第 25 卷第 2 期
2005 年 2 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 25 ,No. 2
Feb. , 2005

张捍民, 肖景霓, 成英俊,等. 强化膜生物反应器脱氮除磷性能对比试验研究 [J]. 环境科学学报,2005,25(2):242 - 248
ZHANG Hanmin, XIAO Jingni, CHENG Yingjun, *et al*. Comparing experiments on enhancing nitrogen and phosphorus removal in membrane bioreactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2005,25(2):242 - 248

强化膜生物反应器脱氮除磷性能对比试验研究

张捍民, 肖景霓, 成英俊, 张兴文, 杨凤林

大连理工大学 环境与生命学院, 大连 116024

摘要:对序批式运行方式强化膜生物反应器脱氮除磷效果进行了研究. 在试验过程中逐渐降低进水 COD/TN 值,提高总氮负荷,比较序批式膜生物反应器和传统膜生物反应器的脱氮除磷性能与膜污染状况. 试验结果表明,进水 COD/TN 降至 3.8～8.3,总氮负荷提高至 0.22 kg·m^{-3}·d^{-1} 时,传统膜生物反应器无法脱氮,而序批式膜生物反应器通过改变周期、提高交换比等方式,TN 和氨氮去除率分别保持在 67.6 %和 93.1 %. 序批式的运行方式还可以减轻膜污染.

关键词:序批式膜生物反应器; 脱氮除磷; 膜污染

文章编号:0253-2468(2005)02-0242-07 **中图分类号**:X703 **文献标识码**:A

Comparing experiments on enhancing nitrogen and phosphorus removal in membrane bioreactor

ZHANG Hanmin, XIAO Jingni, CHENG Yingjun, ZHANG Xingwen, YANG Fenglin

School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technologey, Dalian 116024

Abstract: A sequencing batch membrane bioreactor was developed to enhance the nitrogen and phosphorus removal. Its performance was investigated by decreasing the COD/TN of influent and increasing the ammonium nitrogen loads gradually to study its characteristics in nitrogen and phosphorus removal and the membrane fouling with the conventional membrane bioreactor systems. When the COD/TN of influent was decreased to 3.8～8.3 and ammonium nitrogen loads was 0.22 kg·m^{-3}·d^{-1}, the TN and ammonium nitrogen removal efficiencies of SBMBR (sequencing batch membrane bioreactor) could be maintained at 67.6 % and 93.1 %, respectively, by changing the running period and increasing the change ratio, etc. Whereas the conventional membrane bioreactor could not work so well. The sequencing batch operation of membrane bioreactor could also reduce the membrane fouling.

Keywords: sequencing batch membrane bioreactor (SBMBR); nitrogen and phosphorus removal; membrane fouling

我国是世界上 13 个贫水国之一,为节约宝贵的水资源,污水回用是有效的途径之一. 国内外的研究表明,将膜过滤和生物降解有机结合的膜生物反应器工艺是一种高效、实用的污水处理与回用技术,但膜生物反应器脱氮除磷能力不足[1],无法满足日益严格的水质要求.

氮磷含量高的再生污水回用于工业冷却水、工业生产用水或市政杂用水时将造成以下主要危害:导致输水管道、用水设备繁殖生物垢,从而造成堵塞或影响效率;使受纳水体富营养化;增加消毒剂用量,提高制水成本的同时,降低水质的安全性[2]. 在《城镇污水污染物排放标准》(GB 18918-2002)中要求作为回用水的污水处理厂出水总氮浓度小于 15 mg·L^{-1}、总磷浓度小于 1 mg·L^{-1}(2005 年 12 月 31 日前建设). 而传统的脱氮除磷工艺流程复杂、能耗高、不易操作,而且工艺出水是二沉池的上清液,出水水质差,不能作为中水实现回用.

本试验的目的是采用序批式的运行方式来强化膜生物反应器的脱氮除磷性能,使所形成的序批式膜生物反应器(Sequencing Batch Membrane Bioreactor, SBMBR)不仅操作简单、出水水质安全可靠,而且对氮磷污染物质能够充分有效地去除;文中将序批式膜生物反应器和传统膜生物反应器(Conventional Membrane Bioreactor, CMBR)进行对比,考察序批式的运行方式对于脱氮除磷能力提高的程度及对膜污染的影响.

收稿日期:2004-03-04;**修订日期**:2004-09-16
基金项目:国家自然科学基金资助(50308004)
作者简介:张捍民(1973—),女,讲师,zhanghm@dl.cn

1　试验材料与方法

1.1　试验装置

试验装置如图 1 所示,高位水箱有效容积 0.1 m^3,平衡水箱有效容积 0.01 m^3,用于利用浮球阀控制反应器水位. CMBR 和 SBMBR 两反应器材质为有机玻璃,有效容积 11 L,其中 SBMBR 中增设搅拌机,进水管道上加装电磁阀,阀前有 Y 型过滤器. 由功率相同的恒温器控制两反应器恒温(25 ±1) ℃. 试验采用外压型中空纤维微滤膜,材质为聚乙烯,面积 0.15 m^2,膜孔径 0.1 μm.

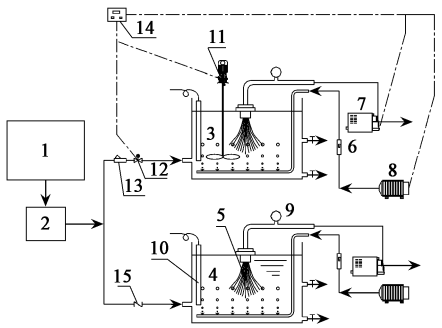

图 1　试验装置图(1. 高位水箱;2. 平衡水箱;3. SBMBR;4. CMBR;5. 膜组件;6. 转子流量计;7. 蠕动泵;8. 曝气泵;9. 真空表;10. 恒温加热棒;11. 搅拌机;12. 电磁阀;13. Y 型过滤器;14. 时间继电器;15. 止回阀)

Fig. 1　Schematic diagram of experimental equipment

SBMBR 运行方式为:鼓风机与抽吸泵同步启动,此阶段只出水不进水,反应器水位下降,此为好氧阶段. 1 h 后,由时间继电器控制,鼓风机与抽吸泵停止运行,与此同时,搅拌机启动,电磁阀开启. 搅拌机保证活性污泥处于悬浮状态,泥水混合均匀. 进水管道上电磁阀开启,由于此时反应器水位低,平衡水箱水由重力作用自流入 SBMBR 内,SBMBR 水位提高到与平衡水箱相应高度时,进水自然停止,此为缺/厌氧阶段. 2 h 后,搅拌机由时间继电器控制停止,电磁阀关闭,同时鼓风机与抽吸泵再启动,完成一个循环周期.

试验过程中,CMBR 连续曝气,连续进出水.

1.2　接种污泥

活性污泥取自大连市春柳河污水处理厂回流污泥池,其 MLVSS/MLSS 为 0.58. 在一个反应器中培养至 4 g·L^{-1} 后,分至两反应器,使其污泥浓度均为 2 g·L^{-1},且污泥性状完全一致.

1.3　试验用水

试验初期原水模拟生活污水按照 BOD∶N∶P∶Fe = 100∶5∶1∶0.1 的质量比配置,投加蔗糖、氯化铵、尿素、磷酸二氢钾的同时,投加少量的 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$、$CaCl_2 \cdot 2H_2O$、$FeSO_4 \cdot 2H_2O$、氯化钠. 试验过程中改变进水的 C/N 比,即增加 N 的含量. 每次改变进水配比后,稳定一周左右取样分析. 进水水质变化见表 1.

表 1　进水 COD/TN 变化

Table 1　Variation of COD/TN in influent

日期	COD/(mg·L^{-1})	TN/(mg·L^{-1})	COD/TN
2003-04-21～05-02	313.2～596.2	13.0～19.4	(23.8～32.2)∶1
2003-05-03～05-20	406.8～519.4	21.4～25.6	(18.3～20.4)∶1
2003-05-21～06-16	261.9～501.0	38.1～43.2	(7.8～8.5)∶1
2003-06-17～07-18	428.2～587.4	48.9～59.6	(8.0～11.2)∶1
2003-07-19～11-16	240.3～673.7	55.2～90.2	(3.8～8.3)∶1
2003-11-17～2004-01-16	227.1～501.0	112.5～137.1	(1.9～3.7)∶1

1.4　分析方法

COD、NH_4^+-N、NO_2^--N、NO_3^--N、TP 采用标准方法分析[3],TN 采用岛津 TOC-V_{CPH} 分析仪测量,溶解氧测定使用 YSI Model55 溶解氧仪,EPS 采用甲醛提取方法[4]测量.

1.5　试验方法

在对比试验中,CMBR 出水取瞬时水样,SBMBR 一个周期内出水收集在烧杯中,混合水样为其出水水样. 为使试验结果更具说服力,本试验中始终保持两反应器产水率一致,因此 SBMBR 操作参数变化时,CMBR 操作参数作相应改变,见表 2. 交换比 f_B 含义为 SBMBR 每一周期中交换的体积与反应器有效容积之比. 两反应器 SRT 均为 60 d.

表 2　操作参数变化

Table 2　Variation of operation parameter

日期	CMBR 出水量/(L·h^{-1})	SBMBR 出水量/(L·h^{-1})	HRT/h	f_B	SBMBR 周期变化
2003-04-21～09-12	0.5	1.00	22.0	9.1 %	60 min + 60 min = 120 min
2003-09-13～11-09	0.5	0.67	22.0	12.2 %	40 min + 120 min = 160 min
2003-11-10～12-20	1.0	1.33	11.0	24.2 %	40 min + 120 min = 160 min
2003-12-21～2004-01-16	1.5	2.00	7.3	36.4 %	40 min + 120 min = 160 min

2 试验结果

2.1 污染物质去除效果对比

由图 2 可以看出,膜生物反应器去除有机污染物能力强,并且不受进水 COD/TN 变化的影响,CMBR 和 SBMBR 两反应器耙氧有机物(以 COD 计)平均去除率分别为 94.9 %和 97.7 %.

由图 3 可以看出,进水 COD/TN 为 18.3～32.2

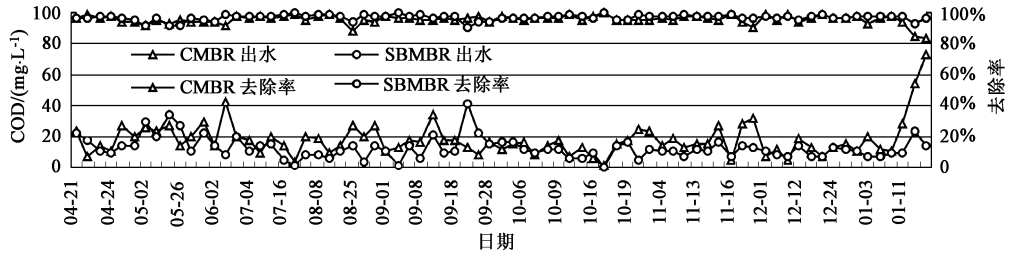

图 2 耗氧有机物去除效果对比

Fig. 2 The comparison of COD removal efficiency

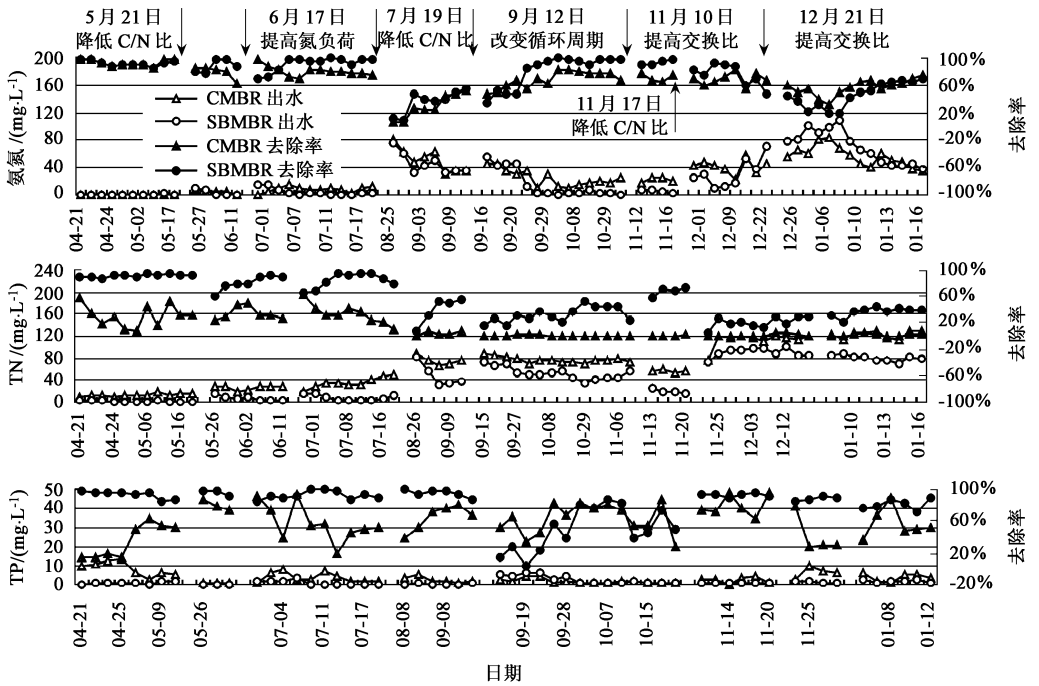

图 3 氮、磷污染物质去除效果对比

Fig. 3 The comparison of nitrogen and phosphorus removal efficiency

时,SBMBR 的氨氮、TN、TP 平均去除率分别为 92.2 %、91.5 %和 93.3 %,具有很好的脱氮除磷效果.5 月 21 日降低 COD/TN 至 7.5～8.5 后,氨氮去除率降至 80 %左右,将曝气强度由 100 L·h^{-1}提高为 150 L·h^{-1},增加溶解氧对生物絮体的穿透力,发现 SBMBR 的氨氮去除率很快升至 90 %以上.6 月 17 日增加进水中氮的含量,SBMBR 出水氨氮浓度增至 10 mg·L^{-1}以上,但由于进水 COD/TN 并未发生实质变化,很快去除率又恢复到 90 %左右.7 月 19 日进一步降低进水 COD/TN 至 3.8～8.3,SBMBR 氨氮去除率急剧降低,出水氨氮浓度最高达 76.1 mg·L^{-1}.9 月 12 日将 SBMBR 循环周期由 60 min 停曝 + 60 min 曝气 = 120 min,改变为 40 min 停曝 + 120 min 曝气 = 160 min,缩短缺/厌氧时间,延长好氧时间,强化硝化效果.图 3 中可以看出,SBMBR 硝化效果逐渐恢复,氨氮去除率提高至 95 %以上,出水氨氮浓度降至 2 mg·L^{-1}左右,但此阶段 SBMBR 的 TN 平均去除率仅为 31.9 %.为避免无效释磷,保持停曝/曝气时间不变,于 11 月 10 日采用提高交换比的方式,增加 SBMBR 缺/厌氧阶段有机碳源进入量,强化反硝化

效果. 交换比提高至 24.2 %,即 SBMBR 出水量增加到 1.33 L ·h^{-1},进水总氮负荷提高至 0.22 kg·m^{-3}·d^{-1},发现 SBMBR 的 TN 去除效果有所好转,平均去除率提高至 67.6 %,而此阶段氨氮平均去除率仍保持在 93.1 %,不受负荷提高影响. 11 月 17 日进一步降低进水 COD/TN 至 1.9～3.7,总氮负荷提高至 0.33～0.36 kg·m^{-3}·d^{-1},发现氨氮和 TN 的去除效果均有降低,平均去除率分别降至 75.2 %和 20.7 %. 12 月 21 日再一次采用提高交换比的方法,使 TN 去除效果稍有改善,平均去除率提高至 31.9 %,但由于交换比提高,SBMBR 出水量进一步增大,总氮负荷提高至 0.50～0.60 kg·m^{-3}·d^{-1},使得氨氮去除效果明显降低,平均去除率降至 45.9 %,出水氨氮平均浓度为 70.1 mg·L^{-1}. 表明在这样的总氮负荷下,本试验中的 SBMBR 已无法保证良好的脱氮效果.

SBMBR 的 TP 去除效果仅在 9 月 12 日延长好氧时间后有所恶化,平均去除率降至 49.9 %,而在 11 月 10 日提高交换比,增加进水有机碳含量后,除磷效果迅速恢复. 其余时间内 TP 去除率始终保持在 90 %左右,平均去除率为 91.4 %,不受进水 COD/TN 变化影响.

由图 3 可以看出,进水 COD/TN 为 18.3～32.2 时,CMBR 的 TN、TP 平均去除率分别为 30.5 %和 35.3 %,脱氮除磷效果不佳,但此时的氨氮平均去除率为 93.3 %,说明 CMBR 脱氮的限制性步骤是反硝化. 当进水 COD/TN 降至 3.8～8.3 时,CMBR 出水 TN 浓度与进水相差无几,自 7 月 19 日至试验结束,CMBR 中 TN 平均去除率仅为 1.5 %. CMBR 中 TP 去除率在 14 %～95.9 %之间,波动较大,无法保持稳定,平均去除率为 60.1 %.

2.2　周期试验

周期试验用来测定 SBMBR 在一个循环周期内出水水质的变化情况,通过该试验可以清楚 SBMBR 在一个周期内,各污染物质在曝气、停曝、进水、出水等运行方式变化导致的缺氧、厌氧和好氧环境中的消长,也是确定如何改变操作参数的依据. 周期试验始于厌氧阶段开始前 20 min,每间隔一定时间取样,至好氧阶段结束后 20 min 为止,图 4～6 中的"0"点即为缺/厌氧阶段开始时刻. 缺/厌氧阶段的出水水样为手动开启出水泵接取,取得一定数量水样后,再人为将其关闭.

进水 COD/TN 为 18.3～32.2 时,SBMBR 对氨氮、TN、TP 均有较高的去除率. 从 5 月 18 日周期试验中的溶解氧曲线可以看出(图 4),停止曝气后短时间内集中进水的运行方式,可使反应器中溶解氧含量迅速下降,从而保证足够的缺/厌氧时间,这也是 SBMBR 脱氮除磷能力高且稳定的原因之一.

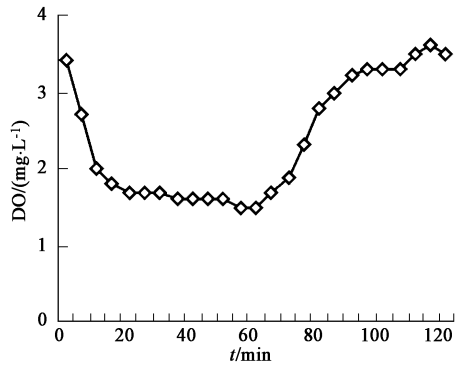

图 4　5 月 18 日周期试验

Fig. 4　Periodic experiment in May, 18th

9 月 11 日的周期试验结果表明(图 5),COD/TN 降至 3.8～8.3 时,1 h 的曝气时间对于氨氮的去除已明显不足,硝化作用无法进行完全,而 60 min 的停曝时间对于反硝化和释磷尚有余地,为避免无效释磷,停曝时间可以进一步缩短,因此在 9 月 12 日,SBMBR 周期改变为 40 min 停曝 + 120 min 曝气 = 160 min.

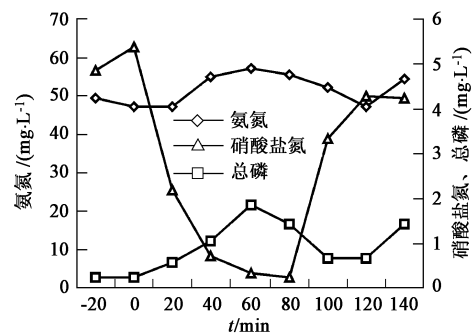

图 5　9 月 11 日周期试验

Fig. 5　Periodic experiment in Sep. 11th

11 月 8 日周期试验可以看出(图 6),120 min 的曝气时间可以使氨氮充分硝化,但反硝化受到抑制. 在不改变停曝时间的前提下,为强化反硝化效果,采用提高交换比的方法为反硝化提供更充分的有机碳源.

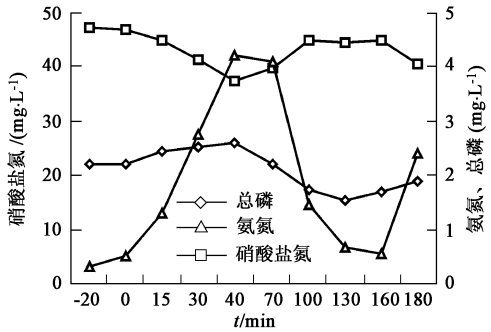

图 6 11 月 8 日周期试验

Fig. 6 Periodic experiment in Nov. 8th

2.3 污泥性状比较

1 月 9 日,肉眼观察,CMBR 污泥颜色为深褐色,SBMBR 污泥颜色为深黄色. 通过电子显微镜观察,CMBR 生物相丰富,丝状菌、游泳型纤毛虫(主要是木盾纤虫和漫游虫)、变形虫(主要是辐射变形虫和单核变形虫)和轮虫(主要是猪吻轮虫)的数量多,还出现了寡毛纲红斑瓢体虫(图 7);SBMBR 生物相较 CMBR 单一,微型动物以累枝虫、钟虫等固着型纤毛虫为主(图 8),伴有少量木盾纤虫和轮虫,菌胶团多呈垂丝状(图 9). 试验过程中发现,CMBR 中固着型纤毛虫一直是优势种群,说明,序批式的运行方式更适宜固着型纤毛虫的生长.

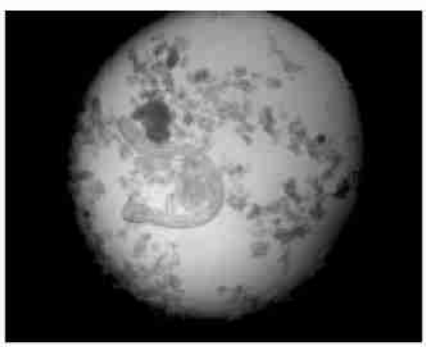

图 7 CMBR 中红斑瓢体虫(×160)

Fig. 7 Aeoloosma hemprichii in CMBR

SBMBR 中丝状菌数量大,试验过程中污泥沉降比长期在 90 %以上,活性污泥处于膨胀状态;而 CMBR 的污泥沉降比基本保持在 50 %以下. 从扫描电镜照片中可以看到,CMBR 中膜丝表面凝胶层上聚集着大量的球菌、杆菌(图 10),而在 SBMBR 中,凝胶层表面除球菌、杆菌外,还散落着大量的丝状菌(图 11).

图 8 SBMBR 中纤毛虫(×640)

Fig. 8 Ciliates in SBMBR

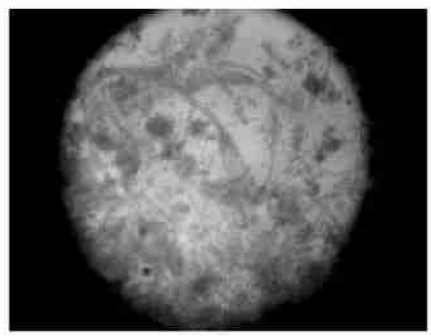

图 9 SBMBR 中菌胶团(×160)

Fig. 9 Zoogloea in SBMBR

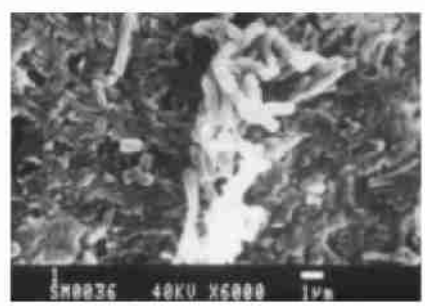

图 10 CMBR 膜丝表面扫描电镜照片

Fig. 10 SEM photograph of membrane suface of CMBR

图 11 SBMBR 膜丝表面扫描电镜照片

Fig. 11 SEM photograph of membrane surface of SBMBR

2.4　膜污染状况比较

试验初期,由于水力停留时间长,出水量小,两操作压力总在 0.01 MPa 以下,直至 12 月 21 日进一步增大出水量后,操作压力才发生较大变比. 1 月 6 日,SBMBR 的曝气泵出现故障,使 SBMBR 在出水时没有曝气扰动的情况下维持了 1 d,造成其操作压力由 13 kPa 很快升高至 54 kPa. 由图 12 可以看出,在其余时间内,虽然 SBMBR 的膜通量是 CMBR 膜通量的 1.33～2 倍,但 SBMBR 中膜污染速率明显低于 CMBR.

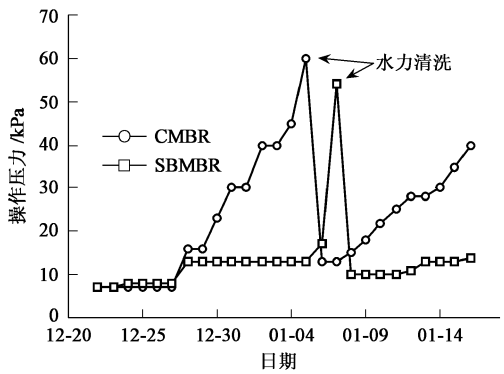

图 12　操作压力变化曲线

Fig. 12　The change curve of working pressure

在试验开始时,CMBR 和 SBMBR 的污泥浓度均在 2 g·L^{-1}左右,试验过程中,按照污泥龄为 60 d 进行排泥,试验结束时两反应器的污泥浓度基本相同,均上涨至 5.6 g·L^{-1}左右,但从图 13 可以看出,SBMBR 混合液中胞外聚合物(extracellular polymeric substances EPS)含量要高于 CMBR,EPS 含量与膜污染密切相关.

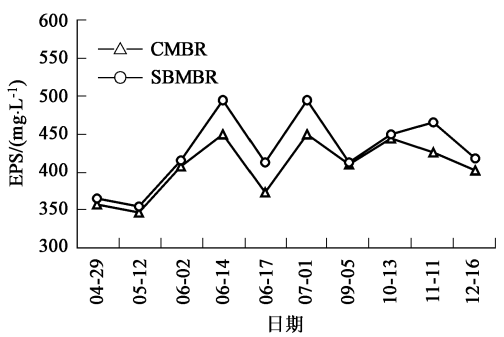

图 13　混合液 EPS 含量对比(以单位反应器容积所含 EPS 的 TOC 计)

Fig. 13　The comparison of EPS concentration in mixed liquid

3　讨论

CMBR 和 SBMBR 对有机污染物质均有很好的去除效果,耗氧有机物(以 COD 计)平均去除率分别达到 94.9 %和 97.7 %. 但从图 2 也可以看出,在试验接近结束时,CMBR 的耗氧有机物去除率降至 80 %左右,出水水质变差. SBMBR 的进水是在厌/缺氧阶段开始时集中进入反应器中,在一个周期内不再有新鲜的营养物质进入,反应器中微生物会历经对数生长期、减速生长期和内源呼吸期;而 CMBR 中的进水是连续的,随着污泥浓度的提高,有机底物浓度与微生物量的比值下降,会造成微生物因营养不足而长期处于内源呼吸期,从而分解自身以获取能量,代谢产物在反应器中累积而最终影响出水水质.

SBMBR 中,9 月 12 日延长好氧时间之后,硝化作用得到加强,更高浓度的硝酸盐进入缺/厌氧阶段,反硝化菌与除磷菌就有机碳源发生竞争. 由于反硝化菌利用硝态氮作为最终电子受体进行厌氧呼吸能获得更多的能量,在竞争中有优势[5],造成有机碳源不能转化为挥发性脂肪酸,抑制了聚磷菌的释磷和聚β羟丁酸(PHB)的合成,使此阶段的除磷效果急剧降低,平均去除率降至 49.9 %. 而本试验中 SBMBR 的序批式运行方式可以通过调节交换比来提高每一周期的碳源进入量,无需外加碳源. 在 11 月 10 日,调整交换比后,TP 的平均去除率很快升至 90 %左右,而 TN 的去除效果也有所改善.

试验表明,CMBR 虽然由于在污泥絮体中存在厌氧微环境而具有一定的脱氮除磷能力,但效果远不及 SBMBR. SBMBR 脱氮除磷效果好的原因主要在于:采用序批式的运行方式,使微生物处于缺氧/厌氧/好氧交替的环境中;在停止曝气后短时间内集中进水,保证了足够的缺/厌氧时间;可以根据进水氮磷含量,就周期和交换比进行简单调节,灵活性高.

SBMBR 中序批式的运行方式造成丝状菌大量增殖,但由于膜生物反应器中有膜的过滤截留作用,污泥膨胀并不会对反应器效能发生不良影响,相反,由于球衣细菌的高效氧化能力,还可提高反应器对污染物质的去除效果.

Nagaoka[6]认为膜生物反应器中 EPS 会引起混合液粘度和过滤阻力的增加;随混合液中 EPS 的增加,膜污染速度加快[7];EPS 会引发严重的膜表面生物污染[8]. 但在本试验中却出现与上述论述相反的结果,SBMBR 混合液中 EPS 含量始终高于 CMBR(图

13),但膜污染速率明显低于 CMBR(图 12).笔者认为 SBMBR 中膜污染速率减缓的原因在于序批式的运行方式.停止曝气后,出水蠕动泵停止抽吸,使混合液中的物质向膜丝表面运动的作用力减弱,而同时搅拌机启动,对膜丝仍存在扰动作用,有利于膜丝表面附着物质向混合液方向扩散,从而减轻膜污染.

4 结论

1)进水 COD/TN 降至 3.8～8.3,总氮负荷提高至 0.22 kg·m^{-3}·d^{-1}时,CMBR 出水 TN 浓度与进水相差无几;而 SBMBR 通过改变周期、提高交换比等方式,TN 和氨氮去除率分别保持在 67.6%和 93.1%.

2)在有机碳源不足的情况下,SBMBR 的 TP 去除率降至平均 49.9%,其余时间内 TP 去除率保持在 90%左右,平均去除率为 91.4%,不受进水 COD/TN 变化影响;CMBR 中 TP 去除率在 14%～95.9%之间,波动较大,平均去除率为 60.1%.

3)序批式的运行方式可以延缓膜污染.SBMBR 中 EPS 浓度高、膜通量是 CMBR 的 1.33～2 倍,但膜污染速率仍明显低于 CMBR.

参考文献:

[1] 顾国维,何义亮.膜生物反应器——在污水处理中的研究和应用[M].北京:化学工业出版社,2002:75—113

[2] 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,1998:1—11

[3] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第 3 版)[M].北京:中国环境科学出版社,1989:90—438

[4] Zhang X, Bishop P L, Kinkle B K. Comparison of extraction methods for quantifying extracellular polymers in biofilms[J]. Wat Sci Tech, 1999, 39(7):211—218

[5] Chuang S H, Ouyan C F, Wang Y B. Kinetic competition between phosphate release and denitrification on sludge under anoxic condition [J]. Wat Res, 1996, 30(12):2961—2968

[6] Nagaoka H, Yamanishi Y, Miya A. Modeling of biofouling by extracellular polymers in a membrane separation activated sludge system[J]. Wat Sci Tech, 1998, 38(4-5):497—504

[7] Chang I S, Lee C H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system—the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling[J]. Desalination, 1998, 120(3):221—233

[8] Cho B D, Fane A G. Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a Membrane Bioreactor [J]. Journal of membrane science, 2002, 209(2):391—403