



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202004134

中图分类号 X703

文献标识码 A

亓金鹏, 肖小兰, 张瑞娜, 等. AnMBR 处理高盐榨菜废水的运行效能及膜污染特性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 553-562.

QI Jinpeng, XIAO Xiaolan, ZHANG Ruina, et al. Operation efficiency and membrane fouling characteristics of an anaerobic membrane reactor treating high-salt mustard tuber wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 553-562.

AnMBR 处理高盐榨菜废水的运行效能及膜污染特性

亓金鹏^{1,2}, 肖小兰^{1,2}, 张瑞娜³, 欧阳创³, 晏习鹏^{1,2}, 阮文权^{1,2,*}

1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122

2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122

3. 上海环境卫生工程设计院有限公司, 上海 200232

第一作者: 亓金鹏(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: 843137746@qq.com

*通信作者: 阮文权(1966—), 男, 博士, 教授。研究方向: 厌氧处理技术等。E-mail: wqruan@jiangnan.edu.cn

摘要 为了解决高盐榨菜废水的处理问题, 对厌氧膜生物反应器(anaerobic membrane reactor, AnMBR)处理高盐榨菜废水的3个运行阶段(盐度提升阶段、负荷提升阶段和排泥运行阶段)的消化性能和膜污染特性进行了研究。结果表明, 当盐度由初始的 $12.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐升高到 $33.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右、且负荷维持在 $0.5\sim 1.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (以COD计)时, COD去除率及沼气产率随盐度的提升先下降后升高, 最后分别稳定在75%和 $300 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (以COD计)以上, 低负荷耐盐性驯化方式能够实现AnMBR的快速启动; 当负荷逐渐增加约至 $7.6 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时, COD去除率达到80%左右, 沼气产率稳定在 $330\sim 380 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, VFA/ALK始终低于0.15, 这表明AnMBR对高盐榨菜废水具有良好的处理效果和较强的运行稳定性; 在排泥运行阶段, AnMBR的COD去除率和沼气产率均有明显上升, 分别达到83%和 $400 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 这表明排泥可以提高消化性能。此外, 排泥有利于减缓膜污染。SEM-EDX表征结果表明, 膜面污染物中存在大量的有机物和无机盐类晶体物质, 工程应用中建议采用NaClO清洗+酸清洗的组合清洗方式。以上研究结果可以为高盐榨菜废水处理工业化应用提供参考。

关键词 厌氧膜生物反应器; 污水处理; 高盐废水; 膜污染

随着工业的不断发展, 印染、石油、制药、食品等行业产生高盐有机废水的规模正在不断扩大, 大量高盐有机废水如不处理直接排放, 将会对环境造成巨大影响^[1]。榨菜生产废水是高盐有机废水的一种, 具有盐度高、有机物浓度高等特点。在厌氧消化过程中较高的盐浓度会导致细胞溶解、抑制微生物活性、污泥沉降性变差, 大大增加了该类废水的处理难度^[2]。传统的厌氧消化反应器如升流式厌氧污泥床反应器(upflow anaerobic sludge blanket, UASB)、厌氧颗粒污泥膨胀床反应器(expanded granular sludge bed, EGSB)、内循环厌氧反应器等在处理高盐废水时存在污泥流失、处理效率差、抗冲击能力差等问题^[3-5]。

收稿日期: 2020-04-27; 录用日期: 2020-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21506076, 51678279); 上海城投(集团)有限公司科技创新计划项目(CTKY-ZDXM-2018-009); 上海市国资委项目(2018001); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP52017B, JUSRP52030A)

厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR) 作为一种将膜分离和厌氧处理技术相结合的处理工艺近年来开始逐渐引起人们的广泛关注。由于膜的截留作用, 可以使反应器内的微生物被完全截留, 提高了系统的污泥浓度和微生物量, 有利于耐盐微生物的积累繁殖^[6]。金艳青等^[7]采用沼气循环厌氧膜生物反应器处理模拟高盐有机废水, 发现当温度 $>22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、进水 NaCl 浓度 $<19.21\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 系统的 COD 的去除率高于 94%; 在温度为 $14.9\sim 18.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、进水 NaCl 浓度分别为 $17.0\sim 18.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $18.0\sim 19.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 经短期驯化, 对 COD 的平均去除率分别为 83.37% 和 82.61%。LI 等^[8]采用 PTFE 中空纤维厌氧膜生物反应器处理含不同盐度的合成有机废水, 经过 226 d 的运行, NaCl 浓度从 $11\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $35\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 总 COD 去除率为 97.2%, COD 生物去除率为 89.9%。由此可见, AnMBR 工艺在处理高盐高有机物废水方面具有较好的可行性^[9]。

然而目前大多数学者仅仅针对 AnMBR 处理模拟高盐废水的运行效果进行了研究, 关于其在实际高盐废水处理的研究和工程应用则较少。为此, 本研究采用 AnMBR 处理余姚市榨菜行业产生的高盐废水, 重点研究了其在低负荷耐盐性驯化启动、有机负荷提升潜力及排泥条件下的厌氧消化性能和膜污染情况, 从而获得 AnMBR 处理高盐榨菜废水最佳运行参数, 以期为高盐榨菜废水处理工业化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

AnMBR 装置如图 1 所示, 该系统主要由进水单元、厌氧反应单元和膜单元组成。其中进水单元包括进水蠕动泵和搅拌装置, 通过控制进水泵调节进水流量并采用连续进水模式, 进水桶内的高盐废水通过连续搅拌以使进水水质均匀。厌氧反应单元包括主体厌氧罐、温控系统及在线监测系统。主体厌氧罐总体积为 60 L, 有效容积为 50 L。厌氧罐通过自动加热装置、自动冷却装置及温度控制系统将温度维持在 $(37\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。膜单元主要由膜组件和循环泵组成, 该膜组件采用外置管式超滤膜, 总膜面积为 0.08 m^2 , 膜材质为 PVDF(MEMOS, 德国), 截留分子质量为 100 kDa。

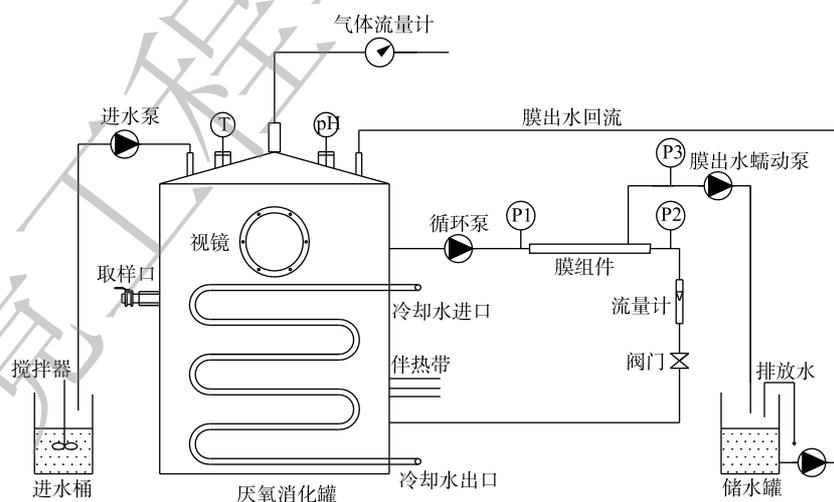


图 1 AnMBR 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of AnMBR

1.2 接种污泥与实验用水

本研究中厌氧膜生物反应器的接种污泥取自苏州市某餐厨垃圾处理厂内处理餐厨废水的厌氧絮状污泥。由于餐厨废水本身具有一定的盐度 ($12.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 因此, 其对高盐有机废水具有一定的适应性。接种污泥的 MLSS 为 $15.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, MLVSS/MLSS 为 0.72, 接种量为 50 L。

本研究中所用高盐榨菜废水取自余姚市某榨菜废水预处理中心。其废水来源复杂,水质变化较大、味臭、呈黄绿色,悬浮物浓度较高。高盐有机废水的具体性质如下:COD 为 6 000~9 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ 为 200~400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 4.8~6.4, 电导率为 50~58 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 盐度为 3.2%~3.5%。为了保证反应器的正常运行,防止废水中的榨菜、菜叶等堵塞管道,因此,所有进水,均经 20 目筛网过滤去除较大的杂质。

1.3 实验设计

反应器的运行过程共分为 3 个阶段:第 I 阶段(0~34 d)为盐度提升阶段,反应器保持低负荷($0.5\sim 1.0\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$)运行,随着反应器的出水逐渐置换体系内接种污泥自带的水分,从而逐渐提升反应器内的盐度,使之与榨菜废水原水盐度持平,此阶段重点研究盐度提升对反应器运行性能的影响;第 II 阶段为负荷提升阶段(35~99 d),在反应器内盐度基本稳定的条件下,逐渐提升反应器的进水量以提高系统的有机负荷,最终反应器进水量为 $50\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$,有机负荷从 $0.5\sim 1.0\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 升高至 $7.6\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右,此时 $\text{HRT}=1\text{ d}$,反应器保持稳定运行;第 III 阶段为排泥阶段(100~120 d),此阶段每天从反应器底部的排泥口排泥 0.5 L,控制 $\text{SRT}=100\text{ d}$ 、 $\text{HRT}=1\text{ d}$,研究反应器在排泥工况下的运行性能,与不排泥条件下的运行情况对比。在反应器的运行过程中,为了保持 AnMBR 内液位平衡,多余的膜出水通过蠕动泵回流至系统内。

1.4 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定,用硫酸汞掩蔽 Cl^- ;VFA 采用总量比色法测定;碱度(alkalinity, ALK, 电位滴定法,以 CaCO_3 计)、MLSS、MLVSS 采用国家环保总局规定的检测方法^[10];电导率和盐度采用雷磁 DDBJ-350 便携式电导率仪测定;沼气产量采用湿式气体流量计测定;甲烷含量采用便携红外沼气分析仪(Gasboard-3200 L, 武汉四方光电科技有限公司制)测定;膜面污染物特征及其元素组成采用扫描电子显微镜(SEM)和能量散射 X 射线能谱仪(EDX)分析。

2 结果与讨论

2.1 AnMBR 厌氧消化性能及污泥性质分析

1) 容积负荷与盐度变化情况。图 2 反映了 AnMBR 在整个运行过程中的容积负荷与盐度变化情况。在反应器运行的第 I 阶段(0~34 d),采取低负荷启动方式,控制进水量保持反应器的容积负荷稳定在 $0.5\sim 1.0\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。随着 AnMBR 的稳定进水,反应器内盐度由初始的 $12.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增加到了 $33.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,此时体系内的盐度与进水盐度基本相同,说明反应器的盐度提升阶段已经完成。进入第 II 阶段(35~100 d),反应器内的盐度基本稳定在 $33\sim 36\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,随进水盐度的变化略有轻微波动。在此阶段,反应器的有机负荷随进水量的增加逐渐提升至 $7.6\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 左右, HRT 从 10 d 逐渐降低至 1 d。当反应器进入第 III 阶段(100~120 d),其有机负荷和盐度基本保持不变,所对应的的平均值分别为 $7.9\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $34.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) COD 去除效果。图 3 反映了 AnMBR 在 3 个阶段下的进出水 COD 及去除率的变化情况。由图 3 可以看出,AnMBR 的进水 COD 波动较大,为 $6\,004.0\sim 9\,798.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在第 I 阶段的初期(1~15 d),当反应器的进水容积负荷小于 $1.0\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,盐浓度从 $12.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $23.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,COD 去除率并没有显著变化,稳定在 82%~86%,这可能是由于接种污泥为处理餐厨废水的厌氧污泥混合液,本身具有一定的盐度($12.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),因此,接种污泥中的微生物对一定范围内的盐度提升具有较好的适应性。在 AnMBR 运行至第 16 天时,盐浓度增加至 $24.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,此时出水 COD 开始升高,去除率降至 77.4%,并开始呈现快速下降的趋势。至第 21 天时,体系内盐浓度增加至 $28.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,此时反应器出水 COD 达到了 $2\,490.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率急速下降至 65.2%。这可能是由于较高的盐浓度使微生物胞外渗透压过高,导致部分微生物细胞脱水产生质壁分离、细胞质溶解并最终裂解死亡,抑

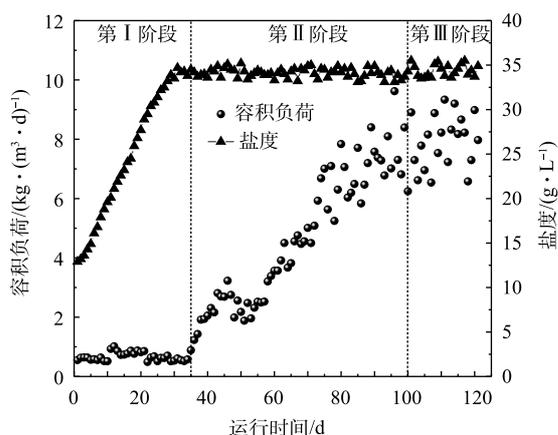


图2 进水容积负荷与体系内盐度变化

Fig. 2 Variations of influent volume loading rate and salinity in the system

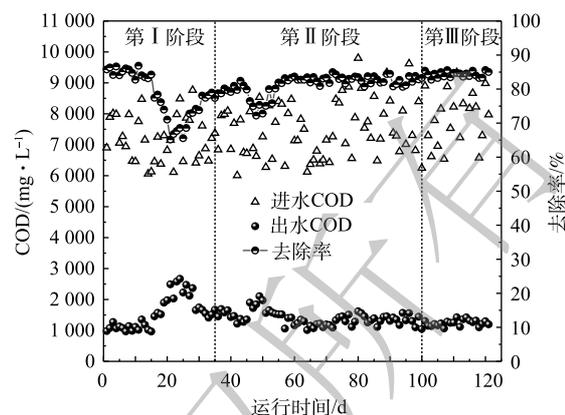


图3 COD及COD去除率

Fig. 3 COD and COD removal efficiency

制了微生物的活性^[11]。为了使系统尽快恢复稳定,第22天时适当降低 AnMBR 的进水容积负荷至 $0.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 经过 10 d 左右的运行后,此时反应器有机负荷在 $0.6 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右,反应器的 COD 去除率逐渐恢复至 75% 以上。由于膜的截留作用,反应器内较高的污泥浓度和较长的 SRT 为耐盐菌的增殖提供了条件,使得 AnMBR 能够迅速恢复稳定。

在第 II 阶段(负荷提升阶段),当负荷从 $0.9 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 升高到 $3.2 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, AnMBR 的 COD 去除率在第 46~51 天出现了短暂的下降,最下降至约 72.2%。将进水量由 20 L 降低至 15 L 以后,反应器的 COD 去除率再次恢复至 80% 左右。在后续运行过程中(54~99 d)继续提升负荷,虽然进水 COD 的变化会导致容积负荷波动较大,但 AnMBR 对 COD 的去除率始终稳定在 80% 以上,这表明 AnMBR 具有较强的耐冲击性。白玲^[12]在采用浸没式厌氧膜生物反应器处理啤酒废水的研究中,也充分证明了其良好的稳定性和抗冲击负荷能力。当 AnMBR 进入第 III 阶段(排泥阶段)时,相较于第 II 阶段, AnMBR 对 COD 的去除率略有上升,最高为 85.5%, 平均为 83%。这可能是由于在排泥阶段部分老化的微生物和有毒的代谢产物随污泥排出了体系外,从而增强了体系内微生物的活性^[13]。

3) 沼气产量、沼气产率和甲烷含量变化。厌氧消化的一大优势是可以将高浓度的有机物转化为甲烷,从而实现能源的部分回收,具有重要的经济意义^[14]。图 4 反映了 AnMBR 在 3 个阶段下的产气变化情况。在第 I 阶段的初期(1~18 d),当体系内盐度小于 $25.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,容积负荷为 $0.5 \sim 1.0 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时,其沼气产率和甲烷含量分别在 $300 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 66% 以上,而当体系内盐度继续上升时(19~21 d),其沼气产率开始迅速下降,最低达到了 $256.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,同时沼气中的甲烷含量也迅速下降至约为 45%。有研究^[15-16]表明,厌氧反应体系的产甲烷菌对环境条件的改变较为敏感,因此,过高的盐度会抑制产甲烷菌的活性,导致厌氧消化过程中的产甲烷阶段受到影响,继而使体系的沼气产率和沼气中的甲烷含量有所降低。在经过 8 d 左右的运行

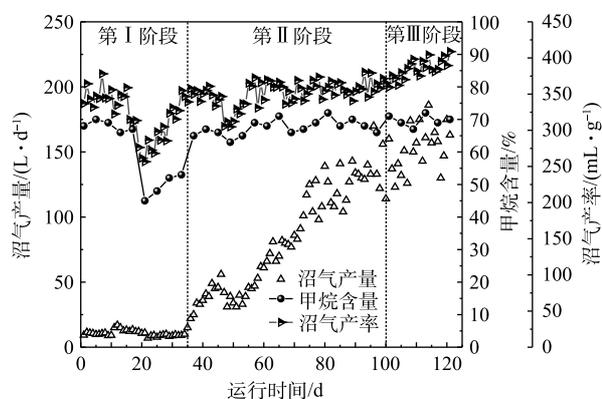


图4 产气量、沼气产率和甲烷含量变化

Fig. 4 Variations of gas production, methane production rate and methane content

后(22~29 d),反应器的沼气产率和甲烷含量逐渐上升至 $300 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,这可能是由于经过一段时间的驯化后,AnMBR 中的微生物已经对体系内的高盐度有了一定的适应性。在第 II 阶段的运行过程中,除了第 47 天时反应器的沼气产率因受负荷冲击影响而出现短暂下降以外,其余时间反应器的沼气产率一直稳定在 $330\sim 380 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,系统的产气效果良好,这说明 AnMBR 在高盐度下仍然具有出色的厌氧消化性能。在第 III 阶段进行排泥后,反应器的容积负荷在 $6.2\sim 9.6 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,系统的日产气量和沼气产率都出现了明显的上升趋势,其中沼气产率超过了 $400 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,通过进行排泥,AnMBR 的厌氧消化性能能够得到有效的提升。闫林涛等^[17]的研究发现,排泥阶段虽然部分生物量被排出,但是其代谢活性却显著增加,也证实了这一点。

4) 污泥浓度变化。图 5 反映了反应器中 MLSS、MLVSS 以及 MLVSS/MLSS 的变化情况。由图 5 可知,在 AnMBR 运行的第 I 阶段,MLSS 及 MLVSS 均表现出了先增加后降低的趋势。在第 I 阶段前期(1~15 d),其浓度分别从 $15.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $11.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 缓慢升高至 $17.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,这可能归因于低盐度下的微生物增殖。然而从第 16 天开始,MLSS 和 MLVSS 均出现了明显的下降趋势,这可能是由于盐度提升超过一定范围后,部分微生物难以适应高盐度的环境而裂解死亡,进而导致系统内 MLSS 和 MLVSS 的值下降^[18-19]。值得注意的是,在此阶段 MLVSS/MLSS 的值也随着盐度的提升出现了显著的下降趋势。

在 AnMBR 运行的第 II 阶段(35~100 d),随着盐度的稳定以及适应高盐环境的微生物的快速增殖,系统内的污泥浓度开始快速增长,MLSS 及 MLVSS 分别增加到 $29.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $19.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,MLVSS/MLSS 的值稳定在 $66\%\sim 68\%$,这意味着系统内的微生物量已经处于较高的水平。有研究^[20]表明,过高的污泥浓度会增加膜过滤阻力,降低膜通量,同时较长的 SRT 还会导致污泥老化,有机质降解速率降低。因此,从第 101 天开始进行排泥,由图 5 可以看出,反应器在经过排泥后,MLSS 和 MLVSS 开始缓慢下降并最终稳定在 $27.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $18.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2 AnMBR 厌氧稳定性分析

pH、VFA 和 ALK 是衡量厌氧消化系统稳定性的重要指标,通过对这些指标的跟踪监测,能够及时了解 AnMBR 的运行状况,从而做出相应的反馈和调控,保证反应器的正常运行^[21]。如图 6 所示,厌氧消化系统中 VFA 的含量共出现了 2 次高峰。第 1 次是在第 I 阶段的 16~31 d 时,VFA 含量最高上升到了 $956.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由于此时反应器的进水容积负荷小于 $1.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,因此,分析认为是盐度提升导致产甲烷菌的活性受到了抑制,进而使其利用 VFA 的能力下降。此后随着微生物的增殖与耐盐能力的提高,VFA 逐渐下降并恢复至正常值。在第 II 阶段的第 46 天,当进水容积负荷首次提升至 $3.2 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 时,VFA 也出现了短暂的上升,但此时系统的盐度已经稳定,因

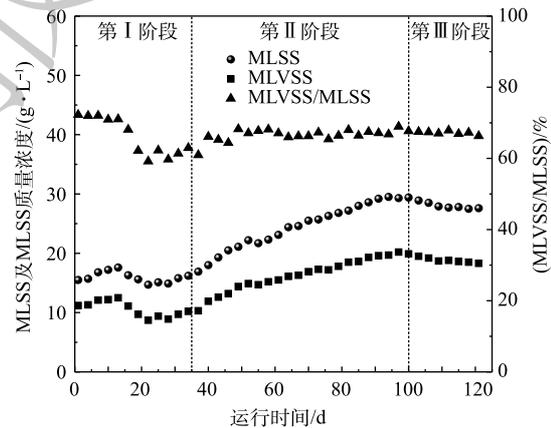


图 5 MLSS 和 MLVSS 变化

Fig. 5 Variations of MLVSS and MLVSS

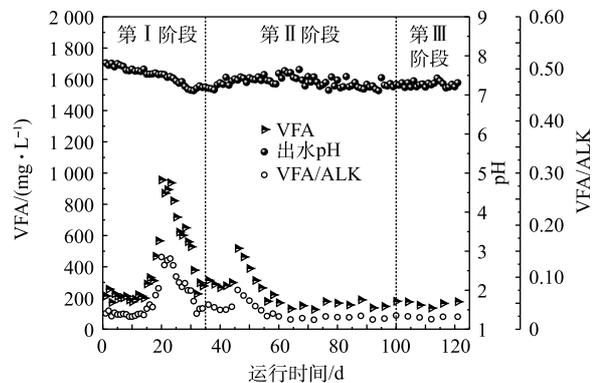


图 6 pH、VFA、VFA/ALK 的变化

Fig. 6 Variations of pH, VFA and VFA/ALK

此,这可能是由于进水负荷提升过快从而导致反应器中食微比 (food/microorganism) 增加,产酸菌产生有机酸的速率高于产甲烷菌消耗有机酸的速率^[17],所以VFA出现了短暂的积累。第48天时将进水量由 $20\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ 降低至 $15\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$,经过6 d左右的运行后,系统中VFA的含量迅速降低至 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,并最终稳定在 $100\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在此后的运行过程中,VFA的含量均低于 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

有研究^[22-23]表明,VFA/ALK的值可以用来判断厌氧消化系统的稳定性,当VFA/ALK小于0.4时,说明系统处于稳定状态。在AnMBR运行的3个阶段中,碱度稳定在 $7000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,使得VFA/ALK的值始终低于0.15,远小于0.40的失稳值,这说明AnMBR具有较强的稳定性。有研究^[24-25]表明,厌氧处理过程中产甲烷菌的最适pH为6.8~7.2。如图6所示,虽然高盐榨菜废水的pH较低且波动较大,但在整个过程中厌氧消化系统的pH始终保持在7.1以上,这说明AnMBR并未发生酸化的现象,高生物量下有机酸的迅速转化为系统的稳定运行提供了保障。

2.3 膜污染特性

1) 膜通量变化分析。膜的运行性能是评价厌氧膜生物反应器运行效能的重要参数。图7反映了反应器在运行期间的膜通量变化情况。膜的初始通量为 $39.2\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,为了保证足够的进水负荷,当膜组件的膜通量低于 $25.0\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 时进行在线膜清洗(即先用清水清洗30 min,再用0.5% NaClO溶液清洗60 min,最后用清水再清洗30 min)并以此记为一个周期。

由图7可知,AnMBR的膜组件在120 d内共运行了4个周期,每次清洗后膜的初始通量均有所下降,这说明不可逆污染加强。其中,第一个周期时间较短,膜通量在25 d内由 $39.2\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 迅速下降至 $25.5\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,这可能是由于盐度提升导致系统内污泥性质改变,SMP、EPS中的糖类和蛋白质含量增加,进而使膜面有机污染物迅速累积,导致膜污染加剧^[11,26]。在随后的运行过程中,膜的运行周期延长,此时系统内盐度已趋于稳定,微生物活性较高,这说明当污泥适应了高盐环境后,污泥性质稳定,系统内的溶解性有机物能够得到有效的降解,同时膜面滤饼层和凝胶层的积累速率也得到了有效的缓解^[27]。此外,值得注意的是,在第Ⅲ阶段进行排泥后,膜通量的下降趋势明显减慢,分析原因可能是由于,系统内污泥浓度下降并且某些引起膜污染的特征性物质被排出了系统外所造成的。

2) 膜面污染物分析。为了进一步了解AnMBR的膜污染情况,采用SEM和EDX对新膜及污染后的膜进行了分析。由图8可以看出,与新膜相比,污染后的膜表面出现了一层厚实紧密的污染层,几乎无法观察到未被污染的膜面。此外,污染层上还附着了大量的团块状絮体、方形晶体类物质等,这很可能是污泥混合液中的无机盐离子在膜表面结晶所致^[28]。

通过EDX对新膜和污染后的膜面污染物进行了化学成分和含量的定性和半定量分析,其结果如图9所示。膜面污染物中主要元素质量分数如下:O为36.7%、C为21.8%、Ca为13.5%、P为9.2%、Na为5.5%、Cl为4.0%、Fe为3.9%、S为3.0%、Ti为1.1%、Al为0.9%、Mg为0.4%。结果表明,新膜的主要成分为C、O、F,而膜面污染物主要的元素为C、O、Na、P、S、Cl、Ca和Fe,还有少量的Mg、Al和Ti元素。其中,C、O、P、S是膜面有机污染物所含元素,Na、Cl、Ca、Fe、Mg、Al和Ti是膜面无机污染物所含元素。分析认为,Na和Cl在无机元素中含量较高是因为榨菜废水中含有大量的NaCl,而Ca较高的原因可能是由于接种的餐厨种泥中含有较高的钙离

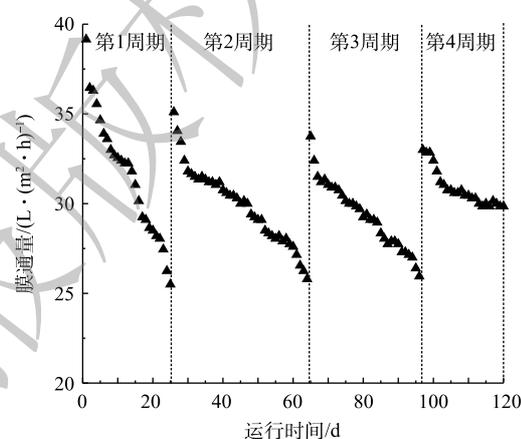


图7 膜通量变化

Fig. 7 Variations of Membrane flux

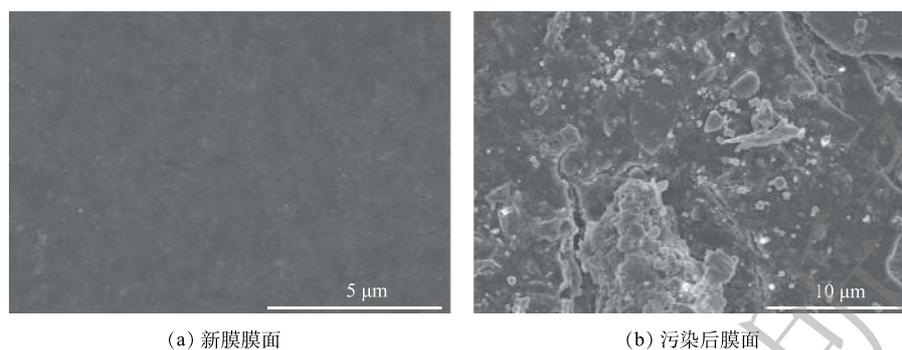


图 8 膜面的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of membrane surface

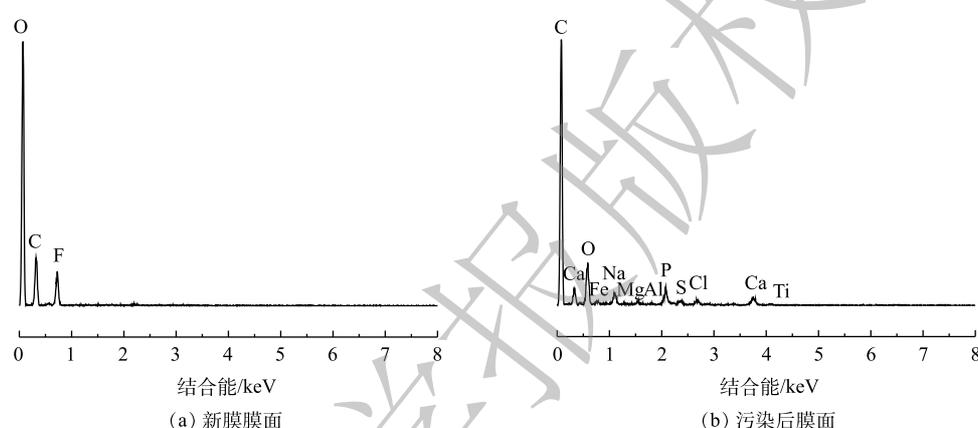


图 9 膜面的 EDX 图

Fig. 9 EDX spectra of membrane surface

子, 导致其在膜面有所累积。WANG 等^[29]的研究发现, 由 Mg、Al、Fe、Ca 等元素组成的无机物质沉积在膜表面和有机物结合形成的凝胶层是造成膜污染的重要原因。而无机化合物和微生物细胞及大分子有机物之间的架桥作用^[30]会使膜污染层更加紧密, 从而加剧膜污染的程度。LI 等^[8]的研究也表明, 在高盐条件下无机元素在膜上积累的丰度会相对较高。膜面无机元素的存在表明, 在 AnMBR 处理榨菜废水过程中, 除了采用 NaClO 清洗以外, 有必要增加一定的酸清洗频次, 酸清洗能够使盐和生物聚合物之间的矿化作用被分解。这可以为实际工程应用中的膜清洗提供一定的参考。

3 结论

- 1) 通过低负荷耐盐性驯化的启动方式能够实现 AnMBR 的快速启动, 能够建立起高盐条件下稳定的厌氧生物处理体系。
- 2) 排泥对 AnMBR 处理高盐榨菜废水的效果具有一定的提升, COD 去除率和沼气产率明显提高。此外排泥能够减缓膜污染, 降低膜污染速率。
- 3) 管式膜组件在整个实验阶段中运行性能良好, 反应器运行后期膜污染的速率明显下降; SEM-EDX 分析结果表明, 膜面污染物中存在大量的有机物以及无机盐类晶体, 因此, 在实际应用中建议在 NaClO 清洗的基础上增加酸清洗以便达到更好的清洗效果。

参考文献

- [1] 李兴, 勾芒芒, 刘学峰, 等. 高盐废水处理现状及研究进展[J]. 水处理技术, 2019, 45(5): 6-10.
- [2] 程家迪, 黄周满. 榨菜行业废水处理现状及可持续发展对策[J]. 食品工业, 2017, 38(5): 238-240.
- [3] 马前, 胥丁文, 顾学喜. UASB-好氧-混凝工艺处理高盐榨菜废水研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(4): 62-65.
- [4] MANNINA G, COSENZA A, DI TRAPANI D, et al. Membrane bioreactors for treatment of saline wastewater contaminated by hydrocarbons (diesel fuel): An experimental pilot plant case study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 291: 269-278.
- [5] XIAO X L, HUANG Z X, RUAN W Q, et al. Evaluation and characterization during the anaerobic digestion of high-strength kitchen waste slurry via a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 193: 234-242.
- [6] HO J, SUNG S. Methanogenic activities in anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) treating synthetic municipal wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(7): 2191-2196.
- [7] 金艳青, 章启帆, 李勇, 等. 沼气循环厌氧膜生物反应器处理高盐有机废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(17): 117-121.
- [8] LI J, JIANG C W, SHI W S, et al. Polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber AnMBR performance in the treatment of organic wastewater with varying salinity and membrane cleaning behavior[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 363-370.
- [9] DERELI R K, ERSAHIN M E, OZGUN H, et al. Potentials of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatment limitations induced by industrial wastewaters[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 160-170.
- [10] 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.
- [11] CHEN L, HU Q Z, ZHANG X, et al. Effects of salinity on the biological performance of anaerobic membrane bioreactor[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 238: 263-273.
- [12] 白玲. 浸没式双轴旋转厌氧膜生物反应器的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [13] 胡波. 污泥停留时间对膜生物反应器中溶解性微生物产物和膜污染的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- [14] 张存胜. 厌氧发酵技术处理餐厨垃圾产沼气的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [15] 夏旦凌, 金潇, 徐期勇. 餐厨垃圾高温产甲烷的高盐度抑制及恢复性研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1426-1431.
- [16] RINZEMA A, LIER J V, LETTINGA G. Sodium inhibition of *acetoclastic methanogens* in granular sludge from a UASB reactor[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1988, 10(1): 24-32.
- [17] 闫林涛, 黄振兴, 肖小兰, 等. 厌氧膜生物反应器处理高浓度有机废水的中试研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2015, 34(12): 1248-1255.
- [18] 谭潇, 黄靓, 杨平, 等. 盐度对EGSB反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3422-3428.

- [19] 李彬, 王志伟, 安莹, 等. 膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 643-650.
- [20] 肖小兰. 厌氧膜生物反应器处理含油餐厨废水的效能及其微观机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [21] LIN H J, WEI P, ZHANG M J, et al. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives[J]. *Desalination*, 2013, 314(4): 169-188.
- [22] CALLAGHAN F J, WASE D A J, THAYANITHY K, et al. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 22(1): 71-77.
- [23] XU R, YANG Z H, CHEN T, et al. Anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with food waste under different fat, oil, grease contents: Study on reactor performance and extracellular polymeric substances[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 103547-103556.
- [24] 闫欢汐, 许振钰, 金春姬, 等. 厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2793-2799.
- [25] SWITZENBAUM M S, GIRALDO-GOMEZ E, HICKEY R F. Monitoring of the anaerobic methane fermentation process[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1990, 12(10): 722-730.
- [26] DINCER A R, KARGI F. Performance of rotating biological disc system treating saline wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2001, 36(8): 901-906.
- [27] WIJEKOON K C, VISVANATHAN C, ABEYNAYAKA A. Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(9): 5353-5360.
- [28] ISHIZAKI S, FUKUSHIMA T, ISHII S, et al. Membrane fouling potentials and cellular properties of bacteria isolated from fouled membranes in a MBR treating municipal wastewater[J]. *Water Research*, 2016, 100: 448-457.
- [29] WANG Z C, GAO M C, WANG Z, et al. Effect of salinity on extracellular polymeric substances of activated sludge from an anoxic-aerobic sequencing batch reactor[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(11): 2789-2795.
- [30] MENG F G, CHAE S, DREWS A, et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material[J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1489-1512.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Operation efficiency and membrane fouling characteristics of an anaerobic membrane reactor treating high-salt mustard tuber wastewater

QI Jinpeng^{1,2}, XIAO Xiaolan^{1,2}, ZHANG Ruina³, OUYANG Chuang³, YAN Xipeng^{1,2}, RUAN Wenquan^{1,2,*}

1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China

3. Shanghai Environmental Sanitation Engineering Design Institute Co. Ltd., Shanghai 200232, China

*Corresponding author, E-mail: wqruan@jiangnan.edu.cn

Abstract In order to solve the problem of high-salt mustard tuber wastewater treatment, the digestion performance and membrane fouling characteristics of an anaerobic membrane reactor (AnMBR) treating high-salt mustard tuber wastewater at three stages (salinity improvement, organic load rate (OLR) increase and sludge discharge) were studied. The results showed that when the salinity gradually increased from the initial value of $12.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $33.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the OLR maintained at $0.5\sim 1.0 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (as COD), the COD removal efficiency and biogas yield decreased first and then increased, finally stabilized above 75% and $300 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Therefore, the acclimation approach with salt tolerance at low OLR could achieve a rapid start-up of AnMBR. When the OLR gradually increased to about $7.6 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, the COD removal efficiency reached about 80% and the biogas yield was in the range of $330\sim 380 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. The VFA/ALK was less than 0.15 at the whole operating process. These results indicated that AnMBR presented good treatment efficiency and robust stability for treating high-salt mustard tuber wastewater. At the stage of sludge discharge, both the COD removal efficiency and biogas yield increased significantly, and reached 83% and $400 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. This indicated that sludge discharge could improve the digestion performance. In addition, the study also found that sludge discharge was beneficial for relieving membrane fouling. Via SEM-EDX analysis indicated that a large amount of organic substances and inorganic salt crystal substances appeared on the membrane surface. Therefore, it is recommended to use a combined cleaning method with sodium hypochlorite and acid cleaning in engineering applications. This study can provide experience reference for the industrial application of high-salt mustard tuber wastewater treatment.

Keywords anaerobic membrane bioreactor; wastewater treatment; high-salinity wastewater; membrane fouling