

气水交替膜生物反应器同步脱氮除碳效能研究

董文艺¹, 王宏杰^{2*}, 李伟光², 尹文超¹, 甘光华¹, 杨跃²

(1. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:通过长期运行实验, 对比研究了气水交替膜生物反应器(gas-water alternative membrane bioreactor, AMBR)和传统淹没式膜生物反应器(submerged membrane bioreactor, SMBR)对模拟生活污水的处理效果. 结果表明, 两反应器对 COD 和 NH_4^+-N 的去除效果较为类似, 去除率均高于 96%; SMBR 对污染物的去除作用以混合液中的活性污泥为主, 而 AMBR 混合液中的活性污泥量很少, 污染物的去除主要依靠附着于中空纤维膜表面微生物的作用. 但 AMBR 比 SMBR 具有明显的反硝化脱氮优势, AMBR 对 TN 的去除率为 76.94%, 远高于 SMBR 的 52.41%. 此外, 通过两反应器长期运行过膜阻力变化规律的研究发现, AMBR 比 SMBR 具有更好的抗膜污染能力.

关键词:气水交替膜生物反应器; 淹没式膜生物反应器; 同步脱氮除碳; 膜污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2326-06

Simultaneous Carbon and Nitrogen Removal by Gas-Water Alternative Membrane Bioreactor

DONG Wen-yi¹, WANG Hong-jie², LI Wei-guang², YIN Weng-chao¹, GAN Guang-hua¹, YANG Yue²

(1. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: A bench-scale comparative study between gas-water alternative membrane bioreactor (AMBR) and traditional submerged membrane bioreactor (SMBR) treating synthetic municipal wastewater was conducted with respect to the effects of carbon and nitrogen removal and membrane fouling. The results showed that both the AMBR and the SMBR had very good removal in COD and NH_4^+-N of more than 96%. In SMBR, carbon and nitrogen removal was enabled by biomass in bulk liquid, while in AMBR, it was supposed to be functioned mainly by the biofilm attached to the surface of hollow fiber membrane since little sludge was found in the bulk liquid. However, TN removal was 76.94% in AMBR and 52.41% in SMBR, showing a more effective denitrification in AMBR compared to SMBR. Also, AMBR was found to be more effective in membrane fouling alleviation than SMBR through long time investigation of trans-membrane pressure.

Key words: gas-water alternative membrane bioreactor (AMBR); submerged membrane bioreactor (SMBR); simultaneous carbon and nitrogen removal; membrane fouling

近年来, 随着膜技术的发展, MBR 越来越广泛地应用于污水处理中. 传统的 MBR 工艺为缓减膜污染, 常采用较大的曝气量, 以加强膜组件表面的水力冲刷. 这虽然能在一定程度上缓减膜污染, 同时使混合液具有较高的溶解氧, 有利于 COD 和 NH_4^+-N 的去除, 但也导致了反应器中较难形成缺氧和厌氧区, 反硝化效果较差, TN 的去除不理想. 近年来, 一些学者根据传统的硝化-反硝化发生机制, 建立了多种类型的改进型 MBR, 以提高脱氮效果. 根据硝化/反硝化反应发生的空间和时间分离方式, MBR 可分为空间分离的两级分置式 A/O 膜生物反应器^[1,2]和时间分离的一体式 A/O 膜生物反应器^[3~6]. 但这些工艺在一定程度上存在着处理成本较高、工艺不完善、不能连续进出水等缺点^[7], 一些研究者开始研究同步硝化反硝化、短程硝化反硝化 MBR 脱氮工艺^[8,9].

膜曝气生物反应器(membrane aeration bioreactor, MABR)是将膜组件代替传统曝气头进行曝气的污

水生物处理工艺. 膜曝气时, 气体通过膜孔以肉眼不可见的微小气泡迅速溶于水中, 因而具有氧利用率高^[10~12]、不将挥发性物质随气泡带入空气中等优点^[13]. 一些研究表明, 该工艺在有效去除 COD、 NH_4^+-N 的同时, 还具有较好的脱氮功能^[14~18].

本研究将传统 MBR 出水水质好、占地面积小、运行稳定的优点和 MABR 的氧利用率高、同步除碳脱氮的优点相结合, 提出了一种新型的气水交替式膜生物反应器(gas-water alternative membrane bioreactor, AMBR), 采用两组膜组件, 当一组膜组件进行曝气时, 另一组膜组件进行出水, 运行一段时间

收稿日期: 2008-09-23; 修订日期: 2008-12-15

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAB17B06); 建设部研究开发项目(2008-k7-8); 深圳市南山区科技计划项目(南科院 2007009); 深圳市科技计划项目深科信(2008)343 号

作者简介: 董文艺(1967~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为污水资源化技术, E-mail: dwy1967@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: whj1533@yahoo.com.cn

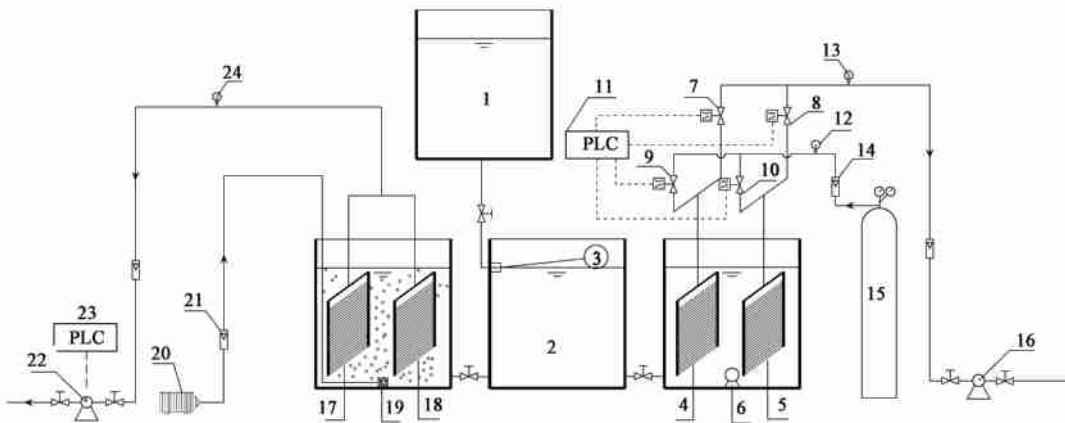
后交替. 考察了上述气水交替式膜生物反应器工艺对模拟生活污水的处理效果, 并与常规 MBR 进行了比较.

1 材料与方法

1.1 实验装置及运行条件

实验装置如图 1 所示. 图 1 中左侧为传统的浸没式膜生物反应器 (submerged membrane bioreactor, SMBR), 右侧为 AMBR. SMBR 的运行条件如下: 采用低压恒流、间歇负压抽吸运行, 抽吸 15 min, 停抽 5 min. AMBR 中两膜片进行交替运行, 通过 PLC 和电磁阀进行控制. 当电磁阀 9 开启时, 电磁阀 8 也处于开启状态, 膜片 4 用于曝气, 膜片 5 用于出水; 此时

电磁阀 7 和 10 处于闭合状态. 运行 60 min 后, 关闭电磁阀 8 和 9, 而 7 和 10 处于开启状态, 此时膜片 4 用于出水, 而膜片 5 用于曝气. 再次运行 60 min 后进行交替. 气源为氧气瓶 15 提供的 99.5% 的纯氧, 通过流量计 14 控制曝气量. 由于膜曝气过程中无肉眼可见的气泡产生, 无法起到混合作用, 因此在反应器底部设置一水力循环泵, 有利于原水和反应器内混合液的混合均匀. 两 MBR 中所用的膜材料均为亲水性聚丙烯中空纤维膜 (PP), 膜孔径为 0.2 μm , 膜面积 0.1 m^2 /片, 每个反应器中放置 2 片. AMBR 中 2 组膜组件在同一时间起不同作用, 因此将其 2 组膜组件分别命名为 1 号和 2 号膜. 两 MBR 反应器体积均为 8 L, 水力停留时间均控制为 8 h.



1. 高位水箱; 2. 平衡水箱; 3. 浮球阀; 4、5、17、18. 膜组件; 6. 循环水泵; 7~10. 电磁阀;
11、23. PLC 控制器; 12. 气压表; 13、24. 负压表; 14、21. 气体流量计; 15. 氧气瓶; 16、22. 蠕动泵; 19. 曝气头; 20. 空气泵

图 1 实验装置示意

Fig. 1 Experimental setup

实验开始时, 取等量经 SBR 驯化后的活性污泥加入两反应器中, 控制两组反应器的初始 MLSS 值均为 2 000 mg/L 左右.

1.2 实验材料

实验原水为人工配水, 由淀粉、葡萄糖、蛋白胨、氯化铵、磷酸氢二钾、氯化钙、硫酸镁、氯化铁配制而成, 并加入碳酸氢钠调节 pH 值. 原水 COD 为 370 mg/L 左右, TN 为 36 mg/L 左右, NH_4^+-N 为 34 mg/L 左右, pH 为 7.0 左右.

1.3 检测方法

水质分析方法均参照文献 [19]. COD 采用重铬酸钾密闭消解法; NH_4^+-N 采用纳氏试剂光度法; TN 采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法; NO_2^--N 采用 N -(1-萘基)-乙二胺光度法; NO_3^--N 采用紫外分光光度法. 过膜阻力 (trans-membrane pressure, TMP)

通过负压表得到. DO 的测定采用便携式 DO 仪 (YSI550A, 美国). 膜表面微观形态通过扫描电镜 (HITACHI, Model 4700, 日本) 观察.

2 结果与讨论

2.1 DO 的变化

DO 对 MBR 去除污染物质的影响非常大. 传统 SMBR 的 DO 值一般控制在 2 mg/L 以上, 较高的 DO 不仅有利于污染物质的去除, 也有利于减缓膜污染.

对于 AMBR, 即使混合液中 DO 值较低, 但由于采用膜曝气, 靠近曝气膜丝表面的内层生物膜具有较高的溶解氧, 也能有效降解污染物. 实验过程中 DO 值随时间的变化如图 2 所示.

对于 SMBR, DO 值控制在 2~4 mg/L 左右. AMBR 在其运行初期, 由于大部分活性污泥分散于混合液

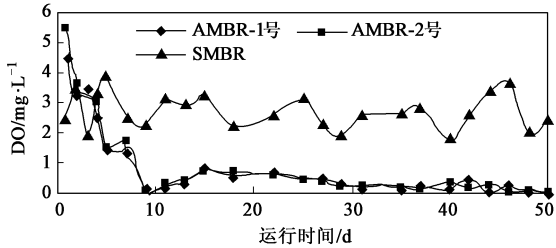


图2 2种MBR长期运行过程中DO的变化

Fig. 2 Variation of DO concentration in two MBRs during the long time operation

中,膜丝表面附着的生物量较少,大部分氧通过膜丝能溶于混合液中,其DO值较高.随着运行时间的延长,膜丝表面生物膜越来越厚,从膜孔出来的氧大部分直接被附着于曝气膜片上的生物膜所利用,因此混合液中的DO含量越来越低,最后稳定于0.5 mg/L左右.

2.2 COD去除效果

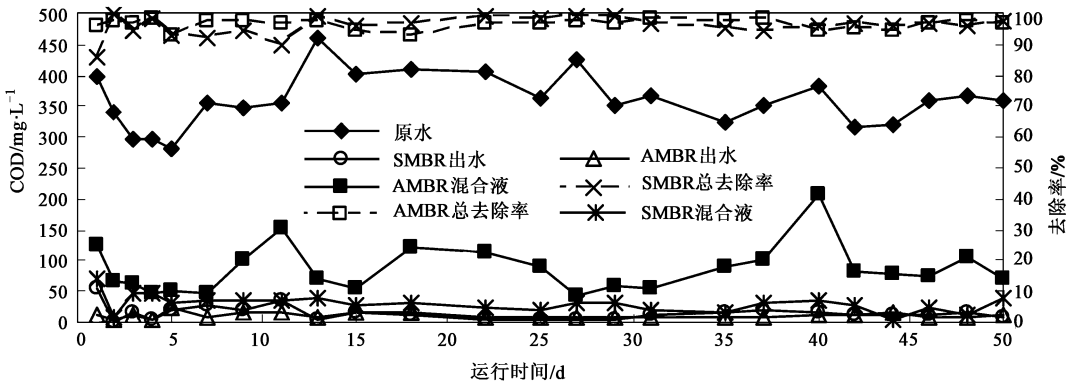


图3 2种MBR对COD的去除效果

Fig. 3 Removal of COD with two MBRs

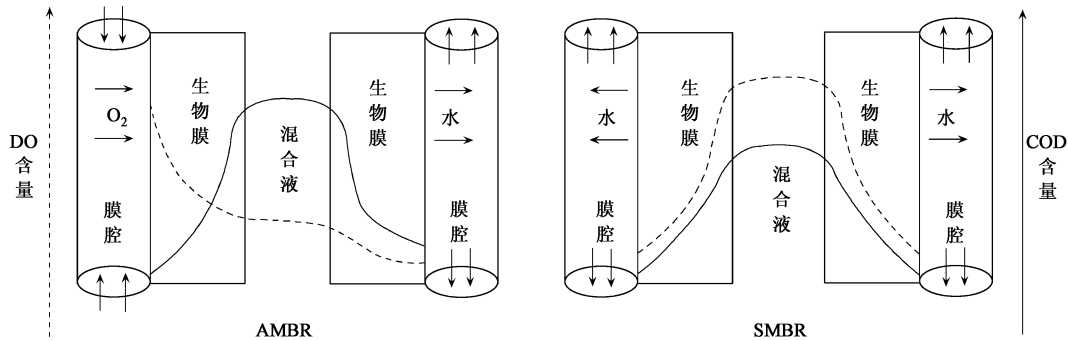


图4 2种MBR中DO和COD的分布

Fig. 4 Concentration distribution of DO and COD in two MBRs

SMBR反应器中,由于曝气量较大,水力冲刷不利于膜丝表面附着大量生物膜,大部分微生物存在混合液中.混合液较高的DO和大量的微生物能有

效降解有机物,因此,其混合液中的COD含量很低,仅为27 mg/L.出水中COD的含量与混合液较为接近,膜丝上的生物膜和膜组件仅能起到少量的截留

两MBR对COD的去除效果如图3所示.虽然两MBR混合液的DO值差较大,但从图3可以看出,两MBR均能有效去除COD,最终出水COD含量均小于20 mg/L,去除率达到96%以上.这主要是由于AMBR独特的供氧方式,使其DO和COD在反应器中的分布与SMBR有很大差别.两MBR中DO和COD分布如图4所示.

图4中虚线和实线分别表示DO和COD在两反应器中的分布.在SMBR中,其混合液中的DO值较高,对于膜丝上的生物膜,靠近混合液部分处于好氧状态,中间层处于缺氧状态,而靠近膜丝表面的部分,则为厌氧层^[20].AMBR中出水膜组件膜丝上附着的生物膜上的DO分布与SMBR一致,而曝气膜组件膜丝上附着的生物膜上的DO分布却相反,越接近于曝气膜丝,其含氧量越高,远离曝气膜丝的生物膜和混合液的DO值较低.

降解作用。

实验过程中发现, 虽然 AMBR 底部设置了水力循环泵, 但随着运行时间的延长, 反应器混合液中的活性污泥仍逐渐附着于膜丝表面, 运行 5 d 后, 混合液中污泥浓度始终低于 100 mg/L。混合液中较低的 DO 值和少量的微生物对 COD 的降解能力有限, 因

此, 其混合液中 COD 含量较高, 达到了 90 mg/L。AMBR 对 COD 的降解主要靠附着于膜丝表面的生物膜, 较厚的生物膜和较高的 DO 值能有效降解 COD, 保证出水水质。

2.3 NH₄⁺-N 去除效果

两 MBR 对 NH₄⁺-N 的去除效果如图 5 所示。

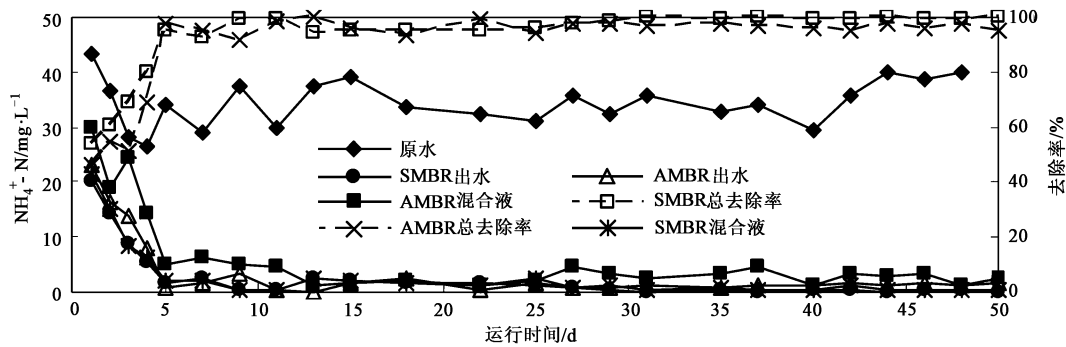


图 5 2 种 MBR 对 NH₄⁺-N 的去除效果
Fig.5 Removal of NH₄⁺-N with two MBRs

从图 5 可以看出, 在运行初期, 两 MBR 对 NH₄⁺-N 的去除效果均较差, 随着运行时间的延长, 硝化菌得到了积累, NH₄⁺-N 的去除率也随之上升。在运行 7 d 以后, 两反应器对 NH₄⁺-N 的去除达到了稳定, 其去除规律与 COD 较为接近, AMBR 和 SMBR 出水

中 NH₄⁺-N 的含量分别为 1.32 mg/L 和 0.81 mg/L, 总去除率均大于 96%。AMBR 混合液中的 NH₄⁺-N 含量为 3.05 mg/L, 也高于 SMBR 中的 1.05 mg/L。

2.4 TN 去除效果

两 MBR 对 TN 的去除效果如图 6 所示。

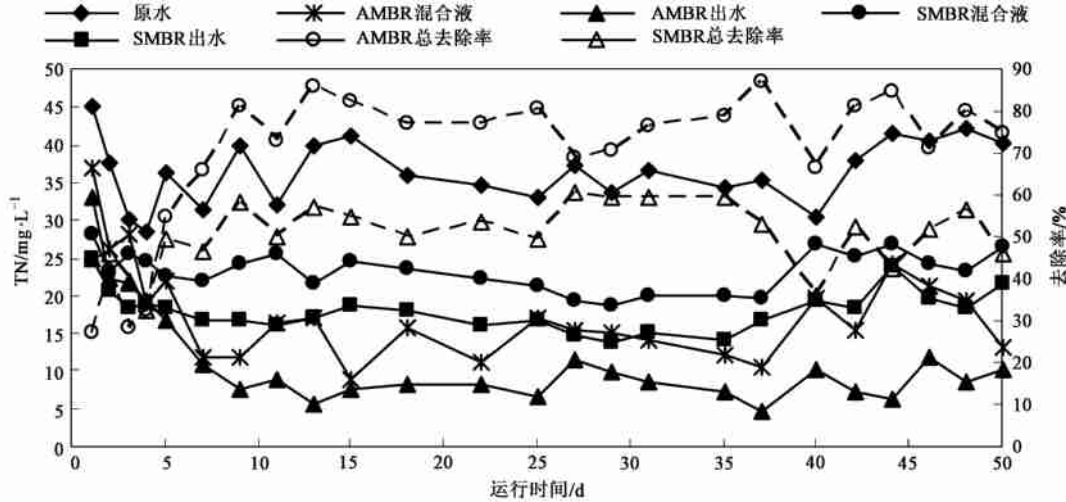


图 6 2 种 MBR 对 TN 的去除效果
Fig. 6 Removal of TN with two MBRs

从图 6 可以看出, 两 MBR 在运行 10d 后, 对 TN 的去除效果趋于稳定。两 MBR 对 TN 的去除效果有较大区别, AMBR 的 TN 去除率为 76.94%, 远高于 SMBR 的 52.41%。这主要是由于 AMBR 独特的供氧方式所致。由图 4 分析可知, 对于 AMBR, 在混合液

和生物膜接触面上, 其有机物含量较高, 而 DO 值较低, 为反硝化的进行创造非常有利的环境。而 SMBR 中, 由于曝气量较大, 膜丝表面形成的生物膜较少, 形成厌氧区域有限。同时, 靠近膜丝的生物膜所形成的少量厌氧区域内, 其有机物含量较少, 不利于反硝

化的进行. 因此 AMBR 的反硝化效果优于 SMBR.

2.5 两 MBR 中不同形态氮的分布

由于两反应器 DO 分布的不同, 导致了其硝化和反硝化作用的差异, 两反应器中不同形态氮的分布如图 7 所示.

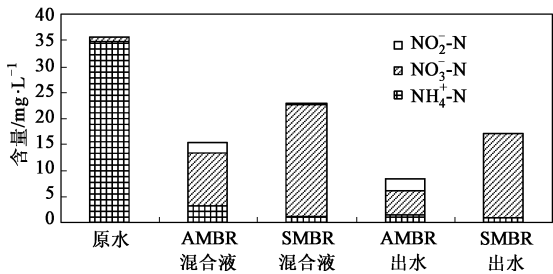


图 7 2 种 MBR 中不同形态氮的分布

Fig. 7 Concentration distribution of nitrogen with different forms in two MBRs

从图 7 可以看出, 对于 SMBR, 由于反应器中 DO 含量较高, 硝化菌占优势, 因此硝化过程中 NH₄⁺-N 转化为 NO₂⁻-N 的亚硝化过程为控制步骤, 而 NO₂⁻-N 转化为 NO₃⁻-N 的速度很快, 看不到 NO₂⁻-N 的积累. SMBR 混合液中的氮大部分为 NO₃⁻-N, 仅有少量的 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N.

氧饱和常数又称为半速率常数, 是反应速率为最大反应速率一半时的 DO 浓度^[21]. 亚硝化菌氧饱和常数一般为 0.2~0.4 mg/L, 而硝化菌氧饱和常数约为 1.2~1.5 mg/L^[22], 当环境中 DO 值较低时, 亚硝化菌与氧的亲和力较硝化菌要强^[23], 此时, 硝化菌受到了严重的抑制, 亚硝化菌占据优势地位. 因此, AMBR 混合液较低的 DO 值有利于大量亚硝化菌的生存, 导致了混合液中 NO₂⁻-N 的积累. 同时, 由于较低的 DO 值抑制了硝化菌, 使 NH₄⁺-N 的去除效果较 SMBR 差.

AMBR 出水中的 NO₃⁻-N 含量降至不到混合液中

的 1/2, 而出水中 NO₂⁻-N 却有明显的升高, 可见出水的膜组件表面附着的生物膜中存在大量反硝化细菌, 污水流经生物膜时, 进一步发生了反硝化反应. SMBR 出水中的 NO₃⁻-N 含量也进一步下降, 但其降幅小于 AMBR, 可见其出水膜上的反硝化作用弱于 AMBR.

2.6 膜污染的变化

两 MBR 运行过程中 TMP 随运行时间的变化如图 8 所示.

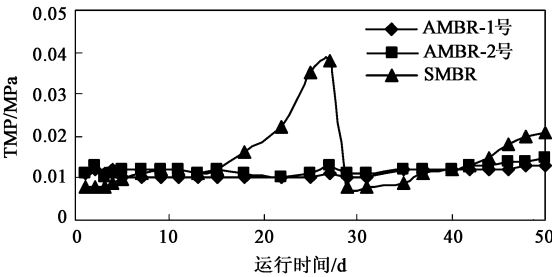


图 8 2 种 MBR 运行过程中 TMP 的变化

Fig. 8 TMP variation with operation time of the two MBRs

从图 8 可见, 在连续运行的 50 d 里, SMBR 的膜组件在运行至 25 d 时, 其 TMP 达到了 0.04 MPa 的预设清洗值, 需对膜组件进行清洗. 在清洗后运行至第 21 d 时, 其 TMP 又增至 0.021 MPa. 而 AMBR 在连续运行的 50 d 中, 其 TMP 未发生明显变化, 长期维持在 0.010~0.015 MPa 左右. 可见, AMBR 抗膜污染能力强于 SMBR.

对新膜及运行了 50 d 后的膜组件采用 SEM 进行了观察, 结果如图 9 所示.

从图 9 可以看出, 新膜表面有大量孔隙, 而运行 50 d 后的膜片, 两 MBR 中的膜丝表面孔隙大大减少, 但 AMBR 中膜片表面上的孔隙远多于 SMBR 中的膜片. 这也表明膜曝气过程能有效减缓膜污染, 通过交替运行, AMBR 的两膜组件均得到了有效的气

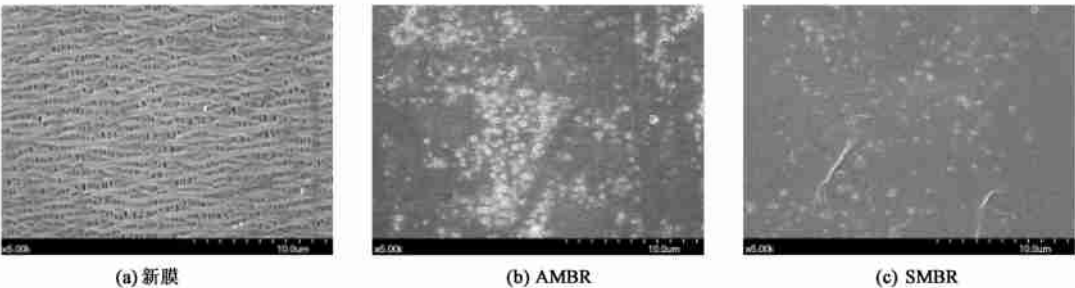


图 9 新膜及两 MBR 膜组件运行 50 d 后的 SEM 图(×5000)

Fig. 9 SEM photos of membrane before and after 50d operation

反冲, 使 AMBR 较 SMBR 抗膜污染能力更强。

3 结论

(1) 两 MBR 对 COD 和 NH_4^+-N 均有较好的去除效果, 去除率均高于 96%, 出水 COD 含量 < 20 mg/L, NH_4^+-N 含量低于 1.5 mg/L。

(2) SMBR 对污染物的去除以混合液中的活性污泥为主, 而 AMBR 中活性污泥对污染物的去除效果有限, 以附着于膜组件上的生物膜为主。

(3) AMBR 对 TN 的去除率达到 76.94%, 优于 SMBR 的 52.41%。

(4) SMBR 混合液和出水中的氮化合物以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为主, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量极少, 而 AMBR 混合液和出水中含有较大量的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 存在 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累现象。

(5) AMBR 较 SMBR 具有更好的抗膜污染能力。

参考文献:

- [1] 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器——在污水处理中的研究和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 40-41.
- [2] Rosenberger S, Kruger U, Witzig R, *et al.* Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water [J]. Water Res, 2002, **36**(2): 413-420.
- [3] Yeom I T, Nah Y M, Ahn K H. Treatment of household wastewater using an intermittently aerated membrane bioreactor [J]. Desalination, 1999, **124**: 193-204.
- [4] Cho J W, Song K G, Lee S H, *et al.* Sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) pilot plant for advanced wastewater treatment [J]. Desalination, 2005, **178**: 219-225.
- [5] Ahn K H, Song K G, Cho E S, *et al.* Enhanced biological phosphorus and nitrogen removal using a sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor process [J]. Desalination, 2003, **157**: 345-352.
- [6] 李旭东, 何小娟, 邱江平. 间歇曝气 MBR 处理低碳高氮磷城市生活污水研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(6): 1533-1537.
- [7] 王晓东, 钱轶超, 曹朝霞, 等. 膜生物反应器在污水脱氮中的研究进展[J]. 杭州师范学院学报(自然科学版), 2007, **6**(1): 51-55.
- [8] Wyffel S, Boeckx P, Pynaert K, *et al.* Sustained nitrite accumulation in a membrane assisted bioreactor (MBR) for the treatment of ammonium rich wastewater [J]. J Chem Technol Biot,

2003, **78**(4): 412-419.

- [9] Jun B H, Miyazawa K, Tanji Y, *et al.* Removal of nitrogenous and carbonaceous substances by a porous carrier-membrane hybrid process for wastewater treatment [J]. Biochem Eng J, 2003, **14**(1): 37-44.
- [10] Pankhania M, Stephenson T. Hollow fibre bioreactor for wastewater treatment using bubbleless membrane aeration [J]. Water Res, 1994, **28**(10): 2233-2236.
- [11] Cote P L, Bersillon J L, Huyard A. Bubble-free aeration using membranes: Process analysis [J]. Wat Pollut Control, 1988, **60**: 1986-1992.
- [12] Brindle K, Stephenson T, Semmens M J. Pilot plant treatment of a high strength brewery wastewater using a membrane aeration bioreactor [J]. Water Environ Res, 1999, **71**(6): 1197-1204.
- [13] 汪舒怡, 汪诚文, 黄霞. 用于废水处理的膜曝气生物反应器[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, **7**(6): 131-137.
- [14] Brindle K, Stephenson T, Semmens M J. Nitrification and oxygen utilization in a membrane aeration bioreactor [J]. J Membr Sci, 1998, **144**: 197-209.
- [15] Semmens M J, Dahm K, Shanahan J, *et al.* COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes [J]. Water Res, 2003, **37**(18): 4343-4350.
- [16] Hibiya K, Terada A, Tsuneda S, *et al.* Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane aerated biofilm reactor [J]. J Biotechnol, 2003, **100**(1): 23-32.
- [17] Hisashi S, Hideki O, Bian R, *et al.* Macroscale and microscale analyses of nitrification and denitrification in biofilms attached on membrane aerated biofilm reactors [J]. Water Res, 2004, **38**(6): 1633-1641.
- [18] 汪舒怡, 汪诚文, 梁鹏, 等. 膜曝气生物反应器的除碳脱氮特性研究[J]. 中国给水排水, 2007, **23**(9): 40-43, 52.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水分析监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [20] Michael J S, Karl D, John S, *et al.* COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes [J]. Water Res, 2003, **37**: 4343-4350.
- [21] 高春娣, 王淑莹, 彭永臻, 等. DO 对有机物降解速率及污泥沉降性能的影响[J]. 中国给水排水, 2001, **17**(5): 12-15.
- [22] Helmer C H, Kunst S. Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system [J]. Wat Sci Tech, 1998, **37**(4-5): 83-187.
- [23] 周丹丹, 马放, 董双石, 等. 溶解氧和有机碳源对同步硝化反硝化的影响[J]. 环境工程学报, 2007, **1**(4): 25-28.