



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202301025 中图分类号 X703 文献标识码 A

薛玉荣, 张良长, 张非凡, 等. pH 对 BF-MBR 工艺处理高强度生活废水的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1346-1354. [XUE Yurong, ZHANG Liangchang, ZHANG Feifan, et al. Effect of pH on the treatment of high strength domestic wastewater by BF-MBR process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(4): 1346-1354.]

pH 对 BF-MBR 工艺处理高强度生活废水的影响

薛玉荣¹, 张良长^{2,✉}, 张非凡¹, 杨润泽², 艾为党², 汪形艳¹

1. 湘潭大学环境与资源学院, 湘潭 411105; 2. 中国航天员科研训练中心人因工程重点实验室, 北京 100094

摘要 受控生态生保系统中生活废水污染强度大, 生物转化后回用于植物培养是废水资源化的有效途径, 但面临氮素稳定转化难、碱度消耗较大的问题。以 BF-MBR 工艺 (生物膜耦合膜生物工艺, biofilm-membrane bioreactor) 为研究对象, 研究了不同 pH 条件下的好氧硝化性能及硝化动力学, 并考察了硝化过程的碱度消耗情况。结果表明, 在 pH=6.0~7.2 内, 好氧生物反应器均能获得良好的氨氧化效果, 而在 pH=6.0~6.5 的条件下更有利于全程硝化的维持; 氨氧化速率随 pH 的增加而增大, 而亚硝氧化速率在 pH 6.6 时达到最高; 酸性条件下的碱度消耗量远低于碱性条件, 而氢氧化钾作为碱液时的消耗量比碳酸氢钾低 3.28 g·g⁻¹。从物料损耗和工艺处理效果综合考虑, 硝化系统中最佳的 pH 可调控在 6.4~6.5, 此时全程硝化率可达 97.8%。以上研究结果可为受控生态生保系统中生活废水处理系统的设计和运行提供参考。

关键词 受控生态生保系统; 尿液废水; 全程硝化; 资源化

受控生态生保系统 (controlled ecological life support system, CELSS) 依据地球生态圈循环原理构建, 在密闭空间实现食物、氧气和水等全部生保物资的持续再生供应, 是目前公认的解决长期载人深空探测任务过程中人生命保障问题的有效途径^[1-3]。CELSS 系统中生活废水污染强度大, 尿液和各类洗涤剂的浓度高, 氨氮浓度高, 碳氮比 (C/N) 低, 如何高效低耗的完成生活废水的净化处理是系统水循环的重点和难点^[4]。而通过微生物硝化反应将高含量的氮素转化成植物易于直接吸收利用的硝酸盐氮, 是实现废水中氮素等矿物质营养元素的循环的有效途径^[5-6]。微生物硝化反应是将氮素转化为硝酸盐氮的有效途径, pH 会影响氨氧化菌 (ammonia oxidizing bacteria, AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 的生长和代谢, 是生物硝化反应器效能的关键影响因素^[7-9]。前期研究表明生物处理工艺能完成尿液废水、高强度生活废水的转化处理, 并初步探究了 pH 对氮素转化性能的影响^[10-11]。而针对 CELSS 系统中特征性生活废水的全程硝化工艺研究相对较少, 尤其在 pH 对于硝化过程中碱度消耗的影响与减量化措施方面缺少系统性的研究。为了优化工艺运行条件和物质消耗, 本研究在课题组前期构建 BF-MBR (biofilm-membrane bioreactor) 工艺的基础上, 设计不同 pH 水平的长期硝化实验和短期硝化实验, 考察好氧系统硝化性能与动力学, 并评估硝化过程碱度的消耗情况, 为 CELSS 系统中 BF-MBR 工艺运行参数选择提供依据, 以求最大限度降低物质消耗的同时实现氮素的资源化处理。

收稿日期: 2023-01-06; 录用日期: 2023-03-09

基金项目: 人因工程重点实验室基金项目 (SYFD061908)

第一作者: 薛玉荣 (1997—), 女, 硕士研究生, 2673734784@qq.com; ✉通信作者: 张良长 (1983—), 男, 博士, 助理研究员, celsszhang@163.com

1 材料与方法

1.1 实验装置

本研究采用的前期构建的厌氧 BF-MBR 与好氧 BF-MBR 组合工艺 (anBF-MBR+aBF-MBR) 废水处理装置^[12]。工艺流程如图 1 所示，主要由原水水箱、厌氧反应器、好氧反应器等组成。原水水箱、厌氧和好氧反应器(圆筒形) 容积均为 30 L，直径为 300 mm，高 450 mm，厌氧和好氧反应器中投放直径 25 mm 的轻质塑料环填料(有效比表面积>500 m²·m⁻³)，采用外置式 PVDF 管式膜组件(尺寸 6 mm×500 mm，内径 30 nm) 完成厌氧和好氧反应器的泥水分离，在好氧反应器内设传感器对溶解氧(dissolved oxygen, DO) 和 pH 进行实时监测，并通过 pH 完成碱液投加和控制。此外，通过调节各水箱液位和出水流量调节水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)。

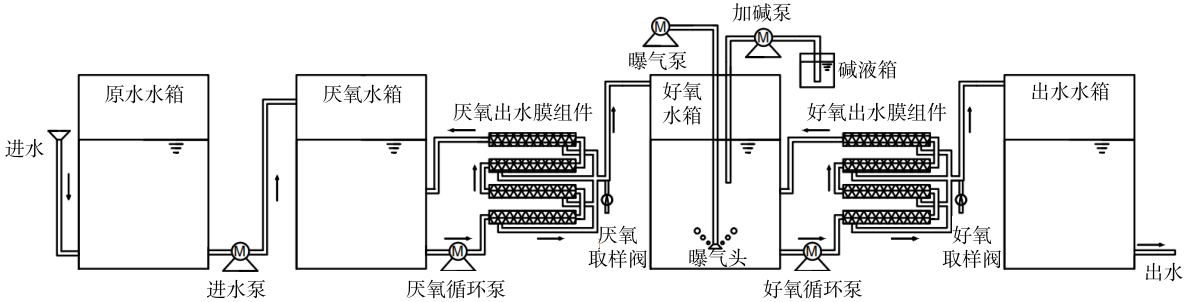


图 1 anBF-MBR+aBF-MBR 废水处理装置工艺流程图

Fig. 1 The schematic diagram of anBF-MBR+aBF-MBR wastewater treatment setup

实验采用 1/5 尿液强度的生活废水(废水中尿液的稀释倍数为 5)，根据前期 CELSS 集成实验中生活废水量和水质特征，采用新鲜尿液和各类洗涤剂配制而成^[13]，废水配方见表 1。本研究新鲜尿液收集对象为某研究机构男性工作人员，收集时间为冬季(2021 年 12 月—2022 年 1 月)，单次收集 10 L 于 4 ℃ 低温存储后按需使用。

1.2 实验方法

1) pH 对好氧硝化性能及碱液消耗量的影响。根据前期研究结果，AOB 的适宜生存 pH 为 7.0~8.5，NOB 为 6.0~7.5^[14]，本文目的是实现氮素的全程硝化，更加侧重将 pH 控制在 NOB 的适宜范围。因此，本实验设置 6.0~6.1、6.4~6.5、7.1~7.2 3 个 pH 水平，研究 pH 对好氧反应器的硝化性能，并考察碱度的消耗情况，为系统 pH 控制水平优化提供依据。

实验期间通过投加 KHCO₃ 溶液补充碱度并调节好氧反应器内 pH。实验前 8 d 为启动期，当出水中氮素含量稳定后，开始控制单个反应器中 HRT 为 (2.5±0.1) d，开始在 3 个 pH 水平下的阶段运行实验，实验过程维持好氧反应器中 DO 大于 3.0 mg·L⁻¹。为了降低 pH 突变对系统性能的影响，在第 26~29 天设置 pH=6.4~6.5 的过渡期，第 29 天开始进入 pH=6.0~6.1 阶段。在运行期间，根据好氧系统所消耗碱液的量 and 处理水量进行统计，计算出不同 pH 条件下单位质量氮素转换消耗碱液的质

表 1 1/5 尿液强度生活废水配方用量

Table 1 The composition of domestic wastewater with 1/5 urine concentration

项目	品牌	配水用量
牙膏	冷酸灵	2 cm
洗发水	飘柔长效清爽去屑	2 mL
沐浴露	舒肤佳	2 mL
洗衣液	蓝月亮深层洁净护理	2 mL
洗面奶	曼秀雷敦控油抗痘洁面乳(男士)	2 mL
洗手液	蓝月亮抑菌洗手液	3 mL
新鲜尿液	新鲜采集	4 L
自来水		约16 L

注：生活废水每次配水总量为20 L。

量,进而评估碱度消耗情况。具体各运行阶段及进水水质如表 2 所示。因新鲜尿液的收集过程未对具体人员及其饮食结构做出严格限定,因此,实际收集的尿液会存在变化,这也是各阶段水质指标有小幅波动的主要原因。

2) 不同 pH 水平硝化动力学研究。收集好氧反应器中活性污泥开展烧杯实验,考察 pH 短期效应对硝化过程的影响,并研究不同 pH 条件下的硝化反应动力学。具体方法为:

取一定量的好氧反应器中层填料、混合液至 4 个烧杯中,静置沉淀排出上清液后得到泥膜混合物,加入模拟废水(以氯化铵为氮源、葡萄糖为碳源,氨氮和总有机碳(total organic carbon, TOC)质量浓度均为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),调节各烧杯中的初始 pH 至设定范围,开始实验,实验过程中通过添加 KHCO_3 溶液维持各烧杯的 pH,同时记录碱液消耗量,各烧杯中溶解氧维持在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,实时取样检测硝酸盐氮($\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$)、亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$)、氨氮($\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$)的质量浓度。

氨氧化过程和亚硝酸盐氧化过程的动力学参数可依据 Monod 方程建立的对质量浓度与时间之间的函数关系根据式 (1) 和式 (2) 进行拟合求得^[15]。

$$-t = \frac{K_1}{\mu_{\max}} \ln N_t + \frac{1}{\mu_{\max}} N_t + \frac{m}{\mu_{\max}} \quad (1)$$

$$t = \frac{K_2}{v_{\max}} \ln Y_t + \frac{1}{v_{\max}} Y_t + \frac{n}{v_{\max}} \quad (2)$$

式中: N 、 Y 分别为底物氨氮和产物硝酸盐氮的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\mu_{\max}$ 、 $v_{\max}$ 分别为最大氨氧化速率和最大亚硝酸盐氧化速率, $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$; K_1 、 K_2 分别为氨氧化反应和亚硝酸盐氧化反应过程中半饱和和常数, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 、 n 为常数。

单位污泥质量浓度单位时间内最大比氨氧化速率 U_1 、单位氨氧化菌质量浓度单位时间内最大氨氧化速率 U_2 、以及氨氧化菌最大比增长速率 $U_{\max}$ 动力学参数根据式 (3)、式 (4) 和式 (5) 计算,同理可得出单位污泥质量浓度单位时间内最大比亚硝酸盐氧化速率 V_1 、单位亚硝酸盐氧化菌质量浓度单位时间内亚硝酸盐氧化速率 V_2 和亚硝酸盐氧化菌最大比增长速率 $V_{\max}$ 。

$$U_1 = \frac{\mu_{\max}}{C_1} \quad (3)$$

$$U_2 = \frac{\mu_{\max}}{C_2} \quad (4)$$

$$U_{\max} = \frac{\mu_{\max}}{C_2} Y \quad (5)$$

式中: U_1 为单位污泥质量浓度单位时间内最大比氨氧化速率, $\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$; U_2 为单位氨氧化菌质量浓度单位时间内最大氨氧化速率, $\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$; $U_{\max}$ 为氨氧化菌最大比增长速率, $\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$; C_1 为体系中污泥质量浓度, $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, C_2 为 AOB 和 NOB 的质量浓度, 分别为 $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Y 为产率系数, 取 0.1。

1.3 测试指标及方法

好氧反应器中 pH 和 DO 均采用工业级传感电极监测; TOC 通过燃烧氧化非分散红外吸收法进行分析 (SHIMADZU TOC-VCPH); 氨氮 ($\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$) 含量通过阳离子色谱仪 (Thermo Fishe Aquion, Dionox IonPac-CS12A 阳离子色谱柱) 分析; 亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$) 和硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$) 含量通过阴离

表 2 废水进水水质表

Table 2 The water quality of influent wastewater

阶段	时间段/d	TOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TN/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	C/N
启动期	1~8	744±10	815±150	490±200	0.94
pH=6.4~6.5	9~16	831±15	865±50	519±300	0.96
pH=7.1~7.2	17~25	892±50	875±50	524±400	0.95
过渡期	26~28	831±15	865±50	519±300	0.96
pH=6.0~6.1	29~38	954±10	1089±50	714±200	0.88

子色谱仪(DIONEX ICS-90, IonPac-AS14 阴离子色谱柱)分析;氢氧根(OH^-)、碳酸根(CO_3^{2-})和碳酸氢根(HCO_3^-)含量采用电位滴定法检测分析。总无机氮(total inorganic nitrogen, TIN)含量为氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮含量之和;全程硝化率为好氧出水中硝态氮占总无机氮的百分比;硝化率为好氧出水中硝态氮和亚硝态氮之和占总无机氮的百分比;游离氨(free ammonia, FA)和游离亚硝酸(free nitrous acid, FNA)质量浓度参照 DOWNING 等研究给出的计算公式^[16]。

2 结果与讨论

2.1 pH 对高强度生活废水好氧硝化性能的影响

图2反应了不同pH下好氧反应器氮素和TOC的转化情况。如图2(a)和图2(b)所示,好氧系统pH发生变化时,其出水中 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N质量浓度以及硝化率会出现先升后降而后趋于稳定的变化趋势,且变化幅度随pH的增加而增大。在 $\text{pH}=6.4\sim 6.5$ 的阶段,稳定时平均全程硝化率和硝化率分别为97.8%和100%。当 $\text{pH}=7.1\sim 7.2$ 时,前期 NO_2^- -N迅速上升,全程硝化率最低降至60.5%,说明此时好氧系统中NOB活性受到抑制,这与杨宏等^[17]的研究结果相似。经过约5d后, NO_2^- -N氧化性能得以恢复,平均全程硝化率上升至93.9%。 pH 调至 $6.0\sim 6.1$ 时,出水 NH_4^+ -N有轻微波动而后趋于稳定,稳定后出水 NH_4^+ -N低于 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^- -N基本为0,该阶段的全程硝化率最高达到99.3%。程振敏等^[10]通过废水处理再利用系统(wastewater treatment and reuse system, WTRS)处理1/10尿液质量浓度的模拟CELSS系统生活废水,结果表明,pH维持在 $6.5\sim 7.0$ 时,出水 NH_4^+ -N质量浓度低于 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^- -N低于 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,能够实现有机化合物的矿化和氮素的转化,与本实验结果近似。

图2(c)为不同pH下好氧出水中TOC变化情况。各阶段出水平均TOC质量浓度均低于 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,TOC去除率均达到97%以上,说明pH对好氧系统TOC的去除率无明显影响。这点与NIU等^[18]研究不同pH下好氧颗粒污泥处理高盐废水的性能时所得结果一致。

FA和FNA质量浓度与系统硝化性能密切相关,质量浓度到达一定水平时会抑制AOB

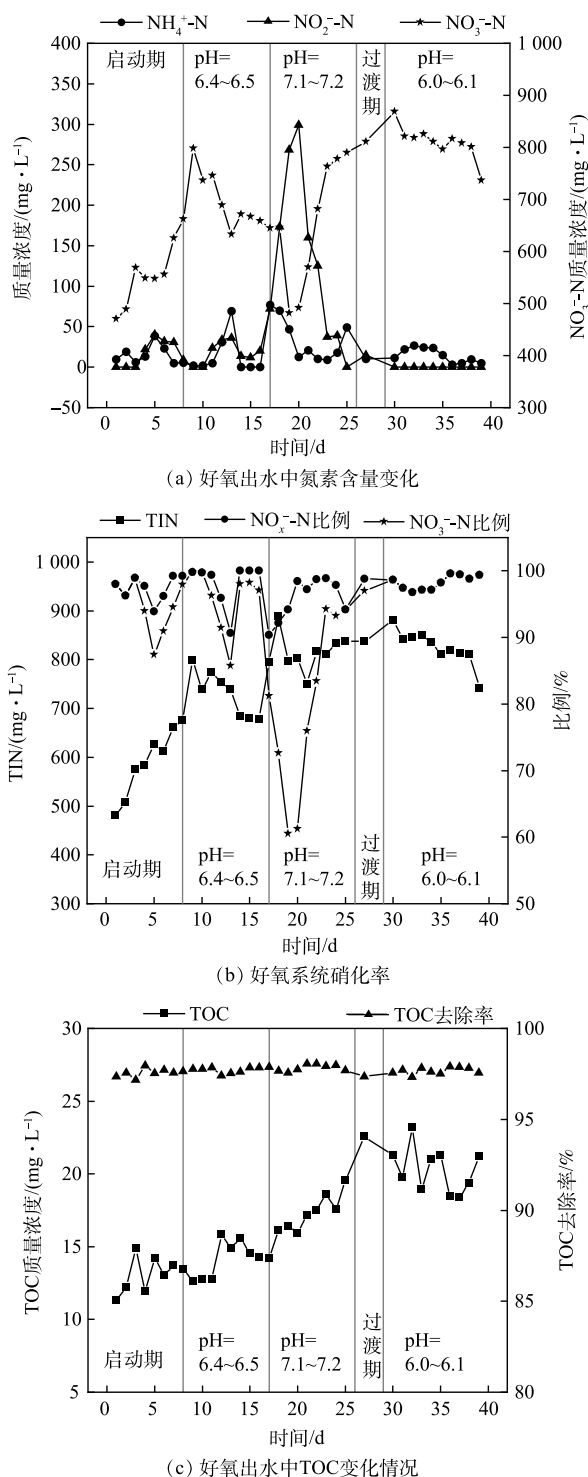


图2 不同pH下好氧出水水质变化情况

Fig. 2 Variations of water quality of aBF-MBR effluent at different pHs

和 NOB 的活性, 且对这两类细菌的抑制程度不同^[19]。ANTHONISEN 等^[20] 研究表明发现, FA 对 NOB 的抑制质量浓度为 $0.1\sim 1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对 AOB 的抑制质量浓度为 $10\sim 150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。FNA 对 NOB 的抑制质量浓度为 $0.011\sim 0.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对 AOB 的抑制质量浓度为 $0.42\sim 1.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21]。通过计算本文好氧反应器中的 FA 和 FNA 质量浓度, 得出不同 pH 下好氧系统中 FA、FNA 质量浓度变化, 如图 3 所示。

如图 3 所示, 在 $\text{pH}=6.4\sim 6.5$ 阶段中期以及 $\text{pH}=7.1\sim 7.2$ 阶段前期, 好氧系统中 FA 的质量浓度均短暂上升至 $0.110\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 导致系统中 NOB 活性受到抑制, 从而出现亚硝酸盐的短暂上升, 但 FNA 的质量浓度并未达到形成抑制的水平。CIUDAD 等^[22] 的研究也表明, pH 的升高使 FA 质量浓度上升, 进而抑制 NOB 活性, 使亚硝酸盐积累。当 pH 下调至 $6.0\sim 6.1$ 时, 好氧系统中 FA 和 FNA 质量浓度均很低, 好氧系统硝化性能恢复良好, 说明本实验水平的 FA 对 NOB 的抑制作用是可逆的。FAN 等^[8] 开展的 FA 对 NOB 的抑制作用研究结果也表明, NOB 能够适应 FA 的抑制, 能在 $36.06\sim 50.66\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高质量浓度条件下保持活性。

2.2 不同 pH 水平的硝化动力学

通过烧杯实验考察了不同 pH 条件下好氧反应器中活性污泥的硝化动力学, 各 pH 体系中氮素质量浓度的变化如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出, 在不同 pH 的体系中初始氨氮质量浓度均低于废水起始质量浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明活性污泥对氨氮起到一定的吸附作用, 导致废水中氨氮质量浓度迅速降低^[23]。随着反应时间的增加, 在 pH 为 7.2 ± 0.1 体系中最先将氨氮消耗完, 其次为 $\text{pH}=7.9\pm 0.1$ 体系, 而在 2 个酸性体系中氨转换速率最慢, 初步说明碱性环境有利于氨氧化反应。这与 WANG 等^[24] 的研究结果相似, 其氨化率在 $\text{pH}=7.5$ 时达到最大。由图 4(b) 可知, 碱性越强越易形成亚硝酸盐的积累, 而所积累的亚硝酸盐在后期均会下降。ALBINA 等^[25] 的研究中也得到了相似的变化趋势。其中 $\text{pH}=7.2\pm 0.1$ 的体系可在短时间内完成 NO_2^- -N 的氧化, 这与图 2(a) 所示的母反应器中氮素变化趋势一致。由图 4(c) 可初步判断, $\text{pH}=7.2\pm 0.1$ 体系的 NO_3^- -N 生成速率最快。由此说明 NOB 在弱碱性条件下活性较强。张昕等^[26] 的研究结果也表明, 当 $\text{pH}=7.0$ 时 NOB 的活性最高。

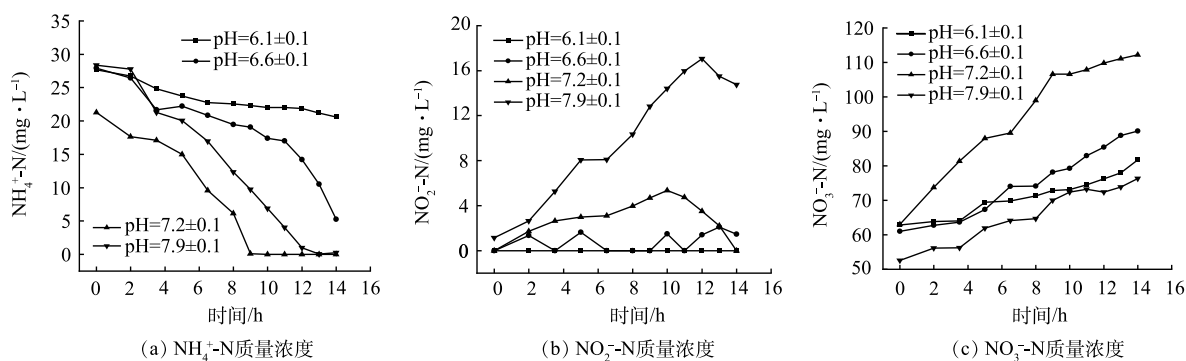


图 4 不同 pH 体系中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度变化曲线图

Fig. 4 Variations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations in different pH system

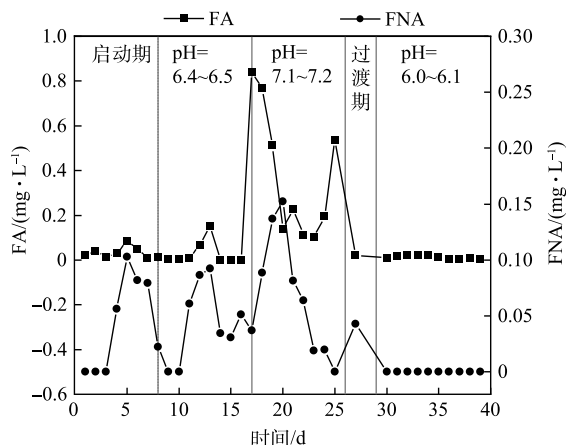


图 3 不同 pH 阶段好氧系统中 FA、FNA 质量浓度变化

Fig. 3 FA and FNA concentrations in aBF-MBR under different pH conditions

在生物硝化过程中，氨氧化速率与氨氮质量浓度的关系以及亚硝酸盐氧化速率与硝酸盐氮质量浓度的关系可用 Monod 方程来描述^[27]，利用式 (1)、式 (2) 进行拟合，所得拟合结果如图 5 所示。根据式 (3)、式 (4) 和式 (5) 计算不同 pH 下氨氧化和亚硝酸盐氧化过程的动力学参数，结果见表 3 和表 4。由拟合结果可知，各 pH 体系中函数拟合度均可达 0.96 以上，说明 Monod 动力学方程能很好地描述本文好氧反应器中活性污泥的硝化过程。对氨氧化过程的计算结果表明，氨氧化速率随着 pH 的升高而增加，在碱性条件下各动力学参数值远大于酸性条件，表明碱性环境有利于提高 AOB 的活性并促进氨氧化过程。WANG 等^[28]的研究结果也得到了同样的趋势。由表 4 可知，NOB 活性在 pH 为 6.6±0.1 时达到最高，此时 NOB 的最大比增长速率为 0.829 d⁻¹，最有利于实现全程硝化，该值与遇光禄等的研究结果相近^[29]。

由此可见，本文好氧反应器中获得的 AOB 适宜 pH 为 7.8~8.0，NOB 最适宜 pH 为 6.4~6.7；当系统要实现氮素的全程硝化过程，避免亚硝的积累，较优的 pH 条件为 6.6±0.1；当系统要通过短程硝化反硝化完成脱氮，则较优的 pH 条件为 7.9±0.1。

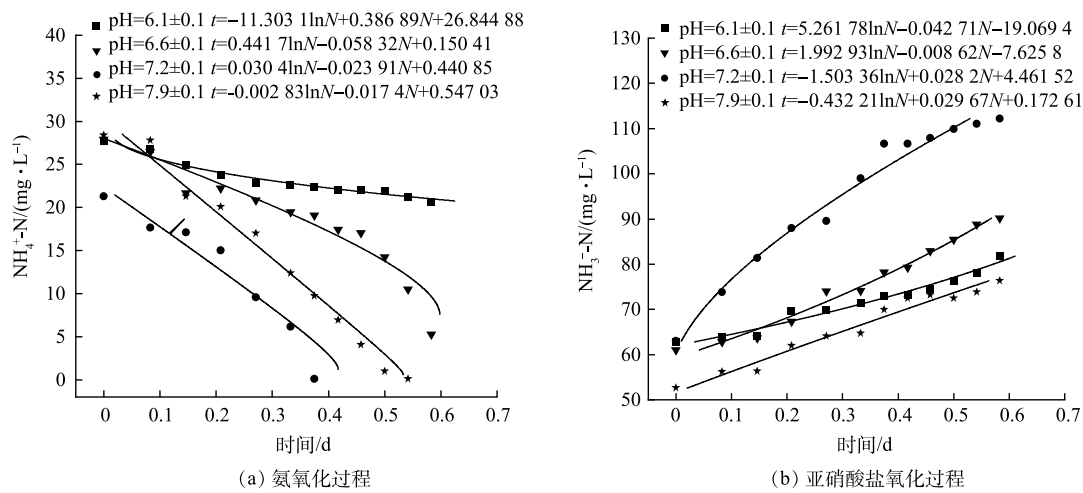


图 5 不同 pH 体系中氨氧化过程和亚硝酸盐氧化过程拟合曲线图

Fig. 5 Fitting curves of the ammonia oxidation and nitrite oxidation processes in different pHs

表 3 不同 pH 体系中氨氧化过程中动力学参数值

Table 3 Kinetic parameter values of ammonia oxidation process in different pHs

pH	拟合度 R_1^2	$\mu_{\max}/(\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1})$	$K_1/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$U_1/(\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1})$	$U_2/(\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1})$	$U_{\max}/\text{d}^{-1}$
6.1±0.1	0.965	2.58	29.22	0.0013	0.108	0.011
6.6±0.1	0.982	17.15	7.57	0.0086	0.714	0.071
7.2±0.1	0.968	41.82	1.27	0.0209	1.743	0.174
7.9±0.1	0.966	57.47	0.16	0.0287	2.395	0.239

表 4 不同 pH 体系中亚硝酸盐氧化过程中动力学参数值

Table 4 Kinetic parameter values of nitrite oxidation process in different pHs

pH	拟合度 R_2^2	$v_{\max}/(\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1})$	$K_2/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$V_1/(\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1})$	$V_2/(\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1})$	$V_{\max}/\text{d}^{-1}$
6.1±0.1	0.966	23.41	123.20	0.0117	1.672	0.167
6.6±0.1	0.958	116.01	231.20	0.0580	8.286	0.829
7.2±0.1	0.962	35.46	53.31	0.0177	2.533	0.253
7.9±0.1	0.982	33.70	14.57	0.0169	2.407	0.241

2.3 碱度消耗与减量化分析

1) 好氧反应器碱液消耗量。实验过程中首先采用 KHCO_3 调节好氧反应器中的碱度, 其理论耗碱量为 $14.29 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 碱度消耗为 $7.14 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。好氧反应器中 KHCO_3 消耗量统计如表 5 所示。随着好氧反应器中 pH 的增大, 单位质量氮素转换所消耗 KHCO_3 的量也增加。pH 为 7.1~7.2 时耗碱量最高, 但仍远低于理论

值, 可能的原因为厌氧出水补充了好氧硝化所需部分碱度, 同时也为好氧系统提供了良好的缓冲能力。经测试, 厌氧出水 pH 均在 9.05 ± 0.96 , 出水中碳酸根为 $2.64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 碳酸氢根为 $43.92 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。PAEPE 等^[30]通过微生物电解池-膜曝气生物膜反应器 (microbial electrolysis cell-membrane-aerated biofilm reactor, MEC-MABR) 处理源分离尿液的研究中也证实了这点。因在 pH 为 6.0~6.1 和 6.4~6.5 的条件下的碱液消耗量差别较小, 又考虑到 pH 为 6.4~6.5 时更有利于硝化细菌生长和活性表达, 因此, 工艺运行较优 pH 应为 6.4~6.5。此外, 对好氧出水中的氢氧根、碳酸根和碳酸氢根进行检测, 结果表明, 好氧出水中含有 $6.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢根, 说明好氧系统处理后的出水仍具备一定的缓冲能力。

2) 短期效应实验碱液消耗量。在短期硝化实验中, 同样对各 pH 体系中单位质量氮素转换所消耗的 KHCO_3 的质量进行了统计。如表 6 所示, 碱度的消耗随 pH 的增大而增大, 且 pH 为 7.9 ± 0.1 时的耗碱量超过了理论值。在 pH 为 6.1 ± 0.1 、 6.6 ± 0.1 的体系中耗碱量均较低且较为接近, 这与好氧反应器实验结果一致。与好氧反应器长期运行 KHCO_3 消耗情况比较可知, 在不同 pH 体系中单位氮素转换所消耗 KHCO_3 的量约为好氧反应器的 2 倍, 进一步表明厌氧系统为后续的好氧系统提供了一定的碱度, 节省了工艺运行物料的损耗。

3) 不同类型碱液消耗情况。为进一步减少物料的损耗, 在 pH 为 6.4~6.5 的条件下, 分别采用 KHCO_3 和 KOH 作为碱液, 对比考察碱液投加量和好氧反应器的运行情况。根据统计结果可知, KHCO_3 作为碱液时的消耗量为 $7.02 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 当量碱度消耗 (以 CaCO_3 计) 为 $3.51 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$; KOH 作为碱液时的消耗量为 $3.74 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 当量碱度消耗为 $3.34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, KOH 作为碱液时的消耗量远低于 KHCO_3 。此外, 在系统稳定运行期间, 以 KHCO_3 为碱液时好氧系统的硝化率为 91.2%, 以 KOH 为碱液时硝化率略有提升至 94.6%, 说明使用 KOH 作为碱液时不仅能够减少质量消耗, 还能维持良好的硝化性能。

3 结论

1) 好氧生物反应系统能适应 pH=6.0~7.2 的变化, 弱酸性条件下有利于实现氮素的全程硝化; 系统中短时间内出现的 FA 抑制是可逆的, 不会影响系统中 NOB 的活性。

2) 从硝化动力学结果来看, pH=7.8~8.0 时, 系统中 AOB 活性最强, 有利于实现短程硝化。pH=6.4~6.7 时, NOB 活性最强, 有利于实现全程硝化。

3) 氮素硝化过程所消耗碱液量随 pH 的上升而增加, 综合考虑全程硝化性能和碱液减量化, 好氧系统最佳 pH 为 6.4~6.5, 选用 KOH 补充硝化过程所需碱度。

表 5 好氧反应器中不同 pH 下的耗碱量

Table 5 Alkali consumption in aBF-MBR at different pHs

pH	KHCO_3 消耗量/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	当量碱度消耗(以 CaCO_3 计)/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
6.4~6.5	5.65	2.82
7.1~7.2	7.44	3.72
6.0~6.1	5.59	2.80

表 6 短期效应实验中不同 pH 体系的耗碱量

Table 6 Alkali consumption in short-term effect test at different pHs

pH	KHCO_3 消耗量/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	当量碱度消耗(以 CaCO_3 计)/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
6.1 ± 0.1	10.58	5.29
6.6 ± 0.1	11.46	5.73
7.2 ± 0.1	14.23	7.12
7.9 ± 0.1	22.78	11.39

参考文献

- [1] LI T, ZHANG L, AI W, et al. A modified MBR system with post advanced purification for domestic water supply system in 180-day CELSS: Construction, pollutant removal and water allocation[J]. Journal of Environmental Management 2018, 222: 37-43.
- [2] GUO S S, MAO R X, ZHANG L L, et al. Progress and prospect of research on controlled ecological life support technique[J]. Reach, 2017, 6: 1-10.
- [3] 张良长, 李婷, 余青霓, 等. 4人180天集成实验环控生保系统设计及运行概况[J]. 航天医学与医学工程, 2018, 31(2): 273-281.
- [4] ZHANG L, LI T, AI W, et al. Water management in a controlled ecological life support system during a 4-person-180-day integrated experiment: Configuration and performance[J]. Science of the Total Environment, 2019, 651: 2080-2086.
- [5] ZABEL P, BORNEMANN G, TAJMAR M, et al. Yield of dwarf tomatoes grown with a nutrient solution based on recycled synthetic urine[J]. Life Sciences in Space Research, 2019, 20: 62-71.
- [6] DENG S, XIE B, LIU H. The recycle of water and nitrogen from urine in bioregenerative life support system[J]. Acta Astronautica, 2016, 123: 86-90.
- [7] HAGOPIAN D S, RILEY J G. A closer look at the bacteriology of nitrification[J]. Aquacultural Engineering, 1998, 18: 223-244.
- [8] ZHANG F, YANG H, WANG J, et al. Effect of free ammonia inhibition on NOB activity in high nitrifying performance of sludge[J]. RSC Advances, 2018, 8(56): 31987-31995.
- [9] SEUNTJENS D, HAN M, KERCKHOF F M, et al. Pinpointing wastewater and process parameters controlling the AOB to NOB activity ratio in sewage treatment plants[J]. Water Research, 2018, 138: 37-46.
- [10] CHENG Z, WEI Y, GAO M, et al. Development of a combined anaerobic and aerobic membrane bioreactor for wastewater treatment and reclamation in terrestrial-based Controlled Ecological Life Support System[J]. Water Science & Technology: Water Supply, 2018, 19(3): 718-724.
- [11] OOSTERHUIS M, LOOSDRECHT V, M C M. Nitrification of urine for H₂S control in pressure sewers[J]. Water Practice and Technology, 2009, 4(3): WPT2009059.
- [12] 王优, 汪彤艳, 张良长, 等. 两级MBR工艺处理高强度生活废水能力研究[J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2363-2372.
- [13] VEROSTKO C E, CARRIER C, GB TECH I. Ersatz wastewater formulations for testing water recovery systems[J]. Sae Technical Papers, 2004, 113: 1008-1024.
- [14] ALLEMAN J E. Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems[J]. Water Science and Technology, 1985, 17(2/3): 409-419.
- [15] DOWNING A L, PAINTER H A, KNOWLES G. Nitrification in the activated sludge process[J]. Journal of the Institute of Sewage Purification, 1964: 130-153.
- [16] PENG L, QIU H, LI S, et al. The mitigation effect of free ammonia and free nitrous acid on nitrous oxide production from the full-nitrification and partial-nitritation systems[J]. Bioresource Technology, 2022: 128564.
- [17] 杨宏, 姚仁达. pH和硝化细菌浓度对氨氮氧化速率的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2660-2665.
- [18] NIU X, HAN X, JIN Y, et al. Aerobic granular sludge treating hypersaline wastewater: Impact of pH on granulation and long-term operation at different organic loading rates[J]. Journal Environmental Management, 2023, 330: 117164.
- [19] LIU Y, NGO H H, GUO W, et al. The roles of free ammonia (FA) in biological wastewater treatment processes: A review[J]. Environment International, 2019, 123: 10-19.
- [20] ANTHONISEN A, LOEHR R, PRAKASAM T, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. Water Pollution Control Federation, 1976, 48(5): 835-852.
- [21] ZHOU Y, OEHMEN A, LIM M, et al. The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants[J]. Water Research, 2011, 45(15): 4672-4682.
- [22] CIUDAD G, GONZALEZ R, BORNHARDT C, et al. Modes of operation and pH control as enhancement factors for partial nitrification with oxygen transport limitation[J]. Water Res, 2007, 41(20): 4621-4629.
- [23] 高兰, 钟振兴, 艾庆华, 等. CIBR污泥对生活污水中氨氮的吸附性能分析[J]. 环境工程, 2019, 37(8): 66-69.
- [24] WANG L, ZHENG P, ABBAS G, et al. Enrichment and characterization of acid-tolerant nitrifying sludge[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 184: 196-203.
- [25] ALBINA P, DURBAN N, BERTRON A, et al. Nitrate and nitrite bacterial reduction at alkaline pH and high nitrate concentrations, comparison of acetate versus dihydrogen as electron donors[J]. Journal Environmental Management, 2021, 280: 111859.
- [26] 张昕, 吴长峰, 于雪, 等. pH值对亚硝酸盐氧化菌动力学及功能基因的影响[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1537-1544.
- [27] DOWNING L S, NERENBERG R. Total nitrogen removal in a hybrid, membrane-aerated activated sludge process[J]. water research, 2008, 42: 3697-3708.
- [28] WANG Z, MENG Y, ZHU-BARKER X, et al. Responses of nitrification and ammonia oxidizers to a range of background and adjusted pH in purple soils[J]. Geoderma, 2019, 334: 9-14.
- [29] 遇光禄, 喻立军, 唐颖栋. pH对高浓度氨氮短程硝化抑制动力学的影

- 响[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(6): 65-68.
- [30] PAEPE J D, PAEPE K D, GÒDIA F, et al. Bio-electrochemical COD removal for energy-efficient, maximum and robust nitrogen recovery from urine through membrane aerated nitrification[J]. Water Research, 2020, 185: 116-223.
- (责任编辑: 曲娜)

Effect of pH on the treatment of high strength domestic wastewater by BF-MBR process

XUE Yurong¹, ZHANG Liangchang^{2,*}, ZHANG Feifan¹, YANG Runze², AI Weidang², WANG Xingyan¹

1. Department of Environmental Science and Engineering, College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. National Key Laboratory of Human Factors Engineering, China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China

*Corresponding author, E-mail: celsszhang@163.com

Abstract The pollution of domestic wastewater in the controlled ecological life support system (CELSS) is serious. The reuse for plant culture after biological transformation of this domestic wastewater is considered an effective way to resource utilization. However, there are still challenges such as the stability of nitrogen transformation and high alkalinity consumption in the process. In the present study, the biofilm-membrane bioreactor (BF-MBR) process was used to investigate the performance of aerobic nitrification and nitrification kinetics under different pH conditions, and the alkalinity consumption in the nitrification process. The results demonstrated that the aerobic bioreactor had a good ammonia oxidation capability in the range of pH=6.0~7.2, and pH=6.0~6.5 was more conducive to the maintenance of full nitrification. The rate of ammonia oxidation rose as pH increased, while the rate of nitrite oxidation reached its maximum at pH=6.6. The consumption of alkalinity under acidic conditions was much lower than that under alkaline conditions, and the consumption of KOH as alkali liquor was 3.28 g·g⁻¹ lower than that of KHCO₃. The optimal pH for the aerobic nitrification system could be adjusted to the range of 6.4~6.5 based on the comprehensive analysis of material consumption and treatment effect by the process, then the full nitrification rate could reach 97.8%. The findings of the study can provide a reference for the design and operation of domestic wastewater treatment system in CELSS.

Keywords controlled ecological life support system; urine wastewater; full nitrification; resource recovery