

SMSBR 反应器去除焦化废水中的氨氮

摘要: 采用浸没式膜生物反应器(SMSBR)处理焦化废水的试验结果表明:膜的截留作用可使硝化菌在反应器内富集而有利于提高系统的硝化能力,其去除氨氮的最高负荷为 $0.19\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,出水氨氮 $<1\text{mg}/\text{L}$ (去除率为 99%);泥龄长可能使微生物的代谢产物或其他大分子物质积累,从而抑制硝酸盐细菌的活性,导致 NO_2^- 积累而有利于短程脱氮的进行,但泥龄过长也会影响亚硝酸盐细菌的活性,从而影响对氨氮的处理效果。整个系统的硝化效果主要受温度、pH 值、DO、冲击负荷等因素的影响。

关键字: SMSBR 焦化废水 硝化 NO_2^- -积累 短程脱氮 **中图分类号:** X703

文献标识码: A

文章编号: 1000-4602(2002)07-0008-04

Use of SMSBR for Removal of Ammonia Nitrogen from Coke Wastewater

GENG Yan, ZHOU Qi, QU Ji-ning

(State Key Lab for Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A submerged membrane sequencing batch bioreactor was used to treat coke wastewater. Long running performance showed that due to the membrane interception, the nitrobacter is enriched in reactor in the interest of improving the nitrification rate; the maximum ammonia nitrogen loading can be $0.19\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ with effluent ammonia nitrogen $<1\text{ mg}/\text{L}$ (removal rate 99%). Long sludge retention time may result in the accumulation of metabolic products and high molecular materials, and thus inhibiting activity of nitrate bacteria (nitrobacter) and causing a accumulation of NO_2^- , which is beneficial to the running of short-cut denitrification. However, too long retention time will affect the activity of nitrite bacteria (nitrosomonas), detrimental to the treatment effect of ammonia nitrogen. The nitrification effect in the whole system is mainly influenced by temperature, pH, DO, and shock loading.

Keywords: SMSBR; coke wastewater; nitrification; NO_2^- -accumulation; short-cut denitrification

焦化废水含氮量高且含有大量有毒和难降解物质,若采用传统生物处理工艺不但流程较长,处理效果也较难达到要求,而膜生物反应器通过膜分离强化了生物处理效果,克服了传统工艺的弊端 [1]。[HJ] 由于膜的截留作用使微生物不会随水流失,同时大分子难降解物质和微生物的代谢产物也被保留在反应器内,其中有些物质可能对微生物的生理活动产生一定影响,使得膜生物反应器在去除氨氮的过程中具有不同于普通活性污泥法的特点。

1 试验材料和方法

1.1 装置及材料

膜生物反应器装置如图 1 所示。反应器容积为 15L,膜组件采用 PVDF 中空纤维微滤膜,孔径为 $0.15\mu\text{m}$,膜面积为 0.22m^2 。

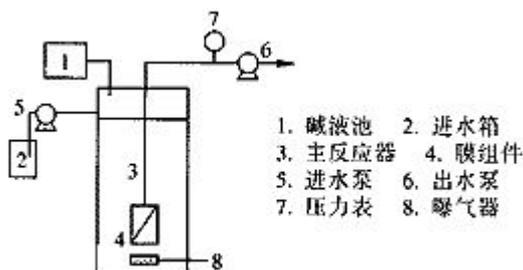


图 1 试验装置示意图

1.2 运行条件

生物反应器的运行分为两阶段:第一阶段(1999年9月27日—2000年8月1日)按缺氧—好氧方式运行,周期为 24h,其中缺氧进水为 6h、曝气反应为 15h、膜排水为 2h(排水量为 11L)、闲置为 1h;第二阶

段(2000年8月2日—2000年9月23日)按缺氧—好氧方式运行(9月2日—9月23日排水量减为8L),周期仍为24h,即缺氧进水为3.5h、曝气为15h、缺氧搅拌为3.5h、曝气排水为2h(或缺氧进水为3h、曝气为15h、缺氧搅拌为4.5h、曝气排水为1.5h)。

出水由蠕动泵经膜排出,蠕动泵每抽吸10min则间歇5min,通过膜组件下部曝气产生的水流剪切作用同时辅以膜组件的垂直运动来控制由于膜污染引起的通量衰减。试验期间基本没有排泥,污泥增长缓慢,经核算泥龄为600d。

1.3 原水水质

原水为上海焦化厂初沉池出水,其氨氮含量为61.5~270mg/L。

1.4 分析方法

COD:快速法;氨氮:滴定法;NO₃-N:紫外分光光度法;NO₂-N:α萘胺光度法。

2 结果与分析

2.1 污泥培养及反应器启动

1999年8月19日取宝钢焦化厂的回流污泥(MLSS=3338mg/L)作为接种污泥,在18L的容器中进行驯化。驯化期内按SBR工艺运行(进水为6h、曝气为16h、沉淀排水为2h、排水量为8L)。将上海焦化厂调节池出水用自来水按1:1稀释(COD约为570mg/L)作为进水,4d后稀释比例变为3:1(COD约为780mg/L),再经4d后变为9:1,到8月30日直接用原水(COD约为1150mg/L)作为进水。9月26日将污泥经沉淀浓缩后移入15L的反应器,同时开始用膜排水(排水量变为11L)。

2.2 系统的硝化效果

运行初期在保证一定温度、pH值、DO的条件下,进水氨氮<240mg/L时的出水氨氮均为5mg/L以下,达到了很好的氨氮去除效果。春季硝化启动后系统进、出水氨氮的变化见图2,相应的污泥负荷与污泥浓度的变化见图3。

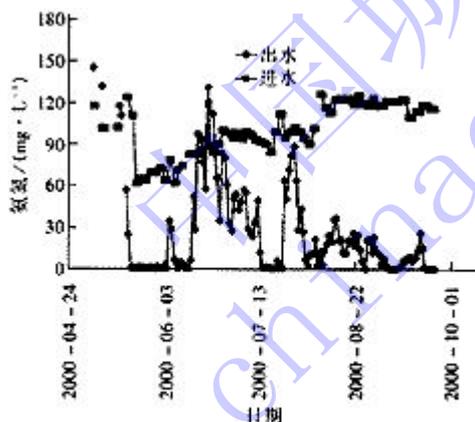


图2 进、出水氨氮变化

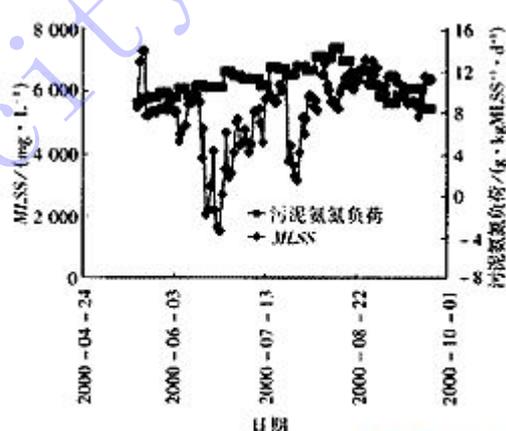


图3 污泥氨氮负荷与MLSS变化

由于采用了膜生物反应器,系统的硝化具有以下几方面的特点:

① 强化了对氨氮的去除

运行初期微生物代谢产物的积累比较少,微生物的活性尚未受到影响,此时系统具有较高的处理效率,以氨氮去除计算的容积负荷最高可达0.19kg/(m³·d),而出水氨氮<1mg/L,对氨氮的去除率为99.9%;若采用A/A/O工艺处理水质相似的废水,当进水氨氮负荷<0.1kg/(m³·d)时才能保证出水氨氮<10mg/L,而氨氮负荷>0.18kg/(m³·d)时,出水氨氮>40mg/L,去除率降至50%以下。

采用膜生物反应器可以取得很好的氨氮去除效果的原因在于:在反应器内保持了较高的污泥浓度,降低了F/M值,减弱了异养菌对DO的竞争,有利于硝化反应的进行;反应器内微生物絮体较活性污泥法的细碎,污泥呈分散生长,有利于氧的传质;膜的截留作用使微生物不会随出水流失,硝化菌得以在反应器内富集成为优势菌种,使氨氮的转化更为彻底。

② 短程脱氮

反应器运行初期未受温度影响时,进水氨氮基本转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 而无 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的积累。经过冬季运行后硝化作用完全受到抑制,次年 5 月温度回升至 23°C 后硝化作用迅速启动,出水氨氮在 5d 内降至 1mg/L 以下,其主要转化产物为 $\text{NO}_2\text{-N}$,而 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的浓度一直保持在较低水平(大部分时间在 10mg/L 以下)。各个时期硝化效果的比较见表 1。

表 1 硝化效果的对 比项目		运行 初期	硝化恢复后			
			2000 年 5 月 15 日 —2000 年 8 月 1 日		2000 年 8 月 2 日—2000 年 9 月 23 日	
氨 氮	进水	247.2	96.2(151)	68.0(100)	121.8(175.0)	121.4*(164.6)
	出水	<1	<1	<1	11.3	<1
出水 $\text{NO}_2\text{-N}$		1.9	100.3	86.4	59.6	14.1*
出水 $\text{NO}_3\text{-N}$		198.6	8.5	3.6	6.8	4.6*

注:①括号内为凯氏氮;②"*"表示在反硝化阶段投加碳源,进水量由 11 L 减为 8 L。

氨氮 $\rightarrow\text{NO}_2\text{-N}$ 的反应过程通常称为短程脱氮,它避免了硝化时 $\text{NO}_2\text{-N}$ 被转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$,反硝化时又被还原为 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的无效循环,理论上可以节省 40% 的碳源和 25% 的供气量 [2],而且根据 W.Bae 等的研究也表明由 $\text{NO}_2\text{-N}$ 进行的反硝化速率是由 $\text{NO}_3\text{-N}$ 开始的反硝化的 4.3 倍,硝化停留在 $\text{NO}_2\text{-N}$ 阶段有利于反硝化的进行。

但是,过长的泥龄也会影响亚硝酸盐细菌的活性,导致对氨氮的去除效果变差,影响系统整体的脱氮效果,这说明硝酸盐细菌的活性已经受到了影响。是否可以通过控制排泥量使代谢产物的积累浓度保持在仅影响硝酸盐细菌的范围内,使反应停留在 $\text{NO}_2\text{-N}$ 阶段而又不影响氨氮的转化率则有待进一步研究。

2.3 影响硝化效果的因素

① 冲击负荷

由图 2、3 可知,当进水氨氮浓度突然升高时,系统对氨氮的去除效果明显下降,污泥负荷甚至出现负值(这是因为异养菌受冲击负荷影响比硝化菌小,进水中的有机氮继续被异养菌转化为氨氮,从而使出水氨氮高于进水),需要经过一段时间(5d 以上)才能恢复。

系统耐冲击负荷的能力较差与泥龄过长有关。膜生物反应器内微生物多数呈分散生长,比传统活性污泥法中污泥絮体内集中生长的微生物抗冲击负荷的能力要差。

② pH 值

系统对氨氮的处理效果与出水 pH 值密切相关。进水氨氮为 122mg/L 左右时出水氨氮浓度与 pH 值的关系见图 4。

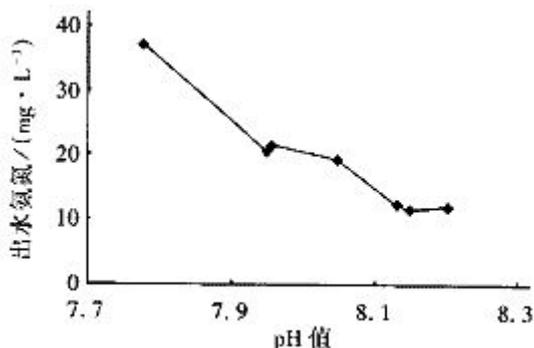


图4 出水氨氮浓度与 pH 值的关系

当 pH>8.1 时出水氨氮才能降至 10mg/L 左右。同时发现进水氨氮浓度越大, 在保证处理效果的前提下出水 pH 值会越高(见表 2)。试验中还发现, pH 值对硝化的影响是暂时的。

进 水 pH 值	65.2	72.8	91.3	117.3	121.8
进 水 氨 氮 (mg/L)					
出 水 氨 氮 (mg/L)	0.7	0.23	0.8	12	11.3
出 水 pH 值	6.62	7.77	7.54	8.12	8.15

③ 温度

运行初期水温>20℃时基本保持了良好的硝化效果。由于硝酸盐细菌对温度变化比亚硝酸盐细菌敏感, 温度小幅降低将首先影响硝酸盐细菌, 使 NO₂-N 积累, 但氨氮去除率未受大的影响; 当温度持续降低时(低于 20℃)亚硝酸盐细菌也受到影 响, 氨氮的去除率也逐渐减小直至硝化作用完全停止。当温度回升至 23℃ 时硝化作用开始恢复, 并且出水氨氮迅速降至 1mg/L 以下, NO₂-N 持续积累。

④ DO

试验中保持 DO>3mg/L, 满足通常的硝化反应 DO>2mg/L 的要求[1]。6 月 23 日由于曝气设备故障而又未及时发现致使系统 DO<1mg/L, 出水硝化效果明显变差, 氨氮去除率从 99%降至 32%。到 6 月 27 日修复曝气设备后由于硝化作用增强而加碱量不足, 使出水 pH 值偏低, 导致出水水质仍不能很快恢复, 直到 8 月 2 日才恢复到 98%的氨氮去除率。

⑤ 微生物活性

由表 1 可以看出, 系统运行初期进水氨氮为 240mg/L 左右, 在未受到冲击负荷、温度和 pH 值的影响时氨氮去除率>99%, 硝化效果良好; 运行 300d(2000 年 7 月)以后, 当系统进水氨氮为 120mg/L 时出水氨氮为 10mg/L 左右, 而且出水中多为 NO₂-N。这是因为运行初期微生物活性较高, 随着运行时间的增加和污泥浓度的升高, 死亡后的细胞残留物和微生物代谢产物在反应器内的浓度逐渐积累升高, 而这些物质大部分为高分子物质, 在反应器内积累到一定程度就会对硝化产生抑制。由于硝酸盐细菌对环境比亚硝酸盐细菌敏感, 因而硝酸盐细菌的活性几乎完全被抑制, 出水中 NO₃-N 含量很低, 从氨氮的去除情况来看, 亚硝酸盐细菌也受到了影响。

3 结论

① 通过膜将硝化菌截留于系统内有利于提高硝化效果, 在不受系统代谢产物的影响和适宜的条件下, 去除氨氮的容积负荷最高可达 0.19kg/(m³·d), 而出水氨氮<1mg/L, 氨氮去除率为 99.9%。

② 系统硝化效果受温度、pH 值、DO₂ 的影响。温度小幅降低首先影响硝酸盐细菌, 使 NO₂-N 积累, 但氨氮去除率未受大的影响; 当温度持续降低时(低于 20℃)氨氮的去除受到影响; pH 值对系统的影响是暂



时的，最适 pH 值与进水氨氮浓度有关且随进水氨氮浓度提高而增大。

③ 泥龄对系统硝化效果的影响很大。泥龄长会引起 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的积累而有利于短程脱氮的进行且可以提高系统的脱氮效率，但过长的泥龄也会影响硝酸盐细菌的活性，进而影响系统的硝化效果。能否通过控制泥龄使 $\text{NO}_2\text{-N}$ 积累又不影响氨氮的转化还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 郑兴灿, 李亚新.污水除磷脱氮技术 [M].北京: 中国建筑工业出版社, 1998.
- [2] 王建龙.生物脱氮新工艺及其技术原理 [J].中国给水排水, 2000, 16(2): 25-28.

中国城镇水网
www.chinacitywater.org