

膜生物反应器除磷研究进展

王贇, 谢光炎*, 宾丽英 (广东工业大学环境与科学学院, 广东广州 510006)

摘要 从膜生物反应器(Membrane bioreactor, MBR)研究背景、MBR除磷研究现状以及MBR在应用中存在的问题等方面综述了近年来MBR除磷的研究进展。

关键词 膜生物反应器; 磷; 研究进展

中图分类号 X 703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)21-020-02

Research Progress of Phosphorus Removal in Membrane Bioreactor

WANG Yun, XIE Guang-yan*, BIN Li-ying (School of Environmental Science, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006)

Abstract The research progress of phosphorus removal in membrane bioreactor(MBR) in recent years were elaborated from aspects of MBR research background, research status of phosphorus removal in MBR and existing problems in application.

Key words Membrane bioreactor; Phosphorus; Research progress

近年来,化肥、农药和含磷洗涤剂大量使用,水体中磷污染日益加剧。磷是引起富营养化的重要因素之一。治理富营养化水体是一个世界性难题。利用生物技术和生物控制的方法来控制水体污染是当前研究的热点之一^[1]。膜生物反应器(Membrane bioreactor, 简称 MBR)是一种膜生物反应器,是膜分离和生物处理技术相结合的、高效率的污水处理技术^[2]。MBR 最初的研究始于 20 世纪 60 年代的美国。20 世纪 70 年代以后,日本由于污水回收利用的需要,MBR 研究工作取得飞速进步^[3]。膜生物反应器目前的研究已经相当成熟,并得到广泛应用。笔者从膜生物反应器(MBR)的分类、特点、膜污染以及 MBR 除磷现状及其在应用中存在的问题等方面对近年来 MBR 除磷研究进展进行了综述。

1 膜生物反应器(MBR)

1.1 MBR 的分类 MBR 根据机理可分为 3 大类型:膜曝气生物反应器(MABR)、萃取膜生物反应器(EMBR)、膜分离生物反应器(MBR)^[4]。目前,国内膜曝气生物反应器和萃取膜生物反应器的应用较少,工程应用较多的是膜分离生物反应器^[5]。早期的 MBR 大多为完全好氧式活性污泥反应器,为强化脱氮除磷效果,研究人员通过在好氧反应器前增加前置反硝化反应器来达到脱氮除磷的目的,形成了好氧和缺氧/厌氧系统。与传统的活性污泥法一样,增加前置/后置反硝化反应器后,在去除有机污染物的同时,能强化对氮和磷的去除效果。但是,这些 MBR 系统由于反应器增多,导致水力停留时间较长、反应流程长,不能更好地发挥出膜生物反应器紧凑、水力停留时间短的技术优势^[6]。

1.2 MBR 的特点 MBR 具有以下特点^[7]:①出水水质优良且稳定;②装置更加紧凑,占地面积小;③有利于增殖缓慢的硝化细菌等的截留、生长和繁殖,系统硝化效率高。通过改变运行方式有脱氮除磷功能;④实现反应器水力停留时间

(HRT)和污泥龄(SRT)的完全分离,运行控制更加灵活稳定;⑤便于维护管理。MBR 省去了沉降池,污泥浓度容易控制。总而言之,MBR 具有许多其他污水处理方法所不具备的优点,出水水质可满足目前最严格的污水排放或回用标准。

1.3 MBR 膜污染 MBR 工艺中膜污染的最大根源来自胞外聚合物(Extracellular polymeric substance, EPS)在膜表面的吸附^[8]。以 EPS 为媒介,菌落能够稳定聚集在一起,种群之间能够更好地发挥代谢的协同性。EPS 的黏附作用可以促进生物反应池的污泥颗粒化,增加污泥的沉降性,但会给膜分离系统带来吸附性膜污染。影响 EPS 组成和工艺参数有食物与微生物比(F/M 值)、溶解氧浓度和基质的性质等^[9]。处于内源呼吸状态的微生物的胞外聚合物中蛋白质含量较高,说明碳水化合物更容易被微生物所降解。污泥停留时间越长,其疏水性也越强。这是由于延长污泥停留时间时、微生物更多地处于内源呼吸状态,蛋白质比例的增加提高了污泥的疏水性。结合热力学分析可知,延长生物反应池的污泥停留时间可以有效减轻吸附性污染的潜在趋势^[10]。

2 MBR 除磷研究现状

2.1 生物除磷 聚磷菌是一类可以超出其生理需要,从外界吸收过量的可溶性磷酸盐的微生物。1993 年,荷兰 Delft 大学的 Kuba 在试验中首次发现缺氧环境中的有些细菌能吸收大量过量的磷,为反硝化除磷菌^[11]。在有氧条件下某些细菌也能吸收大量的磷,为好氧聚磷菌。进一步研究表明,不动杆菌属、气单胞菌属、假单胞菌属等都具有吸收过量的磷在水中的能力,并且不动杆菌是磷的主要吸收者^[12]。

所有生物除磷工艺皆为活性污泥法的修改^[13]。在现有活性污泥的基础上,通过提供一种厌氧阶段选择能够吸收和储存多余的磷的微生物,以减少出水中的磷含量。当废水进入厌氧区,在产酸菌的发酵作用下其中的有机物转化为乙酸^[14]。聚磷细菌在厌氧条件下将积累在体内的多聚磷酸盐分解,释放能量。同时,聚磷菌通过使用此能量吸收乙酸、 H^+ 和电子,以 PHB 的形式存储在体内,这就是聚磷菌厌氧释磷现象。进入好氧区后,聚磷菌可以将存储的 PHB 有氧分解,释放出大量的能量。该能量为聚磷菌的生长和繁殖提供

基金项目 国家自然科学基金项目(21476050)。

作者简介 王贇(1990-),男,河南郑州人,硕士研究生,研究方向:水污染控制。*通讯作者,副教授,博士,硕士生导师,从事环境污染控制研究。

收稿日期 2016-06-17

条件。同时,当环境中可溶性磷存在的条件下,聚磷菌利用该能量对磷酸盐进行主动吸收,并以聚磷酸盐的形式储存在体内,这就是聚磷菌好氧吸磷现象。厌氧和好氧交替的系统就像是聚磷菌的“选择器”,使聚磷菌得以富集^[15]。

研究表明,聚磷菌和发酵产酸菌对除磷起着决定性的作用。聚磷菌既能存储 PHB,又能存储聚磷酸盐。它通常只能使用低分子量的脂肪酸,不能直接使用和分解大分子有机物。发酵产酸菌能够降解大分子有机物,使之成为聚磷菌可利用的小分子有机物,因此发酵产酸菌的作用不可忽视^[16]。

2.2 MBR 对磷的去除特性

2.2.1 MBR 的生物法除磷^[17]。

生物除磷主要是通过聚磷菌超量地从外界环境中吸收磷,以聚磷酸盐的形式储存在体内,形成高磷污泥,通过排出剩余污泥,从而达到从污水中除磷的效果。对于 MBR,污泥龄通常较长,不利于磷的去除。除磷是 MBR 工艺中的难点。以缺氧-好氧方式运行的 MBR 工艺研究较多,具有较高的除磷效率。从大多数 MBR 运行结果来看,出水的磷浓度很难降到 1.0 mg/L 以下。很多 MBR 工艺采用投加絮凝剂进行除磷,并取得较好的效果。

2.2.2 MBR 的化学法除磷^[18]。

在 MBR 工艺中,较高的污泥龄不利于磷的去除。一般情况下,只采用生物法除磷,出水的磷浓度很难达到标准。因此,在 MBR 工艺中采用化学除磷法。通过投加絮凝剂以共沉淀的方式来提高对磷的去除效果。试验表明,在 MBR 工艺中投加铝盐比投加铁盐好。因为磷酸铝溶解度最低时的 pH 为 6.5,而磷酸铁溶解度最低时的 pH 为 5.5。同时,铁盐易造成膜污染。此外,当进水 TP 浓度较高时,建议采用前置化学除磷,当进水 TP 浓度较低时采用在 MBR 中协同化学除磷。

2.3 MBR 除磷工艺

2.3.1 A/O 程序 MBR 除磷工艺^[19]。

通过限制曝气方式,大多采用单池曝气。在时间序列上实现缺氧-好氧的组合,并控制每一步的时间比例,可以得到良好的除磷效果。若在 A/O 程序 MBR 除磷工艺的反应器中加入悬浮填料,可以提高脱氮除磷的效率,且去除效果稳定。

2.3.2 A/O MBR 除磷工艺^[20]。

A/O MBR 除磷工艺是在空间上实现缺氧-好氧的组合。硝化和反硝化在 2 个反应器中进行,能够实现连续操作。许多 A/O MBR 工艺脱氮效果较好,但除磷效果较差。为此,研究人员开发了序批式 A/O MBR 除磷工艺。序批式 A/O MBR 除磷工艺采用好氧区污泥间歇回流方式,使缺/厌氧反应器内交替形成缺氧和厌氧的环境。通过开启、关闭回流液,在同一反应器内实现时间序列上的缺氧和厌氧环境,提高了除磷效率。

2.3.3 A²/O MBR 除磷工艺^[21]。

A²/O MBR 除磷工艺能实现同步除碳和脱氮除磷。通过 A²/O MBR 除磷工艺,活性污泥由好氧区向缺氧区和厌氧区回流,同时通过排泥来强化工艺对氮和磷的去除效果。耦合 A²/O 工艺可以进一步拓展 MBR 的应用范畴,使其在城市污水处理中得到更广泛应用。

2.4 MBR 的工业化

经过几十年的发展,MBR 已成为城市污水、工业废水处理和回用的一种具有竞争力的工艺。我

国 MBR 的应用研究起步较晚,但发展迅速,多个大型 MBR 污水处理工程相继投入运行。此外,在我国 MBR 已经被成功用于食品、石化、印染、啤酒、烟草等工业废水的处理^[22]。我国部分 MBR 工程应用实例见表 1^[23]。

表 1 MBR 工程应用实例
Table 1 MBR engineering application example

MBR 工程名称 MBR engineering	处理能力 Processing capacity // m ³ /d	MBR 形式 MBR form	前道生化反应器 Biochemical reactor
北京密云污水处理厂再生水厂 Beijing Miyun sewage treatment plant reclaimed water plant	45 000	浸没式	好氧
北京北小河 MBR 污水处理工程 Beijing Beixiaohe MBR sewage treatment project	60 000	浸没式	好氧
广州科学城 MBR 法中水回用工程 Water reuse project of MBR method in Guangzhou Science City	300	浸没式	好氧
无锡梅村一期 First phase project of Wuxi Plum Village	30 000	分置式	A ² O-CAST
广州惠州大亚湾石化工业区污水处理 Wastewater treatment in Dayawan Petrochemical Industrial Zone, Huizhou, Guangzhou	25 000	浸没式	
天津医科大学总医院污水处理站 Sewage treatment station of General Hospital Affiliated to Tianjin Medical University	1 000	浸没式	好氧
徐州卷烟厂污水处理及中水回用 Sewage treatment and reclaimed water reuse in Xuzhou Cigarette Factory	2 000	分置式	好氧

3 MBR 在应用中存在的问题

目前,MBR 在应用中存在以下问题:①污泥龄长,不利于除磷,出水中 TP 容易超标^[24]。若想获得良好的除磷效率,需要首先明白磷在 MBR 中的分布及其迁移转化的规律。②膜污染导致高费用和高能耗^[25]。膜污染在很大程度上决定了膜的更换频率及膜寿命,增加投资费用。另外,膜污染导致膜通量下降,能耗增大,这是造成膜生物反应器高能耗的主要原因之一。③膜材料、膜组件及工程设计非标准化^[26]。膜产品的型号不同,无法实现各厂商之间膜产品的更换。没有统一、综合的设计手册和规范,设计人员缺乏设计依据。④MBR 对运行人员和维护人员的经验和素质要求高^[27]。由于缺乏专门的管理者、操作者和工程师等技术人才,未能充分发挥 MBR 本身的优势。

4 小结与展望

MBR 作为一项迅速发展新型污水处理技术,具有许多其他污水处理技术无可比拟的优点,其必将成为水处理领域中最具发展潜力的高新技术之一。与传统工艺相比,MBR 工艺的脱氮除磷研究还不是很成熟,并且许多研究只停留在

(下转第 26 页)

2.7 转速对菌数的影响 由图6可知,当转速为220 r/min时,发酵活菌数最高,所以最佳发酵转速设为220 r/min。

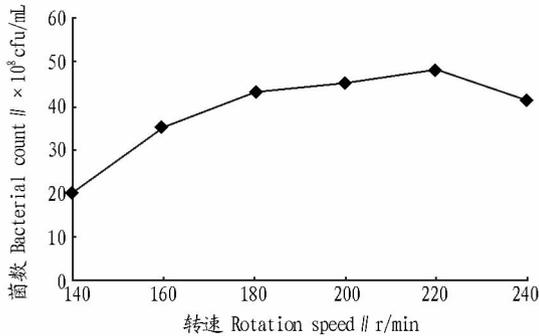


图6 不同转速对菌数的影响

Fig. 6 Effects of rotation speed on the bacterial count

2.8 新配方在发酵罐上的稳定性 通过上述试验,最优配方为:玉米淀粉10.0 g/L,葡萄糖6.0 g/L,牛肉粉15.0 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.0 g/L, K_2HPO_4 2.0 g/L, MnSO_4 0.2 g/L, MgSO_4 0.5 g/L, CaCO_3 1.0 g/L, pH 7.0。发酵条件为:发酵温度35 ℃,接种量4%,转速220 r/min。

将原始配方和新配方分别在10 L发酵罐上发酵。原始配方发酵30 h转芽孢,芽孢率达90%,菌数为 1.85×10^9 cfu/mL;新配方进行3次发酵试验,发酵稳定,发酵28 h转芽孢,芽孢率在95%以上,菌数为 4.73×10^9 cfu/mL,提高了1.56倍。

3 结论与讨论

试验结果表明,巨大芽孢杆菌BM05的最优发酵配方为:玉米淀粉10.0 g/L,葡萄糖6.0 g/L,牛肉粉15.0 g/L,

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.0 g/L, K_2HPO_4 2.0 g/L, MnSO_4 0.2 g/L, MgSO_4 0.5 g/L, CaCO_3 1.0 g/L。发酵起始pH为7.0,发酵温度35 ℃,接种量4%,转速220 r/min。通过发酵罐试验,发酵菌数从原始配方的 1.85×10^9 cfu/mL提高到 4.73×10^9 cfu/mL,提高了1.56倍。

巨大芽孢杆菌BM05配方中采用2种碳源和2种氮源共用的形式,葡萄糖和硫酸铵可缩短延迟期,玉米淀粉和牛肉粉的加入可供后期菌的生长繁殖,且成本较低,通过正交试验合理了碳氮的比例,达到使BM05生长的最优水平。

对巨大芽孢杆菌发酵条件的优化,李丽等^[6]采用测OD的方式检测菌生长量,该研究直接采用测活菌数,结果更准确。通过配方优化,发酵活菌数明显高于其他巨大芽孢杆菌^[7-9],为巨大芽孢杆菌菌肥的工厂化生产提供了基础数据。

参考文献

- [1] 吴鹏飞,张冬梅,郝丽红,等. 解磷微生物研究现状与展望[J]. 中国农业科技导报,2008,10(3):40-46.
- [2] 李卓棣,喻子牛,何绍江. 磷细菌的分离与纯化[M]//农业微生物学实验技术. 北京:中国农业出版社,1995:90-92.
- [3] 郑传进,黄林,龚明. 巨大芽孢杆菌解磷能力的研究[J]. 江西农业大学学报,2002,24(2):190-192.
- [4] 沈德龙,李俊,姜昕. 我国微生物肥料产业现状及发展方向[J]. 微生物学杂志,2013,33(3):1-4.
- [5] 沈萍,陈向东. 微生物学实验[M]. 北京:高等教育出版社,2010:28-34.
- [6] 李丽,刘露,闫红雪,等. 一株巨大芽孢杆菌及其发酵培养基的优化[J]. 现代农业科技,2015(24):202-204,216.
- [7] 王继雯,刘莹莹,李冠杰,等. 巨大芽孢杆菌C2产芽孢培养条件的优化[J]. 中国农学通报,2014(36):155-160.
- [8] 郭晓军,李潞滨,李术娜,等. 毛竹枯梢病拮抗细菌巨大芽孢杆菌6-59菌株的产芽孢条件优化[J]. 植物保护学报,2008,35(5):443-447.
- [9] 饶舜,王亚平,李娜,等. 巨大芽孢杆菌发酵培养基的优化[J]. 湖北农业科学,2014,53(15):3539-3542.
- [10] 赛世杰. MBR脱氮除磷工艺在城市污水处理中的工程应用研究[D]. 北京:清华大学,2011.
- [11] 吴湘. 漂浮栽培植物对富营养化水体中磷的去除效应基因型差异及原因分析[D]. 杭州:浙江大学,2008.
- [12] TANG B, QIU B. Distribution and mass transfer of dissolved oxygen in a multi-habitat membrane bioreactor [J]. Bioresource technology, 2015 (2): 323-328.
- [13] 王锐刚. 活性污泥法除磷动力学研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2009.
- [14] 刚卯. A²/O₃污水处理工艺过程中磷的赋存形态及除磷机理的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2012.
- [15] 杜加春. 菹草根际环境磷迁移转化研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [16] 黄霞,曹斌,文湘华,等. 膜-生物反应器在我国的研究与应用新进展[J]. 环境科学学报,2008,28(3):416-432.
- [17] 李森. 查干湖低温期内源磷的释放及其对富营养化的影响[D]. 长春:吉林大学,2013.
- [18] 严杰能,许燕滨,段晓军,等. 胞外聚合物的提取与特性分析研究进展[J]. 科技导报,2009,27(20):106-110.
- [19] 李晶. 强化脱氮除磷实验研究[D]. 合肥:安徽建筑大学,2015.
- [20] STEPHENS H L, STENSEL H D. Effect of operating conditions on biological phosphorus removal [J]. Water environment research, 1998, 70: 362-369.
- [21] 刘立. 反硝化聚磷菌快速富集、培养及鉴别[D]. 广州:广东工业大学,2013.
- [22] 李金娟. 活性污泥利用挥发性脂肪酸储存聚羟基脂肪酸酯的研究[D]. 天津:天津大学,2010.
- [23] 成英俊. 膜生物反应器脱氮除磷功能强化研究[D]. 大连:大连理工大学,2004.
- [24] 曹斌,黄霞,北中郭,等. A²/O₃-膜生物反应器强化生物脱氮除磷中试研究[J]. 中国给水排水,2007(2):22-26.
- [25] 葛艳辉. 强化生物除磷系统除磷效果及微生物群落结构分析[D]. 天津:天津大学,2012.
- [26] 丘继彩. 生活污水化学除磷试验研究[D]. 济南:山东大学,2007.
- [27] 李楠. 生物除磷影响因素的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [28] 张捍民,成英俊,肖景亮,等. 序批式膜生物反应器脱氮除磷性能研究[J]. 大连理工大学学报,2005(1):22-25.
- [29] 汤桂兰. 水体中磷的生物去除技术研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2005.
- [30] 方治国,孙培德,钟晓,等. 强化生物除磷系统微生物群落结构对水温变化响应的试验研究[J]. 环境科学学报,2011(5):941-947.
- [31] 赵曙光,姜志琛,徐东耀,等. 新型一体化A²/O₃-MBR曝气能效研究[J]. 水处理技术,2014(12):79-82.
- [32] 李军,彭永臻. 序批式生物膜法反硝化除磷特性及其机理[J]. 中国环境科学,2004,24(2):219-223.
- [33] 曹雪梅. A²/O₃工艺反硝化除磷的实现及性能的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
- [34] 汪林. 反硝化同步除磷动力学原理及其在改善MSBR性能中的应用[D]. 重庆:重庆大学,2010.
- [35] 白玲,蓝伟光,王金保,等. 废水处理中膜生物反应器的研究进展[J]. 膜科学与技术,2008(2):91-96.
- [36] 吴鹏,陆爽君. ABR- MBR一体化工艺节能降耗措施优化研究[J]. 环境科学,2015(8):2934-2938.

(上接第21页)

实验室阶段。因此,今后MBR研究的重点应放在脱氮除磷的微生物学机理研究,强化脱氮除磷的MBR组合新工艺以及膜污染防治等方面。

参考文献