



Environmental Engineering

第 15卷 第 1期 2021年 1月 Vol. 15, No.1 Jan. 2021

http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn (010)

🕀 (010) 62941074

皇帝皇 文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202002115 中图分类号 X703.1 文献标识码

李爽, 杨永哲, 樊嘉文. 浸没式 MBR 在高盐高钙选矿废水深度处理中应用工艺优化[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 203-214.

LI Shuang, YANG Yongzhe, FAN Jiawen. Operational conditions optimization for tertiary treatment of salt and calcium enriched mineral processing wastewater using submerged MBR[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 203-214.

浸没式 MBR 在高盐高钙选矿废水深度处理中应 用工艺优化

李爽,杨永哲*,樊嘉文

西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西安710055

第一作者: 李爽 (1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 工业废水处理理论与技术。E-mail: 2587681951@qq.com *通信作者: 杨永哲 (1970—), 男, 博士, 教授。研究方向: 废水处理理论与技术。E-mail: yongzhe.yang@xauat.edu.cn

摘 要 为实现高盐高钙选矿废水高效脱氮并探明浸没式膜生物反应器 (submerged membrane bioreactor, SMBR) 在选矿废水深度脱氮中应用的工艺条件,研究了水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 和水温对硝化-反硝 化特征的影响,运行与间歇时间之比和运行周期对膜污染特征和机理的影响,根据出水水质及其稳定性、膜污 染周期和 SMBR 运行稳定性确定最佳工艺条件。结果表明: 在水温高于 15 ℃及 HRT 分别为 1.25、2.34、2.50 和 4.50 d 的条件下, 进水 NH4-N 浓度为 (593.15±134.23) mg·L⁻¹(平均值±标准差), 平均去除率分别为 95.90%、 81.30%、98.38%和99.91%;进水TN浓度为(688.39±163.97)mg·L⁻¹,平均去除率分别为85.84%、56.97%、54.46% 和 87.93%。SMBR 脱氮良好,且随着 HRT 的延长,脱氮效率提高,运行稳定性增加,最佳 HRT 为 4.50 d。根据 不同水温条件下的硝化-反硝化特征,确定硝化速率和反硝化速率的温度修正系数分别为1.05和1.03; 20 ℃和9 ℃ (最不利水温)的硝化速率分别为0.0229 kg·(kg·d)⁻¹和0.0129 kg·(kg·d)⁻¹,反硝化速率分别为0.0907 kg·(kg·d)⁻¹和 0.064 2 kg·(kg·d)⁻¹。为确保最不利水温条件下的硝化-反硝化效果,HRT 应不小于 5.40 d。当最不利水温持续时间 较短时,HRT 宜采用 4.50 d,并通过延长污泥龄的方法保证脱氮效果。在运行周期固定为 12 min、运行与间歇 时间之比分别为5:1和2:1的条件下,膜运行时长分别为6.70d和11.14d,缩短运行与间歇时间的比例有利于延 长膜运行时长;在运行与间歇时间之比固定为2:1,运行周期分别为12min和6min的条件下,膜运行时长分别 为11.14 d和65.42 d, 缩短运行周期有助于控制膜污染; 根据膜污染特征与运行时长, 确定最佳运行/间歇时间 为 4 min/2 min。以上结果表明了 SMBR 处理高盐高钙选矿废水的最佳工艺条件, 可为 SMBR 在实践工程应用中 提供理论依据。

关键词 浸没式膜生物反应器;高盐高钙选矿废水;硝化-反硝化特征;运行/间歇时间

浸没式膜生物反应器 (submerged membrane bioreactor, SMBR) 在食品、皮革或矿山等高浓度氨 氮废水处理中有较广泛的应用,但高浓度盐分及钙离子带来的工艺问题仍未得到有效解决^[1]。高盐 环境使细胞发生质壁分离、抑制细胞活性,进而降低生物硝化-反硝化能力^[2];高钙废水中钙离子 沉积会改变膜运行特征,导致膜污染加剧,从而影响 SMBR 运行稳定性^[3]。

收稿日期: 2020-02-21; 录用日期: 2020-05-19

基金项目: 陕西省重点科技创新团队计划 (2017KCT-19-01);陕西省重点产业链(群)项目 (2017ZDCXL-GY-07-02)

现有研究结果表明,进水预处理、通过稀释降低进水高盐量、接种嗜盐微生物和改变水力停 留时间 (hydraulic retention time, HRT) 等方法可缓解盐对硝化-反硝化主要功能微生物的抑制作用^[4], 其中,HRT 是影响氨氮和总氮去除率的重要因素之一^[5]。LIU 等^[6]和 EL-FADEL 等^[7]分别利用 SMBR 处理垃圾渗滤液,进水NH⁴₄-N 浓度为 2 200.02~3 035.00 mg·L⁻¹,当 HRT 由 4.17 d 延长至 7.00 d 时,出水浓度由 1 630.81 mg·L⁻¹降至 20.00 mg·L⁻¹以下,去除率由 37.70% 增加至 99.10%,随着 HRT 延长,NH⁴₄-N 处理能力得到显著提升。NUANSAWAN 等^[8]利用前置反硝化膜生物反应器处理 垃圾渗滤液,平均进水 TN 浓度为 3 391.70 mg·L⁻¹,当 HRT 由 2.50 d 延长至 5.00 d 时,出水 TN 浓度 由 735.99 mg·L⁻¹降低至 461.27 mg·L⁻¹,平均 TN 去除率由 78.30% 增加至 86.40%,结果表明,延长 HRT 增加了硝化-反硝化时间,提高了氨氮和总氮的处理能力。

高浓度钙离子沉积会增大滤饼层阻力,导致膜的无机污染,针对该问题,目前常采用的方法 有进水预处理、更换膜材料、化学清洗和调整运行/间歇时间等^[9],其中,调整运行/间歇时间为最 典型的膜污染控制方法^[10]。HABIB等^[11]研究运行与间歇时间之比对膜污染特征的影响,当运行与 间歇时间之比分别为 32:1、24:1 和 16:1(运行/间歇时间分别为 960 s/30 s、720 s/30 s 和 480 s/30 s) 时,平均膜污染速率分别为 60.00、50.00 和 2.63 kPa·h⁻¹,膜运行时长分别为 0.42、0.50 和 9.50 h, 膜污染速率随着运行与间歇时间比值的减小而减小,缩短两者比例有助于控制膜污染。 TABRAIZ等^[12]在运行与间歇时间的比例保持不变(10:1)条件下,研究不同运行周期对膜污染特征 的影响,运行/间歇时间分别为 15 min/1.5 min、10 min/1 min 和 5 min/0.5 min 时,膜污染速率逐渐减 慢,由 1.64、1.45 kPa·h⁻¹降低至 1.34 kPa·h⁻¹,膜运行时长由 21.50、25.00 h 延长至 27.00 h。上述结 果表明,当运行时间与间歇时间之比一定时,缩短运行周期能有效控制膜污染。但在含盐量和钙 离子均较高的选矿废水处理方面,通过改变膜的运行与间歇时间之比及运行周期等工艺参数,实 现膜污染控制的相关研究较少。

本研究利用 SMBR 处理高盐高钙选矿废水,研究了水温对脱氮特征(硝化特征、总氮去除特征)的影响,通过调整 HRT,实现高盐废水在不同水温条件下的高效脱氮;考察了高钙废水中膜运行与间歇时间之比和运行周期对膜污染特征的影响,并确定出膜稳定运行的最佳工艺条件,以期为 SMBR 在高盐高钙选矿废水中应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验装置与运行条件

反应器有效容积 60 L,其中缺氧区 10 L、好氧区 35 L、膜区 15 L,混合液回流比为 600%;好 氧区通过微孔曝气维持溶解氧在 2~4 mg·L⁻¹。膜组件采用 PVDF 中空纤维膜 (SUEZ,法国),平均孔 径为 0.04 µm,有效过滤面积为 0.1 m²。SMBR 示意图见图 1.

本研究通过排放混合液的方法维持污泥浓度 (mixed liquor suspended solid, MLSS; mixed liquor volatile suspended solid, MLVSS) 和控制 污泥龄 (sludge retention time, SRT)。在不同水力停留时间下,活性污泥浓度、MLVSS与MLSS的比值及污泥龄见表1。

膜运行周期分别为 12 min 和 6 min,运行 与间歇时间之比分别为 5:1 和 2:1。膜清洗方 式分为维持性清洗和恢复性清洗:当跨膜压差





小于 35 kPa 时,每个运行周期均启动维持性清洗。维持性清洗采用化学在线清洗+水反洗, 历时 4 min(膜运行周期 12 min)或 2 min(膜运行 周期 6 min)。以维持性清洗 2 min 为例,具体 清洗方法及时间安排如下:(膜松弛 5 s)柠檬 酸 (30 s)-(膜松弛 5 s,水反洗 5 s)次氯酸钠 (30 s)-(膜松弛 10 s)水反洗 (30 s)(膜松弛 5 s),其中柠 檬酸浓度为 2 000 mg·L⁻¹,次氯酸钠浓度为 200

表 1 不同水力停留时间条件下活性污泥及污泥龄特征 Table 1 Characteristics of activated sludge and SRT under different HRT

HRT/d	MLSS/(mg·L ⁻¹)	MLVSS/(mg \cdot L ⁻¹)	MLVSS/MLSS	SRT/d
1.25	10 012±843	7 225±795	0.72±0.02	30
2.34	8 355±1 123	5 861±986	0.70±0.03	46
2.50	7 912±1 146	4 937±338	0.69±0.06	46
4.50	8 315±1 390	5 852±1 300	0.70±0.04	72

mg·L⁻¹; 当跨膜压差达到 35 kPa 时,进行恢复性清洗,先用水冲洗膜表面滤饼层,再依次用 2 000 mg·L⁻¹ 柠檬酸和 1 000 mg·L⁻¹ 次氯酸钠浸泡 (分别浸泡 8 h 和 20 h),恢复性清洗后膜的清水通量可恢 复至新膜清水通量的 99.95%~99.99%,跨膜压差为 0.5~3.1 kPa。

1.2 原水水质

本实验进水为某企业选矿废水二级处理系统(活性污泥-接触氧化组合工艺)出水,原水水质见表2。

原水水 质

			Table 2	2 Raw wat	er quality			
统计值	浓度/(mg.L ⁻¹)					→k)E/9C		
	TCOD	SCOD	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	总溶解性固体	Ca^{2^+}	小価/し
实测数值	53.63~271.60	58.14~234.50	381.36~907.59	0.01~81.33	16.48~265.16	11 057.00~14 321.00	480.00~550.00	9.00~34.60
平均值±标准差	128.32±92.35	96.52±88.31	573.18±142.58	5.51±20.61	89.73±70.71	12 565.59±899.02	515.90±29.05	23.93±6.19

1.3 水质分析方法

文献中的 TCOD、SCOD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、Ca²⁺和总溶解性固体 (total dissolved solids, TDS) 均按《水和废水监测分析方法 (第4版)》方法^[13] 测定。

1.4 高通量测序

当HRT分别为1.25、2.34、2.50和4.50d时,取膜区活性污泥进行高通量测序,细菌16SrDNA的PCR扩增区域为V3~V4,扩增引物为341F和805R^[4]。

2 结果与讨论

2.1 不同 HRT 条件下硝化-反硝化特征和功能微生物变化特征

1) 不同 HRT 条件下NH⁴₄-N 去除特征。不同 HRT(水温≥15 ℃, TDS 为 11 057~14 321 mg·L⁻¹, 样 本数 *n*=53) 条件下, NH⁴₄-N 的去除特征见图 2。

由图 2(a) 可知,与HRT 为 1.25、2.34 和 2.50 d 相比,在HRT 为 4.50 d 的条件下,氨氮去除效 率分别提高了 4.01%、18.61% 和 1.53%。实验结果表明,在高盐废水中,SMBR 对NH4-N 处理能力 处于较高水平,且随着 HRT 延长,硝化时间更为充足,NH4-N 去除率有所提高;根据氨氮去除率 及出水水质,确定最佳 HRT 为 4.50 d。CHIEMCHAISRI 等^[14] 和 PUSZCZAłO 等^[15] 分别利用 SMBR 处理氨氮浓度为 950.00~1 750.00 mg·L⁻¹ 的垃圾渗滤液,当 HRT 由 0.50 d 延长至 1~1.50 d 时,氨氮出 水浓度由 11.00~305.00 mg·L⁻¹ 降至 3.00~6.50 mg·L⁻¹,去除率由 80% 提高到 95% 以上,氨氮处理能 力随 HRT 延长得到显著的提升。HRT 影响反应器在高盐废水中的氨氮去除效果,当 HRT 过短时, 微生物降解不充分,出水水质差;延长 HRT,当硝化时间充足时,有利于氨氮去除,出水水质得 到明显改善^[16]。

由图 2(b) 可知,在 HRT 为 1.25、2.34、2.50 和 4.50 d 的条件下,MLSS 平均浓度分别为 (10 012±



图 2 不同 HRT 条件下NH⁺₄-N 去除特征 Fig. 2 Characteristics of NH⁺₄-N removal at different HRTs

843)、(8 355±1 123)、(7 912±1 146)和(8 315±1 389) mg·L⁻¹。RONALD等^[17]的研究表明,当 MLSS> 10 000 mg·L⁻¹、供氧不足、耗氧量相对较高的条件下,污泥浓度过高且黏度增加,氧传质阻力增大,从而导致好氧区 DO 降低,抑制硝化作用。RAJESH等^[18]的研究表明,当 MLSS 为 7 500~ 10 500 mg·L⁻¹时,对硝化效果无显著影响。在本研究中,当污泥浓度为 6 498~10 527 mg·L⁻¹时,氨 氮去除率为 77.49%~99.99%,说明污泥浓度波动未显著影响硝化效果。

由图 2 可知,当 HRT 为 1.25 d时,进水NH⁴-N浓度增加了 8.99%(10~25 d),硝化速率增加了 5.48%,去除率下降了 8.29%;当 HRT 为 2.34 d时,NH⁴-N浓度增加了 22.92%(15~25 d),硝化速率 增加了 27.64%,去除率降低了 9.71%;当 HRT 为 2.50 d时,进水NH⁴-N增加了 61.69%(5~65 d),硝化速率增加了 34.55%,去除率稳定在 98.84%;当 HRT 为 4.50 d时,进水NH⁴-N增加了 15.82% (30~50 d),硝化速率增加了 20.48%,去除率仍稳定在 99.56%以上。上述结果表明,随着 HRT 的延长,反应器在高盐废水中的运行更加稳定,抗冲击负荷能力更强;根据氨氮去除的稳定性,确定最佳 HRT 应为 2.50 d或 4.50 d。同时,当 HRT 分别为 2.50 d和 4.50 d、进水NH⁴-N平均浓度为 508.48 mg·L⁻¹和 558.42 mg·L⁻¹时,出水浓度分别为 11.87 mg·L⁻¹ (25~45 d)和 0.35 mg·L⁻¹ (10~25 d), 表明当 HRT 为 4.50 d时, SMBR 出水水质更好。KAEWMANEE 等^[19]利用 A/O-SMBR 对垃圾渗滤液

进行后处理的过程中发现,当HRT为1d时, 进水NH⁴-N浓度为180.00 mg·L⁻¹,去除率为 44.44%,当进水氨氮浓度增加为219.96 mg·L⁻¹ (即氨氮浓度增加了22.22%),氨氮去除率减小 了25.81%;当HRT延长至1.67d时,进水NH⁴-N 浓度为100.00 mg·L⁻¹,去除率高于95.00%,进 水浓度增加为200.00 mg·L⁻¹(即氨氮浓度增加了 100%)时,去除率仍不低于95.00%,以上结果 表明,HRT延长增强了反应器的运行稳定性。

2) 不同 HRT 条件下NO₂⁻-N 和NO₃⁻-N 生成特征。不同 HRT 条件下NO₂⁻-N 和NO₃⁻-N 生成特征见图 3。由图 3可知,与 HRT 为 1.25、2.34 和 2.50 d 相比,HRT 为 4.50 d 的条件下出水NO₂⁻-N 分别降低了 1.98、49.53 和 2.01 mg·L⁻¹,出水 NO₃⁻-N 浓度降低了 12.67、130.14 和 228.61 mg·L⁻¹。





以上结果表明, HRT为4.50d时, 出水NO₂-N、NO₃-N浓度最低。

不同 HRT 条件下,出水氮的构成占比见表 3。由表 3 可知,出水中的氮元素主要以硝态氮的 形式存在,出水硝态氮的占比随 HRT延长而增大,此时反应器内硝化作用良好。HASAR 等^[20] 研究

了 HRT 对出水硝态氮占比的影响,利用 SMBR 处理氨氮浓度为 200~1 000 mg·L⁻¹ 的垃圾渗滤 液,当 HRT 分别为 0.15 d和 0.68 d时,出水 NO₃-N 占比分别为 26.67% 和 75.00%,结果表明, 随着 HRT 延长,出水硝氮占比增加。SVOJITKA 等^[21] 也发现了 HRT 对出水 NO₃-N 占比存在一 定的影响。

3) 不同 HRT 条件下 TN 去除特征。不同

表 3 不同 HRT 条件下出水氮的构成占比 Table 3 Proportion of effluent nitrogen at different HRTs

HRT/d	NH ₄ -N占比/%	NO ₂ -N占比/%	NO ₃ -N占比/%	
1.25	28.67	1.89	69.44	
2.34	34.08	13.40	52.52	
2.50	10.58	4.66	84.76	
4.50	0.32	0.71	98.97	

HRT(水温≥15℃, COD/TN 为 0.89~4.30, 混合液回流比为 600%, 样本数 n=53)条件下, TN 去除特征见图 4。由图 4(a)可知, HRT 为 1.25、2.34、2.50和 4.50 d时,反硝化速率分别为 0.33、0.16、0.11和 0.08 kg·(kg·d)⁻¹。与 HRT 为 1.25 d相比,HRT为 4.50 d时,污泥浓度降低 20.41%,但总氮去除率提高 2.09%,结果表明,污泥浓度不是限制反硝化脱氮效果的关键因素;HRT 是影响反硝化脱氮速率的关键速率控制步,延长 HRT,增加了硝化-反硝化时间,有效提高总氮的去除率,并减少了因反硝化不足引起的 NO_x--N 累积,有效缓解了高盐对脱氮的抑制作用;根据总氮去除效果和出水水质,确定最佳 HRT 为 4.50 d。与 HRT 为 1.25 d相比,当 HRT 为 2.34 d和 2.50 d时,污泥浓度分别降低了 19.84%和 26.54%,相应的总氮平均去除率分别降低了 28.87%和 31.38%。实验结果表明,脱氮效率的降低可能与水温、碳源、未知抑制和污泥浓度等因素有关,其中污泥浓度降低与脱氮效率下降之间的联系值得进一步研究。顾升波等^[22]研究发现,利用 A/O-MBR 处理低碳氮比市政废水,当 HRT 由 0.08 d增至 0.30 d时,平均 TN 去除率由 26.60% 增至 35.10%,表明 TN 去除率随着 HRT 延长而增加。

由图 4 可知,在HRT 为 1.25 d 的条件下,进水 TN 浓度为 732.44~929.32(5~30 d) mg·L⁻¹, COD/TN 为 1.31~2.44,出水 TN 浓度为 96.29~176 96 mg·L⁻¹。按传统硝化反硝化途径分析氮平衡,去除 1 g 硝 态氮需消耗 3.05 g COD(考虑生物合成),TN 减少量为 605.75~728.55 mg·L⁻¹。假设 COD 全用于反硝 化细菌代谢,通过反硝化作用能去除的 TN 量为 313.77~634.69 mg·L⁻¹。因此,在 SMBR 中存在不同 于传统硝化反硝化的脱氮途径,可额外去除 61.95~291.98 mg·L⁻¹的总氮,脱氮途径和机理值得进一





步研究。在 HRT 为 2.50 d 的条件下,进水 TN 浓度为 615.12~705.41 mg·L⁻¹(25~45 d),COD/TN 为 1.97~3.20 时,TN 去除了 122.97~259.35 mg·L⁻¹,理论上通过反硝化可实现TN 去除量为 455.24~644.48 mg·L⁻¹,总氮去除率减小了 44.87%~80.92%。分析原因在于选矿废水成分复杂,存在未知抑制物质,对脱氮效果有显著影响。

由图 4 可知,HRT 为 1.25 d时,进水 TN 浓度增加了 14.34%(10~25 d),反硝化速率无显著变化,总氮去除率降低了 6.88%,这表明进水总氮浓度不是限制反硝化脱氮效果的控制因素;当HRT 为 2.34 d时,尽管进水 TN 浓度增加了 8.35%(10~35 d),但反硝化速率增加了 26.00%,TN 去除率为 61.82%~78.10%(平均值为 67.40%);当HRT 为 2.50 d时,进水 TN 浓度增加了 33.94%(25~70 d),反硝化速率增加了 62.02%,TN 去除率为 19.99%~64.39%(平均值为 44.15%);HRT 为 4.50 d时,进水 TN 浓度增加了 19.80%(5~25 d),反硝化速率增加了 22.16%,TN 去除率均稳定在 82.68%~96.20%(平均值为 92.56%)。结果表明,延长 HRT 可显著提高总氮去除率和出水水质稳定性,HRT 为控制反硝化脱氮的关键工艺条件。

不同 HRT 条件下, 主要功能微生物的群落分布特征见图 5。由图 5 可知,当 HRT 分别为 1.25、2.34、2.50 和 4.50 d时, 氨氧化菌 (ammonia oxidizing bacteria, AOB) 的主要菌属为 *Nitrosomonas* (亚硝化单胞菌属),占比分别为 1.57%、37.21%、2.89% 和 1.21%, 亚硝酸盐氧化菌 (nitrite oxidizing bacteria, NOB) 的主要菌属为 *Nitrospira*(硝化螺旋菌属),占比分别为 0.14%、0.06%、0.59% 和 0.73%。在不同的 HRT 条件下,AOB/NOB 分别为 11 49、571.67、4.89 和 1.66,这表明反应器内硝 化进程正常。随着反应器运行及 HRT 延长,AOB 与 NOB 达到一定数量,维持硝化作用高效稳定 进行,SMBR 的处理能力和运行稳定性逐渐增强。当 HRT 为 2.34 d时,TDS 为 13 139 mg·L⁻¹, AOB 占比远高于 NOB,出水 TN 中NO₂⁻N 占比达 13.40%,反应器内出现亚硝酸盐积累的现象。其 原因在于:含盐量较高 (TDS 高于 4 120 mg·L⁻¹)时,易导致细胞壁破裂,细菌死亡,反应器处理性 能降低^[23];与 AOB 相比,NOB 对盐的适应能力弱,对高浓度盐的抑制作用更为敏感,当含盐量过高时,NOB 占比减小,亚硝酸盐氧化过程将被抑制,易出现亚硝酸盐的积累^[24]。结合图 5 可知,当 HRT 由 2.34 d延长至 4.50 d时,出水NO₂-N 占比由 13.40%降低至 0.71%,表明延长 HRT 增加了 硝化细菌的作用时间,有效缓解亚硝酸盐积累。

由图 5 可知, SMBR 的活性污泥中反硝化菌属主要为 Denitratisoma、Pseudomonas、Thauera、 Comamonas、Azoarcus、Acidovorax、Rhizobium、Rhodobacter、Hydrogenophaga、Arcobacter、Thiobacillus、

Sulfurimonas 和 Paracoccus 属等,不仅包含传统 缺氧反硝化菌,而且存在典型的异养硝化-好 氧反硝化菌^[25](如 Paracoccus、 Comamonas、 Azoarcus 和 Thauera 属),因此,SMBR 既可在 缺氧区实现传统异养反硝化,又可以在好氧区 同步进行硝化及反硝化^[26]。在 HRT 为 1.25、 2.34、2.50 和 4.50 d时,反硝化菌属占比之和 分别为 32.37%、7.82%、32.92% 和 34.48%,表 明自反应器启动完成后,尽管 HRT 变化,但 反应器内主要脱氮功能微生物种类相似,并始 终维持一定数量,保证了反应器的脱氮能力与 运行稳定性。

2.2 水温对硝化-反硝化速率的影响

在HRT为2.50d条件下,水温对硝化-反



硝化速率的影响见图 6。由图 6 可知,当平均 水温分别为 26.30、23.95、20.00 和 10.40 ℃时, 硝化速率分别为 0.032 1、0.029 5、0.022 9 和 0.013 1 kg·(kg·d)⁻¹。上述实验结果表明,随着 水温降低,硝化速率减慢。根据阿伦尼乌斯公 式^[27],计算可得硝化速率的温度修正系数 (θ)为 1.05±0.01; 9 ℃(实验期间最低水温)的硝 化速率为 (0.012 9±0.001 7) kg·(kg·d)⁻¹。根据以 上结果计算可得,为确保最不利水温 (9 ℃) 时,出水氨氮不超过 15 mg·L⁻¹,好氧区 (含膜 区)HRT 应不低于 4.50 d。

由图 6 可知,当平均水温分别为 26.30、 23.55、20.00 和 10.40 ℃时,反硝化速率分别 为0.1114、0.1067、0.0907 和 0.064 6 kg·(kg·d)⁻¹。



结果表明,水温降低,反硝化速率减缓。根据阿伦尼乌斯公式,反硝化速率的温度修正系数 (θ)为1.03±0.01;9℃(最不利水温)的反硝化速率为(0.064 2±0.0090)kg·(kg·d)⁻¹。为保证高盐废水在 最低水温(9℃)条件下良好的反硝化效果,缺氧区 HRT 最短为0.90 d;为获得良好硝化-反硝化效 果,总 HRT 应不低于5.40 d。若在低温且含盐量高的水质条件下,可通过增加水力停留时间、降 低负荷等措施,保证良好的脱氮能力与运行稳定性。当低温时间较短时,可减少混合液排放并补 充微生物所必需的营养,延长污泥龄,增加污泥浓度,保证在低温条件下 HRT 为4.50 d 仍具有良 好的脱氮能力。

2.3 膜污染特征及膜污染控制

1) 运行与间歇时间之比对膜污染特征的影响。运行与间歇时间之比对膜污染特征的影响见图 7。 由图 7(a) 可知,在运行周期固定为 12 min、运行与间歇时间之比分别为 5:1 和 2:1 条件下,即运行/ 间歇时间分别为 10 min/2 min 和 8 min/4 min,膜运行时长分别为 (6.70±1.51) d 和 (11.14±3.14) d, 延长约 2 倍。由图 7(b) 可知,跨膜压差变化率(*K*) 直观反映了膜污染的速度,运行/间歇时间为 10 min/ 2 min 时,平均跨膜压差 (transmembrane pressure, TMP) 增长速率为 5.07 kPa·d⁻¹, *K* 值增至 10 kPa·d⁻¹ 需历时 5.49 d,而由 10 kPa·d⁻¹ 增至 58.39 kPa·d⁻¹ 仅需 1.21 d;运行/间歇时间为 8 min/4 min 时,平均





Fig. 7 Effects of the operation time and intermittence time ratio on the characteristics of membrane fouling

TMP 增长速率为 3.09 kPa·d⁻¹, K值增至 10 kPa·d⁻¹ 需历时 4.11 d, 而由 10 kPa·d⁻¹ 增至 55.42 kPa·d⁻¹ 经历 7.03 d, K值增长减缓。结果表明,随着运行与间歇时间之比减小,膜运行时长增加,K值增 长显著降低;根据膜运行特征,确定运行与间歇时间之比为 2:1。计根良等^[28]研究不同运行与间 歇时间之比与膜污染的关系,设置运行/间歇时间分别为 15 min /0、14 min/1 min、13 min/2 min、12 min/3 min、11 min/4 min 和 10 min/5 min, TMP 平均增长速率分别为 5.25、3.5、2.75、1.75、1.75 和 1.5 kPa·d⁻¹,结果表明,通过减小运行与间歇时间之比,可使得膜污染速率有所减缓,膜污染可得 到有效控制。程国玲等^[29]在研究运行与间歇时间之比对膜污染的影响时发现,设置运行/间歇时间 为 12/3、9/3 和 6 min/3 min(比例依次为 4:1、3:1 和 2:1),膜污染速率分别为 7.58、5.87 和 5.42 kPa·d⁻¹, 这表明随着运行与间歇时间之比的减小,膜污染速率有所降低。

本研究中的钙离子浓度为480.00~550.00 mg·L⁻¹。已有研究^[30] 表明,在高浓度钙离子存在时,约 55%的膜污染来源于滤饼层阻力,膜滤饼层阻力主要由无机污染物(钙离子沉积)引起^[31]。当膜运行时,无机固体颗粒、污泥颗粒和胞外聚合物等膜污染物质会沉积至膜表面;当膜停止运行时,通过曝气在膜表面形成错流清洗,并同步进行维持性清洗(化学清洗+水反洗,并辅以4次膜松弛),从而将污染物从膜表面洗脱,进而减缓钙离子沉积引起的膜污染^[32]。当运行与间歇时间之比较小时,膜的表面冲刷和清洗可有效完成;反之,间歇时间不足,膜表面的污染物无法完全去除,可加剧膜污染^[33]。此外,靖大为等^[34]研究含盐量对膜通量的影响时发现,含盐量是膜稳定运行的重要影响因素,当含盐量增加时,通量稳定性变差。本研究在研究膜污染特征和机理时,针对含盐量为11 057.00~14 321.00 mg·L⁻¹的废水,其含盐量的变化对膜污染机理的影响仍需进一步研究。

2)运行周期对膜污染特征的影响。运行周期对膜污染特征的影响见图 8。由图 8(a)可知,在保持运行与间歇时间之比固定为 2:1,运行周期分别为 12 min 和 6 min 条件下,即运行/间歇时间分别为 8 min/4 min 和 4 min/2 min,膜运行时长分别为 (11.14±3.14) d和 (65.42±1.79) d,延长约 6 倍。由图 8(b)可知,在运行/间歇时间为 4 min/2 min 时,平均 TMP 增长速率为 0.60 kPa·d⁻¹, K值增至 10 kPa·d⁻¹ 历时 62.64 d,而由 10 kPa·d⁻¹ 增至 53.27 kPa·d⁻¹ 经历 2.79 d,与运行/间歇时间为 8 min/4 min 相比,K值增长显著减慢,表明膜污染得到有效控制。实验结果表明,运行与间歇时间比例固定时,缩短运行周期,膜污染速率减小;根据膜污染特征,确定运行周期为 6 min。MAQBOOL等^[35]考察了运行与间歇时间之比不变(4:1)的情况下,不同运行周期对浸没式膜生物反应器的膜污染特征影响,研究发现,当运行周期为 16 min 和 10 min 时,膜运行时长分别为 7 d 和 12 d。本研究





Fig. 8 Effect of the operation period on the characteristics of membrane fouling

的结果表明,当运行与间歇时间比例不变时,缩短运行周期,可增加维持性清洗频率,从而有效 减缓膜污染速率,可作为应对高盐高钙废水引起膜污染的有效方法。

结果表明,根据膜在高钙废水中的运行特征,在本研究采用的维持性清洗条件下,确定最佳运行与间歇时间之比为2:1,运行周期为6min,即最佳运行/间歇时间为4min/2min。

3 结论

1)为确保高盐高钙废水深度处理的脱氮效果,根据NH⁺₄-N和TN去除特征及出水水质的稳定性,SMBR的最佳HRT为4.50d,其中缺氧区HRT为0.75d,好氧区HRT为3.75d。

2) 20 ℃ 的硝化速率为 0.0229 kg·(kg·d)⁻¹, 硝化速率的温度修正系数为 1.05; 20 ℃ 的反硝化速 率为 0.090 7 kg·(kg·d)⁻¹,反硝化速率的温度修正系数为 1.03;根据硝化-反硝化速率和温度修正系 数,确定最不利水温 (9 ℃)条件下硝化速率为 0.012 9 kg·(kg·d)⁻¹,反硝化速率为 0.064 2 kg·(kg·d)⁻¹。 根据最不利水温 (9 ℃)条件下硝化-反硝化速率 (污泥浓度为 10 000 mg·L⁻¹),SMBR 的总 HRT 应不小 于 5.40 d(缺氧区 HRT 为 0.90 d,好氧区 HRT 为 4.50 d)。鉴于本研究所涉及企业的最不利水温 (9 ℃) 每年仅出现 4~12 d(出现在每年 12 月下旬至 1 月上旬),建议在运行期间,从每年 10 月初开始,可 通过减少剩余污泥排放,并补充微生物所必须的营养,延长污泥龄、提高污泥浓度 (将污泥浓度由 10 000 mg·L⁻¹提高至 12 000 mg·L⁻¹以上),从而确保氨氮和总氮出水达标,SMBR 的总 HRT 采用 4.50 d。

3) 当运行周期保持不变,降低运行与间歇时间之比, K 值增长减慢,膜平均运行时长可显著 延长;当运行与间歇时间之比不变,缩短膜运行周期时,膜污染速率减缓,膜污染得到有效控制。根据高盐高钙条件下的膜污染特征,确定 SMBR 的最佳运行/间歇时间为 4 min/2 min。

参考文献

- [1] 王德美, 王晓昌, 唐嘉陵. 不同回流比和SRT对A/O-MBR脱氮除磷的影响[J]. 工业水处理, 2016, 36(1): 55-58.
- [2] TAN S, CUI C, CHEN X, et al. Effect of bioflocculation on fouling-related biofoulants in a membrane bioreactor during saline wastewater treatments[J], Bioresource Technology, 2017, 224: 285-291.
- [3] 王辉, 丁安, 成小翔, 等. 钙离子浓度对超滤天然有机物膜污染的影响[J]. 中国给水排水, 2017, 33(15): 41-45.
- [4] ZHU W, GAN L, JUN L, et al. Response of performance and ammonia oxidizing bacteria community to high salinity stress in membrane bioreactor with elevated ammonia loading[J]. Bioresource Technology, 2016, 216: 714-721.
- [5] LIU J, ZHANG P, LI H, et al. Denitrification of landfill leachate under different hydraulic retention time in a two-stage anoxic/oxic combined membrane bioreactor process: Performances and bacterial community[J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 110-116.
- [6] LIU J, TIAN Z, ZHANG P, et al. Influence of reflux ratio on two-stage anoxic/oxic with MBR for leachate treatment: Performance and microbial community structure[J]. Bioresource Technology, 2018, 256: 69-76.
- [7] EL-FADEL M, SLEEM F, HASHISHO J, et al. Impact of SRT on the performance of MBRs for the treatment of high strength landfill leachate[J]. Waste Management, 2017, 73: 165-180.

- greenhouse gas emission and related microbial communities in two-stage membrane bioreactor treating solid waste leachate[J]. Bioresource Technology, 2016, 210: 35-42.
- [9] CHUA C, ARNOT T C, HOWELL J A. Controlling fouling in membrane bioreactors operated with a variable throughput[J].
 Desalination, 2002, 149(1): 225-229.
- [10] WU J, LE-CLECH P, STUETZ R M, et al. Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 324(1): 26-32.
- [11] HABIB R, ASIF M B, IFTEKHAR S, et al. Influence of relaxation modes on membrane fouling in submerged membrane bioreactor for domestic wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2017, 181: 19-25.
- [12] TABRAIZ S, HAYDAR S, SALLIS P, et al. Effect of cycle run time of backwash and relaxation on membrane fouling removal in submerged membrane bioreactor treating sewage at higher flux[J]. Water Science & Technology, 2017, 76(3): 963-975.
- [13] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [14] CHIEMCHAISRI C, CHIEMCHAISRI W, NINDEE P, et al. Treatment performance and microbial characteristics in two-stage membrane bioreactor applied to partially stabilized leachate[J]. Water Science & Technology, 2011, 64(5): 1064-1072.
- [15] PUSZCZAłO E, BOHDZIEWICZ J, ŚWIERZYNSKA A. The influence of percentage share of municipal landfill leachates in a mixture with synthetic wastewater on the effectiveness of a treatment process with use of membrane bioreactor[J]. Desalination & Water Treatment, 2010, 14(1): 16-20.
- [16] 刘睿, 高艳梅, 王晓慧, 等. 水力停留时间对MFC-A²/O工艺处理生活污水的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 680-685.
- [17] RONALD R N, TOMOYUKI H, YUYA S, et al. High susceptibility of aerobic microbiota in membrane bioreactor (MBR) sludge towards olive oil as revealed by high-throughput sequencing of 16S rRNA genes[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(4): 146-153.
- [18] RAJESH B J, UAN D K, YEOM I. Nutrient removal in an A²/O-MBR reactor with sludge reduction[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(16): 3820-3824.
- [19] KAEWMANEE A, CHIEMCHAISRI W, CHIEMCHAISRI C, et al. Treatment performance and membrane fouling characteristics of inclined-tube anoxic/aerobic membrane bioreactor applied to municipal solid waste leachate[J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(60): 201-221.
- [20] HASAR H, UNSAL S A, IPEK U, et al. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1): 309-317.

- [21] SVOJITKA J, WINTGENS T, MELIN T. Treatment of landfill leachate in a bench scale MBR[J]. Desalination & Water Treatment, 2009, 9(1): 136-141.
- [22] 顾升波, 李振川, 李艺, 等. A/O-MBBR组合工艺和A/O工艺处理市政污水的影响因素研究[J]. 给水排水, 2017, 53(2): 49-55.
- [23] 高湘, 王智峰, 董宏宇, 等. A²/O生物接触氧化工艺处理屠宰加工废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3865-3870.
- [24] MA J, WANG Z, YANG Y, et al. Correlating microbial community structure and composition with aeration intensity in submerged membrane bioreactors by 454 high-throughput pyrosequencing[J]. Water Research, 2013, 47(2): 859-869.
- [25] 王巧蕊, 程星星, 范宇睿, 等. 一株丛毛单胞菌对2-吡啶甲酸的好氧生物降解[J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(3): 168-174.
- [26] CARRERA J, BAEZA J A, VICENT T, et al. Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system[J]. Water Research, 2003, 37(17): 4211-4221.
- [27] SARIOGLU M, SAYI-UCAR N, COKGOR E, et al. Dynamic modeling of nutrient removal by a MBR operated at elevated temperatures[J]. Water Research, 2017, 123(15): 420-428.
- [28] 计根良, 郑宏林, 周勇, 等. MBR系统运行条件对膜污染影响研究[J], 水处理技术, 2014, 40(6): 90-92.
- [29] 程国玲,梁乾伟,李永峰,等.优化运行条件对MBR处理效率及膜污染影响的研究[J].水处理技术, 2016, 42(4): 96-98.
- [30] KIM I S, JANG N. The effect of calcium on the membrane biofouling in the membrane bioreactor (MBR)[J]. Water Research, 2006, 40(14): 2750-2764.
- [31] ZHOU L, YE B, XIA S. Assessing membrane biofouling and its gel layer of anoxic/oxic membrane bioreactor for megacity municipal wastewater treatment during plum rain season in Yangtze River Delta, China[J]. Water Research, 2017, 127(15): 22-31.
- [32] ARABI S, NAKHLA G. Impact of calcium on the membrane fouling in membrane bioreactors[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 314(1): 134-142.
- [33] ARTIGA P, GARCIA-TORIELLP G, MENDEZ R, et al. Use of a hybrid membrane bioreactor for the treatment of saline wastewater from a fish canning factory[J]. Desalination, 2008, 221(1): 518-525.
- [34] 靖大为, 贾丽媛. 反渗透系统膜通量均衡工艺[J]. 水处理技术, 2005, 12(1): 11-15.
- [35] MAQBOOL T, KHAN S J, LEE C H. Effects of filtration modes on membrane fouling behavior and treatment in submerged membrane bioreactor[J]. Bioresource Technology, 2014, 172: 391-395.
 (本文编辑:曲娜,郑晓梅)

Operational conditions optimization for tertiary treatment of salt and calcium enriched mineral processing wastewater using submerged MBR

LI Shuang, YANG Yongzhe*, FAN Jiawen

School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China *Corresponding author, E-mail: yongzhe.yang@xauat.edu.cn

Abstract To achieve the aim of efficient nitrogen removal from salt and calcium enriched mineral processing wastewater and explore the operational conditions for tertiary nitrogen removal by submerged membrane bioreactor (SMBR), the effects of hydraulic retention time (HRT) and water temperature on the characteristics of nitrification-denitrification were studied, and the effects of the ratio of operation to intermittent time and the operation period on the characteristics and mechanism of membrane fouling were also investigated. The optimum operational conditions were determined by the effluent quality and stability, membrane fouling cycle and operation stability. Results showed that when the water temperature was above 15 °C and HRT was 1.25, 2.34, 2.50 and 4.50 d, respectively, the influent NH_4^+N concentration was (593.15±134.23) mg·L⁻¹, the corresponding average removal efficiencies were 95.90%, 81.30%, 98.38% and 99.91%, respectively. The influent TN concentration was (688.39 \pm 163.97) mg·L⁻¹, the corresponding average removal efficiencies were 85.84%, 56.97%, 54.46% and 87.93%, respectively. SMBR had an excellent nitrogen removal performance. The nitrogen removal efficiency and operation stability increased with the increase of HRT, and the optimal HRT was 4.50 d. According to the nitrification-denitrification characteristics at different water temperature, the temperature correction coefficient for nitrification-denitrification rates were 1.05 and 1.03, respectively. At 20 °C and 9 °C (the lowest water temperature), the nitrification rates were 0.022 9 kg·(kg·d)⁻¹ and 0.012 9 kg·(kg·d)⁻¹, the denitrification rates were 0.090 7 kg·(kg·d)⁻¹ and 0.064 2 kg·(kg·d)⁻¹, respectively. To ensure the nitrification-denitrification ability under the most unfavorable water temperature (the lowest water temperature, 9 °C), HRT should not be less than 5.40 d. When the duration of the most unfavorable water temperature was short, HRT should be 4.50 d, and the nitrogen removal effect could be ensured by prolonging sludge retention time. At the operation period of 12 min and the operation time to intermittent time ratio were 5:1 and 2:1, the duration of membrane operation were 6.70 d and 11.14 d, respectively. It is effective in prolonging the operation duration with decreasing the ratio of operation time to intermittent time. At the operation time to intermittent time ratio was 2:1 and the operation period of 12 min and 6 min, the duration of membrane operation were 11.14 d and 65.42 d, respectively. It is beneficial to control membrane fouling when reducing the operation period. According to the characteristics of membrane fouling and operation duration, the optimal operation/intermittent time was 4 min/2 min. This research shows the optimal operational conditions of the treatment of salt and calcium enriched mineral processing wastewater, and provides an important basis on the application of the process in practical engineering.

Keywords submerged membrane bioreactor; salt and calcium enriched mineral processing wastewater; characteristics of nitrification and denitrification; operation/intermittent time