

炭管曝气膜强化厌氧折流板反应器功能的研究

孙翠, 杨凤林*, 胡绍伟, 刘惠军, 孟军

(大连理工大学环境与生命学院, 大连 116024)

摘要:将微孔炭管曝气膜置于厌氧折流板反应器(ABR)隔室内, 构建一种新型复合式生物反应器(HMABR), 通过 MABR 与 ABR 的耦合作用强化 ABR 处理污水的功能, 降解其中 COD、 NH_4^+ -N 和 TN. 结果表明, 将驯化好生物膜的炭管曝气膜加入反应器第 3 隔室后, 在膜内腔气压 0.025 MPa, HRT = 24 h, 进水 COD 为 2 000 mg/L, NH_4^+ -N 为 50 mg/L 的条件下, 系统发生同时硝化反硝化, 出水 COD、 NH_4^+ -N 分别从加膜前的 156 mg/L、36 mg/L 左右下降到 45 mg/L、6 mg/L 左右, TN 去除率达到 87.66%, 第 3 隔室挥发性脂肪酸(VFA)减少 77.12%, 总产气量减少 30%.

关键词:炭管膜曝气; 生物膜; 厌氧折流板反应器; 同时硝化反硝化; 脱碳除氮

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1216-05

Innovative Application of Carbon Tube Aerated Membranes to Enhance Anaerobic Baffled Reactor for Wastewater Treatment

SUN Cui, YANG Feng-lin, HU Shao-wei, LIU Hui-jun, MENG Jun

(School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: New type hybrid biological reactor was developed by initiating the carbon membrane aeration in ABR which was augmented with carbon aerated membranes to improve wastewater treatment by removing COD, NH_4^+ -N and TN. The results showed that on the conditions of intra-membrane pressure of 0.025 MPa, HRT 24 h, influent COD 2 000 mg/L, NH_4^+ -N 50 mg/L, simultaneous nitrification and denitrification was happened, and COD and NH_4^+ -N decreased from 156 mg/L, 36 mg/L to 45 mg/L, 6 mg/L respectively after the membrane aeration with biofilm was initiated in the third compartment of ABR. TN removal reached 87.66%, and VFA and biogas was decreased by 77.12% and 30%, respectively.

Key words: carbon tube membrane-aerated; biofilm; anaerobic baffled reactor(ABR); simultaneous nitrification and denitrification(SND); COD and nitrogen removal

厌氧折流板反应器(anaerobic baffled reactor, ABR)具有构造简单、能耗低、耐冲击负荷能力强、处理效率高等优点, 是一种很有前途的高效厌氧反应器^[1~4], 但是 ABR 也存在一些难以克服的缺点, 如出水 COD 值偏高、没有脱氮功能、含有异味(H_2S 所致)等, 与其它成熟的处理技术相比, 仍需要通过对其结构和工艺的改进来加强其处理污水的能力.

膜曝气生物膜反应器(membrane-aerated biofilm reactor, MABR)是一种近十几年来迅速发展起来的新型生物膜法水处理工艺. 其主要特点在于无泡曝气和特殊结构的生物膜. 氧气从膜内腔透过膜壁进入生物膜内层, 依靠浓度梯度扩散到生物膜表面, 形成内层为好氧区、外层为厌氧区的特殊结构, 而污染物则反向扩散, 生物膜内部底物传递的异向性形成了特有的生物膜分层情况和微生物群落结构, 实现了在单一的生物膜内能够同时去除 COD 和氮^[5~9].

Kappell 等^[10]在厌氧生物搅拌反应器内放置平板微孔曝气膜, 显著地改善了厌氧生物处理效果, COD 的去除率有很大程度的提高, 但是对氮几乎没

有去除效果. 本研究将驯化好生物膜的微孔炭管曝气膜置于 ABR 反应器隔室中, 构建复合式生物反应器(Hybrid MAB-ABR, HMABR), 根据 ABR 反应器中酸化菌与甲烷菌生物相分离现象与 MABR 上生物膜中好氧菌、兼性菌、厌氧菌群落分层结构的相容性特征, 对该复合式生物反应器同时脱碳除氮的性能进行了探讨, 以期对处理含氮有机废水提供一种新工艺.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置见图 1, ABR 由有机玻璃板制成, 反应器有效体积为 10 L, 共分 3 个隔室, 并且每个隔室由 1 个下流室和 1 个上流室组成, 上下流室宽度比为 4:1, 折流板距底板 2 cm 处边缘成 45°折角, 利于水

收稿日期: 2007-05-24; 修订日期: 2007-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578023)

作者简介: 孙翠(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: suncui2007@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: yangfl@dlut.edu.cn

从底端进入上流室中心,使泥水混合均匀.每个隔室的上部空间均为 1.3 L,第 3 隔室中放有从 MABR 中取出的炭膜曝气膜组件,各隔室均有 2 个取样口,分别用来取颗粒污泥和上清液样品,热水套保温($35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$).

MABR 有效容积 3.5 L,膜组件采用透气性好、机械强度高、化学稳定性好、耐高温的微孔炭管制作成^[11],每根炭管长 18.5 cm,外径 8.9 mm,内径 4.1 mm,孔径大小在 $0.1 \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 范围内.16 根中空微孔炭管呈 4×4 方阵排列,为了提高微生物的附着力并且防止生物膜脱落,炭管表面的 95% 包裹 1 层无纺布.MABR 采用贯通式曝气方式,设有统一排气口,并设有调节开关,便于调节炭管内气压.

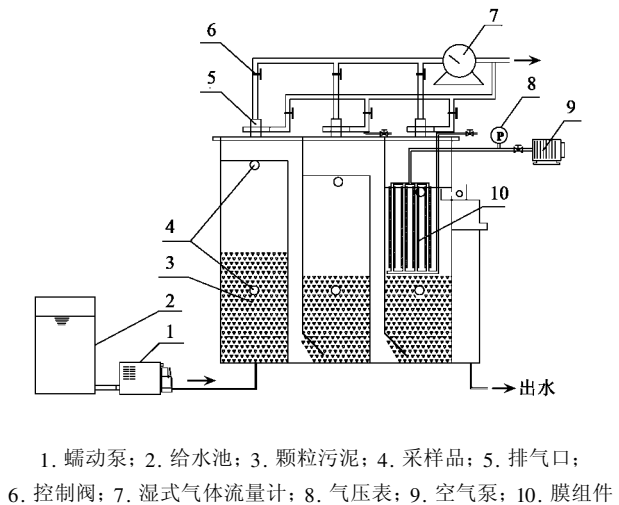


图 1 复合生物反应器系统流程
Fig.1 Schematic diagram of HMABR

1.2 实验用水、接种污泥及分析方法

ABR 的进水为合成废水,进水 COD 2 000 mg/L 左右, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 50 mg/L 左右,其中白糖为唯一碳源,氯化铵为唯一氮源.加入 Zn、Cu、Co、Ni 等微量元素和 K、Ca、P 等营养盐,以保证微生物合成细胞需要,并加入适量的 NaHCO_3 保持溶液具有一定缓冲能力.接种厌氧颗粒污泥取自沈阳某啤酒厂,颗粒污泥经淘洗直接放入反应器的 3 个隔室中,颗粒污泥体积约占隔室体积一半,然后密封反应器,蠕动泵均匀进合成废水.

MABR 的进水为人工模拟废水,进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 50 mg/L 左右, COD 250 mg/L 左右, NaHCO_3 溶液调节 pH 在 7.5 ~ 8.0 之间.所用接种污泥取自大连春柳河污水处理厂回流污泥池.

COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN 等均采用国家

标准方法分析,VFA 采用水蒸气蒸馏法测定,无机气体(CH_4 和 CO_2)采用气相色谱法测定(14c,日本岛津),从反应器溢出生物气用排水法收集.颗粒污泥比产甲烷活性采用史式发酵法测定^[12].

1.3 实验方案

本试验分 2 个部分.首先,同时启动 ABR 和 MABR 反应器.在 ABR 反应器中接种成熟的厌氧颗粒污泥,加入合成废水,测定 COD、氮的去除率和 VFA 的浓度变化.同时在 MABR 中投加活性污泥接种,进入人工模拟废水,进行挂膜.随着生物膜厚度的增加,不断调节空气压力,并测定出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及 TN 的去除率,直至反应器运行稳定和生物膜成熟.第 2 部分是待 ABR 运行稳定并且炭膜曝气生物膜生长成熟后,将膜组件从 MABR 中取出,置入 ABR 第 3 隔室内,考察复合反应器的运行效果.

2 结果与讨论

2.1 ABR 和 MABR 的启动

2.1.1 ABR 的启动

向 ABR 中接种成熟的圆形或椭圆形黑色颗粒污泥.HRT = 24 下低负荷启动.进水 COD 浓度从 500 mg/L 逐渐提高至 2 000 mg/L.随着反应器的运行,厌氧颗粒污泥的性状逐渐发生变化.60 d 时, COD 平均去除率 92.02%, ABR 达到稳定状态.取 3 个隔室的颗粒污泥分别采用甲酸、乙酸、丙酸为基质,测定各隔室颗粒污泥的产甲烷活性,从表 1 可以看出,第 1 隔室中以分解丙酸的产氢产乙酸菌为主,由于产氢产乙酸菌需与利用氢的产甲烷菌共同培养才能生长,因此可推知在第 1 隔室中产氢产乙酸菌为优势微生物,并有与之共生的产甲烷菌.第 2、3 隔室在乙酸中的产甲烷活性较高,说明颗粒污泥中以利用乙酸的产甲烷菌为主.第 1 隔室颗粒污泥呈淡灰色,手感较粘,略有酸味,产生的气体主要是水解和产酸反应产生的 CO_2 ,电镜观察表面多为杆状菌和球状菌[图 2(a)].第 2、3 隔室颗粒污泥呈亮黑色,无粘稠感,略有臭味,形状仍为圆型和椭圆形,表面多为杆菌[图 2(b)]和八叠球菌[图 2(c)],与 Nachaiyasits 等^[13]的研究结论相似.ABR 产酸相和产甲烷相分开.综上可以认为 ABR 启动成功.

2.1.2 MABR 的启动和生物膜的驯化

MABR 中,在保证膜内气压不超过泡点压力的情况下,不同气压会产生不同的生物膜结构,进而影响反应器处理效果.刘惠军等^[14]的实验表明,CMABR 在 0.025 MPa 压力下的供氧量能够使内层

生物膜获得氧,在保证硝化效率的同时,避免生物膜内溶氧过高降低反硝化效果,有利于实现同时硝化反硝化.因此,本实验始终将膜内腔压力控制在 0.025 MPa,考察复合反应器对 COD、NH₄⁺-N 和 TN 的去除效果.

考虑到自养菌生长速度慢的特点,MABR 的启动顺序为先培养硝化菌后驯化反硝化细菌.MABR

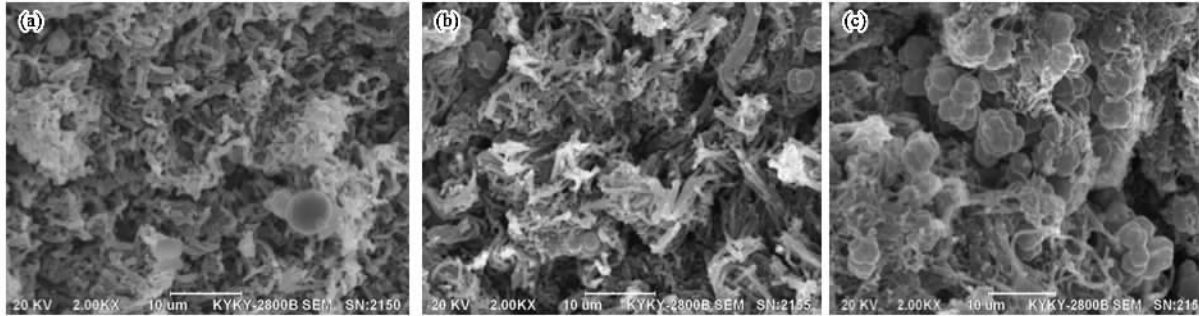


图 2 3 个隔室颗粒污泥表面微生物电镜观察

Fig.2 Scanning electronic micrograph of granular surface in three compartments

闷曝 2 d 后排泥,采用连续进水方式,在 NH₄⁺-N 50 mg/L,膜内腔压力 0.025 MPa, HRT = 8 的条件下启动,连续运行 2 d, NH₄⁺-N 去除率即可达到 95% 以上,反应器挂膜成功.无纺布粗糙的纤维丝为微生物的附着和生长提供了良好的固定相,因此使挂膜时间大大缩短.7 d 后,进水 NH₄⁺-N 去除率达到 98% 以上,系统稳定运行.经测定^[14],炭膜的传氧系数为 0.36 m/h,具有较高的传氧能力,硝化细菌生长良好,生物量不断增多,生物膜颜色由浅褐色逐渐变成棕褐色.系统运行至第 20 d 进水增加 COD,浓度为 250 mg/L,保持其他条件不变对反硝化细菌进行驯化.23 d 后,TN 开始减少,系统发生同时硝化反硝化,生物膜表面出现丝状异养菌并大量繁殖,48 d 后,TN 去除率 85% 以上,MABR 启动成功.第 68 d,将膜组件从 MABR 中取出放入 ABR 第 3 隔室,运行复合式反应器.

2.2 复合式反应器运行效果

反应器运行条件如表 2 所示.

表 2 反应器运行条件		
Table 2 Summary of experimental circumstance		
指标	阶段 1	阶段 2
时间 t/d	1 ~ 68	68 ~ 108
膜放置情况	无	第 3 隔室放入炭膜组件

2.2.1 COD 去除效果

图 3 所示为 ABR 各隔室 COD 降解情况.从中可

表 1 不同基质下颗粒污泥的最大比产甲烷活性/mL•(g•d) ⁻¹			
Table 1 Maximum specific methane production rates of granular sludge with different substrates/mL•(g•d) ⁻¹			
污泥来源	甲酸	乙酸	丙酸
第 1 隔室	15	39	86
第 2 隔室	22	97	—
第 3 隔室	3	124	—

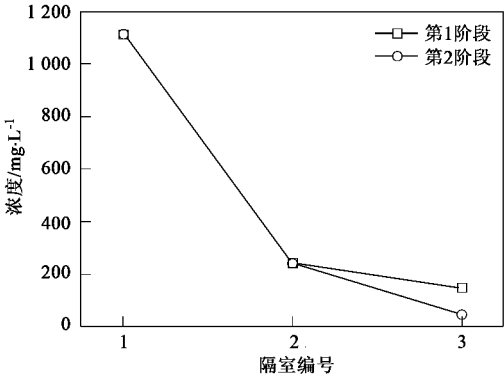


图 3 COD 沿程变化

Fig.3 Variations of effluent COD concentrations

见大部分 COD 是在前 2 个隔室中被去除的,各隔室 COD 逐级降低.加膜前,反应器出水 COD 约 156 mg/L,系统 COD 总去除率 92.75%.第 2 阶段,第 1、2 隔室 COD 基本无变化,而第 3 隔室 COD 则迅速下降,稳定在 45 mg/L 左右,该阶段中后期 COD 总去除率一直维持在 98% 以上.加膜后反应器对 COD 的去除能力要明显优于加膜前,系统运行稳定性增强.分析原因,在驯化阶段生物膜已具备足够的厚度,生物膜外部呈厌氧状态,生长了大量反硝化细菌,COD 作为反硝化的碳源而被去除.随着试验的运行,异养菌和硝化菌利用底物生长繁殖,生物量不断增多.异养菌在无纺布表面大量生长繁殖消耗 COD.有炭膜强化的 ABR 系统显示出更好的 COD 去除能力.

2.2.2 NH₄⁺-N及 TN 去除效果

各隔室 NH₄⁺-N 浓度如图 4 所示. 未加膜时 NH₄⁺-N 浓度沿程递减. 出水中未检测到 NO_x⁻-N 存在 (图 5), 没有硝化与反硝化作用发生, TN 去除率约为 10%. 所去除 NH₄⁺-N 主要是由微生物生长同化作用引起的. 第 2 阶段, 第 1、2 隔室 NH₄⁺-N 保持不变, 而第 3 隔室 NH₄⁺-N 则呈现持续下降趋势. 加入膜组件后, 第 3 隔室出水 NH₄⁺-N 迅速由 36.64 mg/L 降至 26.72 mg/L, 硝化作用明显, 经过 20 d 左右达到稳定状态, 出水中检测不到 NO_x⁻-N, 浓度很低, 硝态氮几乎全部经反硝化去除 (图 5), 出水 NH₄⁺-N 平均值 6.17 mg/L, TN 的去除效果很好. 由此可以判断此时硝化和反硝化 2 个过程达到动力学平衡, 使得炭膜曝气生物膜可实现良好的同步硝化反硝化生物脱氮, TN 去除率达到 87.65%. 分析原因, 首先是碳氮比的影响. 本实验加膜前 ABR 出水 COD 约为 156

mg/L, NH₄⁺-N 约为 36.64 mg/L, 碳氮比 4.3, 实验结果证明在此碳氮比下, 硝化菌能避免和好氧菌对溶氧的竞争, 有利于 NH₄⁺-N 充分硝化转变为 NO₃⁻-N, 能使反硝化过程有充分的有机物也就是电子受体而顺利进行, 使 NO₃⁻-N 能充分反硝化转化为氮气; 其次是 DO 的影响. 生物膜内 DO 质量浓度梯度造成好氧和缺氧区是实现同步硝化和反硝化的关键. 从加膜前后 DO 的变化来看, 第 3 隔室中生物膜外侧与主体溶液界面处 DO 基本为 0, 氧气经过生物膜大部分被吸收, 氧利用率接近 100%. 通过实验结果可以预测, 膜内侧 DO 最高, 好氧菌在此层生长, 利用 NH₄⁺-N 作为电子供体, 氧作为电子受体通过进行硝化作用维持代谢生长; 中间层存在好氧异氧菌和反硝化菌, 最外层为兼氧菌和厌氧菌, 此 2 层中的反硝化菌利用 NO₃⁻-N 作为电子受体, 有机物作为电子供体进行反硝化作用. 不同生物相的微生物生长和代谢功能相互协调和抑制, 和谐的生长在一个相对稳定的生物膜厚度范围内, 实现了稳定的同时硝化反硝化.

2.2.3 各隔室上清液挥发性脂肪酸的变化

在有机化合物向甲烷和 CO₂ 的厌氧转化过程中 VFA 是关键的中间产物^[15], 因此 VFA 是厌氧反应器重要的控制参数, 图 6 为各隔室出水 VFA 变化、未加膜时, 第 1 隔室 VFA 最高 (600~800 mg/L), 2、3 隔室依次降低, 但都保持在相对稳定水平. 第 2 阶段, 第 1、2 隔室 VFA 无明显变化, 而 3 隔室的 VFA 则降为加膜前的 23.57%. 加膜后第 3 隔室出水 VFA 不到 20 mg/L, 因此水样基本呈中性, 这与测得的 pH 值得出的结论一致. 加膜后系统保持了较低的 VFA, 对预防反应器发生酸化起到积极作用, 系统运行稳定性得到提高.

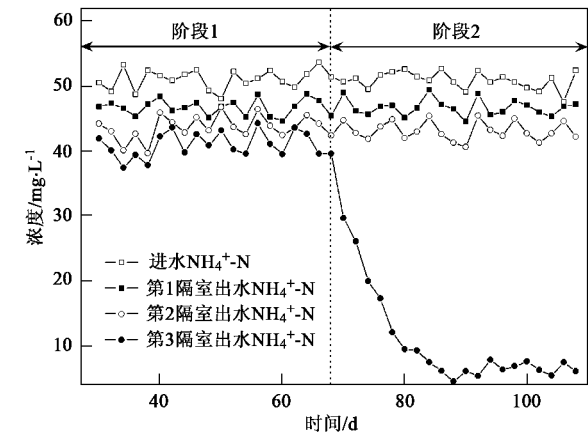


图 4 NH₄⁺-N 浓度变化

Fig.4 Variations of effluent NH₄⁺-N concentrations

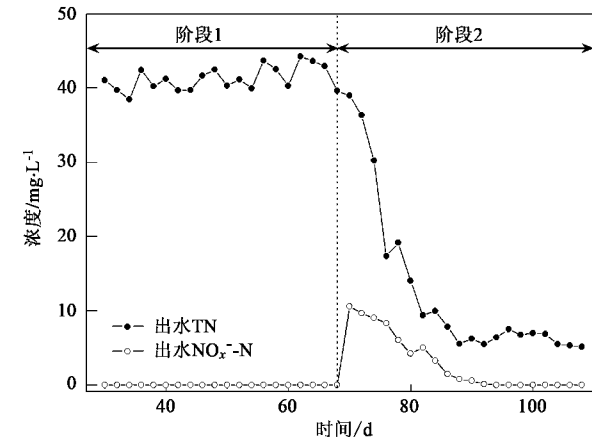


图 5 NO_x⁻-N、TN 浓度变化

Fig.5 Variations of effluent NO_x⁻-N, TN concentrations

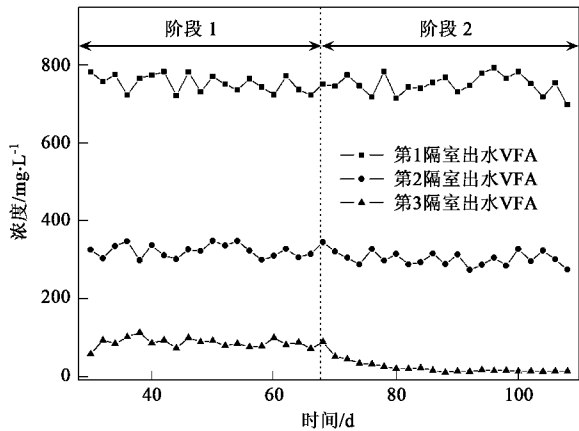


图 6 VFA 浓度变化

Fig.6 Variations of effluent VFA concentrations

2.2.4 产气量和甲烷含量的变化

实验过程中产气变化以相对产气量来衡量,假设变化前的产气量为 100%,变化后的产气量与之相比得到相对产气量.加膜后 ABR 单位小时的产气量显著减少,仅为原来的 70%,从图 7 可以看出,加膜前甲烷占产气量的 75%左右;第 2 阶段,甲烷含量急剧下降,但很快趋于稳定,在 48%~50% 范围内波动.加膜后系统的产气量显著减少,证明在炭膜曝气生物膜中,一部分有机底物被好氧异养菌利用,氧化成 CO₂,这也是造成甲烷含量减少的主要原因.

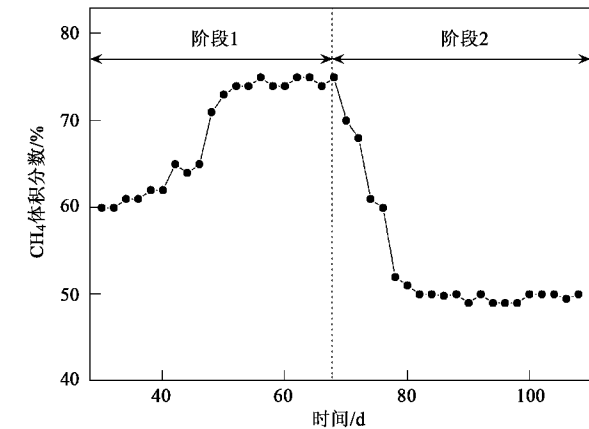


图 7 甲烷含量变化
Fig.7 Methane content fluctuation

3 结论

(1)炭管曝气膜放入 ABR 第 3 隔室后,出水 TN 和 COD 的平均值分别为 6.17 mg/L、45.86 mg/L,去除率分别提高了 77.66%和 5.77%,出水水质指标达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级标准 A 标准.复合式生物反应器(HMABR)在提高处理效果的同时简化了工艺操作,是一个经济可行的中低浓度含氮有机废水处理工艺.

(2)第 3 隔室加膜后炭膜曝气生物膜发生稳定的SND,TN 的去除率达到 87.66%,在 ABR 中实现了碳和氮的同时去除.

(3)加膜后,第 3 隔室出水 VFA 浓度大幅度减少,系统抗酸化性能得到增强,运行更加稳定.系统产气量和甲烷含量都有所减少,部分有机底物被好

氧氧化成 CO₂.

参考文献:

[1] Barber W P, Stuckey D C. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review[J]. *Water Res*, 1999, **33**(7): 1559-1578.

[2] Grobicki A, Stuckey D C. Performance of the anaerobic baffled reactor under steady-state and shock loading conditions [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1991, **37**(4): 344-355.

[3] Bachmann A, Beard V L, McCarty P L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor [J]. *Water Res*, 1985, **19** (1): 99-106.

[4] Wang J L, Huang Y H. Performance and Characteristics of an anaerobic baffled reactor [J]. *Bioresource Technol*, 2004, **93** (3): 205-208.

[5] Timberlake D L, Strand S E, Williamson K J. Combined aerobic heterotrophic oxidation, nitrification and denitrification in a permeable-support biofilm [J]. *Water Res*, 1988, **22** (12): 1513-1517.

[6] 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.

[7] Satoh H, Ono H, Rulin B, *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.

[8] Terada A, Hibiya K, Nagai J, *et al.* Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor applicable to high-strength nitrogenous wastewater treatment [J]. *J Biosci Bioeng*, 2003, **95** (2): 170-178.

[9] Terada A, Yamamoto Y, Igarashi R, *et al.* Hirata A. feasibility of a membrane aerated biofilm reactor to achieve controllable nitrification [J]. *Biochem Eng J*, 2006, **28**(2): 123-130.

[10] Kappell A S, Semmens M J, Novak P J, *et al.* Novel Application of Oxygen-Transferring Membranes to Improve Anaerobic Wastewater Treatment [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2005, **89** (4): 373-380.

[11] 魏巍,刘淑琴,王同华,等. 炭膜的制备研究[J]. *化工进展*, 2000, (3): 18-21.

[12] 俞毓馨,吴国庆,孟宪庭. 环境工程微生物检验手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社,1990.216-218.

[13] Nachaiyasis S, Stuckey D C. Microbial response to environmental changes in an anaerobic baffled reactor (ABR) [J]. *Anton Leeuw Int J G*, 1995, **67**(2): 111-123.

[14] 刘惠军,杨凤林,胡绍伟,等. 炭膜曝气生物膜反应器处理生活污水运行特性研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 522-527.

[15] McCarty P L, Smith D P. Anaerobic wastewater treatment [J]. *Environ Sci Technol*, 1986, **20**: 1200-1206.