

序批式颗粒污泥 MBR 中有机物去除及脱氮特性

王景峰 王 暄 卢 姗 季 民 刘卫华 杨造燕

(1. 天津大学环境科学与工程学院 天津 300072

2. 军事医学科学院卫生学环境医学研究所 天津 300050

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 在厌氧-好氧序批式 MBR 中接种好氧颗粒污泥建立颗粒污泥 MBR (granular sludge membrane bioreactor, GMBR) 系统, GMBR 具有良好的有机物去除及同步硝化反硝化脱氮效果。此外, GMBR 中污泥粒径分布变化监测结果表明, 在 GMBR 采取的运行方式下, 不仅能够基本维持接种颗粒污泥的形态, 还能够形成细小的颗粒污泥。

关键词 好氧颗粒污泥 颗粒污泥膜生物反应器 胞内储存物质 同步硝化反硝化

膜生物反应器 (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了广泛的研究与应用, 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^[1-6]。此外, 近年来好氧颗粒污泥因其沉降速度快、反应活性高, 利用其空间尺寸可以形成具有多种功能的微环境等特点而倍受关注, 已有研究者指出, 好氧颗粒污泥技术因其诸多优点可能会逐渐替代活性污泥技术成为污水生物处理的主流^[7]。因此如果能够将好氧颗粒污泥技术与膜技术有机结合, 就有可能在一体式 MBR 中实现多种污染物质的同步去除, 并且颗粒污泥较大的粒径以及致密的结构也可以提高混合液的过滤特性从而减缓膜污染。

本研究在 MBR 中接种好氧颗粒污泥建立颗粒污泥膜生物反应器 (granular sludge membrane bioreactor, GMBR), 采用序批式厌氧-好氧运行方式, 对于颗粒污泥膜生物反应器的有机物、氮的去除以及 MBR 中颗粒污泥稳定性等问题进行研究。

一、材料与方法

1. 试验装置与运行方式

MBR 反应器有效体积 10L, U 型聚偏氟乙烯中空纤维膜组件浸没于反应器中下部, 膜孔径 $0.22\mu\text{m}$, 膜面积 0.3m^2 。MBR 系统采用序批式运行方式, 由时间继电器控制进水、厌氧搅拌、曝气、曝气膜出水及闲置等全过程, 按照图 1 所示程序运行, 出水采用恒流泵抽吸出水, 出水水量由恒流泵调节控制, 采用 8min 出水/2min 停的出水方式。一周期内出水在出水水箱中混合即为出水水样。

反应器具体运行参数为: 进水 5min, 厌氧搅拌 60min, 曝气 90min, 曝气并膜出水 180min, 闲置 25min, 周期总长 360min。反应器体积交换率在运行 1~30 天控制为 37.4%, 31~60 天为 48.2%, 60 天后控制在 52%, 相应的膜通量由最初的 $5.2\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 增加至 $6.7\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 而后增至 $7.2\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。反应器运行 115 天膜组件没有进行任何水力或化学清洗。反应器运行 15 天后开始排泥, 周期末于反应器中部排泥, 平均 SRT 为 35~45 天。

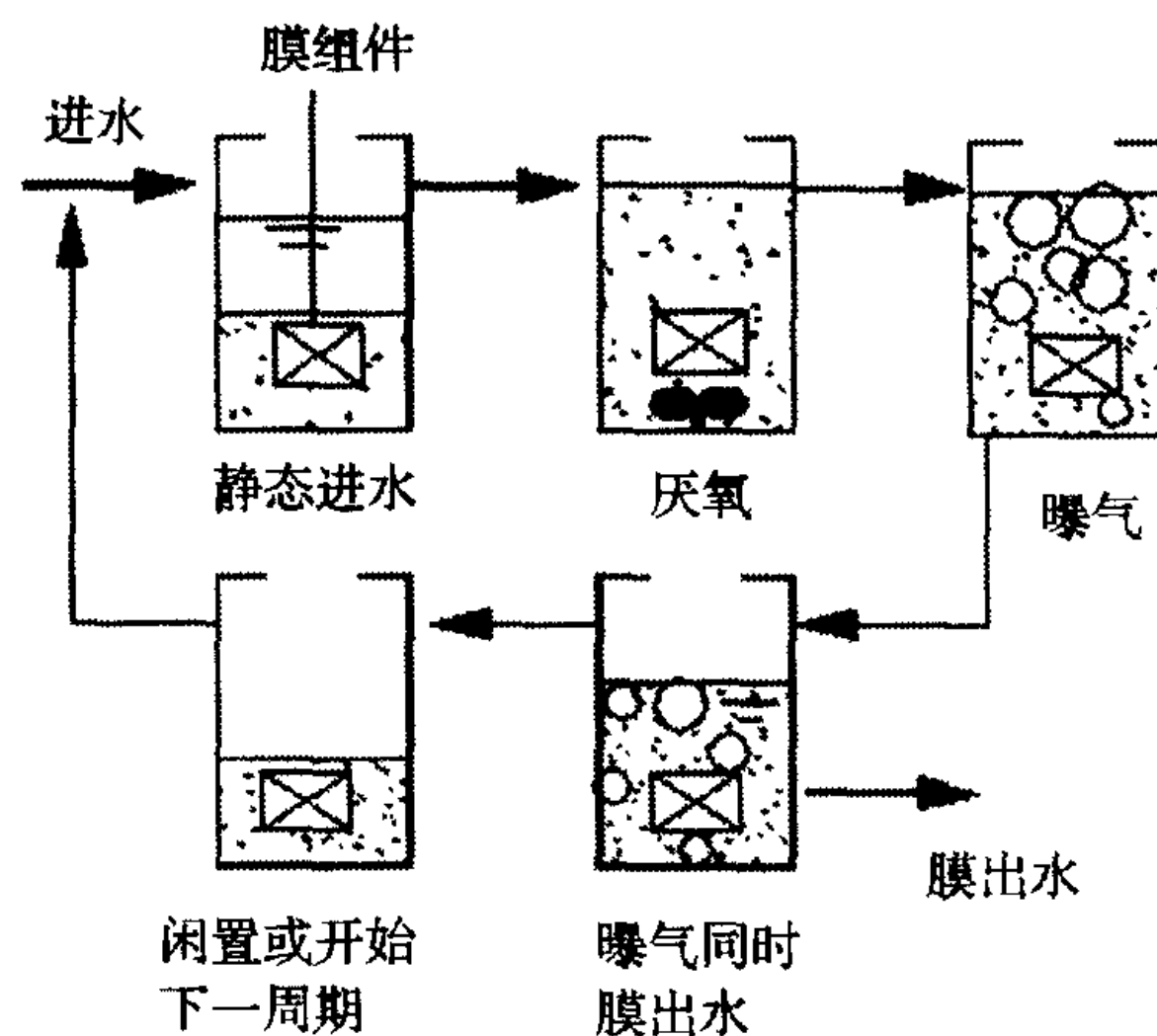


图1 MBR系统运行程序示意图

2. 进水水质及接种颗粒污泥

MBR 反应器进水以乙酸钠为有机基质, 配水主要成分为: 乙酸钠 400 ~ 700, $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{N}$ 30 ~ 100, $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{P}$ 2 ~ 8, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50, CaCl_2 20, KCl 20, MnCl_2 0.1, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1, ZnSO_4 0.1。以本实验室培养的聚糖菌颗粒污泥^[8]为接种污泥, 污泥 SVI 为 30 ~ 40 mL/g。

3. 分析项目及方法

TOC 采用催化氧化法测定 ($\text{Shimadzu TOC} - \text{V}_{\text{CPH}}$)。氨氮采用纳氏试剂法测定, 硝酸盐氮、亚硝酸盐氮采用多离子测定仪 (Hanna C200) 测定, 总氮采用过硫酸钾消解紫外分光光度法测定。胞内聚 β -羟基丁酸 (PHB) 采用次氯酸钠提取、三氯甲烷固定及有机溶剂清洗后, 采用硫酸消解紫外分光光度法测定^[9] (Varian Cary100)。MLSS 及 SVI 采用标准方法测定^[10], 溶解氧采用溶氧仪测定 ($\text{Hanna HI} - 9145$)。颗粒污泥粒径分布采用不同孔径 (0.18mm、0.45mm、0.6mm、0.9mm) 的标准筛筛分, 收集相应粒径的污泥分别测定 TSS, 并最终确定各组分的比例^[11]。

二、结果与讨论

1. 颗粒污泥 MBR 中有机物、氮去除效果

颗粒污泥 MBR 对有机物、氨氮、总氮的去除效果分别如图 2、3、4 所示。从图 2 可以看出, 进水 TOC 为 160.9 ~ 308.4mg/L 时, 颗粒污泥 MBR 的 TOC 去除率为 65.7% ~ 98.6%, 实际上 MBR 运行第 11 天 TOC 去除率即达 91.6% 并在之后的运行中保持在 90% 以上。随着进水氨氮浓度的增加及反应器体积交换率的增加, 相应的氮负荷逐步加大, 颗粒污泥 MBR 始终保持良好的硝化效果, 如图 3 所示进水氨氮为 29.8 ~ 83.6mg/L 时, 氨氮去除率为 85.4% ~ 98.9%。此外, 颗粒污泥 MBR 能够获得较好的反硝化效果, 如图 4 所示运行过程中总氮去除率为 66.1% ~ 95.1%。

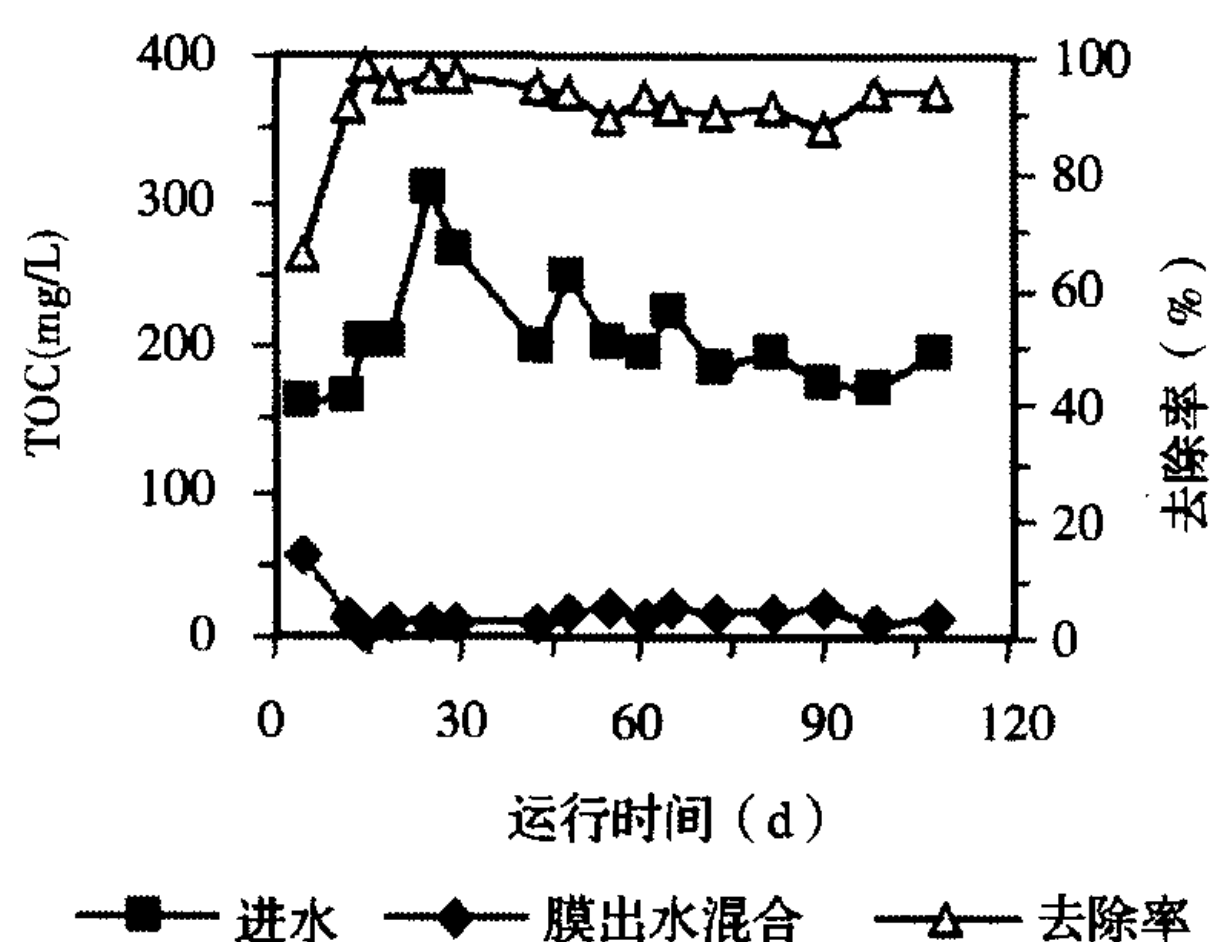


图2 颗粒污泥 MBR 中有机物去除效果

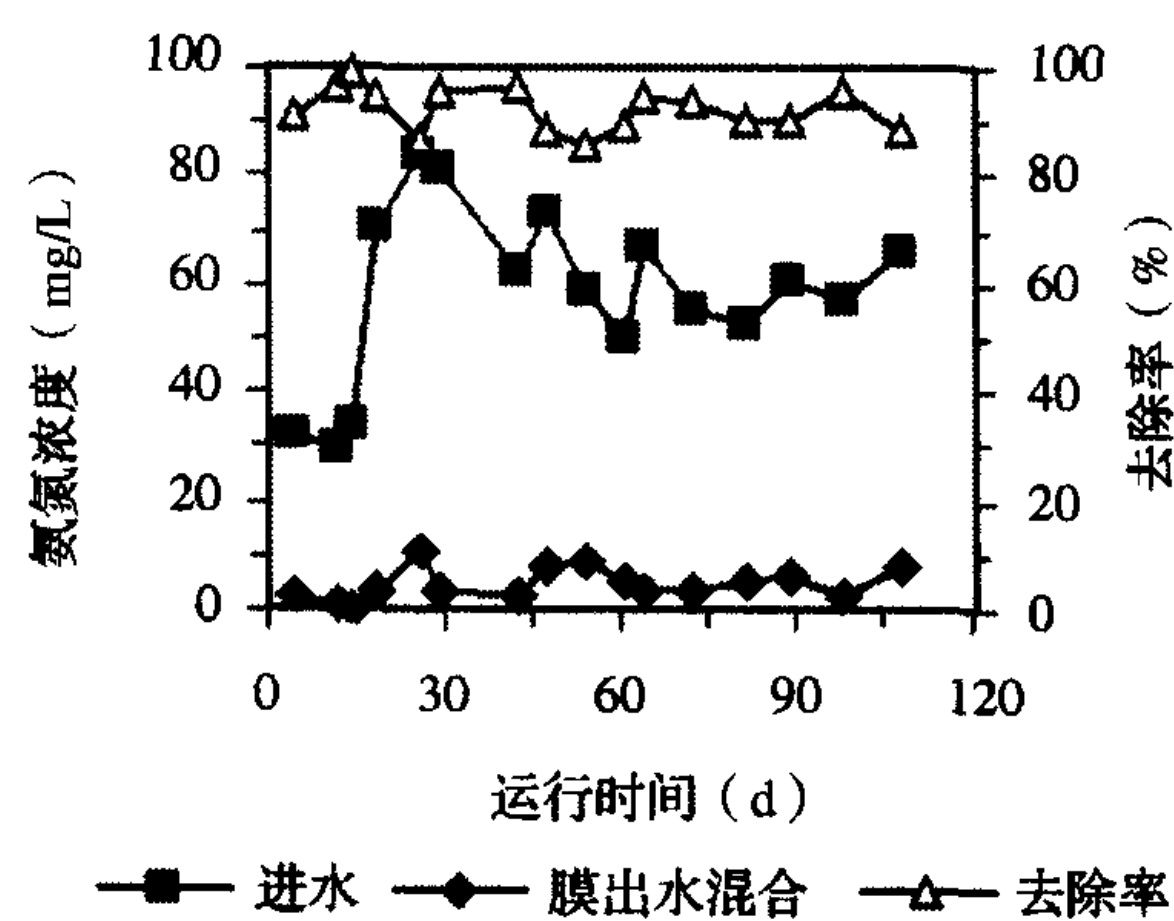


图3 颗粒污泥 MBR 中氨氮去除效果

2. 颗粒污泥 MBR 中基于胞内储存物质的同步硝化反硝化

颗粒污泥 MBR 中典型周期 TOC、胞内 PHB、氨氮、硝酸盐氮及亚硝酸盐氮变化如图 5 所示。可以看出, 厌氧阶段伴随着有机物的吸收, 胞内多聚物 PHB 含量增加, 厌氧 TOC 去除率 (以厌氧 0 时刻计) 为 74.4%。进入好氧阶段伴随着氨氮的快速去除 (硝化), 没有显著的亚硝酸盐氮形成, 而好氧末硝酸盐氮累计量仅为 7.4mg/L, 以厌氧 0 时刻计周期氨氮去除率为 98.9%, 周期总氮去除率为 68.6%, 表明颗粒污泥 MBR 中好氧阶段发生了同步硝化反硝化, 由于氧传质的限制颗粒污泥内部形成的缺氧微环境为反硝化菌提供了适当的反硝化条件, 相应的 SND 效率^[12]为 69.5%。

此外,溶解性有机物大部分在厌氧阶段去除并以胞内多聚物 PHB 形式储存,好氧初 TOC 仅剩余 19.1mg/L,并且好氧阶段没有显著的有机物利用,好氧 TOC 去除率仅增加 0.6%,显然在好氧阶段去除的少量溶解性有机基质不足以反硝化过程提供碳源。实际上由于好氧条件下反硝化发生于颗粒内部的缺氧区,即使好氧阶段存留一定数量的溶解性有机物,基于传质的限制其它异养细菌也要较反硝化菌优先利用这部分基质。而另一方面,如图 5 所示,好氧阶段伴随着总氮的去除,胞内储存物质 PHB 含量均规律性降低,在排除了溶解性基质为主要反硝化碳源的可能后,可以认为好氧阶段反硝化所需的碳源主要来自于胞内储存多聚物 PHB。

3. GMBR 系统中颗粒污泥的稳定性

粒径是颗粒污泥的重要特征参数之一,对于污泥的沉降性能、传质特性以及生物活性具有显著的影响。显然,在 GMBR 中颗粒污泥形态的变化对于系统的稳定运行(污染物质去除效果、混合液可过滤特性、膜污染状况等)具有重要的影响。因此在 GMBR 运行过程中定期采用筛分法监测污泥粒径变化,在筛分实验中将污泥按照粒径划分为五个区间: $<0.18\text{mm}$; $0.18 \sim 0.45\text{mm}$; $0.45 \sim 0.6\text{mm}$; $0.6 \sim 0.9\text{mm}$; $>0.9\text{mm}$ 。常规活性污泥絮体粒径一般介于 $20 \sim 200\mu\text{m}$ 之间^[13],MBR 中污泥絮体粒径通常低于 $120\mu\text{m}$ ^[14]。因此实验中将粒径小于 0.18mm 的污泥称为絮状污泥,而将粒径大于 0.18mm 的污泥定义为颗粒化污泥。

颗粒污泥 MBR 运行过程中不同粒径范围的污泥浓度及百分含量变化如图 6、图 7 所示。GMBR 接种污泥浓度为 3010mg/L ,从图 6 可以看出,反应器中污泥浓度随着运行时间的延长逐步增加,80 天后趋于稳定,第 111 天时污泥浓度为 7267mg/L 。其中,粒径大于 0.9mm 的颗粒污泥初始浓度为 2387mg/L ,运行初期部分颗粒解体造成其浓度有所降低,运行 20 天后该粒径范围的污泥浓度趋于稳定(图 6),第 111 天其污泥浓度为 1794mg/L ,但是由于 GMBR 中总污泥浓度的增加,粒径大于 0.9mm 的颗粒污泥的相对百分含量在运行前期快速下降(图 7),至 50 天左右趋于稳定并维持 $25\% \sim 35\%$ 之间。粒径为 $0.6 \sim 0.9\text{mm}$ 以及 $0.45 \sim 0.6\text{mm}$ 的颗粒污泥接种浓度分别为 452mg/L 及 102mg/L ,运行初期随着粒径大于 0.9mm 颗粒的小部分解体,这两个粒径范围的颗粒污泥浓度均有所增加(图 6),相应的百分含量在运行初期则经历了先增加后降低的过程,20 天后基本趋于稳定,第 111 天 GMBR 中粒径为 $0.6 \sim 0.9\text{mm}$ 以及 $0.45 \sim 0.6\text{mm}$ 的颗粒污泥浓度分别为 672mg/L 及 449mg/L ,相应的百分含量分别为 9.2% 及 6.2% 。粒径为 $0.18 \sim 0.45\text{mm}$ 的小颗粒污泥初始浓度为 54mg/L ,随着运行过程其污泥浓度和百分含量均缓慢增加,第 50 天之后增加幅度加大,至 111 天污泥浓度及百分含量分别为 1562mg/L 及 21.5% 。粒径小

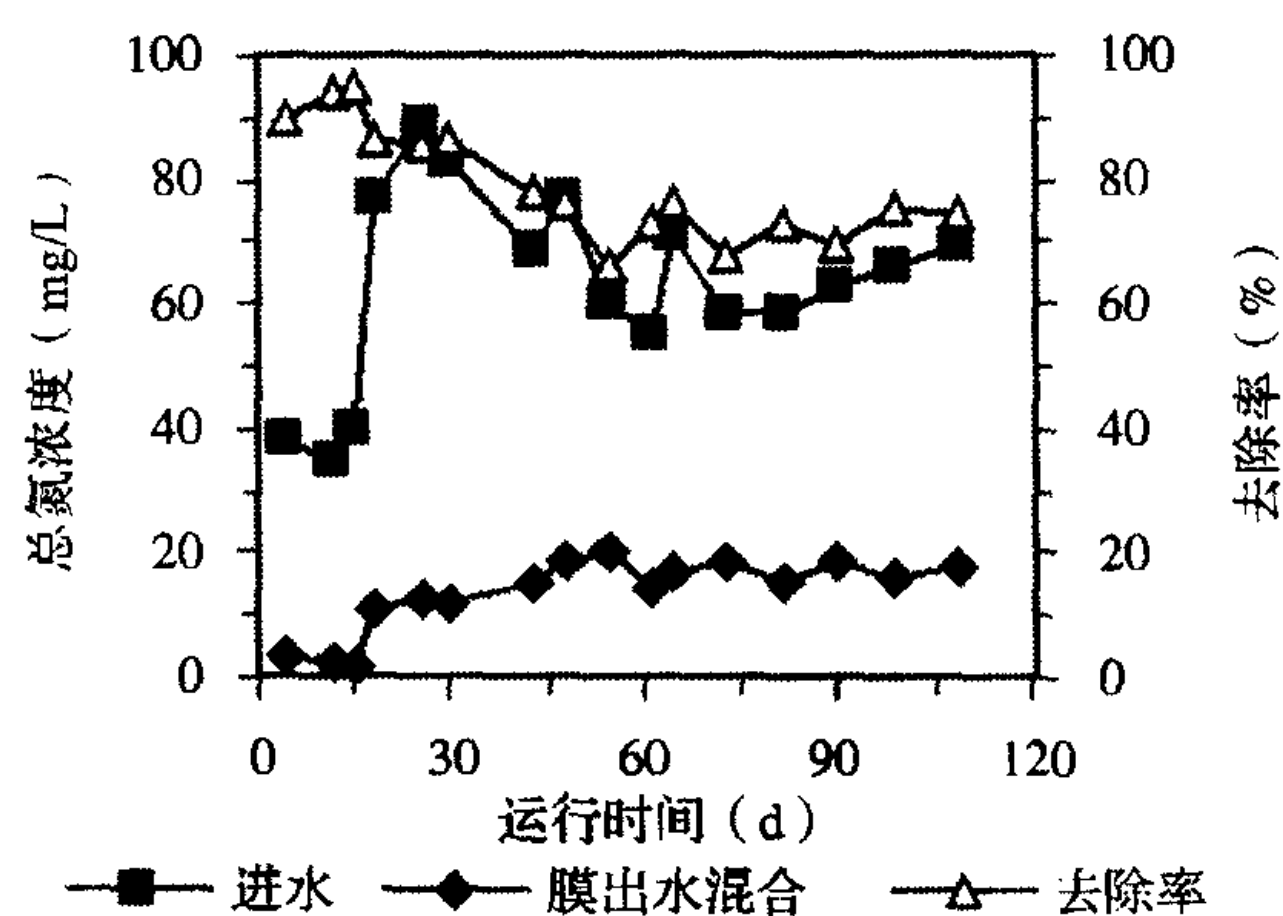


图4 颗粒污泥 MBR 中总氮去除效果

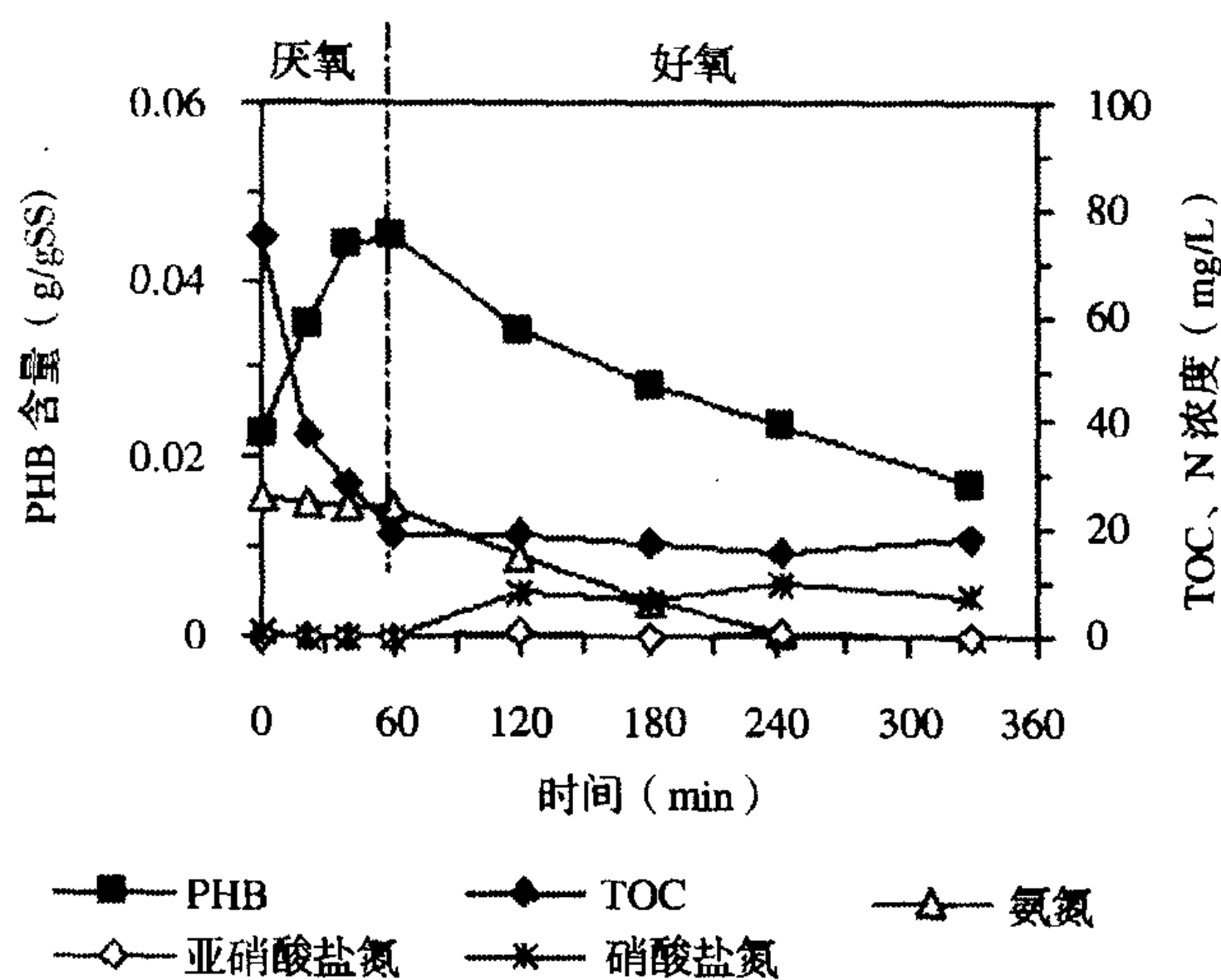


图5 颗粒污泥 MBR 典型周期有机物、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮及胞内 PHB 变化曲线

于 0.18mm 的絮状污泥在 GMBR 中的变化趋势最为明显, 运行初期污泥浓度及百分含量迅速增加, 50 天后趋于稳定, 污泥浓度为 2200 ~ 2800mg/L, 百分含量维持在 35% ~ 40% 之间。

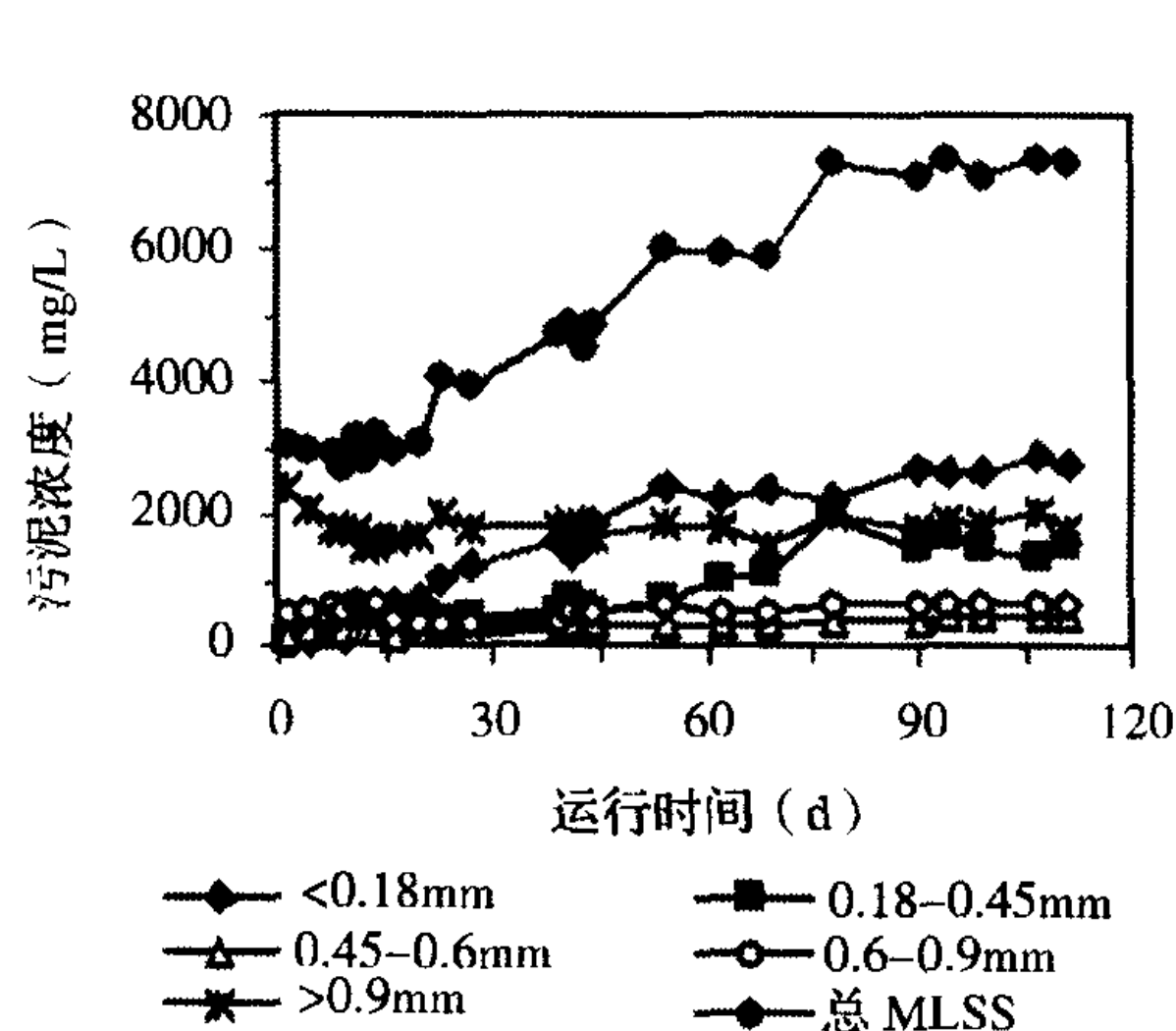


图 6 GMBR 运行过程中不同粒径污泥浓度变化

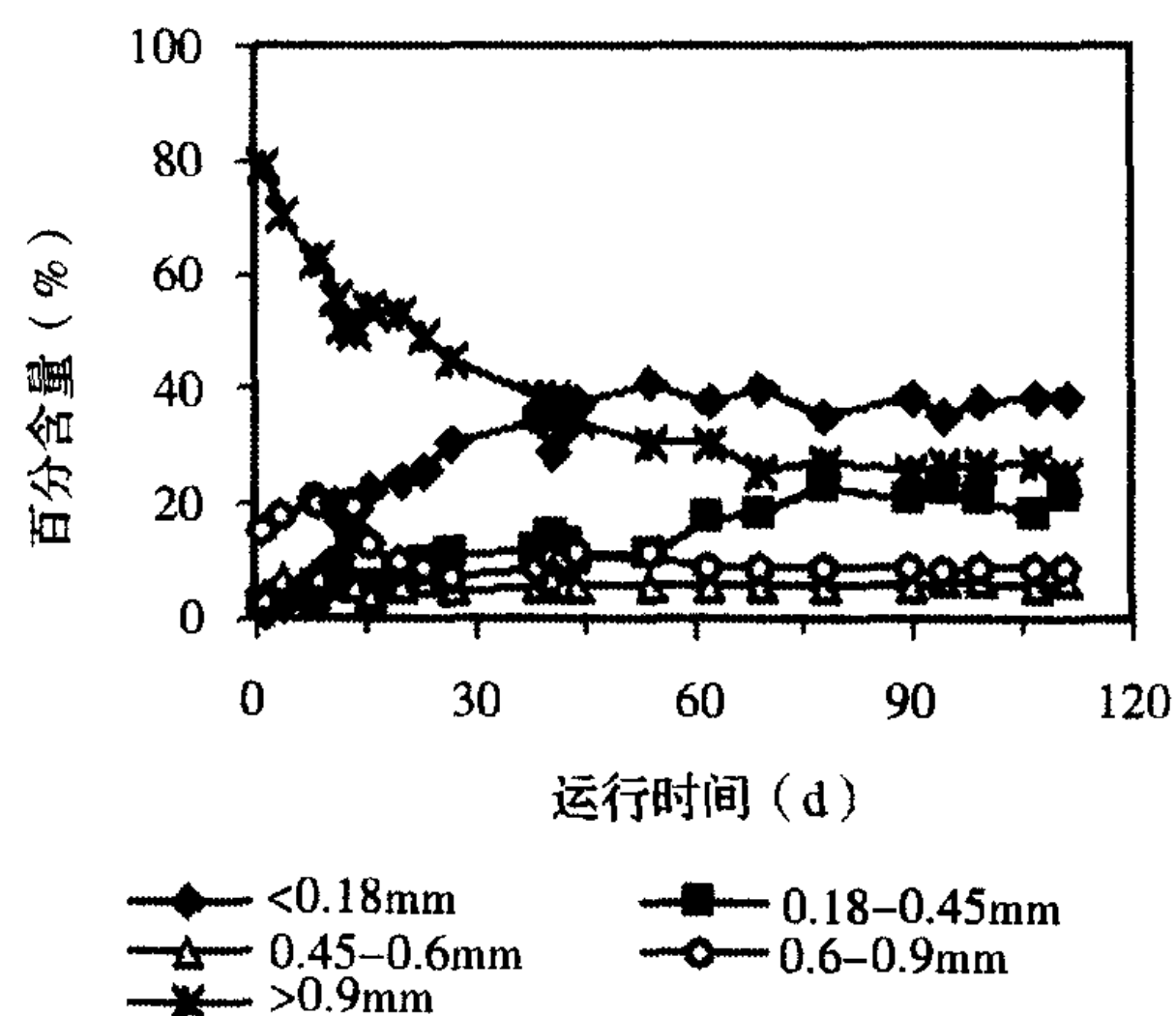


图 7 GMBR 运行过程中不同粒径污泥百分含量变化

可以看出, 在 GMBR 运行过程中, 除了粒径大于 0.9mm 的颗粒污泥在运行初期部分解体外, 粒径大于 0.45mm 的颗粒污泥基本可以维持形态稳定, 反应器中污泥浓度的增加主要是由于粒径 0.18 ~ 0.45mm 的小颗粒污泥及小于 0.18mm 的絮状污泥的增加造成的。此外需要指出的是, 粒径 0.18 ~ 0.45mm 的小颗粒污泥的增加主要是在运行 50 天后粒径大于 0.45mm 的颗粒污泥浓度趋于稳定后完成的, 这意味着在 GMBR 采取的运行方式下, 不仅能够基本维持接种颗粒污泥的形态, 还能够形成细小的颗粒污泥。运行末期, GMBR 中不同粒径污泥的浓度及百分含量均趋于稳定, 粒径 0.18mm 以上的颗粒污泥约占污泥总量的 60% ~ 65%。

目前, 关于好氧颗粒污泥的研究主要集中于 SBR、SBAR 等反应器, 膜生物反应器中好氧颗粒污泥的形成及稳定性的研究尚不多见, 本文仅给出这一现象, 关于膜生物反应器中颗粒污泥理化、表面性质的稳定、颗粒形态对于膜污染的影响等内容将另文讨论。

三、结论

(1) 在序批式 MBR 中接种好氧颗粒污泥建立颗粒污泥 MBR 系统, GMBR 具有良好的有机物去除及硝化、反硝化效果, 进水 TOC 为 160.9 ~ 308.4mg/L 时, 颗粒污泥 MBR 的 TOC 去除率为 65.7% ~ 98.6%, 进水氨氮为 29.8 ~ 83.6mg/L 时, 氨氮去除率为 85.4% ~ 98.9%, 总氮去除率为 66.1% ~ 95.1%。

(2) 此外, 对于 GMBR 典型周期 TOC、胞内 PHB、氨氮、硝酸盐氮及亚硝酸盐氮变化的测定分析表明有机物主要在厌氧阶段去除并以胞内储存物质 PHB 形式储存, 氨氮主要是在好氧阶段经由同步硝化反硝化去除的, 并且反硝化碳源主要来自胞内储存物质 PHB。

(3) 对于 GMBR 中污泥粒径分布变化的监测结果表明, 在 GMBR 采取的运行方式下, 不仅能够基本维持接种颗粒污泥的形态, 还能够形成细小的颗粒污泥。运行末期, GMBR 中不同粒径污泥的浓度及百分含量均趋于稳定, 粒径大于 0.18mm 的颗粒污泥约占污泥总量的 60% ~ 65%。

参考文献

- [1] S S Han, T H Bae, G G Jang, et al. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system [J]. Process Biochemistry, 2005; 40 (7): 2393 ~ 2400
- [2] 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. 环境科学学报, 2005; 25

- (2): 242 ~ 248
- [3] I T Yeom, Y M Nah, K H Ahn. Treatment of household wastewater using an intermittently aerated membrane bioreactor [J]. *Desalination*, 1999; 124: 193 ~ 204
- [4] 何圣兵, 王宝贞, 王琳. 生物膜 - 膜生物反应器处理生活污水的试验研究 [J]. *给水排水*, 2002; 28 (11): 21 ~ 24
- [5] B H Jun, K Miyana, Y Tanji, 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
- [6] 成英俊, 张捍民, 张兴文等. 生物膜 - 膜生物反应器脱氮除磷性能 [J]. *中国环境科学*, 2004; 24 (1): 72 ~ 75
- [7] 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
- [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): 81 ~ 85
- [9] 河野哲郎. 活性污泥微生物の细胞贮藏物质 (PHB) の测定方法 [J]. *用水と烧水*, 1987; 29 (3): 32 ~ 35
- [10] 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
- [11] Laguna A, Ouattara A, Gonzalez R O, et al. A simple and low cost technique for determining the granulometry of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge [J]. *Wat. Sci. Technol.*, 1999; 40 (8): 1 ~ 8
- [12] Third K A, Burnett N, Cord - Ruwisch R. Simultaneous nitrification and denitrification using stored substrate (PHB) as the electron donor in a SBR. *Biotechnol. Bioeng.*, 2003; 83 (6): 702 ~ 706
- [13] 张自杰. 排水工程 (下册) [M]. 第三版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1996; 87 ~ 88
- [14] 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