

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.05.003

膜生物反应器中溶解性微生物产物浓度
对污泥生物除磷能力的影响*

张 姣 肖 康 薛 涛 俞开昌 黄 霞** 文湘华

(清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点实验室;
清华大学(环境学院)-北京碧水源科技股份有限公司环境膜技术研发中心, 北京, 100084)

摘 要 为探讨累积在 MBR 中的 SMP 浓度变化对生物除磷的影响,制备了不同 SMP 含量的污泥样品进行生物除磷间歇试验,研究 SMP 含量对污泥除磷能力的影响.结果表明,SMP 含量较高的污泥样品具有较高的好氧吸磷速率,达 $0.20 \text{ mg-P} \cdot (\text{g-MLSS})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,并在 MBR 脱氮除磷工艺长期运行过程中,保持较高的好氧吸磷速率.对污泥吸磷和释磷过程中上清液组成变化的研究发现,在好氧条件下,存在水相中 SMP 向污泥相转移的过程.根据这一过程中 Zeta 电位绝对值的减小推测,上清液中的胶体可能逐步失稳而向污泥相转移,胶体磷由此进入污泥相;此过程可能伴随着对自由磷酸盐的捕集和卷扫,从而促进了污泥的好氧吸磷.

关键词 溶解性微生物产物,膜生物反应器,生物除磷.

Impact of soluble microbial products on phosphorus
removal of activated sludge in membrane bioreactor

ZHANG Jiao XIAO Kang XUE Tao YU Kaichang HUANG Xia** WEN Xianghua

(ESPC State Key Joint Laboratory, School of Environment, Tsinghua University;
THU-Origin Water Joint Research Center for Environmental Membrane Technology, Beijing, 100084, China)

Abstract: Membrane bioreactors (MBR) can accumulate soluble microbial products (SMP) in the mixed liquor due to membrane retention. In order to investigate the effect of the accumulated SMP on the phosphorus removal ability of activated sludge, sludge samples with different amount of SMP were prepared for batch experiments of biological phosphorus removal. Compared with those with less SMP, samples with more SMP had higher phosphorus uptake rates of up to $0.20 \text{ mg-P} \cdot (\text{g-MLSS})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ during aerobic process. Same results were found during long-run of an MBR-based simultaneous biological nitrogen and phosphorus removal process. Further study on the change of supernatant contents during anaerobic and aerobic processes showed that SMP was transferred from the aqueous phase to the sludge phase. During the aerobic process, decrease in Zeta potential implied that the colloidal portion in the supernatant might become unstable, which may explain the transfer of SMP and thus colloidal phosphorus. The transfer might also involve sweeping and trapping of phosphate and thus further accelerate phosphorus removal.

Keywords: soluble microbial products, membrane bioreactor, phosphorus removal.

湖泊等天然水体的富营养化严重影响到人民生活的安全 and 质量.随污水排放到天然水体中的磷,作为富营养化的关键因素,受到了广泛关注.如何高效去除污水中的磷成为研究热点.膜生物反应器

2013 年 5 月 9 日收稿.

* 高等学校博士学科点专项科研基金(优先发展领域)(20110002130009)和重大水专项产业化项目(2011ZX07317-002)资助.

** 通讯联系人, E-mail: xhuang@mail.tsinghua.edu.cn

(Membrane bioreactor, MBR)作为一种新兴污水处理技术,将膜过滤技术和生物处理技术有机结合,凭借膜的高效固液分离能力,具有出水水质好、污染物去除效率高、容积负荷高、剩余污泥产量低等特点^[1-2].将 MBR 与生物除磷技术组合而成的 MBR 生物除磷工艺,可以达到同时去除碳和磷的效果^[3-8].

与传统的生物除磷工艺相比,MBR 除磷工艺由于膜对胶体物质的截留,一方面可进一步降低出水中有机物和胶体磷的浓度^[8],另一方面会造成溶解性微生物代谢产物(Soluble microbial products, SMP)在反应器内的积累.MBR 中积累的 SMP 是膜污染的重要因素^[9-10],同时,在工艺长期运行过程中,SMP 的浓度和组成往往会发生变化,可能影响生物除磷.然而目前大部分研究主要集中在 SMP 对膜污染的影响上,有关 SMP 的积累对生物除磷的影响及其机制尚未见报道.

本文研究了 MBR 中溶解性微生物产物浓度对除磷的影响,一方面加深对 MBR 强化除磷机理的认识,另一方面在 SMP 浓度的控制上为强化生物除磷提供研究和实践依据.

1 试验方法

1.1 制备不同 SMP 含量的污泥样品

为研究不同 SMP 含量对污泥除磷能力的影响,试验中制备 SMP 含量不同的两种污泥样品用于比较.所用污泥来自某 MBR 脱氮除磷小试装置^[8],该装置用以处理模拟生活污水,由厌氧区(4.7 L)、两个缺氧区(各 4.7 L)和好氧区(7.7 L)组成,在好氧区布设浸没式微滤膜(孔径 0.4 μm),缺氧二区污泥回流入厌氧区(回流比 100%),好氧区污泥回流入缺氧一区(回流比 300%).从该装置好氧区取两份混合液,每份 300 mL,采用高速冷冻离心机(CR22G,Hitachi,日本)在 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min,分离上清液和污泥.将其中一份的上清液(COD 浓度为 77 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和污泥重新混匀,作为高 SMP 含量污泥样品;另一份弃去上清液后加入等量膜出水(COD 浓度为 33 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),混匀制成低 SMP 含量污泥样品.

1.2 污泥样品除磷能力的评价

采用除磷间歇试验,使污泥样品先后处于厌氧、好氧状态,通过研究污泥吸磷和释磷过程,考察污泥样品的除磷能力.采用乙酸钠(NaAc)作为碳源,每一系列使用 8 只 50 mL 离心管,加入 30 mL 污泥样品和 5 mL 乙酸钠($0.027\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).将离心管置入恒温箱内,温度控制在 $23\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,前 90 min 通入氮气,为厌氧过程;后 120 min 通入空气,为好氧过程.分别在 0、30、60、90、120、150、180 min 和 210 min 时,从恒温箱中移出离心管并迅速对污泥及上清液进行测定.

一个典型厌氧-好氧周期中污泥上清液中 TP 浓度的变化为在厌氧阶段污泥释磷,致使上清液中 TP 浓度升高;在好氧阶段污泥吸磷,致使上清液中总磷浓度(TP)下降.定义好氧阶段吸磷曲线初始阶段线性区的斜率为污泥的好氧吸磷速率 $R_{\text{pu}}(\text{mg}\cdot\text{P}\cdot(\text{g}\cdot\text{MLSS})^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$,用以评价污泥样品的除磷能力.

1.3 分析方法

将上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后,使用紫外分光光度计(UV1240,Shimadzu,日本)测定上清液 TP.将上清液经 0.025 μm 滤膜进一步过滤^[11]后测定滤过液的 TP,与上清液 TP 的差值为胶体磷的浓度.使用荧光分光光度计(F-2500,Hitachi,日本)表征上清液有机物组成,通过三维荧光光谱(3D-EEM)的峰位置和强度判断物质类型和含量^[12-13].使用 Zeta 电位仪(ZetaPALS, Brookhaven,美国)测定上清液胶体的 Zeta 电位.

2 结果与讨论

2.1 SMP 含量对污泥除磷能力的影响

不同 SMP 含量的两组污泥样品在厌氧-好氧过程中污泥的释磷和吸磷过程如图 1 所示.在厌氧阶段,两组样品表现出相近的释磷能力,最大释磷浓度约为 75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.在好氧阶段,高 SMP 含量的吸磷速率达到 0.20 $\text{mg}\cdot\text{P}\cdot(\text{g}\cdot\text{MLSS})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,而低 SMP 含量污泥样品的为 0.14 $\text{mg}\cdot\text{P}\cdot(\text{g}\cdot\text{MLSS})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,可见高 SMP 含量污泥样品具有更强的吸磷能力.试验中两组污泥样品的上清液 pH 值无明显变化.

在 MBR 脱氮除磷工艺的长期运行过程中,定期从反应器中取污泥混合液,制备高、低 SMP 含量污

泥样品,测定并计算两种污泥样品的好氧吸磷速率比值,如图 2 所示.高 SMP 含量污泥样品和低 SMP 含量污泥样品的好氧吸磷速率比值基本维持大于 1,最大值达到 1.52;这说明 SMP 含量较高的样品普遍具有更强的吸磷能力.

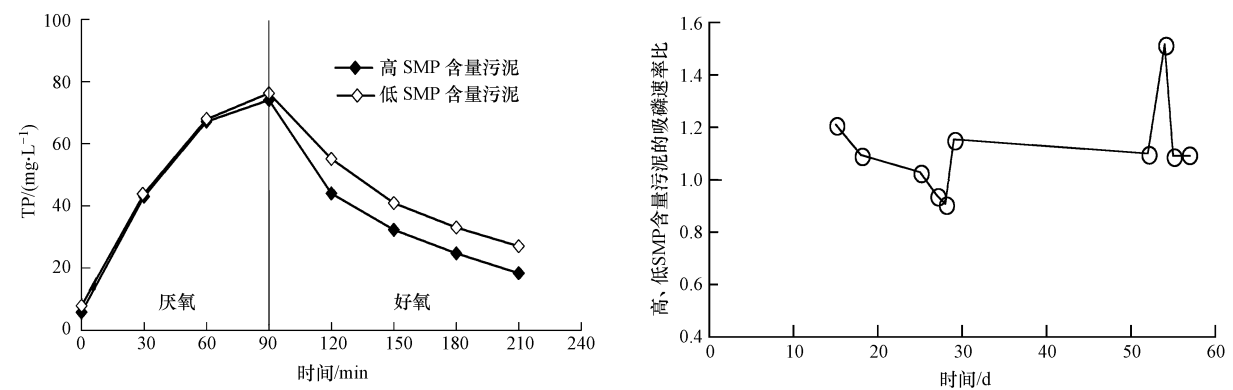


图 1 不同 SMP 含量的污泥样品的释磷和吸磷过程

图 2 不同 SMP 含量污泥样品的好氧吸磷速率比值变化

Fig.1 Anaerobic and aerobic processes of sludge samples with different SMP concentrations

Fig.2 Ratio of phosphorus uptake rates of sludge samples with different SMP concentrations during MBR long-term operation

2.2 污泥释磷吸磷过程中 SMP 成分和含量的变化

对生物除磷间歇试验过程中不同 SMP 含量污泥样品的上清液主要组成进行了三维荧光光谱分析,结果如图 3 和表 1、表 2 所示.

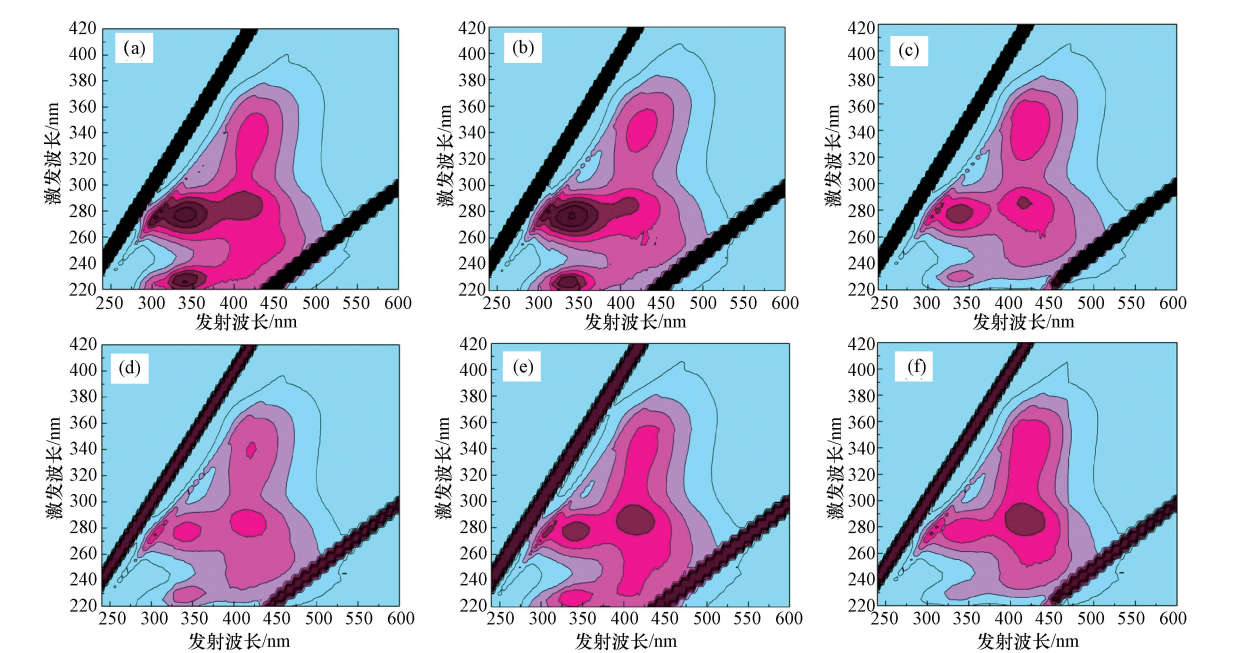


图 3 生物除磷过程上清液三维荧光光谱等值线图

(a) 高 SMP 原溶液;(b) 高 SMP 厌氧末端;(c) 高 SMP 好氧末端;(d) 低 SMP 原溶液;(e) 低 SMP 厌氧末端;(f) 低 SMP 好氧末端

Fig.3 3D-EEM of supernatant samples

(a) original sample, (b) after anaerobic process and (c) after aerobic process, with high SMP concentration; and (d) original, (e) after anaerobic process and (f) after aerobic process, with low SMP concentration

各荧光峰的峰值所对应的激发/发射波长 (Ex/Em) 及相应的荧光强度 (FI) 可反映上清液中两类微生物产物蛋白 (酪氨酸类和色氨酸)、两类腐殖质及一类其他蛋白 (简单芳香族蛋白) 的相对丰度^[12-13]. 对比图 3(a) 和 (c)、(d) 和 (f), 荧光光谱图的等值线形状发生变化, 表明上清液的物质组成发生变化. 两组样品在生物除磷过程中, 上清液中的蛋白含量 (反映为两类微生物产物蛋白的 FI) 在厌氧阶段升高, 而在好氧阶段下降 (表 1, 表 2). 以低 SMP 含量污泥样品为例, 其上清液中微生物产物色氨酸类蛋白质

在原溶液、厌氧末端和好氧末端的 FI 值分别为 833 FU、1135 FU 和 976 FU (表 2).对比原样品上清液和好氧末端上清液中两类微生物产物蛋白质的 FI 值,低 SMP 含量污泥样品略有增长(酪氨酸类和色氨酸类分别从 1070 FU 和 833 FU 上升为 1101 FU 和 976 FU);而对于高 SMP 含量污泥样品,好氧末端上清液中两类微生物产物蛋白分别为酪氨酸类 1076 FU 和色氨酸类 1137 FU,较原溶液(酪氨酸类 1452 FU,色氨酸类 1508 FU)有明显减少,说明上清液中 SMP 总含量下降,此过程中可能存在液相 SMP 向污泥相的转移.

表 1 高 SMP 污泥样品生物除磷过程中上清液三维荧光峰的位置和强度

Table 1 3D-EEM fluorescence peak position and intensity of supernatant with high SMP

荧光峰代表物质种类	高 SMP 原溶液		高 SMP 厌氧末端		高 SMP 好氧末端	
	Ex/Em	FI	Ex/Em	FI	Ex/Em	FI
	(nm/nm)	(FU)	(nm/nm)	(FU)	(nm/nm)	(FU)
简单芳香族蛋白质	225/340	1419	225/336	1458	230/340	741
微生物产物酪氨酸类蛋白质	280/312	1452	275/306	1388	275/304	1076
微生物产物色氨酸类蛋白质	275/340	1508	280/338	1631	280/338	1137
腐殖酸类腐殖质	285/410	1160	285/414	1106	285/416	1033
富里酸类腐殖质	340/420	907	349/424	972	340/420	992

表 2 低 SMP 污泥样品生物除磷过程中上清液三维荧光峰的位置和强度

Table 2 3D-EEM fluorescence peak position and intensity of supernatant with low SMP

荧光峰代表物质种类	低 SMP 原溶液		低 SMP 厌氧末端		低 SMP 好氧末端	
	Ex/Em	FI	Ex/Em	FI	Ex/Em	FI
	(nm/nm)	(FU)	(nm/nm)	(FU)	(nm/nm)	(FU)
简单芳香族蛋白质	230/340	694	230/342	971	230/338	566
微生物产物酪氨酸类蛋白质	275/304	1070	275/304	1175	275/308	1101
微生物产物色氨酸类蛋白质	280/340	833	280/340	1135	280/342	976
腐殖酸类腐殖质	285/416	978	285/414	1157	285/418	1194
富里酸类腐殖质	340/422	822	340/418	899	340/420	985

2.3 污泥释磷吸磷过程中上清液胶体磷浓度及 Zeta 电位的变化

不同 SMP 含量污泥样品在生物除磷过程中上清液胶体磷的浓度变化如图 4 所示.两种样品中胶体磷含量均呈现厌氧阶段上升而好氧阶段下降的趋势,但低 SMP 含量污泥样品的胶体磷浓度变化不明显;高 SMP 含量污泥样品的胶体磷浓度变化较大:在厌氧阶段明显增加,在好氧阶段则迅速降低.由此可推测,胶体磷快速进入污泥相可能是污泥除磷的原因之一.由于两种样品在厌氧阶段结束时释放磷的浓度相近(图 1),则高 SMP 含量污泥中较高含量的胶体磷可能来自释放的磷与上清液中胶体物质的相互作用.

Zeta 电位可以表征胶体稳定性.试验中高 SMP 含量污泥样品上清液 Zeta 电位的变化如图 5 所示.

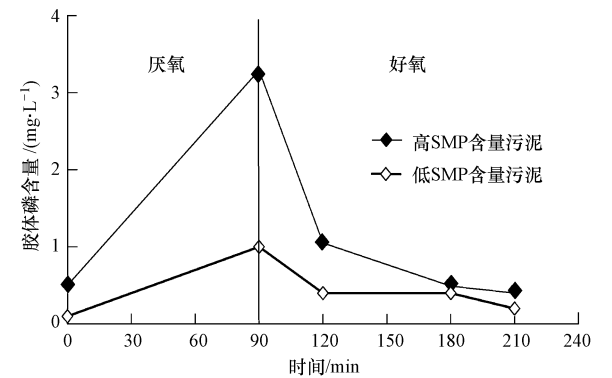


图 4 生物除磷过程上清液胶体含磷量变化
Fig.4 Colloidal phosphorus concentration in supernatant during biological phosphorus removal

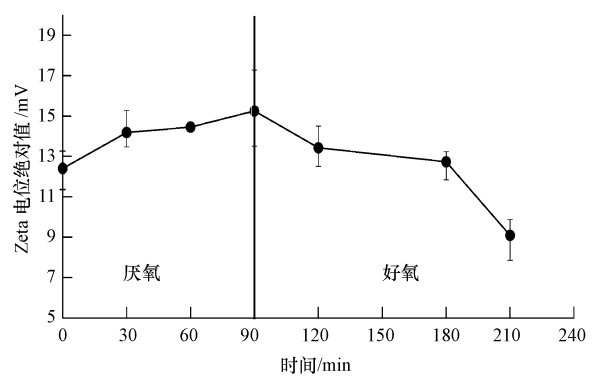


图 5 高 SMP 含量污泥样品上清液 Zeta 电位
Fig.5 Zeta potential of supernatant samples with high SMP concentration during biological phosphorus removal

Zeta 电位绝对值在厌氧阶段上升,而在好氧阶段下降,说明在好氧阶段,上清液中的胶体成分(含胶体磷)可能由于失稳而向污泥絮体转移.这一过程也可能造成 SMP 对自由磷酸盐的捕集和卷扫,从而促进污泥的好氧吸磷.在宏观上则可能表现出 SMP 含量高时污泥好氧吸磷速率快的现象.

2.4 SMP 强化除磷的原因推测

污泥间歇除磷试验和 MBR 脱氮除磷工艺长期运行中的污泥采样分析数据都表明高浓度 SMP 能够提高污泥的好氧吸磷速率(图 1、图 2),强化生物除磷过程.上清液三维荧光光谱表明,在厌氧-好氧生物除磷过程中,上清液中的主要成分蛋白含量发生变化(图 3,表 1).鉴于污泥在厌氧过程释磷浓度相近(图 1),好氧吸磷速率提高的原因为高 SMP 污泥样品中的胶体物质与厌氧过程中释放的磷相互作用生成胶体磷,从而快速进入污泥相(图 4).Zeta 电位绝对值的减小(图 5)也表明上清液中的胶体失稳,而在胶体向污泥相转移的过程中可能伴随着对自由磷酸盐的捕集和卷扫,从而促进污泥的好氧吸磷.

3 结论

MBR 中 SMP 的积累可使污泥具有较高的好氧吸磷速率从而提高污泥的除磷能力.上清液中胶体物质可将部分自由磷酸盐转化为胶体磷,并在好氧过程中从液相向污泥相转移;在此过程中,胶体逐步失稳并伴随对自由磷酸盐的捕集和卷扫.因此,SMP 的积累促进好氧吸磷是胶体磷的形成并向污泥相转移以及在此过程中对自由磷酸盐的捕集和卷扫的双重作用的结果.

参 考 文 献

- [1] Huang X, Xiao K, Shen Y. Recent advances in membrane bioreactor technology for wastewater treatment in China[J]. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 2010, 4 (3): 245-271
- [2] 黄霞, 桂萍, 范晓军, 等. 膜生物反应器废水处理工艺的研究进展[J]. *环境科学研究*, 1998, 11 (1): 40-44
- [3] 肖景宽, 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
- [4] 张捍民, 肖景宽, 成英俊, 等. 强化膜生物反应器脱氮除磷性能对比试验研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25 (2): 242-248
- [5] 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]. *Water Research*, 1996, 30 (7): 1702-1710
- [6] Wang Y Y, Peng Y Z, Li T W, et al. Phosphorus removal under anoxic conditions in a continuous-flow A2N two-sludge process[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50 (6): 37-44
- [7] 袁丽梅, 张传义, 张雁秋, 等. 交替式缺氧/厌氧膜生物反应器的脱氮除磷效能[J]. *中国给水排水*, 2006, 22 (23): 14-17
- [8] 张志超, 黄霞, 肖康, 等. 脱氮除磷膜-生物反应器的除磷效果及特性[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2008, 48 (9): 92-94
- [9] Rosenberger S, Laabs C, Lesjean B, et al. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2006, 40 (4): 710-720
- [10] Lesjean B, Rosenberger S, Laabs C, et al. Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment[J]. *Water Science & Technology*, 2005, 51 (6/7): 1-8
- [11] Hens M, Merckx R. The role of colloidal particles in the speciation and analysis of "dissolved" phosphorus[J]. *Water Research*, 2002, 36 (6): 1483-1492
- [12] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (24): 5701-5710
- [13] Shen Y, Xiao K, Liang P, et al. Characterization of soluble microbial products in 10 large-scale membrane bioreactors for municipal wastewater treatment in China[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415-416: 336-345