



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202303028

中图分类号 X703

文献标识码 A

蒋天申, 刘新颖, 赵珮屹, 等. 负荷与混合方式对厌氧膜生物反应器中甲烷气-液分配特征的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2402-2411. [JIANG Tianshen, LIU Xinying, ZHAO Peiyi, et al. Effects of load and mixing mode on methane gas-liquid distribution characteristics in anaerobic membrane bioreactors[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(7): 2402-2411.]

# 负荷与混合方式对厌氧膜生物反应器中甲烷气-液分配特征的影响

蒋天申<sup>1,2</sup>, 刘新颖<sup>1,2</sup>, 赵珮屹<sup>1,2</sup>, 曲丹<sup>1,2</sup>✉

1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京市水体污染源控制技术重点实验室, 北京 100083

**摘要** 厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactors, AnMBR) 出水普遍存在过饱和的溶解性甲烷 (dissolved methane, DCH<sub>4</sub>), 易造成能量流失和温室效应, 阐明 AnMBR 中甲烷气-液分配特征对提高甲烷回收率具有重要意义。为此, 本文研究了负荷和混合方式对 AnMBR 中甲烷气-液分配特征的影响。结果表明, 在 35 °C, 负荷为 0.6~1.8 kg·(m<sup>3</sup>·d)<sup>-1</sup> 的条件下, AnMBR 实现了较好的有机物去除效果 (COD 去除率>90%), 运行过程 DCH<sub>4</sub> 均处于过饱和状态 (过饱和度为 1.3~2.1), 随着负荷的提升 DCH<sub>4</sub> 浓度升高, 过饱和度有所下降; 相比于循环混合, 在浪式脉冲混合条件下的甲烷传质系数 (K<sub>La</sub>) 更大, 其中 DCH<sub>4</sub> 浓度、过饱和度及 DCH<sub>4</sub> 占进水 COD 的比例均较低。AnMBR 大部分进水 COD 转化为甲烷, 主要以气态形式存在 (50.2%~60.0%)。浪式脉冲混合时反应器总能耗比循环混合降低了 85.9%~88.0%, 提升负荷有利于实现 AnMBR 处理废水过程的能量平衡。

**关键词** 厌氧膜生物反应器 (AnMBR); 溶解性甲烷; 负荷; 混合方式; 传质系数

水资源短缺与能源危机推动了水处理技术的革新。在“双碳”背景下, 传统的以能耗换水质的水处理技术已无法满足可持续发展的要求<sup>[1]</sup>。开发以能源再生-资源回收为目的的新技术, 降低水处理过程中的碳排放, 对于实现我国的“双碳”目标有着重要意义<sup>[2]</sup>。与传统的好氧生物处理技术相比, 厌氧生物处理技术能够在废水处理过程中实现资源回收和能源再生, 在水处理中具有广阔的应用前景<sup>[3-4]</sup>。近年来厌氧生物处理技术开始逐步应用于低浓度废水 (如市政污水) 的处理, 但有机物含量低时厌氧微生物生长缓慢, 且低产气量较难实现泥水混合液的充分搅拌, 导致有机物的去除转化效果不理想, 从而限制了厌氧技术在低浓度废水处理中的应用<sup>[5]</sup>。厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactors, AnMBR) 采用厌氧处理与膜分离相结合的方式, 将水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 和污泥龄 (sludge retention time, SRT) 分开<sup>[6]</sup>, 有效弥补了传统厌氧生物处理技术存在的弊端, 具有生物量大、出水水质高以及能耗低等优点<sup>[7]</sup>, 是实现低浓度废水厌氧生物处理的理想技术。

已有很多研究报道了 AnMBR 用于处理低浓度废水时可以实现较好的有机物去除和产甲烷性能, 但运行过程中存在着膜污染的问题, 常需要通过沼气循环、混合液回流等方式增大体系混合程度来减轻膜污染。另一方面, AnMBR 出水中含有较多的溶解性甲烷 (dissolved methane, DCH<sub>4</sub>),

收稿日期: 2023-03-04; 录用日期: 2023-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52170020)

第一作者: 蒋天申 (1999—), 女, 硕士研究生, [Jiangtianshen2020@163.com](mailto:Jiangtianshen2020@163.com); ✉通信作者: 曲丹 (1982—), 女, 博士, 教授, [qudan@bjfu.edu.cn](mailto:qudan@bjfu.edu.cn)

甲烷是一种温室气体,  $\text{DCH}_4$  解吸后<sup>[8]</sup>(释放到大气)会造成能量流失和温室效应。现有研究<sup>[9-11]</sup>表明, AnMBR 出水  $\text{DCH}_4$  的质量浓度为  $8.8\sim 19.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 因此, 而流失的甲烷占总甲烷产量的 23%~88%。在较多研究中, 测得  $\text{DCH}_4$  的浓度经常高于亨利定律计算的理论值, 即 AnMBR 出水的  $\text{DCH}_4$  往往是过饱和的<sup>[12]</sup>, 其过饱和度即相比于理论  $\text{DCH}_4$  的倍数为 1.3~4.1 倍<sup>[9,13]</sup>。已有部分研究通过外置气体分离器<sup>[14-17]</sup>对 AnMBR 出水  $\text{DCH}_4$  进行回收并取得了较好的效果, 但上述过程存在着能量消耗、占地增加和工艺流程长等问题。甲烷的液-气传质会显著改变甲烷的溶解程度, 其传质系数<sup>[10,18]</sup>主要受反应器运行条件(如负荷、混合效率、温度)的影响, 在不同工况下 AnMBR 出水  $\text{DCH}_4$  的过饱和度具有较大的差异<sup>[19]</sup>。YEO 等<sup>[10]</sup>在采用混合液循环的 AnMBR 中研究结果表明, 随着负荷提升产气速率不断增大, 有利于解除甲烷气-液传质的限制, 从而降低了  $\text{DCH}_4$  的过饱和度。研究不同工况对 AnMBR 中甲烷气-液分配特征的影响, 有望通过反应器运行方式的调控, 实现原位降低  $\text{DCH}_4$  的浓度。为此, 本研究针对 AnMBR 出水存在  $\text{DCH}_4$  过饱和问题, 基于 AnMBR 的低浓度废水处理过程, 探究了不同负荷和混合方式对有机物去除和  $\text{DCH}_4$  的影响。揭示上述过程甲烷气-液传质系数的变化规律并阐明 AnMBR 中甲烷的气-液分配特征, 进一步用于指导反应系统运行, 以期降低 AnMBR 的碳排放量和能耗提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

本实验所用 AnMBR 装置如图 1 所示, 反应器主体为有机玻璃材质的长方体形容器(长×宽×高=30 cm×20 cm×25 cm), 有效容积为 11 L。反应器内设置聚偏氟乙烯(PVDF)材质的中空纤维膜(MBR-0.1F, 海科滤膜), 膜组件构型采用 U 型, 膜丝数量共 80 根, 单根膜丝的内、外径分别为 0.8 mm 和 1.8 mm, 膜孔径为 0.1  $\mu\text{m}$ , 膜组件总有效面积 0.19  $\text{m}^2$ 。反应器进出水采用蠕动泵控制(BT100-2J, 兰格恒流泵有限公司), 出水泵与膜组件之间设有压力变送器(SIN-P300, 中国杭州联测自动化技术有限公司), 用于监测跨膜压差的变化。反应器外部覆盖有加热带(鸿泰电热配件), 用于维持反应器内部的温度, 内部温度由反应器顶部的温度计读取。反应器顶部设有阀门用于连接沼气袋和收集厌氧反应所产气体。反应器两侧均设有取样口用于采样分析。

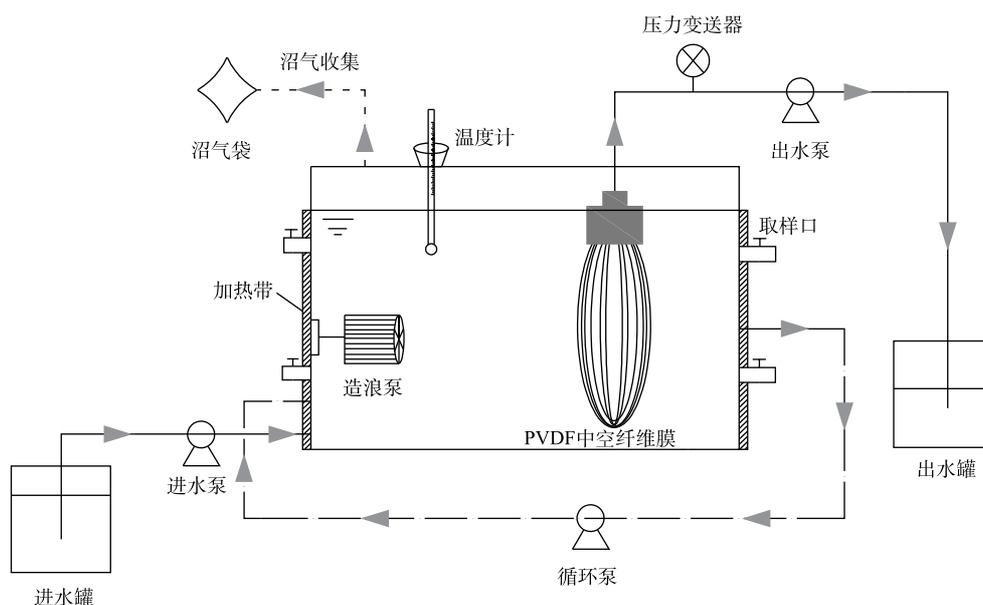


图 1 AnMBR 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of AnMBR experimental device

AnMBR 每个运行周期为 10 min, 其中出水 8 min, 松弛 2 min。反应器设有 2 种不同的混合方式: 从出水侧将泥水混合液泵回进水侧以进行循环混合; 内部设置 1 个造浪泵 (JVP-100AB) 进行浪式脉冲混合。

## 1.2 接种污泥及实验用水

反应器接种污泥为黑色厌氧颗粒污泥, 取自升流式厌氧污泥床反应器。实验进水采用由葡萄糖、尿素、磷酸二氢钾等人工配制而成的模拟废水, 具体水质成分如下:  $0.23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  尿素、 $0.11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $10 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  微量元素、 $10 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  维生素(注: 微量元素和维生素具体组成参考文献<sup>[20]</sup>)。缓冲物质为质量浓度为  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的碳酸氢钠。葡萄糖的用量根据实验进行调整。

## 1.3 实验方法

控制 AnMBR 反应器温度为  $(35\pm 1)^\circ\text{C}$ , 水力停留时间 (HRT) 为 20 h, 通过改变进水 COD 来改变反应器的负荷。反应器启动后共运行 87 d, 运行过程根据负荷和混合方式分为 6 个阶段, 其中 3 个负荷水平 (A、B、C) 对应的进水 COD 分别为 500、1 000、1 500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 每个负荷下混合方式分为循环混合与浪式脉冲混合, 各运行工况条件见表 1。

每天取进出水水样测定 COD 值 (哈希 (Hach) 试剂盒, 2125815-CN), 取反应器内混合液样品用于  $\text{DCH}_4$  的浓度测定 (见 1.4); 沼气袋内收集气体的体积用注射器抽取测量, 并用气相色谱 (天美 GC7900, 中国) 分析其组分及含量。各运行阶段结束时, 取反应器内混合液用于生物量 (MLSS 和 MLVSS) 的测定 (重量法)。

## 1.4 分析及测试方法

1) 水中  $\text{DCH}_4$  的测定。水中的  $\text{DCH}_4$  采用顶空平衡法进行测定。在 20 mL 的密封小瓶中注入  $3.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸 1 mL, 用于抑制产甲烷菌的生理活性, 从反应器内采集 9 mL 混合液样品注入小瓶中。将小瓶在  $25^\circ\text{C}$  的振荡器中振荡 5 min, 并放置 3 h 使  $\text{CH}_4$  达到气液平衡, 平衡后取 1 mL 顶空气体注入气相色谱分析气体组成。反应器混合液中  $\text{DCH}_4$  的浓度根据亨利定律计算 (式 (1))<sup>[21]</sup> 所示。根据亨利定律推出式 (2)。

$$C_L = \frac{C_{G,\text{eq}}V_G + C_{L,\text{eq}}V_L}{V_L} \quad (1)$$

式中:  $C_L$  为液体中  $\text{DCH}_4$  的质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_{G,\text{eq}}$  是平衡后样品瓶顶空中  $\text{CH}_4$  的质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_{L,\text{eq}}$  是样品瓶液体中与顶空平衡的  $\text{CH}_4$  质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V_G$  和  $V_L$  分别为样品瓶中液体和气体的体积, L。

$$H_{\text{cp}} = \frac{C_{L,\text{eq}}}{P_{\text{p,eq}} \cdot M_{\text{CH}_4}} \quad (2)$$

式中:  $P_{\text{p,eq}}$  是  $\text{CH}_4$  在顶空中与液相平衡时的分压, Pa;  $M_{\text{CH}_4}$  是  $\text{CH}_4$  的相对分子质量,  $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $H_{\text{cp}}$  为亨利常数,  $\text{mol}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{Pa})^{-1}$ , 在  $25^\circ\text{C}$  时为  $1.4\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{Pa})^{-1}$ 。

2) COD 质量平衡计算。在各工况运行稳定后, 根据式 (3)<sup>[18]</sup> 进行 COD 的物料衡算, 以分析有机物分布去向。

$$C_{\text{in}} = C_{\text{eff}} + C_{\text{DCH}_4} + C_{\text{GCH}_4} + C_{\text{other}} \quad (3)$$

表 1 不同阶段的运行条件

Table 1 Operation conditions of different phases

阶段	负荷/( $\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ )	进水COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	混合方式
A <sub>1</sub>	0.6	500	循环
A <sub>2</sub>	0.6	500	浪式脉冲
B <sub>1</sub>	1.2	1 000	循环
B <sub>2</sub>	1.2	1 000	浪式脉冲
C <sub>1</sub>	1.8	1 500	循环
C <sub>2</sub>	1.8	1 500	浪式脉冲

式中:  $C_{in}$  和  $C_{eff}$  分别为进出水 COD,  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $C_{DCH_4}$  为  $DCH_4$  质量浓度 (以 COD 计),  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $C_{GCH_4}$  为以 COD 计气态  $CH_4$  质量浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $C_{other}$  是其他所有包括生物质合成、微生物代谢产物 (可溶性微生物产物 (SMP)、胞外聚合物 (EPS)) 生成和硫酸盐还原等用到的耗氧有机物 (以 COD 计),  $mg \cdot L^{-1}$ 。将产生的  $CH_4$  转化为 COD ( $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ )。值得注意的是,  $CO_2$  不会贡献 COD, 故不出现在 COD 质量平衡中<sup>[22]</sup>。

3)  $CH_4$  传质系数的计算。AnMBR 中  $CH_4$  由液相向气相的传质系数可由式 (4)<sup>[10]</sup> 进行计算。

$$K_{La} = \left( \frac{Q_g P_{CH_4}}{VRT} \right) \left( \frac{1}{C_L - C_{eq}} \right) = \frac{Q_V}{K_H RT} \left( \frac{C_L}{C_{eq}} - 1 \right) \quad (4)$$

式中:  $K_{La}$  为由液相向气相的传质系数,  $h^{-1}$ ;  $C_L$  为液体中  $DCH_4$  的质量浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $Q_g$  为甲烷气速率,  $L \cdot h^{-1}$ ;  $V$  是反应器的有效体积,  $L$ ;  $P_{CH_4}$  为 AnMBR 顶空中  $CH_4$  的分压,  $Pa$ ;  $R$  是理想气体常数,  $8.31 \times 10^3 L \cdot Pa \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ ;  $T$  是温度,  $K$ ;  $Q_V$  ( $Q_g/V$ ) 为反应器的  $CH_4$  产气量,  $L \cdot (L \cdot h)^{-1}$ ;  $C_{eq}$  是与气相中  $CH_4$  分压处于热力学平衡的  $DCH_4$  的质量浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $K_H$  是  $CH_4$  的亨利常数,  $35^\circ C$  时为  $1.18 \times 10^{-7} mol \cdot (L \cdot Pa)^{-1}$ 。

4) 能量计算。 $CH_4$  的热值约为  $37.8 MJ \cdot m^{-3}$ , 按电能转换效率为 35% 计算  $CH_4$  转换成的电能 (式 (5))<sup>[23]</sup>。反应器运行过程中混合所用设备的能量需求通过设备的功率和运行时间得出 (式 (6))。反应器运行过程中的净能量 ( $E$ ) 由设备能源消耗与回收甲烷所得能源的差值计算 (式 (7))。

$$W_{CH_4} = \frac{37.8 V_{CH_4} \times 35\%}{3.6} \quad (5)$$

式中:  $W_{CH_4}$  为  $CH_4$  转化的电能,  $kWh$ ;  $V_{CH_4}$  为  $CH_4$  的体积,  $m^3$

$$W_{消耗} = \frac{Pt}{1000} \quad (6)$$

式中:  $W_{消耗}$  为设备消耗的能量,  $kWh$ ;  $P$  为设备的功率, 浪式脉冲设备功率为 3 W, 混合液循环设备功率为 20 W;  $t$  为设备运行时间,  $h$ 。

$$E = W_{消耗} - W_{CH_4} \quad (7)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机物去除性能

本研究中 AnMBR 共运行 87 d, 固定反应器的 HRT 为 20 h, 通过增加进水 COD 来提升负荷, 在此期间研究了反应器不同混合形式对有机物去除性能的影响, 各运行工况下进出水的 COD 值及去除率变化如图 2 所示。结果表明, AnMBR 可实现对有机物的高效去除, COD 平均去除率超过 90%, 提升进水负荷 AnMBR 对有机物仍可保持着良好的去除效果, 具有一定的抗冲击负荷性。如图 2 所示, 各负荷下 AnMBR 浪式脉冲混合时对有机物的去除效果均好于循环混合, 在进水 COD 为  $500 mg \cdot L^{-1}$ , 负荷为  $0.6 kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$  时, 循环混合模式下反应器出水的 COD 值为  $(48 \pm 4.9) mg \cdot L^{-1}$ , 对应 COD 去除率为  $(90.7 \pm 0.8)\%$ ; 改用浪式脉冲混合模式后, COD 去除

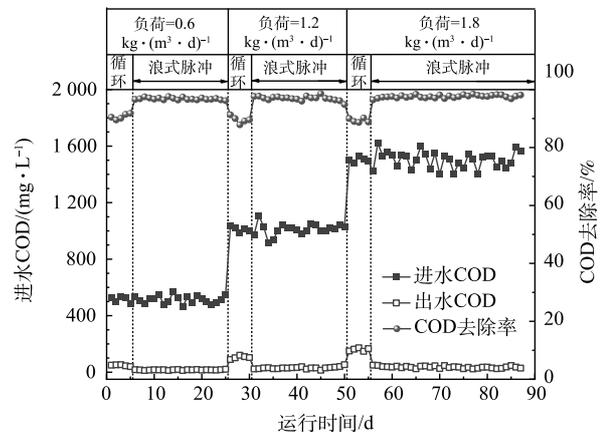


图 2 AnMBR 各运行条件下有机物去除性能

Fig. 2 Removal performance of organic matter under different operating conditions of AnMBR

率提升至(96.8±0.4)%。这是因为浪式脉冲混合的系统扰动强度更高,促进了微生物与底物的接触与利用,从而提高了有机物的去除效果<sup>[24]</sup>。

## 2.2 甲烷气-液分配特征

在AnMBR的运行过程中,测定各运行工况下的 $\text{CH}_4$ 产气量( $Q_v$ )和 $\text{DCH}_4$ ,结合亨利定律和式(4)计算出理论 $\text{DCH}_4$ 和甲烷传质系数( $K_{La}$ )。如图3所示,各阶段反应器液相中 $\text{DCH}_4$ 均处于过饱和状态, $\text{DCH}_4$ 浓度为理论浓度的1.3~2.1倍,该水平位于已报道的AnMBR中 $\text{DCH}_4$ 过饱和度范围之内<sup>[25-26]</sup>。在相同负荷下,浪式脉冲混合时 $\text{DCH}_4$ 的浓度和过饱和度均低于循环混合时(图3(c)~(d))。在负荷为 $0.6 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 下,循环混合时 $\text{DCH}_4$ 为 $20.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对应过饱和度为2.1;而浪式脉冲混合时 $\text{DCH}_4$ 为 $12.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对应过饱和度为1.3。上述结果是由于不同条件下 $\text{CH}_4$ 的 $K_{La}$ 不同导致的, $K_{La}$ 较大时, $\text{CH}_4$ 能更好地从液相扩散至气相,从而有利于降低 $\text{DCH}_4$ 浓度及过饱和度。 $K_{La}$ 通常与甲烷生成速率、混合效率、流体黏度和温度等因素有关<sup>[10,27]</sup>。在本研究中,反应器内流体黏度与温度基本保持不变,而浪式脉冲混合时 $\text{CH}_4$ 的 $K_{La}$ 更大,这主要由2方面原因造成:一方面,浪式脉冲混合时体系的混匀度更高;另一方面,由上文可知,浪式脉冲混合时有机物的去除效果更好,对应 $\text{CH}_4$ 的 $Q_v$ 更大。在相同负荷水平,YEO等采用沼气循环混合时 $\text{DCH}_4$ 的过饱和度为2.2~2.5<sup>[10]</sup>,对应 $K_{La}$ 为 $(0.018 \pm 0.003) \sim (0.088 \pm 0.017) \text{ h}^{-1}$ ,由此可见,浪式脉冲混合在降低 $\text{DCH}_4$ 浓度及过饱和度方面比液体循环或气体循环混合具有更好的效果。

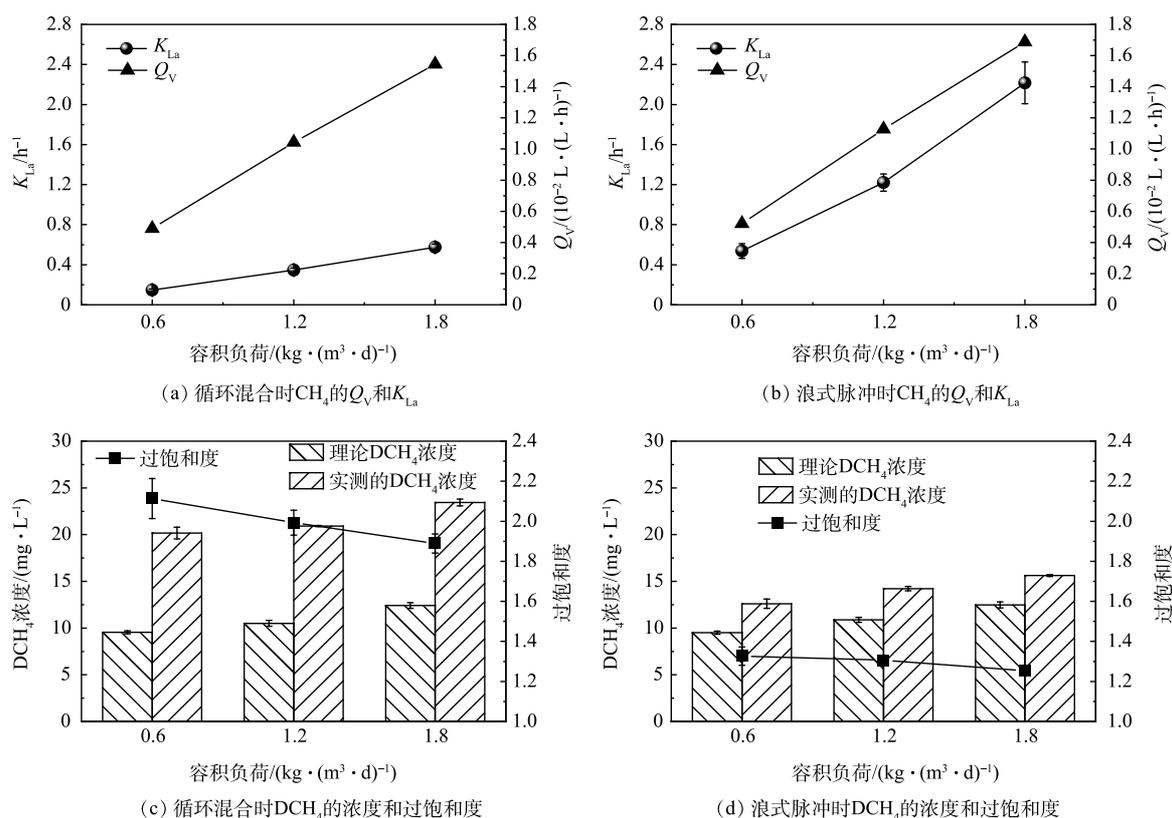


图3 AnMBR运行过程中 $\text{CH}_4$ 的 $Q_v$ 和 $K_{La}$ 、 $\text{DCH}_4$ 的浓度和过饱和度

Fig. 3  $Q_v$  and  $K_{La}$  of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{DCH}_4$  concentration and supersaturation during AnMBR operation

如图3所示,随着进水负荷的提升,2种混合方式的 $\text{DCH}_4$ 浓度均有升高。其中,循环混合时的 $\text{DCH}_4$ 由 $20.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $23.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图3(c)),对应 $\text{DCH}_4$ 的过饱和度由2.1降至1.9;浪式脉冲混合时的 $\text{DCH}_4$ 由 $12.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图3(d)),对应 $\text{DCH}_4$ 的过饱和度由1.3降至1.2。可以

看出, 随着负荷的提升,  $DCH_4$  的过饱和度逐渐降低。这一结果与 YEO 等<sup>[10]</sup> 的研究结果一致。 $CH_4$  的  $Q_v$  随负荷的提升而增加 (图 3(a)~(b)),  $Q_v$  与负荷呈现较好的正相关关系 ( $R^2=0.998$ ), WIJEKON 等<sup>[28]</sup> 的研究中也得出了相似的结论。因为  $CH_4$  的  $K_{La}$  正比于  $Q_v$  (式 (4)), 所以  $K_{La}$  随负荷提升也不断增大, 且与负荷也呈现出较好的正相关关系 ( $R^2=0.997$ )。高负荷 ( $1.8 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ) 时  $CH_4$  的  $K_{La}$  ( $(0.57 \pm 0.03) \text{ h}^{-1}$ ) 约为低负荷 ( $0.6 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ) 时  $K_{La}$  ( $(0.15 \pm 0.01) \text{ h}^{-1}$ ) 的 3~4 倍。综上所述,  $CH_4$  的  $Q_v$  和  $K_{La}$  均与负荷显著相关, 随着负荷提升  $DCH_4$  不断升高, 但  $DCH_4$  的变化程度 (增加倍数) 小于  $Q_v$ , 这是因为随负荷提升  $K_{La}$  也同时增大, 导致更多的  $DCH_4$  扩散至气相, 从而使  $DCH_4$  在过饱和度上呈现下降趋势。

在 AnMBR 的运行过程中, 计算不同运行工况下  $CH_4$  在气/液相中的分布及在进水 COD 中的占比 (见图 4)。同负荷下, 循环混合时气态  $CH_4$  占总  $CH_4$  及进水 COD 的比例均低于浪式脉冲混合时。如负荷为  $0.6 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ , 循环混合时气态  $CH_4$  占总  $CH_4$  及进水 COD 的比例分别为 76.0% 和 50.2%; 浪式脉冲混合时气态  $CH_4$  占总  $CH_4$  及进水 COD 的比例分别为 84.5% 和 57.0%。这是因为浪式脉冲混合 ( $K_{La}$  更大) 可促进  $CH_4$  从液相向气相的传质, 这与上文的分析结果一致。

如图 4 所示, 随着进水负荷的提升,  $DCH_4$  占总  $CH_4$  及进水 COD 的比例逐渐下降, 而气态  $CH_4$  占总  $CH_4$  及进水 COD 的比例不断升高, 表明 AnMBR 在高负荷下更容易对有机物中的能量进行回收。此外, AnMBR 中可回收的气态  $CH_4$  占进水 COD 的比例 (50.2%~60.0%) 低于通常文献报道的  $CH_4$  含量 70%~85%<sup>[29-31]</sup>, 这是由于本研究关注的处理对象为低浓度废水, 所用的进水 COD 和负荷水平要低于上述报道, 根据上文分析此时的  $K_{La}$  较低从而导致了较多的进水 COD 以  $DCH_4$  形式存在。

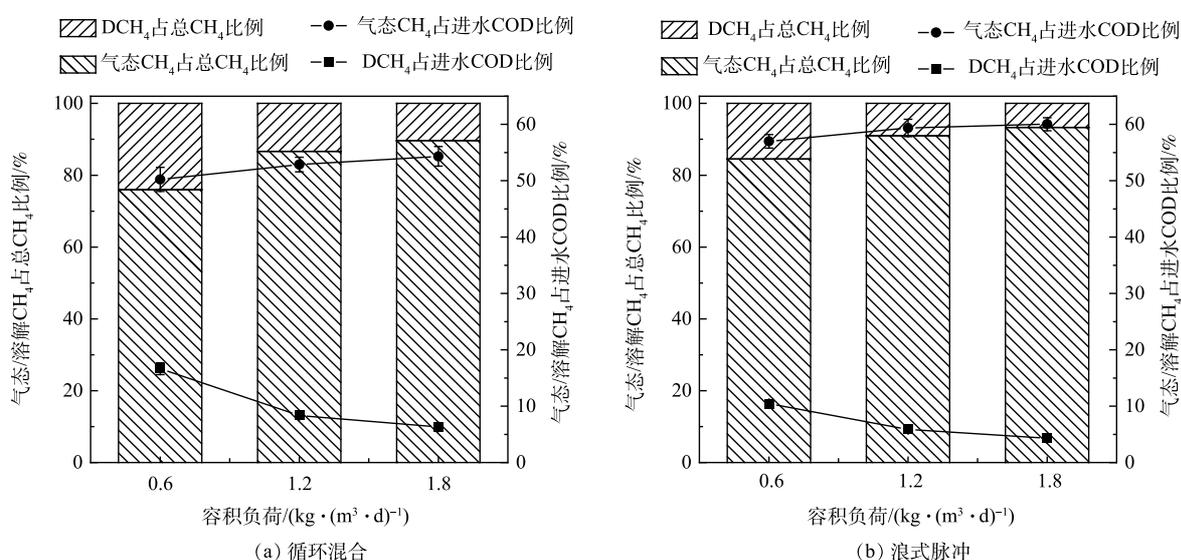


图 4 气态  $CH_4$  和  $DCH_4$  占总  $CH_4$  和进水 COD 的比例

Fig. 4 The ratios of gaseous  $CH_4$  and  $DCH_4$  to total  $CH_4$  and influent COD

### 2.3 有机物转化

进水 COD 在 AnMBR 中的转化形式可能为气相  $CH_4$ 、 $DCH_4$ 、生物量增长和出水残留等, 为了进一步阐明进水底物的电子流向, 对各运行工况下 AnMBR 进行了 COD 质量衡算, 结果见图 5。由图 5 可知, 总  $CH_4$  ( $DCH_4$ +气态  $CH_4$ ) 占进水 COD 的主要部分, 为 61.0%~67.4%,  $DCH_4$  占比为 4.3%~16.1%。以 COD 计的气态  $CH_4$ 、 $DCH_4$  和出水 COD 加和后与进水 COD 的差值表示为  $C_{\text{other}}$ , 在 3 种不同的负荷下的占比为 24.4%~30.6%, 这部分 COD 主要用于生物量合成、微生物代谢产物 (SMP、EPS) 的产生和微量的硫酸盐还原等, 在其他 AnMBR 中也观察到了类似的 COD 转化<sup>[17,32]</sup>。

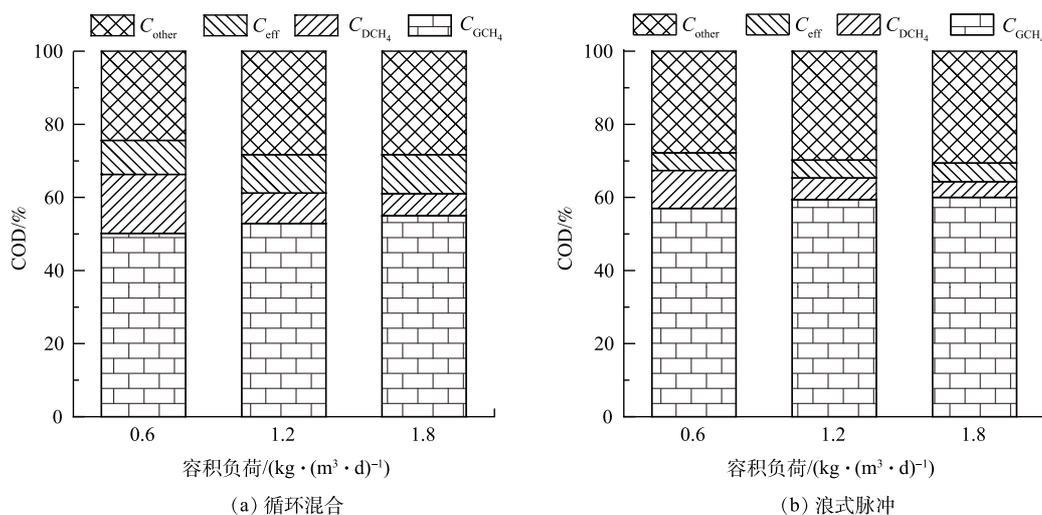


图5 不同工况下 AnMBR 进水 COD 质量平衡

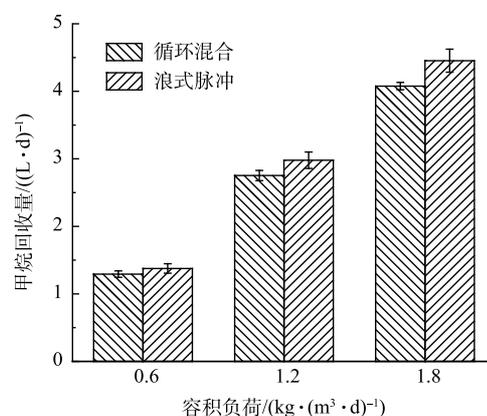
Fig. 5 Influent COD mass balance of AnMBR under different operation conditions

整个运行过程没有对 AnMBR 进行排泥, 但反应器内生物量 (MLVSS) 变化较小, 从  $6\ 020.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $6\ 820.7\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。生物量 (MLVSS) 与 COD 的换算关系<sup>[33]</sup> 约为  $1\ \text{g}=1.4\ \text{g}$ , 计算后可知, 用于生物增长的 COD 只占了  $C_{\text{other}}$  的 3.1%~3.5%, 以上结果表明大部分  $C_{\text{other}}$  可能以微生物代谢产物 (SMP、EPS) 的形式存在。微生物代谢产物主要为大分子的多糖和蛋白质<sup>[34-35]</sup>, 出水膜可能对这些化合物有很强的截留作用, 进而导致了膜污染。关于不同负荷与混合方式对微生物代谢产物及膜污染的特征影响需要后续进一步的研究。

## 2.4 能量分析

净能量平衡是评价系统应用时能量回收潜力的重要指标, 通过能量需求与能量回收的差值来计算。本研究中, AnMBR 运行过程保持 HRT 与温度恒定, 各阶段的所需能量主要来自混合方式的电耗; 各阶段的回收能量来自气相  $\text{CH}_4$ 。各运行条件下的  $\text{CH}_4$  回收量和相关能量计算见图 6 和图 7。

如图 7 所示, 相比于循环混合, 浪式脉冲混合时的  $\text{CH}_4$  回收量更大且总能量消耗更低。浪式脉冲混合的  $\text{CH}_4$  产量比循环混合条件下提高了 6.5%~9.2%(图 7)。由上文分析可知, 这是由更多有机物转化和更高的气相  $\text{CH}_4$  导致。另一方面, 由图 6 和图 7 可知, 浪式脉冲混合所需的能耗只有循环混合的 15%, 但甲烷回收率提升了 6.5%~9.2%, 因此, 计算分析后, 浪式脉冲混合时 AnMBR 总能量消耗比循环混合时降低了 85.9%~88.0%。随着负荷的提升, AnMBR 总能量消耗不断降低, 高负荷 ( $1.8\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ ) 时总能耗比低负荷 ( $0.6\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ ) 时下降了约 16.9%。由此可知, 通过调整运行参数如缩减 HRT 等进一步提升负荷有利于实现 AnMBR 处理废水过程的能量平衡甚至能量盈余。ASLAM 等<sup>[36]</sup> 在负荷为  $5.8\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$  的条件下, 在流态化厌氧陶瓷膜生物反应器中实现了  $0.099\ \text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  的能量盈余, 与本研所得高负荷运行时 AnMBR 易实现能量平衡或盈余的结论一致。

图6 AnMBR 运行过程的  $\text{CH}_4$  回收量Fig. 6  $\text{CH}_4$  recovery during AnMBR operation

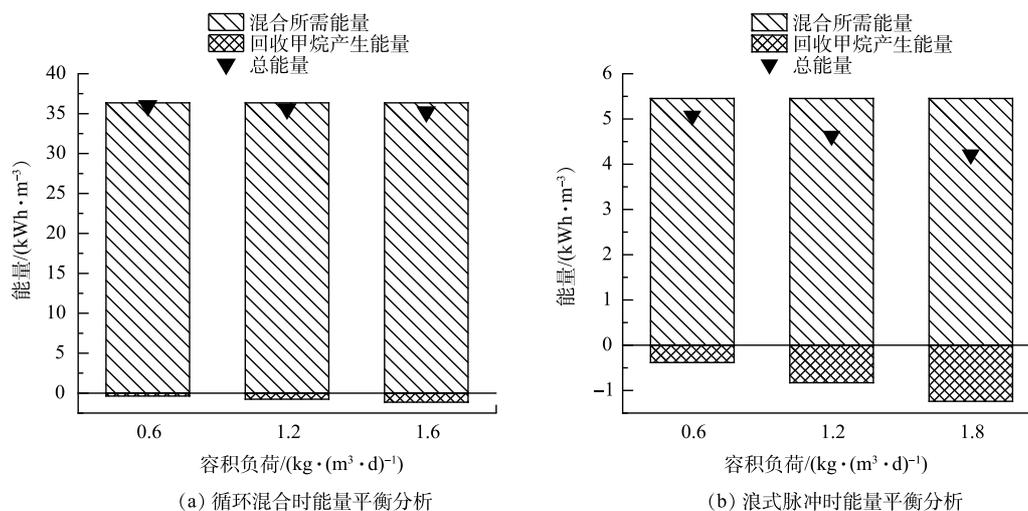


图 7 AnMBR 运行过程的能量平衡分析

Fig. 7 Energy balance analysis during AnMBR operation

### 3 结论

1) HRT 维持在 20 h，进水负荷为  $0.6\sim 1.8\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$  的运行条件下，AnMBR 可实现高效稳定的有机物去除效果 (COD 去除率  $>90\%$ )，浪式脉冲混合时的有机物去除效果比循环混合时更好。

2) AnMBR 在浪式脉冲混合时 ( $K_{La}$  大)， $\text{CH}_4$  能更好地从液相扩散到气相，其  $\text{DCH}_4$  的浓度和过饱和度及占进水 COD 的比例均比循环混合时低，且随负荷提升，这些指标进一步降低。

3) AnMBR 进水大部分 COD (61.0%~67.4%) 转化为了  $\text{CH}_4$ ，其中气相  $\text{CH}_4$  占比为 50.2%~60.0%，剩余进水 COD 主要转化为微生物代谢产物。

4) AnMBR 浪式脉冲混合的总能耗比循环混合时低 85.9%~88.0%，提高负荷有利于实现 AnMBR 处理污水过程的能量平衡甚至能量盈余。

### 参考文献

- [1] 王旭, 刘玉, 罗雨莉, 等. 基于高附加值产品的废水资源化技术发展趋势与应用展望[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(8): 2011-2019.
- [2] 刘佳乐, 雷振, 崔耀奎, 等. 厌氧膜生物反应器处理市政污水的产甲烷性能及微生物代谢特征[J]. *环境科学研究*, 2022: 1-15.
- [3] PFLUGER A, VANZIN G, MUNAKATA-MARR J, et al. An anaerobic hybrid bioreactor for biologically enhanced primary treatment of domestic wastewater under low temperatures[J]. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2018, 4(11): 1851-1866.
- [4] STAZI V, TOMEI M C. Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: State of the art, innovative technologies and future perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 78-91.
- [5] 田帅, 朱易春, 黄书昌, 等. 厌氧生物处理低浓度污水研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(4): 2338-2346.
- [6] CHEN R, NIE Y, JI J, et al. Submerged anaerobic membrane bioreactor (SANMBR) performance on sewage treatment: removal efficiencies, biogas production and membrane fouling[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(6): 1308-1317.
- [7] 许颖, 夏俊林, 黄霞. 厌氧膜生物反应器污水处理技术的研究现状与发展前景[J]. *膜科学与技术*, 2016, 36(4): 139-149.
- [8] HUETE A, de LOS COBOS-VASCONCELOS D, GÓMEZ-BORRAZ T, et al. Control of dissolved  $\text{CH}_4$  in a municipal UASB reactor effluent by means of a desorption - biofiltration arrangement[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 216: 383-391.
- [9] COOKNEY J, MCLEOD A, MATHIOUDAKIS V, et al. Dissolved methane recovery from anaerobic effluents using hollow fibre membrane contactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 502: 141-150.
- [10] YEO H, AN J, REID R, et al. Contribution of liquid/gas mass-transfer limitations to dissolved methane oversaturation in anaerobic treatment of dilute wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10366-10372.
- [11] GOUVEIA J, PLAZA F, GARRALON G, et al. A novel configuration for an anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR). Long-term treatment of municipal wastewater under psychrophilic

- conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 510-519.
- [12] HARTLEY K, LANT P. Eliminating non-renewable CO<sub>2</sub> emissions from sewage treatment: An anaerobic migrating bed reactor pilot plant study[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95(3): 384-398.
- [13] SMITH A L, SKERLOS S J, RASKIN L. Anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater at psychrophilic temperatures ranging from 15 °C to 3 °C[J]. *Water Research & Technology*, 2015, 1(1): 56-64.
- [14] SANCHIS-PERUCHO P, ROBLES Á, DURÁN F, et al. PDMS membranes for feasible recovery of dissolved methane from AnMBR effluents[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 604: 118070.
- [15] LEE E, ROUT P R, KYUN Y, et al. Process optimization and energy analysis of vacuum degasifier systems for the simultaneous removal of dissolved methane and hydrogen sulfide from anaerobically treated wastewater[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115965.
- [16] LUO G, WANG W, ANGELIDAKI I. A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH<sub>4</sub> from the anaerobic effluent[J]. *Applied Energy*, 2014, 132: 536-542.
- [17] BANDARA W M K R, SATOH H, SASAKAWA M, et al. Removal of residual dissolved methane gas in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater at low temperature with degassing membrane[J]. *Water Research*, 2011, 45(11): 3533-3540.
- [18] WU P, NG K K, HONG P A, et al. Treatment of low-strength wastewater at mesophilic and psychrophilic conditions using immobilized anaerobic biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 46-54.
- [19] STAZI V, TOMEI M C. Dissolved methane in anaerobic effluents: A review on sustainable strategies for optimization of energy recovery or internal process reuse[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 317: 128359.
- [20] ZHAO Z, ZHANG Y, WOODARD T L, et al. Enhancing syntrophic metabolism in up-flow anaerobic sludge blanket reactors with conductive carbon materials[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 191: 140-145.
- [21] JIMÉNEZ-ROBLES R, GABALDÓN C, MARTÍNEZ-SORIA V, et al. Simultaneous application of vacuum and sweep gas in a polypropylene membrane contactor for the recovery of dissolved methane from water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 604: 118070.
- [22] CHENG H, LI Y, HU Y, et al. Bioenergy recovery from methanogenic co-digestion of food waste and sewage sludge by a high-solid anaerobic membrane bioreactor (AnMBR): mass balance and energy potential[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 326: 124754.
- [23] ZHANG X, GU J, MENG S, et al. Dissolved methane in anaerobic effluent: Emission or recovery?[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2022, 16(4): 161-163.
- [24] LINDMARK J, THORIN E, BEL FDHILA R, et al. Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 1030-1047.
- [25] YEO H, LEE H. The effect of solids retention time on dissolved methane concentration in anaerobic membrane bioreactors[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(13-14): 2105-2112.
- [26] SMITH A L, SKERLOS S J, RASKIN L. Psychrophilic anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater[J]. *Water Research*, 2013, 47(4): 1655-1665.
- [27] YOO R, KIM J, MCCARTY P L, et al. Anaerobic treatment of municipal wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR) system[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 120: 133-139.
- [28] PAUSS A, ANDRE G, PERRIER M, et al. Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, 56(6): 1636-1644.
- [29] 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.
- [30] 肖诚斌, 童胜宝, 古创, 等. AnMBR处理垃圾渗滤液的运行效能及膜过滤特性分析[J]. *净水技术*, 2022, 41(8): 95-100.
- [31] BASSET N, LÓPEZ-PALAU S, DOSTA J, et al. Comparison of aerobic granulation and anaerobic membrane bioreactor technologies for winery wastewater treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69(2): 320-327.
- [32] 孙凯, 陆晓峰, 周保昌, 等. 厌氧膜生物反应器(AnMBR)处理高浓度豆制品废水的研究[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(4): 65-69.
- [33] BERTOLA N C, GIANNUZZI L, ZARITZKY N E, et al. A modified method to determine biomass concentration as COD in pure cultures and in activated sludge systems[J]. *Water SA*, 2002, 28(4): 463-468.
- [34] LEI Z, WANG J, LENG L, et al. New insight into the membrane fouling of anaerobic membrane bioreactors treating sewage: Physicochemical and biological characterization of cake and gel layers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 632: 119383.
- [35] 孙飞云, 李晓岩. 浸没式MBR中溶解性微生物产物聚集态演变影响膜污染机理研究[J]. *高校化学工程学报*, 2013, 27(6): 1064-1071.
- [36] ASLAM M, MCCARTY P L, SHIN C, et al. Low energy single-staged anaerobic fluidized bed ceramic membrane bioreactor (AFCMBR) for wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 240: 33-41.

(责任编辑: 曲娜)

## Effects of load and mixing mode on methane gas-liquid distribution characteristics in anaerobic membrane bioreactors

JIANG Tianshen<sup>1,2</sup>, LIU Xinying<sup>1,2</sup>, ZHAO Peiyi<sup>1,2</sup>, QU Dan<sup>1,2,\*</sup>

1. Forestry University College of Environmental Science and Engineering, Beijing 100083, China; 2. Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, Beijing 10083, China

\*Corresponding author, E-mail: qudan@bjfu.edu.cn

**Abstract** Dissolved methane ( $DCH_4$ ) is commonly found in the effluent of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR), thus easily causing energy loss and greenhouse effect. Understanding the characteristics of methane gas-liquid distribution is crucial to improve the methane recovery in AnMBR. This study investigates the effects of load and mixing mode on the methane gas-liquid distribution in AnMBR. The results showed that the AnMBR achieved favorable organic removal (COD removal >90%) at 35 °C and 0.6~1.8  $kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$  load, but  $DCH_4$  remained oversaturated (oversaturation ratio of 1.3~2.1) throughout operation. As the load was elevated,  $DCH_4$  concentrations also increased while the oversaturation ratios decreased. Wave-pulse mixing mode, with higher methane transfer coefficient ( $K_{La}$ ), resulted in lower  $DCH_4$  concentration, oversaturation ratio and the proportion of  $DCH_4$  to influent COD compared with cyclic mixing mode. Most of the influent COD was converted to methane in gaseous form (50.2%~60.0%). The total energy consumption of reactor under wave-pulse mixing mode was 85.9%~88.0% lower than that of cyclic mixing mode. Elevating load is prone to achieve a net energy balance during AnMBR wastewater treatment.

**Keywords** anaerobic membrane bioreactors (AnMBR); dissolved methane; load; mixing mode; transfer coefficient