

城市污水除磷脱氮 MSBR 工艺试验研究^{*}

李春鞠 顾国维 杨海真

(同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要 MSBR 系统是一种新型的生物脱氮除磷工艺,它介于连续流和序批操作之间。采用容积 2.6m^3 的 MSBR 系统中进行了 3 个工况的水力负荷试验,研究了系统的除磷脱氮效果及其影响因素。由于系统的特点,当进水碳磷比较低时,系统仍有良好的除磷效果。但遇持续降雨时,大量雨水进入合流污水,进水中有机物浓度急剧下降会导致除磷效果恶化。由于采用后置反硝化形式,MSBR 系统的反硝化阶段无法得到充足的外碳源,脱氮率受到限制。

关键词 MSBR 生物脱氮 生物除磷

1 引言

随着营养盐污染的日趋严重,污水除磷脱氮技术的研究与应用已成为污水处理领域的一个热点。课题组自 1998 年起开始研究了一种新的城市污水除磷脱氮工艺——MSBR 工艺(Modified Sequencing Batch Reactor)。它集中了 Bardenpho、氧化沟和 UCT 等生物除磷脱氮工艺的优势,具有优良的氮磷去除效果,而且结构紧凑、占地少、自动化程度高,便于埋地式安装等优点。

在此主要介绍 2.6m^3 的 MSBR 6 池系统处理合流污水的试验情况,并重点分析了进水水质的季节性波动对系统脱氮除磷效果的影响。

2 试验设备及方法

2.1 试验装置及主要设备

(1) MSBR 反应器 钢板焊接制成。各功能区有效容积划分见表 1。

表 1 MSBR 各区有效容积

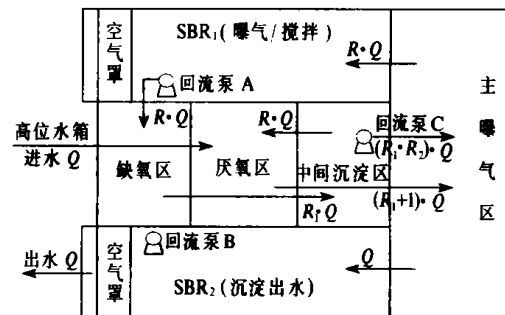
项目	厌氧区	主曝气区	序批区(2个)	缺氧区	中间沉淀区
有效容积/L	350	860	570 ×2	180	70

(2) 自动控制柜 负责控制系统反应状态切换。所有相关的机电设备线路都接入控制柜,由 PLC 系统自动控制它们的启闭;检修及更换设备时,可由自动控制切换到手动状态。

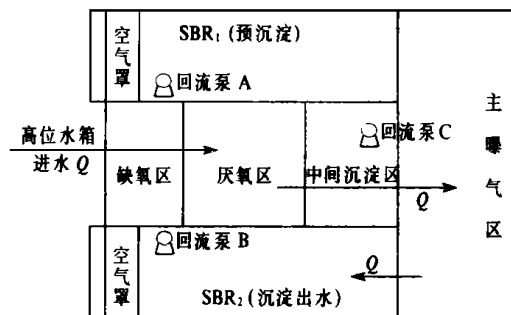
(3) 回流泵 分别负责两个序批区的混合液回流及中间沉淀区的上清液回流。

(4) 空气罩 与空压机和电磁阀共同组成气压出水控制系统,由罩内气压控制序批区的出水堰处的水位,以控制序批区间歇出水。

2.2 工艺流程和周期运行情况



a. 序批区处于曝气和搅拌阶段



b. 序批区处于预沉淀阶段

附图 MSBR 流程图

MSBR 的流程有 2 种:(1)当 SBR_1 处于好氧曝气或缺氧搅拌时,在回流泵 A 推动下,形成“主曝气区 - SBR_1 - 缺氧区 - 中间沉淀区 - 厌氧区 - 主曝气区”的回流(如附图(a)所示,图中 R_1 、 R_2 分别为缺氧区和厌氧区回流比)。污水由高位水箱进入厌氧区,与回流污泥混合进入主曝区,再在序批区回流泵的推动下,依次流经 SBR_1 区和缺氧区,最后进入中间沉淀区,经过沉淀上清液被回流泵 C 抽至主曝气区,浓缩污泥回流至厌氧区。同时主曝区另一股混合液进入静止沉淀的 SBR_2 ,经沉淀出水。(2)当 SBR_1 进入预沉淀时,回流泵停止工作,污水经厌氧区、主曝区后

^{*} 建设部重点科技攻关项目(96 - 909 - 01 - 02 - 05)

直接进入沉淀出水阶段的 SBR_2 (如附图 (b) 所示), 此阶段为 SBR_1 切换至出水的过渡时期, 历时很短。当下一个周期开始时, SBR_2 循序进行缺氧搅拌、好氧曝气和预沉淀, 而 SBR_1 一直处于沉淀出水状态。根据运行安排, 2 个序批区每 2h 交替充当沉淀池, 使 MSBR 得以连续进水和出水。一个周期里各个序批区的反应状态及回流泵工作作态设置见表 2。

表 2 MSBR 中序批区和回流泵工作作态的周期变化

项目	反应状态历时/ min					
	50	40	30	50	40	30
SBR_1	缺氧搅拌 好氧曝气 预沉淀			沉淀出水		
SBR_2	沉淀出水			缺氧搅拌 好氧曝气 预沉淀		
回流泵 A	开启		关闭		关闭	
回流泵 C	开启		关闭		开启	
回流泵 B	关闭		开启		关闭	

2.3 试验水质

试验用水取自合流污水管网。进水有机碳源量较低, 进水 COD_{Cr} /TKN 平均值 4.87, COD_{Cr} /TP 平均值 51.3, 低于一般城市污水生物脱氮除磷的碳源要求, 即 COD_{Cr} /TKN > 9, COD_{Cr} /TP > 60。而且进水水质季节性波动较大, 尤其是持续降雨时, 雨水的大量掺入致使水质变化较大, 见表 3。

表 3 小试进水水质情况

项目	COD_{Cr}	BOD_5	氨氮	凯氮	总磷
平时/ mg L^{-1}	200~400	100~130	20~50	30~80	2~7.5
持续降雨时/ mg L^{-1}	<100	<50	<15	<15	1.5

2.4 试验内容

通过水力负荷试验考察 MSBR 系统的处理效果的变化, 尤其是雨季高峰流量下处理效果的稳定性。各工况的运行条件如表 4。

表 4 各工况运行条件

项目	工况 1	工况 2	工况 3
运行日期	99.3.2~99.4.30	99.5.1~99.6.1	99.6.2~99.7.1
水温/ $^{\circ}\text{C}$	10.6~20.3	21.5~24.6	20.4~29.3
平均流量/ L h^{-1}	205	288	375
系统总停留时间/h	12.68	9.03	6.93
厌氧区	<0.1		
溶解氧浓度/ mg L^{-1}	缺氧区	0.2~0.3	
	主曝区	1.0~1.5	
	序批区	0.3~0.5	
反应区平均污泥浓度/ mg L^{-1}	3 926	2 991	3 101
缺氧区混合液回流比	2.6	2.1	1.6
厌氧区污泥回流比	1.6	1.2	0.8

注: 受试验条件的限制, 回流泵的流量可调节的范围有限, 因此当进水量改变时, 无法将缺氧区混合液回流比和厌氧区污泥回流比保持在恒定的比例。

3 试验结果与分析

3.1 COD_{Cr} 的去除效果

由于合流污水中有机物浓度较低且可生化性较好, 各工况 COD_{Cr} 去除效果均较为理想, 出水 COD_{Cr} 基本上低于 50mg/L 。由于进水水质的季节性变化, 各工况的负荷并未与流量的增加呈等比例增加, 而是较为接近, 所以去除率也较为接近 (见表 5)。

表 5 各工况 COD_{Cr} 去除效果比较 (平均值)

项目	工况 1	工况 2	工况 3
进水 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg L}^{-1}$	331.0	243.9	205.8
出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg L}^{-1}$	43.9	34.6	23.9
去除率 %	86.1	83.9	86.8
有机负荷/ $\text{kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	0.21	0.29	0.30
容积负荷/ $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	0.83	0.86	0.95

试验中发现, 厌氧稳定对系统 COD_{Cr} 的去除有很大的贡献。经测试, 厌氧区存在明显的水解酸化。当水温为 16.5°C 、进水 COD_{Cr} 为 373.6mg/L 时, 进水中挥发酸为 17.14mg/L , 而厌氧区上清液挥发酸为 25.71mg/L , 表观产酸速率约为 $9.60\text{mg/g} \cdot \text{h}$ 。厌氧水解作用使进水中大分子或颗粒状有机物转化为低分子有机酸或醇等, 随即在释磷过程中被聚磷菌吸收并以 PHB (聚 羟基丁酸) 的形式储存在体内, 致使进水中的部分 COD_{Cr} 从水相中去除。据研究生物除磷工艺的厌氧稳定作用能去除原污水中 60%~90% 的有机物^[1~3]。由表 6 中的数据可粗略估算出在序批区曝气或搅拌阶段, MSBR 系统厌氧区污泥对 COD_{Cr} 的吸收率为 $0.14\text{mg/g} \cdot \text{h}$, 与文献报道除磷污泥厌氧时 COD_{Cr} 吸收速率 $0.086 \sim 0.19\text{mg/g} \cdot \text{h}$ 的范围吻合^[4,5]。

表 6 厌氧区、主曝区 COD_{Cr} 去除情况

项目	序批区缺氧搅拌			序批区好氧曝气			序批区预沉淀		
	厌氧区	主曝区	全程	厌氧区	主曝区	全程	厌氧区	主曝区	全程
进水/ mg L^{-1}	251.0	27.36	251.0	251.0	26.56	251.0	251.0	42.66	251.0
出水/ mg L^{-1}	27.36	19.32	16.10	26.56	17.71	12.68	42.66	17.50	19.11

注: 1. 表中的进水值为测试周期内的混合样测试值。

2. 厌氧区、主曝区的 COD_{Cr} 为混合液过滤后的测试值。

尽管 MSBR 系统中的厌氧稳定只是进水中的 COD_{Cr} 从水相转移到污泥中 (微生物体内), 并未从系统中真正去除 (贮存在细胞内的 PHB 在后续好氧条件下会进一步氧化), 但是大大降低了进入主曝区的有机物的浓度, 从而抑制了异养菌的繁殖, 保证了硝

化菌在主曝区的优势繁殖。

3.2 总氮的去除效果

主曝区硝化细菌的优势生长,保证了系统良好的硝化效果。即使当主曝区停留时间只有 2.3h 时(工况 3),出水氨氮浓度依然低于 5mg/L,去除率达 90%。由图 1 可知,MSBR 系统是一个后置反硝化系统。在经历了厌氧稳定和好氧氧化之后,进水中有机物所剩无几,序批区和缺氧区主要依靠内碳源进行反硝化,反硝化速率较低。从试验结果来看(见表 7),脱氮率不高而且随着系统停留时间的延长呈上升趋势。

表 7 各工况脱氮效果比较(平均值)

项 目	工况 2	工况 3
系统平均停留时间/h	9.03	6.93
缺氧区实际停留时间/h	0.30	0.30
进水总氮/mg L ⁻¹	55.4	36.2
出水总氮/mg L ⁻¹	12.0	13.3
去除率/%	76.8	59.9

注:由于测试方法不同,工况 1 的脱氮情况未列在表中。

然而,鉴于 MSBR 系统中反硝化区域较短的设计停留时间和有限的碳源量,能够达到这样的脱氮率已相当可观。这与 MSBR 系统存在多种反硝化途径有着密切的联系。^[6]

3.3 总磷的去除效果

从表面上看,似乎各工况的去除效果随水力负荷提高呈下降趋势(见表 8)。其实,决定系统除磷效果好坏的关键并不是水力负荷,而是进水水质,尤其是进水的碳磷比。

表 8 各工况除磷效果比较(平均值)

项 目	工况 1	工况 2	工况 3
进水总磷/mg L ⁻¹	5.50	4.97	3.99
出水总磷/mg L ⁻¹	0.50	0.93	0.81
去除率/%	90.2	75.4	75.9
进水平均碳磷比(COD _{Cr} /TP)	60.2	48.8	51.6

一般除磷系统通常要求进水中 COD_{Cr}/TP 大于 60,以满足聚磷菌释磷所需的碳源要求。试验中只有工况 1 的进水满足要求,除磷效果也较为理想。工况 2、3 试验期间正值上海地区梅雨季节,合流污水的水质波动对系统除磷的影响十分显著。从出水变化情况来看,暴雨期间由于进水总磷很低(1mg/L 左右),出水总磷升高不明显;但天晴后出水总磷明显上升,一般需要 4~5d 才能慢慢下降到暴雨前的水平。

目前研究认为雨天生物除磷效果的恶化主要在于:进水有机物浓度下降会影响聚磷菌的释磷、摄磷作用及其增殖,甚至改变除磷污泥的菌群比例。进水的

有机物特别是挥发酸含量决定了厌氧时聚磷菌体内 PHB 的合成量,而 PHB 的合成与聚磷菌的好氧摄磷量有着密切的关系,所以进水的碳磷比直接关系到系统的除磷能力。暴雨期间,雨水的稀释不仅降低了合流污水中 COD_{Cr}浓度,雨水中夹带的溶解氧还会抑制排水管网和厌氧区中的水解酸化,导致挥发酸产量下降,污泥的释磷和摄磷速率随之下降^[7]。进水中有机物含量下降还会导致曝气量富余,如不及时调整曝气量,很可能导致过度曝气,进一步耗竭聚磷菌体内的 PHB 含量下降,甚至引起聚磷菌的衰亡和自溶。自溶的聚磷菌释放出体内积聚的磷,也会使出水含磷量上升^[8]。近期研究还表明一种被命名为聚糖菌(Glycogen Accumulating Organisms,简称 GAOs)的微生物具有与聚磷菌相似的代谢途径,但是聚糖菌在体内积累糖原而非聚磷。在雨天有机负荷下降或厌氧区硝酸盐干扰等不利情况下,二者对底物的竞争可能引起聚糖菌取代聚磷菌在除磷污泥中的优势地位,从而导致系统除磷效果的恶化^[9]。

降雨对生物除磷系统的影响是长期困扰城市污水处理厂尤其是合流污水处理厂的一个普遍性问题。MSBR 系统也无法逃脱降雨的影响。然而由于厌氧区污泥在回流之前经过序批区、缺氧区的反硝化,中间沉淀区的上清液回流又将大部分硝酸盐截流入主曝区,厌氧区硝酸盐含量得到有效控制,基本上低于 0.6mg/L。因此与其它脱氮除磷工艺相比,MSBR 更能保证厌氧区释磷不受硝酸盐的干扰,也更能容忍低碳磷比的水质。即使进水碳磷比低于 60,系统出水的平均总磷浓度仍然保持在 1mg/L 以下。

4 结论

(1) MSBR 系统能高效的去除城市污水中的有机污染物和营养盐。在有机负荷 0.23~0.30kg/kg·d,系统总停留时间 6.9~12.7h 条件下,出水的 COD_{Cr}和氨氮都能达到国家一级排放标准,出水平均总氮和总磷分别低于 20mg/L 和 1mg/L。

(2) 反硝化是 MSBR 系统脱氮的控制步骤。由于采用后置反硝化形式,碳源不足限制了系统的脱氮率。随着水力负荷的提高,系统脱氮率明显下降。但是在较短的总停留时间内(6.9~9.0h),通过各区的群体协作,MSBR 系统脱氮率可达 60%~78%。

(3) 磷的去除与进水水质(碳磷化)有着密切的关系。COD_{Cr}/TP > 60 时,系统除磷率较高,达到 90%以上;COD_{Cr}/TP < 60 时,系统除磷效果明显下降。

采油废水中硫酸盐还原菌的二氧化氯杀灭实验研究^{*}

黄廷林

张 刚

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西安 710055) (机械部第七设计研究院环保所,西安 710048)

裴润有 马忠孝

(长庆石油勘探局采油二厂,甘肃省庆阳马岭 745100)

摘要 废水中硫酸盐还原菌(SRB)所造成的注水系统的腐蚀、结垢和阻塞严重影响着原油的开发与生产。以二氧化氯作为氧化型杀菌剂杀灭 SRB 的实验结果表明,ClO₂ 对 SRB 具有很强的灭菌能力;ClO₂ 投量 $C > 1.0 \text{ mg/L}$ 时就能满足回注水的要求;适宜的接触反应时间为 $t > 4.0 \text{ min}$;相应地有 $Ct > 4.0$;对 ClO₂ 的杀菌机理进行了探讨,研究成果将为今后油田水处理工艺的改造提供理论依据和技术支持。

关键词 采油废水 硫酸盐还原菌(SRB) 二氧化氯 灭菌

1 引言

我国石油、天然气工业执行的注水水质标准共有 11 项指标^[1],其中有 4 项都直接与硫酸盐还原菌(SRB)的存在有关,只要能有效杀灭 SRB,就能使三分之一强的水质控制指标符合要求。因此,杀灭 SBR 对采油废水的处理及回注具有重要意义。

目前国内各油田废水处理中普遍采用的杀菌方法,在性能、价格等方面还存在诸多问题^[2]。鉴于二

氧化氯具有的强氧化性和高效的灭菌性能,以及二氧化氯发生与制备技术的日臻成熟,应用二氧化氯对采油废水中的 SRB 进行灭菌处理的工程条件已经具备,本研究以陇东油田废水处理为研究对象,对 ClO₂ 杀灭 SRB 进行了实验研究。

2 SRB 对采油废水回注的影响^[3~6]

研究表明,微生物(特别是硫酸盐还原菌)、石油类、硫化氢和机械杂质等严重超标是造成注水系统腐蚀、结垢和阻塞等问题的根本原因,SRB 的存在

在雨季,合流污水的碳磷比因雨水稀释急剧下降时,系统的除磷效果会出现短期恶化。

(4)在缺氧区和中间沉淀区的协助下,厌氧区回流污泥中的硝酸盐被控制在较低浓度,保证了聚磷菌厌氧释磷反应的正常进行,因此与其它生物除磷系统相比,MSBR 系统对低碳磷比的水质容忍性更强。COD_{Cr}/TP < 60 时,出水总磷平均浓度仍低于 1mg/L。

参考文献

- 1 刘延华等. 厌氧-好氧活性污泥法快速低耗氧去除 COD 的机理初探. 给水排水,1997. 23(6):12~15.
- 2 Ana Munoz-Colunga et al. Effects on Population Displacements on Biological Phosphorus Removal in a Biofilm SBR. Wat. Sci. Tech,1996. 34(1~2):303~313.
- 3 A. Carucci et al. Different Mechanisms for the Anaerobic Storage of Organic Substrates and Their Effect on Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR). Wat. Sci. Tech,1999. 39(6):21~28.
- 4 Pamir Brnjacovic et al. Influence of Temperature on Biological Phos-

phorus Removal:Process and Molecular Ecological Studies. Wat. Res., 1998. 32(4):1035~1048.

- 5 D. Brdjanovic et al. Impact of Excess Aeration on Biological Phosphorus Removal from Wastewater. Wat. Res.,1998. 32(1):200~208.
- 6 李春鞠. 城市污水除磷脱氮 MSBR 工艺的试验研究. 同济大学工学硕士学位论文,2000. 1.
- 7 Hans Carlsson et al. Interaction between wastewater Quality and Phosphorus Release in Anaerobic Reactor of the EBPR Process. Wat. Res., 1996. 30(6):1517~1527.
- 8 朱淑琴等. 间歇式活性污泥法的试验研究. 环境工程,1997. 15(6):13~16.
- 9 Wen-Tso Liu et al. Glycogen Accumulating Population and Its Anaerobic Substrate Uptake in Anaerobic-Aerobic Activated Sludge without Biological Phosphorus Removal. Wat. Res.,1996. 30(1):75~82.

第一作者 李春鞠,女,1974年2月生。2000年3月毕业于同济大学环境学院工学硕士学位,现为香港科技大学博士研究生。

2000-05-20 收稿

the experimental results indicated that the internal loop could be beneficial to gas-liquid transfer and efficient for brewery treatment.

Key words bioreactor ,brewery wastewater ,contact aeration ,internal loop and airlift

PLOT STUDIES ON BIOLOGICAL NUTRIENT REMOVAL BY SIX-ZONE MSBR *Li Chunju et al (19)*

Abstract MSBR(Modified Sequencing Batch Reactor)is a new developed Biological Nutrient Removal technology ,which is quite different from the other transformations of SBR. Its structure made it has the characteristics of small plot area ,more flexibility in operation automatic control and etc. Experiments have conducted in a 2.6m³ six-zone MSBR system so as to investigate its efficiency under various hydraulic loads. The system is proved to have a reliable performance ,even when an influent has a lower COD_{Cr}/ TP. However continual rain led to a temporary increased phosphorus concentration in the effluent. Due to the post-denitrificaion structure ,nitrogen removal is limited by the insufficient carbon source.

Key words MSBR ,biodenitrification and biological phosphorus removal

AN EXPERIMENTAL STUDY ON KILLING SULFATE-REDUCING BACTERIA (SRB) BY CHLORINE DIOXIDE IN OIL PRODUCTION WASTEWATER *Huang Tinglin et al (22)*

Abstract Sulfate-Reducing Bacteria (SRB) in water can cause corrosion ,scale and barricade to the water injection system. So in the process of oil production wastewater treatment ,the disinfections of SRB become very important. On the basis of experimental study on disinfections of SRB by chlorine dioxide ,the optimum operation conditions are obtained as :ClO₂ dosage $C > 1.0\text{mg/L}$,reaction time $t > 4.0\text{min}$ and $Ct > 4.0$. Also the concerned mechanism of killing SRB by ClO₂ is further expounded.

Key words oil production wastewater ,SRB ,chlorine dioxide and disinfections

EMERGENCE OF ACTIVATED SLUDGE FLOATATION AND ITS CONTROL IN ACTIVATED SLUDGE PROCESS *Ding Feng et al (25)*

Abstract There are many causes that can result in the floatation of an activated sludge. For instance ,those in the water quality of the influent are as below :excessive surface active matters ,lipid compounds ,shock of extreme pH values ,very high alkalinity and temperature ;inflow of phenol & its derivatives ,alcohol ,organic acids ,and heavy metals etc. Those in process operations are the excessive aeration ,denitrification of sludge under anoxic condition ,excessively returning sludge and mechanical stress etc. Regulation of DO and pH value of the aeration tank ,using a homogeneous adjusting tank and controlling its level ,properly adding a nutrient salt are the main measures for controlling the floating upward of the activated sludge.

Key words activated sludge process ,floating upward of sludge ,shock ,poison and control

STUDIES ON THE TREATMENT OF WASTEWATER IN COKE PLANT WITH FLY ASH TREATED BY ACID *Xia Changbin et al (28)*

Abstract A fly ash-based coagulant combining the capabilities of both physical adsorption and chemical coagulation has been prepared by adding a small amount of pyrite slag and an appropriate amount of NaCl to coal fly ash in coal-fired thermal power plants and then the resulting mixture being stirred and extracted with a dilute H₂SO₄ for 2.5 h at 100 . This coagulant was used to treat toxic phenols wastewater in a coke plant ,the removal rates of