

MUCT-MBR 工艺反硝化除磷脱氮研究

刘鹏霄, 张捍民*, 王晓琳, 肖景霓, 杨凤林

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要:自行设计的双反应器 MUCT-MBR 简化了 MUCT 工艺, 将反应池由 5 个简化到 2 个, 减小了工艺占地面积, 并且采用膜过滤取代二沉池出水, 操作简单, 出水安全可靠. 针对 MUCT-MBR 工艺脱氮除磷性能, 尤其是反硝化除磷功能进行研究. 结果表明, 当进水 C/N/P 比在 33.3/5/1 ~ 25/5.5/1 范围内, 整个实验过程中 COD、TN 和 TP 平均去除率分别达到 89.3%、75.4%、79.2%; 且膜出水不受污泥沉降性的影响. 缺氧段的反硝化吸磷是 MUCT-MBR 工艺除磷的关键, 系统运行至第 58 d, 系统中反硝化除磷菌(DPAOs)所占比例达 84.2%, 反硝化除磷占系统总磷去除的 67.07%.

关键词: MUCT-MBR 工艺; 反硝化除磷; 反硝化聚磷菌

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-1995-06

Denitrifying Phosphorus Removal in MUCT-MBR

LIU Peng-xiao, ZHANG Han-min, WANG Xiao-lin, XIAO Jing-ni, YANG Feng-lin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The self-designed MUCT-MBR simplifies the MUCT process with reducing reactors from 5 to 2, which greatly reduces land occupied by equipment. Instead of secondary sedimentation tank, the membrane effluent quality is quite safe, and the operation is simple. In the investigation about simultaneous phosphorus and nitrogen removal of MUCT-MBR, the results showed that: when the proportions of C, N and P in the influent were 33.3/5/1-25/5.5/1, the average removal rate of COD, TN and TP in the whole experimental process were 89.3%, 75.4% and 79.2%, respectively. And the sludge settling capacity had no influence on the membrane effluent quality. The key factor of N and P removal rates is denitrifying phosphorus removal in anoxic condition. The proportion of denitrifying phosphate accumulating organisms (DPAOs) and the rate of denitrifying phosphorous removal were 84.2% and 67.07% on the 58th day, respectively.

Key words: MUCT-MBR; denitrifying phosphorus removal; denitrifying phosphate accumulating organisms

MUCT(modified university of cape town)工艺,即改良的UCT工艺,由于增设一个缺氧池而进一步消除了回流硝酸盐对厌氧释磷过程的影响,提高了除磷效果^[1].大量的运行结果表明,当C/N为6~9时,在该工艺的缺氧区发生缺氧吸磷作用,即在缺氧区进行反硝化作用的同时,系统中的磷也同时被反硝化聚磷菌(denitrifying phosphate accumulating organisms, DPAOs)吸收并以聚磷的形式贮存在其体内,使系统具有反硝化除磷特性,批量实验的结果也证明在聚磷污泥中存在着DPAOs^[2~4].

反硝化除磷工艺是被公认的可持续污水处理工艺,在缺氧条件下,DPAOs能够以硝酸盐取代氧作为电子受体,通过代谢作用同时完成过量吸磷和反硝化过程而达到脱氮除磷的双重目的^[5].比较传统BNR(biological nutrient removal)工艺,反硝化除磷能分别节省约50%COD和30%氧的消耗量,相应减少剩余污泥量50%;还可避免COD单一氧化至CO₂,使释放到大气中的CO₂量明显降低^[6~10].

本课题组自行设计的MUCT-MBR工艺是通过将厌氧/缺氧交替运行的反应器与缺氧/好氧交替运

行的膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)串联运行,设置内部污泥导流及污泥回流,形成与MUCT工艺相似的污泥循环路径,主要利用DPAOs缺氧条件下同时脱氮除磷的特性实现对污水中氮磷的脱除.此外,MUCT-MBR工艺融合了MBR处理效果好、占地面积少等优点^[11~13];用膜过滤代替二沉池进行固液分离,操作简单,出水安全可靠;并且,由于膜的高效截流作用使得长世代周期的硝化菌与聚磷菌共生于同一系统,从而缓解了传统脱氮除磷工艺中二者的泥龄矛盾^[14~16].

本试验针对MUCT-MBR工艺的除污染性能,尤其是其反硝化除磷功能进行研究,以期为该工艺的实际应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置

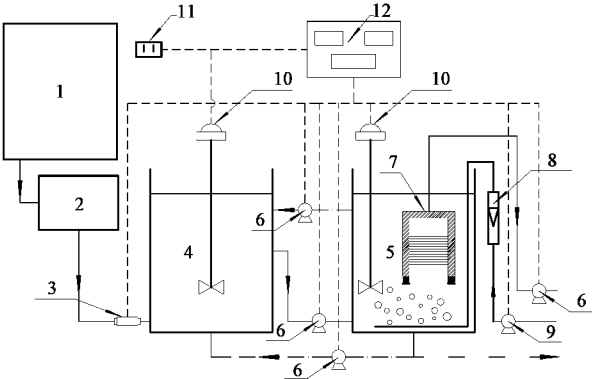
收稿日期: 2008-07-23; 修订日期: 2008-09-03

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0141)

作者简介: 刘鹏霄(1986~),男,主要研究方向为膜法废水处理新技术, E-mail: lpxja@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhanghm@dl.cn

实验装置如图 1 所示.本装置主要由 A 反应器和 B 反应器构成,材质均为有机玻璃,有效容积 11 L.高位水箱有效容积 0.1 m³,平衡水箱有效容积 0.01 m³,利用浮球阀控制平衡水箱水位,通过继电器控制电磁阀由平衡水箱向反应器 A 重力自流进水.A、B 反应器均设有搅拌器,保证在厌氧和缺氧条件下活性污泥处于悬浮状态.B 反应器增设曝气头,通过转子流量计控制好氧条件下曝气量.采用外压型聚乙烯中空纤维超滤膜(Mitsubishi, Japan)出水,膜面积 0.15 m²,膜孔径 0.1 μm.



1. 高位水箱; 2. 平衡水箱; 3. 电磁阀; 4. A/A 反应器(A 器);
5. A/O 反应器(B 器); 6. 蠕动泵; 7. 膜组件; 8. 转子流量计;
9. 曝气泵; 10. 搅拌器; 11. 电源; 12. 继电器

图 1 装置流程示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental process

1.2 运行方式

运行方式如图 2, A 反应器为厌/缺氧反应器, B 反应器为缺/好氧膜生物反应器.系统由 A 反应器在厌氧段的前 10 min 通过平衡水箱重力自流进水 2 L, A 反应器厌氧运行,运行至厌氧阶段末(此时 B 反应器为好氧阶段末),由蠕动泵 12 min 内完成污泥的转移(包括 A→B 的污泥导流 T 和 B→A 的污泥回流 R1).之后两反应器均处于缺氧状态下,完成反硝化吸磷过程.缺氧段结束后,由蠕动泵在 12 min 内完成 B→A 的污泥回流 R2.随后 B 反应器进入好氧段并出水, A 反应器进水,并进入厌氧段,开始新的周期.

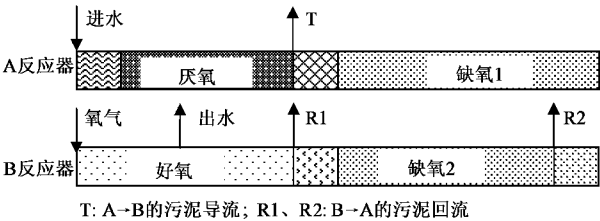


图 2 实验运行方式

Fig.2 Operational mode of the experiment

以上运行方式所形成的工艺流程具体如图 3 (a)所示,将其与 MUCT 工艺流程[图 3(b)]进行比较,可以看出,本工艺在污泥流向上与 MUCT 基本一致,所不同的是,双反应器 MUCT-MBR 的设置通过

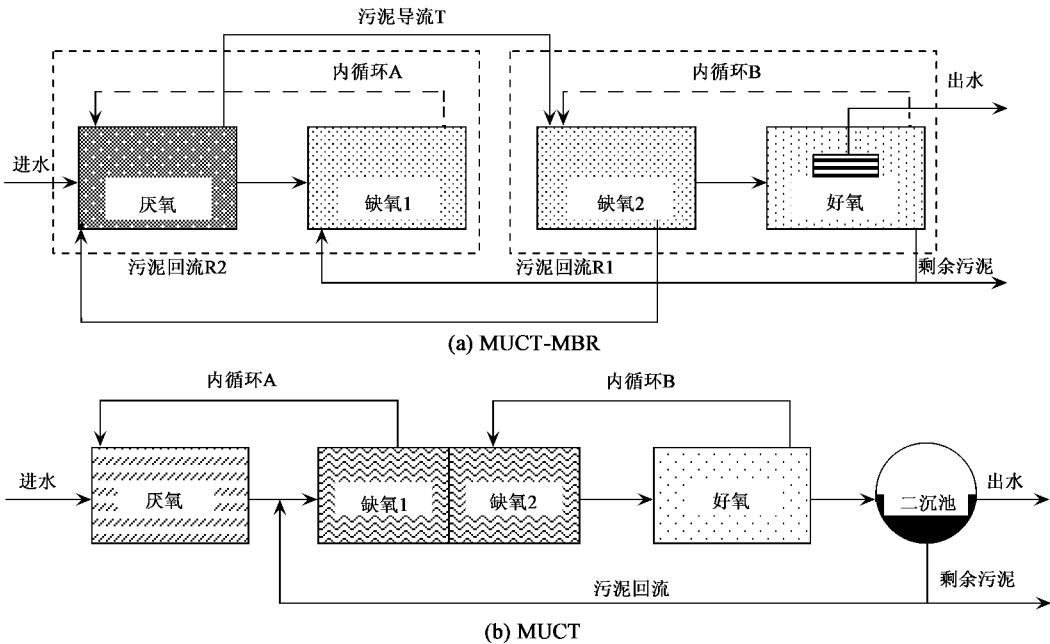


图 3 MUCT-MBR 与 MUCT 工艺运行方式比较

Fig.3 Comparison between the operational mode of MUCT-MBR and MUCT process

T 与 R 将 A、B 两反应器联接, 形成整体的运行单元, 将反应池体从 5 个简化到 2 个; 且由于膜的存在, 污泥浓度可提高, 从而进一步缩小池容, 简化了 MUCT 工艺. T 为 B 反应器缺氧段提供释磷污泥, 为进行充分的缺氧吸磷提供了保障; R2 则将经充分吸磷的富磷污泥回流至厌氧阶段初, 使聚磷菌(PAOs)在厌氧段能够充分利用进水有机质而进行磷的释放及 PHB 的内碳源储存^[17], 保证了后续缺/好氧吸磷的顺利进行.

本实验中电磁阀、搅拌器、鼓风机和蠕动泵由时间继电器控制, 恒温器控制反应器恒温 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 周期性工作. 根据周期实验确定运行周期为 2.4 h, 其中厌氧 77 min(包括进水 10 min), 缺氧 67 min(包括厌氧末污泥导流/好氧末污泥回流 12 min 和缺氧末污泥回流 12 min), 好氧 77 min. 其它操作参数见表 1. 实验分为 2 个阶段, 阶段 I 在进水 COD 为 300 mg/L、 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 为 45 mg/L、TP 为 9 mg/L 条件下运行 22 d; 阶段 II 提高进水 N、P 含量, 在 COD 为 300 mg/L、 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 为 65 mg/L、TP 为 12 mg/L 条件下运行 36 d.

整个好氧阶段出水收集在烧杯中, 混合水样为其出水水样.

表 1 本实验中 MUCT-MBR 工艺操作参数

参数	I (0 ~ 22 d)		II (23 ~ 58 d)	
	A	B	A	B
C/N/P	33.3/5/1	33.3/5/1	25/5.5/1	25/5.5/1
有效容积/L	9.5	11	9.5	11
HRT/h	11.4	13.2	11.4	13.2
SRT/d	5	30	5	30
曝气量/ $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	—	150	—	200(29 ~ 58 d)
膜通量/ $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	—	0.83	—	0.83
T (导流比) ¹⁾	3	—	3	—
R1(回流比)	—	1	—	1
R2(回流比)	—	1	—	1

1) T 为导流量与系统出水量体积之比

1.3 接种污泥及模拟生活污水配制

活性污泥取自大连市春柳河污水处理厂回流污泥池, 其 MLVSS/MLSS 为 0.58. 前期在 2 个反应器中采用间歇进水、间歇排水的方式进行闷曝, 1 d 4 个周期, 每个周期 6 h, A 池好氧曝气 5 h, 沉淀排水 1 h, B 池厌氧搅拌 2 h, 曝气 3 h, 沉淀 1 h. 将两反应器中驯化后污泥混合后再分至两反应器, 使污泥性状完全一致.

实验原水为模拟生活污水, 由蔗糖、 NH_4Cl 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 及少量 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、NaCl 配制而成. 进水中投加适量

NaHCO_3 以缓冲硝化作用对碱度的消耗.

1.4 分析方法

标准方法分析膜出水及各阶段末上清液的 COD、 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ 、TP 等^[18], TN 采用总碳分析仪(TOC-VCPH, SHIMADZU)测定, 其中上清液为泥水混合液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜的过滤液.

2 结果与讨论

2.1 MUCT-MBR 工艺性能分析

2.1.1 COD 的去除

如图 4(a)所示, COD 的去除效果一直比较稳定. 系统进水 COD 浓度为 254.1 ~ 300.9 mg/L, 出水 COD 平均浓度为 29.2 mg/L, COD 平均去除率为 89.3%, 而 B 反应器好氧末上清液浓度为 34.3 mg/L, 去除率为 76.8%, 说明膜对 COD 具有一定的过滤截留作用. 另外, 从图 4(a)中还可以看出, 大部分的 COD 在厌氧段即被去除, 厌氧末 A 反应器上清液中 COD 浓度为 48.9 ~ 81.7 mg/L, 去除率维持在 71.8% ~ 80.7%, 可见聚磷菌(PAOs)摄取废水中的有机物合成 PHB/PHV 贮存在细胞体内, 为后续吸磷顺利进行提供保障. 同时, 较低的 COD 浓度有利于后续缺氧段反硝化吸磷以及好氧段硝化作用的进行^[19].

2.1.2 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 与 TN 的去除

阶段 I 中, 进水 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 浓度为 40.32 ~ 42.81 mg/L, 如图 4(b)所示, 运行初期, 系统需要一定的适应时间, 故 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 和 TN 的去除率尚不稳定. 到第 12 d 时, 系统运行稳定, 出水 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 为 4.37 ~ 6.22 mg/L, 出水 TN 为 8.01 ~ 8.23 mg/L, $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 和 TN 的平均去除率分别达到 87.5% 和 80.9%. 阶段 II 中, 进水 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 浓度提高到 58.85 ~ 63.28 mg/L, 由于高负荷 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 的冲击, $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 和 TN 的去除率有所下降. 第 29 d 后, 系统进入相对稳定阶段, $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 去除率保持在 82% 左右, 但硝化效果仍不理想. 为了强化硝化效果, 将好氧段曝气强度由 $150\text{ m}^3/\text{h}$ 提高到 $200\text{ m}^3/\text{h}$, 在反应器运行到第 36 d 时, 硝化效果好转, 到第 48 d 时, $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 去除率为 96.3%, TN 去除率为 69.2%, 之后系统运行稳定, $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 和 TN 的平均去除率分别为 91.5% 和 69.9%. 可见, MUCT-MBR 工艺在较高进水氨氮负荷 [$0.044 \sim 0.063\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$] 条件下能够完成含氮污染物较好地去除, 同时, 系统良好的硝化效果, 保障了后续缺氧吸磷有足够的电子受体, 为反硝化除磷奠定了良

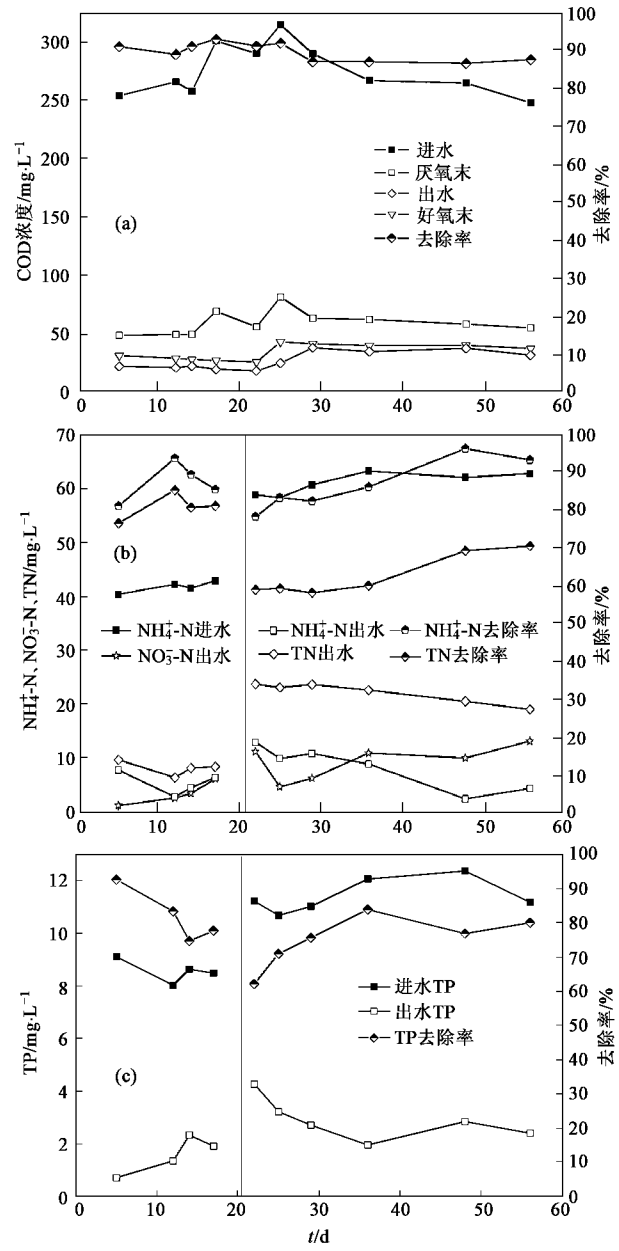


图4 MUCT-MBR工艺对COD、NH₄⁺-N、TN和TP的去除效果

Fig.4 Course of COD, NH₄⁺-N, TN and TP removal efficiencies in MUCT-MBR system

好基础。

2.1.3 TP的去除

阶段Ⅰ中,进水TP为8.02~9.11 mg/L,出水TP为0.69~2.31 mg/L,平均去除率为84.9%。由图4(c)可见系统运行至第5 d时TP去除率比较高,原因可能是工艺运行初始,反应器内无N、P积累,运行一段时间后,N、P积累而影响去除效果。到第12 d时TP去除率稳定。阶段Ⅱ中,提高进水TP到10.78~12.07 mg/L,同时提高进水NH₄⁺-N的量,此时出水TP为1.94~4.26 mg/L,TP平均去除率为74.7%。如

图4(c)所示,阶段Ⅱ初期,TP去除率只有62%,这主要是因为聚磷菌对TP冲击负荷存在逐渐适应的过程,到第36 d时TP去除率稳定。虽然阶段Ⅱ比阶段Ⅰ的TP平均去除率稍低,但当系统运行稳定后TP去除率都稳定在80%左右,可见,MUCT-MBR工艺对较高进水磷负荷[0.008 7~0.012 kg·(m³·d)⁻¹]有较好去除效果。

2.2 反硝化除磷特性分析

2.2.1 周期实验

为了考察系统反硝化除磷特性,在实验运行到第58 d时进行了周期实验,系统各阶段营养物质情况检测结果如图5所示,并测定了各阶段污泥含磷率,结果如图6所示。可以看出,厌氧段的释磷量达到23.5 mg/L,相应的污泥含磷率降低到53.8 mg/L。进入缺氧段后,A、B反应器中均出现了吸磷现象,系统整个缺氧段吸磷量(77~144 min)为14.58 mg/L,总吸磷量(77~221 min)为21.74 mg/L,故整个系统由缺氧段去除的磷占总除磷量的67.07%。最后,在好氧段,剩余的磷被充分吸收。从各阶段污泥含磷率的变化(图6)可看出系统中厌、缺、好三阶段中磷在污泥中的变化情况。

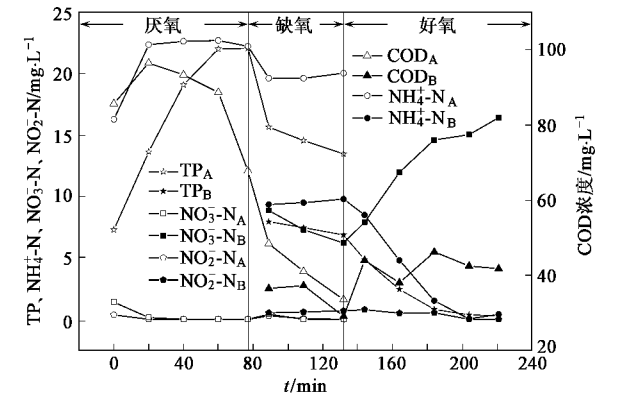


图5 实验运行第58 d的周期实验

Fig.5 Periodic experiment on 58 th day

同时,实验测得TP出水浓度为2.39 mg/L,而好氧末TP浓度为0.31 mg/L,这是由于MUCT-MBR工艺出水是在整个好氧阶段,较长的出水时间是为了缓解膜污染,因此部分缺氧段未去除的磷未经好氧段聚磷菌作用即随出水流出。可见,缺氧段的反硝化除磷对MUCT-MBR工艺效果起着非常关键的作用。为了进一步考察系统的反硝化除磷性能,进行了吸/释磷批实验。

2.2.2 吸磷速率及DPAOs比例

按照DPAOs在缺氧及好氧条件下具有相同的

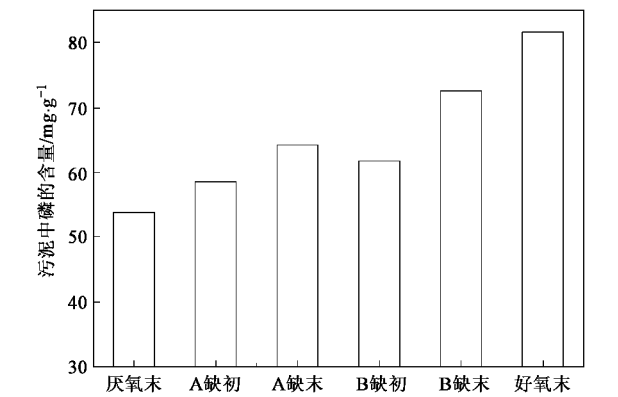


图 6 各阶段污泥含磷量的变化

Fig.6 Variations of TP content of sludge in different operational stages

吸磷速率的假设^[20], 可以根据下式计算本实验污泥中 DPAOs 占总 PAOs 的比例:

$$R_{\text{DPAOs}} = q_{\text{anox}}/q_{\text{ae}} \tag{1}$$

式中, R_{DPAOs} 为 DPAOs 占 PAOs 的比例; q_{anox} 为缺氧吸磷速率, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$; q_{ae} 为好氧吸磷速率, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$.

如图 7 所示, 污泥在实验运行 58 d 的缺氧、好氧条件下的吸磷速率分别为 $6.41 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $7.61 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$, DPAOs 比例达到 84.2%, 可见, 随着系统实验的不断运行, 反硝化除磷菌的数量已经相当可观, 保障了 MUCT-MBR 工艺的良好运行.

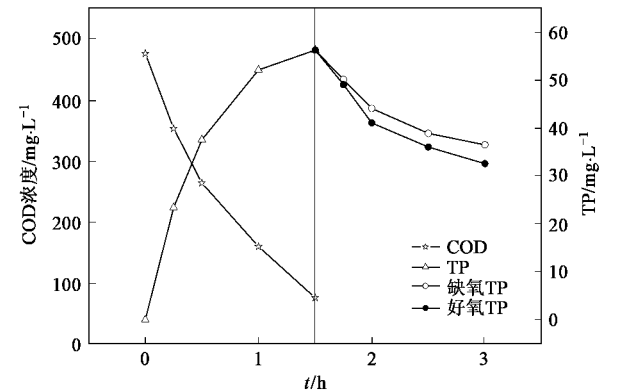


图 7 实验运行 58 d 污泥的吸/释磷实验结果

Fig.7 Phosphorus uptake/release batch tests of the sludge on 58th day

2.3 膜污染情况

实验以蠕动泵抽吸产生真空实现反应器的出水, 图 8、图 9 分别表示系统运行过程中 MLVSS/MLSS、SVI 变化曲线和膜过滤压差与膜比通量随时间的变化. 在保证出水流量恒定的条件下, 膜过滤压差(TMP)将随着膜污染的加剧而增大.

如图 9 所示, 实验过程中两反应器的 MLVSS/MLSS 变化较小, 基本维持在 0.60~0.75 之间, 厌氧/

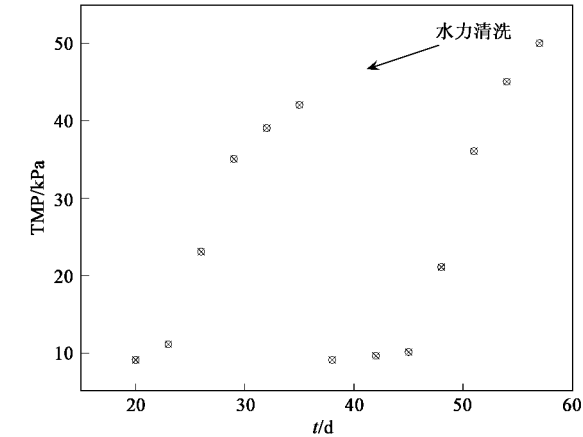


图 8 操作压力变化曲线

Fig.8 Change curve of working pressure

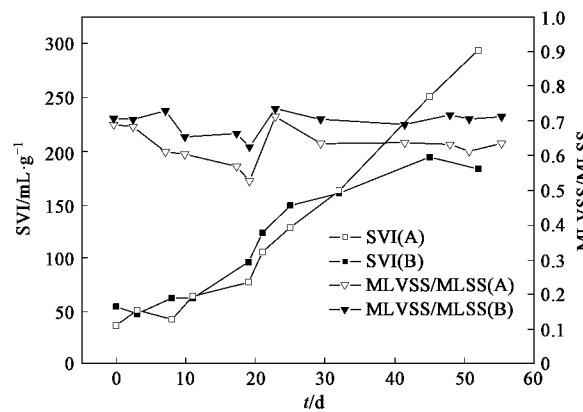


图 9 MLVSS/MLSS 和 SVI 变化曲线

Fig.9 Change curve of MLVSS/ MLSS and SVI with time during the operation time

缺氧反应器(A 器)平均为 0.62, 缺氧/好氧反应器(B 器)平均为 0.69, 这是由于厌氧/缺氧反应器处于厌氧状态, 微生物生长受到抑制, 其活性相对略差.

实验进行到第 45 d, A、B 池 SVI 高于 200 mL/g , 污泥沉降性能恶化, 镜检发现大量丝状菌. 但两池 MLVSS/MLSS 仍维持在 0.6 以上, 对污染物去除能力没有影响, 且由于膜的过滤作用, 出水一直保持澄清. 与此同时, TMP 升高趋势加快(图 8), 膜污染加重. 分析认为丝状菌的大量存在, 起到滤饼层骨架的作用, 加速了膜丝表面滤饼层的形成. 实验第 29 d, 曝气量由 150 L/h 升高到 200 L/h , 由于加速了膜表面扰动作用, 滤饼层形成速度减慢, TMP 升高趋势减缓.

3 结论

(1)MUCT-MBR 工艺运行稳定, 处理效果良好. 当进水 C/N/P 比在 33.3/5/1~25/5.5/1 范围内, 整个

实验过程中 COD、TN 和 TP 平均去除率分别达到 89.3%、75.4%、79.2%，且出水水质不受污泥沉降性的影响。

(2)缺氧段的反硝化吸磷是 MUCT-MBR 工艺除磷的关键,系统运行至第 58 d 时, DPAOs 所占比例达 84.2%，反硝化除磷占系统总磷去除的 67.07%。

参考文献:

[1] 李军,杨秀山,彭永臻. 微生物与废水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社,2002. 364-365.

[2] Kuba T, Van Loosdrecht M C M, Brandse F A, *et al.* Occurrence of denitrifying phosphors removing bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants[J]. *Wat Res*, 1997, **31**(41): 777-786.

[3] 祝贵兵,彭永臻. 生物除磷设计与运行手册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社,2005. 105-109.

[4] Østgaard K, Christensson M, Lie E, *et al.* Anoxic biological phosphorus removal in a full-scale UCT process[J]. *Wat Res*, 1997, **31**(11): 2719-2726.

[5] 代文臣,张捍民,肖景霓,等. 序批式膜生物反应器中反硝化聚磷菌的富集[J]. *环境科学*,2007,**28**(3):517-521.

[6] Kuba T, Van Loosdrecht 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]. *Wat Res*, 1996, **30**(7): 1702-1710.

[7] Merzouki M, Bernet N, Delgenes J P, *et al.* Biological denitrifying phosphorus removal in SBR: effect of added nitrate concentration and sludge retention time[J]. *Wat Sci Tech*, 2001, **43**(3): 191-194.

[8] 王亚宜,彭永臻,王淑莹,等. 反硝化除磷理论、工艺及影响因素[J]. *中国给水排水*,2003,**19**(1):33-36.

[9] Keren-Jespersen J P, Henze M. Biological phosphorus uptake under

anoxic and aerobic conditions[J]. *Wat Res*, 1994, **28**(5): 1253-1255.

[10] Chuang S H, Ouyang C F, Wang Y B. Kinetic competition between phosphorus release and denitrification on sludge under anoxic condition[J]. *Wat Res*, 1996, **30**(12): 3961-3968.

[11] Adham S, Gagliardo P, Boulos L, *et al.* Feasibility of the membrane bioreactor process for water reclamation[J]. *Wat Sci Tech*, 2001, **43**(10): 203-209.

[12] 吕红,徐又一,朱宝库,等. 分体式膜-生物反应器在废水处理中的工艺条件[J]. *环境科学*,2003,**24**(3):61-64.

[13] 侯捷. 膜生物反应器在废水处理中的研究及应用[J]. *环境科学与管理*,2007,**32**(9):125-129.

[14] 肖景霓,张捍民,代文臣,等. 序批式膜生物反应器同时脱氮除磷的比较研究[J]. *环境科学*,2006,**27**(11):2233-2238.

[15] Ekama G A, Wentzel M C. Difficulties and development in biological nutrient removal technology and modeling[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, **39**(6): 1-11.

[16] Davies W J, Le M S, Heath C R. Intensified activated sludge process with submerged membrane microfiltration[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, **38**(5): 421-428.

[17] Sorm R, Bortone G, Wanner J, *et al.* Behavior of activated sludge from a system with anoxic phosphate up take[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, **37**(4): 563-566.

[18] 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. 252-356.

[19] 王亚宜. 反硝化除磷脱氮机理及工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,2004.45-58.

[20] Zeng R J, Saunders A M, Yuan Z, *et al.* Identification and comparison of aerobic and polyphosphate-accumulating organisms[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2003, **83**(2): 140-148.