厌氧折流板反应器与膜曝气生物膜反应器耦合作用的 试验研究

胡绍伟¹,徐小连¹,杨春雨¹,杨凤林²

(1. 鞍钢股份有限公司技术中心 鞍山 114009;2. 大连理工大学环境与生命学院 ,工业生态与环境工程教育部重点实验室 ,大连 116024)

摘要:利用膜曝气生物膜外层的厌氧状态与厌氧折流板反应器内部环境相融合的特性,分别启动驯化厌氧折流板反应器和膜 曝气生物膜反应器,将驯化好的膜组件置入运行稳定的厌氧隔室内构成耦合反应器.当进水 COD 和NH⁴₄-N浓度分别为1 600 mg/L和 80 mg/L时,膜组件置入后反应器出水中的 COD 和 VFA 含量分别降低了 59.5% 和 68.1%,对含氮污染物的去除率达 到 83.5%.当进水有机负荷提高 50% 时,耦合反应器出水 COD 浓度仍处于 60 mg/L以下,具有良好的抗有机负荷冲击能力.因 为流入液体中有机底物的减少和硝态氮的增加,使得 3 号隔室的沼气产量和甲烷含量均明显减少,但是取而代之的是更为稳 定和优良的出水水质.此工艺实现了单一反应器处理中高浓度有机含氮废水的同时去碳脱氮功效.

关键词:厌氧折流板反应器:膜曝气生物膜反应器;耦合反应器:脱氮

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)03-0697-06

Coupling Anaerobic Baffled Reactor and Membrane-Aerated Biofilm Reactor

HU Shao-wei1 , XU Xiao-lian1 , YANG Chun-yu1 , YANG Feng-lin2

(1. Technology Center of Angang Steel Co. Ltd., Anshan 114009, China; 2. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract : Based on the consistent anaerobic status of outer layer of membrane-aerated biofilm reactor (MABR) and internal anaerobic baffled reactor (ABR), MABR and ABR were started up separately. The aerating membrane module was installed into a compartment of anaerobic baffled bioreactor to form the Hybrid MAB-ABR (HMABR). After the installation of membrane module, total COD and VFA concentrations in the HMABR effluent were deceased by 59.5% and 68.1% respectively, with increased nitrogenous pollutant remove efficiency by 83.5%, at influent COD concentration of 1 600 mg/L and NH_4^+ -N concentration of 80 mg/L. When organic loading rate was increased by 50%, the effluent COD concentration was still below the level of 60 mg/L, indicating its good capability of counteracting influent organic loading fluctuation. Due to the decreased COD concentration and increased nitrate concentration in the third compartment after installing the membrane module, the biogas volume and methane contents in the third compartment were decreased, resulting in the steady and excellent effluent quality. In this hybrid process, the improved simultaneous removal of carbon and nitrogen for high-strength nitrogenous organic pollutants was realized in a single reactor.

Key words anaerobic baffled reactor (ABR); membrane aerated biofilm reactor (MABR); hybrid bioreactor; nitrogen removal

由于污水中的氮元素是诱发水体富营养化的主要因素,因此脱氮成为水处理研究领域的热点问题. 脱氮过程不仅需要大量专属微生物的协同作用,而 且对环境条件的要求十分苛刻^[1,2],所以如何去除 中高浓度有机含氮废水中的含氮污染物是水处理行 业中的难题.

厌氧折流板反应器(ABR)比其它高效厌氧反 应器具有诸多的优势,如较长的生物停留时间、较好 的抗有机负荷冲击能力、厌氧过程可分相^[3].但是 仍然存在出水水质低劣和含氮化合物难以去除的不 足.为了增强处理效果,许多研究集中在厌氧过程和 好氧过程的联合使用,例如:厌氧折流板反应器-好 氧活性污泥^[4]、厌氧折流板反应器-好氧生物膜反应 器^[5]、改良的厌氧折流板反应器^[6]. 但是此类工艺 不仅流程长、基建费用高、占地面积大,而且需要回 流等额外设施.

膜曝气生物膜反应器(MABR)是近 10 年发展 起来的一种新型水处理工艺^[7]. 膜组件能够将生物 膜固定在膜的外表面,直接向生物膜内侧提供氧气, 其既作为氧传质的通道,又作为微生物附着的载体. 由于氧气与液相中污染物的逆向传质,在生物膜内 部形成了氧气浓度梯度,从而实现了单一反应器内 好氧和厌氧环境的共存,具有同时去碳脱氮的功效.

收稿日期 2009-05-15 ;修订日期 2009-09-19

作者简介 胡绍伟(1980~),男,博士,主要研究方向为水污染控制 工程,E-mail :hushaowei2003@ sina.com

本试验将驯化好的曝气膜组件置入运行稳定的 ABR 隔室中构建复合反应器(Hybrid MAB-ABR, HMABR),利用两者相融的特点构建耦合反应器.在 此基础上充分发挥各自的优势,实现产酸相、产甲烷 相、硝化相和反硝化相的多个生物相的分离,以期为 处理中高浓度有机含氮废水提供一种新工艺.

1 材料与方法

1.1 模拟废水

试验用水为模拟生活污水,其中葡萄糖为进水 中唯一碳源,氯化铵为唯一氮源,微量元素组成 (μg/L)如下:CuCl₂30,(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O50, H₃BO₃50,ZnCl₂50,CoCl₂·6H₂O50,EDTA1000, KH₂PO₄100,NiCl₂·6H₂O50,NaSeO₄·10H₂O 100,MnSO₄·H₂O50.NaHCO₃溶液调节pH在7.5 ~8.0之间.

1.2 试验装置

试验所用的 ABR 由透明有机玻璃板制成(图 1),长宽高分别为 36 cm、16 cm 和 43 cm ,有效体积 为 9.5 L.反应器共分为 3 个隔室 ,其内部的上流室 与下流室的宽度比均为 4.5:1 ,折流板折起角度和 距底板距离均分别为 45°和 2 cm ,有利于水从底端 进入上流室中心 ,使泥水混合更加均匀.各个隔室的 下方和上方均有 2 个取样口 ,分别用来取颗粒污泥 和上清液样品.反应器内部各隔室间气体隔绝 ,外层 具有采用有机玻璃制成的恒温水浴夹套 ,其温度通 过温控仪控制在 28℃ ±1℃.



图1 HMABR 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental HMABR

曝气膜组件采用以煤为原材料通过高温热解炭 化而成的炭膜,其具有一定机械强度、化学稳定 性^[8]和氧传质能力^[9].膜组件由16根炭管4×4排 列组成,为增强微生物的附着能力和防止生物膜受水力剪切而脱落,每根炭膜表面包裹一层无纺布,具体特性如表1所示.膜组件以空气为气源,采用贯通式的曝气方式,分别利用进气处的精密压力表和排气处的阀门读取和控制膜内压力.膜组件置入ABR 第二隔室后所构成的HMABR如图1所示.

表1 炭膜特性

	Table 1	Characteristics of carbon tube		
内径	壁厚	长度	孔径	无纺布厚度
/mm	/mm	/mm	∕µm	/mm
4.7	2.1	165	2	2.8

1.3 分析方法

COD、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮等均采用国 家标准方法分析,水中 pH 和溶解氧浓度(DO)分别 采用 pH 计(Sartorius AG)和溶解氧分析仪(YSI, Model 55, USA)监测,总氮采用 TOC(TOC-VCPH, Shimadzu)分析仪测定.利用气相色谱(Shimadzu, GC-14C, Japan)检测挥发性脂肪酸(VFA)和生物气 的组分含量.

1.4 试验过程

试验过程分为 2 个阶段,首先分别启动 ABR 和 MABR,处理效果稳定时进入下一阶段的耦合试验. 在 ABR 中置入成熟的厌氧颗粒污泥,体积约占每个 隔室的一半.采用低负荷同步启动方式,固定蠕动泵 流量为 2.64 mL/min ,74 d 后处理效果稳定,此时进 水 COD 和 NH_4^+ -N 浓度分别为 1 600 mg/L 和 80 mg/L.曝气膜组件启动运行过程与早先的报道一 致^[10],生物膜生长成熟后第 90 d 置入 ABR 中考察 耦合效果,并且在第 146 d 提高进水 COD 浓度为 2 400 mg/L.

2 结果与讨论

2.1 COD 去除效果

耦合前后 COD 的去除效果如图 2 所示.74~90 d 是进水 COD 浓度为1 600 mg/L时 ABR 的稳定运 行期,各隔室的出水 COD 基本保持恒定,平均值分 别为1 105、373 和 126 mg/L,COD 总去除率平均值 为 92.2%.2 号隔室出水 COD/NH₄⁺-N比值平均为 4.85,此时比较适宜膜组件的加入^[11].

第 90 d 置入膜组件后 2 号隔室出水 COD 开始 明显降低,随着膜表面生物膜对周围环境的不断适应,105 d 后处理效果趋于稳定,其稳定时平均出水 浓度为 127 mg/L,去除率从耦合前的 66.2% 提高到 此时的 88.7%.膜组件的加入对 2 号隔室出水的改



点线和虚线分别代表置入膜组件(90 d)和将进水 COD 浓度从1 600 mg/L提高为2 400 mg/I(146 d),下图同 图 2 耦合前后反应器各隔室出水

COD 浓度(实心)及其去除率(空心)

Fig. 2 Effluent COD concentration (solid) and removal efficiencies (hollow) in different compartments

善主要有两方面原因,一方面是生物膜内的部分好 氧异养菌利用有机底物进行好氧代谢作用,另一方 面是生物膜内的兼氧/厌氧菌以有机底物为碳源进 行反硝化过程.2 号隔室出水的改善使得 HMABR 出水 COD 浓度同步降低,稳定运行时平均值为51 mg/L,反应器对 COD 的总去除率比耦合前提高了 4.6%,平均值为96.8%.但由于流入3 号隔室底物 的减少,会导致其厌氧细菌细胞壁和细胞溶解产物 的增加,所以推断微生物内源代谢产物是出水 COD 的主要成分^[12,13].

反应器运行至 146 d 时,提高进水 COD 浓度为 2 400 mg/L. 此后各隔室出水 COD 虽然都有增加, 但其增加幅度沿流程方向逐渐降低,1 号隔室出水 COD 浓度平均值为1 493 mg/L,增幅明显;而 2 号隔 室出水 COD 浓度平均值为 154 mg/L,仅比提高负 荷前增加了 27 mg/L,反应器出水 COD 仍然处于 60 mg/L以下,其 COD 总去除率保持在 97.5%以上. 说 明膜组件的加入不仅提高了运行效果,而且使得反 应器具有较高的抗有机负荷冲击的能力.

2.2 含氮污染物去除效果

HMABR 对 NH_4^+ -N 的去除效果如图 3 所示. MAB 置入 ABR 内部前,由于厌氧细菌能够利用氨 作为氮源合成生命所需的氨基酸,所以出水 NH_4^+ -N 浓度在各隔室依次略有减少.耦合后的 2 号隔室出 水 NH_4^+ -N浓度迅速下降,而 NO_2^- -N和 NO_3^- -N浓度均 有不同程度先升后降的过程,113 d 后出水含氮物 质浓度趋于稳定,三者浓度平均值依次为 13.2 mg/L、1.6 mg/L和 12.5 mg/L. 此时膜组件上的生物 膜已经适应了新的生存环境,保持了内部好氧、外部 厌氧的分层结构^[10].

值得注意的是,在稳定运行期间3号隔室的出 水NH₄⁺-N浓度与2号隔室的相差无几,甚至有时略 高于2号隔室.这是因为厌氧反硝化过程不仅能够 将NO_x⁻-N通过同化作用还原成氮气,而且能够将 NO_x⁻-N通过异化作用还原成NH₄⁺-N.异化硝酸盐还 原反应要求混合细菌群共同来完成,而且在厌氧条 件下占有很大的优势^[14,15],所以3号隔室内的部分 NO₃⁻-N不可避免地要转化为氨离子.





HMABR 对 TN 的去除同样具有良好的效果,如 图 4 所示.由于 3 号隔室具有良好的反硝化效果,所 以耦合后反应器出水 TN 浓度很快趋于稳定,稳定 运行期间平均浓度和去除率分别为 15.9 mg/L和 80.1%.反应器运行至 146 d 时提高了进水有机负 荷,虽然前 2 个隔室内的污泥已将大部分的 COD 去 除,但是膜组件与泥层接触处的 COD 浓度仍在 540 mg/L以上.

高浓度的有机底物刺激了生物膜内好氧异养菌 的过度繁殖,不仅大量的氧源被消耗,而且生物膜增 厚阻碍了底物的传质.此时具有较低的生长速率和 较高的对氧饱和系数的硝化细菌,在氧源和底物缺 乏的状态下难以维持正常的生命活动,使得NH⁺₄-N 处理效果下降,TN 去除率随之降低.虽然 HMABR 对于 COD 的冲击负荷有较强的抵抗能力,但是由于 硝化细菌菌群对于生存环境的要求较为苛刻,因此 要避免膜组件遭受较大的冲击负荷,以保证良好的



图 4 耦合反应器进出水 TN 浓度(实心)及去除率(空心) Fig. 4 TN concentration (solid) and TN removal efficiency (hollow) in HMABR

脱氮运行效果.

2.3 VFA 去除效果

耦合前后 2 号隔室出水 VFA 浓度及各组分含 量如图 5 所示,耦合前总 VFA 平均浓度为 147.5 mg/L,其中主要含有乙酸和丙酸,分别占总量的 48.1%和 41.4%,而丁酸仅占 8.1%.膜组件置入 后,大量的 VFA 被生物膜内的微生物种群所利用, 提高负荷前隔室出水总 VFA 平均浓度仅为 35.8 mg/L,比耦合前降低了 75.7%.

有研究表明反硝化过程与丙酸的亲和力较低, 优先使用丁酸和乙酸作为底物^[16],因此推测丙酸的 减少并非是由于其做为了生物膜外层反硝化过程中 的碳源,而是被生物膜中的好氧细菌所分解,耦合前 后丙酸占总 VFA 的含量分别为 41.4% 和 23.4%. 然而绝大多数的细菌只能将丙酸进行不完全的氧 化,其主要产物为乙酸.反硝化过程中以NO_x⁻-N为 电子受体的同时需要以有机物作为电子供体,而乙 酸与脱氮过程具有较高的亲和力^[17],因此反硝化时 的碳源主要来自于乙酸.与此同时生物膜中的好氧 细菌同样能够分解利用乙酸,所以耦合前后的乙酸 浓度变化最为明显.

根据 McCarty 等^[18]的假设,丁酸的产生是在一 定的应激作用下进行的,以此来抵制较低 pH 可能 给微生物种群带来的毒性.试验中沿程各隔室 pH 逐渐升高,丁酸与乙酸浓度比值不断减小,3 个隔室 依次为0.31、0.20和0.18,验证了上述观点.膜组 件的置入不会对丁酸产生应激作用,因此部分丁酸 被微生物利用使其含量降低,耦合后丁酸所占总 VFA 的含量下降为3.6%.2 号隔室剩余的 VFA 在 后续隔室内被进一步地分解利用,提高进水负荷前



图 5 耦合前后 2 号隔室出水 VFA 浓度及其各组分含量 Fig. 5 Effluent VFA concentration and the percent content of each VFA composition in the second compartment

HMABR 出水总 VFA 平均值为 11.7 mg/L,比耦合前降低了 68.1%.提高进水负荷后,由于 HMABR 具有较高抗有机负荷冲击能力,所以 2 号隔室出水 VFA 浓度仅是略有上升.

2.4 生物气产生情况

耦合前后各隔室的产气率及甲烷含量如图 6 所 示,至于反硝化时的一些中间产物,例如 NO、N₂O 等,由于其产率和起到的作用均很小,因此可忽略不 计^[19]. 膜组件置入前,3 个隔室均保持着较高的产 气率和甲烷浓度,各隔室沼气产量平均值依次为 1.14、1.63 和 0.62 L/d,其中甲烷所占的体积分数 依次为 48.4%、58.1% 和 50.7%. 虽然 VFA 的产生 贯穿于整个反应器,避免了高 pH 时氨对产甲烷菌 活性产生的抑制^[20],但是前端隔室较低的 pH 不适 宜产甲烷菌的生存.1 号隔室内的甲烷产量说明产 甲烷菌具有较高的活性,推测是由于颗粒污泥的表 面和内部具有不同的 pH 环境所至.

耦合初期,生物膜运行效果的不稳定,导致较高浓度的NO_x⁻-N流入3号隔室,此时产气中甲烷含量 急剧下降至10%以下.105d之后,随着2号隔室出 水中的NO_x⁻-N浓度降低并且趋于平稳,3号隔室平





均产气率为 0.18 L/d,其中的甲烷和氮气平均含量 分别为 29.9% 和 16.4%. Ruiz 等^[21]的研究表明,当 有机碳源与硝态氮共同存在时,主要发生 3 个反应 过程:即反硝化、异化硝酸盐还原反应以及甲烷化. 异化硝酸盐还原反应已经在图 3 中进行了论证,而 另外 2 个反应是由两大类性质迥异的微生物分别完 成的相对独立的过程,由于要竞争共同的有机底物 作为碳源,所以通常认为它们很难同时进行^[22,23].

基于 McCarty^[24]的产率算法,细菌的生长以碳 水化合物为电子供体,而分别以硝酸盐和二氧化碳 为电子受体时,其增长率分别为 0.534 g/g和 0.208 g/g. 另外,细菌以硝酸盐为电子受体的世代增长速 度要比以二氧化氮为电子受体快 16 倍,数值分别为 1.152 6 h⁻¹和0.070 2 h⁻¹,说明在反硝化与甲烷化 的竞争过程中,前者是优势过程,反硝化细菌将优先 利用 有机碳源产生氮气.同时也有报道认为, NO_x⁻-N以及反硝化过程中产生的中间产物对产甲 烷菌具有一定的抑制作用,因而甲烷化过程只能在 反硝化结束后发生^[25,26].所以耦合后,流入有机底 物的减少和NO_x⁻-N的增加使得 3 号隔室的甲烷产 量和含量均有降低.

提高进水负荷后,由于 COD 的去除主要发生在前2个隔室内,因此3号隔室的产气率仅是略有提升;生物膜硝化效果的恶化使得流入3号隔室的NO_x⁻-N浓度降低明显,缺少了反硝化过程与产甲烷过程的竞争,其产气中的甲烷含量逐渐恢复至耦合前的水平.

3 结论

(1) HMABR 对 COD 具有更好的去除效果,平

均出水浓度和去除率分别为 51 mg/L和 96.8%,比 膜组件置入前浓度下降了 59.5%.当进水有机负荷 提高 50%时,出水 COD 浓度仍处于 60 mg/L以下, 具有良好的抗冲击负荷能力.

(2)HMABR 对含氮污染物的去除效果明显, 稳定运行期间对 TN 的平均去除率为 80.1%.随着 有机负荷的提高,脱氮效果逐渐变差,表明脱氮过程 对运行条件的要求较为苛刻.

(3) 膜组件的置入不仅改变了反应器内部 VFA 的浓度,而且其各组分的含量也发生了改变, 反应器最终出水 VFA 浓度降低了 68.1%.

(4)由于流入液体中有机底物的减少和 NO_x⁻-N的增加,使得3号隔室的沼气产量和甲烷含 量均明显减少,取而代之的是更为稳定和优良的出 水水质.

参考文献:

- [1] Hong W Z, Donald S M, William K O, et al. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage [J]. Water Res, 1999, 33(4):961-970.
- [2] Menoud P, Wong C H, Robinson H A, et al. Simultaneous nitrification and denitrification using siporax[™] packing [J]. Water Sci Technol, 1999, 40(4-5):153-160.
- [3] 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.
- [4] Garuti G , Dohanyos M , Tilche A. Anaerobic-aerobic combined process for the treatment of sewage with nutrient removal : the ANANOX process [J]. Water Sci Tech , 1992 , 25 (7): 383-394.
- [5] Bodik I, Kratochvil K, Gaspirkova E, et al. Nitrogen removal in an anaerobic baffled filter reactor with aerobic post-treatment
 [J]. Biores Technol, 2003, 86: 79-82.
- [6] Barber W P, Stuckey D C. Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 2, nitrification [J]. Water Res, 2000, 34(9): 2423-2432.
- [7] Casey E, Glennon B, Hamer G. Biofilm developmentin a membrane-aerated biofilm reactor: effect of intramembrane oxygen pressure on performance [J]. Bioprocess Eng, 2000, 23:457-465.
- [8] 王同华,刘淑琴,尤隆渤. 煤基管状炭膜支撑体的研究(1)
 原料性质对支撑体孔结构性能的影响[J]. 煤炭转化,1998,
 21(3):73-76.
- [9] 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.
- [10] Hu S W, Yang F L, Sun C, et al. Simultaneous removal of COD and nitrogen using a novel carbon-membrane aerated biofilm reactor [J]. J Environ Sci, 2008, 20(2):142-148.

- [12] Namkung E , Rittmann B E. Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms [J]. Water Res , 1986 , 20(6): 759-806.
- [13] Schiener P, Nachaiyasit S, Stuckey D C. Production of soluble microbial products (SMP) in an anaerobic baffed reactor: composition, biodegradability, and the effect of process parameters [J]. Environ Technol, 1998, 19(1): 391-400.
- [14] Akunna J C, Bizeau C, Moletta R. Nitrate reduction by anaerobic sludge using glucose at various nitrate concentrations: ammonification, denitrification, and methanogenic activities [J]. Environ Technol, 1994, 15(1):41-49.
- [15] du Preez L A, Maree J P. Pilot-scale biological sulphate and nitrate removal utilising producer gas as energy source [J].
 Water Sci Technol , 1994 , 30(12): 275-285.
- [16] Takai T, Hirata A, Yamauchi K, et al. Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification-denitrification activity in small-scale anaerobic-aerobic recirculation biofilm process [J]. Water Sci Technol, 1997, 35(6):101-108.
- [17] Akunna J C , Bizeau C , Moletta R. Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources : glucose , glycerol , acetic acid , lactic acid and methanol [J]. Water Res , 1993 , 27(8):1303-1312.
- [18] McCarty P L, Mosey F E. Modelling of anaerobic digestion

processes (a discussion of concepts) [J]. Water Sci Technol , 1991 , **24**(8):17-33.

- [19] Barber W P, Stuckey D C. Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR):1, denitrification [J]. Water Res, 2000, 34(9):2413-2422.
- [20] McCarty P L , McKinney R E. Salt toxicity in anaerobic digestion
 [J]. Journal of Water Pollution Control Federation , 1961 , 33
 (4):399-415.
- [21] Ruiz G, Jeison D, Rubilar O, et al. Nitrification-denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters
 [J]. Bioresour Technol, 2006, 97(2):330-335.
- [22] Aguilera J, Petit T, de Winde J H, et al. Physiological and genome-wide transcriptional responses of Saccharomyces cerevisiae to high carbon dioxide concentrations [J]. FEMS Yeast Research, 2005, 5(6-7): 579-593.
- [23] 陈莉莉, 左剑恶, 楼俞, 等. 同时产甲烷反硝化在 UASB 反应器中的实现[J]. 中国沼气, 2006, **24**(2):3-7.
- [24] McCarty P L. Kinetics of waste assimilation in anaerobic treatment [J]. Dev Ind Microbiol, 1966, 7:144-155.
- [25] El-Mahrouki I M L , Watson-Craik I A. The effects of nitrate and nitrate-supplemented leachate addition on methanogenesis from Municipal Solid Waste [J]. Indian J Chem Technol , 2004 , 79 (8):842-850.
- [26] Evren T A, Pavlostathis S G. Inhibitory effects of nitrogen oxides on a mixed methanogenic culture J. Biotechnol Bioeng, 2007, 96(3):444-455.