

ABR/MFC/MEC 除碳脱氮的影响因素分析与优化

刘洪波¹, 冷风¹, 王兴戡², 魏迅², 金月清³, 关永年⁴

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司, 天津 300381; 3. 中新苏州工业园区环保技术有限公司, 江苏 苏州 215051; 4. 苏州工业园区清源华衍水务有限公司, 江苏 苏州 215021)

摘要: 为了探究耦合电化学系统对粪便黑水除碳脱氮的性能, 将微生物燃料电池(MFC)和微生物电解池(MEC)反应器的耦合装置引入厌氧折板反应器(ABR)中, 考察 ABR/MFC/MEC 反应器除碳脱氮的影响因素, 并采用响应曲面法分析粪便黑水中 COD 和氨氮的去除率与水力停留时间(HRT)、进水 COD 浓度以及曝气量之间的关系。结果表明, 当 C/N 值 < 30 时, 能快速达到同步除碳脱氮的效果, 且最佳工况如下: 水力停留时间为 36 h、进水 COD 浓度为 1 500 mg/L、曝气量为 100 mL/min, COD 和氨氮的预测值与实测值偏差率仅分别为 0.094% 和 1.43%。

关键词: 粪便黑水; ABR/MFC/MEC; 除碳脱氮; 响应曲面法

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0123-06

Analysis and Optimization of Influencing Factors for Simultaneous Carbon and Nitrogen Removal in ABR/MFC/MEC Process

LIU Hong-bo¹, LENG Feng¹, WANG Xing-jian², WEI Xun², JIN Yue-qing³,
GUAN Yong-nian⁴

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. North China Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Tianjin 300381, China; 3. China-Singapore Suzhou Industrial Park Environmental Co. Ltd., Suzhou 215051, China; 4. Suzhou Industrial Park Qingyuan Hong Kong & China Water Co. Ltd., Suzhou 215021, China)

Abstract: The performance of nitrogen and carbon removal from fecal sewage in the coupling electrochemical system was studied by coupling microbial fuel cell (MFC) with microbial electrolysis cell (MEC) in the anaerobic baffled reactor. In the reactor integrated by ABR, MFC and MEC, factors influencing the nitrogen and carbon removal from fecal sewage was investigated and the relations between COD, ammonia nitrogen removal rate and hydraulic retention time, influent COD concentrations and aeration were analyzed by the response surface methodology. The results showed that when the C/N ratio was less than 30, the simultaneous carbon and nitrogen removal would be achieved rapidly. The optimum working condition was obtained according to the model calculation as follows: HRT of 36 h, influent COD of 1 500 mg/L and aeration rate of 100 mL/min, when there were only 0.094% and 1.43% relative errors between the predicted values and measured ones of COD and ammonia nitrogen respectively.

Key words: fecal sewage; ABR/MFC/MEC; carbon and nitrogen removal; response surface methodology

粪便黑水中含有大量有机物^[1]、氨氮^[2]和致病菌,而传统微生物处理方法对污泥浓度要求较高且处理不彻底。微生物燃料电池(MFC)和微生物电解池(MEC)是目前正在研究的新型废物能源提供装置^[3],也是污水微生物处理的新工艺,但单独使用时均存在不足^[4~7]。ABR/MFC/MEC系统是电化学系统与厌氧发酵的结合,其在集合三者工艺优点的基础上,实现了功能的新突破。该系统将厌氧氨氧化、甲烷化、硝化-反硝化与微生物电化学耦合系统(MFC-MEC)^[8]引入粪便黑水的处理过程中^[9],以ABR为主体,利用厌氧降解便尿废水过程发生的氧化还原反应,与前段设置电极装置构建MFC系统^[10],利用悬浮和附着在电极上的微生物进行有机物水解并产生电能,产生的电能被引流到装置后端的MEC系统^[11],通过对微生物的弱电压刺激,加快对有机质的降解,其阴极区域不仅可以产生氢气,而且也会促进厌氧产甲烷菌的活性。系统处理黑水过程中也会促进氨氮的硝化-反硝化反应,从而大大降低出水中氨氮浓度。在连续进水条件下,维持系统的总体平衡,以达到同步除碳脱氮的目的^[12]。

响应曲面法^[13]是基于多元线性回归方程建立的一种将合理的试验设计和数学建模结合起来的统计方法,可对影响过程的因子和其交互作用进行评价,从而确定最佳工况水平范围,为实际应用和优化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用水取自上海理工大学国顺东路校区大楼的冲厕水(黑水)。其水质指标如下:COD、BOD₅、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P分别为1 200~1 500、500~800、90~120、8~15 mg/L,pH值为6~9。原水水质波动较大,COD浓度主要分布在1 300 mg/L左右,属于中等浓度有机废水。

试验采用厌氧絮状污泥直接接种启动,接种污泥取自上海杨浦区污水处理厂。经测定,污泥的MLSS为(4.7±0.3) g/L,挥发性有机物含量约为33%,接种污泥量约为3.5 L。

1.2 试验装置

试验装置见图1。ABR/MFC/MEC系统由5

mm厚的有机玻璃制成,长×宽×高=640 mm×180 mm×250 mm,有效容积为28 L,反应区体积为25 L。ABR反应器第二和第三隔室电极的距离为50 mm,与水平方向平行且阴-阳-阴交替设置。阴极电极为80 mm×60 mm的致密钢丝网,阳极电极为相同尺寸的石墨碳毡,并采用金属钛丝首尾连接。钢丝网电极和石墨电极交替设置后与电阻在ABR的第二隔室构成MFC1;MFC1与MFC2电极连接方式完全相同,共同为第四隔室的MEC石墨毡电极(80 mm×60 mm)提供电源。粪便黑水在石墨毡阳极发生氧化反应,释放出电子和质子,电子以金属钛丝为介质运送到阴极钢丝网,实现电子的转移,而质子则通过电解液到达阴极并与电子结合。MFC1与MFC2并联后,为防止有机物消耗过程中阴极和阳极发生反转,在MEC前段接入二极管保证富余电子的定向流动。在反应器同侧每个隔室的中间位置设置取样口,并在底部设置排泥口;在反应区设置散热片,采用恒速水泵将水浴锅中的热水打入散热片进行热循环,控制反应器内部温度为30~35℃。在反应器的顶端设置导气管,并使用气袋进行收集。

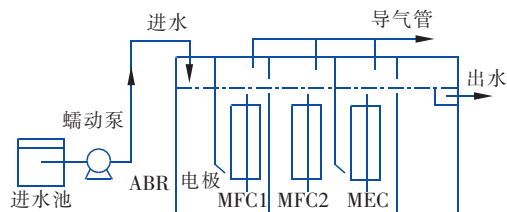


图1 试验装置示意

Fig. 1 Sketch of experimental equipment

1.3 试验方法

将厌氧污泥与黑水按1:4的比例投加到每个隔室中,水力停留时间为24 h,逐步提高进水基质浓度以增加反应器的容积负荷。用葡萄糖、乙酸钠、氯化铵和磷酸二氢钾配制模拟黑水,同时投加营养盐溶液,并调节pH值,使进水pH值为7.0~7.5。启动阶段运行3个周期,有机负荷从0.2 gCOD/(L·d)逐步增加到1.5 gCOD/(L·d)。启动成功后,保持连续进水,间隔24 h取样一次,测定各项指标。

MLSS:在105℃下干燥24 h后采用重量法测定;SS:重量法;COD:重铬酸钾法;氨氮:纳氏试剂分

光光度法;硝酸盐氮:紫外分光光度法;TN:总有机碳/总氮分析仪。

1.4 试验设计

采用 Box - Behnken 响应曲面模型设计原理,选取进水 COD 浓度、HRT 和曝气量为考察因素,分别用 X_1 、 X_2 和 X_3 表示,试验因素编码及水平见表 1。

表 1 Box - Behnken 响应曲面模型设计因子及水平

Tab.1 Factors and levels by Box-Behnken of response surface methodology

项 目	水平和编码		
	- 1	0	1
$X_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1 500	2 750	4 000
X_2/h	12	24	36
$X_3/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	100	800	1 500

以 COD 和氨氮去除率作为响应值(R_1, R_2),响应值与自变量之间的关系模型应用采用最小二乘法拟合二次多项式,见式(1)。

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + e(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (1)$$

式中, R 为响应值; β_0 为常数项,表示中心修正值; β_i 、 β_{ii} 和 β_{ij} 分别为线性系数、平方系数和交互作用系数; X_i 和 X_j 分别为不同因素水平变量。

2 结果与讨论

2.1 反应器除碳脱氮效能和污染物迁移转化规律

在进水 COD 为 $(1\,500 \pm 100)$ mg/L、氨氮为 (60 ± 5) mg/L、水力停留时间为 24 h 条件下,考察反应器除碳脱氮的效能和污染物的迁移转化规律。结果表明,COD 的去除率从 92% 逐步上升到 98%,出水 COD 基本维持在 75 mg/L 左右,除厌氧反应的甲烷化外,系统中的前置微生物燃料电池也会利用底物进行细胞代谢,导致底物被氧化。对氨氮而言,其去除率有较大波动,1~5 d 时对氨氮的去除率只能维持在 5%~10%,向反应器的第一隔室中加入 30 mL 含有产电菌和硝化菌的混合溶液,运行 5 d 后氨氮去除率明显升高,基本可以维持在 50% 以上(见图 2)。分析原因,反应器对 COD 和氨氮的去除效果差异与微生物的种类和含量有关;运行后期,产电菌和硝化菌能在微生物燃料电池的电极上快速富集,对氨氮的去除效果才得到明显改善。

为进一步分析系统的脱氮性能,需要对系统的氮平衡进行分析,图 3 为不同隔室中氮的形态分布与含量。当进水 TN 为 (50 ± 5) mg/L 时,水溶性有

机物在第二与第三隔室(MFC)的阳极区被氧化,而阴极则发生反硝化反应,从而导致 TN 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 大幅度降低。在第四隔室(MEC),阳极区主要发生硝化反应,使硝酸盐含量有所升高。COD 与氨氮的降解是厌氧氨氧化、甲烷化、硝化与反硝化耦合作用的结果。

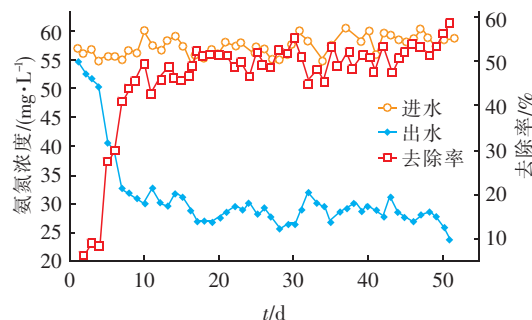


图 2 反应器中氨氮的变化

Fig.2 Variation of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in reactor

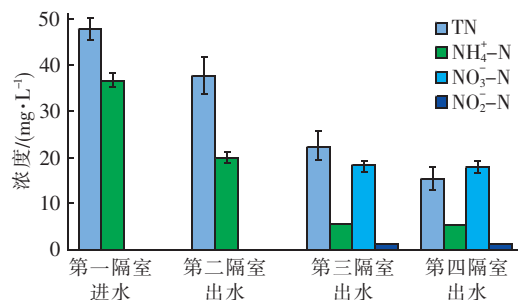


图 3 不同隔室中氮的形态分布与含量

Fig.3 Nitrogen species distributions in different chambers

2.2 高有机负荷对除碳脱氮性能的影响

由于实际粪便黑水会出现不同程度的水质波动,因此需分析装置的耐负荷性。当氨氮为 (100 ± 5) mg/L 时,调节水样的 COD 浓度,考察不同底物浓度下对 COD 和氨氮的降解效果,结果见图 4。

当进水 COD 浓度从 1 500 mg/L 增加到 4 000 mg/L 时,出水 COD 在 24 d 内(3 个周期)均能维持在较低水平(平均为 20~70 mg/L)。进水 COD 浓度对出水氨氮浓度影响较大,在 3 种进水条件下,平均出水氨氮浓度分别为 (5 ± 1.2) 、 (20 ± 5.0) 、 (55 ± 2.0) mg/L,即氨氮的去除率随进水 COD 浓度的升高而降低。分析原因,高浓度的 COD 引起微生物燃料电池中产电菌大量繁殖,对系统内生物硝化作用起了抑制作用。由图 4 可知,COD 浓度为 1 500~3 000 mg/L 时其降解速率比 COD 浓度为 3 000~4 000 mg/L 时大,因此当 C/N 值 < 30 时,系统同步

除碳脱氮效率较高。

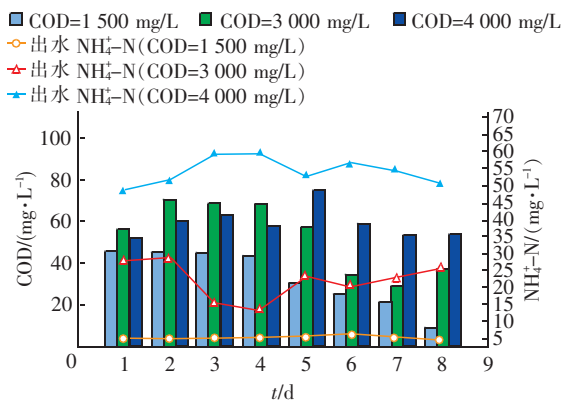


图4 不同底物浓度条件下出水COD和氨氮的变化情况

Fig. 4 Variation of COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ at different substrate concentration

2.3 水力停留时间对除碳脱氮性能的影响

在不同HRT条件下,ABR/MFC/MEC对模拟黑水中COD与氨氮的去除情况见图5。

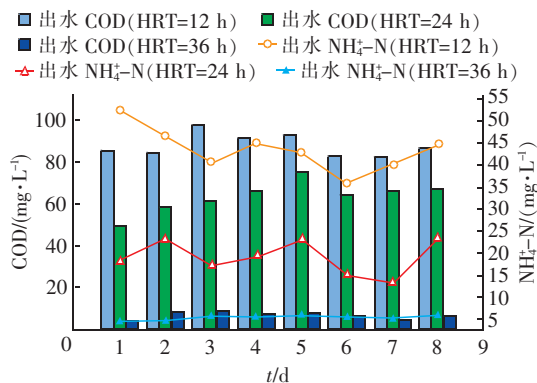


图5 不同HRT条件下出水COD和氨氮的变化情况

Fig. 5 Variation of COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ at different HRTs

由图5可知,HRT不同时,出水COD和氨氮的变化规律一致,都随着HRT的延长而呈现去除率升高的现象。当HRT为36 h时,COD和氨氮的去除率都维持在95%以上。当HRT从12 h增加到24 h时,出水COD由88 mg/L降低到63.55 mg/L,去除率提高了27.78%;氨氮从43.59 mg/L降低到18.87

mg/L,去除率提高了56.71%。当HRT从24 h增加到36 h时,出水COD和氨氮分别为6.75和5.31 mg/L,去除率分别增加了89.38%和71.86%。说明HRT对COD和氨氮的降解影响较大。分析原因,当HRT较短时,系统内的微生物优先降解氨氮和部分COD,主要发生反硝化和甲烷化反应;当HRT较长时,产电菌能及时充分地附着在电极上,MFC和MEC开始起主导作用,微生物充分利用有机物进行产电与耗电,并伴随着MFC的析氢和氨氧化反应及MEC的硝化-反硝化反应。

2.4 曝气量对除碳脱氮性能的影响

试验结果表明,当曝气量分别为0、100、1500 mL/min时,对COD和氨氮的去除率均能达到90%以上;而且随着曝气量的增加,去除率都会有小幅度的升高;同时可以发现,在刚开始曝气的1~2 d内,出水COD和氨氮的浓度同步快速降低,之后对氨氮的降解速度变慢。分析原因,刚开始曝气时,系统内含有大量有机物,微生物可以快速利用降解底物,当碳源消耗量较大时,会影响微生物对氮源的利用,出现了对氨氮的降解速率变慢的现象。这也说明在COD和氨氮浓度均较高时,系统先同步除碳脱氮,在突破C/N值的某个阈值后,对氨氮的降解变慢,当完成底物中的有机物降解时,氨氮的降解速率才明显加快。

2.5 预测模型及各项因素的响应曲面分析

依据设计方案运行得到的试验结果表明,COD和氨氮的去除率分别为88.01%~94.49%和52.11%~93.73%,氨氮分散度较大,说明单个因素对氨氮的去除率影响较大。

表2为回归方程的方差分析。可以看出,3个影响因子对去除COD和氨氮的作用效果不同,对COD的去除率影响大小顺序为HRT>进水COD浓度>曝气量;对氨氮的影响大小顺序为HRT>曝气量>进水COD浓度。因此,对于COD和氨氮总体去除率而言,HRT是高效降解的关键影响因子。

表2 回归方程的方差分析

Tab. 2 ANOVA for fitted quadratic polynomial model

项 目	平方和		自由度		均方		F 值		Prob > F	
	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2
Model	61.942	2 793	9	9	6.882	310.327	1 833.581	355.385	< 0.000 1	< 0.000 1
A(进水 COD)	0.726	0.92	1	1	0.726	0.924	193.419	1.059	< 0.000 1	0.337 7
B(HRT)	53.924	2 550	1	1	53.924	2 549.69	14 366.08	2 919.895	< 0.000 1	< 0.000 1
C(曝气量)	0.696 2	53.7	1	1	0.696	53.664	185.476	61.456	< 0.000 1	0.000 1

续表 2 (Continued)

项 目	平方和		自由度		均方		F 值		Prob > F	
	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2
AB	0.025 6	7.43	1	1	0.025 6	7.425	6.82	8.503	0.034 8	0.022 5
AC	0.000 025	0	1	1	0.000 025	0.000 624	0.006 6	0.000 715	0.937 2	0.979 4
BC	0.000 225	1.6	1	1	0.000 225	1.6	0.059 9	1.832	0.813 6	0.217 9
A^2	0.008 5	2.84	1	1	0.008 52	2.839	2.271	3.252	0.175 5	0.114 3
B^2	4.73	159	1	1	4.73	159.317	1 260.385	182.449	< 0.000 1	< 0.000 1
C^2	1.528	9.24	1	1	1.528	9.238	407.198	10.579	< 0.000 1	0.014 0

通过最小二乘法对数据进行多元线性回归分析,拟合可得 COD 和氨氮去除率模型方程,见式(2)和(3)。

$$R_1 = 89.96 + 0.30X_1 - 2.60X_2 - 0.3X_3 - 0.08X_1X_2 + 0.0025X_1X_3 + 0.0075X_2X_3 - 0.045X_1^2 + 1.06X_2^2 + 0.60X_3^2 \quad (2)$$

$$R_2 = 79.92 + 0.34X_1 + 3.23X_2 + 2.59X_3 + 1.36X_1X_2 - 0.012X_1X_3 + 0.63X_2X_3 - 0.82X_1^2 - 6.15X_2^2 - 1.48X_3^2 \quad (3)$$

模型 Prob > F 的值小于 0.000 1,即远小于

0.05,说明回归效果较好。综上所述,去除 COD 和氨氮的最佳工况如下:HRT 为 36 h,进水 COD 为 1 500 mg/L,曝气量为 100 mL/min。

另外,验证了预测模型对 ABR/MFC/MEC 系统处理粪便黑水除碳脱氮的影响因素和最佳反应条件。

3 组试验结果表明,COD 去除率和氨氮去除率的预测值与实测值的平均偏差率分别为 0.094% 和 1.43%,说明建立的模型对系统处理粪便黑水的条件优化以及对 COD 和氨氮去除率预测较为准确且可靠(见图 6)。

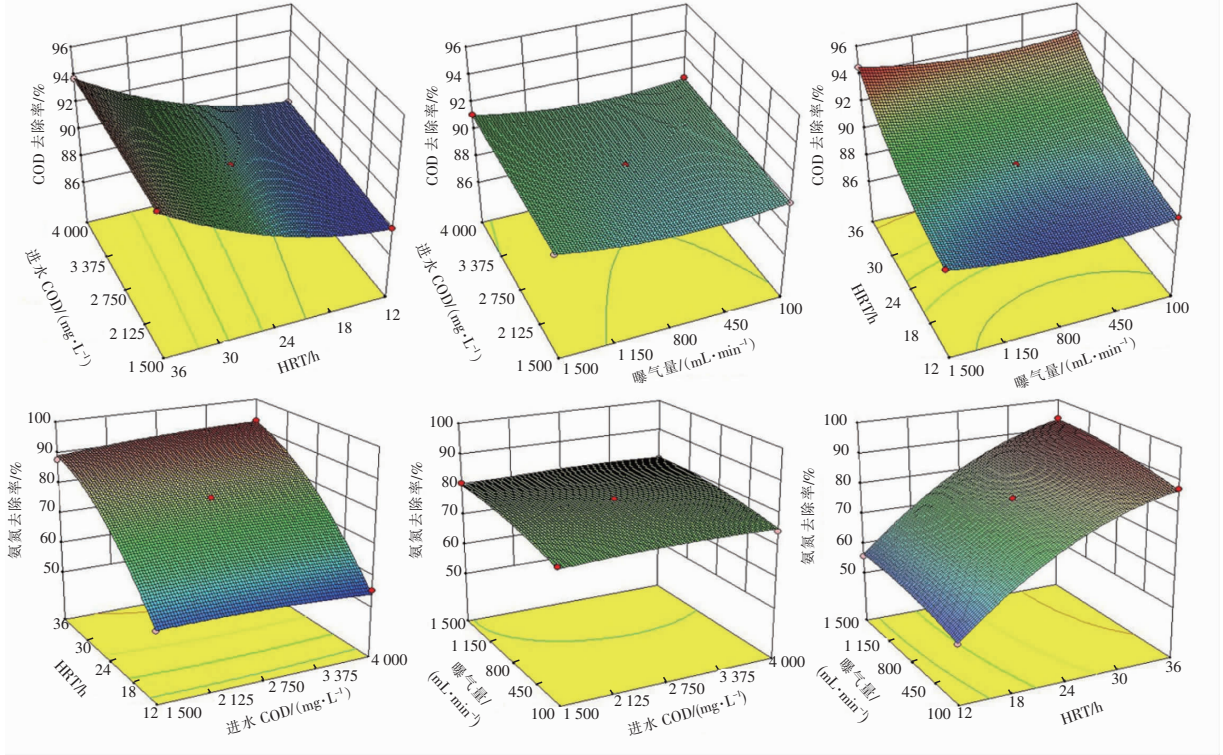


图 6 进水 COD 浓度、HRT 与曝气量交互作用影响 COD 和氨氮的响应曲面

Fig. 6 RSM showing interactions of HRT, substrate concentration and aeration on removal rate of COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

3 结论

不同因素对 ABR/MFC/MEC 系统去除 COD 和

氨氮的影响能力大小不同,对去除 COD 和氨氮的作用效果大小顺序分别为 HRT > 进水 COD 浓度 > 曝

气量、 $HRT > \text{曝气量} > \text{进水 COD 浓度}$,可见对系统除碳脱氮影响最大的因子是 HRT。

建立的模型回归性较好,系统处理粪便黑水的最佳工况如下:HRT 为 36 h,进水 COD 浓度为 1 500 mg/L,曝气量为 100 mL/min。预测的 COD 和氨氮去除率平均值略高于实际测量值,但偏差率较小,分别为 0.094% 和 1.43%,能够极大简化后续试验设计和数据的优化。

参考文献:

- [1] 吴满昌,孙可伟,李如燕. 有机生活垃圾高温干式厌氧处理技术探讨[J]. 能源研究与信息,2005,21(4): 187-191.
- [2] Luther A K, Desloover J, Fennell D E, *et al.* Electrochemically driven extraction and recovery of ammonia from human urine[J]. Water Res,2015,87:367-377.
- [3] 杨冰,高海军,张自强. 微生物燃料电池研究进展[J]. 生命科学仪器,2007,5(1):3-12.
- [4] Du F Z, Li Z L, Yang S Q, *et al.* Electricity generation directly using human feces wastewater for life support system[J]. Acta Astronautica,2011,68(9/10):1537-1547.
- [5] 滕文凯,刘广立,骆海萍,等. 基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响[J]. 环境科学,2015,36(3):1021-1026.
- [6] 贾卫宏. ABR/模拟湿地填料床处理农村生活污水试验研究[D]. 西安:长安大学,2011.
- [7] 熊麟,秦少雄,颜学敏,等. 质子交换膜燃料电池双极板材料研究进展[J]. 能源研究与信息,2010,26(1):1-6.
- [8] Wu D, Pan Y Z, Huang L P, *et al.* Complete separation of Cu(II), Co(II) and Li(I) using self-driven MF-Cs-MECs with stainless steel mesh cathodes under continuous flow conditions[J]. Sep Purif Technol, 2015, 147:114-124.
- [9] Zhang J, Zheng P, Zhang M, *et al.* Kinetics of substrate degradation and electricity generation in anodic denitrification microbial fuel cell (AD-MFC)[J]. Bioresour Technol,2013,149:44-50.
- [10] Yan H J, Regan J M. Enhanced nitrogen removal in single-chamber microbial fuel cells with increased gas diffusion areas[J]. Biotechnol Bioeng,2013,110(3):785-791.
- [11] Escapa A, Gómez X, Tartakovsky B, *et al.* Estimating microbial electrolysis cell (MEC) investment costs in wastewater treatment plants: Case study[J]. Int J Hydrogen Energy,2012,37(24):18641-18653.
- [12] Chang I S, Moon H, Jang J K, *et al.* Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors[J]. Biosens Bioelectron,2005,20(9):1856-1859.
- [13] 蔡健明,操家顺,周碧波. SBBR 反应器 SND 脱氮的影响因素分析及响应曲面优化[J]. 重庆大学学报,2016,39(2):34-43.



作者简介:刘洪波(1979-),男,湖北仙桃人,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail:Liuhb@usst.edu.cn

收稿日期:2016-09-12