

低温下 MBR 工艺在微污染水体中的 强化脱氮研究

付进南^{1*}, 任燕飞², 陈春生¹, 刘纪成¹

(1.北京碧水源科技股份有限公司, 北京 102206; 2.北京碧水泽川水务有限公司, 北京 100005)

摘要:研究了 MBR 工艺在低温下对微污染水体的强化脱氮去除效果。结果表明,低温下 MBR 工艺的膜通量降低,影响产水量,但对 COD 的去除率不受影响,达 57.9%,出水 COD 稳定在 20 mg/L 以下。在长污泥龄条件下,强化了硝化菌的抗冲击负荷能力,对氨氮的去除率高达 95.6%,出水氨氮达到 0.51±0.06 mg/L。证明了在低温条件下通过调整 C/N 可以提高系统对 TN 的去除效果,TN 去除率显著上升到 (73.1±3.6)% ,出水 TN 可以控制在 4.24±2.11 mg/L,可稳定达标排放。

关键词:MBR; 微污染水体; 强化脱氮; 低温

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0250-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.044

Study on enhancing nitrogen-removal in slightly-polluted water by MBR process at low temperature

FU Jin-nan^{1*}, REN Yan-fei², CHEN Chun-sheng¹, LIU Ji-cheng¹

(1.Beijing OriginWater Technology Co., Ltd., Beijing 102206, China;

2.Beijing Bishui Zechuan Water Co., Ltd., Beijing 100005, China)

Abstract:The enhanced nitrogen-removal effect of MBR process on slightly-polluted water at low temperature is studied.Results show that the membrane flux of MBR process drops at low temperature,which affects the production of water,however,the removal rate of COD is not affected,still reaching 57.9%,and the content of COD in effluent remains stable below 20 mg·L⁻¹.Under the condition of long sludge age,the impact load resistance of nitrification bacteria is enhanced,the removal rate of ammoniacal nitrogen reaches as high as 95.6%,and the content of ammoniacal nitrogen in effluent is 0.51±0.06 mg·L⁻¹.It is proved that the removal effect of total nitrogen by the system can be improved by adjusting C/N at low temperature,the removal rate of total nitrogen increases significantly to 73.1±3.6%,and the content of total nitrogen in effluent can be controlled at 4.24±2.11 mg·L⁻¹,and the discharge can reach the standard steadily.

Key words:MBR; micro-polluted water; enhanced nitrogen-removal; low temperature

水环境污染已成为制约经济增长和城市生态文明建设的主要问题之一,而城市河流的污染则显得尤为突出。截至目前,由住房和城乡建设部和环保部统计的“全国城市黑臭水体整理信息发布”,我国城市黑臭水体总数已达 2 869 个,严重影响了居民的生活质量。城市河道水体水质以劣 V 类到 V 类为主,容易引起蓝绿藻爆发及水体黑臭问题,难以满足城市地表水环境质量要求。

针对此类微污染水体的研究,国内外专家学者做了大量的试验,普遍以常规工艺方法进行处理,例如混凝沉淀、过滤、人工湿地等^[1-3]。常规工艺方法的缺点是受季节性影响较大,尤其是北方冬季,而且出水水质不稳定,很难将微污染水处理达到地表 IV

类甚至是 III 类水。膜生物反应器作为一种微生物处理与物理过滤相结合的技术,具有出水水质好、系统运行稳定、受外界影响小的优点^[4-5],已在市政污水处理中得到广泛应用^[6]。

本文中以劣 V 类的北京市北运河河水为研究对象,利用“高密沉淀池+AO+MBR”系统构建日处理规模为 100 t 的中试试验,考察了在低温条件下系统长期运行的稳定性,讨论了该系统出水水质达到准地表 III 类水标准(TN<10 mg/L)的强化脱氮措施。

1 实验部分

1.1 试验装置

中试系统工艺流程如图 1 所示。

收稿日期:2022-02-10;修回日期:2022-10-28

基金项目:北京市资源环境与可持续发展项目(Z171100000717001)

作者简介:付进南(1989-),男,硕士,工程师,研究方向为污水及再生水处理方向,通讯联系人,fjn1989@yeah.net。

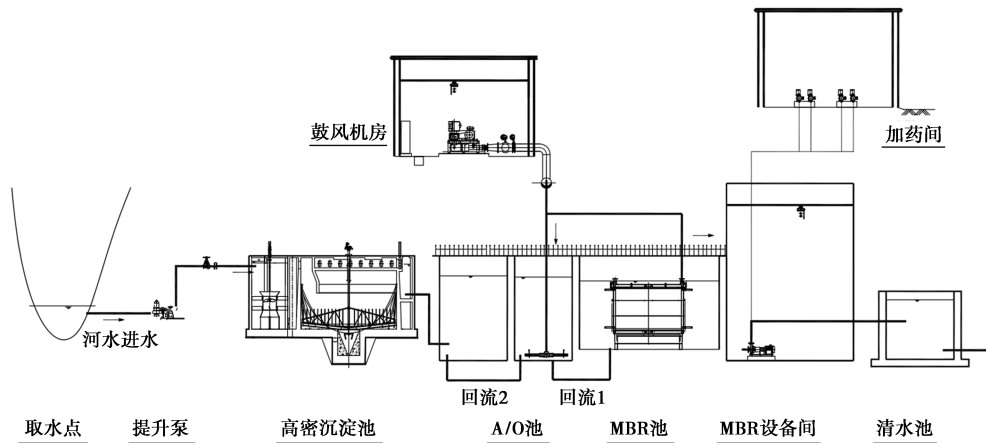


图1 中试系统工艺流程

中试装置以高密沉淀池、AO反应池和MBR产水系统为核心,配合碳源投加系统和除磷加药系统。原水取水处位于北运河榆林庄段,通过提升泵将水注入高密沉淀池;在高密池去除部分悬浮物和总磷后,经过1 mm细格栅进入AO反应池进行脱氮处理;好氧池底部与膜池连通,膜组器采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜,膜孔径为0.2 μm,单片最大处理能力为10 m³/d,共12片,MBR平均膜通量为15 LMH。

1.2 工艺运行参数

中试接种污泥取自北京市某污水处理厂脱水后含水率80%的泥饼,膜池运行污泥浓度维持在10~15 g/L;膜池-好氧池回流比为600%,好氧池-缺氧池回流比为300%;试验期间系统平均处理水量为4.8 m³/h,产水泵工作模式为8 min一个周期:工作7 min停1 min;MBR膜根据跨膜压差变化和运行时间进行触发式和定期清洗2种方式,跨膜压差达到-35 kPa和运行1周时间均要开始清洗;各段水力停留时间(HRT)分别为:高密池2.4 h,缺氧池2.88 h,好氧池3.6 h,膜池3.3 h;污泥龄(SRT)为40 d;根据进出水水质调节碳源和投加量及好氧池溶解氧(控制在0.2 mg/L),以满足脱氮需求;系统试验为期1 a,研究选取时间段为10月中旬到12月下旬,试验水温在10~14℃。

1.3 原水水质

中试进水为北运河榆林庄段河水,设计出水水质达到《中华人民共和国地表水环境质量标准》Ⅲ类水体。主要设计进出水水质详见表1。

从表1中可以看出,进水BOD₅/COD为0.25,可生化降解性差,并且COD/TN为3,远小于生物脱

表1 设计进出水水质

项目	COD _{Cr}	BOD ₅	SS	TN	NH ₃ -N	TP	pH
设计进水/(mg·L ⁻¹)	60	15	40	20	15	2	6~9
设计出水/(mg·L ⁻¹)	20	4	5	10	1.0	0.2	6~9
去除率/%	66.7	73.3	87.5	50	93.3	90.0	—

氮的碳源需求^[7]。

1.4 分析项目及方法

COD:重铬酸钾法;NH₄⁺-N:纳氏试剂光度法;TN、硝态氮:紫外分光光度法;溶解氧:便携式DO测定仪;pH:电子测定仪;污泥浓度(MLSS):重量计算法。

2 结果与讨论

2.1 常温下污染物去除效果

该中试系统启动后,在常温下连续稳定运行4个月,水温在18~22℃,膜通量维持在14.4~15.2 LMH。膜池MLSS(污泥浓度)维持在14~17 g/L,污染物去除效果如表2所示。

表2 常温下系统处理效果

指标	COD	氨氮	总氮
进水浓度/(mg·L ⁻¹)	36±7	7.86±2.14	14.01±2.23
出水浓度/(mg·L ⁻¹)	13±5	0.20±0.11	3.83±1.08
去除率/%	52.8	97.5	72.7

由于进水COD/TN值小于生物脱氮所需的碳源需求量3.4^[8-9],所以需要投加外碳源来保证生物脱氮效果。从表2中可以看出,在常温下系统除COD偶尔不达标外,其余指标均可稳定达标。分析

原因是由于进水 BOD_5/COD 太低,超标的 COD 主要成分是很难降解的大分子有机物,通过检测,出水 BOD_5 值小于 4,也证明了这一点^[10]。

2.2 低温对 MBR 运行通量的影响

由于温度降低,活性污泥混合液的黏度随之增大^[11],影响了 MBR 膜的通量,导致比通量下降。如图 2 所示。

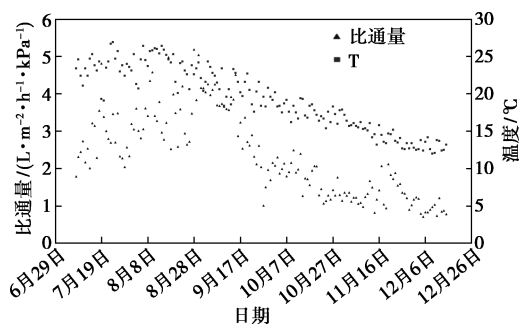


图 2 比通量随时间的变化

从图 2 中可以看出,MBR 膜比通量(SF)随温度降低而快速减小,SF 从七八月份的 4~5 降低到 12 月份的 1 以下。MBR 膜是由高分子材料聚偏氟乙烯(PVDF)制成的中空纤维膜,低温对膜本身结构没有显著影响,不会收缩膜孔径。但是低温增加了清水和污泥混合液的黏度,导致膜通量降低,跨膜压差迅速增大,从而减小比通量。并且低温降低微生物的活性,增加上清液 SMP(溶解性微生物产物)和 EPS(胞外聚合物)浓度^[12],加重膜污染,降低了化学清洗的效果,所以化学清洗后比通量并没有明显的增加。

2.3 低温下 COD 的去除分析

试验进水 COD 浓度值为 24.1~68.3 mg/L,平均值 42.5 mg/L,低于设计进水水质;尤其是进水 BOD_5/COD 只有 0.2,比设计值的 0.25 偏低。出水 COD 平均值为 15.4 mg/L,平均去除率为 57.9%,高于常温下的去除率,而出水 BOD_5 平均值小于 2 mg/L。出水达标率为 83.8%。试验期间,为了满足脱氮需求,在缺氧池投加了一定量的乙酸钠作为碳源,由图 3 可以看出,投加碳源并不影响系统对 COD 的去除率。说明该系统的生化能力对易降解有机物有很强的去除效果,低温对 BOD_5 的去除并没有造成恶劣的影响。丛学志等^[13]采用倒置 A^2O -MBR 工艺在低温条件下处理生活污水,出水 COD 也能稳定达到 20 mg/L 以下。

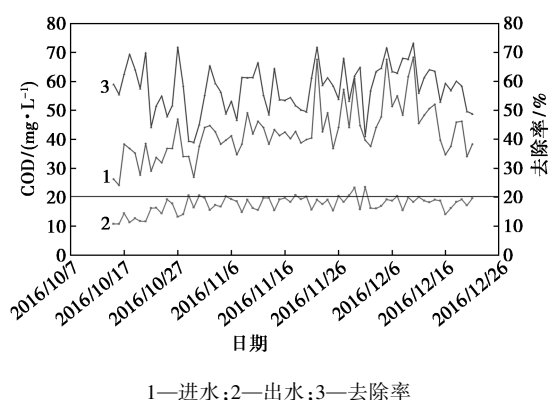


图 3 低温下中试装置对 COD 的去除效果

根据前者研究成果,结合本试验结果,可以得出,低温对 MBR 工艺处理易降解有机物并没有显著的抑制作用,系统微生物有很强的抗冲击负荷能力。

2.4 低温下 NH_3-N 的去除分析

氨氮的去除效果如图 4 所示。氨氮的去除是自养硝化菌利用氧气作为电子受体,将氨氮氧化成硝酸盐。硝化菌对温度极度敏感,当温度小于 15°C 时硝化菌的活性大幅降低,同时硝化速度明显下降,温度低于 5°C 时硝化菌基本停止生命活动^[14-15]。从图中看出,氨氮去除效率总体比较平稳,但在 10 月底到 11 月初随着进水氨氮升高,导致出水氨氮升高,去除率陡然下降到 77.7%。

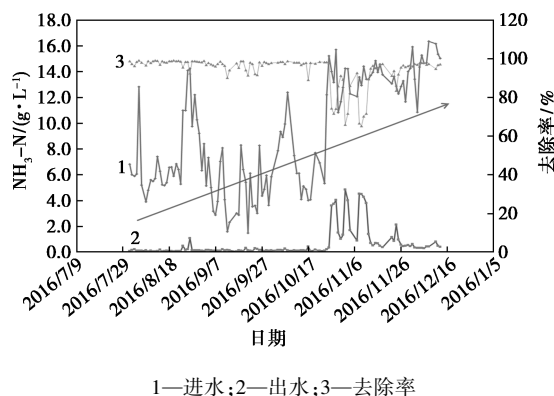


图 4 低温下中试装置对 NH_3-N 的去除效果

分析原因为,进入 10 月底北京气温和水温明显降低,河道中微生物活性减弱,水体对氨氮的自硝化能力相应降低^[16],所以从 10 月底到 12 月系统进水中的氨氮维持在 13.75 ± 2.12 mg/L。同时,水温的降低和进水氨氮的升高对系统中的微生物也造成了一定的冲击,致使出水氨氮升高。随着试验的进行,通过对溶解氧的调控,系统中微生物逐渐恢复活性,氨氮去除率升至 95.6%,出水氨氮到 0.51 ± 0.06 mg/L。郑建国等^[17]研究的低温 A/O -MBR 工艺启

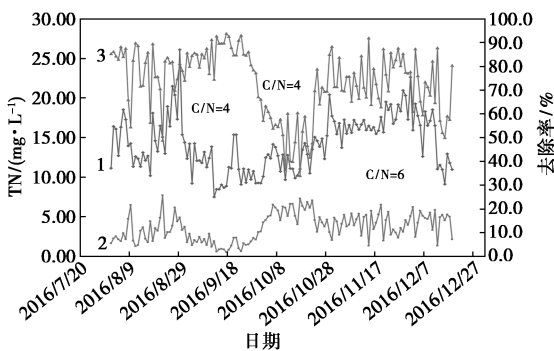
动试验同样证明了这一结果。

通过以上分析可以得出,在 MBR 工艺中因污泥停留时间长,硝化菌抗冲击负荷能力强,可以强化低温下系统对氨氮的去除效果。

2.5 低温下 TN 的去除分析

对 TN 去除的影响因素有很多,如污泥龄、溶解氧、碳源以及混合液回流比等^[18],本次试验仅对低温下同一回流比的不同碳源投加量对脱氮的影响进行研究对比,膜池-好氧池回流比为 600%,好氧池-缺氧池回流比为 300%。

因进水 COD/TN 仅有 3 左右,不能满足正常生物脱氮对碳源的需求,所以需要外加碳源。本试验所选碳源为乙酸钠。根据图 5 所示,TN 的去除效果与氨氮的去除效果规律相似,均因气候变化,受水温的影响而导致去除率降低^[19]。从图中可以看出,在 8 月初到 9 月底,投加碳源的 C/N 为 4,进水总 TN 为 13.13 ± 3.21 mg/L,去除率保持在 $(81.1 \pm 5.3)\%$,出水 TN 可以控制在 2.51 ± 1.34 mg/L。进入 10 月,随着水温降低,自然水体的反硝化速率受到抑制,系统进水总氮升高,去除率也明显降低。进水 TN 为 14.99 ± 2.64 mg/L,去除率下降到 $(58.1 \pm 4.4)\%$,出水 TN 升高在 5.16 ± 2.31 mg/L。为应对水温降低,调整投加碳源的 C/N 为 6,试验结果表明,低温抑制 TN 的去除,通过增加 C/N,可以强化稳定 TN 的去除。TN 去除率明显上升到 $(73.1 \pm 3.6)\%$,出水 TN 可以控制在 4.24 ± 2.11 mg/L。佐证了侯红娟等^[20]研究的 C/N 对脱氮的影响结果。结合进水 COD 和进水 TN 的数据,因低温影响,脱氮的 C/N 从 5.5 增加到 7,强化脱氮效果显著。根据薛涛等^[21]的研究成果,本试验结果即使在高污泥龄、高回流比、低溶解氧的条件下,MBR 工艺也能充分利用系统碳源,强化生物脱氮效果。



1—进水;2—出水;3—去除率

图5 低温下中试装置对 TN 的去除效果

3 结论与讨论

(1)低温对 MBR 膜的通量影响较大,SF 从 8 月份的 4~5 降低到 12 月份的 1 以下。

(2)低温对 COD 的去除影响不大,出水 COD 可稳定达到 20 mg/L 以下,MBR 工艺对 COD 的去除具有较强的耐冲击负荷能力。

(3)通过对溶解氧的调控,低温下系统可自行恢复对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效率到 95.6%,长污泥龄可以强化硝化菌的抗冲击负荷能力。

(4)低温对 TN 的去除影响较大,在高污泥龄、高回流比、低溶解氧的条件下,可以通过调整 C/N,稳定强化系统对 TN 的去除效果。

参考文献

- [1] 刘新,孙晓敏,卜小华,等.生物滤池工艺对微污染水处理的效果[J].净水技术,2012,31(3):44-48,53.
- [2] 卿杰,朱雪诞,左倬,等.人工介质对微污染水体的净化效果[J].水处理技术,2016,42(3):69-71.
- [3] 奉小忧,宋永会,曾清如,等.不同植物人工湿地净化效果及基质微生物状况差异分析[J].环境科学研究,2011,24(9):1035-1041.
- [4] 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.
- [5] Christelle Wisniewski.Membrane bioreactor for water reuse[J].Desalination,2007,(203):15-19.
- [6] 邵嘉慧,何义亮,顾国维.膜生物反应器-在污水处理中的研究和应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2012.
- [7] 张自杰.排水工程下册[M].5版.北京:中国建筑工业出版社,2015.
- [8] 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.
- [9] 刘伟岩,李军,宋玮华,等.碳源对缺氧/厌氧/好氧工艺脱氮除磷效果的影响[J].中国给水排水,2009,25(13):55-57.
- [10] 田伟君,翟金波.生物膜技术在污染河道治理中的应用[J].环境保护,2003,(8):19-21.
- [11] 娄彦敏,刘娟红,周晓平,等.温度对水的粘度和扩散系数影响的研究[J].西南师范大学学报:自然科学版,2009,34(6):34-39.
- [12] 吴成强,杨金翠,杨敏,等.运行温度对活性污泥特性的影响[J].中国给水排水,2003,19(9):5-7.
- [13] 丛学志,陈洪斌,戴晓虎,等.低温条件下倒置 A²O-MBR 处理生活污水回用的中试研究[J].水处理技术,2013,39(3):73-76.

(下转第 258 页)

续表

水样	加入量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测得量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	相对标准偏差 ($n=5$)/%
潇水河水	0	—	—	—
	4.00	4.19	104.9	1.57
	8.00	8.05	100.2	1.23
	12.00	12.25	103.1	2.15

98.7%~102.0%,潇水河的加标回收率为 100.2%~104.9%,相对标准偏差(RSD)均小于 5%,说明该探针可用于实际水样中 Al^{3+} 的检测。

3 结论

以间苯二甲酰肼和 2-吡啶甲醛为原料合成了一种新型席夫碱 Al^{3+} 荧光探针 L。光谱分析实验结果表明,在 0~12 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, Al^{3+} 浓度与荧光强度具有良好的线性关系,检出限为 0.202 $\mu\text{mol/L}$ 。同时,Job 曲线证实探针 L 与 Al^{3+} 以摩尔比 1:1 络合,结合常数为 7.33×10^4 。以硫酸奎宁为标准参比物质,L- Al^{3+} 配合物在最大荧光激发波长 366 nm 处的荧光量子产率为 5.7%。将此探针用于水样中 Al^{3+} 的识别检测具有高效的选择性识别和离子抗干扰性,在检测环境中的 Al^{3+} 方面具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Exley C. The toxicity of aluminium in humans [J]. *Morphologie*, 2016, 100(329): 51-55.
- [2] Altschuler E. Aluminum-containing antacids as a cause of idiopathic Parkinson's disease [J]. *Medical hypotheses*, 1999, 53(1): 22-23.
- [3] Kepp K P. Bioinorganic chemistry of Alzheimer's disease [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(10): 5193-5239.
- [4] 杨春芳,伍慧方. 铝的毒性和来源研究进展 [J]. *轻工科技*, 2019, 35(1): 104-107.
- [5] Exley C, Chappell J S, Birchall J D. A mechanism for acute aluminium toxicity in fish [J]. *Journal of theoretical Biology*, 1991, 151(3): 417-428.
- [6] Rout G, Samantaray S, Das P. Aluminium toxicity in plants: A review [J]. *Agronomie*, 2001, 21(1): 3-21.
- [7] Yi M, Yi H, Li H, et al. Aluminum induces chromosome aberrations, micronuclei, and cell cycle dysfunction in root cells of *Vicia faba* [J]. *Environmental Toxicology*, 2010, 25(2): 124-129.
- [8] 肖乐勤. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中的铝 [J]. *光谱实验室*, 2006, 23(1): 66-68.
- [9] 侯淑华,曲忠国,钟克利,等. 一种苯并噻唑-罗丹明衍生物的合成及其对 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 的识别 [J]. *有机化学*, 2016, 36(4): 768-773.
- [10] Zhou Z, Niu W, Lin Z, et al. A novel "turn-off" fluorescent sensor for Al^{3+} detection based on quinolinecarboxamide-coumarin [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020: 108168.
- [11] Shyap K S, Kumar A, Hira S K, et al. Recognition of Al^{3+} through the off-on mechanism as a proficient driving force for the hydrolysis of BODIPY conjugated Schiff base and its application in bio-imaging [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 498: 119157.
- [12] 吴红梅,郭宇,曹建芳,等. 高灵敏度席夫碱镁离子荧光探针的合成及识别性能研究 [J]. *分析化学*, 2018, 46(3): 379-385.
- [13] 陈邦,王少静,宋战科,等. 一种用于活细胞中检测 Zn^{2+} 的蔡酚席夫碱类荧光探针 [J]. *无机化学学报*, 2017, 33(10): 1722-1730.
- [14] 董振明,王佳娜,张强,等. 新型双功能席夫碱荧光探针分别识别检测 Zn^{2+} 和 CN^- [J]. *分析化学*, 2018, 46(3): 354-367.
- [15] Kumar J, Sarma M J, Phukan P, et al. A new simple Schiff base fluorescence "on" sensor for Al^{3+} and its living cell imaging [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(10): 4576-4581.
- [16] 王宇斌,侯玲杰,葛金印,等. 检测 Al^{3+} 的席夫碱荧光探针的合成和性能研究 [J]. *分析化学*, 2018, 46(12): 1937-1944.
- [17] 喻艳超,冯俊凯,刘波,等. 一种 turn-on 型 Al^{3+} 光探针及其活体生物检测 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(12): 5422-5427.
- [18] Lee J, Kim H, Kim S, et al. Fluorescent dye containing phenolpyridyl for selective detection of aluminum ions [J]. 2013, 96(2): 590-594.
- [19] Feng T, Ai X, An G, et al. Charge-convertible carbon dots for imaging-guided drug delivery with enhanced in vivo cancer therapeutic efficiency [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4410-4443. ■
- [14] Mauret M, Paul E, Peutch-Costes E, et al. Application of experimental research methodology to the study of nitrification in mixed culture [J]. *Water Sci Technol*, 1996, 34(1/2): 245-252.
- [15] Randall C W, Buth D. Nitrite build-up in activated sludge resulting from temperature effects [J]. *Water Pollut Control Federation*, 1984, 56(9): 1039-1044.
- [16] 吴华财,李拓,蒋任飞,等. 冬季低温条件下城区河道水质净化处理现场工程试验研究 [J]. *珠江现代建设*, 2020, (1): 22-25.
- [17] 郑建国,李林宝. 低温 A/O-MBR 工艺启动试验研究 [J]. *环境工程*, 2011, (S1): 434-437.
- [18] 张晨,高凤,王俊. A²/O 工艺脱氮除磷影响因素分析 [J]. *生物技术世界*, 2014, (3): 22-22.
- [19] Zhong J, Fan C, Liu G, et al. Seasonal variation of potential denitrification rates of surface sediment from Meiliang Bay, Taihu Lake, China [J]. *环境科学学报: 英文版*, 2010, (7): 961-967.
- [20] 侯红娟,王洪洋,周琪. 进水 COD 浓度及 C/N 值对脱氮效果的影响 [J]. *中国给水排水*, 2005, (12): 19-23.
- [21] 薛涛,车淑娟,张朋川,等. 提高 MBR 工艺反硝化碳源利用率的研究 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(7): 97-99, 104. ■

(上接第 253 页)