

无排泥运行 MBR 处理不同浓度氨氮废水及其生物特性

余韬^{1,2}, 李红岩¹, 齐嵘¹, 杨敏^{1*}, 高羽飞²

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 考察了水力停留时间(HRT)为 10 h 时无排泥运行下膜-生物反应器(MBR)处理不同浓度氨氮无机废水的运行性能及微生物特性。结果表明, 在处理 $\text{NH}_4^+-\text{N} \leq 500 \text{ mg/L}$ 的废水时, 氨氮转化率达 99% 且反应器内微生物增长缓慢, 比硝化速率从 $0.2 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 升至 $0.52 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; 当 $\text{NH}_4^+-\text{N} \geq 700 \text{ mg/L}$ 时, 出水亚硝酸氮和氨氮相继出现明显累积, 比硝化速率随之下降至 $0.4 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 以下, 反应器内生物量从 $3\ 200 \text{ mg/L}$ 上升至 $6\ 700 \text{ mg/L}$ 。反应器中的氨氧化菌维持在 10^7 CFU/mL , 亚硝酸盐氧化菌从 10^6 CFU/mL 下降至 10^3 CFU/mL 。系统内的溶解性微生物产物(以 TOC 表示)升至 65 mg/L 后保持稳定, 出水 TOC 一直维持在 $3 \sim 4 \text{ mg/L}$; 细胞外分泌物(EPS)在膜的截流作用下随运行时间的延长积累至 600 mg/L 。

关键词: MBR; 硝化; 生物量; 微生物产物; 生物活性; 氨氮

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0469-04

Performance and Microbial Characteristics in a Membrane Bioreactor with no Sludge Purge Treating Various NH_4^+-N Concentrations Wastewater

YU Tao^{1,2}, LI Hong-yan¹, QI Rong¹, YANG Min¹, GAO Yu-fei²

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an Architecture & Technology University, Xi'an 710055, China)

Abstract: This work reports the results of performance and microbial characteristics in a membrane bioreactor (MBR) operated on inorganic ammonium-bearing wastewater for about 200 days at a hydraulic retention time (HRT) of 10 h and without sludge withdrawal. Under the conditions of ammonia concentration $\leq 500 \text{ mg/L}$, 99% NH_4^+-N conversion rate could be achieved and biomass in the reactor changed little. The specific nitrification rate increased from $0.2 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ to $0.52 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$. Accumulation of nitrite and ammonium appeared when the influent ammonia reached 700 mg/L , consequently the specific nitrification decreased to below $0.4 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$. However, although biomass in the bioreactor fleetly increased from $3\ 200 \text{ mg/L}$ to the final $6\ 700 \text{ mg/L}$, the amount of ammonia oxidizers still kept at 10^7 CFU/mL and the nitrite oxidizers decreased from 10^6 CFU/mL to 10^3 CFU/mL . Soluble microbial production (expressed as TOC) in the effluent was kept at around $3 \sim 4 \text{ mg/L}$, while that in the reactor increased to 65 mg/L and then almost unchanged. Due to the interception of membrane, extracellular polymeric substrates (EPS) increased to 600 mg/L in the end.

Key words: MBR; nitrification; biomass; microbial product; biomass activity; NH_4^+-N

生物脱氮是废水中氨氮(NH_4^+-N)去除的主要方法,已在城市污水处理和各种工业废水处理中得到越来越多的应用。然而,由于硝化菌对环境冲击敏感及产率低的特点, NH_4^+-N 转化为硝酸盐的硝化过程通常是生物脱氮工艺的主要限速步骤,也易出现不稳定的现象^[1]。如何在硝化系统内维持足量的硝化细菌从而提高硝化效率、改善系统稳定性逐渐成为研究热点^[2]。依靠膜的高效固液分离和生物曝气池相结合的膜生物反应器(MBR)系统可以截留大量生长缓慢的硝化细菌,对于提高硝化负荷和抗冲击能力十分有效,成为备受关注的一项技术。

在膜的截留作用下,特别是在延长污泥停留时

间(SRT)时,生物处理系统内可以维持很高浓度的生物量,提高了工艺的抗负荷能力,但也会造成代谢产物及死菌体的大量积累,从而影响细胞的代谢和系统内生物活性^[3]。本课题组以前曾研究了 MBR 在较长的水力停留时间($\text{HRT} = 30 \text{ h}$)下可处理 $2\ 000 \text{ mg/L}$ NH_4^+-N 的废水,且能稳定维持 99% NH_4^+-N 氧化率^[4];在处理 500 mg/L NH_4^+-N 废水时 MBR 可将 HRT 缩短到 10 h,保持完全硝化^[5]。

收稿日期: 2005-01-14; 修订日期: 2005-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50238050)

作者简介: 余韬(1980~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术。

* 通讯联系人

为了进一步研究无排泥运行 MBR 用于硝化过程的性能及生物演变, 本文探讨了在 HRT = 10 h 及长期不排泥条件下进水氨氮负荷对 MBR 硝化工艺的影响, 其目的是对 MBR 硝化反应器的运行优化提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验装置与废水

膜生物反应器的试验装置及流程见文献[4]。反应器有效容积为 18 L, 膜表面积为 0.2 m², 膜孔径为 0.4 μm。间歇抽吸出水(4min 开, 1min 关), 膜下采用穿孔管曝气。试验用水为自配水, 即在自来水中加入不同量的 NH₄HCO₃ 调节进水氨氮浓度; 此外还加入定量的 NaHCO₃ 维持硝化过程中所需的无机碳源及碱度。反应器内的 pH 控制(7.5~8.0)是通过自动控制系统泵入 0.1 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液来实现, 于恒温室内进行试验(20℃)。启动前该装置已运行 1 a, 研究 HRT 对 MBR 硝化过程的影响, 本试验所需菌种取自其中部分污泥。

1.2 测试方法

NH₄⁺-N: 比色法, 分光光度仪(722S 型, 上海精密科学仪器有限公司); MLSS: 重量法; NO_x-N: 离子色谱法, 离子色谱仪(Dionex 4500i, Dionex Co.); pH 控制: ProMinent-Dolcometer 在线控制系统; TOC: 总有机碳测定仪(Phoenix 8000, Tekmar-Dohrmann Co.); 多糖: 酚-硫酸法^[8]; 蛋白质: Lowry 法^[9]。

2 结果与讨论

2.1 工艺运行

系统在 HRT 10 h 下连续运行了约 200 d, 实验按进水 NH₄⁺-N 浓度 100mg/L、500mg/L 和 950 mg/L 分为 3 个周期。图 1 反映了不同进水浓度条件下 MBR 的硝化性能。反应器启动后 NH₄⁺-N 转化率即可达到 99.9%, 但出水亚硝酸盐在反应器启动后第 13 d 才消失。这与亚硝酸盐氧化细菌适应能力差有关。图 1 可以看出, 在处理较低浓度 NH₄⁺-N (100mg/L 和 500mg/L) 时, 系统几乎可以达到完全硝化, 没有 NO₂⁻-N 的积累。进一步提高进水 NH₄⁺-N 浓度后, 尽管 NH₄⁺-N 能完全氧化, 但出水 NO₃⁻-N 在第 107d [进水 NH₄⁺-N 为 700 mg/L、容积负荷 VLR 为 1.7 kg/(m³·d)] 出现明显下降, NO₂⁻-N 开始累积, 且随进水负荷增加其累积量也逐步增加, 表明高进水 NH₄⁺-N 浓度抑制了亚硝酸盐氧化菌的活

性。当第 131d 进水 NH₄⁺-N 升至 950 mg/L、容积负荷达 2.2 kg/(m³·d) 时, 出水 NH₄⁺-N 开始出现明显积累, 并逐渐升高至 380 mg/L, 表明在高 NH₄⁺-N 负荷下氨氧化细菌逐渐受到抑制。从亚硝酸盐氧化菌和氨氧化菌受到抑制的时间和对应的负荷可知, 氨氧化菌具有更强的抗负荷冲击能力。

以前的实验也发现当 VLR 处于 1.7~2.2 kg/(m³·d) 时, 膜生物反应器的硝化运行就会呈现出不稳定状态, 尤其是亚硝酸盐氧化细菌对负荷冲击更为敏感^[4,5]。可见, 容积负荷是 MBR 硝化工艺的一个重要指示参数。

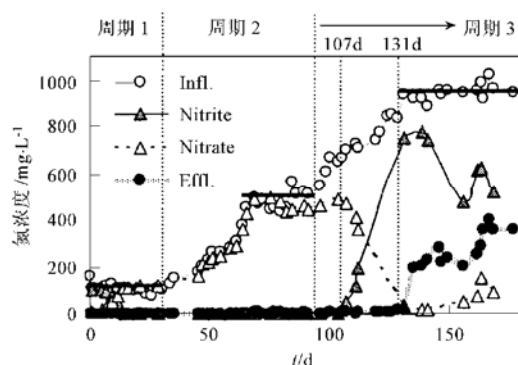


图 1 反应器在不同进水浓度下的硝化效果

Fig. 1 Nitrification performance under various feeding NH₄⁺-N concentrations

2.2 微生物生长性能

图 2 表示整个实验过程中污泥浓度(MLSS)与污泥负荷(SLR)随时间的变化趋势。在第 1 周期(NH₄⁺-N = 100 mg/L)的整个实验过程中, MLSS 一直稳定在 3 200 mg/L 左右, 污泥负荷(SLR)也维持在 0.1 kg/(kg·d) 这样一个较低的水平。可见, 在较低进水负荷运行状况下, 无排泥运行 MBR 内污泥的增长速率与衰减速率容易达到平衡状态。随后逐渐升高进水负荷至第 2 周期(NH₄⁺-N = 500 mg/L)后, MLSS 只是出现了略微的上升(3 500 mg/L 左右), 致使 SLR 出现明显上升[0.35 kg/(kg·d) 左右]。

进一步升高进水 NH₄⁺-N 浓度后, 随着进水负荷的上升[VLR 从 1.2 kg/(m³·d) 升到 2.2 kg/(m³·d)] 反应器内的 MLSS 在膜的截流下也随之上升, 最终在进入第 3 周期(NH₄⁺-N = 950mg/L) 时又稳定于 6 700 mg/L。从而使系统的污泥负荷基本维持在 0.35 kg/(kg·d) 左右, 其他研究者也发现当进水负荷稳定时无排泥运行下的 MBR 内可以达

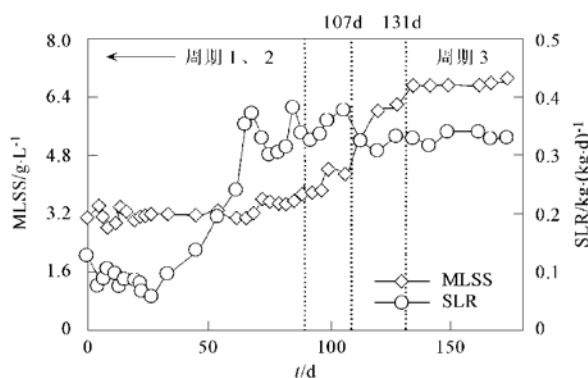


图2 污染浓度和污泥负荷随时间的变化

Fig. 2 Development of MLSS and SLR over time

到微生物的增长速率与衰减速率相互平衡,从而维持一个相对稳定的污泥负荷^[7].

然而,计数结果表明硝化细菌的数量并未增加(表1).氨氧化菌维持在 10^7 CFU/mL,亚硝酸盐氧化菌反而从 10^6 CFU/mL 降低至第3阶段的 10^3 CFU/mL,平板计数中异养菌由 10^3 CFU/mL 增长到后期的 10^5 CFU/mL.表明在高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进水负荷下,硝化菌数量由于受到抑制而有所下降.另一方面,反应器中异养菌数量的大量增加,反过来又与硝化菌竞争水中的溶解氧,使得硝化菌数量受到限制.可见,长期无排泥运行时 MBR 反应器中污泥量的增加并非归功于硝化细菌,而是来自膜截流的非活性物质和其他异养菌的增殖^[5].

表1 不同进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷阶段细菌计数情况/CFU·mL⁻¹Table 1 Bacterial counting under various feeding $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations/CFU·mL⁻¹

阶段	第1周期	第2周期	第3周期
氨氧化菌	1.1×10^7	1.1×10^7	1.4×10^7
亚硝酸盐氧化菌	2.0×10^6	2.0×10^4	5.0×10^3
异养菌	4.6×10^3	1.8×10^4	1.5×10^5

2.3 微生物代谢及解体产物

本实验系统采用纯无机配水,但是,微生物在新陈代谢中会产生一些胞外物(主要形成溶解性产物),同时死亡细菌在解体时也会排放许多胞内物质[主要形成胞外多聚物(EPS)]^[10],这些产物多为高分子且难生物降解,其中溶解性有机物可用 TOC 进行表征.图3显示的是长期运行中系统内微生物代谢产物(TOC、EPS)及膜滤出液中 TOC 的含量变化.由于膜的截流作用,反应器出水 TOC 稳定在 3~4 mg/L.同时,反应器内 TOC 呈现了与 SLR 相似的变化规律,这是因为逐渐升高的 SLR 刺激了微

生物代谢,从而导致溶解性代谢产物的含量上升.

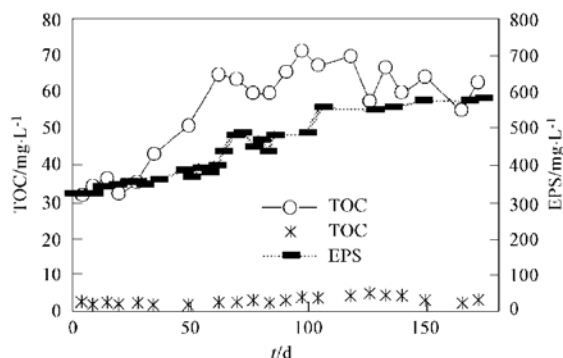


图3 TOC 和 EPS 的变化

Fig. 3 Variations of TOC and EPS

胞外多聚物的主要成分是蛋白质和多糖,以凝胶状态存在于细胞周围,与溶解性微生物产物可能存在动态平衡.从图3可以看出,EPS也表现出与系统内 TOC 相似的变化规律,不同的是,随运行时间的延长膜截流了更多的死亡细菌及其解体产物,从而形成了更多的 EPS 累积在反应器内,这与无排泥的运行方式有关.前期工作发现硝化过程中的 EPS 过高也能限制硝化菌生长,影响硝化作用^[4].本试验中硝化过程受到抑制后,EPS 达到了 600 mg/L,可见,长期无排泥运行并非完全有利于膜生物反应器的硝化性能.

2.4 比硝化活性

反应器中单位污泥的氨氧化速率(SAOR)和亚硝酸盐氧化速率(SNOR)变化如图4所示.SAOR与SNOR总体水平基本持平,变化趋势也相同.两者在第1周期稳定在 $0.2 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,然后随进水负荷的增加而增加,在第2周期稳定运行过程中达到最大值[$0.52 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$],而在第2周期结束后又随负荷的增加而下降,而且进入第3周期的稳定负荷阶段后仍然显示出逐渐下降的趋势,这可能是由于反应器中高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 所产生自由氨的抑制影响.不同的是,第2周期结束后 SNOR 首先受到了抑制(第107d),短时间内下降至 $0.4 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,SAOR 在第131d开始下降,这些结果与反应器内出现硝化恶化的时间基本吻合.

虽然 SNOR 始终处在高于 $0.30 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 的水平,从图1可以看出,在后期反应器内的亚硝酸氧化性已经降到非常低的水平.高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和高 EPS 的环境可能是导致系统内亚硝酸氧化菌不能充分发挥能力的原因.另外,不同浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 也可能引起了不同代谢速度的微生物结构演变,此结论还有待

于进一步验证.

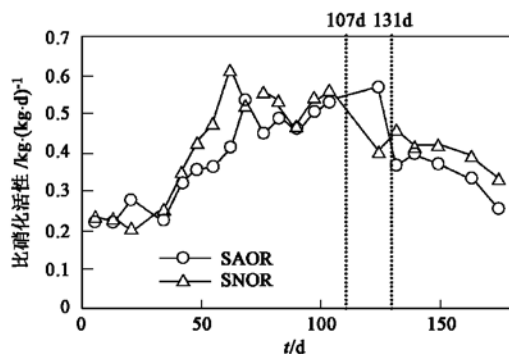


图 4 比硝化速率随时间的变化

Fig. 4 Evolution of specific nitrification rate

3 结论

(1) 进水负荷是 MBR 用于硝化工艺的一个重要指示参数. 10 h HRT 下处理 500 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水时, 系统可维持稳定的硝化过程. 当进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度升至 700 mg/L 后, 系统的硝化性能出现恶化.

(2) 当处理较低浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 时, MBR 内污泥的增长速率与衰减速率容易相互平衡, 系统污泥浓度也处于稳定. 进一步升高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度后, 污泥量在膜的积累下也随之增加, 但当进水负荷稳定在新的水平后, 污泥浓度也随之稳定.

(3) 长期无排泥运行及膜的截流作用并不完全有利于硝化细菌的生长, 反而导致反应器中 TOC 和 EPS 的积累, 从而影响了反应器的硝化活性.

(4) 硝化活性在一定的负荷范围内 ($\text{NH}_4^+\text{-N} \leq 500 \text{ mg/L}$) 随进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的升高而增强, 进水负

荷升高后 ($\text{NH}_4^+\text{-N} \geq 700 \text{ mg/L}$) 开始出现抑制状态.

参考文献:

- [1] Satoshi Okabe, Hisashi Satoh, Yoshimasa Watanabe. In situ analysis of nitrifying biofilms as determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes [J]. Appl. and Environ. Microbio., 1999, **65**(7): 3182~ 3191.
- [2] Kazuhiko N, Takako O, Yuichi S, *et al.* Complete oxidation of high concentration of ammonia by retaining incompatible nitrification activities in three-vessel system [J]. Wat. Res., 1998, **32**(3): 769~ 773.
- [3] Halil Hasar, Cumali Kynacy, Ayhan Unlu. Production of non-biodegradable compounds based on biomass activity in a submerged ultrafiltration hollow fibre membrane bioreactor treating raw whey [J]. Process Biochem., 2004, **39**: 1631~ 1638.
- [4] 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[J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 62~ 66.
- [5] 李红岩, 杨敏, 等. 无排泥条件下 HRT 对膜生物反应器硝化性能的影响及其生物群落结构分析[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(1): 109~ 112.
- [6] 李红岩, 高孟春, 杨敏, 等. 无排泥运行下膜生物反应器的硝化代谢产物及细菌活性研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(6): 89~ 91.
- [7] Alfieri P, Giuseppe L, Massimo B. Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention [J]. Wat. Res., 2004, **38**(7): 1799~ 1808.
- [8] Frolund B, Palmgren R, Keiding K, *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. Wat. Res., 1996, **30**(8): 1749~ 1758.
- [9] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. J. Biol. Chem., 1951, **193**: 265~ 275.
- [10] 刘锐. 一体式膜生物反应器的微生物代谢特性及膜污染控制[D]. 北京: 清华大学, 2000.