

脱氮除磷膜-生物反应器的除磷效果及特性

张志超, 黄霞, 肖康, 李海滔, 赵晓靓, 沙恒, 张宇宁

(清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 为了研究在脱氮除磷膜-生物反应器中的除磷效果及特性, 主要考察了反应器处理生活污水过程对总磷的稳定去除效果, 以及生物生长除磷、反硝化聚磷、好氧聚磷、膜截留除磷等不同除磷途径对除磷的贡献。试验结果表明, 该工艺取得了较好且稳定的除磷效果, 总磷的平均去除率为 92.0%。在脱氮除磷膜-生物反应器中, 缺氧区发生的反硝化聚磷占到了生物聚磷总量的 34.0%~38.6%, 反硝化聚磷得到了强化。此外, 膜本身对胶体形态磷有一定的截留作用, 对进一步降低出水磷浓度起到了一定作用。

关键词: 生物脱氮除磷; 膜-生物反应器; 反硝化除磷

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0054(2008)09-1468-03

Enhanced phosphorus removal in biological nitrogen and phosphorus removal process using membrane bioreactor

ZHANG Zhichao, HUANG Xia, XIAO Kang, LI Haitao,
ZHAO Xiaojing, SHA Heng, ZHANG Yuning

(ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental
Science and Engineering, Tsinghua University,
Beijing 100084, China)

Abstract: In order to study the effect and characteristics of phosphorus removal in biological nitrogen and phosphorus removal process using membrane bioreactor, this paper investigates the removal efficiency of total phosphorus (TP), and discusses the contributions of biological growth phosphorus removal, denitrifying phosphorus removal, aerobic phosphorus removal, and membrane filtration phosphorus removal. The results show that the average removal efficiency of TP is 92.0%. The phosphorus removal mechanism in this process is different from that in the conventional biological phosphorus removal process in which aerobic phosphorus uptake plays the most important role. In the process, denitrifying phosphorus removal is enhanced and contributed by 34.0%-38.6% in the total phosphorus removal. In addition, membrane can reject a portion of colloidal phosphorus, leading to a further decrease of total phosphorus concentration in membrane bioreactor permeate.

Key words: biological nitrogen and phosphorus removal; membrane bioreactor; denitrifying phosphorus removal

污水中的氮和磷是造成水体富营养化的主要物质, 其中磷被认为是其主要限制因素。氮磷的有效去除对污水处理工艺提出了新的挑战。作为新型污水处理技术之一的膜-生物反应器(membrane bioreactor, MBR), 其对化学需氧量(COD)的高效稳定去除已得到广泛的认同^[1], 但对MBR的脱氮除磷研究尚不十分完善。大部分的MBR在设计上一般都仅有1个曝气池, 虽然可以通过隔板设置造成局部的缺氧区, 获得一定的脱氮除磷效果, 但尚不能得到令人满意的结果。

随着对MBR研究的深入, 研究者认为MBR一些自身特点与生物脱氮除磷工艺结合可能达到更稳定、更高效的除磷效果: 高污泥浓度能够更好地避免回流液中夹带的氧对缺氧区的影响, 为缺氧情况下的反硝化聚磷提供条件; 由于膜替代了二沉池, 减少了由于污泥膨胀而导致整个脱氮除磷系统崩溃的风险, 避免二沉池内泥水分离过程中溶解氧不足导致的磷的二次释放; 膜分离过程中, 对胶体形态的磷有一定的截留效果, 可进一步降低出水磷浓度; 膜对菌体的高效截留, 可以有效地保持污泥中硝化细菌和聚磷菌的总量; MBR中的污泥浓度较高, 污泥停留时间的独立控制可以提高污泥含磷量, 在保证除磷效果的前提下, 减少污泥排放。

目前对于脱氮除磷膜-生物反应器(biological nitrogen and phosphorus removal process using membrane bioreactor, BNPR-MBR)的研究集中在对除磷效果的研究^[2], 对膜-生物反应器中的除磷特性的研究相对较少。本文重点考察BNPR-MBR处理生活污水过程中的除磷效果与特性, 考察BNPR-MBR中不同的除磷途径对于反应器除磷的贡献。

1 材料与方法

1.1 试验装置和工况条件

本研究采用了如图1所示的基于膜-生物反应器的生物脱氮除磷工艺, 该工艺由4个反应区组成。反应器由聚丙烯有机玻璃制成, 总体积21.8L, 其中包括1个厌氧区(4.7L)、2个缺氧区(均为4.7L)以及1个好氧区(7.7L), 在好氧区内布设浸没式微滤膜(孔径0.4μm)。厌氧和缺氧区通过磁力搅拌器, 好氧区通过曝气, 每个单元都实现了完全混和, 同时好氧区混合液以进水300%的流量回流至缺氧一区, 缺氧二

收稿日期: 2007-08-18

基金项目: 国家“八六三”高技术项目(2005AA601030)

作者简介: 张志超(1979—), 男(汉), 辽宁, 博士研究生。

通讯联系人: 黄霞, 教授, E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

区混和液以进水100%的流量回流至厌氧区。反应装置在室温(25±2)℃下运行, 冬天利用加热棒维持温度恒定。进水采用清华大学校园生活污水, 其成分如表1所示。反应器接种污泥取自北京北小河污水处理厂曝气池。污泥驯化后, 控制水力停留时间(HRT)为9h, 污泥停留时间(SRT)为30d。反应器运行了63d, 从第27d之后各项去除指标达到稳定。

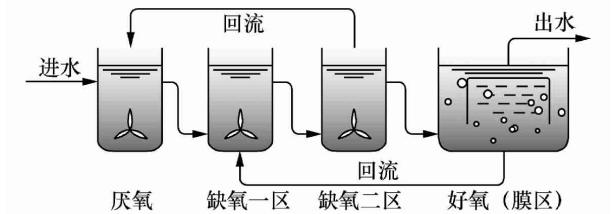


图1 脱氮除磷膜-生物反应器工艺流程图

表1 平均进水水质

水质指标	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
COD	150~ 250
TN	45~ 55
NH_4^+-N	37~ 48
NO_3^--N	未检出
TP	3.7~ 7.1

1.2 测定方法

COD、总磷(TP)、污泥浓度(MLSS)的测定均依据水与废水监测分析方法(第4版)的标准方法^[3]。污泥含磷量采用Crocetti的方法^[4]。凝胶色谱采用Hens的方法^[5]。

2 结果与讨论

2.1 除磷效果

如图2所示, 在该系统中, 进水磷浓度在3.7~ 7.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 波动, TP去除率稳定在92.0%左右, 平均出水TP浓度0.36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到了我国城镇污水排放的一级A标准0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的要求。磷的沿程变化如图3所示, 在厌氧区的最高释磷浓度可以达到30~ 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 随后在缺氧区和好氧区聚磷菌分别利用回流的硝酸盐和氧气作为电子受体实现聚磷。在这个过程中污泥含磷质量比也从厌氧区的4.6%上升到好氧膜区的5.5%。

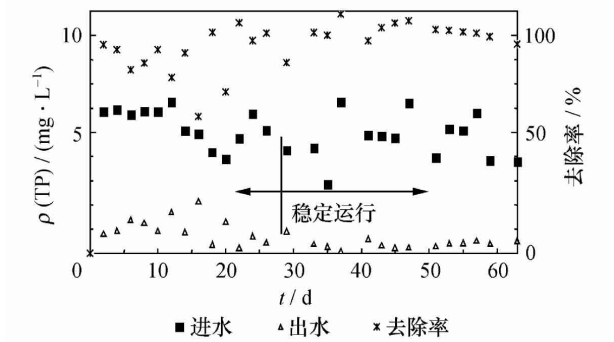


图2 TP进出水浓度及去除率随时间的变化

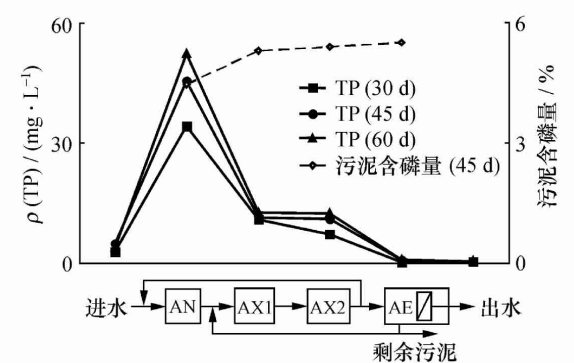


图3 TP及污泥含磷量的沿程变化

2.2 反硝化聚磷现象

在缺氧区, 可以观察到明显的反硝化除磷现象, 即在无溶解氧存在的条件下, 上清液中TP的减量与 NO_3^--N 的减量同步发生, 如图4所示。根据Kuba的计算, 如果除磷过程通过反硝化聚磷来实现则理论上可以节省50%的COD、30%的氧气, 实现50%的污泥减量^[6]。而在本试验进水COD较低的情况下, 仍然实现了较好的除磷效果, 说明反硝化聚磷过程起到了很关键的作用。在2个缺氧区内, 通过反硝化聚磷作用去除的磷平均占到总聚磷量的51.8%, 相比于主要依靠好氧聚磷的传统除磷工艺, 在本工艺中反硝化聚磷成为了另一个重要的除磷途径。缺氧区内反硝化聚磷的平均除磷速率达到14 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于好氧区内好氧聚磷的平均速率8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这可能是由于好氧聚磷过程在反硝化聚磷过程之后, 进入好氧区的总磷量较低(最终的出水总磷的平均浓度仅为0.36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 好氧聚磷受到抑制的缘故。同时如图4可见, 由于硝酸盐在第1缺氧区基本耗尽, 因此进入第2个缺氧区的硝酸盐浓度过低明显抑止了反硝化聚磷的发生。如果硝酸盐足量反硝化聚磷速率还有进一步提高的可能。除磷速率、除磷比例均说明在本工艺运行过程中反硝化聚磷得到了强化。这可能是由于反硝化聚磷菌本身容易流失而无法在传统活性污泥反应器中成为优势菌体, 而膜截留能够最大限度地避免反硝化聚磷菌的流失; 同时由于膜-生物反应器污泥浓度很高, 被回流液夹带到缺氧区的溶解氧很快被消耗掉, 创造了利于反硝化聚磷菌生长的环境。

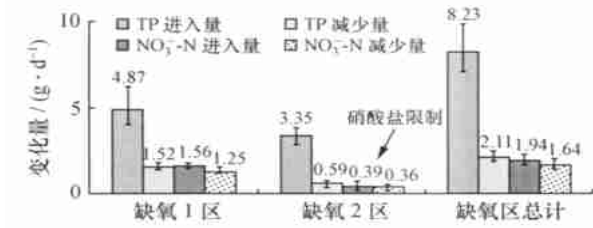


图4 缺氧区硝酸盐和总磷的进入量与减少量

2.3 膜对胶体形态磷的截留

磷在水中的形态不仅有磷酸盐小分子, 同时也存在和高分子的蛋白多糖等胞外多聚物结合的胶体形态的磷。从图5可见, 相比于同类型的SBR上清液和出水, MBR上清液中

聚集了更多的高分子物质,而这些物质在MBR的出水中并没有检测到,说明膜对这部分物质有很好的截留效果。这主要是由于在SBR活性污泥反应器中,采用的是沉淀出水,溶解性的高分子物质难以沉淀,随排水流出,没有形成积累,量比较少,上清液中以低分子物质为主。而在MBR中采用膜过滤出水,由于膜对高分子物质有很好的截留效果,因此在MBR的上清液中会有高分子有机物的积累,而在膜出水中高分子物质的成分比较少。部分研究者认为这些高分子物质是溶解性生物代谢产物(soluble microbial products, SMP)的积累造成的^[7],而膜表面逐渐形成的凝胶层可以有效地截留这部分溶解性高分子物质(蛋白和多糖)。

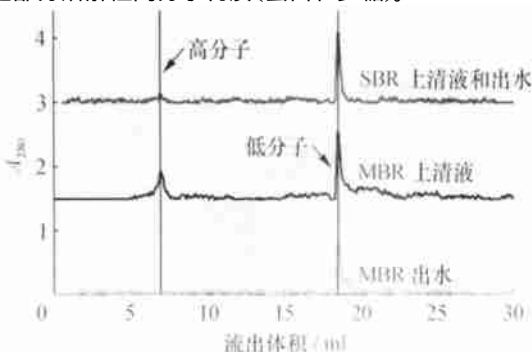


图5 SBR上清液、MBR上清液、MBR出水分子排除层析的吸收光谱(A_{280})

通过对高分子和低分子流出物的含磷量进行分析,获得了MBR上清液中胶体形态磷与小分子形态磷在不同形式MBR中的分布,如表2所示。试验证明膜分离对胶体形态磷的去除是有一定贡献的。虽然这一部分截留的胶体磷的总量比较少,但对进一步降低出水磷的浓度仍起到了一定的作用。测定结果表明膜孔径较大的微滤膜对胶体形态磷也有一定的截留效果,而微滤膜本身对于溶解性的物质应该不会有截留效果,因此可以认为这种对于高分子形态磷的截留主要是由于膜面形成的相对致密的凝胶层所引起的。

表2 上清液中小分子形态磷和胶体形态磷的浓度与比例

MBR形式	膜孔径 μm	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		比例/%	
		小分子 形态磷	胶体 形态磷	小分子 形态磷	胶体 形态磷
好氧	0.01	6.53	1.04	86.3	13.7
好氧	0.40	6.53	0.39	94.4	5.6
含厌氧缺氧	0.40	1.12	0.56	66.7	33.3

2.4 系统中磷的去除途径

在BNPR-MBR系统中,磷元素的去除,主要有4种途径,首先是微生物生长过程中的同化作用,其次是好氧聚磷菌在好氧区过量聚磷和反硝化聚磷菌在缺氧区过量聚磷,以及膜本身对磷的截留作用,最终通过排泥的形式来实现反应器内磷的排除。由于进出水的Ca和Fe的含量都较低,因此化学沉淀除磷没有考虑在内。根据文献微生物一般的成分可以用 $\text{C}_{118}\text{H}_{170}\text{O}_{51}\text{N}_{17}\text{P}$ 来表示,则微生物生长必须的磷为约为1.2%。反应器运行不同时期,如图6所示,随着运行时间的增加,通过反硝化去除的磷所占的比重从20%上升到34%

左右,一定程度说明反硝化聚磷菌在污泥内实现了富集。

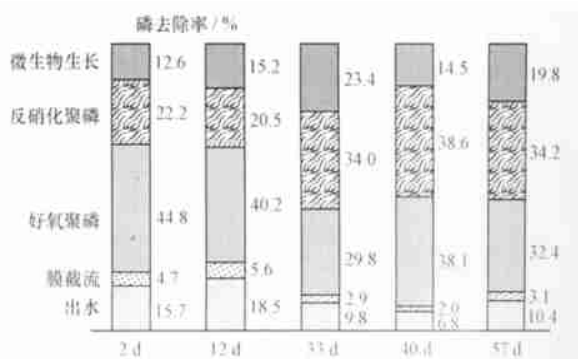


图6 在BNPR-MBR中磷去除的不同途径

3 结论

脱氮除磷膜-生物反应器系统取得了良好的总磷去除效果,总磷平均去除率稳定在92.0%左右,平均出水TP为 $0.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在本系统中除磷的途径包括维持微生物生长需要的磷约12.6%~23.4%,其余接近66.7%~78.8%的磷通过生物聚磷去除。而其中51.8%为反硝化聚磷,48.2%为好氧聚磷,相比于传统的生物脱氮除磷工艺,反硝化聚磷在系统中起到了重要的作用。

除了生物除磷以外,在MBR上清液中积累的高分子有机物成分中存在部分胶体形态的磷,膜截留能去除这部分磷,从而进一步降低出水的总磷浓度。

参考文献 (References)

- [1] Huang X, Liu R, Qian Y. Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor [J]. *Process Biochem*, 2000, 36(5): 401-406.
- [2] Lesjean B, Gnirss R, Adam C. Process configurations adapted to membrane bioreactors for enhanced biological phosphorus and nitrogen removal [J]. *Desalination*, 2002, 149(1-3): 217-224.
- [3] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 环境科学出版社, 2002.
State Environmental Protection Administration of China. The Methods for the Monitoring & Analysis of Water and Wastewater (4th ed) [M]. Beijing: Environment Science Press, 2002 (in Chinese).
- [4] Crocetti G R, Banfield J F, Keller J, et al. Glycogen-accumulating organisms in laboratory-scale and full-scale wastewater treatment processes [J]. *Microbiology-Sgm*, 2002, 148: 3353-3364.
- [5] Hens M, Merckx R. The role of colloidal particles in the speciation and analysis of "dissolved" phosphorus [J]. *Water Res*, 2002, 36(6): 1483-1492.
- [6] Kuba T, VanLoosdrecht M C M, Heijnen J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system [J]. *Water Res*, 1996, 30(7): 1702-1710.
- [7] Aquino S F, Stuckey D C. Characterization of soluble microbial products (SMP) in effluents from anaerobic reactors [J]. *Water Sci Technol*, 2002, 45(10): 127-132.