



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202105151

中图分类号 X52

文献标识码 A

郑思佳, 张光明, 王爱杰, 等. 光合细菌-膜生物反应器模拟工业通量处理啤酒废水的膜污染特性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(9): 3083-3091.

ZHENG Sijia, ZHANG Guangming, WANG Aijie, et al. Membrane fouling characteristics of photosynthetic bacteria-membrane bioreactor in brewery wastewater treatment under simulated industrial flux[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(9): 3083-3091.

## 光合细菌-膜生物反应器模拟工业通量处理啤酒废水的膜污染特性

郑思佳<sup>1</sup>, 张光明<sup>1,2,\*</sup>, 王爱杰<sup>3</sup>, 朱达<sup>4</sup>

1. 中国人民大学环境学院, 北京 100872

2. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300130

3. 中国科学院环境生物技术重点实验室, 北京 100085

4. 南通聚益成广生物科技有限公司, 南通 226300

第一作者: 郑思佳(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 光合细菌污水资源化。E-mail: zimsijia@ruc.edu.cn

\*通信作者: 张光明(1973—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制与资源化。E-mail: 2020017@hebut.edu.cn

**摘要** 为实现光合细菌-膜生物反应器 (PSB-MBR) 的工业化规模应用, 利用 PSB-MBR 在模拟工业通量运行条件下处理啤酒废水, 考察了运行通量、PSB 浓度、进水 COD、温度等运行参数对 PSB-MBR 运行过程中的膜污染影响。结果表明, 较高的运行通量、微生物浓度、进水 COD, 较低的运行温度均会增加膜阻力、加大膜污染, 其中进水 COD 是最重要的影响因素。模拟工业通量运行时, PSB-MBR 会产生较严重的膜污染, 大量污染物会覆盖膜的原有结构, 其中主要污染物是 PSB 菌体及其代谢产物带来的有机污染。在  $17.4 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  的工业通量下, PSB-MBR 可持续运行, 在物理清洗 (5 min 水洗) 无法满足系统运行要求时, 使用 0.75% NaClO 溶液浸泡 2 h 进行化学清洗能 100% 恢复膜通量。在模拟工业通量下, PSB-MBR 系统的膜污染程度比常规 MBR 低, 但比已有研究的低通量 PSB-MBR 高。本研究结果可为 PSB-MBR 的工业化应用提供参考。

**关键词** 光合细菌-膜生物反应器; 工业通量; 膜污染; 工业化

中国酒业协会的数据显示, 2019 年我国啤酒产量达  $3.765 \times 10^4 \text{ t}$ , 每 t 啤酒需排放的废水量约为  $3 \text{ t}^{[1]}$ , 其 COD 约为  $780 \sim 3\,610 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1[2]}$ 。目前常用的厌氧-好氧法处理啤酒废水效果较好, 但会产生大量剩余污泥。光合细菌 (PSB) 可以高效降解啤酒废水中的污染物, 同时利用其中 C、N、P 合成菌体; PSB 菌体中富含蛋白质、多糖、类胡萝卜素、叶绿素、辅酶 Q10 等高价值物质, 可广泛用于畜牧、农业、渔业等领域, 也可作为食品与药物的原材料, 因此, PSB 技术是一项非常有潜力的新型污水资源化技术<sup>[3-4]</sup>。

PSB 几乎不产生胞外聚合物 (EPS), 但沉降性能差, 不易实现菌体回收。膜生物反应器 (MBR) 结合了传统的生物处理单元与膜分离单元<sup>[6]</sup>, 通过膜的高效截留作用使微生物被完全截留在

收稿日期: 2021-05-27; 录用日期: 2021-08-18

基金项目: 国家自然科学基金 (52070067), 中国科学院环境生物技术重点实验室开放课题 (kf2020013)

反应器内,因而既有利于废水的一步达标<sup>[7]</sup>,也有利于微生物的高效生长、繁殖和富集<sup>[8]</sup>。国内外学者将PSB、光生物反应器与膜组件结合起来,开发了光合细菌-膜生物反应器(PSB-MBR),在提高污水处理效果的同时可实现菌体的富集与回收<sup>[9]</sup>。该方法具有操作简便、处理效果好、生物资源回收率高<sup>[10]</sup>等优点,其菌体回收率可高达99.5%<sup>[11]</sup>。

膜污染是MBR应用中的关键问题<sup>[12]</sup>,会对反应器的运行性能与效果产生负面影响。QIN等<sup>[13]</sup>、彭猛<sup>[14]</sup>研究了PSB-MBR处理啤酒废水的膜污染,发现膜污染较低,推测其原因是该系统的胞外聚合物(EPS)浓度较低。然而,现有PSB-MBR研究均采用较低的运行通量,如HÜLSEN等<sup>[15]</sup>设定的PSB-MBR恒定通量为 $2.1 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ,其它研究也在类似水平。然而,实际污水处理厂的MBR通量为 $20\sim 30 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ,比现有PSB-MBR系统通量高10倍。如此大的差异,使得现有研究无法反映未来在工业运行中可能的PSB-MBR膜污染。要实现该技术的工业化应用,将其膜通量调整为工业运行通量,会更具有参考价值。

本研究模拟工业通量,设计了PSB-MBR处理啤酒废水的一系列实验,考察了在不同的运行通量、进水COD、温度和PSB浓度下的膜污染变化情况,以期PSB-MBR的工业化应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试原料与反应器

1) PSB菌种。菌种为通用商业菌种,其中红假单胞菌(*Rhodospseudomonas palustris*)比例超过80%。

2) 供试废水。前期实验结果表明,PSB-MBR工艺处理模拟啤酒废水与实际啤酒废水效果一致,为方便操作,本研究采用人工配制啤酒废水。分别对啤酒稀释10、20、30倍,获得模拟废水COD约为 $7\ 400$ 、 $3\ 700$ 、 $2\ 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,对应高、中、低浓度废水;加入硫酸铵以补充氮源,控制C/N比约为20。

3) PSB-MBR反应器。反应器结构如图1所示,为长方体玻璃反应器,长 $\times$ 宽 $\times$ 高为 $30 \text{ cm}\times 8 \text{ cm}\times 45 \text{ cm}$ ,有效体积10 L。本研究采用分体式MBR,反应器I是光生物反应器,提供光源,用于PSB生物处理,处理后的废水进入反应器II(膜分离反应器),回收PSB。反应器I双侧白炽灯光照,强度为 $2\ 000 \text{ lux}$ 。反应器II采用平板膜(FP-T008, PVDF, 上海SINAP膜科技有限公司),膜片的长度为22 cm,宽0.6 cm,高32 cm,膜面积为 $0.1 \text{ m}^2$ 、孔径为 $0.1 \mu\text{m}$ 、运行压力为 $10\sim 50 \text{ kPa}$ 。这也是工业上常用的膜品种及运行压力。其它设备包括蠕动泵、氧气泵、沙头、管道、阀门、压力表、控温棒等。

### 1.2 实验方法及运行参数

生物反应器I。PSB接种量为 $200\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,废水利用氢氧化钠和盐酸溶液调节pH为 $7.2\sim 7.6$ 。通过氧气泵和DO仪控制溶解氧(DO)为 $0.2\sim 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,利用控温棒控制温度为约 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,水力停留时间3 d。3种啤酒废水经过PSB处理后,COD分别为171、425、 $1\ 005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值),COD去除率为 $80\%\sim 93\%$ 。

膜分离反应器II。该反应器运行参数取值尽量模拟可能的工业运行参数,因此取值范围较窄。生物处理后的废水输送到膜分离反应器II中,分别考察不同进水通量、进水COD、运行温度

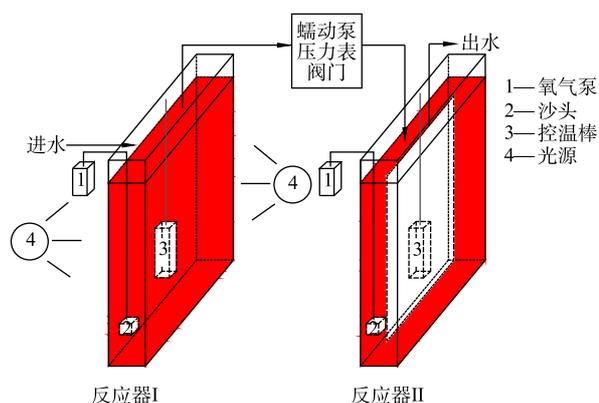


图1 PSB-MBR反应器示意图

Fig. 1 Schematic of photosynthetic bacteria-membrane bioreactor (PSB-MBR)

和 PSB 浓度对运行过程中膜污染的影响。如无特殊说明, 反应器 II 的进水 COD 为  $170 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PSB 浓度为  $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、运行通量为  $17.4 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。

运行通量。设置 2 组反应器的运行通量为  $17.4$ 、 $23.4 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ , 这个范围是常见的污水处理膜通量, 比通常的 PSB-MBR 实验研究高 10 倍<sup>[13-16]</sup>。

进水 COD。根据生物反应器处理低、中、高废水的出水水质, 膜分离反应器进水 COD 分别设置为  $170$ 、 $425$ 、 $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

运行温度。利用控温棒控制设定温度分别为常温 ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、低温 ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 以考察低温下的膜污染。

PSB 浓度。前期实验表明, PSB 浓度低于  $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 污染物去除率低; 高于  $1\,500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, PSB 的增值率低; 在  $1\,000\sim 1\,500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内可以同时满足污染物去除与菌体合成以便后续回收利用。因此, 控制进入反应器 II 的 PSB 浓度分别为  $1\,000$ 、 $1\,300$ 、 $1\,500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.3 分析方法

1) 水质分析。从反应器中取  $10 \text{ mL}$  的菌-水混合物, 在  $9\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  下离心  $10 \text{ min}$  后获得上清液用于水质检测。利用重铬酸钾法快速检测 COD<sup>[17]</sup>。根据国标 HJ 535-2009 使用 TU-1900 分光光度计在  $420 \text{ nm}$  的吸光度下分析氨氮<sup>[18]</sup>。PSB 的生物量检测方法参考 LU 等<sup>[19]</sup>的方法。

2) 膜污染阻力分析。根据达西定律(式 1), 测量平板膜在过滤过程中随时间变化的膜污染阻力, 评估 PSB-MBR 系统中膜污染程度。

$$R_t = R_m + R_f = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J} \quad (1)$$

式中:  $R_t$  为膜的总过滤阻力,  $\text{m}^{-1}$ ;  $R_m$  为膜的固有阻力,  $\text{m}^{-1}$ ;  $R_f$  为膜丝污染阻力,  $\text{m}^{-1}$ ;  $\Delta P$  为膜两侧的压力差,  $\text{Pa}$ ;  $\mu$  为透过液动力学粘度,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;  $J$  为膜通量,  $\text{m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ 。

3) 膜污染表征。用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800 型) 对平板膜表面的微观结构进行观察, 对膜表面的污染情况进行表征。将膜片浸泡在超纯水中  $24 \text{ h}$  后, 经  $0.45 \mu\text{m}$  膜过滤后取过滤液, 采用三维荧光光谱 (Hitachi F-7000 型) 分析膜污染。

4) 膜清洗。膜清洗有 2 种方式, 其中物理清洗是用清水洗涤膜表面  $5 \text{ min}$ ; 化学清洗是将膜片浸入  $0.75\% \text{ NaClO}$  溶液中浸泡  $2 \text{ h}$  后, 用清水冲洗膜表面  $5 \text{ min}$ <sup>[14]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 操作参数对膜污染的影响

在传统 MBR 的运行过程中, 高运行通量、高 COD 均会加剧污染物在膜表面的富集, 从而加速膜污染的产生; 一定的温度条件可能会引起微生物状态的变化, 导致 EPS 浓度升高, 进而加剧膜污染。因此, 本研究分别考察了不同的运行通量、膜反应器 II 进水 COD 与 PSB 浓度、运行温度等对膜的影响。当膜通量下降至初始值的  $80\%$  时即判定膜受到污染。图 2 显示了不同操作参数对膜污染阻力的影响。

在膜设计通量范围内, 膜通量随着运行通量的增加而增加 (图 2(a)), 而膜阻力也明显随运行通量增加。以  $23.4 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  通量运行时, 污染后膜阻力为  $7.44 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ , 比清洁膜高  $99.5\%$ ; 与低运行通量相比, 运行通量增加了  $34.5\%$ , 膜阻力增加了  $18.3\%$ 。QIN 等<sup>[13]</sup> 在一体式 PSB-MBR 反应器中以  $6.25 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  的低通量运行时的膜阻力达到了比本研究更高的水平, 其原因是 QIN 等<sup>[13]</sup> 采用了一体式 MBR, 而本研究所使用的属于分体式 MBR (生物反应与膜分离分置 2 个反应器), 本研究结果与唐艳报道的结果<sup>[20]</sup> 一致, 分体式 MBR 的膜污染比一体式低, 2 个反应器分开调整, 也更灵活, 更适于未来 PSB-MBR 系统的工业发展。

膜分离反应器的进水浓度高,也导致了膜阻力增加,通量下降(图2(b))。当膜的进水COD为 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,膜通量达到 $3.42\times 10^6\ \text{m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ ,比初始值下降了29.19%,降幅高于其余2组处理,膜阻力则增大了218.5%。进水浓度高带来较高的膜阻力是MBR运行的正常现象<sup>[21]</sup>,这可能是由于高COD导致废水中多糖/蛋白质的浓度的升高,而蛋白质类是造成膜污染的主要物质<sup>[22]</sup>,因此带来了较高的膜阻力。PENG等<sup>[16]</sup>研究了以 $5.56\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 运行通量处理COD为 $2\ 800\sim 4\ 800\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的啤酒废水时,COD的平均去除率达到了95%,膜通量下降平缓,这与本研究中不同进水COD的膜通量变化基本一致。

运行温度对膜污染阻力影响较大(图2(c))。低温条件下的污染膜污染阻力为 $1.06\times 10^{12}\ \text{m}^{-1}$ ,高于常温条件(增加了68.5%)。这可能是由于,在低温条件时,PSB的生长和代谢活动大大降低,导致大量的菌体易沉积在膜表面<sup>[23]</sup>,从而导致膜阻力增高,其它MBR膜污染研究者也报道了类似现象<sup>[24]</sup>。此外,常规An MBR(厌氧膜生物反应器)在常温运行时的膜阻力通常在 $6.0\times 10^{13}\ \text{m}^{-1}$ 以上<sup>[20,25]</sup>,而本研究中PSB-MBR的膜阻力比其小了100倍,可见,在常温条件使用PSB-MBR处理啤酒废水具有一定的优势。

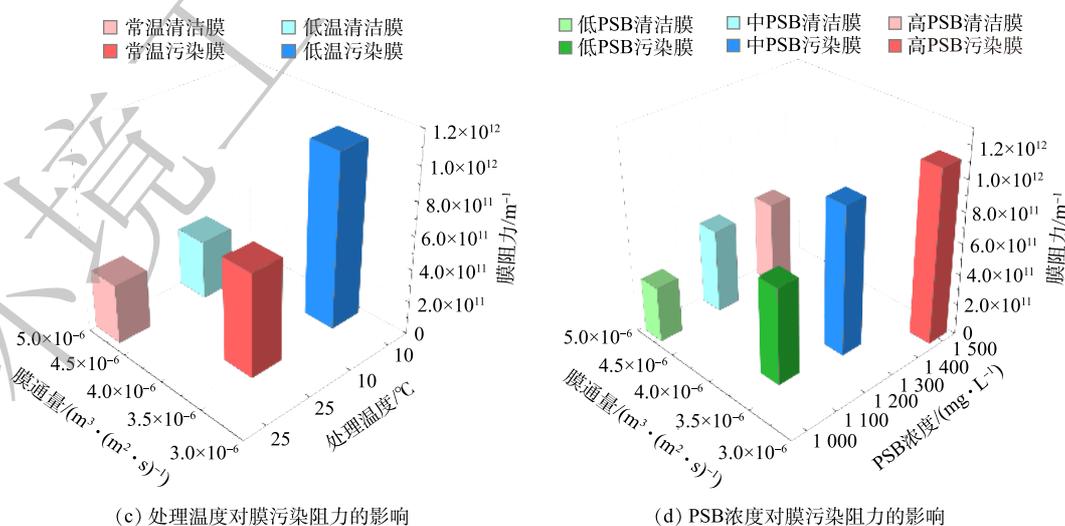
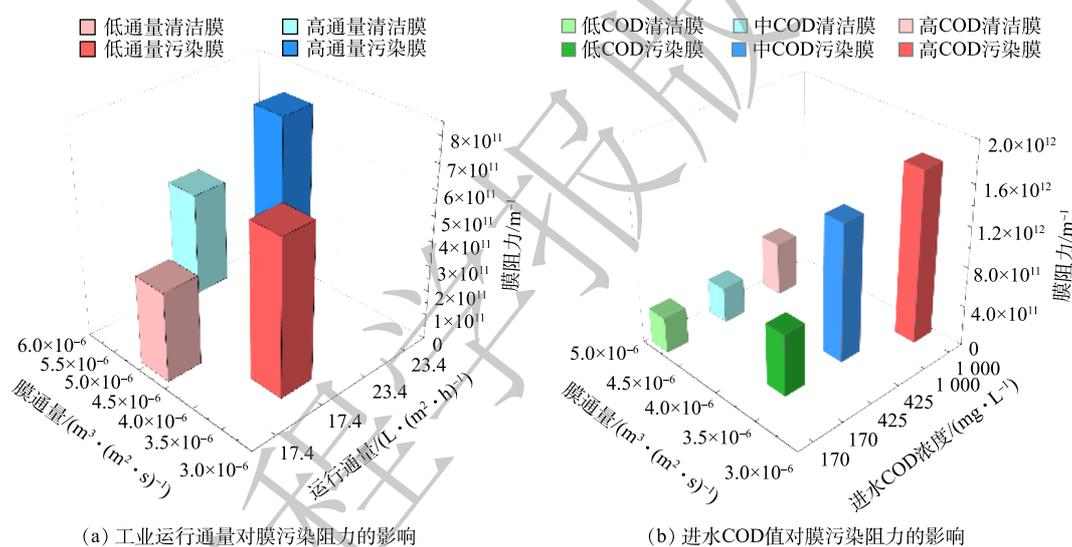


图2 不同操作参数对膜污染阻力的影响

Fig. 2 The influence of membrane fouling resistance by different operating parameters

膜污染随着 PSB 浓度的上升逐渐加剧(图 2(d)), 当 PSB 浓度为  $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 污染后的膜通量为  $3.17\times 10^6\ \text{m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ , 相比初始膜通量下降了 34.37%; PSB 为  $1\ 200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 下降了 25.88%; PSB 为  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 下降了 24.02%。这符合 MBR 的正常运行现象, 微生物浓度越高, 对膜阻力造成的影响越大, 反应器中大量 PSB 聚集在膜表面, 堵塞膜孔隙, 从而导致膜污染迅速产生<sup>[26]</sup>。而随着 PSB-MBR 的不断运行, 即使是以低通量运行, 随着微生物的不断累积, 膜通量也会下降 70% 左右<sup>[13]</sup>, 因此需要对系统中的 PSB 浓度进行控制。

根据膜阻力变化情况, 本研究中进水 COD 是影响膜污染最重要的因素, 其次为 PSB 浓度、温度、运行通量 ( $1.72\times 10^{12}\ \text{m}^{-1} > 1.12\times 10^{12}\ \text{m}^{-1} > 1.06\times 10^{12}\ \text{m}^{-1} > 7.44\times 10^{11}\ \text{m}^{-1}$ )。而在对 An MBR 运行影响因素的相关研究中, 温度是影响其运行特性最主要的因素, 其次是污泥(或 COD 负荷)<sup>[21]</sup>, 这主要是由于温度会导致厌氧微生物通过分泌 EPS 等物质影响污泥的特性从而使得污泥絮体增大、膜污染加剧<sup>[25]</sup>。PSB 几乎不产生 EPS, 主要可能是由废水中的有机负荷及菌体代谢造成膜污染。因此, 进水 COD 成为了 PSB-MBR 模拟工业通量运行的主要影响因素, 这也与彭猛<sup>[14]</sup>使用低通量研究时获得的结果一致。

## 2.2 PSB-MBR 中膜污染分析

设定多次进行物理清洗后, 膜通量无法恢复至初始通量的 80% 时为严重污染。根据 2.1 节中的结果, 设置参数为, 膜分离反应器 II 进水 COD  $170\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PSB  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、常温 ( $25\ ^\circ\text{C}$ )、运行通量  $17.4\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ , 在该条件下进行膜污染分析。利用 SEM 对运行后的 PSB-MBR 系统中膜的表面特性进行了物理分析。图 3(a) 显示, 清洁膜片在放大倍数为 5.00 k 时表面平滑, 无污染物存在; 在放大 30.0 k 时呈现明显孔隙结构, 可以判断照片中显示的孔隙即为膜片的过滤孔隙。图 3(b) 显示, 严重污染膜在放大倍数为 5.00 k 的条件下, 表面覆满污染物质; 而图 3(d) 则显示污染物中有一些椭圆形物体堆积, 无法显示原有孔隙结构, 这说明膜孔已被堵塞, 大分子污染物堆积在膜

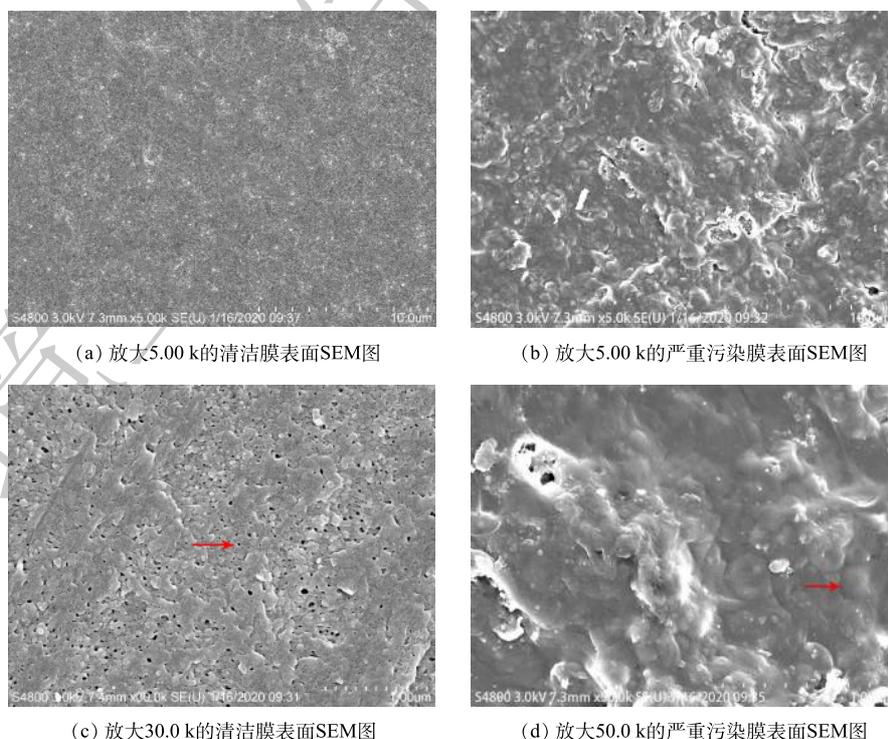


图 3 膜表面 SEM 图

Fig. 3 SEM images of surfaces for membrane

表面。因此,在模拟工业通量运行时,PSB-MBR会产生较严重的膜污染,大量污染物会覆盖膜的原有结构,导致反应器的后续运行性能下降。而现有的PSB-MBR研究采用比工业通量低10倍的通量,并未发现这么明显的膜污染<sup>[15]</sup>。

通过三维荧光光谱法对膜表面物质进行了分析,结果如图4所示。图4(a)显示,清洁膜表面主要为亲水性大分子蛋白类有机物,而图4(b)中则显示膜污染物质中含有亲水性大分子蛋白类有机物与有腐殖质。由于进水为模拟啤酒废水,不含大分子蛋白质与腐殖质<sup>[27]</sup>,结合SEM分析结果(图3),可以推测,造成膜污染的主要是有机污染,来自PSB及其降解或分泌物质。

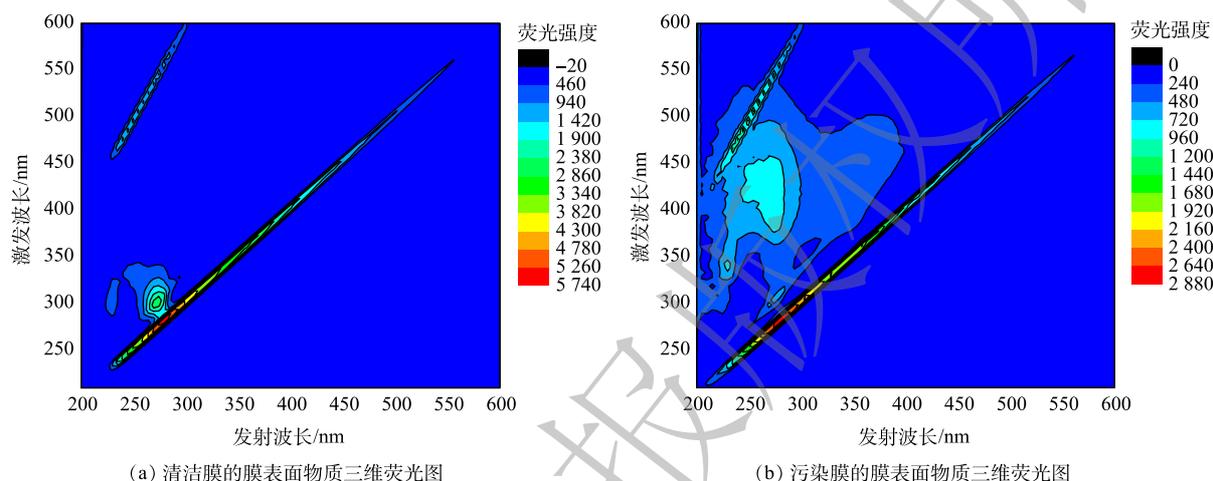


图4 膜表面物质的三维荧光图

Fig. 4 EEM images of surfaces for membrane

膜污染通常分为3个阶段,分别为初始污染阶段、缓慢污染阶段及跨膜压差(TMP)跃升阶段<sup>[28]</sup>。在初始污染阶段,膜表面与混合液发生相互作用,粒径小于膜孔径的污染物颗粒进入膜孔,其中一些被吸附于膜孔内,减小了膜孔的有效直径。因此,膜通量由 $4.83 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 轻微下降至 $4.67 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。当膜孔吸附趋于饱和时,大分子物质就会被吸附在膜表面上,导致膜孔初步堵塞。在缓慢污染阶段,传统MBR随着运行时间的推移,在膜面上出现了污泥絮体沉积及EPS累积,并逐步形成滤饼层<sup>[29]</sup>。然而,PSB与传统生物处理中的活性污泥不同,几乎不产生EPS也不能形成微生物絮体,因此,PSB-MBR中第2阶段膜污染机理与其不同。PSB的直径比活性污泥中常见细菌小(低至 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ )且不形成絮体(类似活性污泥絮体),而所使用的平板膜孔径为 $0.1 \mu\text{m}$ ,因此,在缓慢污染阶段中,可能是PSB菌体及代谢产物与分解的废水成分逐渐堆积形成滤饼,加快了膜孔的堵塞,膜通量缓慢下降至了 $4.17 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。在TMP跃升阶段,主要是随着各种污染物不断在滤饼层内部被截留、沉积,污染层结构逐渐致密化直到连通性消失,从而导致TMP从 $0.05 \text{ MPa}$ 突然升高到 $0.06 \text{ MPa}$ ,跨膜通量不断下降,达到 $3.42 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。这一现象与传统MBR较为类似,由于其它低通量PSB-MBR研究中并没有对膜污染阶段的详细报道,因此无法进行横向对比。

### 2.3 膜清洗

为使已经产生污染的膜恢复膜通量,需要对其进行清洗。膜清洗方法主要分为物理清洗和化学清洗。在反应器运行过程中,对平板膜进行周期性物理清洗(清水冲洗5 min)。由图5所示,初始阶段物理清洗效果很好,膜通量几乎完全恢复。第4次清洗前,膜通量下降到起始膜通量的62%,物理清洗后膜通量100%恢复;第11次物理清洗仍然可以使膜通量恢复至起始膜通量的97%。郭雅妮等的<sup>[30]</sup>研究表明,传统MBR中物理清洗后膜通量仅恢复至新膜的70%。因此,PSB-

MBR 系统中物理清洗效果远比传统 MBR 好, 这有利于延长膜片的使用寿命。其原因是, 由于 PSB 几乎不产生 EPS, 因此, 传统 MBR 中污染最严重也较难清洗的 EPS 污染在 PSB-MBR 中几乎没有贡献, 从而使得在 PSB-MBR 系统中物理清洗效果显著。然而, 随着物理清洗次数的增加, 膜通量恢复效果仍然在缓慢下降, 这是因为有机污染逐渐积累, 污染层结构逐渐致密化, 导致物理清洗效果开始变差。在彭猛<sup>[4]</sup>的研究中, 物理清洗 40 次, 膜通量仍然可以 100% 恢复。这是因为, 其采用的是低通量, 其通量仅为本文研究的 8%~15%。从图 2(a) 可知, 通量越低, 膜阻力越小, 越容易恢复。这一结果也表明, 在工业通量下, PSB-MBR 系统的膜污染虽然比常规 MBR 低, 但是比现有研究低通量 PSB-MBR 高。

当物理清洗无法使膜通量恢复至 80% 时, 需要采用化学清洗以恢复膜通量。AHMAD 等<sup>[31]</sup>研究了不同化学清洁剂对化学清洗后膜通量的恢复效果, 发现用 0.75% NaClO 溶液的清洗效果最好, 可以恢复约 98% 膜通量并且使膜孔基本恢复。康永和胡肖勇<sup>[32]</sup>发现, 采用 2.0%~5.0% 的 NaClO 溶液清洗膜时, 既可以去除污垢, 又可以去除膜孔内附着的微生物和蛋白质等有机污染物。谢元华等<sup>[33]</sup>利用 0.1% 的 NaClO 溶液浸泡机械清洗后的膜 2 h 后, 过膜阻力几乎完全恢复。根据以上研究, 本研究使用 NaClO 溶液作为化学清洗药品, 具体化学清洗方法为 0.75% NaClO 溶液浸泡 2 h。清洗后膜通量 100% 恢复, 4 次清洗后仍然可达到这一效果。

此外, 本研究采用三维荧光光谱法分析了化学清洗后的膜, 结果见图 6。化学清洗后的膜表面, 主要污染物质是亲水性小分子蛋白类有机物, 而由图 4(b) 可知, 污染膜表面主要污染物是腐殖质和大分子蛋白类有机物, 表明化学清洗将膜表面的大分子污染物转化成为小分子物质。其原因是 NaClO 的氧化性及其对微生物细胞的破坏作用。这一现象与常规 MBR 膜化学清洗相似<sup>[34]</sup>, NaClO 碱洗后膜通量几乎完全恢复, 这说明有机污染是造成膜污染的主要原因。

### 3 结论

1) PSB-MBR 模拟工业级别运行通量 ( $17.4 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ) 时, PSB-MBR 膜污染比现有研究中低通量下 PSB-MBR 膜污染高, 但远低于常规 MBR 污染, 其原因是 PSB 几乎不产生 EPS。

2) 高运行通量、高 PSB 浓度、高 COD、低温会提高膜阻力, 加剧膜污染。

3) 造成 PSB-MBR 系统膜污染的主要来源是 PSB 菌体本身及其代谢产物。

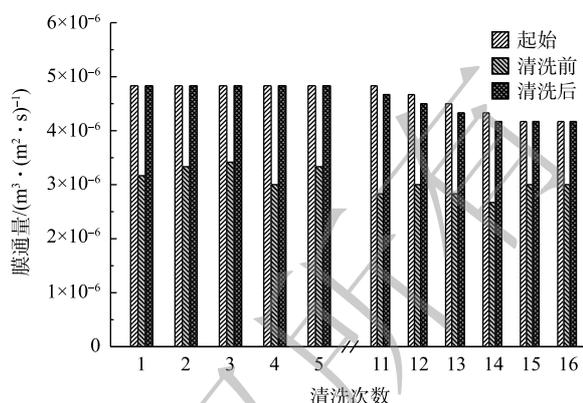


图 5 每次进行物理清洗的膜通量变化

Fig. 5 Changes in membrane flux after repeated physical cleaning

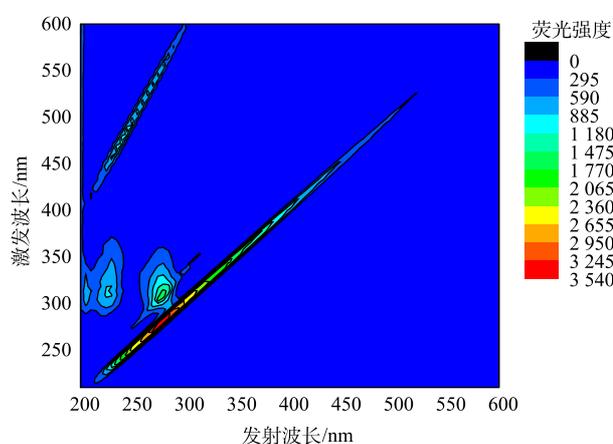


图 6 化学清洗 (0.75% NaClO 溶液浸泡 2 h) 后的膜的三维荧光图

Fig. 6 EEM image of membrane after chemical cleaning (0.75% NaClO, 2 h)

4) 物理清洗无法使膜通量恢复至 80% 时, 化学清洗可以恢复膜通量, 通过将原污染物中的腐殖质转变为亲水性小分子蛋白类有机物, 解决膜孔堵塞问题。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国工业和信息化部 [EB/OL]. [2021-01-04]. [https://wap.miit.gov.cn/jgsj/jns/xydt/art/2021/art\\_9b23d032bada4716a7ec62ae189256f8.html](https://wap.miit.gov.cn/jgsj/jns/xydt/art/2021/art_9b23d032bada4716a7ec62ae189256f8.html)
- [2] 徐跃武. 生物接触氧化法在啤酒工业废水处理中的应用[J]. *资源节约与环保*, 2020, 8: 67-68.
- [3] 戴晓. 光合细菌菌体分离回收以及实现啤酒废水资源化的研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2010.
- [4] LU H, ZHANG G, ZHENG Z, et al. Bio-conversion of photosynthetic bacteria from non-toxic wastewater to realize wastewater treatment and bioresource recovery: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 383-399.
- [5] KAEWSUK J, THORASAMPAN W, THANUTTAMAVONG M, et al. Kinetic development and evaluation of membrane sequencing batch reactor (MSBR) with mixed cultures photosynthetic bacteria for dairy wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(5): 1161-1168.
- [6] 郑祥, 朱小龙. 膜生物反应器在水处理中的应用[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1(5): 12-20.
- [7] MENG F, YANG A, WANG H, et al. One-step treatment and resource recovery of high-concentration non-toxic organic wastewater by photosynthetic bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 251: 121-127.
- [8] 李艳松, 吕佳. 膜生物反应器污水处理工艺在我国的运用现状探讨[J]. *环境与发展*, 2018, 30(5): 97-99.
- [9] 吴莎. 光合细菌-膜生物反应器处理VB12废水的研究[J]. *河北科技大学学报*, 2008, 29(1): 23-26.
- [10] YANG A, ZHAO W, PENG M, et al. A special light-aerobic condition for photosynthetic bacteria-membrane bioreactor technology[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 820-823.
- [11] LU H, ZHANG G, DAI X, et al. A novel wastewater treatment and biomass cultivation system combining photosynthetic bacteria and membrane bioreactor technology[J]. *Desalination*, 2013, 322: 176-181.
- [12] 魏源送, 郑祥, 刘俊新. 国外膜生物反应器在污水处理中的研究进展[J]. *工业水处理*, 2003, 23(1): 1-7.
- [13] QIN L, LIU Q, MENG Q, et al. Anoxic oscillating MBR for photosynthetic bacteria harvesting and high salinity wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 69-77.
- [14] 彭猛. 光合细菌MBR反应器处理啤酒废水运行特性及菌群结构变化研究[D]. 中国人民大学, 2018.
- [15] HÜLSEN T, BARRY E M, LU Y, et al. Domestic wastewater treatment with purple phototrophic bacteria using a novel continuous photo anaerobic membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2016, 100: 486-495.
- [16] PENG M, YANG A, CHEN Y, et al. Microbiology Community Changes During the Start-up and Operation of a Photosynthetic Bacteria-Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2018, 1: 1-8.
- [17] 杨晓珊. 重铬酸钾法快速检测COD[J]. *环境科学导刊*, 1998, 17(1): 61-63.
- [18] 中华人民共和国环境保护部. HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S]. 中国环境科学出版社. 2009.
- [19] LU H, ZHANG G, WAN T, et al. Influences of light and oxygen conditions on photosynthetic bacteria macromolecule degradation: Different metabolic pathways[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(20): 9503-9508.
- [20] 唐艳. 新型复合式膜生物反应器处理生活污水试验研究[D]. 武汉理工大学, 2006.
- [21] 原晓玉, 郭新超, 田昕茹. 温度对分置式厌氧膜生物反应器处理效果及膜污染的影响[J]. *环境工程*, 2017, 35(12): 45-50.
- [22] 刘韩超. 原水COD/N对膜生物反应器膜污染的影响研究[D]. 山东大学, 2011.
- [23] 李菊, 唐书娟, 王志伟. 温度对膜生物反应器运行特性及膜污染的影响[J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(5): 110-114.
- [24] 申世峰, 陈立, 郭兴芳, 等. A/O-MBR工艺脱氮除磷效果及膜污染特性研究[M]. 中国土木工程学会全国排水委员会

2012年年会论文集. 南宁. 2012: 172-178.

- [25] 苗妍, 王志伟, 梅晓洁, 等. 温度与负荷对厌氧膜生物反应器运行特性的影响研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(03): 101-105.
- [26] 高亚洁. 论MBR中微生物对膜污染的影响[J]. 黑龙江科技信息, 2010, 13: 29-29.
- [27] 程澄, 吴静, 王士峰, 等. 某啤酒废水的三维荧光特征[C]. 中国环境科学学会, 2015.
- [28] 韩永萍, 肖燕, 宋蕾, 等. MBR膜污染的形成及其影响因素研究进展[J]. 膜科学与技术, 2013, 1: 102-110.
- [29] MENG F, ZHANG H, YANG F, et al. Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors[J]. Separation & Purification Technology, 2006, 51(1): 95-103.
- [30] 郭雅妮, 同帆, 于翔. MBR工艺处理印染废水中膜的污染和清洗[J]. 水处理技术, 2007, 33(4): 72-74.
- [31] AHMAD A L, YASIN N H M, DEREK C J C, et al. Chemical cleaning of a cross-flow microfiltration membrane fouled by microalgal biomass[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(1): 233-241.
- [32] 康永, 胡肖勇. 膜污染机理与化学清洗方式研究[J]. 清洗世界, 2012, 28(2): 28-33.
- [33] 谢元华, 朱彤, 徐成海, 等. 金属膜生物反应器中膜污染清洗方法[J]. 化学工程, 2010, 38(10): 190-193, 199.
- [34] 黄霞, 莫耀. MBR在净水工艺中的膜污染特征及清洗[J]. 中国给水排水, 2003, 19(5): 8-12.

(责任编辑: 金曙光)

## Membrane fouling characteristics of photosynthetic bacteria-membrane bioreactor in brewery wastewater treatment under simulated industrial flux

ZHENG Sijia<sup>1</sup>, ZHANG Guangming<sup>1,2,\*</sup>, WANG Aijie<sup>3</sup>, ZHU Da<sup>4</sup>

1. School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China

2. School of Energy & Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

3. Key Laboratory of Environmental Biotechnology Chinese Academy of Science, Beijing 100085, China

4. Nantong JuyiChengguang Biological Technology Co. LTD, Nantong 226300, China

\*Corresponding author, E-mail: 2020017@hebut.edu.cn (G. Zhang)

**Abstract** In order to realize the industrial scale application of photosynthetic bacteria-membrane bioreactor (PSB-MBR), in this paper, PSB-MBR was used to treat beer wastewater under simulated industrial flux operating conditions, and the effects of operating parameters such as operating flux, PSB concentration, influent COD concentration, and temperature on membrane contamination in the PSB-MBR process were investigated. The results showed that high operating flux, PSB concentration, influent COD concentration, and low operating temperature would increase membrane resistance and membrane contamination, with influent COD concentration being the most important influencing factor. Compared to PSB-MBR operating at low flux, the PSB-MBR produces more serious membrane contamination at simulating industrial flux operation, with large number of contaminants covering the original structure of the membrane. The main contaminants were organic contamination from the PSB and its metabolites. At an industrial flux of  $17.4 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , the PSB-MBR can be operated continuously. When physical cleaning (5 min water wash) cannot meet the system operation requirements, chemical cleaning with 0.75% NaClO solution for 2 h can restore 100% of the membrane flux. Operating at industrial flux, the membrane contamination of the PSB-MBR system was lower than that of conventional MBR and higher than that of the low flux PSB-MBR in existing studies. The results of this study can provide a reference for the industrial application of PSB-MBR.

**Keywords** PSB-MBR; Industrial flux; Membrane fouling; Industrialization