



# 硫酸盐胁迫下 AnMBR 系统中亚可见颗粒物的生成及其膜污染行为

李自聪<sup>1,2</sup>, 陈子健<sup>3</sup>, 周忠波<sup>1,✉</sup>, 陈玉成<sup>1</sup>, 孟凡刚<sup>4</sup>

1. 西南大学资源环境学院环境科学与工程系, 重庆 400716; 2. 北控水务(中国)投资有限公司, 北京 100015;

3. 广州行政学院, 广州 510070; 4. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510006

**摘要** 硫酸盐废水的厌氧生物处理一直是研究热点, 关于硫酸盐对厌氧膜生物反应器 (AnMBR) 污泥混合液性质和上清液颗粒物组成及其膜污染行为的影响仍不明确。设置了 3 组 AnMBRs, 分别在不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值 (>10、2.5 和 0.5) 下运行约 200 d, 探究了硫酸盐胁迫下 AnMBR 系统性能和上清液亚可见颗粒物 (0.45~10 μm) 的产生及其膜污染行为。结果表明, 随着 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值的降低, 上清液中 COD 值明显上升; 当 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值为 0.5 时, 上清液 COD 增至近 4 000 mg·L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>S 比例则高达约 1.6%, 产甲烷被严重抑制。相应地, 高硫酸盐胁迫下跨膜压差 TMP 的增长速率显著增加。通过死端过滤实验发现, 在相同 TSS 浓度下, 高硫酸盐 AnMBR 系统中污泥混合溶液呈现出最差的过滤性能, 其中上清液过滤性能与污泥混合液几乎相同; 在相同 COD 值下高硫酸盐系统上清液过滤速度最慢, 且膜阻力最高, 滤饼层阻力占比高于 95%。颗粒物尺寸分布分析结果表明, 高硫酸盐胁迫下 AnMBR 上清液中亚可见颗粒物的占比大大增加 (小于 10 μm 的颗粒物占比高达 75%~80%); 相比于污泥上清液, 在高硫酸盐胁迫下 AnMBR 膜表面滤饼层中 0.45~1 μm 和 1~5 μm 的亚可见颗粒物具有较高的累积潜能。以上研究结果可为进一步优化膜污染控制提供参考。

**关键词** 厌氧膜生物反应器; 膜污染; 硫酸盐; 微细颗粒物

厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR) 将膜分离过程与厌氧生物处理相结合, 同时实现水处理与能源回收, 推动污水处理从高能耗、高物耗、高碳排向绿色循环可持续转变, 成为未来污水处理厂实现能量中和与碳中和的一项十分有前景的技术<sup>[1-2]</sup>。但现阶段膜污染问题是 AnMBR 无法被大规模应用的主要瓶颈之一, 而影响 AnMBR 膜污染的因素有很多, 如膜性质、污泥性质、进水、运行参数等<sup>[3]</sup>。

近年来, 一种介于污泥絮体与溶解性有机物 (soluble microbial products, SMP) 之间的亚可见微细颗粒 (0.45~10 μm) 被报道大量存在于厌氧污泥混合液中, 且在膜污染中起更关键的作用<sup>[4-5]</sup>。有研究证明, 这些亚可见微细颗粒在浸没式 AnMBR 膜表面滤饼层上具有更强的累积潜力, 其直接影响了污染物 (胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS)) 在膜上的吸附速率, 且对过滤阻力和膜污染速率有很大的影响<sup>[6-7]</sup>。最近有研究表明, 反应器构造 (厌氧/好氧<sup>[8]</sup>、单相/多相<sup>[9]</sup>) 和微生物代谢 (水解产酸/产甲烷<sup>[10]</sup>) 以及进水成分<sup>[11]</sup> 显著影响了系统中微细颗粒的组成和特性并引起不同程度的膜污染。其中, 废水中硫酸盐对厌氧生物处理的影响一直是研究热点, 且目前仍未有统一论。在厌氧生物反应中, 当废水中 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比小于 0.5 时, 硫酸盐还原反应会逐渐占据主导, 从而弱化有机物的甲烷化反应; 而当 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比大于 > 10 时, 硫酸盐的加入可通过促进丙酸降解而有利于甲烷的产生<sup>[12]</sup>。以往研究多集中在硫酸盐对厌氧产甲烷性能的影响<sup>[13-14]</sup>, 较少关注硫酸盐胁迫下微生物代谢过程的变化与 AnMBR 膜污染行为间的对应关系, 关于硫酸盐胁迫下 AnMBR 污泥混合液性质, 尤其对上清液颗粒物产生与组成及其膜污染的影响的研究报道较少。

因此, 本研究围绕厌氧废水生物处理中硫酸盐对 AnMBR 的胁迫问题, 旨在探究硫酸盐对 AnMBR 运行性能的影响, 揭示进水硫酸盐压力胁迫下 AnMBR 系统上清液微细颗粒物的组成与特征变化及其对膜污染行

收稿日期: 2023-11-01; 录用日期: 2024-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32161143031); 重庆市自然科学基金项目 (cstc2021jcyjmsxmX0399); 重庆市万州科技计划 (wzstc20210309)

第一作者: 李自聪 (1996—), 男, 硕士, 助理工程师, 3054696135@qq.com; ✉通信作者: 周忠波 (1986—), 男, 博士, 教授, zhouzhongbo-1986@163.com

为的影响。本研究结果将有望为在不同硫酸盐浓度下 AnMBR 的运行与膜污染行为研究以及进一步合理优化膜污染控制提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 接种污泥与实验配水

反应器的接种污泥来自实验室长期稳定运行的浸没式 AnMBR, 将污泥完全混合后均分至 3 个反应器 (R1、R2 和 R3) 进行同等条件培养, 初始悬浮污泥固体质量浓度约为  $8.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。进水为人工配置废水, COD 约为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 同时添加微量元素以供微生物生长, 反应器内 pH 控制在 7.0 左右。人工模拟废水成分和质量浓度如下: 蛋白胨  $102.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、牛肉膏  $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、葡萄糖  $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氯化铵  $192 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、磷酸二氢钾  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、碳酸氢钠  $1250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、七水合硫酸亚铁  $0.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、七水合氯化锌  $0.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、四水合氯化锰  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、二水合钼酸钠  $0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、六水合氯化钴  $0.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、六水合氯化镍  $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硫酸铜  $0.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氯化钙  $0.73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硼酸  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氯化镁  $0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 1.2 实验装置与运行

单个反应器总体积为 3 L, 有效容积为 2.5 L, 有效直径为 20 cm, 有效高度为 35 cm, 膜组件是由三菱 PVDF 中空纤维膜制作, 膜面积为  $0.025 \text{ m}^2$ , 膜孔径为  $0.4 \mu\text{m}$ , 膜通量为  $10 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 生物气循环流量为  $2.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 每天产生的生物气由密封气袋收集。在膜出水一侧安装有测量 TMP 的压力表, 压力表量程为 0~30 kPa, 每天读取压力表数据并记录。当 TMP 达到一定数值 (约 25 kPa), 对膜进行清洗, 具体清洗步骤参考先前文献所使用的方法<sup>[8]</sup>。

在第 I 阶段除药剂中所含硫元素无额外添加硫酸盐, 使 3 个反应器 (R1、R2 和 R3) 均达到稳定的状态, 随后在第 II 阶段向其中 2 个反应器 (R2 和 R3) 中添加不同质量浓度的硫酸盐 ( $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 以考察不同 COD/ $\text{SO}_4^{2-}$  比 (>10、2.5 和 0.5)<sup>[15]</sup> 对 AnMBR 运行性能、上清液颗粒物产生及膜污染的影响。根据运行方式和进水条件共分为 2 个运行阶段, 共运行约 200 d, 各阶段的运行参数如表 1 所示。反应器均浸没在水浴箱中控制水温在  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , 反应器为连续流进水, 系统 HRT 为 10~12 h, SRT 为 200 d。

### 1.3 微细颗粒物的分离与尺寸分布分析方法

从 AnMBR 中取污泥混合液样品进行离心 ( $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 15 min,  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 将上清液经 10、5、1、 $0.45 \mu\text{m}$  滤膜 (混合纤维, TOYO Roshi Kaisha 公司) 逐级过滤, 每级过滤所得液体分别存至样品管中, 获得不同尺寸范围微颗粒溶液 (具体流程见图 1)。同上, 在反应器中膜受到污染之后 (TMP 约 25 kPa), 将其取出用高压水枪冲洗得到滤饼层溶液, 经磁力搅拌使其充分均匀分散, 再进行离心和逐级过滤获得膜表面不同尺寸微颗粒溶液。由于上清液和滤饼层中多糖 (PS) 与蛋白 (PN) 含量与膜污染行为存在密切关系, 最后利用苯酚-硫酸法<sup>[16]</sup> 和 Folin-酚试剂结合法<sup>[17]</sup> 分别测定不同尺寸微颗粒溶液中的 PS 和 PN 量。

### 1.4 微颗粒的膜污染行为分析方法

为判断污泥混合液中不同组分 (污泥混合液、污泥絮体、上清液颗粒物和溶解性有机物) 对膜污染的贡献或影响, 本研究从反应器中取出污泥混合液, 用相应反应器出水稀释至约  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 TSS 计), 并均分成 4 份溶液。然后通过低速离心 ( $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ , 15 min) 将其中 3 份溶液分成污泥沉淀和悬浮液。为了获得单独的污泥絮体溶液, 使用反应器出水将污泥沉淀重新悬浮至原体积, 充分混匀备用。其次, 为了获得污泥上清液颗粒物溶液, 用  $10 \mu\text{m}$  滤膜过滤悬浮液, 去除残留的细小污泥絮体后备用。此外, 通过用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤上清液, 分离得到溶解性有机物 SMP 溶液。最后, 对其中各组分进行死端过滤实验 (具体步骤如下所述) 以评估污泥混合液中各个组分对膜污染的影响。

进一步, 为判断上清液对膜污染的影响, 将上述所得上清液溶液 COD 值分别稀释至约  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 随后

表 1 AnMBR 启动运行参数

Table 1 Operating parameters of AnMBRs

| 反应器 | 阶段   | 时间/d    | COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | COD/ $\text{SO}_4^{2-}$ |
|-----|------|---------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|
| R1  | I和II | 1~207   | 500                                     | 无                                                  | >10                     |
| R2  | I    | 1~110   | 500                                     | 无                                                  | >10                     |
|     | II   | 111~207 | 500                                     | 200                                                | 2.5                     |
| R3  | I    | 1~110   | 500                                     | 无                                                  | >10                     |
|     | II   | 111~207 | 500                                     | 1000                                               | 0.5                     |

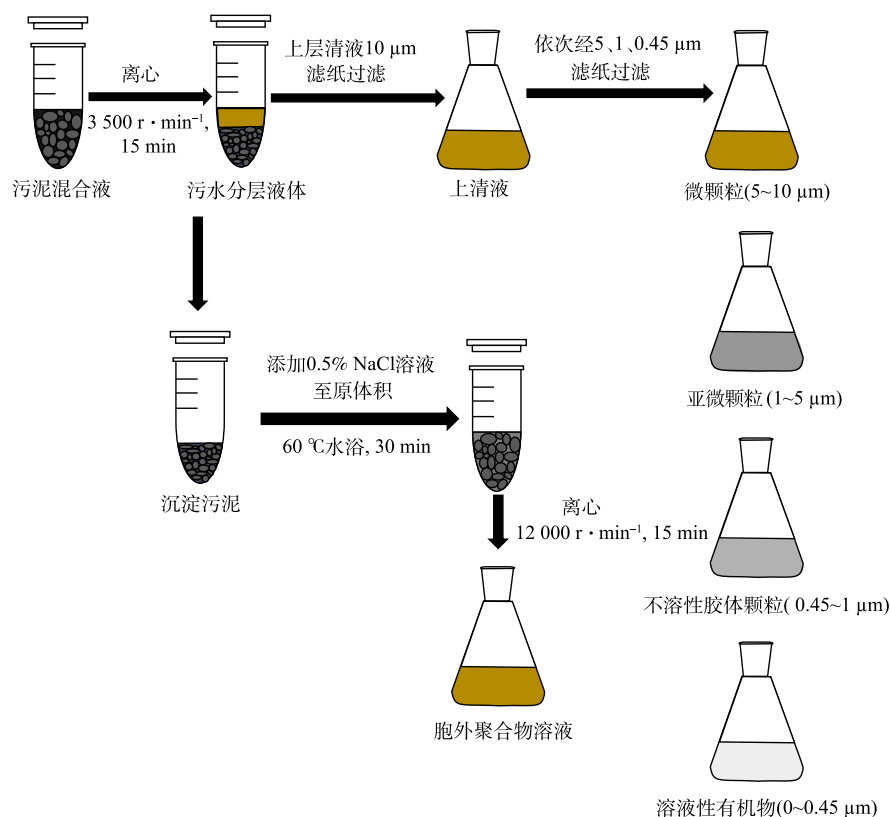


图1 污泥混合液中上清液颗粒物提取与分离处理流程

Fig. 1 The extraction and separation process of micro-particles in the supernatant of mixed sludge solution

对其进行死端过滤实验。实验选用与反应器中膜组件孔径接近和材质相同的滤膜 ( $0.1\ \mu\text{m}$ , PVDF), 控制  $50\ \text{kPa}$  稳定气压, 在过滤实验开始前, 浸泡超滤膜片于纯水中  $24\ \text{h}$ , 随后安装膜片于超滤杯 (上海摩速科技有限公司), 并向杯中注射  $30\ \text{mL}$  去离子水以稳定过滤系统和测试超滤膜纯水通量及新膜阻力, 随后将一定体积的待过滤溶液注入超滤杯中, 将悬挂的转子旋转速度调至  $300\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  以混匀杯中溶液并降低膜表面浓差极化效应, 使用一台连接电脑的电子天平以实时自动记录过滤后滤液的体积变化情况。过滤实验结束后, 利用达西公式计算死端过滤新膜阻力 ( $R_m$ ), 总污染阻力 ( $R_t$ ), 滤饼层阻力 ( $R_c$ ), 孔径堵塞污染阻力 ( $R_p$ ), 有机结合污染阻力 ( $R_b$ )。具体测试过程参考先前研究<sup>[4]</sup>。

### 1.5 其他分析方法

本研究分别使用气体测量仪 (BIOGAS 5000, Geotechnical Instruments Ltd., UK) 和湿气流量计 (LMF-1, 北京金志业仪器设备有限公司) 测量生物气成分和体积, 包括  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等气体百分比含量和体积量。污泥絮体粒径尺寸采用激光粒度分析仪 (Microtrac S3500) 进行分析。常规水质检测指标主要包括 PS、PN、COD、TSS 和 VSS 以及硫化物, 具体方法参照第四版《水质监测分析方法》执行, 文中 COD 值均已扣除溶液中硫化物的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸盐胁迫下 AnMBR 运行性能

图2反映了3个AnMBRs在不同阶段中COD的去除情况。对照组R1在整个运行期间出水COD约为  $(79.36\pm41.78)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均去除率约85%。而R1上清液COD值高达  $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 膜的截留率近96%, 结合膜孔径 ( $0.4\ \mu\text{m}$ ) 大小说明上清液中有机物多以颗粒态形式存在。R2和R3在第I阶段出水COD分别为  $(44.98\pm24.49)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $(56.23\pm33.01)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均COD去除率分别约为91%和88%, 膜的截留率与R1接近; 在第II阶段添加硫酸盐后R2和R3出水COD分别增至  $(91.69\pm34.11)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和

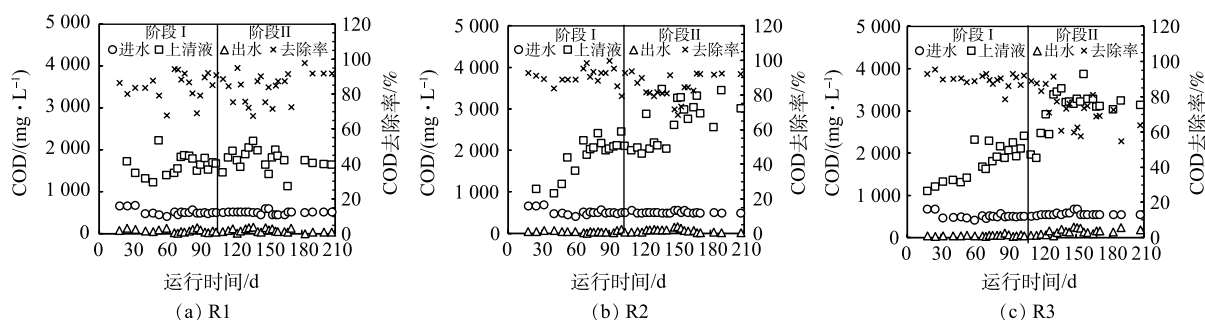


图 2 不同  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比例下 R1、R2 和 R3 在不同阶段下 COD 的去除效果

Fig. 2 Removal effect of COD in the stage I and II of R1, R2 and R3 at different  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  ratios

( $148.54 \pm 62.16$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均 COD 去除率降至 81.38% 和 72.39%。显然, 在添加硫酸盐之后, 造成了 R2 和 R3 中出水 COD 呈现上升趋势, COD 去除率下降, 反应器处理效能降低。随着进水硫酸盐浓度的增加, R2 和 R3 上清液中耗氧有机物浓度显著增加, 在第 II 阶段后期 COD 值上升至  $3\,000 \sim 4\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 尽管如此, 由于膜的截留, 出水 COD 依然保持在较低水平, 也再次说明反应器中积累了大量颗粒态有机物。ERDIRENCELEBI 等<sup>[18]</sup>也发现在  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比例由 10 降到 5 时, UASB 的 COD 去除率由 95% 降至 80%~84%。而 SARTI 等<sup>[19]</sup>在研究进水硫酸盐含量变化情况下, AnMBR 的 COD 去除率并未受到影响, 这可能与  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  均大于 10 有关<sup>[20]</sup>。总体而言, 当硫酸盐的浓度较低时, 其并不会影响厌氧微生物生长和耗氧有机物降解过程; 而当  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比例低于 2.5 尤其是低于 0.5 时, 进水硫酸盐会对 AnMBR 中耗氧有机物的去除和上清液耗氧有机物的产生具有较大影响。

由图 3 可以看出, 随着反应器运行, 污泥活性逐渐增加并稳定, 生物气中甲烷的产量也在逐渐增加, 反应器稳定运行时 R1、R2 和 R3 的甲烷产量分别为  $492.75$ 、 $495.65$ 、 $529.22 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ , 相差不明显 (甲烷产率均保持在  $0.25 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$  左右 (以去除的 COD 计))。在第 II 阶段添加硫酸盐后, 反应器 R2 甲烷平均产量降至  $314.52 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ , 甲烷产率减少为  $0.15 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ , 说明硫酸盐还原菌与产甲烷菌对有机物产生了较强的竞争, 部分有机物被用于硫酸盐的还原<sup>[15]</sup>。同时, 这也说明当  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比例为 2.5 时, 产甲烷菌并未受到明显抑制, 而此时  $\text{H}_2\text{S}$  的体积分数已达 0.9%。反应器 R3 在第 II 阶段初期 (110~125 d) 即添加硫酸盐后 15 d, 生物气中甲烷比例依旧达到 67.39%, 但此时甲烷产量已降低至  $373.81 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ 。随着硫酸盐的持续添加, 反应器中产甲烷菌和硫酸盐还原菌之间竞争越来越激烈<sup>[15,19]</sup>, R3 平均甲烷产量继续降低至  $189.94 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ , 而在第 155 天之后几乎不再产气。这与反应器中硫酸盐含量的不断增加强化了硫酸盐还原菌对电子供体或有机物的利用密切相关, 且大大增加了  $\text{H}_2\text{S}$  的产生 (体积分数高达 1.6%), 对产甲烷菌和其他古细菌产生了较强的毒性抑制。有研究<sup>[21]</sup>表明, 高浓度  $\text{H}_2\text{S}$  的扩散可通过产甲烷菌的细胞膜会使其中的功能蛋白发生变性, 从而导致产甲烷量大幅下降。

## 2.2 硫酸盐胁迫下 AnMBR 膜污染变化情况

如图 4 所示, 在第 I 阶段, R1、R2 和 R3 膜污染基本一致, 平均膜污染速率分别为  $1.10$ 、 $1.13$ 、 $1.13 \text{ kPa} \cdot \text{d}^{-1}$ ; 而第 II 阶段 R1、R2 和 R3 膜污染速率随着进水硫酸盐浓度增加而增加, 平均膜污染速率依次为  $1.00$ 、 $1.86$  和  $2.64 \text{ kPa} \cdot \text{d}^{-1}$ 。可见, 在添加硫酸盐之后, R2 和 R3 ( $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  分别为 2.5 和 0.5) 的膜污染速率均有大幅增加。SAHINKAYA 等<sup>[14]</sup>的研究也表明, 在低  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}=0.75$  (COD 为  $1\,500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和

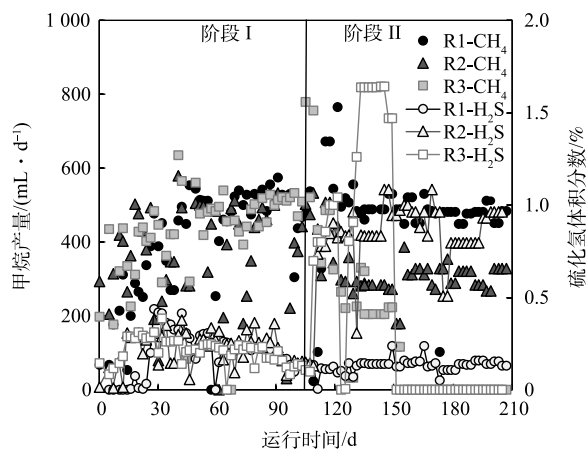


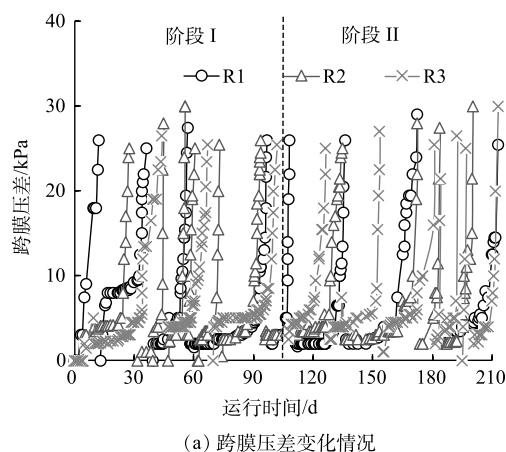
图 3 不同  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比例下 R1、R2 和 R3 在不同阶段下的  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  产气情况

Fig. 3 Methane and  $\text{H}_2\text{S}$  production in the stage I and II of R1, R2 and R3 at different  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  ratios

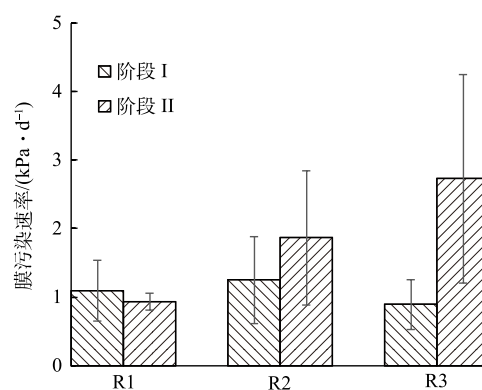
$\text{SO}_4^{2-}$  为  $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 情况下, 反应器污泥混合液中 大分子 SMP 和 EPS 增加或积累, 从而引起膜表面形成致密的滤饼层, 最终导致严重的膜污染。先前的研究也发现, 在高进水 COD( $>7\,500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 情况下, 较高的硫酸盐浓度 ( $>300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 仍会导致 AnMBR 中污泥混合液 SMP 和 EPS 浓度增加, 进而引起 TMP 急剧增加<sup>[20]</sup>。KOBAYASHI 等<sup>[22]</sup> 的研究表明, 溶液中高硫化物浓度 ( $>200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 大大增加了 UASB 污泥溶液中碳水化合物和蛋白质的释放, 进而影响到膜表面滤饼层的形成和孔隙堵塞<sup>[23]</sup>。而在本研究中也观察到高硫酸盐组 ( $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 反应器中污泥上清液 COD 大幅升高 (图 2), 这很可能是导致 R2 和 R3 中膜污染加剧的重要原因。总之, 进水高硫酸盐导致反应器中硫化物大量产生, 对微生物可能造成了较强的胁迫, 进而引起上清液有机物大幅度增加, 并最终加剧了膜的污染。

### 2.3 硫酸盐胁迫下 AnMBR 污泥混合液及其组分膜过滤行为

为研究 AnMBR 在硫酸盐胁迫下膜污染的机理, 对反应器内污泥混合液及其不同组分 (污泥絮体、上清液和 SMP) 进行了系列死端过滤实验。由图 5 可知, 在 3 个 AnMBR 系统中, 本体污泥混合液过滤均导致了最快的渗透通量下降, 其中 R3 表现出最差的过滤性能, 这与图 4 中 TMP 的增长与膜污染速率结果一致。另, SMP 溶液表现出最为优异的过滤性能, 之前也有研究表明 $<0.45\text{ }\mu\text{m}$



(a) 跨膜压差变化情况



(b) 不同阶段膜污染速率

图 4 不同 COD/ $\text{SO}_4^{2-}$  比例下 R1、R2 和 R3 中 TMP 的增长和膜污染速率变化情况

Fig. 4 Changes in TMP and fouling rates during the AnMBR operation at different COD/ $\text{SO}_4^{2-}$  ratios

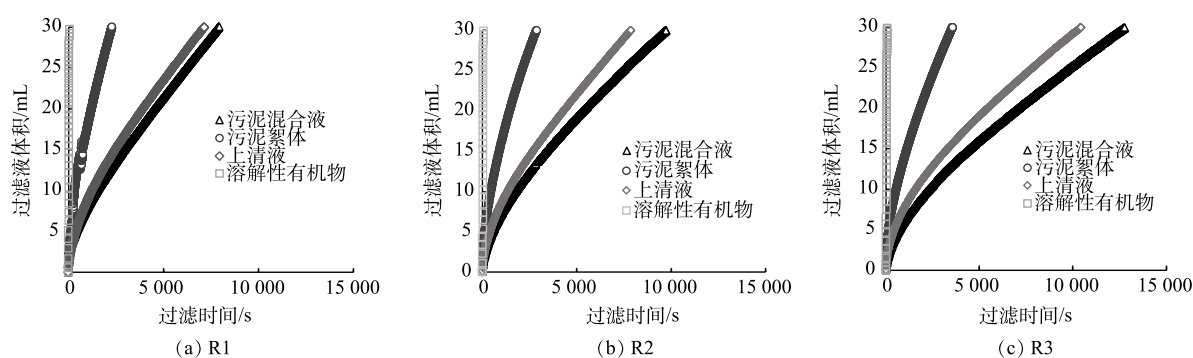


图 5 反应器 R1、R2 和 R3 污泥混合液及其各种组分的死端过滤曲线

Fig. 5 Dead-end filtration of the mixed sludge solution and its fractions in R1, R2 and R3

的 SMP 溶液对膜污染的影响较小<sup>[24]</sup>。重要地, R1、R2 和 R3 中上清液的过滤曲线非常接近于污泥混合液, 这说明上清液对整体污泥混合液的过滤性能具有重要贡献; 而去除上清液后的污泥絮体过滤性能显著增加, 进一步说明 AnMBR 污泥上清液在其膜污染过程中扮演着关键作用。

取出各反应器上清液并稀释至相同 COD 后进行死端过滤。如图 6 所示, R3 上清液呈现出最为严重的膜污染行为, 其过滤速度最慢, 其次是对照组 R1, 而 R2 的过滤速度最快。其中, R3 上清液膜过滤总阻力为  $4.38\times 10^{12}$ , 大于 R1 的  $3.76\times 10^{12}$  和 R2 的  $3.26\times 10^{12}$ 。上述死端过滤实验结果表明 R3 在第 II 阶段高硫酸盐

胁迫下呈现出严重的膜污染行为,这与其 TMP 增长速率最快的结果一致。但 R2 上清液过滤性能反而要优于 R1,这与上述图 4 膜污染的数据有所矛盾,这可能与上清液的组成和特性密切相关。先前研究已阐明 AnMBR 膜污染很大程度上受污泥上清液中微细颗粒和胶体的影响<sup>[4]</sup>。JEISON 等<sup>[25]</sup> 同样也报道了上清液中不同的悬浮颗粒会导致不同的膜污染行为。ZHOU 等<sup>[5,26]</sup> 研究表明上清液中粒径微粒主要形成滤饼层污染阻力,而小粒径胶体主要引起膜孔堵塞阻力。本研究结果表明,3 个反应器上清液膜过滤滤饼层的阻力  $R_c$  占比均在 95% 以上,说明上清液中可能主要以大粒径颗粒物存在。

#### 2.4 硫酸盐胁迫下 AnMBR 污泥上清液颗粒物粒径分布

如图 7 所示,第 I 阶段 R1、R2 和 R3 上清液颗粒物粒径分布基本相同,体积平均粒径分别为 27.39、19.46 和 20.42  $\mu\text{m}$ 。在第 II 阶段,添加硫酸盐之后 3 个反应器上清液颗粒物的粒径分布曲线呈现出较大差异,其中 R2 和 R3 上清液中较小粒径 (1  $\mu\text{m}$ ) 的颗粒物占比明显增加,其体积平均粒径分别降低至 12.41  $\mu\text{m}$  和 9.9  $\mu\text{m}$ 。其中, R1 上清液中仅有 30% 的颗粒物粒径小于 10  $\mu\text{m}$ ,但在 R2 和 R3 中,上清液颗粒物粒径小于 10  $\mu\text{m}$  的占比高达 75%~80%,尤其聚集在 0.45~5  $\mu\text{m}$ 。这一方面说明随着硫酸盐的添加,硫化氢和硫化物持续产生,可能造成微生物衰亡和污泥絮体解体,进而释放出较多的微细颗粒<sup>[22]</sup>;另一方面,硫酸盐的添加促使上清液中大量硫酸盐还原菌过度繁殖生长,可能导致大量游离微生物的形成<sup>[26]</sup>。先前研究也表明较小的颗粒比较大的颗粒造成更严重的膜污染<sup>[27]</sup>,归因于其在膜表面形成的滤饼可产生更大的膜过滤阻力<sup>[4]</sup>。YAO 等<sup>[4]</sup> 进一步研究表明,细颗粒更容易在膜上累积并形成凝胶层,导致更高的膜污染阻力。综上所述, R2 和 R3 上清液微细颗粒物的大量增加是导致其严重膜污染的重要原因。

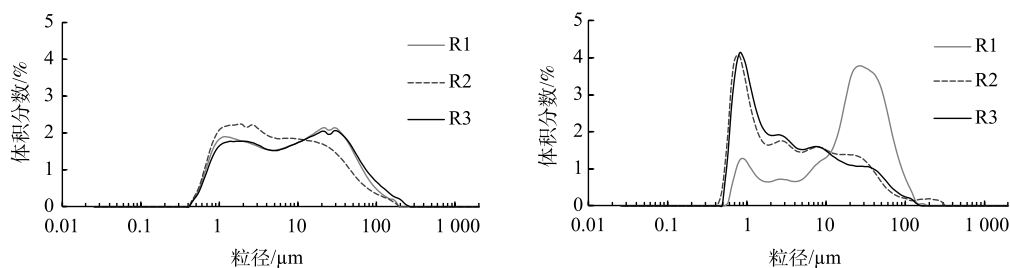


图 7 不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比例下在厌氧膜生物反应器的阶段 I 和 II 中上清液中颗粒粒径的分布

Fig. 7 Distribution of particles size in the supernatant of AnMBRs in stage I and II at different COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios

#### 2.5 硫酸盐胁迫下 AnMBR 膜表面滤饼层颗粒物累积情况

如图 8 所示,在第 II 阶段, R2 和 R3 膜表面滤饼层中 1~5  $\mu\text{m}$  的微细颗粒物 (占总有机物的 10%~38%) 均较对照组 R1 明显增加,表明其在膜表面具有更强的积累潜力,这与之前的研究结果<sup>[10]</sup> 一致。此外,随着 AnMBR 运行, SMP (< 0.45  $\mu\text{m}$ ) 和微颗粒 (5~10  $\mu\text{m}$ ) 在滤饼层溶液中具有相对更高的富集速率,这可能与上清液中颗粒物和有机物增多有关,这也与图 2 中上清液 COD 升高的结果一致。此外,随着 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比例的降低,亚微颗粒物 (1~5  $\mu\text{m}$ ) 的富集速率也有增加,这与图 7 中 R2 和 R3 中 <10  $\mu\text{m}$  亚可见颗粒物远高于 R1 的结果一致。总体上, R2 和 R3 膜表面较高的颗粒物积累可能是导致膜污染速率加快的重要原因,进而对滤饼层性质造成了较大影响。

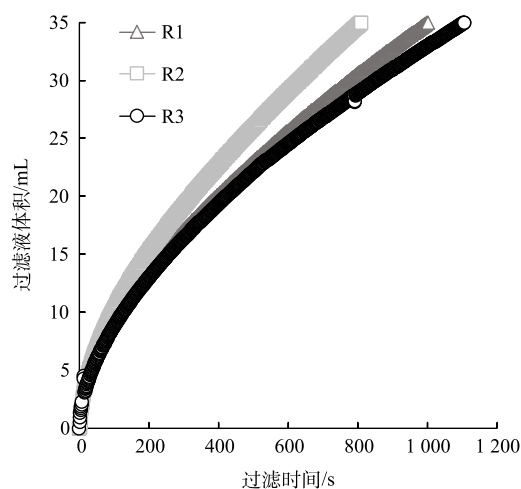


图 6 不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比例下 R1, R2 和 R3 中上清液死端过滤曲线

Fig. 6 Dead-end filtration curve of the supernatant in R1, R2 and R3

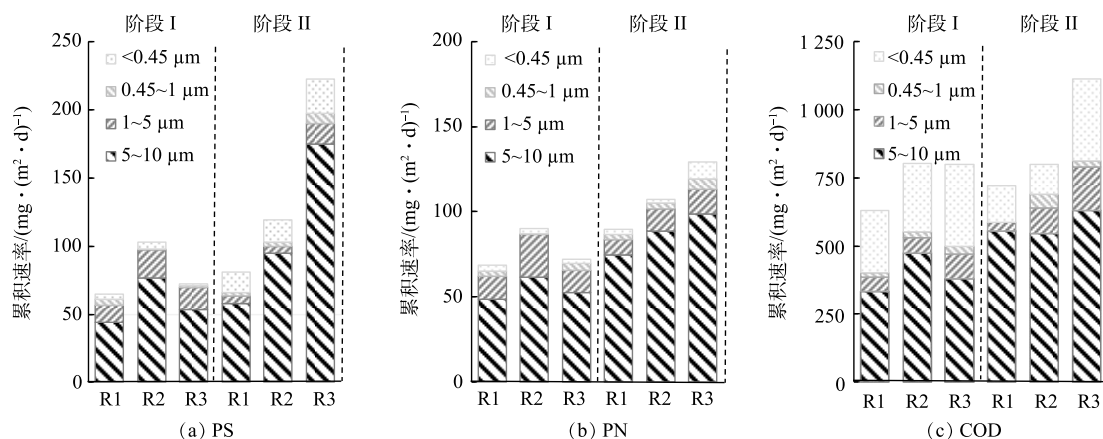


图8 不同阶段 R1、R2 和 R3 膜表面滤饼层中微细颗粒尺寸分布与 PS、PN 和 COD 浓度定量分析

Fig. 8 Size distributions of micro-particles in the cake layers of R1, R2 and R3 and quantitative analysis of PS, PN and COD concentrations

### 3 结论

1) COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比例对 AnMBR 营养物的去除和产气性能产生了较大影响。当 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比例为 2.5 和 0.5 时, 上清液和出水中 COD 均有所上升, 有机物去除率下降明显, H<sub>2</sub>S 比例大幅增加, CH<sub>4</sub> 产率显著降低。当 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比例为 0.5 时, 运行后期产甲烷菌受到严重抑制直至无法正常产气。

2) 低的 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比例可加重 AnMBR 膜污染, 其上清液对整个污泥混合液的膜过滤行为影响较大。在相同 COD 情况下, 高硫酸盐 AnMBR 系统污泥上清液膜污染最为严重, 其过滤速度最慢且阻力最高。

3) 添加硫酸盐后, AnMBR 系统污泥上清液中亚可见颗粒物 (0.45~10 μm) 占比显著增加, 高达 75%~80%。随着 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比例降低, 0.45~10 μm 微细颗粒在滤饼层中逐渐被富集, 尤其 1~5 μm 的亚微细颗粒在膜表面滤饼层中具有更强的累积潜力。

### 参考文献

- [1] 王旭. 厌氧膜生物反应器强化污水能源回收研究进展[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 2909-2911.
- [2] 李英豪, 姜昭, 王洪臣, 等. 厌氧膜生物反应器处理市政污水研究进展[J]. 环境工程, 2023, 41(5): 202-212.
- [3] 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 等. 厌氧膜生物反应器 (AnMBR) 膜污染过程及控制方法研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(12): 2851-2859.
- [4] YAO Y, ZHOU Z, STUCKEY D C, et al. Micro-particles: A neglected but critical cause of different membrane fouling between aerobic and anaerobic membrane bioreactors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(44): 16680-16690.
- [5] ZHOU Z, TAN Y, XIAO Y, et al. Characterization and significance of sub-visible particles and colloids in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR)[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(23): 12750-12758.
- [6] LIN H, XIE K, MAHENDRAN B, et al. Factors affecting sludge cake formation in a submerged anaerobic membrane bioreactor[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 361(1/2): 126-134.
- [7] GAO W, HAN M, QU X, et al. Characteristics of wastewater and mixed liquor and their role in membrane fouling[J]. Bioresource technology, 2013, 128: 207-214.
- [8] YAO Y, XU R, ZHOU Z, et al. Linking dynamics in morphology, components, and microbial communities of biocakes to fouling evolution: a comparative study of anaerobic and aerobic membrane bioreactors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127483.
- [9] XU R, YAO Y, ZHOU Z, et al. Immobilization of hydrolytic/fermentative bacteria to achieve ultra-low fouling in anaerobic membrane bioreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 138821.
- [10] YANG H, LI Z, CHEN Y, et al. Role of microparticles in membrane fouling from acidogenesis to methanogenesis phases in an anaerobic baffled reactor[J]. Science of the Total Environment, 2022, 806: 150663.
- [11] YAO Y, GAN Z, ZHOU Z, et al. Carbon sources driven supernatant micro-particles differentiate in submerged anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs)[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133020.
- [12] LI Q, LI Y Y, QIAO W, et al. Sulfate addition as an effective method to improve methane fermentation performance and propionate degradation in thermophilic anaerobic co-digestion of coffee grounds, milk and waste activated sludge with AnMBR[J]. Bioresource technology, 2015, 185: 308-315.
- [13] DURÁN F, ROBLES Á, GIMÉNEZ J B, et al. Modeling the anaerobic treatment of sulfate-rich urban wastewater: Application to AnMBR technology[J]. Water Research, 2020, 184: 116133.
- [14] SAHINKAYA E, YURTSEVER A, ISLER E, et al. Sulfate reduction and filtration performances of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR)[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 47-55.
- [15] HU Y, JING Z, SUDO Y, et al. Effect of influent COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater[J]. Chemosphere, 2015, 130: 24-33.
- [16] MICHEL. DUBOIS K A G, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, Fred. Smith. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances[J]. Analytical Chemistry, 2002, 28(3): 350-356.

- [17] OLIVERH. LOWRY N R, A. Lewis Farr, RoseJ. Randall. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Biochemistry*[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1951, 193(1): 265-75.
- [18] ERDIRENCELEBI D, OZTURK I, UBAY COKGOR E. System performance in UASB reactors receiving increasing levels of sulfate[J]. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 2007, 35(3): 275-281.
- [19] SARTI A, POZZI E, CHINALIA F A, et al. Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater[J]. *Process biochemistry*, 2010, 45(2): 164-170.
- [20] SONG X, LUO W, MCDONALD J, et al. Effects of sulphur on the performance of an anaerobic membrane bioreactor: Biological stability, trace organic contaminant removal, and membrane fouling[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 171-177.
- [21] SILES J, BREKELMANS J, MARTIN M, et al. Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(23): 9040-9048.
- [22] KOBAYASHI T, XU K Q, CHIKU H. Release of extracellular polymeric substance and disintegration of anaerobic granular sludge under reduced sulfur compounds-rich conditions[J]. *Energies*, 2015, 8(8): 7968-7985.
- [23] LIN H, GAO W, MENG F, et al. Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: a critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(7): 677-740.
- [24] CHRISTENSEN M L, NIESSEN W, SØRENSEN N B, et al. Sludge fractionation as a method to study and predict fouling in MBR systems[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 194: 329-337.
- [25] JEISON D, PLUGGE C M, PEREIRA A, et al. Effects of the acidogenic biomass on the performance of an anaerobic membrane bioreactor for wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(6): 1951-1956.
- [26] ZHOU Z, TAO Y, ZHANG S, et al. Size-dependent microbial diversity of sub-visible particles in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR): Implications for membrane fouling[J]. *Water Research*, 2019, 159: 20-29.
- [27] LIN H, LIAO B Q, CHEN J, et al. New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2373-2379.

(责任编辑: 曲娜)

## Formation of sub-visible micro-particles in the supernatant of AnMBRs under sulfate stress and their fouling behavior on membrane

LI Zicong<sup>1,2</sup>, CHEN Zijian<sup>3</sup>, ZHOU Zhongbo<sup>1,\*</sup>, CHEN Yucheng<sup>1</sup>, MENG Fangang<sup>4</sup>

1. Department of Environmental Science and Engineering, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Beijing Enterprises Water Group Limited (BEWG), Beijing 100015, China; 3. Guangzhou Administration Institute, Guangzhou 510070, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

\*Corresponding author, E-mail: [zhouzhongbo-1986@163.com](mailto:zhouzhongbo-1986@163.com)

**Abstract** Anaerobic biological treatment of sulfate wastewater has been a research hotspot, but less attention has been paid to the effect of sulfate on the properties of sludge mixture, the micro-particles composition of supernatant and their correlations with membrane fouling behavior. In this study, three identical AnMBRs were set up and operated at different COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios of > 10, 2.5 and 0.5 for over 200 days, respectively, to reveal the effects of different COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on the performance of AnMBR system, the formation of sub-visible micro-particles (0.45~10 μm) in the supernatant and their fouling behavior. The results showed that the COD concentration in the supernatant increased significantly with the decrease of COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios; at COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio of 0.5, the COD value of supernatant increased to 4 000 mg·L<sup>-1</sup>, and the ratio of H<sub>2</sub>S was up to 1.6%, and the methanogens were severely inhibited. Accordingly, the growth rate of the transmembrane pressure (TMP) increased significantly under high sulfate stress. The dead-end filtration test indicated that at the identical TSS concentration, the sludge mixed solution of AnMBRs showed the worst filterability and the membrane filtration behavior of the supernatant was almost identical with the sludge mixed solution. In addition, at the same COD concentration, the filtration rate of the supernatant was the slowest for the high sulfate stress group, and the membrane resistance was the highest, where the percentage of cake layer fouling resistance was over 95%. Furthermore, the concentration of micro-particles (0.45~10 μm) in the supernatant under high sulfate stress increased distinctly (the percentage of <10 μm particles being 75%~80%). More importantly, the proportion of particles in the range of 0.45~5 μm in the cake layer of membrane surface was higher than that in the supernatant, indicating that these micro-particles in the supernatant had a higher accumulation potential on the membrane. Overall, our work could provide some theoretical basis for understandings and further control of membrane fouling in AnMBRs.

**Keywords** AnMBR; membrane fouling; sulfate; micro-particles