

# 投加零价铁对 AnDMBR 处理 预浓缩污水的影响研究

臧颖<sup>1</sup>, 胡以松<sup>1</sup>, 杨媛<sup>1</sup>, 张净钰<sup>1</sup>, 唐嘉陵<sup>2</sup>, 王晓昌<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055;

2. 成都大学建筑与土木工程学院, 四川 成都 610106)

**摘要:** 应用厌氧动态膜生物反应器 (AnDMBR) 处理预浓缩的生活污水, 考察了投加微米零价铁 (ZVI) 对工艺的过滤性能、污染物去除效果、产甲烷性能及污泥性质的影响。对比研究表明, 投加 ZVI 后浊度的去除未受到影响, 出水平均 COD 降低了 6.8%, 平均产甲烷率提高了 50%。此外, 溶解性胞外聚合物的含量减少了 47.0%, 污泥性质得到了改善。但是投加 ZVI 使跨膜压差 (TMP) 的增长率略有升高 (0.04 kPa/d), 推测源于 ZVI 释放的铁离子引起的膜无机污染。

**关键词:** 厌氧动态膜生物反应器; 零价铁; 预浓缩污水; 过滤性能; 污泥性质

**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



**中图分类号:** TQ028.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3770(2021)08-0091-005

传统的好氧生物处理技术目前依然是城市污水处理的主流方法, 同时也面临着能耗高、资源能源回收率低等问题, 制约了污水处理行业的可持续发展。厌氧生物处理技术具有不需要曝气、剩余污泥产量少、可回收生物能源等优点, 近年来高效厌氧反应器在污水处理中的研究与应用得到了广泛的关注。

新兴的厌氧动态膜生物反应器 (AnDMBR) 是厌氧消化工艺和动态膜过滤技术的有机结合, 实现了水力停留时间 (HRT) 和污泥停留时间 (SRT) 的分离以及高浓度的厌氧微生物的有效富集。相比于厌氧膜生物反应器 (AnMBR), AnDMBR 应用廉价的大孔径微网材料为膜基材, 依靠其表面截留的稳定泥饼层实现固液分离效果, 降低了膜组件成本及膜清洗频率<sup>[1]</sup>。

鉴于城市污水中的有机物浓度较低, 常温下直接厌氧消化面临的 COD 去除效率不高和产甲烷效率低等问题<sup>[2]</sup>, 应用污水浓缩技术有效捕获高浓度的有机物, 则有望促进污水的厌氧消化性能<sup>[3]</sup>。因

此, 本研究探索了 AnDMBR 对预浓缩生活污水的处理效果, 考察了投加能够提升厌氧消化效果的零价铁 (ZVI) 对 AnDMBR 工艺性能的影响, 为污水资源能源化技术的研发与应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置及操作

实验中连续运行两个相同的升流式 AnDMBR 如图 1 所示<sup>[2]</sup>, 反应器由有机玻璃制成, 有效工作容积为 3.5 L, 其中不投加 ZVI 的反应器 (R1) 用作空白对照, 另外一个反应器 R2 中投加 8 g/L 的 ZVI。自制的平板动态膜组件浸没在升流式反应器的上部, 过滤面积为 0.02 m<sup>2</sup>, 使用孔径为 75 μm 的尼龙网作为支撑材料。每个反应器中均使用蠕动泵进出水, 进水泵的运行由液位继电器控制, 运行过程中保持连续出水。AnDMBR 中不设置生物气冲刷及混合液循环装置, 因此由进水引起的上流速度为 0.7 m/h。膜组件出水管路上连接压力传感器以检测 TMP 的

收稿日期: 2020-04-20

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (51508450); 陕西省自然科学基金基础研究计划 (2018JQ5054); 陕西省科技创新团队 (2019TD-025); 四川省科技计划项目 (2020YJ0196)

作者简介: 臧颖 (1994 -), 女, 硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术; 联系电话: 18829027560; 电子邮件: 380007080@qq.com

通讯作者: 胡以松, 副教授; 电子邮件: jeffsion414@163.com

变化,使用湿式气体流量计监测反应器产生的生物气体积。两个反应器均采用恒通量过滤模式,通量设置为 $5.5 \text{ L/m}^2\text{h}$ ,HRT为32 h,使用水浴装置控制反应器的温度稳定在 $37^\circ\text{C}$ 。

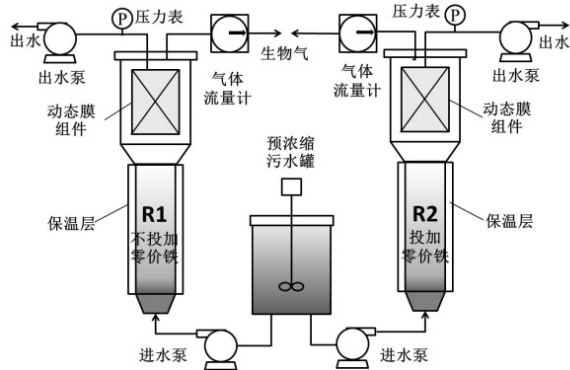


图1 厌氧动态膜生物反应器示意图  
Fig.1 Diagram of the AnDMBR process

### 1.2 预浓缩污水、接种污泥与零价铁性质

本次研究使用的进水为预浓缩污水,由动态膜过滤反应器(DMF)对西安某污水厂的实际生活污水膜分离预浓缩得到<sup>[4]</sup>,原污水的COD在 $200 \sim 300 \text{ mg/L}$ 之间,获得的预浓缩污水的COD在 $2000 \text{ mg/L}$ 左右。AnDMBR运行期间,预浓缩污水的性质为:COD为 $2166.5 \pm 314.8 \text{ mg/L}$ ,SCOD为 $246.7 \pm 76.2 \text{ mg/L}$ ,浊度为 $1004 \pm 209.6 \text{ NTU}$ ,TN、TP质量浓度分别为 $59.1 \pm 7.4$ 、 $9.1 \pm 3.6 \text{ mg/L}$ 。

反应器的接种污泥取自西安某啤酒废水处理站的中温厌氧消化池,污泥经重力沉降浓缩后接种到两个反应器中,初始污泥质量浓度(MLSS) $11088 \text{ mg/L}$ ,挥发性污泥质量浓度(MLVSS) $5204 \text{ mg/L}$ ,MLVSS/MLSS为0.47,运行过程中除了取样测试,无额外排泥。

实验中使用的零价铁从某公司购买得到,平均粒径为 $150 \mu\text{m}$ (纯度 $>99\%$ )。

### 1.3 分析方法

进出水浊度由哈希便携式浊度仪测量得到,COD、SCOD由连华试剂法测量得到。污泥中的胞外聚合物(EPS)由热处理法提取得到,包括溶解性EPS(SEPS)和结合性EPS(BEPS)。使用化学分析方法检测EPS的主要成分,即蛋白质(改良的Lowry法)和多糖(蒽酮-硫酸法)。使用荧光分光光度计(F-7000)测量反应器进水、上清液和出水样品中DOM的三维激发-发射矩阵(EEM)荧光图谱。反应器运行一个月后,应用批式实验测定污泥的比产甲烷活性(SMA)。产气量由 $20 \text{ mL}$ 玻璃注射器测得,

气体成分由气相色谱仪(GC7900)分析得到。通过修正的Gompertz方程模拟实验结果来确定比产甲烷活性(SMA)<sup>[5]</sup>。

$$P = P_0 \cdot \exp \left\{ - \exp \frac{R_{\max} \cdot e}{P_0} \cdot [(t_0 - t) + 1] \right\} \quad (1)$$

式中, $P$ 为甲烷的累积生产量, $P_0$ 为最大产甲烷潜力, $R_{\max}$ 为甲烷的最大生产速率, $t_0$ 为延滞期。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AnDMBR的过滤性能

图2示出了R1与R2的TMP和出水浊度随运行时间的变化。TMP的变化可反映动态膜层的过滤性能。在动态膜形成阶段(1~2 d),R1的TMP增长到 $2.2 \text{ kPa}$ 而R2的TMP只有 $0.7 \text{ kPa}$ 。动态膜形成后,R1和R2稳定运行的30 d中,TMP均呈线性增长趋势,平均TMP增长率( $d\text{TMP}/dt$ )分别为 $0.09$ 和 $0.13 \text{ kPa/d}$ ,30 d运行结束后,R1与R2的TMP都没有超过 $6 \text{ kPa}$ ,均实现了低TMP下的连续稳定运行。整体而言,反应器运行期间R2的平均TMP增长率略高于R1,表明R2的膜污染速度比R1略快。R2中的ZVI在厌氧条件下主要被氧化成 $\text{Fe}^{2+}$ ,持续释放的 $\text{Fe}^{2+}$ 与动态膜层相互作用产生了膜的无机污染,导致R2的膜污染速度略高于R1。

运行期间进水浊度范围为 $1004 \pm 209.6 \text{ NTU}$ 。在1~2 d,两个反应器的出水浊度都高达 $40 \sim 90 \text{ NTU}$ ,这表明在最初的动态膜形成阶段,细小颗粒的截留率较低。此后,两个反应器的出水浊度都降低至 $20 \sim 30 \text{ NTU}$ 并保持相对稳定。R1与R2在运行的一个月期间,出水浊度均没有明显变化。R2的出水浊度值略高,可能是受ZVI在厌氧体系中转化为 $\text{Fe}^{2+}$ 的影响。总体而言,R1与R2中的浊度去除率均高于 $97\%$ ,浊度去除性能与其他DMBR中报道的结果类似<sup>[6]</sup>。

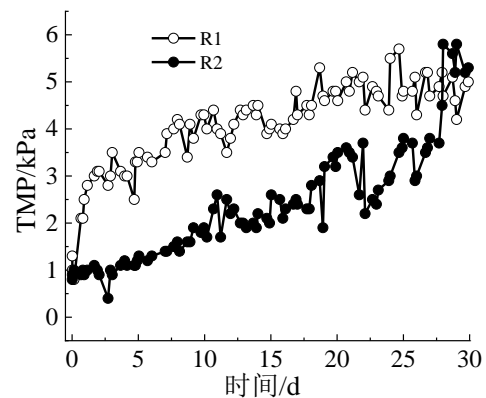


图2(a) TMP

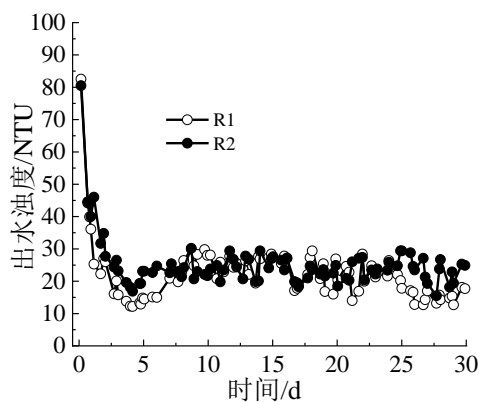


图2(b) 出水浊度

图2 TMP和出水浊度随时间的变化

Fig.2 Variations of TMP and effluent turbidity with time

## 2.2 AnDMBR对污染物的去除及产气效果

图3(a)显示了两组反应器中进水、上清液和出水中COD的变化。进水平均COD为 $2166.5 \pm 314.8$  mg/L,在运行的30 d内有所波动,主要是受到污水厂原污水COD变化的影响。R1和R2出水COD分别为 $59.2 \pm 6.8$  mg/L,  $55.2 \pm 9.1$  mg/L, COD去除率分别为97.3%和97.5%,投加ZVI的R2出水中COD降低了6.8%,表明ZVI的投加不会影响出水水质并且在一定程度上强化了对COD的去除。由于在严格厌氧环境中硝化作用无法进行,因此TN无法有效去除。R1对TP的去除率为40%左右,而R2对TP的去除率高达95%以上。聚磷菌只有在交替厌氧/好养的环境下才能实现生物除磷,所以R1对TP的去除以截留颗粒态磷含磷物质为主,而R2可能通过铁离子与含磷物质形成化学沉淀而大大增强了 $PO_4^{3-}$ 的去除<sup>[7]</sup>。

动态膜层是一种有效的过滤方式,它由微生物、小颗粒以及各种有机和无机物质组成,除了截留悬浮固体外,还可以去除少量的溶解性有机物(DOM)。为了揭示动态膜层在AnDMBR中的潜在截留效果,测定了R1和R2进水、上清液和出水的SCOD。实验结果表明,R1和R2动态膜层对SCOD去除率分别为6.7%和4.2%。研究表明AnDMBR和AnMBR中的膜污染层可以保留SCOD或VFA并可能产生甲烷,这表明了动态膜中存在活性微生物并对污染物去除有所贡献<sup>[8]</sup>。

在整个运行期间R1和R2每天的产甲烷量如图3(b)所示。R1和R2的平均甲烷产率分别为 $0.038$  L/(g·d)和 $0.057$  L/(g·d),低于报道的市政污水厌氧消化平均产甲烷量 $0.1$  L/(g·d)<sup>[9]</sup>,表明预浓缩污水厌氧消化产甲烷存在一定的限制,有待进一步提高。

与R1相比,R2中的甲烷产率提高了50%,这可能是因为:1)ZVI能提高水解酸化酶的活性,促进悬浮有机物水解为短链脂肪酸;2)ZVI可以促进 $H_2$ 的产生,促进了氢营养型产甲烷菌的富集,并相应地提高了产甲烷作用<sup>[10]</sup>。

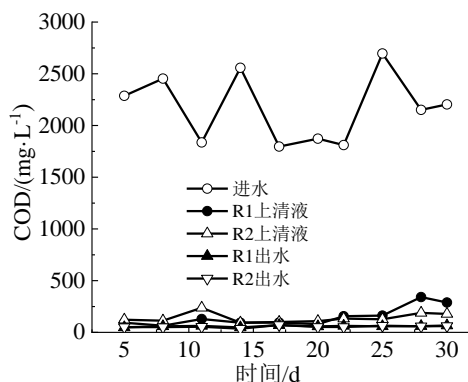


图3(a) COD

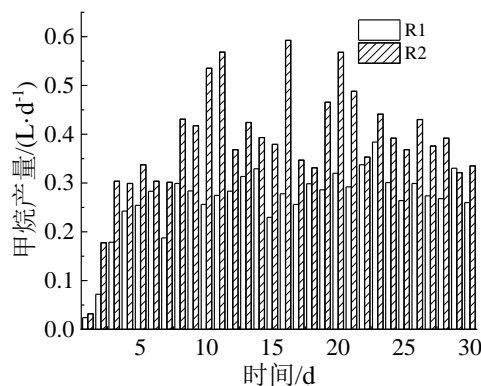


图3(b) 甲烷产量

图3 COD及甲烷产量的变化

Fig.3 Variations of COD and methane production

## 2.3 污泥性质分析

### 2.3.1 DOM的EEM光谱分析

DOM在好氧和厌氧DMBR中均能引起不可逆的膜污染,导致动态膜孔隙率降低、TMP的升高。R1与R2进水、上清液和出水中DOM的EEM图谱如图4所示,图谱参数如表1所示。可以观察到进水中存在大量的色氨酸类蛋白以及芳香烃类蛋白质(分别为峰B和C),而后两个峰的强度在上清液中大大减少,R1与R2的出水中两个峰强度的进一步降低。结果表明,具有易于生物降解和高分子量特性的蛋白类物质可以通过生物降解和动态膜截留而容易地在AnDMBR中去除。然而,腐殖酸类物质(峰A)在所有样品中均显示出较低的强度,因其具有较低的分子量和可生物降解性,它们不易被动态膜层截留,对膜污染的影响低。另外,R2上清液和出水样品中的3个峰强度都低于R1,表明R2可以更



好地去所有类型的荧光DOM(尤其是蛋白质类物质),这与R2内有机物转化产生的甲烷更多相一致。

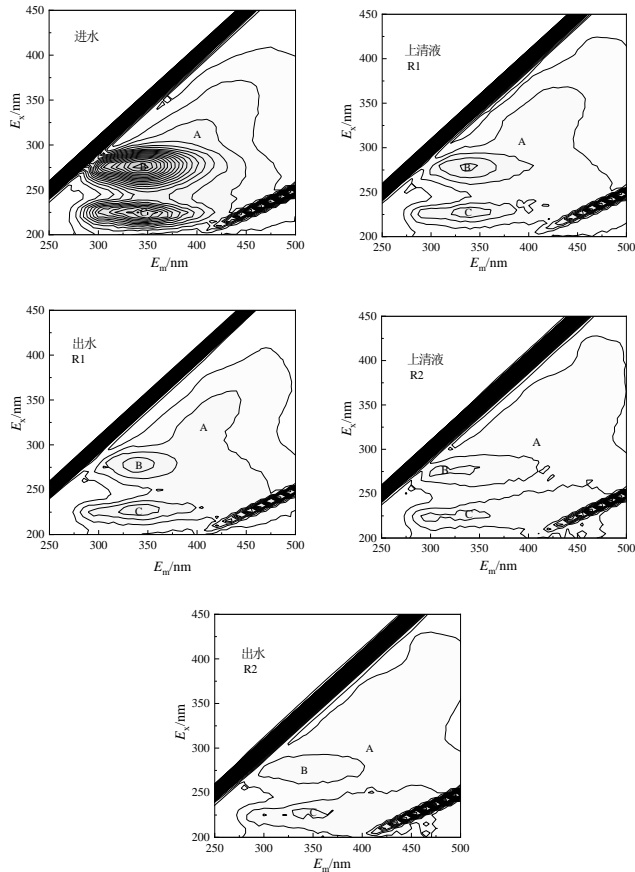


图4 荧光性DOM的EEM图谱

Fig.4 EEM spectra of fluorescent DOM

表1 DOM的EEM图谱参数

Tab.1 Parameters of EEM spectra of DOM

编号	峰位置/ $E_s/E_m$ /nm	荧光物质种类	峰强度				
			进水	R1上清液	R2上清液	R1出水	R2出水
A	315-330/400-410	腐殖酸	286.5	220.3	141.9	223.5	139.3
B	275-280/305-345	色氨酸类蛋白	1872	474.4	306.1	441.9	235.2
C	225/335-345	芳香烃类蛋白	1273	429.2	297.3	459.6	281.3

### 2.3.2 EPS性质分析

EPS可以引起不同程度的膜污染,这与SEPS和BEPS的含量有关,SEPS越高,膜污染越严重。本实验测量了R1、R2混合液污泥中的多糖、蛋白质近似表示SEPS、BEPS。实验结果表明,R1污泥混合液的SEPS和BEPS的浓度分别为5.38 mg/gMLVSS和29.2 mg/gMLVSS,R2污泥混合液的SEPS和BEPS的浓度分别为2.85 mg/gMLVSS和22.71 mg/gMLVSS。相比于R1,R2污泥混合液中的SEPS和BEPS减少了47.0%和22.2%,推测原因如下:1)铁

元素可以参与多种微生物体内酶的合成<sup>[11]</sup>,投加ZVI后提高部分微生物的活性,使得微生物分泌EPS减少;2)ZVI本身具有较强的吸附性能,在铁的氧化过程中会形成铁氧化物和铁的氢氧化物,这些物质在水中形成胶体也具有良好的吸附性能,它们可以吸附SEPS;3)ZVI具有很强的还原性,它可以与水中有毒污染物反应,降低其毒性<sup>[12]</sup>,这使得厌氧微生物能在较友好的环境生长。因此,从EPS分布情况看,投加ZVI可以改善污泥性质,有利于减缓膜污染。

### 2.3.3 污泥产甲烷活性分析

SMA实验以乙酸钠为基质,取运行30 d后反应器内的污泥,控制F/M比在0.5~0.7之间,测量乙酸营养型产甲烷菌的产甲烷速率。R1、R2内污泥的累积产甲烷量及使用修正后的Gompertz方程模拟得到的曲线如图5所示。结果显示,来自R1的污泥最大产甲烷潜力为196.3 mL/g,SMA结果为111.8 mL/(g·d),延滞期为0.4 d;来自R2的污泥最大产甲烷潜力为154.1 mL/g,SMA为82.8 mL/(g·d),延滞期为0.2 d。投加ZVI缩短了延滞期,这可以增强厌氧污泥的适应性,同时投加ZVI一定程度上抑制了乙酸营养型产甲烷过程。据报道,ZVI对乙酸营养型产甲烷过程能产生不同程度的抑制<sup>[13]</sup>,这可能是由于底物的限制,因为该实验仅提供乙酸盐作为可用的底物。此外,ZVI可以提高氢营养型产甲烷菌活性从而提升氢营养型甲烷的产量<sup>[14]</sup>,这值得进一步研究揭示其机理。

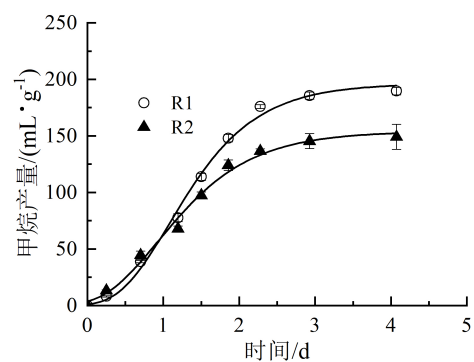


图5 修正的Gompertz方程模拟污泥产甲烷活性曲线  
Fig.5 Sludge methanogenic activity simulated by modified Gompertz equation

## 3 结论

在平行运行的AnDMBR中开展了对比实验研究,结果表明AnDMBR中投加ZVI后依然保持了较高的浊度去除效果,出水浊度维持在20~30 NTU,

浊度去除率在97%以上;COD去除率略微提高,出水COD降低了6.8%;有机物转化为甲烷的产率提高了50%。ZVI的投加可以有效降低污泥上清液和出水中的DOM含量,使污泥混合液中SEPS浓度降低了47.0%,有利于改善污泥性质。同时,投加ZVI引起了的无机膜污染,使得AnDMBR的TMP增长率升高了0.04 kPa/d。

#### 参考文献:

- [1] 孙琪媛,胡以松,王晓昌. 污水处理中厌氧动态膜生物反应器的研究进展[J]. 工业水处理,2017,37(03):1-5.
- [2] YANG Y, ZANG Y, HU Y, et al. Upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment at room temperature and short HRTs: Process characteristics and practical applicability [J]. Chemical Engineering Journal,2020,383.
- [3] 宫徽. 基于“碳源浓缩-氮源回收”的新型污水资源化工艺研究[D]. 北京:清华大学,2017.
- [4] XIONG J, YU S, HU Y, et al. Applying a dynamic membrane filtration (DMF) process for domestic wastewater pre-concentration: Organics recovery and bioenergy production potential analysis [J]. The Science of the Total Environment,2019, 680:35-43.
- [5] WANG G, LI Q, GAO X, et al. Synergetic promotion of syntrophic methane production from anaerobic digestion of complex organic wastes by biochar: Performance and associated mechanisms [J]. Bioresource Technology,2018,250:812-820.
- [6] 田文瑞,胡以松,王晓昌. 动态膜生物反应器的运行特性及除污效果[J]. 中国给水排水,2015,31(15):16-19.
- [7] 张怡萍,赵泉林,崔立莉,等. 零价铁在污水脱氮除磷方面的研究进展[J]. 工业水处理,2016,36(12):22-26.
- [8] ERSAHIN ME, GIMENEZ JB, OZGUN H, et al. Gas-lift anaerobic dynamic membrane bioreactors for high strength synthetic wastewater treatment: Effect of biogas sparging velocity and HRT on treatment performance [J]. Chemical Engineering Journal,2016,305:46-53.
- [9] OZGUN H, DERELI RK, ERSAHIN ME, et al. A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment: Integration options, limitations and expectations [J]. Separation and Purification Technology,2013,118:89-104.
- [10] 苏润华,丁丽丽,任洪强. 纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响[J]. 环境科学,2018,39(07): 3286-3296.
- [11] FENG Y, ZHANG Y, QUAN X, et al. Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron [J]. Water Research,2013,52:242-250.
- [12] 秦小凤,曹嘉真,汪小莉,等. 纳米零价铁优化体系及其在环境中的应用研究进展 [J]. 材料导报,2019,33(09):1550-1557.
- [13] HE C, LIN W, ZHENG X, et al. Synergistic effect of magnetite and zero-valent iron on anaerobic degradation and methanogenesis of phenol [J]. Bioresource Technology,2019,291.
- [14] ZHAO Z, ZHANG Y, LI Y, et al. Comparing the mechanisms of ZVI and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for promoting waste-activated sludge digestion [J]. Water Research,2018,144:126-133.

### Effects of Zero-valent Iron Addition on Anaerobic Dynamic Membrane Bioreactor (AnDMBR) for Pre-concentrated Wastewater Treatment

ZANG Ying<sup>1</sup>, HU Yisong<sup>1</sup>, YANG Yuan<sup>1</sup>, ZHANG Jingyu<sup>1</sup>, TANG Jialing<sup>2</sup>, WANG Xiaochang<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. School of Architecture and Civil Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

**Abstract:** Anaerobic dynamic membrane bioreactors (AnDMBRs) was used to treat pre-concentrated wastewater, the effects of zero-valent iron (ZVI) addition on filtration performance, pollutants removal, methane production and sludge characteristics were investigated. Comparative study indicated that, effluent turbidity removal efficiency of AnDMBR with ZVI addition did not be affected, while the average effluent COD was reduced by 6.8%, accompanying with the methane production rate increased by 50%. In addition, the content of soluble extracellular polymer was reduced by 47.0%, and the properties of sludge were improved. However, with ZVI addition, the growth rate of the trans-membrane pressure (TMP) was increased by 0.04 kPa/d, it was speculated that it was caused by the membrane inorganic fouling due to the iron ions released by ZVI.

**Keywords:** anaerobic dynamic membrane bioreactor; zero-valent iron; pre-concentrated wastewater; filtration performance; sludge characteristics

## 简 讯

### 国家发展改革委联合自然资源部印发《海水淡化利用发展行动计划(2021—2025年)》

为深入贯彻习近平生态文明思想,推进海水淡化规模化利用,促进海水淡化产业高质量发展,保障沿海地区水资源安全,国家发展改革委、自然资源部印发《海水淡化利用发展行动计划(2021—2025年)》(发改环资[2021]711号)。

《行动计划》明确,到2025年,全国海水淡化总规模达到290万吨/日以上,新增海水淡化规模125万吨/日以上,其中沿海城市新增105万吨/日以上,海岛地区新增20万吨/日以上。海水淡化关键核心技术装备自主可控,产业链供应链现代化水平进一步提高。海水淡化利用的标准体系基本健全,政策机制更加完善。(环资司)