



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202212087

中图分类号 X703

文献标识码 A

陈东瑞, 刘涛, 乔森. AnEMBR-IFFAS 耦合工艺处理石化废水[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1355-1364. [CHEN Dongrui, LIU Tao, QIAO Sen. Performance of AnEMBR-IFFAS combined processes treating petrochemical wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(4): 1355-1364.]

AnEMBR-IFFAS 耦合工艺处理石化废水

陈东瑞, 刘涛, 乔森[✉]

大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

摘要 石化废水具有成分复杂、生物毒性和可生化性差等特点, 废水中的高浓度耗氧有机物(以 COD 计)以及有毒物质会抑制生物活性, 传统厌氧/好氧工艺在处理此类废水时难以达到理想效果。为强化生物处理效果, 构建了一种新型电化学强化厌氧膜生物反应器 (AnEMBR) 与基于悬浮生物载体的生物膜与活性污泥复合工艺 (IFFAS) 处理实际石化废水。通过 AnEMBR 构建的生物电化学系统去除 COD, 并通过 IFFAS 内的改性载体实现同步硝化反硝化 (SND) 以去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN。运行期间 COD 去除率大于 95%, 在 -1.2 V 的外加电压下缓解不可逆膜污染并回收沼气 (CH_4 占比 90.7%)。稳定运行阶段的 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 的平均去除率可达到 97.9%、93.1% 和 72.2%, 平均出水 COD 为 $52.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 $3.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TN 为 $15.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到了《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571 - 2015)。以上研究结果可为石化废水强化生物处理提供参考。

关键词 石化废水; 电化学强化厌氧膜生物反应器; 膜污染; 同步硝化反硝化

石化行业作为推动国家能源发展的支柱产业, 为国计民生提供了资源和能源保障。产业链由石油开采、油气炼制、石油化工等组成, 工艺流程复杂, 产生的废水组成复杂、有机物浓度高、毒性大且可生化性低。单一处理工艺难以达标排放, 多用物化法进行预处理, 厌氧/好氧等生物工艺进行二级处理。生物法作为石化废水二级处理中的核心单元, 用于处理隔油气浮环节出水中的有机物、氮和磷等污染物。目前石化厂多采用组合工艺, 典型代表为 A^2O 工艺。 A^2O 工艺通过厌氧段、缺氧段和好氧段逐步实现污染物的降解^[1]。但生物法也有局限性, 如微生物本身易受到有毒化学物质和高盐度的影响, 降低处理效率^[2]。因此如何减弱石化废水带给微生物的冲击, 提高微生物的处理效果, 成为了近年来的研究热点。

厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR) 凭借其在生物处理、资源回收等方面的优势而广泛应用于工业废水处理中^[3]。AnMBR 将膜过滤和厌氧发酵有效结合, 实现了 HRT 与 SRT 的完全分离^[4], 与普通厌氧消化相比, 膜能过滤部分难降解污染物, 处理难降解石化废水时仍有较好的 COD 去除效果。而胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 和溶解性微生物产物 (soluble microbial products, SMP) 会聚集在膜上形成膜污染, 降低膜重复利用性并提高清洗成本, 制约其工程化应用。目前研究多集中在膜污染的抑制上。与板式膜相比, 中空纤维膜自身比表面积更大, 沼气冲刷还能促进高分子化合物脱落, 有效缓解膜污染^[5]。电化学强化厌氧膜生物反应器 (anaerobic electro-assisted membrane bioreactor, AnEMBR) 在近些年受到了关注, 此工艺利用阴极膜组件与负电性的 EPS 和 SMP 之间的静电排斥作用减缓膜污染的发生^[6], 电化学体系还有利于增强

收稿日期: 2022-12-19; 录用日期: 2023-02-03

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFA0705804)

第一作者: 陈东瑞 (1998—), 男, 硕士研究生, chendongrui98@mail.dlut.edu.cn; 通信作者: 乔森 (1978—), 男, 博士, 教授, qiaosen@dlut.edu.cn

微生物代谢,提高生物处理效果^[7],为处理难降解的石化废水提供了可能性。YANG等^[8]利用碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)制备CNTs-HFMs膜并将其用于AnEMBR处理模拟废水,结果表明,加电组COD去除率大于95%,对照组的COD去除率均小于95%,加电组的最高甲烷产量高于对照组 $111.12\text{ mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$,加电组产甲烷菌含量较对照组提高近2倍;膜污染方面,加电组膜组件在进行3次水力清洗循环后,跨膜压差(trans-membrane pressure, TMP)仍能恢复到35 kPa,对照组只能恢复到50 kPa和60 kPa,说明加电组有效缓解不可逆膜污染。杜磊等^[9]使用真空抽滤交联技术将CNTs负载于聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)膜表面制备的CNT-PVDF膜,具有良好的抗污染性能。这说明CNTs具有良好的应用前景,可为导电膜的规模化生产和应用提供技术支持。此外,石化废水中常含有 NH_4^+ ,仅依靠厌氧工艺难以使 NH_4^+ 达标。因此,在厌氧工艺后需选择合适的好氧工艺,进行 NH_4^+ 的降解。基于悬浮生物载体的生物膜与活性污泥复合工艺(integrated free-floating biofilm and activated sludge, IFFAS)因兼具了生物膜法和活性污泥法的优点而备受关注。借助悬浮载体与活性污泥的流态化接触在填料表面形成一定厚度的生物膜。生物膜外部的好氧区能进行硝化以及有机物的去除,内部由于氧扩散的限制形成缺氧区以及厌氧区,发生反硝化,从而使IFFAS具备实现同步硝化反硝化(simultaneous nitrification and denitrification, SND)的可能性^[10]。LIU等^[11]通过双单元的IFFAS工艺实现了59.9%~65.9%的TN去除率,与对照组相比提高了12.3%~13.5%。LIU等^[12]制备了新型载体处理模拟废水,在精准的溶解氧(dissolved oxygen, DO)控制下去除了80.2%的TN。以上结果为AnEMBR-IFFAS耦合工艺处理石化废水提供了理论和技术支持。雷士雅等^[13]构建了电化学辅助厌氧消化反应器(bioelectrochemical-assisted anaerobic digestion reactor, BEAD)处理石化废水强化COD的去除, BEAD的COD去除率为85%,出水COD稳定在 $(360\pm 24)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而普通厌氧消化对COD的去除率小于60%。与BEAD相比, AnEMBR除了能够将石化废水中复杂的有机物转化为小分子的挥发性脂肪酸等物质,便于后续IFFAS中的微生物进行利用外,还可以通过膜组件截留部分COD提高COD去除效率并保持反应器内较高的污泥浓度。此外, AnEMBR还能通过收集甲烷气体实现能源回收, IFFAS构建同步硝化反硝化实现 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TN的同时去除。

本研究构建实验室规模AnEMBR-IFFAS耦合工艺,考察此工艺在不同进水有机强度、HRT等条件下对石化废水中耗氧有机污染物(以COD计)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等污染物的处理效果,优化工艺参数,并探究生物群落组成,以期工艺工程化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

工艺流程如图1所示,电化学强化厌氧膜生物反应器(AnEMBR)与基于悬浮生物载体的生物膜-活性污泥复合工艺(IFFAS)顺次相接。AnEMBR(有效体积2 L)内置膜组件(膜面积约为0.05

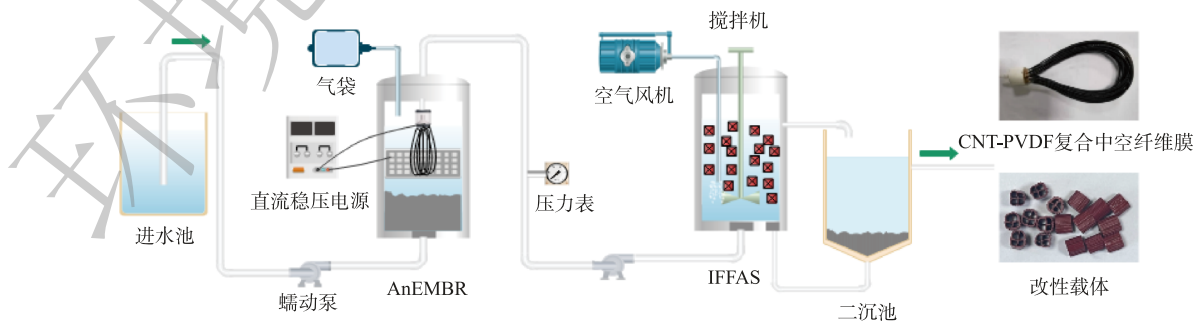


图1 AnEMBR-IFFAS耦合工艺实验装置

Fig. 1 Experimental setup of AnEMBR-IFFAS combined processes

m²), 施加电压-1.2 V, 以钛网为对电极 (150 mm×200 mm), 外部连接直流稳压电源。AnEMBR 出水流入 IFAS(有效体积 2 L), IFAS 出水流入二沉池, 剩余污泥回流至 IFAS。IFAS 内装有填充比约为 30% 的新型生物亲和型载体。AnEMBR 中初始污泥质量浓度 (MLVSS) 为 5 500 mg·L⁻¹, IFAS 中初始污泥质量浓度 (MLVSS) 为 1 500 mg·L⁻¹。膜组件为 CNT-PVDF 复合中空纤维膜, 参照杜磊等^[9] 的方法进行制备。亲和型改性载体通过物理共混和螺杆挤出技术制备^[12]。

1.2 运行条件

正式运行条件如表 1 所示。提前进行挂膜启动工作, 进水为模拟废水, 并用 NaHCO₃ 调节进水 pH 为 7~8。挂膜成功后正式开始实验。鉴于实际废水的耗氧有机污染物浓度 (以 COD 计) 较高, 正式实验的实际进水采用不同稀释比例 (用自来水稀释) 的混合废水, 并额外投加 NH₄Cl, 使废水在不同的 COD 下, NH₄⁺-N 质量浓度均维持在 50 mg·L⁻¹ 左右, 以考察 C/N 对脱氮效果的影响。处理目标为《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015), 其中 COD<60 mg·L⁻¹、NH₄⁺-N<8 mg·L⁻¹、TN<40 mg·L⁻¹。

表 1 反应器运行条件

Table 1 Operation conditions of reactor

阶段	AnEMBR HRT/h	IFAS HRT/h	COD/ (g·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)
I	24	24	1.10	45.90	46.66
II	24	24	1.82	51.00	52.65
III	18	18	1.55	48.05	49.38
IV	18	18	2.87	51.45	53.50
V	24	24	2.69	53.54	55.46

1.3 实验用水和接种污泥

挂膜启动采用的模拟废水的主要物质为: 0.94 g·L⁻¹ C₆H₁₂O₆、0.096 g·L⁻¹ NH₄Cl、0.022 g·L⁻¹ KH₂PO₄、0.05 g·L⁻¹ NaCl、0.075 g·L⁻¹ NaHCO₃、0.075 g·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O、0.025 g·L⁻¹ CaCl₂、0.01 g·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O 以及 2 mL·L⁻¹ 的微量元素溶液。实际石化废水的水质分析为: 4 654 mg·L⁻¹ TOC、4 124 mg·L⁻¹ BOD₅、14 040 mg·L⁻¹ COD、16.5 mg·L⁻¹ NH₄⁺-N、28.8 mg·L⁻¹ TN、39.3 mg·L⁻¹ TP。由于实验所用混合废水仅添加 NH₄Cl 作为外加氮源并且实际废水中并未检测到有机氮, 参考相关文献^[14], TN 的质量浓度视为 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 三者质量浓度的总和。AnEMBR 内污泥取自大连市夏家河污水处理厂二沉池, IFAS 内污泥取自大连市凌水污水处理厂二沉池。

1.4 分析方法

COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 等水质指标测定采用标准方法^[15]; NO₃⁻-N 采用水杨酸-浓硫酸法^[16] 测定; TMP 用压力表读数记录; CH₄ 和 CO₂ 采用气相色谱法测定; pH 采用梅特勒 pH 计测定; DO 采用奥豪斯 S^T400D 型便携式溶解氧仪测定; EPS 采用甲醇-氢氧化钠法^[13] 提取, 利用控温式荧光光谱仪 (Cary Eclipse, Agilent, 马来西亚) 进行 3D-EEM 分析; 蛋白质采用考马斯亮蓝显色法^[17] 测定; 多糖采用苯酚-硫酸法^[18] 测定。

1.5 微生物群落分析

通过 16S rRNA 高通量测序法分析耦合工艺的微生物群落组成。运行结束后在 AnEMBR 悬浮污泥、AnEMBR 膜组件附着污泥、IFAS 悬浮污泥和 IFAS 载体生物膜上各取 10 mL 污泥样品, 首先利用试剂盒对样品进行 DNA 提取, 再使用细菌引物 341F(CCTACGGGNGGCWGCAG) 和 805R (GACTACHVGGGTATCTAATCC) 对细菌 16s 的 V3~V4 区域进行扩增。另取 AnEMBR 悬浮污泥和 AnEMBR 膜组件附着污泥的 10 mL 污泥样品, 利用试剂盒对样品进行 DNA 提取, 再使用古菌引物对古菌 16s 的 V3~V4 区域进行 2 轮扩增 (第 1 轮: 340F(CCCTAYGGGGYGCASCAG) 和 1000R(GGCCATGC ACYWCYTCTC), 第 2 轮: 349F(GYGCASCAGKCGMGA AW) 和 806R(GGACTACVSGGGTATCTAAT)), 最后在 Miseq 测序平台上进行高通量测序。

2 结果与讨论

2.1 COD 去除效果分析

耦合工艺对耗氧有机污染物(以 COD 计)的去除分为 3 步: AnEMBR 厌氧生物降解、膜分离作用和 IFFAS 好氧生物降解。图 2 为运行期间的 COD 去除情况,表 2 为 COD 去除率计算分析结果。阶段 I 和阶段 II 仅靠 AnEMBR 中的微生物就能去除 89.3% 的 COD,膜分离的 COD 去除率为 2.2%, IFFAS 的 COD 去除率为 5.5%。在缩短 HRT 后(阶段 III),厌氧生物降解(84.1%)和膜分离(0.2%)的去除率略有下降, IFFAS 的 COD 去除率(14.6%)提高。进水 COD 升到 2800 mg·L⁻¹(阶段 IV)后,各环节的 COD 去除率为 76.2%、8.4% 和 13.3%。虽然 COD 去除率得到提高,但出水 COD 也略有增加。当 HRT 回升至 24 h(阶段 V)后,各环节的 COD 去除率为 72.0%、15.2% 和 10.9%,出水 COD 稳定达标。当进水 COD 较低时, COD 的去除集中在 AnEMBR 阶段;当进水 COD 较高时, AnEMBR 的生物去除效果有限,阴极膜的阻

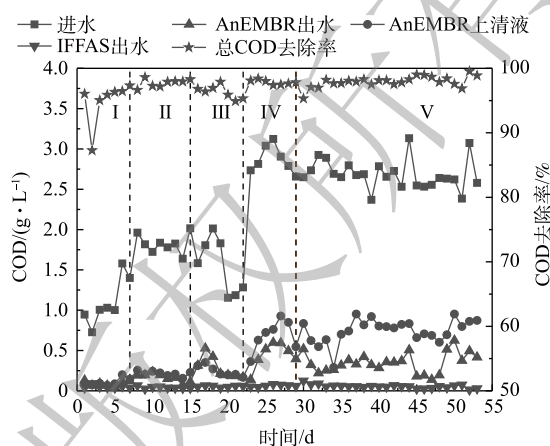


图 2 运行期间的 COD 去除效果

Fig. 2 COD removal effect during the operation period

表 2 COD 去除率计算结果

Table 2 Calculation results of COD removal rate

阶段	AnEMBR平均COD 去除负荷/(kg·(m ³ ·d) ⁻¹)	IFFAS平均COD 去除负荷/(kg·(m ³ ·d) ⁻¹)	AnEMBR生物 降解去除率/%	AnEMBR膜分离 去除率/%	IFFAS生物 降解去除率/%
I	1.01	0.05	90.37	1.65	3.97
II	1.66	0.12	88.31	2.64	6.78
III	1.68	0.31	84.09	0.25	14.57
IV	3.23	0.51	76.17	8.41	13.25
V	2.34	0.29	72.00	15.19	10.89

隔效果以及 IFFAS 对 COD 的去除效果提高,使系统在面临不同浓度的废水时均能实现良好的 COD 去除效果。整个运行周期的 COD 去除率不断提高,维持在 95% 以上,其中阶段 V 的 COD 平均去除率(97.9%)最高。阶段 I~V 的出水 COD 平均值为 50.24、41.50、54.71、62.33 和 52.11 mg·L⁻¹,说明 AnEMBR- IFFAS 系统对石化废水具有较强的有机污染物去除能力。除阶段 IV 外,其他阶段均达到了《石油化工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)(COD<60 mg·L⁻¹)。在本实验构建的含有微生物存在的电化学系统中,电活性微生物会在阳极氧化部分有机污染物,而阴极膜组件表面附着的部分产甲烷菌可以利用外电路传来的电子和 CO₂ 产甲烷。此外,阴极表面的微生物对污染物降解也有一定促进作用。另一方面,污泥回流保证了 IFFAS 内部较高的污泥浓度,能增强污泥-生物膜之间的交互作用,达到良好的有机污染物降解效果^[19]。

2.2 NH₄⁺-N 和 TN 的去除效果分析

图 3 和图 4 分别反映了 NH₄⁺-N 和 TN 的去除效果。依靠 IFFAS 载体上形成的好氧-缺氧体系和悬浮污泥中的局部好氧区和局部厌氧区实现同步硝化反硝化来降解 NH₄⁺-N 和 TN。而 AnEMBR 内部厌氧,硝化效果较差,其对 NH₄⁺-N 和 TN 的去除贡献率较低。阶段 I~V 中 AnEMBR 的 NH₄⁺-N 去除率为 13.8%、12.2%、12.5%、16.3% 和 30.1%;阶段 I~V 中 AnEMBR 的 TN 去除率为 15.0%、14.4%、13.5%、19.0% 和 32.3%。阶段 I 的出水 NH₄⁺-N 平均质量浓度为 5.93 mg·L⁻¹, TN 平均质量

浓度为 $39.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分析原因,一方面 IFFAS 内部 DO 质量浓度约为 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,生物膜内部反硝化效果较差;另一方面 IFFAS 的低 C/N(2.4:1) 无法使得反硝化充分进行。阶段 II 提高 IFFAS 的 C/N(3.7:1) 并将 DO 下调至 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 去除率均有所提高,出水平均质量浓度分别为 $4.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $29.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阶段 III 的 C/N(6.7:1) 再次提高,各环节 HRT 缩短至 18 h,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 平均质量浓度分别为 $6.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $22.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阶段 IV 提高 C/N 至 10.3:1,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 平均质量浓度分别为 $8.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $16.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 超标 ($8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),由此判断 C/N 不宜过高。分析原因,高 C/N 促进反硝化作用,但过高会使好氧异养菌大量增殖与硝化细菌竞争 O_2 ,抑制硝化作用。阶段 V 提高 HRT 并降低 C/N 至 9.7:1,此时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 平均去除率可达到 93.1% 和 72.2%,出水平均质量浓度分别为 $3.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 4 可见, TN 的去除与 IFFAS 的 DO 的变化趋势相似,当 DO 提高时 ($1.0\sim 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) TN 去除效果降低,若 DO 大于 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,则无明显的去除效果。当 DO 在 $0.7\sim 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水 TN 浓度较低且稳定达标,这说明若想实现 TN 的稳定去除,可使 DO 维持在较低水平 ($0.7\sim 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。总体上看,适宜条件下 (AnEMBR HRT=24 h, IFFAS HRT=24 h, IFFAS C/N=9.7:1) 工艺出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 能稳定达到《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015),即 $\text{NH}_4^+\text{-N}<8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TN}<40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 产甲烷性能分析

图 5 为 CH_4 和 CO_2 的每日产量。气体产量随进水 COD 的升高而升高。起初,产甲烷菌处于适应阶段,产气量较低,仅有 $20.61 \text{ mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 。随着时间推移,进水 COD 提高,产甲烷量升高,日产量最高可达 $127.72 \text{ mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 。运行周期内 AnEMBR 中的 CH_4 气体平均占比为 90.7%。KATURI 等^[20]发现 AnEMBR 系统中所发生的产甲烷过程多为氢型产甲烷过程,能有效富集氢型产甲烷菌,促进甲烷生成,这与后续的古菌群落分析结果一致。CHENG 等^[21]研究表明在电化学系统或微生物电解池 (microbial electrolysis cell, MEC) 中使用含有产甲烷菌的生物阴极可以通过电产甲烷过程直接生产甲烷 (式 (1)), 比传统的厌氧消化产甲烷效果更好。

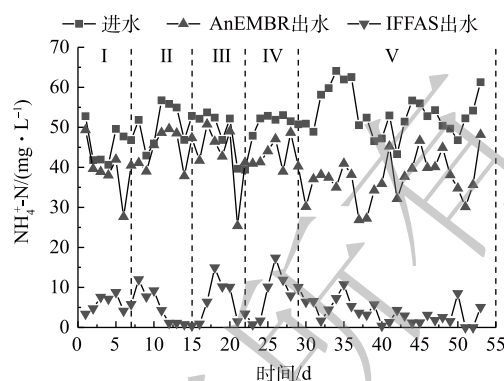
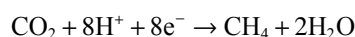


图 3 运行期间的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果

Fig. 3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal effect during the operation period

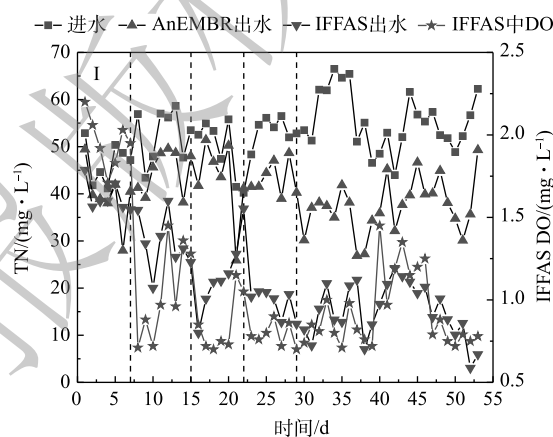


图 4 运行期间的 TN 去除效果

Fig. 4 TN removal effect during the operation period

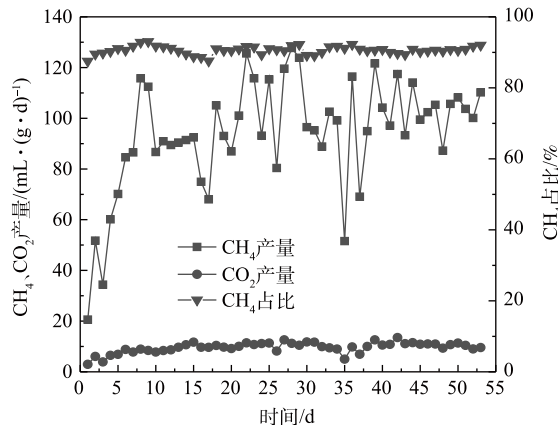


图 5 运行期间气体每日产量

Fig. 5 Daily gas production during the operation period

AnEMBR 系统中所发生的产甲烷过程多为氢型产甲烷过程,能有效富集氢型产甲烷菌,促进甲烷生成,这与后续的古菌群落分析结果一致。CHENG 等^[21]研究表明在电化学系统或微生物电解池 (microbial electrolysis cell, MEC) 中使用含有产甲烷菌的生物阴极可以通过电产甲烷过程直接生产甲烷 (式 (1)), 比传统的厌氧消化产甲烷效果更好。

2.4 TMP 积累情况

TMP 可用来评估膜污染进程, AnEMBR 中的 TMP 检测结果如图 6 所示。可以发现, 随着 COD 的增加和 HRT 的缩短, TMP 的增长速率加快, 但每次水力清洗后的初始 TMP 差别不明显, 表明膜组件没有出现严重的不可逆膜污染现象。每一阶段的 TMP 平均增长速率分别为: 0.63、0.79、1.5、2.2 和 0.85 $\text{kPa}\cdot\text{d}^{-1}$ 。可以发现当 HRT 为 24 h 时(阶段 I、II 和 V), 进水 COD 的提高, 会加快 TMP 增长。当进水 COD 变化不大, 提高 HRT 时(阶段 IV 和 V), TMP 增长速率会明显下降。WANG 等^[22] 构建了电化学膜生物反应器 (electrochemical membrane bioreactor, EMBR) 系统, 并通过 TMP 变化和激光扫描共聚焦显微镜 (confocal laser scanning microscope, CLSM) 分析证明了施加外部电压能减少污泥沉积并减缓膜污染的发生。图 7 为膜污染缓解机理示意图。可见, 施加负电压可使膜组件呈负电性, 静电排斥作用会阻止带负电荷的 EPS 等靠近膜组件, 抑制不可逆膜污染发生。此外膜表面发生的产甲烷反应, 有利于冲刷污染层, 对减缓膜污染具有部分贡献。

2.5 AnEMBR 胞外聚合物分析

1) EPS 浓度。胞外聚合物 (EPS) 的主要成分蛋白质 (PN) 和多糖 (PS), 能影响污泥絮体的絮凝性和表面带电性等^[23], 是膜污染的主要因素。测定了各阶段膜组件表面污泥以及上清液环境中的 EPS 含量, 如图 8 所示。可以发现, EPS 随着 HRT 的减少而升高, 随着进水 COD 浓度的升高而升高。当进水浓度提升或 HRT 缩短时, 多糖的增长速度更快, 使 PN/PS 呈下降趋势, 能够降低微生物絮体的疏水性及表面密度, 从而使其不易粘附在膜表面, 抑制膜污染^[24]。但由图 8 可见, 每个阶段的膜污染程度随时间的延长逐渐提高。这说明进水 COD 的提高以及 HRT 的缩短对膜污染的影响更大。上清液的 EPS 浓度始终维持在较低的水平, 说明电负性环境减弱了 EPS 在上清液的聚集, 抑制 EPS 向膜组件靠近。

2) 对 EPS 的定性 3D-EEM 分析。运行结束后对 AnEMBR 膜表面污泥和底部污泥的 EPS 样品进行 3D-EEM 分析, 结果如图 9 所示。将三维光谱图划分为 5 个区域, 每个区域相应的荧光代表物质为: I 区为类酪氨酸 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ 为 (200~250) nm/(200~330) nm)、II 区为类色氨酸 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ 为 (200~250) nm/(330~380) nm)、III 区为类富里酸 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ 为 (200~250) nm/(380~500) nm)、IV 区为类溶解性代谢产物 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ 为 (250~400) nm/(200~380) nm) 和 V 区类腐殖酸 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ 为 (250~400) nm/(380~500) nm)^[25]。可以发现, 在电化学作用下, 不同区域的 EPS 在种类和含量上存在一定的差异。EPS 的荧光峰主要集中在 II、IV、V 区域。荧光强度越高, 代表该物质含量越高。从荧光峰强度来看, 膜表面污泥样品的整体荧光峰强度更高, 代表其 EPS 含量更高。其中荧光峰强度最高的是 IV 区域, 其次是 II 区域, 这些区域包含色氨酸类蛋白质及其他类蛋白质, 是造成膜污染的主要因素之一。蛋白质是

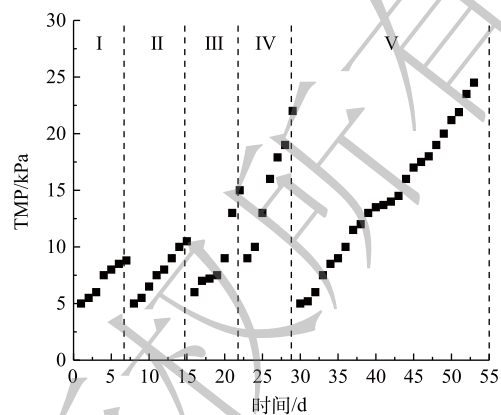


图 6 膜组件 TMP 变化情况

Fig. 6 TMP evolution of membrane

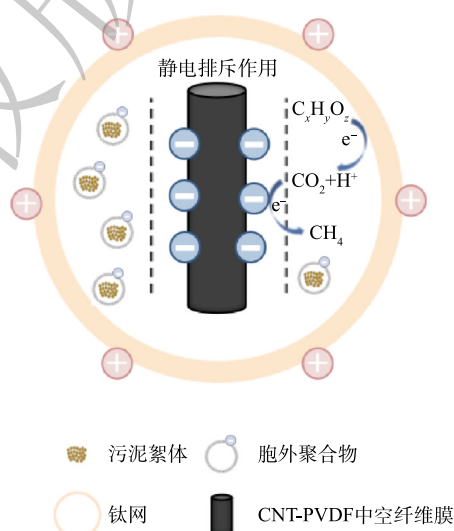


图 7 静电排斥作用缓解膜污染原理

Fig. 7 Principle of electrostatic repulsion to alleviate membrane pollution

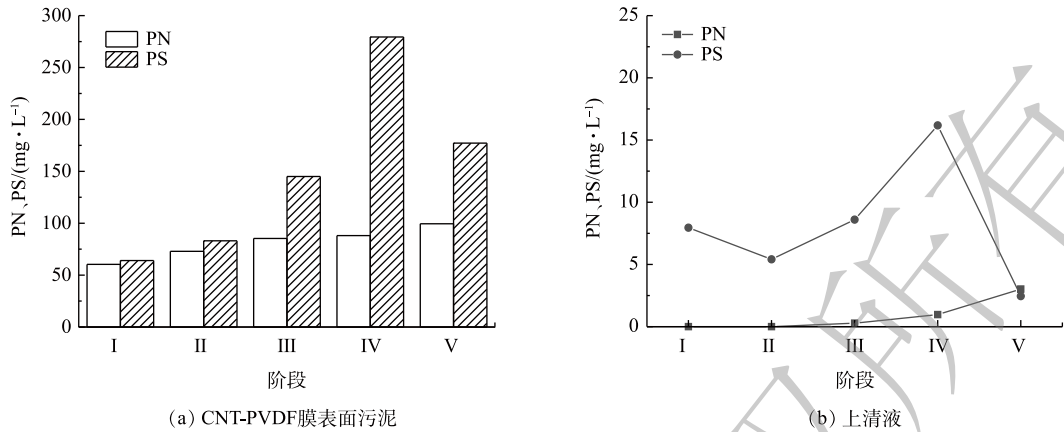


图 8 AnEMBR 中 EPS 浓度的变化
Fig. 8 Variation of EPS content in AnEMBR

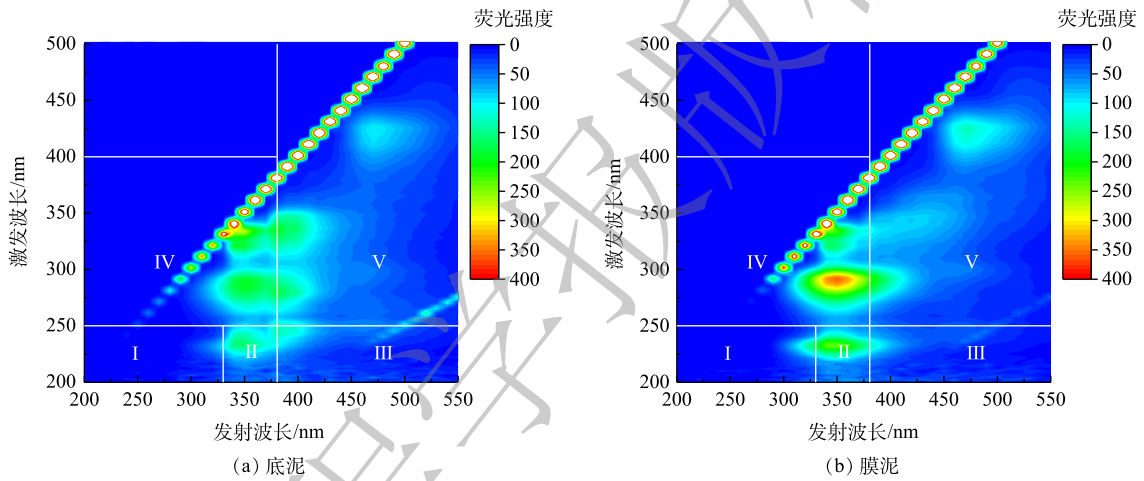


图 9 底部污泥和 CNT-PVDF 表面的 EPS 的 EEM 荧光光谱图像

Fig. 9 EEM fluorescence spectroscopy images of EPS from bottom sludge and CNT-PVDF surface

两性电解质, 含有氨基和羧基等基团, 本身电性与体系 pH 和自身等电点相关。以上结果表明, 与底泥相比, 施加阴极电压未有效抑制该类污染物的分泌。与 II、IV 区域相比, 膜表面污泥较底部污泥在 V 区域的荧光强度增幅最小, 该区域主要物质是腐殖酸, 其主要基团是羧基和羰基, 易被带负电荷的膜组件排斥, 不易富集在负电环境中^[8]。以上结果说明, 电化学系统的介入, 一方面可以改变 EPS 的组成且减弱其粘附性能, 另一方面有利于减缓类腐殖酸物质污染物造成的膜污染效应。

2.6 微生物群落分析

在实验结束后, 对 AnEMBR 底部污泥 (A)、AnEMBR 膜组件表面污泥 (B)、IFFAS 悬浮污泥 (C) 和 IFFAS 载体生物膜 (D) 的微生物样品进行 16S rRNA 高通量测序, 分析微生物组成。

1) AnEMBR 古菌群落分析。如图 10 所示, 主要古菌属有 6 个, 分别为 *Methanobacterium*、*Methanotherix*、*Methanosarcina*、*Methanospirillum*、*Methanomethylovorans*、*Methanomassiliicoccus*。

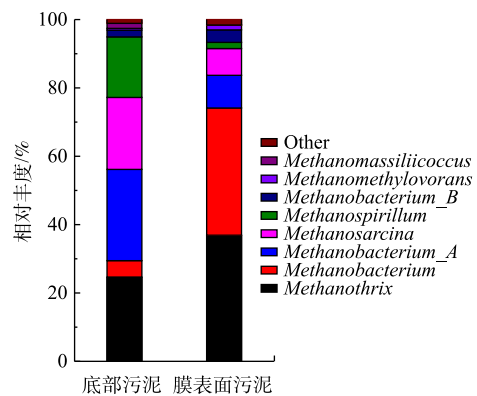


图 10 AnEMBR 古菌在属水平的相对丰度
Fig. 10 Relative abundance of archaeal community (AnEMBR) at genus level

膜上富集了大量的 *Methanobacterium* (50.43%)和 *Methanothrix* (36.92%)。其中 *Methanobacterium* (甲烷杆菌)是可以利用多种底物(甲醇、 H_2 和 CO_2 等)的氢型产甲烷菌^[26-27], 在底泥和膜泥中占比最高, 是电化学系统中的优势菌群。*Methanothrix* (甲烷丝菌)为乙酸型产甲烷菌, 能够将乙酸转化为甲烷^[28], AnEMBR 中的 VFA 的主要成分是乙酸, 为其提供了碳源。*Methanosarcina*(甲烷八叠球菌)是利用乙酸、 H_2 和 CO_2 或甲基化合物产甲烷的多营养型产甲烷菌^[29], 在底泥 (21.07%) 和膜泥 (7.83%) 中也有一定富集。*Methanospirillum*(甲烷螺菌)可利用 H_2 和 CO_2 等产甲烷^[30], 在底泥 (17.71%) 中有较高占比, 而膜泥 (1.80%) 中含量较低。体系还存在少量的 *Methanomethylovorans*(底泥 0.52%, 膜泥 1.34%) 和 *Methanomassiliococcus*(底泥 1.45%, 膜泥 0.06%) 2 种甲基营养型产甲烷菌^[31-32]。

2) AnEMBR 细菌群落分析。如图 11(a) 所示, 底泥富集了 *Enterococcus* (16.13%)、*LD21* (10.62%)、*UBA6170* (6.43%)、*Syntrophobacter* (5.37%) 等菌属。膜泥富集了 *Lentimicrobium* (27.72%)、*Petrimonas* (5.15%) 等菌属。其中 *Lentimicrobium* 是一类能够进行胞外电子传递的发酵细菌, 与产甲烷过程密切相关^[33], 在膜上相对丰度最高。*Aminipila* 是一类严格的厌氧细菌通过发酵产生乙酸盐和丁酸盐^[34], 在底泥和膜泥的丰度相近。*Petrimonas* 是一类利用 NO_2^- 等作为电子受体的厌氧发酵细菌, 常见于微生物燃料电池^[35-36]。*Longilinea*、*Tsukamurella* 等菌属对有机物的降解也有一定贡献。此外, AnEMBR 中的许多菌属与产甲烷过程密切相关。*Clostridium* (底泥 0.54%, 膜泥 0.14%)、*Pseudomonas* (底泥 0.44%, 膜泥 0.33%)、*Syntrophomonas* (底泥 0.17%, 膜泥 0.15%)、*Syntrophobacter* (底泥 5.37%, 膜泥 0.64%)、*Smithella* (底泥 0.79%, 膜泥 0.70%) 和 *Thauera* (底泥 0.086%, 膜泥 0.85%) 是 AnEMBR 中主要的产甲烷共生菌, 能与部分产甲烷古菌进行互营代谢合作, 促进产甲烷作用^[37-38]。

3) IFFAS 细菌群落分析。IFFAS 的群落分布如图 11(b) 所示。*Paracoccus* 菌属常见的好氧或兼性厌氧菌属, 该菌属下部分细菌能够以 NO_3^- 、 NO_2^- 作为电子受体进行厌氧生长^[39], 在生物膜 (19.98%) 与悬浮污泥 (39.02%) 中的含量最高。*Nitrospira* 菌属为自养硝化菌属, 能够将亚硝氮转化为硝氮^[12], 其在生物膜 (9.59%) 上的含量明显高于在悬浮污泥 (2.10%) 中的含量, 说明悬浮载体成功富集了硝化细菌。*Rhodobium* 菌属在悬浮污泥和生物膜上的含量分别为 0.14% 和 1.92%, 是反硝化菌目 *Rhizobiales* 的成员^[12]。*Ignavibacterium* 菌属是亚硝酸盐还原细菌^[40], 在生物膜 (含量 0.71%) 和悬浮污泥 (含量 1.04%) 上均有富集。

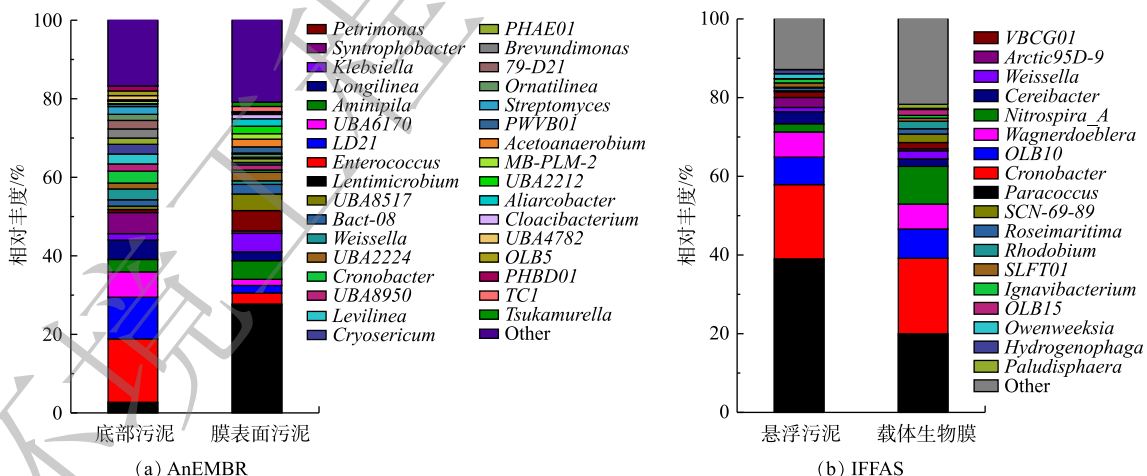


图 11 AnEMBR 和 IFFAS 细菌在属水平的相对丰度

Fig. 11 Relative abundance of bacterial community (AnEMBR and IFFAS) at genus level

3 结论

1) 工艺稳定运行时 (AnEMBR HRT=24 h, IFFAS HRT=24 h, IFFAS C/N=9.7:1) 能够实现平均 97.9% COD、93.1% NH_4^+-N 和 72.2% TN 的同时去除。2) AnEMBR 的不可逆膜污染程度较轻, 同时可回收 CH_4 , 日产量最高为 $127.72 mL \cdot (g \cdot d)^{-1}$ 。3) AnEMBR 中富集了以氢型产甲烷菌 *Methanobacterium*

为主的产甲烷古菌。IFAS中富集了 *Nitrospira*、*Rhodobium*、*Ignavibacterium* 等脱氮功能菌。

参考文献

- [1] TABRAIZ S, HASSAN S, ABBAS A, et al. Effect of effluent and sludge recirculation ratios on integrated fixed films A2O system nutrients removal efficiency treating sewage[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 114: 120-127.
- [2] ABUHASEL K, KCHAOU M, ALQURAISH M, et al. Oily wastewater treatment: Overview of conventional and modern methods, challenges, and future opportunities[J]. *Water*, 2021, 13(7): 980.
- [3] YANG T, MA Z, YANG Q. Formation and performance of Kaolin/MnO₂ bi-layer composite dynamic membrane for oily wastewater treatment: Effect of solution conditions[J]. *Desalination*, 2011, 270(1): 50-56.
- [4] LEI Z, YANG S, LI Y, et al. Application of anaerobic membrane bioreactors to municipal wastewater treatment at ambient temperature: A review of achievements, challenges, and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 756-768.
- [5] KUDISI D, LU X, ZHENG C, et al. Long-term performance, membrane fouling behaviors and microbial community in a hollow fiber anaerobic membrane bioreactor (HF-AnMBR) treating synthetic terephthalic acid-containing wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127458.
- [6] ANJUM F, KHAN I M, KIM J, et al. Trends and progress in AnMBR for domestic wastewater treatment and their impacts on process efficiency and membrane fouling[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 21: 101204.
- [7] LI Z, YUAN L, YANG C, et al. Anaerobic electrochemical membrane bioreactor effectively mitigates antibiotic resistance genes proliferation under high antibiotic selection pressure[J]. *Environment International*, 2022, 166: 107381.
- [8] YANG Y, QIAO S, JIN R, et al. Novel anaerobic electrochemical membrane bioreactor with a CNTs hollow fiber membrane cathode to mitigate membrane fouling and enhance energy recovery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(2): 1014-1021.
- [9] 杜磊, 魏朔, 全燮, 等. CNT-PVDF复合中空纤维膜的制备及其电辅助抗膜污染性能[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 864-874.
- [10] 毛彦俊, 全燮, 赵慧敏, 等. 应用亲电型悬浮生物载体处理工业废水的现场中试[J]. *环境工程*, 2017, 35(9): 29-34.
- [11] LIU T, LI Q, WU N, et al. Enhancing the formation of simultaneous nitrification and denitrification (SND) biofilm and nitrogen removal performance using two-units IFAS process filled with surface-modified carriers[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 179: 108316.
- [12] LIU T, JIA G, QUAN X. Accelerated start-up and microbial community structures of simultaneous nitrification and denitrification using novel suspended carriers[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(2): 577-584.
- [13] 雷士雅. 电化学强化高浓度石化废水厌氧消化产甲烷性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [14] 乔森, 张美娇, 邵东海, 等. 新型单级自养脱氮与反硝化除磷耦合工艺[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(1): 257-263.
- [15] 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.
- [16] 谢红伟. 水杨酸比色法测定水中硝酸盐氮的含量[J]. *贵州农业科学*, 1999, 27(3): 40-41.
- [17] 王孝平, 邢树礼. 考马斯亮蓝法测定蛋白含量的研究[J]. *天津化工*, 2009, 23(3): 40-42.
- [18] 孙焕, 杨宏军, 胡桂学, 等. 金黄色葡萄球菌荚膜多糖的提取及其多糖含量的测定[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(6): 1-4.
- [19] 郑志佳, 吴迪, 宋美芹, 等. 移动床生物膜反应器两种不同工艺形式的性能对比[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(11): 16-21.
- [20] KATURI K P, WERNER C M, JIMENEZ-SANDOVAL R J, et al. A novel anaerobic electrochemical membrane bioreactor (AnEMBR) with conductive hollow-fiber membrane for treatment of low-organic strength solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(21): 12833-12841.
- [21] CHENG S, XING D, CALL D F, et al. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3953-3958.
- [22] WANG Y, LI W, SHENG G, et al. In-situ utilization of generated electricity in an electrochemical membrane bioreactor to mitigate membrane fouling[J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5794-5800.
- [23] LIU Y, LIU Y, TAY J. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, 65(2): 143-148.
- [24] ZHANG K, YANG Y, QIAO S, et al. Alternating current-enhanced carbon nanotubes hollow fiber membranes for membrane fouling control in novel membrane bioreactors[J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130240.
- [25] 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.
- [26] ZHENG S, LIU F, WANG B, et al. Methanobacterium capable of direct interspecies electron transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 15347-15354.
- [27] BAEK G, KIM J, LEE S, et al. Development of biocathode during repeated cycles of bioelectrochemical conversion of carbon dioxide to methane[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 1201-1207.
- [28] ROTARU A, SHRESTHA P M, LIU F, et al. A new model for electron flow during anaerobic digestion: Direct interspecies electron transfer to Methanosaeta for the reduction of carbon dioxide to methane[J]. *Energy and Environmental Science*, 2014, 7(1): 408-415.
- [29] 杨冰, 卢向阳, 田云. 甲烷八叠球菌研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2012, 29(12): 7-11.
- [30] ALFARO N, FDZ-POLANCO M, FDZ-POLANCO F, et al. H₂ addition through a submerged membrane for in-situ biogas upgrading in the anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 280: 1-8.
- [31] CHA I, MIN U, KIM S, et al. Methanomethylorans uponensis sp. nov., a methylotrophic methanogen isolated from wetland sediment[J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2013, 104(6): 1005-1012.
- [32] CHEN C, YANG B, GAO A, et al. Suppression of methanogenesis in paddy soil increases dimethylarsenate accumulation and the incidence of straighthead disease in rice[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2022, 169: 108689.
- [33] Hu F, ZHANG S, WANG X, et al. Investigating the role of different materials supplementation in anaerobic digestion of kitchen waste:

- Performance and microbial community dynamics[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 184: 108490.
- [34] UEKI A, GOTO K, KAKU N, et al. Aminipila butyrlica gen. nov., sp. nov., a strictly anaerobic, arginine-decomposing bacterium isolated from a methanogenic reactor of cattle waste[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2018, 68(1): 443-448.
- [35] JOICY A, SONG Y, YU H, et al. Nitrite and nitrate as electron acceptors for bioelectrochemical ammonium oxidation under electrostatic field[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 250: 109517.
- [36] JOICY A, SONG Y, LEE C. Electroactive microorganisms enriched from activated sludge remove nitrogen in bioelectrochemical reactor[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 233: 249-257.
- [37] 周婷, 余林鹏, 符力, 等. 微生物直接电子传递: 甲烷代谢古菌研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(5): 1032-1040.
- [38] DU Q, MU Q, WU G. Metagenomic and bioanalytical insights into quorum sensing of methanogens in anaerobic digestion systems with or without the addition of conductive filter[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 763: 144509.
- [39] DAI H, SUN Y, WAN D, et al. Simultaneous denitrification and phosphorus removal: A review on the functional strains and activated sludge processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 835: 155409.
- [40] CHAI F, LI L, XUE S, et al. Auxiliary voltage enhanced microbial methane oxidation co-driven by nitrite and sulfate reduction[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126259.

(责任编辑: 曲娜)

Performance of AnEMBR-IFFAS combined processes treating petrochemical wastewater

CHEN Dongrui, LIU Tao, QIAO Sen*

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

*Corresponding author, E-mail: qiaosen@dlut.edu.cn

Abstract Petrochemical wastewater is characterized by complex composition, biotoxicity and poor biodegradable properties, and its high concentration oxygen consumption organic matter (calculated by COD) and toxic substances can inhibit biomass activity, which makes it difficult for the conventional anaerobic/aerobic process to achieve the desired treatment performance. To enhance the biological treatment, a novel anaerobic electro-assisted membrane bioreactor (AnEMBR) with integrated free-floating biofilm and activated sludge (IFFAS) based on modified carriers was constructed to treat actual petrochemical wastewater. The bioelectrochemical system was built to remove COD through AnEMBR, the simultaneous nitrification and denitrification (SND) process was constructed to remove $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN with the addition of modified carriers inside IFFAS. The results showed that during the operation, the COD removal rate was greater than 95%, while irreversible membrane fouling was relieved at an applied voltage of -1.2 V and biogas was recovered (CH_4 accounted for 90.7%). The average removal rates of COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN at the stable operation stage could reach 97.9%, 93.1% and 72.2%, respectively, and the average effluent COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN were $52.11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $15.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. They all met the standard of Petroleum Chemical Industry Pollutant Discharge (GB 31571-2015), which can provide a support for the enhanced biological treatment of petrochemical wastewater.

Keywords petrochemical wastewater; anaerobic electrochemical membrane bioreactor; membrane fouling; simultaneous nitrification and denitrification