

好氧颗粒污泥膜生物反应器脱氮特性

王景峰¹, 王暄³, 季民², 卢珊², 杨造燕², 李君文¹

(1. 军事医学科学院卫生学环境医学研究所, 天津 300050; 2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 3. 天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室, 天津 300160)

摘要:好氧颗粒污泥膜生物反应器(GMBR)连续运行 71 d, 对模拟生活污水表现出良好的有机物去除及同步硝化反硝化(SND)能力. 进水 TOC 浓度为 56.8 ~ 132.6 mg/L 时, 膜出水 TOC 去除率为 84.7% ~ 91.9%; 进水氨氮浓度为 28.1 ~ 38.4 mg/L 时, 稳定运行阶段氨氮去除率为 85.4% ~ 99.7%, 总氮去除率为 41.7% ~ 78.4%. 结合反应器中污泥生长形态, 对不同粒径污泥的同步硝化反硝化研究表明, 好氧条件下絮状污泥几乎没有反硝化能力, SND 能力来源于颗粒污泥, 并且随着污泥粒径的增大, 反硝化速率以及总氮去除效率提高. 通过扫描电镜对颗粒污泥外观以及沿传质方向剖面内部特征的分析, 对颗粒污泥同步硝化反硝化的作用过程进行了探讨.

关键词:好氧颗粒污泥; 膜生物反应器; 同步硝化反硝化; 粒径分布

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2007)03-0528-06

Characteristics of Nitrogen Removal in Aerobic Granular Sludge Membrane Bioreactor

WANG Jing-feng¹, WANG Xuan³, JI Min², LU Shan², YANG Zao-yan², LI Jun-wen¹

(1. Institute of Hygiene and Environmental Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Tianjin 300050, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. The Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Process of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: An aerobic granular sludge membrane bioreactor(GMBR) had been stably operated for 71 days, and it showed good organics removal and simultaneous nitrification and denitrification(SND) performances. TOC, ammonium and total nitrogen removal efficiencies of GMBR remained 84.7% ~ 91.9%, 85.4% ~ 99.7% and 41.7% ~ 78.4% respectively as influent TOC were 56.8 ~ 132.6 mg/L and ammonium nitrogen were 28.1 ~ 38.4 mg/L. Moreover, further batch tests of different size sludge revealed that flocclike sludge nearly had not SND ability, the SND performances of GMBR was mostly come from granular sludge, and denitrification rate and total nitrogen removal efficiencies under aerobic condition increased with sludge size increased. Analyzing the morphology and section characteristics of granular sludge under scan electron microscope, the SND process was also described.

Key words: aerobic granular sludge; membrane bioreactor; simultaneous nitrification and denitrification(SND); size distribution

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)作为一种高效、紧凑的处理技术在污水处理与回用领域得到广泛地研究与应用^[1,2],但在实际应用中脱氮除磷能力不足、膜污染严重等问题仍是制约 MBR 进一步发展的突出问题^[3,4].

好氧颗粒污泥具有较高的反应活性,处理效率通常高于传统的活性污泥处理系统^[5].它本身从絮状污泥演化而来,但其传质特征又与生物膜的传质过程相似,沿传质方向可以形成稳定的好氧区、缺氧区/厌氧区.因此,利用颗粒污泥的传质特性可以实现污染物的同步去除^[6,7];不仅如此,好氧颗粒污泥的沉降性能、比阻等污泥性状指标也明显优于絮状污泥.本试验将好氧颗粒污泥技术与膜技术结合,在 MBR 中接种好氧颗粒污泥进行颗粒污泥膜生物反应器(granular sludge membrane bioreactor, GMBR)研究,考察了 GMBR 的有机物、氮的去除能力与效果,

并结合反应器中颗粒污泥的形态特征对不同粒径污泥的同步硝化反硝化作用能力进行研究.

1 材料与方法

1.1 试验装置与运行方式

试验装置如图 1 所示,反应器有效容积 7.6 L, U 型聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜组件浸没于反应器中下部,膜孔径 0.22 μm ,膜丝有效长度为 18 cm,膜面积 0.3 m^2 .采用潜水泵进水,反应器采用微孔曝气器曝气,同时采用电动搅拌机缓慢搅拌,供气量由转子流量计控制.采用恒流泵抽吸出水,出水水量由恒流泵调节控制,采用 8 min 出水/2 min 停的出水方

收稿日期:2006-09-09;修订日期:2006-11-08

基金项目:教育部天津大学-南开大学合作项目

作者简介:王景峰(1974~),男,博士,助理研究员,主要研究方向为污水生物处理理论与技术, E-mail: wangjingfeng@eyou.com

式. 反应器运行 1 ~ 16 d 膜通量控制在 5.4 L/(m²·h), 此后提高到 6.0 L/(m²·h), 相应的 HRT 分别为 5.8 h 和 5.3 h. 运行 15 d 后开始排泥, SRT 为 35 ~ 45 d. 反应器运行 71 d 膜组件没有进行任何化学清洗.

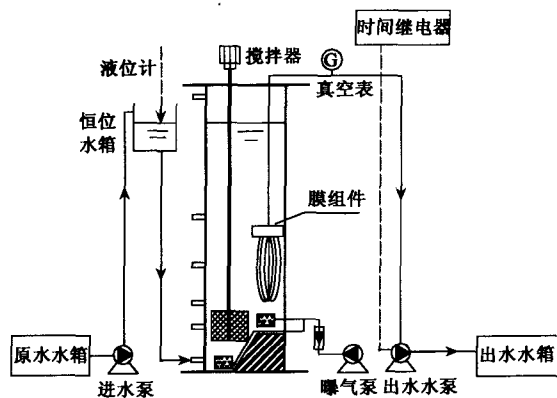


图 1 MBR 反应器系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of MBR system

1.2 进水水质及接种颗粒污泥

反应器进水以乙酸钠为有机基质, 配水主要成分为 (mg/L): 乙酸钠 150 ~ 400, NH₄Cl-N 25 ~ 40, KH₂PO₄-P 2 ~ 8, MgSO₄·7H₂O 50, CaCl₂ 20, KCl 20, MnCl₂ 0.1, FeSO₄·7H₂O 0.1, CuSO₄·5H₂O 0.1, ZnSO₄ 0.1.

以本实验室的絮状活性污泥培养的聚糖菌颗粒污泥为接种污泥^[8], 颗粒污泥呈灰黑色细砂状外观, 粒径为 0.8 ~ 1.5 mm, 显微镜下观察污泥呈球形或椭圆形、密实且轮廓清晰.

1.3 分析项目及方法

TOC 采用催化氧化法测定 (Shimadzu TOC-V_{CPH}). 氨氮采用纳氏试剂法测定^[9], 硝酸盐氮、亚硝酸盐氮采用多离子测定仪测定 (Hanna C200), 总氮

采用过硫酸钾消解紫外分光光度法测定^[9]. MLSS 及 SVI 采用标准方法测定^[9], 溶解氧采用溶氧仪测定 (Hanna HI-9145). 污泥结构及生物相的观察采用光学显微镜 (江南 XS-18) 及扫描电镜 (Philips XL30).

2 结果与讨论

2.1 GMBR 污染物去除效果

GMBR 反应器运行 71 d, 有机物、氨氮、总氮的去除效果分别如图 2 ~ 4 所示. 由图 2 可见, 进水 TOC 浓度为 56.8 ~ 132.6 mg/L 时, 膜出水 TOC 浓度稳定在 6.83 ~ 17.31 mg/L, 去除率为 84.7% ~ 91.9%, 反应器上清液中 TOC 累积浓度在 11.8 ~ 63.3 mg/L 之间. GMBR 除了具有良好的有机物去除能力外, 还具有很好的硝化能力, 进水氨氮浓度为 28.1 ~ 38.4 mg/L 时, 接种颗粒污泥在 MBR 中经过 5 d 适应后即取得了良好的硝化效果, 如图 3 所示膜出水氨氮浓度小于 6.0 mg/L, 氨氮去除率为 85.4% ~ 99.7%; 另外, 好氧颗粒污泥系统在取得良好的硝化效果的同时也取得了相对稳定的总氮去除效果, 图 4 所示进水总氮浓度为 29.6 ~ 39.6 mg/L, 膜出水总氮去除率为 41.7% ~ 78.4%. 反应器 HRT 为 5.8 h 和 5.3 h 对于 GMBR 系统稳定后的有机物以及同步硝化反硝化效率几乎没有影响.

另外, 从图 2 ~ 4 可见, GMBR 中膜出水的污染物处理效果均优于反应器中上清液的, 说明膜组件的过滤作用对污染物去除效果的提高起到促进作用. 通常情况下, 氨氮和总氮的去除大部分在生物反应器中完成, 尤其是氨氮的去除, 95% 以上是在生物反应器中完成的. 然而反应器运行初期上清液 TOC 累积浓度较高, 这主要是由于颗粒污泥在膜生物反应器中需要一个适应过程^[10], 在相对封闭的环境中初始阶段部分颗粒和微生物解体与衰亡, 造成反应器上清液中有有机物累积, 但随着反应器的运行, 一部

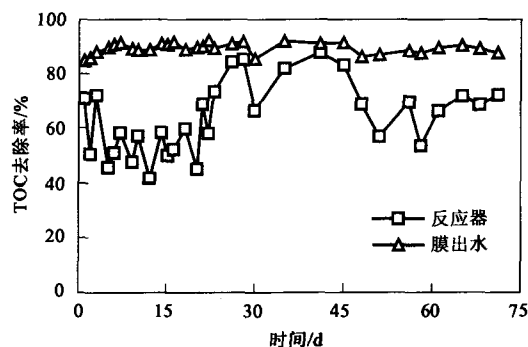
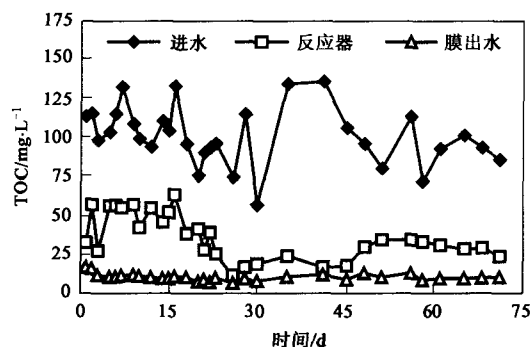


图 2 GMBR 有机物去除能力

Fig. 2 Organics removal performances of GMBR

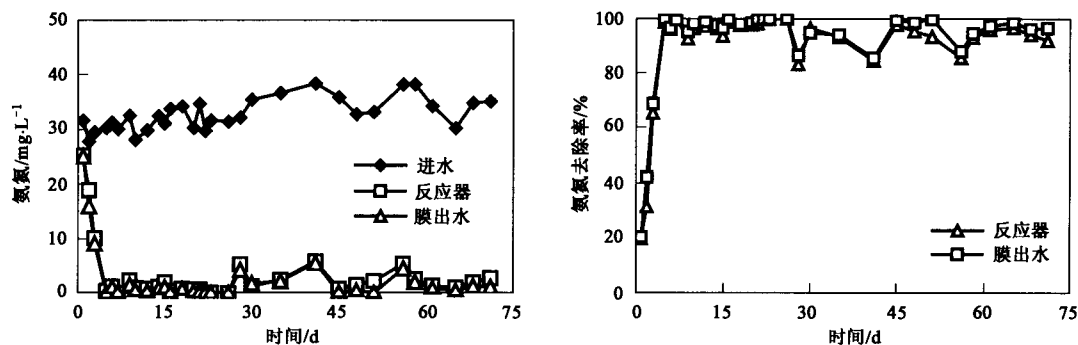


图3 GMBR 氨氮去除效果

Fig.3 Ammonium nitrogen removal performances of GMBR

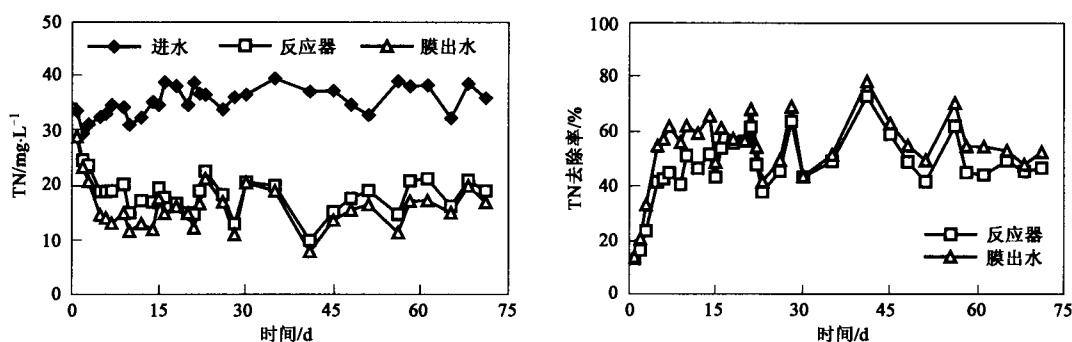


图4 GMBR 总氮去除效果

Fig.4 Total nitrogen removal performances of GMBR

分有机物被微生物重新利用,一部分随膜出水流出,使反应器中上清液有机物浓度逐渐下降并趋于稳定。

2.2 GMBR 中不同粒径污泥的同步硝化反硝化能力

好氧颗粒污泥本身是由絮状污泥演化而来,它介于污泥絮状形态和生物膜形态二者之间。由于膜分离作用使反应器系统处于相对封闭状态,在 GMBR 运行过程中出现絮状污泥和不同粒径的颗粒污泥共存的状态,因此,为进一步考察膜生物反应器中同步脱氮能力的来源,对反应器系统中不同粒径污泥的脱氮能力进行研究。首先,将污泥按粒径大小划分为 4 个区间: $< 0.18 \text{ mm}$; $0.18 \sim 0.45 \text{ mm}$; $0.45 \sim 0.9 \text{ mm}$; $> 0.9 \text{ mm}$ 。根据活性污泥微生物聚集体形态特征以及膜生物反应器的运行条件^[11],并结合显微镜对污泥形态的观察,将 GMBR 中粒径小于 0.18 mm 的污泥定义为絮状污泥,大于 0.18 mm 的污泥定义为颗粒污泥。取 GMBR 中污泥按上述不同粒径区间筛分后进行批式试验,分别进水后好氧曝气 300 min ,反应器中溶解氧均控制在 $2.0 \sim 3.0 \text{ mg/L}$ 。考察不同粒径区间污泥的同步硝化反硝化能力,试验结果如图 5 和表 1 所示。

由图 5 可以看出,不同粒径污泥有机物去除效率相近,TOC 去除率均在 90% 以上。并且有机物的降解过程均是在好氧 $30 \sim 60 \text{ min}$ 内经历快速降解后逐渐趋于稳定,在好氧 120 min 后反应器中 TOC 浓度几乎无任何变化。不同粒径污泥同样均具有较好的硝化能力, $< 0.18 \text{ mm}$ 、 $0.18 \sim 0.45 \text{ mm}$ 、 $0.45 \sim 0.9 \text{ mm}$ 、 $> 0.9 \text{ mm}$ 污泥的硝化效率分别为 85.17%、95.11%、96.98% 和 96.24%,颗粒污泥的硝化效果均达到 95% 以上,略高于絮状污泥的效果。各粒径污泥的硝化速率(以 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 计)如表 1 所示分别为 6.03、6.576、6.838 及 6.151 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。可见,GMBR 系统中无论是絮状污泥还是颗粒污泥在好氧条件下有机物去除能力和硝化效果并无明显差异。另外,不同粒径污泥在整个好氧过程中均没有发生亚硝酸盐累积现象,亚硝酸盐含量通常在 0.5 mg/L 以下。然而,从污泥的好氧总氮去除效果来看,不同形态的污泥却存在明显的差别。絮状污泥(粒径小于 0.18 mm)在整个好氧过程中几乎没有反硝化现象发生,其总氮去除率仅为 3.23%。而不同粒径区间的颗粒污泥则在同样的好氧条件下分别获得不同程度的总

氮去除效果.粒径 0.18 ~ 0.45 mm、0.45 ~ 0.9 mm 和 > 0.9 mm 的颗粒污泥的好氧总氮去除率分别为 21.06%、34.75%、47.76%,相应的 SND 效率分别为 19.08%、31.85%、49.27%.反硝化速率随着污泥粒径的增大逐渐增大,这说明在相同进水水质和溶解

氧浓度的条件下,粒径较大的颗粒污泥可以在内部形成更大的缺氧区,使更多的有机物用于反硝化脱氮;而粒径较小的颗粒污泥内部缺氧区较小或不稳定,更多的微生物要在好氧状况下生长代谢,因此有机物大部分被氧化,反硝化效率降低.

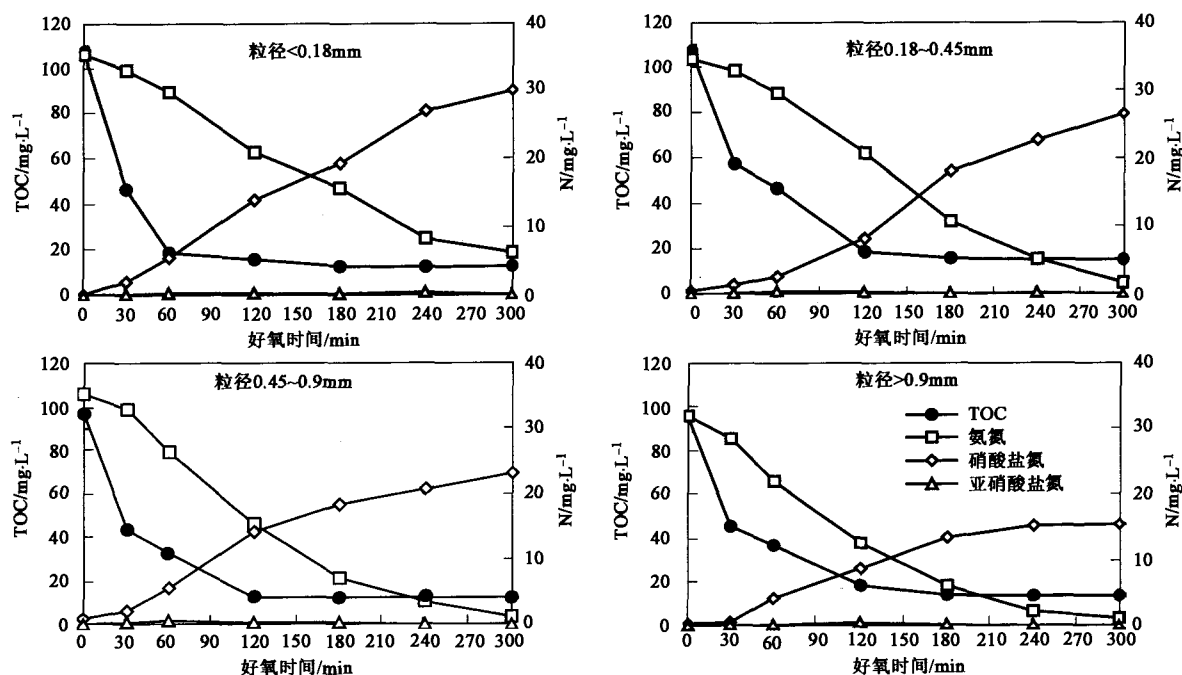


图 5 不同粒径污泥同步硝化反硝化能力

Fig. 5 Simultaneous nitrification and denitrification of different size sludge in GMBR

表 1 不同粒径污泥同步硝化反硝化能力

Table 1 SND characteristics of different size sludge in GMBR

项目	粒径范围/mm			
	< 0.18	0.18 ~ 0.45	0.45 ~ 0.9	> 0.9
初始氮源种类	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$
硝化速率(以 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 计)/ $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	6.030	6.576	6.838	6.151
反硝化速率(以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 计)/ $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	0.241	1.548	2.616	3.120
硝化效率/%	85.17	95.11	96.98	96.24
总氮去除率/%	3.23	21.06	34.75	47.76
SND 效率 ¹⁾ /%	≈ 0	19.08	31.85	49.27

1) SND 效率 = (好氧阶段去除氮氮 - 好氧末累积 $\text{NO}_3^- \text{-N}$)/好氧阶段去除氮氮

2.3 颗粒污泥结构特征

通过上述研究可知,GMBR 中颗粒污泥同步硝化反硝化作用主要依赖于污泥的颗粒形态,并且随着污泥粒径的增大,总氮去除能力增强.好氧颗粒污泥中同时含有硝化细菌和反硝化细菌,氨氮可以被颗粒污泥表层的硝化细菌硝化;而受氧传质能力的限制在颗粒污泥内部可以形成稳定持久的缺氧区,硝态氮又可以被颗粒污泥内部缺氧区的反硝化细菌

利用发生反硝化反应.另外,颗粒污泥好氧区和缺氧区比例大小以及颗粒污泥致密程度也决定了有机基质被好氧异养菌氧化或是用于反硝化碳源的数量,从而直接影响颗粒污泥同步硝化反硝化效率.

通过扫描电镜对 GMBR 中好氧颗粒污泥的形态以及内部特征进行详细观察,完善了对好氧颗粒污泥结构特征及其同步硝化反硝化作用机制的认识.图 6 为 GMBR 中好氧颗粒污泥外观和颗粒剖面照

片.其中图 6a 为好氧颗粒污泥整体外观状态,颗粒污泥表面有多处不规则突起,颗粒污泥呈椭球型,结构致密;图 6b 为颗粒污泥剖面图,颗粒内部具有明显的孔洞,呈现出各种沟和皱褶,存在较大的孔隙率,这主要是由于颗粒污泥内部基质传递性能减弱、流动能力较差,颗粒内部物质要与液相基质主体间进行物质交流所致.如图 6c 所示,颗粒污泥外层菌体结构致密,在致密层内紧邻着一个疏松层,疏松层

颜色较浅,并略呈白色;图 6d 为剖面图中心孔洞处菌体疏松的连接状况,颗粒内部孔洞之间疏松连接呈现出较大的孔隙和絮状结构;图 6e 为颗粒致密表层中菌体特征,颗粒污泥致密层中以球菌和短杆菌为主.颗粒污泥沿传质方向分层结构的特征以及相邻层之间菌体密度和生长状态的差异,进一步说明了在颗粒污泥中存在着适宜不同种类微生物生长的环境,可以为多菌种之间的协作共生提供良好的平台.

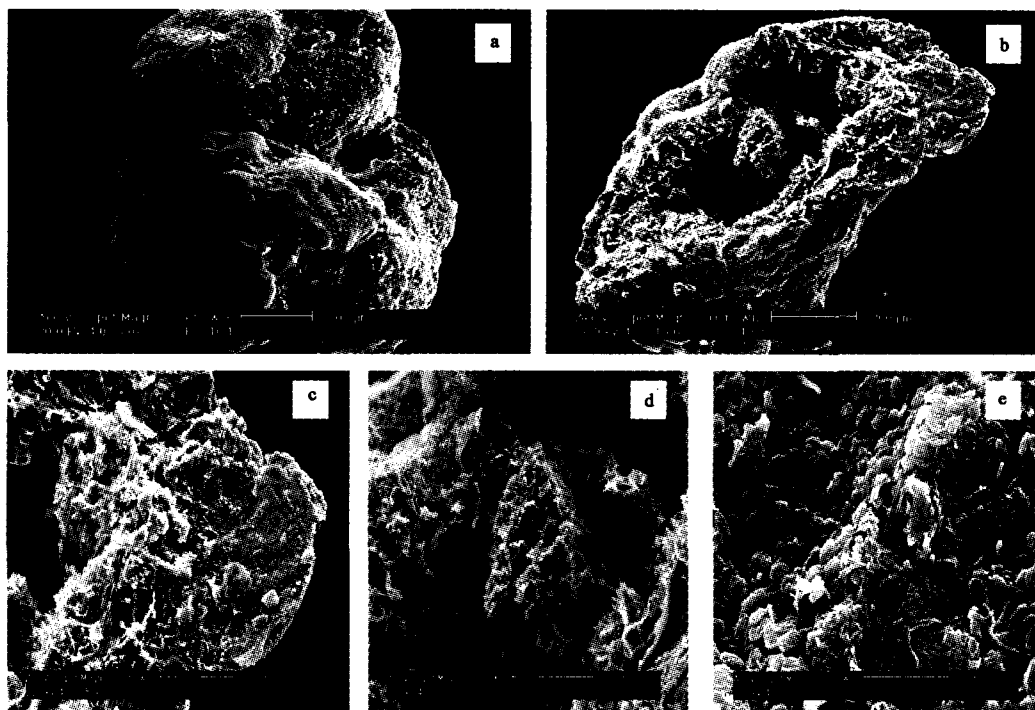


图 6 GMBR 中颗粒污泥外观及剖面特征

Fig.6 Morphology and section characteristics of granular sludge in GMBR

3 结论

(1) 好氧颗粒污泥膜生物反应器(GMBR)连续运行 71 d,实现了有机物、氨氮、总氮的同步去除.进水 TOC 浓度为 56.8 ~ 132.6 mg/L 时,膜出水 TOC 浓度稳定在 6.83 ~ 17.31 mg/L,去除率为 84.7% ~ 91.9%;进水氨氮浓度为 28.1 ~ 38.4 mg/L 时,接种颗粒污泥在 MBR 中经过 5 d 适应后即取得了良好的硝化效果,膜出水氨氮浓度小于 6.0 mg/L,氨氮去除率为 85.4% ~ 99.7%;另外,好氧颗粒污泥系统在取得良好的硝化效果的同时也取得了相对稳定的总氮去除效果,总氮去除率为 41.7% ~ 78.4%.

(2) 对反应器中不同粒径污泥的同步硝化反硝化研究表明,不同粒径污泥 TOC 去除率均在 90% 以上,并且有机物的降解过程均是在好氧 30 ~ 60 min

内经历快速降解后逐渐趋于稳定.不同粒径污泥同样均具有较好的硝化能力,< 0.18 mm、0.18 ~ 0.45 mm、0.45 ~ 0.9 mm 和 > 0.9 mm 污泥的硝化效率分别为 85.17%、95.11%、96.98% 和 96.24%,颗粒污泥的硝化效果均达到 95% 以上,略高于絮状污泥的硝化效果.絮状污泥在整个好氧过程中几乎没有反硝化现象发生,其总氮去除率仅为 3.23%,而不同粒径区间的颗粒污泥则在同样的好氧条件下分别获得不同程度的反硝化效果.粒径 0.18 ~ 0.45 mm、0.45 ~ 0.9 mm 和 > 0.9 mm 的颗粒污泥的好氧总氮去除率分别为 21.06%、34.75% 和 47.76%.

(3) 通过扫描电镜对颗粒污泥整体以及剖面的观察,可以看到颗粒污泥沿传质方向呈现出明显的层状结构,菌体生长密度以及环境的差异为多种不同代谢特征的微生物菌种共生提供了良好的生存环

境,也为有机物以及氮的同步去除提供了反应平台。

参考文献:

- [1] Yang W, Cicek N, Ilg J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America [J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, **270** (1-2): 201 ~ 211.
- [2] 木村尚史. 膜分離技術の発展と現状[J]. 用水と廃水, 1999, **41** (4): 7 ~ 10.
- [3] Han S S, Bae T H, Jang G G, *et al.* Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system[J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(7): 2393 ~ 2400.
- [4] Jun B H, Miyanaga K, Tanji Y, *et al.* Removal of nitrogenous and carbonaceous substances by a porous carrier-membrane hybrid process for wastewater treatment[J]. *J. Biochem. Eng.*, 2003, **14** (1): 37 ~ 44.
- [5] de Bruin L M M, de Kreuk M K, van der Roest H F R, *et al.* Aerobic granular sludge technology: An alternative to activated sludge? [J]. *Wat. Sci. Technol.*, 2004, **49**(11/12), 1 ~ 7.
- [6] Beun J J, Heijnen J J, van Loosdrecht M C M. N-removal in a granular sludge sequencing batch airlift reactor [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2001, **75**(1): 82 ~ 92.
- [7] de Kreuk M K, Heijnen J J, van Loosdrecht M C M. Simultaneous COD, nitrogen and phosphate removal by aerobic granular sludge [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2005, **90**(6): 761 ~ 769.
- [8] 王景峰, 王暄, 季民, 等. 聚糖菌颗粒污泥基于胞内储存物质的同步硝化反硝化[J]. *环境科学*, 2006, **27**(3): 473 ~ 477.
- [9] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [10] 王景峰, 王暄, 季民, 等. 颗粒污泥膜生物反应器同步硝化反硝化[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(4): 436 ~ 440.
- [11] 张树国, 顾国维, 吴志超. 膜生物反应器中污泥特性对膜污染的影响研究[J]. *工业水处理*, 2003, **23**(12): 8 ~ 11.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自 2006 年 5 月 1 日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创新性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

2005 年 12 月 1 日