



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201905071

中图分类号 X703

文献标识码 A

唐政坤, 王倩, 季慕尧, 等. UASB/MBR-CANON 工艺处理高氮活性印花废水[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 632-640.

TANG Zhengkun, WANG Qian, JI Muyao, et al. Treating high nitrogen-containing reactive printing wastewater with UASB/MBR-CANON process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 632-640.

UASB/MBR-CANON 工艺处理高氮活性印花废水

唐政坤¹, 王倩¹, 季慕尧¹, 田晴¹, 彭翔¹, 杨波^{1,2}, 刘艳彪^{1,2}, 李方^{1,2,*}

1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201600

2. 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201600

第一作者: 唐政坤 (1991—), 男, 博士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: 2740198603@qq.com

*通信作者: 李方 (1979—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制和膜分离。E-mail: lifang@dhu.edu.cn

摘要 针对棉织物活性印花废水高氮、高色度、高 COD 等特点, 采用上流式厌氧污泥床反应器与完全自养脱氮膜生物反应器组合工艺 (UASB/MBR-CANON), 处理模拟高氮活性印花废水。实验过程分为独立启动和串联运行 2 个阶段, 探究了不同基质浓度条件下 UASB/MBR-CANON 反应器对高氮活性印花废水的处理效果。结果表明: UASB 和 MBR-CANON 反应器分别经过 140 d 独立启动运行后, UASB 反应器与 MBR-CANON 反应器完成串联运行, 此时总氮平均去除率达到 72%, COD 平均去除率达到 74%, 染料平均脱色率达到 82%; 在 MBR-CANON 反应器运行的 200 d 内, 通过对膜表面污染物分析发现, 膜表面滤饼层胞外聚合物中多糖和蛋白质含量分别为 $52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。膜通量数据表明, 在低通量状态下, 膜通量衰减速率较为缓慢, 经过清洗后, 膜通量可恢复初始通量的 80%~90%。进一步分析可知, 采用 UASB/MBR-CANON 工艺处理高氮活性印花废水具有较高的技术可行性, 以上研究结果可为该工艺的工程化应用提供参考。

关键词 活性印花; 高氮; 染料; 厌氧氨氧化; 膜生物反应器

纺织行业中棉织物活性印花工艺一般包括印花、洗网、洗筒、水洗、皂洗等工序, 生产过程中会产生大量的工艺废水^[1-2]。活性印花废水具有浆料浓度高、活性染料残留多、可生化性相对较好等特点^[3]。除此之外, 印花废水中残留大量尿素, 使印花废水含氮量非常高, 从而导致碳氮比失调的问题^[4-5]。一般的生化工艺经过厌氧反应器处理, 可去除印花废水中部分 COD, 同时也会将有机氮转化为氨氮, 加剧碳氮失调比例, 增加了后续的生物脱氮难度。为了解决活性印花废水中高氮问题, 行业迫切需要开发一种既高效又经济的生物脱氮技术^[6]。

近年来开发出的厌氧氨氧化技术 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 为低碳高氮废水提供了高效经济的方法^[7]。与传统硝化反硝化相比, ANAMMOX 工艺具有节省曝气量和碳源、脱氮效率高、剩余污泥泥少等优点^[8]。目前, ANAMMOX 工艺已经成功应用于实验室处理高氨氮 ($>300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 废水, 如垃圾渗滤液^[9]等。由于厌氧氨氧化工艺以氨氮和亚硝态氮为基质, 因此, 工艺前段须匹配短程亚硝化工艺来提供亚硝态氮^[10-11]。在此基础上, 开发出二阶段厌氧氨氧化工艺 (如短程硝化-厌氧氨氧化 (SHARON-ANAMMOX) 工艺^[12-13]) 和平阶段厌氧氨氧化工艺 (如完全自养脱氮

收稿日期: 2019-05-13; 录用日期: 2019-09-19

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2016YF0400501); 国家自然科学基金资助项目 (51478099); 上海市自然科学基金项目 (16ZR1402000)

(completely autotrophic nitrogen removal over nitrite, CANON) 工艺^[14-15]。

由于工业废水中存在大量化学品或其中间产物(如染料)可能会抑制厌氧氨氧化菌的生长,因此,目前主流厌氧氨氧化工艺应用于处理印花废水方面的研究未见报导。本研究旨在探讨厌氧氨氧化工艺处理高氮工业废水的实验应用可行性,以典型的高氮印花废水作为处理目标,将UASB工艺和主流厌氧氨氧化 MBR-CANON 工艺进行串联,来处理活性印花废水,考察了UASB/MBR-CANON 工艺对印染废水 COD、高氮和色度去除的效率,验证了该工艺处理高氮活性印花废水的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验材料与装置

UASB/MBR-CANON 工艺通过前置的 UASB 反应器去除废水中浆料等可生化降解的有机物,同时实现尿素的氨化,为后续的 MBR-CANON 提供适合的反应条件。CANON 采用 MBR 工艺,反应器内置填料可以通过截留生物量来提高污泥浓度,但生物膜的脱落仍会造成部分污泥流失,因此,本研究采用 MBR 工艺以加强污泥截留,增加污泥浓度,同时可以过滤悬浮颗粒,优化出水水质。

实验装置系统由厌氧反应器和脱氮反应器组成,分别采用 UASB 和 MBR-CANON 反应器形式,如图 1 所示。其中 UASB 反应器有效体积为 36 L,内部填充软性纤维填料,顶端封闭并设置排气口。MBR-CANON 反应器有效体积为 12 L,使用隔板平分为左右 2 部分,左边装填中空纤维膜组件(PVDF 膜面积 0.144 m²),右边填充软性纤维填料,底部设置曝气盘为微生物提供溶解氧,并放置溶解氧探头和 pH 计进行实时监测。通过蠕动泵抽取右侧混合液循环至左侧实现膜组件冲刷,使其达到减轻膜污染的目的。当跨膜压力达到-10 kPa 时进行膜组件反冲洗。2 个反应器均采用连续运行方式,并通过恒温水浴锅和加热管控制反应器内环境温度。

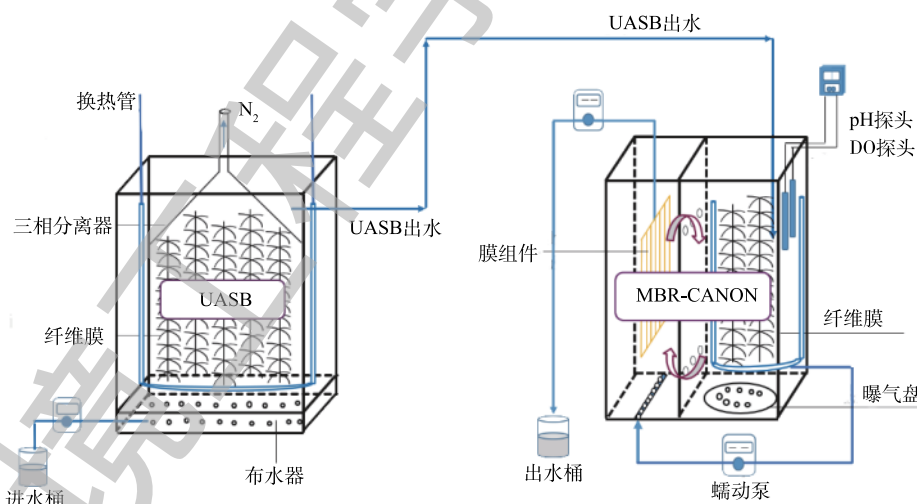


图 1 UASB/MBR-CANON 反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of UASB/MBR-CANON reactor

1.2 接种污泥

UASB 反应器接种污泥来自本实验室印染废水的中试厌氧反应器^[6],接种污泥浓度为 15.6 g·L⁻¹,污泥体积为 15 L。MBR-CANON 反应器接种污泥来自正在运行的河北某牧场厌氧氨氧化污泥,其污泥浓度为 10.0 g·L⁻¹,污泥体积为 0.5 L。

1.3 实验运行方法

系统运行共 200 d, 分为 2 个阶段。UASB 反应器和 MBR-CANON 反应器的独立启动阶段: UASB 反应器启动运行共 40 d, 在此阶段中, 水力停留时间为 72 h, pH 为 7.0~8.5, 温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。淀粉是活性印花工艺中常用的浆料之一^[17], 通过将进水中淀粉浓度由 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 使 COD 容积负荷由 $0.17\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 逐渐提高至 $0.34\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。染料为活性黄, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ClN}_9\text{O}_{16}\text{S}_5\cdot 4\text{Na}$ 。进水尿素浓度保持在 $1\ 070\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其总氮浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总氮容积负荷为 $0.17\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。MBR-CANON 反应器启动共 140 d, 在此阶段中, 水力停留时间为 24 h, 水力循环中出水与回流比为 1:100。通过将氯化铵浓度由 $191\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 依次提高至 382、573、764、1 146 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的方式, 使氨氮容积负荷由 $0.05\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 逐渐提高至 0.10、0.15、0.20、0.30 $\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。控制 pH 为 7.5~8.5, 温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, 溶解氧为 0.1~0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 系统运行 140 d 后, UASB 反应器和 MBR-CANON 反应器均启动成功并运行稳定, 此时将 UASB 反应器出水逐步添加进入 MBR-CANON 反应器的进水中进行串联, 其他条件保持不变。2 个反应器在启动和串联运行中均不排泥。本研究中 UASB 反应器和 MBR-CANON 反应器均配制与实际废水相仿的模拟印花废水, 具体如表 1 和表 2 所示, 并添加适量磷、钙镁离子及微量元素^[18]。

表 1 UASB 进水水质及成分
Table 1 Wastewater quality and compositions of UASB influent

	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
基质	启动阶段浓度	140 d后浓度
TN	1 000	1 000
COD	500~1 000	1 000
活性黄	100~150	150
P	5.70	5.70

表 2 MBR-CANON 进水水质及成分
Table 2 Wastewater compositions of MBR-CANON influent

	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
基质	启动阶段浓度	140 d后浓度
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	50~300	1 146~1 337
COD	0~100	100~200
活性黄	0	20~30
HCO_3^-	580~1 815	1 815
P	1.42	1.42

1.4 分析项目与测试方法

实验在线监测并记录 DO 和 pH(LDO101, Hach, 可在线监测并记录数据)。COD 采用微波消解法, 氨氮采用纳氏试剂分光光度法, 亚硝态氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法, 硝态氮采用氨基磺酸紫外分光光度法, 总氮采用碱性过硫酸钾分光光度法, 以上均采用文献中的方法^[19]进行测定。

活性黄染料浓度采用分光光度法: 取一定量染料溶于去离子水中, 在波长 200~800 nm 范围内, 进行紫外-可见全波段扫描, 确定染料最大吸收波长。配制梯度浓度的染料标准溶液, 在最大吸收波长下测定其吸光度, 并绘制吸光度与染料浓度标准曲线。测得水样吸光度, 根据标准曲线计算水样染料浓度, 染料脱色率计算如式 (1) 和式 (2) 所示。

$$R_1 = \frac{C(\text{NO}_2^- - \text{N}_{\text{eff}})}{C(\text{NO}_2^- - \text{N}_{\text{eff}}) + C(\text{NO}_3^- - \text{N}_{\text{eff}})} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{C(\text{Dye}_{\text{inf}}) - C(\text{Dye}_{\text{eff}})}{C(\text{Dye}_{\text{inf}})} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R_1 为亚硝酸盐积累率; R_2 为染料脱色率; C 为浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.5 膜污染分析方法

在本实验中, 膜污染分析测试指标包括膜通量和膜表面滤饼层 EPS 中的多糖和蛋白质。EPS 采用热提取法^[20]: 将膜表面滤饼层刮至 50 mL 离心管后, 放入摇床中至污泥完全溶解并提取

EPS, 通过改进 Lowry 法和蒽酮-硫酸法测定其蛋白质和多糖。

2 结果与讨论

2.1 UASB/MBR-CANON 反应器的启动

1) UASB 反应器启动与运行。UASB 反应器可将模拟印花废水中的尿素水解为氨氮, 降解大部分淀粉, 分解染料, 从而降低色度。当 MBR-CANON 反应器运行至 97 d 时, 开始启动 UASB 反应器。UASB 反应器启动运行结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 在 UASB 反应器运行的第 97~109 天中, 出水 COD 值平均为 $201 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, COD 去除率接近 60%。当进水继续提高淀粉浓度至 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时, 反应器内微生物浓度与活性不断提高, COD 去除率逐渐上升至 78% 左右。从第 123 天开始向反应器中加入 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 活性黄染料, 由图 2 可知, 随着反应器的运行, 染料不断被降解, 到第 140 天时, 出水染料浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 染料的脱色率缓慢升高至 80% 左右, 此时认为 UASB 启动成功。由于反应器内接种污泥为处理印染废水中试装置中的污泥, 因此, 反应器启动所需时间较短。

随着 UASB 反应器的运行, 微生物不断增殖, 出水 COD 去除率和染料脱色率均在 80% 以上, 最高分别可达到 85% 和 86%。运行 15 d 左右后, 提高 UASB 反应器进水染料浓度至 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时出水染料浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 染料的脱色率为 80% 左右。从第 171 天开始, 反应器出水 COD 由 $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐降低至 $109 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, COD 去除率平均值为 89%, 同时, 此阶段 UASB 反应器的染料降解效果相对比较稳定, 出水染料浓度和染料脱色率分别为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 84% 左右。以上研究结果表明, UASB 反应器对印花废水中 COD 和活性黄染料均有较好的去除效果。

2) MBR-CANON 反应器启动与运行。MBR-CANON 反应器运行分为 2 个阶段。第 1 阶段为启动与稳定阶段, 共运行 140 d; 第 2 阶段为与 UASB 串联阶段, 共运行 60 d, 处理效果如图 3~图 6 所示。在 MBR-CANON 反应器启动与稳定阶段, 逐渐将反应器进水氨氮浓度由 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 系统中生物量逐渐增多并且微生物逐渐适应水质。在第 49 天时, 亚硝酸盐累积率增长至 97% 左右, 此时亚硝化阶段出现并且趋于稳定。AOB 比 NOB 的氧半饱和常数大, 因此, 在较低的溶解氧水平下, NOB 难以和 AOB 竞争有限的氧气, 从而抑制 NOB 活性。将反应器进水氨氮浓度提高为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时反应器内溶解氧为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 亚硝酸盐累积率逐渐下降, 出水氨氮浓度持续降低, 厌氧氨氧化反应逐渐出现, 在第 69 天时, 反应器总氮去除负荷达到 $0.15 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (大于 $0.10 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$), 标志着 MBR-CANON 反应器正式启动成功^[21]。为了提高氨氮容积负荷, 继续将反应器进水氨氮浓度提升至 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应器总氮去除率不断增高, 到第 140 天时, 总氮去除率最高达到 91%, 总氮去除负荷最高达到了 $0.29 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。为了强化 MBR-CANON 反应器去除 COD 的能力, 在第 99 天时, 开始向 MBR-CANON 反应器进水中加入 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 淀粉。有研究^[22]表明, 加入少量 COD 并不会抑制 AOB 的活性, 是因为反应器内 COD 过低或者溶解氧充足并未引起 AOB 和 NOB 对基质的竞争。而当 C/N 比为 1.8~3.5 时, AOB 的活性将下降 70%^[23],

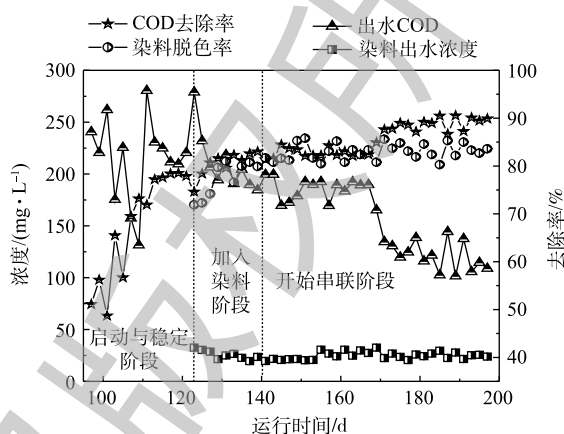


图 2 UASB 反应器处理活性印花废水运行中出水 COD 浓度、去除率及染料浓度、脱色率变化

Fig. 2 Variations of COD concentration and its removal efficiency, dye concentration, decolorization efficiency in the effluent of UASB during treating reactive printing wastewater

本实验中也发现 COD 的加入并未抑制 MBR-CANON 反应器内 AOB 的活性。经过 40 d 运行后, 反应器出水 COD 为 $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, COD 平均去除率最高达到 85% 以上。

MBR-CANON 反应器运行 140 d 后, 将 UASB 出水逐步添加至 MBR-CANON 进水中, 正式进入 UASB 与 MBR-CANON 串联运行阶段。由图 3 可知, 在第 140 天时, UASB 出水接入 MBR-CANON 反应器后, 微生物无法立刻适应进水水质的变化, 导致其活性下降, 反应器中总氮去除率和总氮去除负荷分别降到了约 57% 和 $0.18 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。在运行 30 d 后, 增大反应器曝气量, 使溶解氧升高, 反应器内微生物逐渐适应进水水质条件, 总氮去除率逐渐上升至 82% 以上。由图 6 可知, 随着 MBR-CANON 反应器的不断运行, 反应器出水 COD 平均值为 $26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, COD 去除率缓慢上升并稳定在 73%。MBR-CANON 反应器对染料去除效果相对比较稳定, 出水染料浓度平均为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 染料的脱色率最高达到 87% 以上。

综上所述, 在本实验条件下, 接种厌氧氨氧化污泥的 MBR-CANON 反应器可在 69 d 内启动成功, 并在 140 d 内达到稳定运行的状态, 同时说明 UASB/MBR-CANON 串联工艺对高氮活性印花废水有良好的降解作用。

2.2 微生物多样性分析

为了考察 UASB/MBR-CANON 串联工艺处理印花废水过程中 MBR-CANON 反应器中功能菌的种类及丰度变化情况, 分别对反应器接种污泥、第 70 天和第 180 天污泥进行高通量测序, 分析结果如图 7 所示。由图 7 可知, 当 MBR-CANON 反应器启动成功后, 亚硝化球菌的丰度由接种时的 21.96% 增长为 38.54%, 亚硝化单胞菌 (*Nitrosomonas_eutropha*) 的丰度由 18.68% 降为 6.83%, 同时出现了一种新的亚硝化单胞菌 (*Nitrosomonas_europaea*, 20%), 说明随着反应器的运行, 系统内亚硝化细菌种类和总相对丰度逐渐增多。此外, 缺氧氨氧化菌 (*AmoA_anoxic_biofilm_clone_S6*) 的丰度由 2.34% 迅速增长到 31.52%, 同时出现了厌氧氨氧化菌 (*Candidatus_Kuenenia*, 0.0019%), 此时 MBR-

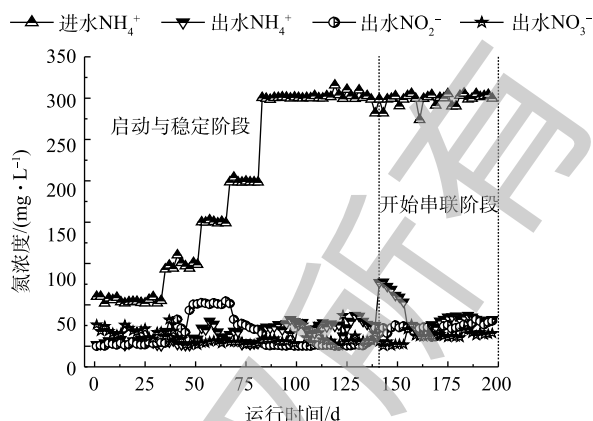


图 3 MBR-CANON 反应器中进出水 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- 浓度的变化

Fig. 3 Variations of NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- concentrations in the influent and effluent of the MBR-CANON reactor

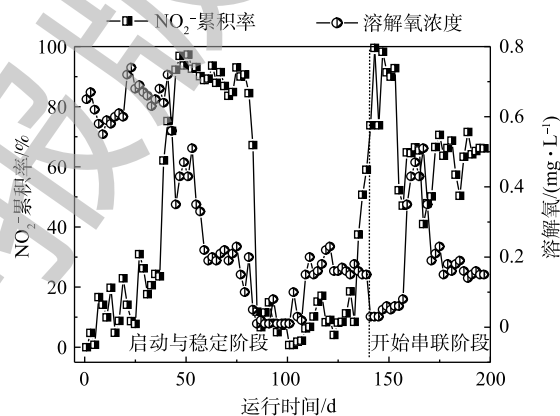


图 4 MBR-CANON 反应器中 NO_2^- 的积累率 (NAR) 和溶解氧 (DO) 的变化

Fig. 4 Variations of NO_2^- accumulation efficiency and dissolved oxygen in the MBR-CANON reactor

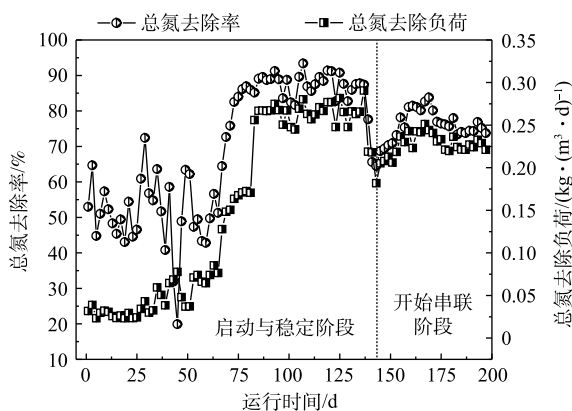


图 5 MBR-CANON 反应器中总氮去除率 (TNR) 及总氮去除负荷 (NRL) 的变化

Fig. 5 Variations of total nitrogen removal efficiency (TNR) and removal load (NRL) by the MBR-CANON reactor

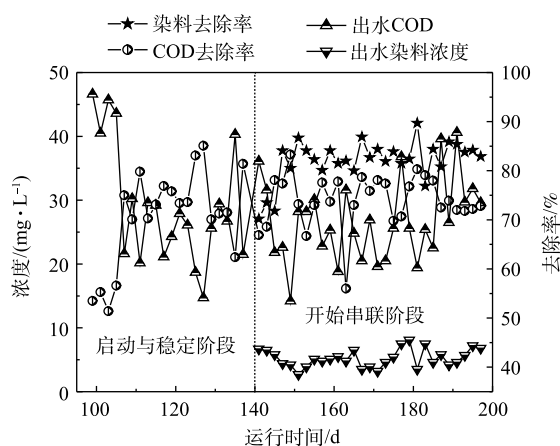


图6 MBR-CANON反应器出水COD、去除率及染料浓度、去除率的变化

Fig. 6 Variations of COD concentration and its removal efficiency, dye concentration and decolorization efficiency in the effluent of the MBR-CANON reactor

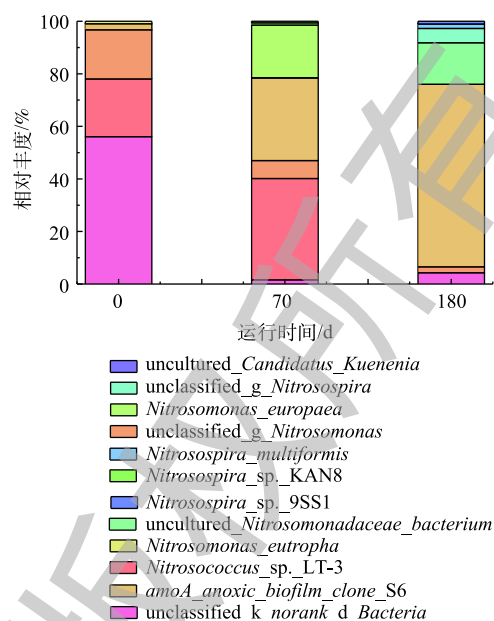


图7 MBR-CANON反应器中功能菌丰度分布(种水平)

Fig. 7 Distribution of functional bacteria abundance in the MBR-CANON reactor(species level)

CANON反应器的脱氮效率在85%左右。这说明2种功能菌在脱氮中起着重要的作用,并且随着反应器的运行,功能菌种类也发生了变化。当UASB和MBR-CANON反应器串联运行稳定后,在第180天,测得系统内出现了大量的亚硝化螺旋菌,而亚硝化菌的总相对丰度逐渐降低。此外生物膜上生长的菌群中缺氧氨氧化菌(*AmoA_anoxic_biofilm_clone_S6*)和厌氧氨氧化菌(*Candidatus_Kuenenia*)的相对丰度分别增长至69.48%和0.32%,说明系统中起脱氮作用的氨氧化菌得到了增长。综上所述可知,在本研究条件下,印花废水中的污染物并未对系统内脱氮微生物的生长造成严重抑制。

2.3 全波段扫描分析

为了进一步探究活性黄染料的降解途径,本研究对活性黄染料、UASB反应器出水和MBR-CANON反应器出水进行紫外-可见全波段(UV-vis)扫描,扫描结果如图8所示。由图8可知,活性黄染料有4个特征吸收峰,其中224 nm处为苯环结构吸收峰,254 nm处为三嗪吸收峰,288 nm处为萘环吸收峰,而424 nm处为偶氮双键吸收峰,偶氮双键是形成发色体的主要基团^[25]。经过UASB反应器厌氧降解后,位于424、254和288 nm的吸收峰基本消失,说明提供色度的偶氮双键被打开,同时三嗪结构和萘环结构可能被破坏。位于224 nm的苯环吸收峰只是降低但并未消失,可能是由于染料本身结构中的苯环已经被破坏,但三嗪和萘环在厌氧条件下可降解为含有苯环结构的物质,因此,苯环吸收峰仍然存在。接着经过MBR-CANON反应器处理之后,吸收峰位置基本未发生变化但吸光度降低,其原因可能是因为MBR-CANON反应器内生物膜的吸附作用和膜组件的过滤作用使染料进一步截留。

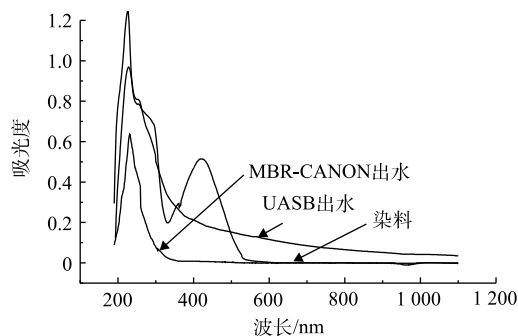


图8 UASB/MBR-CANON工艺处理印花废水时紫外-可见谱图

Fig. 8 UV-vis spectra of wastewater samples during UASB/MBR-CANON process treating printing wastewater

2.4 MBR-CANON 反应器膜污染分析

图9反映了 MBR-CANON 反应器中胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 中多糖和蛋白质浓度变化及膜通量的衰减情况。由图9可知,膜表面滤饼层 EPS 中多糖和蛋白质含量在第40天时分别为 $30.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,第80天为 $15.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,第180天时为 $52.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $17.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以上结果表明,多糖和蛋白质含量在膜清洗后有所下降,但总体呈现上升趋势,这可能是因为 EPS 作为形成生物膜的重要组成部分^[26],混合液中的浓度与污泥浓度成正相关关系,随着反应器中微生物的浓度不断升高,污泥混合液中多糖和蛋白质含量不断增加,分离过程中被膜表面截留并不断累积。

膜表面的 EPS 累积会造成膜通量的衰减^[27], MBR-CANON 反应器运行 200 d 期间,膜通量由最初 $5.79 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 衰减至 $0.96 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,经过清洗后,膜通量可迅速恢复初始通量的 80%~90%。同时由于较大的膜出水通量会加速膜污染,污泥容易堵塞膜孔,从而造成更严重的膜污染^[28],因此,经过分析验证,本实验中将膜通量控制在 $6 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 以下,此时过滤阻力较小,可有效减缓膜污染。

3 结论

1) 采用逐渐提高 COD 容积负荷的方式启动 UASB 反应器,其在运行 40 d 后成功启动,印花废水中 COD 去除率最高可达到 90%,染料的脱色率最高可达到 88%;采用逐渐提高进水氨氮容积负荷的方式启动 MBR-CANON 反应器,其在运行 69 d 后成功启动,总氮去除率最高达到 90% 以上,总氮去除负荷最高达到 $0.29 \text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。

2) UASB/MBR-CANON 串联运行后,该工艺处理活性印花废水总氮去除率达到 70% 以上,COD 去除率和染料脱色率均达到 90% 以上。

3) 在 MBR-CANON 反应器处理活性印花废水过程中,功能菌 *AmoA_anoxic_biofilm_clone_S6* 的相对丰度由 2.34% 逐渐增高至 69.48%,并且培养出了 *Candidatus_Kuenenia*,其相对丰度增长至 0.32%。

4) UASB/MBR-CANON 反应器采用水力循环方式连续冲刷膜组件,经过清洗后,膜通量可恢复至原始通量的 80%~90%,可有效减缓膜污染。

参考文献

- [1] WANG R, JIN X, WANG Z, et al. A multilevel reuse system with source separation process for printing and dyeing wastewater treatment: A case study[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 1233-1241.
- [2] WU H F, WANG S H, KONG H L, et al. Performance of combined process of anoxic baffled reactor-biological contact oxidation treating printing and dyeing wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(7): 1501-1504.
- [3] LI F, XIA Q, GAO Y Y, et al. Anaerobic biodegradation and decolorization of a refractory acid dye by a forward osmosis membrane bioreactor[J]. *Environment Science: Water Research & Technology*, 2018, 4(2): 272-280.

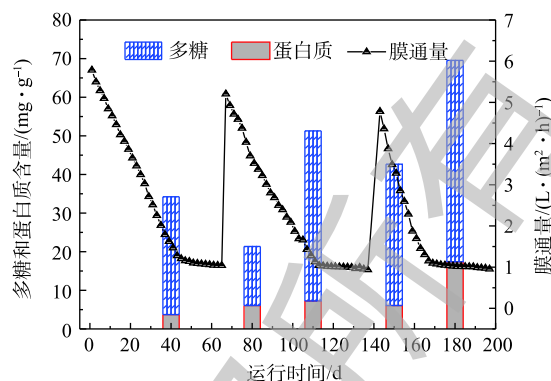


图9 膜通量衰减及膜表面滤饼层 EPS 中多糖和蛋白质含量变化

Fig. 9 Membrane fluxes attenuation and variation of polysaccharide and protein content in EPS of cake layer sludge on membrane surface

- [4] KHATRI A, PEERZADA M H, MOHSIN M, et al. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 50-57.
- [5] WANG L, YAN K, HU C Y. Cleaner production of inkjet printed cotton fabrics using a urea-free ecosteam process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 143: 1215-1220.
- [6] WANG J D, YAN J J, XU W J. Treatment of dyeing wastewater by MIC anaerobic reactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 101: 179-184.
- [7] ALI M, OSHILI M, RATHNAYAKE L, et al. Rapid and successful start-up of anammox process by immobilizing the minimal quantity of biomass in PVA-SA gel beads[J]. *Water Research*, 2015, 79: 147-157.
- [8] KARTAL B, KUENEN J G, VAN LOOSDRECHT M C M. Sewage treatment with anammox[J]. *Science*, 2010, 328(5979): 702-703.
- [9] ZHANG F Z, PENG Y Z, WANG S Y, et al. Efficient step-feed partial nitrification, simultaneous anammox and denitrification (SPNAD) equipped with real-time control parameters treating raw mature landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 163-172.
- [10] LOTTI T, KLEEREBEZEM R, VAN ERP TAALMAN KIP C, et al. Anammox growth on pretreated municipal wastewater[J]. *Environment Science Technology*, 2014, 48(14): 7874-7880.
- [11] SUN N, GE C, AHMAD H A, et al. Realization of microbial community stratification for single-stage nitrogen removal in a sequencing batch biofilter granular reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 681-691.
- [12] LACKNER S, GILBERT E M, VLAEMINCK S E, et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiences: An application survey[J]. *Water Research*, 2014, 55: 292-303.
- [13] VAN DONGEN U, JETTEN M S M, VAN LOOSDRECHT M C M. The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(1): 153-160.
- [14] HELMER C, TROMM C, HIPPEN A, et al. Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 43(1): 311-320.
- [15] 王亚宜, 黎力, 马骁, 等. 厌氧氨氧化菌的生物特性及CANON厌氧氨氧化工艺[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1362-1374.
- [16] YANG B, XU H, YANG S N, et al. Treatment of industrial dyeing wastewater with a pilot-scale strengthened circulation anaerobic reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 264: 154-162.
- [17] 朱小雷, 王强, 范雪荣, 等. 淀粉结构对浆料性能的影响[J]. *棉纺织技术*, 2015, 43(5): 21-24.
- [18] DEGRAAF A A V, DEBRUIJN P, ROBERTSON L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor[J]. *Microbiology-UK*, 1996, 142: 2187-2196.
- [19] 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.
- [20] ZHEN G Y, LU X Q, LI Y Y, et al. Innovative combination of electrolysis and Fe(II)-activated persulfate oxidation for improving the dewaterability of waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 654-663.
- [21] 张肖静. 基于MBR的全程自养脱氮工艺(CANON)性能及微生物特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [22] ZHANG X J, ZHANG H Z, YE C M, et al. Effect of COD/N ratio on nitrogen removal and microbial communities of CANON process in membrane bioreactors[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 189: 302-308.

- [23] ZHEN S M, CHEN S L. Effects of organic carbon on nitrification rate in fixed film biofilters[J]. *Aquacultural Engineering*, 2001, 25(1): 1-11.
- [24] 邹寒艳. 单级自养脱氮系统中功能菌的分子生物学鉴定及氨氧化反应关键酶基因的克隆与表达[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [25] 杨继. 几种活性染料的生物降解特性研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [26] MIAO L, ZHANG Q, WANG S Y, et al. Characterization of EPS compositions and microbial community in an anammox SBBR system treating landfill leachate[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 108-116.
- [27] LI F, LI J, ZHAO Y, et al. The fouling behavior of microfiltration membranes modified with hydrophilic polymers in membrane bioreactor[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(6): 2005-2012.
- [28] 李龙翔. 厌氧氨氧化膜生物反应器脱氮性能及膜污染研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Treating high nitrogen-containing reactive printing wastewater with UASB/MBR-CANON process

TANG Zhengkun¹, WANG Qian¹, JI Muyao¹, TIAN Qing¹, PENG Xiang¹, YANG Bo^{1,2}, LIU Yanbiao^{1,2}, LI Fang^{1,2,*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China

2. State Environment Protection Engineering Center for Control & Treatment of Textile Industry Pollution, Shanghai 201600, China

*Corresponding author, E-mail: lifang@dhu.edu.cn

Abstract Aiming at the characteristics of cotton fabric wastewater: high nitrogen content, high chroma and high COD, a combined process with an up-flow anaerobic sludge bed (UASB) and a completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON)-membrane bioreactor (MBR) was developed to treat the simulated high nitrogen-containing active printing wastewater. The experiment process was divided into two stages, i.e. an independent start-up stage and a serial operation stage. The treatment efficiency of the simulated printing wastewater by UASB/MBR-CANON process under different substrate concentrations was investigated. After 140 days-independent start-up of the UASB and MBR-CANON reactors, the UASB effluent was gradually fed to the MBR-CANON reactor. Then the average removal efficiencies for TN, COD and chroma by the combined process reached 72%, 74% and 82%, respectively. Within the 200 days-running of the combined process, the contents of polysaccharide and protein in extracellular polymeric substances of membrane cake layer were 52 mg·L⁻¹ and 17 mg·L⁻¹, respectively. The change of membrane flux indicated that the decay rate of flux was slow at a low flux stage, and 80%~90% initial flux could be recovered after cleaning. Results indicated that the combined process is a feasible solution for treating the active printing wastewater, and can provide reference for its industrial application.

Keywords reactive printing; high nitrogen; dye; anammox; membrane bioreactor