

复合式膜生物反应器强化脱氮除磷的实验研究

刘 硕, 王宝贞, 王 正, 蒋轶锋

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:在传统好氧膜生物反应器(MBR)的基础上,结合厌氧/缺氧/好氧(A^2/O)工艺开发了复合式 A^2/O 膜生物反应器,并对其处理小区生活污水中的氮、磷等污染物的特性进行了研究。实验表明:在各自合适的条件下复合式 A^2/O 膜生物反应器可保证化学需氧量(COD)的平均去除率达到 90.17%, NH_4^+-N 的去除率可达到 92.32%, 总氮(TN)平均去除率可达到 72%, 而总磷(TP)的平均去除率达到 71.23%。

关键词:膜生物反应器; A^2/O 工艺; 强化脱氮; 强化除磷; 硝化; 反硝化

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)05-0040-05

Study on combined membrane biological reactor for enhanced nitrogen and phosphorus removal

LIU Shuo, WANG Baozhen, WANG Zheng, JIANG Yi-feng

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: A combined anaerobic/anoxic/aerobic (A^2/O) membrane biological reactor based on the conventional A^2/O activated sludge process and aerobic membrane biological reactor was developed to enhance biological nitrogen and phosphorus removal for domestic sewage treatment and reuse, and its performance was investigated. The experimental results showed that under optimal conditions the removal efficiency of COD came up to 90.17%, the NH_4^+-N and TN removal efficiency can be as high as 92.32% and 72% respectively, and the TP removal efficiency can be up to 71.23%.

Key words: membrane biological reactor (MBR); A^2/O process; enhanced nitrogen removal; enhanced phosphorus removal; nitrification; denitrification

氮和磷是导致水体富营养化的主要物质,磷是控制水体富营养化的重要限制因素^[1]。目前许多污水处理工艺如缺氧-好氧(A/O)脱氮工艺、厌氧-好氧(A/O)除磷工艺和厌氧-缺氧-好氧(A^2/O)生物脱氮除磷工艺等均已被发展应用于氮磷的去除,并取得稳定的运行效果,但这些工艺需要配套建设预处理、生物处理、沉淀和污泥处理系统,且需较长的水力停留时间(HRT),更适于在大型的城市污水处理厂采用,并且出水还需进行深度处理才可以进行回用。膜生物反应器(MBR)是传统活性污泥工艺的改进,是膜组件与生物反应器的复合体。MBR用于固液分离有诸多的优点,在MBR中可保持高生物浓度,允许系统处理高浓度的污水且结构紧凑。在MBR中,污泥的停留时间(SRT)可以不依赖于水力停留时间而单独加以控制,因此较长的SRT可保证如硝化菌这类生长速度缓慢的微生物在系统被完全

地保留,这也使系统的运行管理更容易,而且膜的应用可使处理系统保证高质量的出水水质,进行多种用途的回用。好氧MBR工艺的实际商业应用最早出现在20世纪70年代末期的北美,紧接着出现在80年代早期的日本^[2]。对于好氧MBR工艺而言,均可获得良好的化学需氧量(COD)、悬浮固体(SS)和氨氮去除效率,但单一的好氧条件不能满足总氮(TN)和磷的去除,因此对污水中营养负荷的削减需求就越来越强烈^[3]。笔者将传统的好氧MBR与 A^2/O 生物脱氮除磷工艺相结合,设计出由缺氧区、厌氧区和好氧区组成并在好氧区放置膜组件的复合式 A^2/O 膜生物反应器,通过复合式 A^2/O 膜生物反应器中活性污泥由好氧区向缺氧区和厌氧区的回流,同时通过排泥来保证一定的SRT来强化MBR对生活污水中氮和磷的去除效果,以实现小区生活污水的回用以及MBR内部和出水中营养物质的去除。

收稿日期:2006-01-23;修回日期:2006-03-20

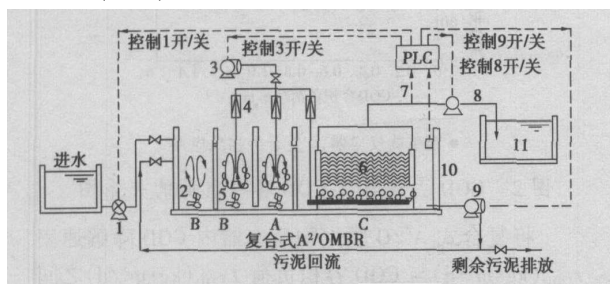
基金项目:“863计划”水污染治理技术与工程专项课题:膜材料与膜生物反应器研究(2002AA601230)

作者简介:刘硕(1978-),女,博士生;王宝贞(1932-),男,教授,博士生导师,主要从事水污染控制及回用方面的研究,0451-87011916,baozhen@public.hr.hl.cn。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置(见图 1)由 A^2/O 生物反应器、帘式中空纤维膜组件、进出水抽吸系统、曝气系统、搅拌系统及控制系统等组成。生物反应器采用了 A^2/O 活性污泥工艺池型,由缺氧区(A区)、厌氧区(B区)、好氧区(C区)3部分组成。



1—进水泵;2—液下搅拌机;3—鼓风机;4—气体流量计;5—曝气头;6—中空纤维膜;7—压力表;8—抽吸泵;9—污泥回流泵;10—液位计;11—清水池;A—缺氧区;B—厌氧区;C—好氧区

图 1 复合式 A^2/O 膜生物反应器工艺流程图

帘式中空纤维膜组件置于生物反应器的好氧区内,膜组件的参数为:材质为聚乙烯,膜丝面积 8 m^2 ,孔隙率 $40\% \sim 50\%$,孔径 $0.4 \mu\text{m}$,膜壁厚 $40 \sim 50 \mu\text{m}$,膜通量 $0.8 \sim 1.0 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

好氧区底部布设穿孔曝气管,曝气量由空气流量计调节,好氧区的溶解氧质量浓度控制在 $3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 。原生污水由蠕动泵(XIEDA BT03 型)送入复合式 A^2/O 膜生物反应器的缺氧区与好氧区,回流的混合液流入厌氧区和好氧区。复合式 A^2/O 膜生物反应器的膜出水采用间歇出水的方式,通过抽吸泵与膜组件相连接将膜渗透液抽出,出水抽吸泵的型号与进水泵相同。为了保证反硝化的进行和磷的去除,复合式 A^2/O 膜生物反应器好氧区的混合液以 200% 的回流比回流至缺氧区的前端与进水混合。本试验装置通过微型可控制编程器(PLC)实现对系统的自动控制,通过浮球液位计和电接点压力表向 PLC 输入信号控制进水泵、空压机、回流泵和出水泵的开启,保证控制生物反应器内液位的恒定,实现反应器进出水的连续运行。复合式 A^2/O 膜生物反应器的 HRT 为 11 h ,在实验期间装置内各个区的温度为 $24 \sim 26$ 。进水取自哈尔滨市某小区排水泵站的生活污水,进水水质的变化如表 1 所示。实验所用的活性污泥取自某宾馆污水处理系统中具有良好硝化性能的污泥。

1.2 实验方法

1.2.1 分析项目及方法

常规的分析项目包括 pH、DO(溶解氧)、COD、

(上接第 39 页)

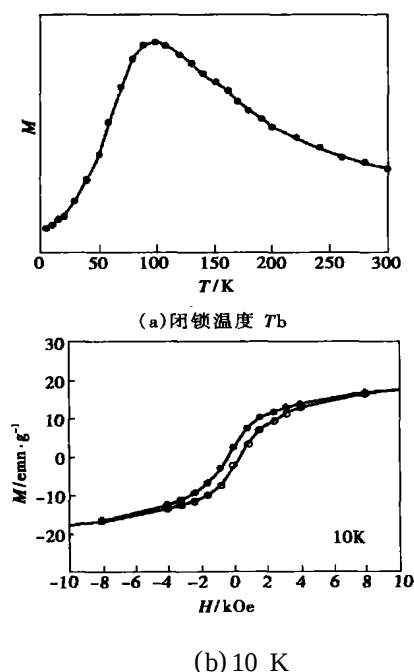


图 3 粒径为 7 nm 的钴纳米粒子的磁滞回线

参考文献

- [1] Christodoulides J A, Zhang Y, Hadjipanayis G C, et al. CoPt and FePt nanoparticles for high density recording media[J]. IEEE Trans Magn, 2000, 36: 2333 - 2335.
- [2] Dinega P D, Bawendi M G. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 1788 - 1791.
- [3] Sun S H, Murray C B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices[J]. J App Phys, 1999, 85: 4325 - 4330.
- [4] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and structural characterization of semiconductor nanocrystallites[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 8706 - 8715.
- [5] LaMer V K, Dinegar R H. Theory, production and mechanism for formation of monodispersed hydrosols[J]. J Am Chem Soc, 1950, 72: 4847 - 4854.
- [6] Mirkin C A, Letsinger R L, Mucic R C, et al. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials[J]. Nature, 1996, 382: 607 - 609.
- [7] Pelecky L D L, Rieke R D. Magnetic properties of nanostructured materials[J]. Chem Mater, 1996, 8: 1770 - 1783. ■

表 1 实验中采用的生活污水进水水质

参数	数值(平均值)
COD/mg L ⁻¹	93.51 ~ 460.45 (234.14)
BOD ₅ /mg L ⁻¹	74.5 ~ 279.6 (155.85)
SS 质量浓度/mg L ⁻¹	45 ~ 155 (94.5)
TN 质量浓度/mg L ⁻¹	22.24 ~ 46.68 (33.29)
NH ₄ ⁺ -N 质量浓度/mg L ⁻¹	14.7 ~ 55.0 (36.48)
NO ₂ ⁻ -N 质量浓度/mg L ⁻¹	0.04 ~ 0.35 (0.11)
NO ₃ ⁻ -N 质量浓度/mg L ⁻¹	0.004 ~ 0.640 (0.19)
TP 质量浓度/mg L ⁻¹	2.17 ~ 4.01 (2.94)
pH	7.05 ~ 8.01
温度/	20 ~ 25

NH₄⁺-N、TN、NO_x-N、SS 和 VSS(挥发性悬浮固体)。对 COD 的分析采用 5B-1 型快速测定仪;测定 pH、DO 采用 Multi 350i 多参数在线测定仪;NO₃⁻-N 采用酚二磺酸分光光度法分析;对 NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法分析;NH₄⁺-N 采用纳氏剂光度法分析;TN 的分析采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法;总磷(TP)采用钼锑抗分光光度法;对活性污泥悬浮固体(MLSS)、SS 和 VSS 的测定均按照国家环保局颁布的标准方法进行^[4]。

1.2.2 实验方案

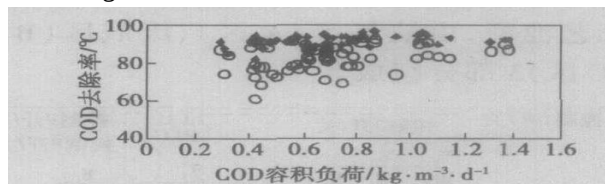
实验分 2 个阶段进行,第 1 阶段为启动及全好氧运行阶段,60 d 后反应器中的污泥浓度由 3 g/L 增至 10 g/L,在此期间将复合式 A²/O 膜生物反应器以传统好氧膜生物反应器方式运行,将各反应区都进行曝气,溶解氧质量浓度均控制在 3 ~ 4 mg/L,同时对系统及膜出水中的 COD、NH₄⁺-N、TN、TP 进行测定;第 2 阶段为强化脱氮除磷阶段,通过排泥使系统中的污泥质量浓度保持在 8 g/L,在此期间在复合式 A²/O 膜生物反应器中缺氧区及厌氧区放置搅拌器,好氧区的溶解氧质量浓度均控制在 3 ~ 4 mg/L,同时对系统及膜出水中的 COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、TN、TP 进行测定。

2 结果和讨论

2.1 有机物去除效能分析

在实验进行的 2 个阶段,进水 COD 值的变化均较大,COD 容积负荷在 0.28 ~ 1.39 kg/(m³·d)内波动,平均进水 COD 容积负荷为 0.7 kg/(m³·d)(见图 2)。系统耐 COD 冲击负荷能力较强,COD 主要靠活性污泥去除,中空纤维膜不会对其降解,但膜的强制

截留作用能保证出水,把一些难降解的大分子截留在反应器中,增加其在曝气池中的停留时间,从而得到降解。在实验的 2 个阶段,复合式 A²/O 膜生物反应器内的活性污泥对 COD 的去除率在 61 % ~ 94 %,但膜出水水质较为稳定,膜出水 COD 的平均值为 19.70 mg/L,COD 总去除率为 90.61 %。



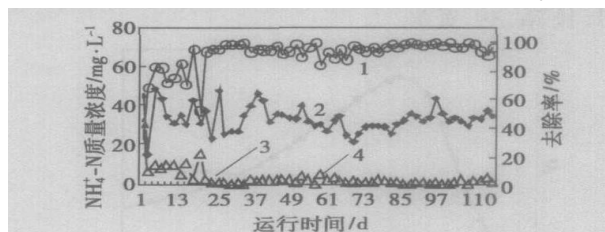
• 膜生物反应器; ° 复合生物反应器

图 2 COD 去除率与 COD 容积负荷的关系图

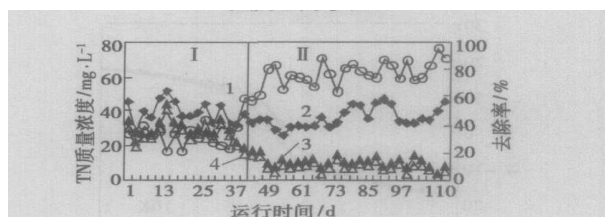
将复合式 A²/O 膜生物反应器内 COD 降解速率 r_{COD} (kg m³/d) 与 COD 容积负荷 L_{COD} (kg m³/d) 之间的相关性进行了计算,结果是随着 COD 容积负荷的增加反应器内 COD 的降解速率 L_{COD} 增大,其相关性为 $r_{\text{COD}} = 0.9116L_{\text{COD}} - 0.0551$, $R^2 = 0.9703$ 。表明复合式 A²/O 膜生物反应器在较高的 COD 容积负荷下可保证良好的处理效果,这是由于高的 COD 容积负荷保证了反应器中高的生物体浓度^[5]。

2.2 氮的去除

硝化和反硝化分别发生在好氧区和缺氧区。实验期间进水、膜渗透液和好氧区混合液中 NH₄⁺-N 和 TN 浓度变化及去除率见图 3 和图 4。进水



1—去除率;2—进水;3—膜出水;4—好氧区混合液

图 3 复合式 A²/O 膜生物反应器中 NH₄⁺-N 浓度的变化

1—去除率;2—进水;3—好氧区混合液;4—膜出水

图 4 复合式 A²/O 膜生物反应器中 TN 浓度的变化

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN 的容积负荷在 $0.047 \sim 0.140 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $0.079 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $0.15 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的范围波动, 平均进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN 的容积负荷为 $0.1011 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 平均进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 TN 的质量浓度分别为 33.76 mg/L 和 37.39 mg/L 。

实验的 2 个阶段对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率变化不大, 在 DO 质量浓度为 $3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 的控制条件下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 基本完全硝化, 其平均出水质量浓度为 2.45 mg/L 。出水氨氮较高的浓度值均集中于复合式 A^2/O 膜生物反应器运行初期, 为硝化菌数量较少、活性较差造成的。在膜生物反应器中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除主要是通过反应器好氧区内的生物硝化反应而实现的, 混合液中的氨氮浓度与膜渗透液的氨氮浓度相比基本没有变化。在实验的 2 个阶段, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的最大去除率为 98.58% , 平均去除率为 92.32% 。

而实验的 2 个阶段对 TN 的去除率却有明显不同的效果。当反应器中只存在好氧条件, 且 DO 质量浓度维持在 $3 \sim 4 \text{ mg/L}$ 时, 膜生物反应器对 TN 的平均去除率为 31% 。对这部分 TN 进行分析, 认为 TN 的去除是污泥的同化作用的结果, 活性污泥的经验分子式为 $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, N 在污泥中所占的质量分数约为 12% , 同化作用每去除 1 mg/L 的 N 所需要的有机物数量为 $15.43 \text{ mg/L}^{[6]}$ 。对于有机物的好氧分解, 生物可降解有机物中只有 $1/3$ 被直接氧化成 CO_2 等无机物, 另外 $2/3$ 被合成新细胞物质, 由此可以看出同化 1 mg/L 的 TN , 通过异化作用去除的有机物量约为 7.72 mg/L , 则总去除有机物量约为 23.15 mg/L 。在第 1 阶段实验期间, 系统对 COD 的平均去除量为 203.4 mg/L , 则同化作用对总氮的去除率为 23.4% , 而反应器中存在 7.6% 的氮的损失也证明了反应器中同步硝化反硝化现象的存在, 但该现象在较高的 DO 质量浓度 ($3 \sim 4 \text{ mg/L}$) 控制条件下不是十分明显。在实验的第 2 阶段, 由于缺氧区和厌氧区的增加, TN 的去除效率得到了明显的提高, 平均去除率为 72% , 出水 TN 的平均质量浓度为 8.21 mg/L , 这主要是在缺氧区和厌氧区发生的反硝化反应使反应器中的硝态氮转化为气态氮从而使 TN 得到了去除。

一旦膜生物反应器中实现了硝化和反硝化反应, 即可通过反应器各区中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TN 和 $\text{NO}_x - \text{N}$ 的浓度变化来确定氮的去除机理。在实验的第 2 阶段, 膜生物反应器表现出良好的氨氮去除效果时,

缺氧区、厌氧区和好氧区内 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 TN 和 $\text{NO}_x - \text{N}$ 的浓度变化如图 5 所示。可见硝化菌和反硝化菌成为复合式 A^2/O 膜生物反应器系统中不同区的优势菌种。好氧区中的微生物表现出了较高的硝化能力, 而缺氧区和厌氧区的微生物则表现出了较强的反硝化能力, 实验也证明部分硝化菌和反硝化菌共存于好氧区, 但由于好氧区的溶解氧质量浓度控制在较高的范围, 同步硝化反硝化现象并不明显。同时根据图 5 可计算出好氧区的硝化速率 γ_{N} 及缺氧区和厌氧区的总反硝化速率 γ_{DN} , 分别为 $\gamma_{\text{N}} = 0.12 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 和 $\gamma_{\text{DN}} = 0.06 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

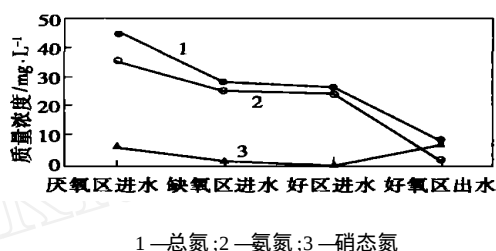
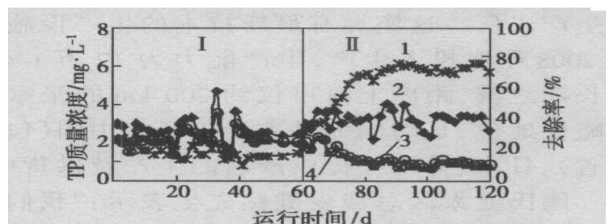


图 5 复合式 A^2/O 膜生物反应器各反应区内氮浓度的变化

2.3 磷的去除

针对目前膜生物反应器在处理低浓度污水时对磷的去除效率较低这一情况, 在复合式 A^2/O 膜生物反应器中设厌氧区来强化膜生物反应器的生物除磷效果, 并通过排泥来实现磷的去除。两阶段实验的结果如图 6 所示。在实验的第 1 阶段, 复合式 A^2/O 膜生物反应器的好氧运行使进水平均值为 2.67 mg/L 的 TP 仅满足了反应器内污泥的同化作用的需要, 平均去除率为 19.54% 。在实验的第 2 阶段, 由于厌氧区的引入、好氧污泥的回流和富磷剩余污泥的排放使 TP 的平均去除率提高到了 71.23% 。第 2 阶段实验期间, 复合式 A^2/O 膜生物反应器中各反应区内 TP 的变化如表 2 所示, 可通过厌氧区进出水污泥混合液中的 TP 含量来对反应器中的好氧吸



1—去除率; 2—进水; 3—膜出水; 4—好氧区混合液

图 6 复合式 A^2/O 膜生物反应器中 TP 浓度的变化

磷和厌氧释磷进行分析。由于回流混合液中硝态氮的存在,前端的缺氧区首先保证了回流的硝化液与污水混合快速地完成反硝化反应,表 2 中缺氧区已经发生了释磷现象,这是由于回流混合液中的硝态氮已降低到一定的浓度,进而聚磷菌在厌氧区释磷同时,在好氧区吸磷,最终通过系统的排泥来实现 TP 的去除^[7]。

表 2 复合式 A²/O 膜生物反应器各反应区 TP 浓度的变化

	进水	厌氧区出水	缺氧区出水	好氧区混合液	膜出水
TP 质量浓度/ mg L ⁻¹	3.20	10.07	8.98	1.03	0.94

3 结语

当采用全好氧条件与厌氧/缺氧/好氧条件时,复合式 A²/O 膜生物反应器均可在进水 COD 负荷 0.28~1.39 kg/(m³·d) 的范围内,保证 COD 平均去除率达到 90.17%,系统表现出较强的抗冲击负荷能力。

为强化反应器对氮的去除效果,将好氧区混合液回流至缺氧区,在回流比 200%,好氧区 MLSS 质量浓度为 8 000 mg/L 的条件下,系统对 NH₄⁺-N 的去除率可达到 92.32%,对 TN 的平均去除率可达到 72%,好氧区的硝化速率达到 0.12 kg/(kg·d),缺氧区和厌氧区的总反硝化速率可达到 0.06 kg/(kg·d),膜出水的 NH₄⁺-N 和 TN 的质量浓度平均值分别为 2.45 mg/L 和 8.21 mg/L, TN 的去除效果明显优于传

统的好氧 MBR。

利用聚磷菌的厌氧释磷和好氧过量摄取磷的特性,通过排泥使 TP 的平均去除率由 19.54% 提高到了 71.23%,膜出水 TP 的质量浓度平均值为 0.94 mg/L,强化了复合式 A²/O 膜生物反应器的生物除磷效果。

复合式 A²/O 膜生物反应器的出水达到生活杂用水水质标准(CJ/T 48—1999),可进行小区内浇灌绿地、冲厕、景观用水补给等用途的回用。

参考文献

- [1] Yoon T I, Lee H S, Kim C G. Comparison of pilot scale performance between membrane bioreactor and hybrid conventional wastewater treatment systems[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 242: 5 - 12.
- [2] Stephenson T, Judd S, Jefferson B, et al. 膜生物反应器污水处理技术[M]. 张树国, 李咏梅, 译. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] Ahn K H, Song K G, Choa E, et al. Enhanced biological phosphorus and nitrogen removal using a sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) process[J]. *Desalination*, 2003, 157: 345 - 352.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 2 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] Wang Ying, Huang Xia, Yuan Qipeng. Nitrogen and carbon removal from food processing wastewater by an anoxic/aerobic membrane bioreactor[J]. *Process biochemistry*, 2005, 40: 1733 - 1739.
- [6] Jun B H, Miyazawa K, Tanji Y, et al. Removal of nitrogenous and carbonaceous substances by a porous carrier-membrane hybrid process for wastewater treatment[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2003, 14: 37 - 44.
- [7] Lesjean B, Ghriss R, Adam C. Process configurations adapted to membrane bioreactors for enhanced biological phosphorus and nitrogen removal[J]. *Desalination*, 2002, 149: 217 - 224. ■

陶氏在张家港建立新的 P- 系列醇醚生产工厂

2006 年 4 月 19 日,世界醇醚产品的领先制造商陶氏化学公司(简称“陶氏”),在北京宣布将在中国江苏省张家港市建立一座新的环氧丙烷基醇醚生产工厂。这座拥有最新技术的生产设施计划在 2008 年底投入生产,生产能力为 12 万 t/a。位于长江之滨、距离上海市仅约 200 km 的张家港占战略地位,是陶氏为各主要市场如中国(包括台湾省)、日本、韩国等提供产品的生产及供货中心。

陶氏亚太区总裁麦健铭先生表示:“我们感谢客户长期以来的支持,这项投资再次体现了陶氏对中国市场的重视及承诺,亦进一步证明我们致力服务区内客户及与客户共同成长的计划。”

“DOWANOL™ PM 醇醚在电子行业以及油漆涂料行业已广被采用”,陶氏醇醚全球商业总监 Martin Sutcliffe 说,“我们在亚太区的客户已经了解陶氏对本地区的承诺,现在,我们很高兴让客户知道,陶氏除了在马来西亚生产 CELLOSOLVE™ 丁基醇醚之外,还将在中国建一所世界级的工厂以生产 DOWANOL™ PM 醇醚”。陶氏在张家港的生产点位置理想,便于同时服务国内和出口市场。现时,陶氏在张家港一共有 3 所生产工厂,包括优质环氧树脂、丁苯胶乳和聚苯乙烯树脂工厂。新的醇醚工厂将会是陶氏在该生产点的第 4 所世界水平工厂。(杨)