N}) = 0.83 \sim 0.24 \text{ mg/L}$,平均 $(0.39 \pm 0.19) \text{ mg/L}$ 。这可主要归结于后续的 MBR 工艺,由于在其反应器内持续曝气,因此混合液中始终保持着充足的溶解氧,可满足硝化细菌降解氨氮时对溶解氧的需求。

可见,单独 BAC 抗氨氮冲击负荷的能力较差,而当与 MBR 联用工艺之后,则表现出优良的应对饮用水源突发性高氨氮污染的效能。

2.2.2 BAC 及 BAC + MBR 联用工艺出水中 NO_2^--N 的变化情况

图 5 为氨氮冲击负荷期间单独 BAC 及 BAC + MBR 联用工艺出水中的亚硝酸盐变化情况。整个实验期间, BAC 出水中的亚硝酸氮质量浓度都显著高于原水 ($0.178 \pm 0.067) \text{ mg/L}$ vs. ($0.044 \pm 0.020) \text{ mg/L}$),即存在亚硝酸氮积累现象。而且由图 5 可见,氨氮冲击负荷对 BAC 出水中 NO_2^--N 的积累影响不大,即使是在进水 $\rho(\text{NH}_3-\text{N}) = 3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 的情况下,其出水的 NO_2^--N 积累问题依然较为明显。本实验条件下溶解氧是 BAC 内氨氮生物降解的限制因子,而亚硝酸菌(负责将氨氮氧化为亚硝酸氮)的代谢速度高于硝酸菌(负责将亚硝酸氮氧化为硝态氮)^[11],这样,部分亚硝酸氮将因硝酸菌得不到溶解氧而无法被进一步降解为硝态氮。

在 BAC 后续的 MBR 内,也出现了较之单独 MBR(图 3)更为严重的亚硝酸盐氮积累现象。从在进水中加入氨氮冲击负荷(第 205.5 小时加入,10 h 后取样)开始,即出现 NO_2^--N 积累,直至运行的第

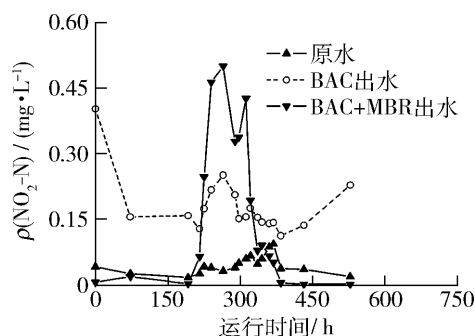
图5 氨氮冲击负荷时 BAC + MBR 联用工艺出水中 NO_2^--N 的变化情况

Fig. 5 Variation of NO_2^--N concentration in the effluents of BAC and MBR in the hybrid BAC + MBR process during the NH_3-N shock loading

336 小时, BAC + MBR 联用工艺出水中 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 才降至低于 0.1 mg/L. 出现这种现象的原因可能如下: 在 BAC + MBR 联用工艺中, 原水中的氨氮首先经 BAC 处理后再进入后续的 MBR, 在正常的运行条件下(原水 $\rho(\text{NH}_3 - \text{N}) = 3 \sim 4 \text{ mg/L}$) 进入到 MBR 中的 $\rho(\text{NH}_3 - \text{N})$ 仅为 $(1.63 \pm 0.63) \text{ mg/L}$, 这样, 就使得联用工艺中的 MBR 需要更长的时间来适应突发性的氨氮环境; 另一方面, 原水中的氨氮则全部进入单独的 MBR 系统中, 反应器内的微生物(尤其是硝酸菌) 长期在这种更高的 $\rho(\text{NH}_3 - \text{N})$ 下生存, 因而更容易适应突发性的氨氮冲击负荷.

3 结 论

1) BAC 对突发性氨氮污染的应对能力有限, 主要是因为其不具有持续供氧的能力;

2) 无论是从去除氨氮的角度还是从出水的亚硝酸氮积累情况来讲, 单独 MBR 对水源的突发性 $\rho(\text{NH}_3 - \text{N})$ 问题都有着优异的应对能力, 能在短时间内即适应原水的氨氮冲击负荷, 将其处理到令人满意的水平;

3) 就出水的亚硝酸氮积累而言, BAC + MBR 联用工艺的表现略差于单独的 MBR.

4) 由作者前期的研究^[5]可知, BAC + MBR 联用工艺能通过两级生物屏障更加有效地去除有机物. 因此, 可根据原水的水质特点选择适合的工艺用于新建水厂或对现有水厂进行升级改造, 如在中国的某些水厂采用两级 BAC 工艺来强化除污染, 可根据情况考虑将后一级 BAC 改造为浸没式 MBR, 从而提高供水的安全性和可靠性.

参考文献:

- [1] HUANG H O, LEE N H, YOUNG T, et al. Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: effects of NOM source and hydrodynamic conditions [J]. *Water Research*, 2007, 41(17): 3823–3832.
- [2] 迪莉拜尔·苏力坦, 莫罹, 黄霞. PAC-MBR 组合工艺处理微污染水源水的研究 [J]. *水处理技术*, 2003, 29(3): 143–146.
DILIBAIER Sulitan, MO Li, HUANG Xia. Study of treatment of micro-polluted raw water by PAC-MBR process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2003, 29(3): 143–146. (in Chinese)
- [3] 徐国勋, 潘盛开, 徐国荣, 等. 投粉末炭 MBR 处理微污染原水研究 [J]. *中国给水排水*. 2005, 21(9): 43–45.
XU Guo-xun, PAN Sheng-kai, XU Guo-rong, et al. PAC-membrane bioreactor for treatment of micro-polluted raw water [J]. *China Water & Wastewater*, 2005, 21(9): 43–45. (in Chinese)
- [4] SAGBO O, SUN Y X, HAO A L, et al. Effect of PAC addition on MBR for drinking water treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 58(3): 320–327.
- [5] TIAN J Y, CHEN Z L, YANG Y L, et al. Hybrid process of BAC and sMBR for treating polluted raw water [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(24): 6243–6249.
- [6] LI X Y, CHU H P. Membrane bioreactors for the drinking water treatment of polluted surface water supplies [J]. *Water Research*, 2003, 37(19): 4781–4791.
- [7] TIAN J Y, LIANG H, NAN J, et al. Submerged membrane bioreactor (MBR) for the treatment of contaminated raw water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 148(2/3): 296–305.
- [8] XU B, GAO N Y, SUN X F, et al. Characteristics of organic material in Huangpu River and treatability with the O_3 -BAC process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(2): 348–355.
- [9] 伍治林, 于鑫, 朱亮, 等. 生产规模 O_3 -BAC 滤池中的微生物生物量和活性研究 [J]. *环境科学*, 2010, 31(5): 1211–1214.
WU Zhi-lin, YU Xin, ZHU Liang, et al. Microbial biomass and activity in a full-scale O_3 -BAC filter [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(5): 1211–1214. (in Chinese)
- [10] LU Y, DING Z W, LIU L Y, et al. The influence of bubble characteristics on the performance of submerged hollow fiber membrane module used in microfiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 61(1): 89–95.
- [11] 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: 165–166.

(责任编辑 吕小红)