

曝气强度对膜生物反应器污泥混合液可滤性的影响

张海丰¹, 孙宝盛^{1*}, 赵新华¹, 许艳红², 齐庚申¹

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 北华大学林学院, 吉林 132013)

摘要:主要研究了曝气强度对膜生物反应器(MBR)膜污染的影响. 2 套 MBR 采用恒流水模式连续运行 60 d, 曝气强度分别为 500 及 100 L/h, 应用死端过滤装置来检测不同阶段污泥混合液的可滤性. 实验中对不同曝气强度下的溶解性微生物代谢产物(SMP)分子质量分布、颗粒粒径分布、胞外聚合物(EPS)含量进行了测定. 结果表明, 过高的曝气强度将恶化污泥混合液的可滤性, 增加了膜污染速率. 进一步研究表明, 曝气强度的增加导致了污泥混合液上清液中相对分子质量 $> 10\,000$ 的 SMP 浓度的增加, 此部分大分子有机物浓度直接影响了污泥混合液的可滤性. 过高的曝气强度也导致了污泥絮体中 $1 \sim 10\ \mu\text{m}$ 细小颗粒和 EPS 含量的增加.

关键词:膜生物反应器; 溶解性微生物产物; 相对分子质量分布; 胞外聚合物; 颗粒粒径分布

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2777-06

Effect of Aeration Intensity on the Filterability of Mixed Liquor in Membrane Bioreactor

ZHANG Hai-feng¹, SUN Bao-sheng¹, ZHAO Xin-hua¹, XU Yan-hong², QI Geng-shen¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Forestry College, Beihua University, Jilin 132013, China)

Abstract: The influence of aeration intensity on membrane fouling in membrane bioreactors (MBR) was to investigate. Two lab-scale MBR with aeration intensity of 500 and 100 L/h were operated for 60 days at a constant permeate flux. The dead-end filtration tests were conducted to confirm the mixed sludge filterability under each condition. The effect of aeration intensity on relative molecular mass distributions of SMP, the particle size distributions (PSD) of flocs and the quantity of extracellular polymeric substances (EPS) in MBRs were also tested. The results show that large aeration intensity has a negative influence on the filterability of mixed sludge in MBR. Further research finds that the large aeration intensity results in the increase of soluble microbial products (SMP) with a relative molecular mass (M_r) $> 10\,000$ in supernatant, which obviously affects the filtration of mixed sludge. It is also found that small particles in the range of $1\text{--}10\ \mu\text{m}$ and the concentration of EPS in flocs remarkably increase under high aeration intensity of 500 L/h.

Key words: membrane bioreactor (MBR); soluble microbial products (SMP); relative molecular mass distributions; extracellular polymeric substances (EPS); particle size distributions (PSD)

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)是实现污水再生回用和废水资源化的一项极具竞争力的新技术. 然而膜在分离过程中, 很容易与污泥混合液相互作用而引起膜污染^[1,2], 膜污染是制约膜生物反应器在污水处理领域广泛应用的关键问题之一^[3]. 影响膜污染的因素有很多, 其中污泥混合液的性质对于膜污染有着重要的影响. 相关研究表明, 污泥混合液中的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)和溶解性微生物代谢产物(soluble microbial product, SMP)是 MBR 工艺主要的污染物质^[4,5].

大量阻力分布研究表明, 膜表面污泥沉积对膜污染影响最大, 约占总阻力的 50% 以上^[6]. 对于实际 MBR 工程而言, 提高曝气强度来获得稳定的膜通量是简单易行的. 增加曝气强度可以提高膜面液体循环流速, 减少污泥在膜表面的沉积, 缓解膜污染;

然而过高的曝气强度对污泥絮体的剪切作用可能破坏污泥絮体中微生物结构, 使混合液中细小污泥颗粒增多, 并且会刺激微生物分泌更多的 SMP 及 EPS, 从而恶化污泥混合液的可滤性^[7]. 在实际工程中, 提高曝气强度直接影响了产水成本, 因而关于 MBR 工艺, 前期研究针对经济曝气强度的报道较多, 而曝气强度对污泥混合液可滤性影响方面的研究较少^[8]. 笔者曾对 3 套不同曝气强度下的 MBR 进行研究, 试验发现过高或过低的曝气强度都不利于 MBR 的稳定运行, 并得出最佳的曝气强度^[9]. 本研究拟对 2 套 MBR 在最佳和较高曝气强度下进行比较, 主要从 EPS、SMP、污泥颗粒粒径等方面考察曝气强度对污

收稿日期: 2007-09-28; 修订日期: 2007-11-24

基金项目: 天津市应用基础研究计划项目(07JCZDJC02100); 天津市科技创新专项资金项目(06FZZDSH00900)

作者简介: 张海丰(1974 ~)男, 博士研究生, 主要研究方向为中水回用及膜污染.

* 通讯联系人, E-mail: sbstju@eyou.com

泥混合液可滤性的影响.通过对 MBR 工艺污泥混合液过滤特性的研究,有助于加强对污泥混合液过滤特性的理论认识并对其进行有效控制.

1 材料与方法

1.1 实验装置与运行条件

实验采用 2 套完全相同的膜生物反应器,见图 1.反应器有效容积为 8 L,中空纤维膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF),膜孔径为 0.2 μm ,膜过滤面积为 0.1 m^2 .反应器的运行条件见表 1. 2 套反应器出水采用恒流方式,通过检测横跨膜压差(trans-membrane pressure, TMP)来反映膜的污染状况,当 TMP 增长至 30 kPa 时对膜组件进行清洗.实验接种污泥取自天津大学中水处理站 MBR 反应池,系统连续运行前污泥进行了间歇 15 d 的驯化.实验运行过程中,人为控制 2 个反应器内污泥浓度在 7 000 ~ 8 000 mg/L.实验用水为人工配水,主要成分为葡萄糖、氯化氨、磷酸二氢钾,同时投加 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、NaCl 等补充微量元素.

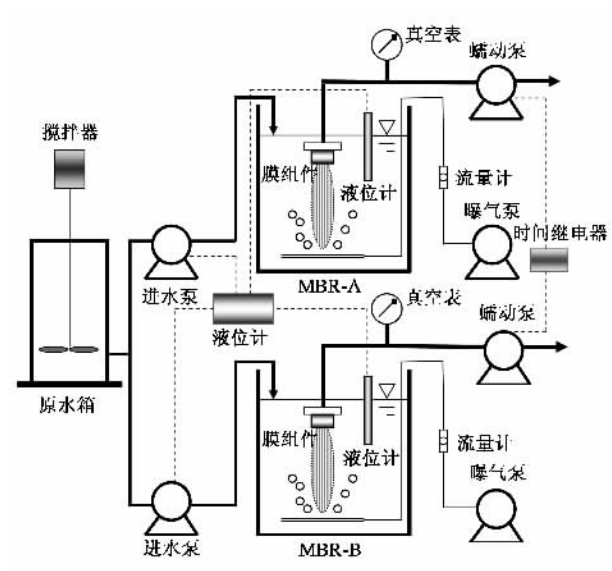


图 1 试验装置示意
Fig.1 Schematic diagram of the experimental set-up

表 1 MBR-A 和 MBR-B 操作条件

项目	MBR-A	MBR-B
流量/ $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	13	13
曝气强度/ $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	100	500
DO/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3 ~ 4	5 ~ 6
HRT/h	6	6
SRT/d	30	30
TMP/kPa	< 30	< 30

1.2 污泥混合液可滤性检测

污泥混合液可滤性检测是通过死端过滤装置(见图 2)实现的.取污泥混合液样品 1.5 L 至图 2 所示的反应器中,反应器设有曝气和搅拌装置.污泥混合液经循环泵输送到过滤杯中,通过调节 2 个流量计的流量控制过滤压力,过滤杯有效容积为 350 mL,内设磁力搅拌子,转速为 180 r/min ,实验从产生滤液开始,每 15 s 记录 1 次滤液质量,每次测定膜污染的批次实验都使用新的圆形平板膜,材质为 PVDF,直径为 7.5 cm,膜面积为 44.2 cm^2 ,孔径为 0.2 μm ,过滤时间为 30 min.

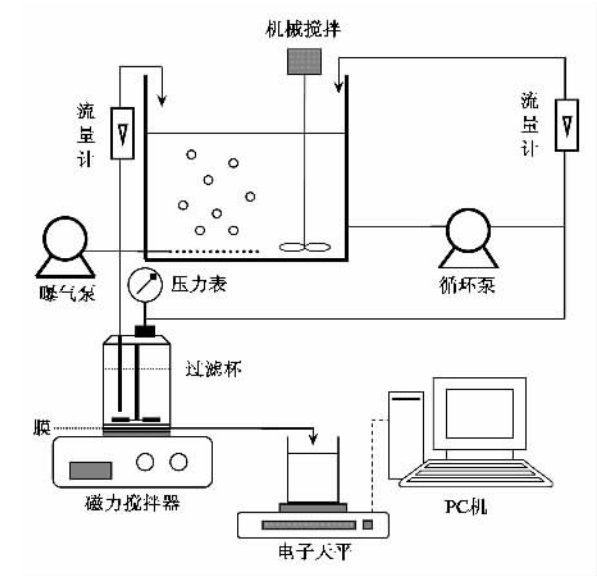


图 2 混合液可滤性检测装置
Fig.2 Filterability of the activated sludge evaluation set-off

1.3 分析方法

常规分析项目: COD、 NH_4^+-N 、TP、MLSS 和 MLVSS 均采用标准方法测定^[10]; MBR 上清液是采用 4 000 r/min 下离心 10 min,之后上层清液经 0.45 μm 的膜过滤后待测定.

相对分子质量(relative molecular mass, M_r)测定^[11]:取定量的经离心过滤后 MBR 上清液,用不同切割分子质量的超滤膜过滤,先后经过 10 000、3 000、1 000 的超滤膜(Millipore, USA),分别测定滤出液的 DOC,经物料衡算后,计算出不同分子质量的有机物的 DOC.

胞外聚合物(EPS)^[12]:取定量污泥混合液,在 4 000 r/min 下离心 5 min,之后弃去上清液并以蒸馏水补足体积,重复离心过程,用蒸馏水补足体积后,在 80℃下水浴提取 30 min,提取后污泥混合液经 5 000 r/min 下离心 15 min,取上清液经 0.45 μm 的膜

过滤,滤出液为分离得到的 EPS,以总有机碳(TOC)表征其含量.

污泥颗粒粒径:采用马尔文(MS 2000)激光粒度分析仪测定.

膜面污染形态分析:从污染后的膜组件截取一段污染膜丝,干燥后喷镀金膜,采用环境扫描电镜(XT30 ESEM-TMP)对污染膜外表面进行观察.

2 结果与讨论

2.1 MBR 运行比较

表 2 所示为 MBR-A 和 MBR-B 运行大约 60 d 的实验结果.可见 2 种运行条件下系统对 COD 和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的去除率都在 87% 以上,对 TP 的去除效率大约在 20% 左右,运行结果证实了 MBR 工艺对污染物具有较高的去除率.从 2 个反应器运行效果来看,MBR-B 出水效果较差,这主要是由于过高的曝气强度加剧了微生物的内源代谢过程,使反应器内累积的 SMP 浓度较高,造成出水水质较差.此外,比较 2 个反应器内微生物活性发现,过高的曝气强度也会抑制微生物的活性,导致生化处理效率受到影响.

表 2 MBR-A 和 MBR-B 运行比较¹⁾

Table 2 Comparisons of performance between MBR-A and MBR-B		
项目	MBR-A	MBR-B
COD 去除率/%	95.5±2.7 (6)	91.2±3.4 (6)
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率/%	93.1±2.2(6)	91.5±2.8(6)
TP 去除率/%	21.7±2.4(6)	19.3±3.2(6)
MLSS/mg·L ⁻¹	7556±178 (8)	7284±242 (8)
MLVSS/MLSS/%	86.2±1.1 (8)	81.3±1.9 (8)

1) ± 后数字为标准偏差;括号内为检测次数

在恒定流量的情况下,膜污染的情况可以通过横跨膜阻力(TMP)变化体现出来.图 3 显示了

MBR-A 与 MBR-B 连续运行 1 个清洗周期 TMP 的变化情况.从中可见,对于 MBR-A, TMP 达到 30 kPa 用了 38 d,而 MBR-B 只用了 22 d,这表明过高的曝气强度并没有延缓膜污染,反而增加了膜污染的速率,这与 Zhang 等^[13]的研究结果相一致.图 4 显示了运行至 44 d 时 2 个反应器内污染膜丝的 SEM 照片.从中可见,MBR-A 膜丝受污染程度较轻,膜表面污染物较少;而 MBR-B 表面被致密的污染物所覆盖,推测是由大分子有机物在膜表面吸附而形成的凝胶污染层所致.分析认为,曝气强度过高时,较高水流的冲刷作用虽然防止了大颗粒污泥的沉积,然而膜表面难以形成以大颗粒污泥絮体为主的动态膜,其未能有效地防止细小颗粒与本体溶液中的有机大分子入侵膜孔,因而导致了膜表面形成粘度较高的污染层.更为重要的是,过高的曝气强度可能会改变污泥絮体结构,恶化污泥混合液的可滤性,从而加剧膜污染.

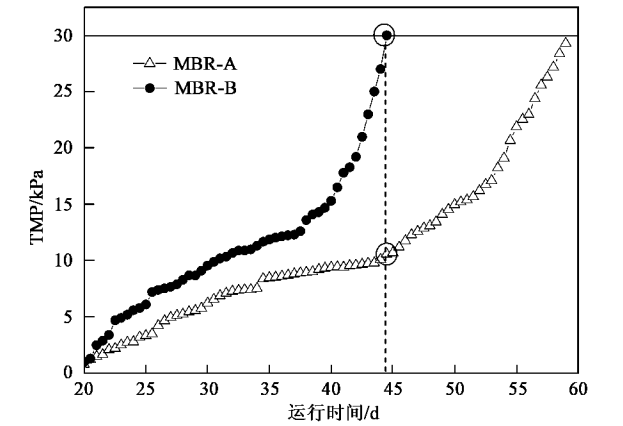


图 3 MBR-A 和 MBR-B 运行中 TMP 的变化
Fig.3 Profile of TMP rise up in the MBR-A and MBR-B

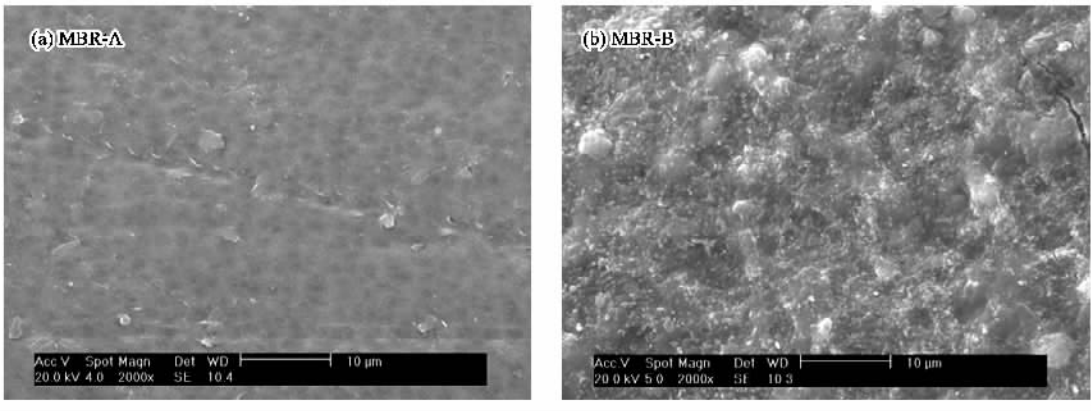


图 4 膜表面 SEM 照片
Fig.4 SEM images of the membrane surface

2.2 混合液过滤阻力随运行时间的变化

图 5 显示了 2 个反应器运行过程中污泥混合液过滤阻力随运行时间的变化. 可见在运行前 10 d, 2 个反应器内污泥混合液过滤阻力差异并不明显, 这说明曝气强度对污泥混合液可滤性的改变需要一定的时间. 在 15 d 以后, MBR-B 反应器内污泥过滤阻力明显高于 MBR-A, 而且随着运行时间, 污泥过滤阻力有逐渐增大的趋势. 50 d 以后, MBR-B 的过滤阻力是 MBR-A 的 2 倍左右. 分析认为, 2 个反应器内曝气强度的不同, 造成了料液可滤性的差异很大, 这种差异是随着运行时间逐渐得以体现的. 以上实验结果表明, 在实际 MBR 工艺运行过程中, 短期内提高曝气强度以缓解膜污染是可行的, 不会对污泥混合液的可滤性造成很大影响, 但长期过高的曝气强度将会严重恶化污泥混合液的可滤性.

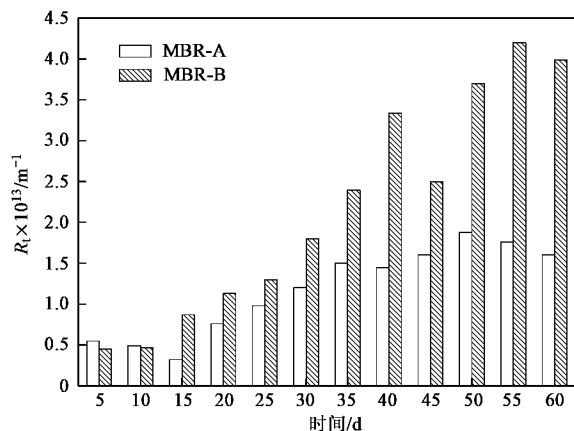


图 5 污泥混合液过滤阻力随运行时间的变化

Fig.5 Change of filtration resistance of activated sludge with operation time

2.3 曝气强度对 SMP 的影响

图 6 是 MBR-A 和 MBR-B 上清液中 SMP 在 15、30、45 和 60 d 的相对分子质量分布. 从中可见, SMP 在 2 个反应器中相对分子质量分布呈现明显的双峰分布特征, SMP 主要以相对分子质量 $< 1\,000$ 和 $> 10\,000$ 为主, 二者之和占总 SMP 的 70% 以上. 从 2 个反应器运行期间 SMP 相对分子质量分布动态变化的趋势来看, 分子质量分布随运行时间有从小分子质量 ($M_r < 1\,000$) 向大分子质量 ($M_r > 10\,000$) 变化的趋势. Kno 等^[14] 的研究也表明, MBR 长时间运行可导致 SMP 中低分子质量向高分子质量的转变. 比较反应器内有机大分子 ($M_r > 10\,000$) 的浓度可以发现, MBR-B 内大分子有机物的积累更为显著, 实验运行至第 60 d, MBR-B 反应器内 $> 10\,000$ 的 SMP

浓度为 65 mg/L, 而 MBR-A 仅为 32 mg/L. 这说明增加反应器内的曝气强度将增加 MBR 上清液中大分子有机物的含量.

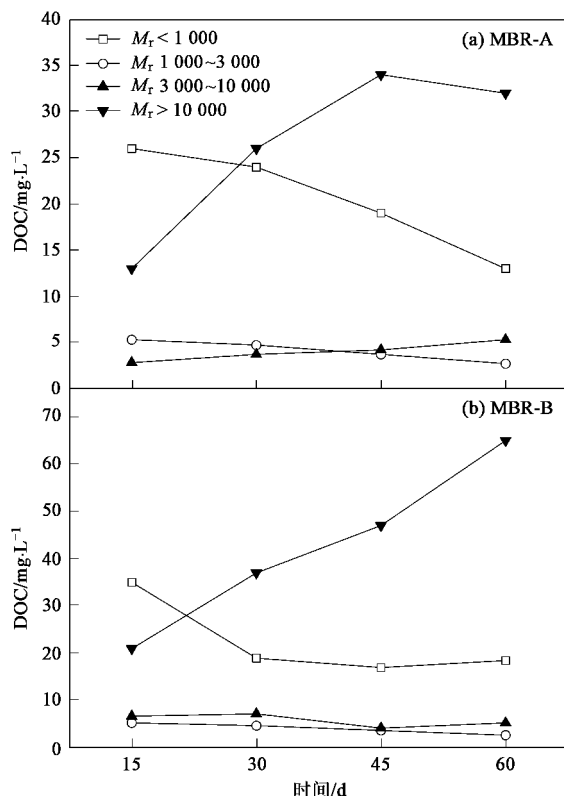


图 6 SMP 在 2 个反应器中的相对分子质量分布

Fig.6 Relative molecular mass distributions of SMP in both reactors

图 7 反映了过滤阻力 R_f 与 $M_r < 1\,000$ 、 $M_r > 10\,000$ 和总 SMP 浓度之间的相关性. 从中可见, 总 SMP 浓度与膜阻力有一定的正相关性 ($R^2 = 0.71$), 而 $M_r < 1\,000$ 的 SMP 与膜阻力的相关性较差, 这表明小分子有机物可以顺利通过膜, 不会引起膜阻力明显增加; $M_r > 10\,000$ 的 SMP 与膜阻力之间呈显著正相关 ($R^2 = 0.99$), 此区间上 SMP 浓度的增加造成膜污染阻力显著上升. 以上实验结果表明: $M_r > 10\,000$ 的 SMP 浓度直接影响污泥混合液的可滤性, 对于 MBR 实际运行而言, 为了延缓 MBR 系统膜污染速率, 有效地控制上清液中 $M_r > 10\,000$ 的 SMP 浓度至关重要.

2.4 曝气强度对污泥絮体的影响

图 8 显示了 MBR-A 和 MBR-B 污泥颗粒粒径的分布. 可见 MBR-A 内污泥絮体的平均颗粒粒径为 $74.3\ \mu\text{m}$, 而 MBR-B 内污泥絮体的平均颗粒粒径为 $57\ \mu\text{m}$. 从 2 个反应器内细小颗粒 ($1 \sim 10\ \mu\text{m}$) 分布来看, MBR-B 范围内的细小颗粒明显多于 MBR-A,

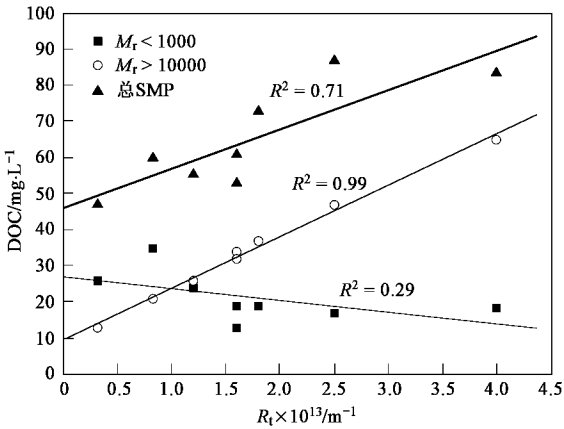


图 7 总 SMP、 $M_f < 1000$ 及 $M_f > 10000$ 与 R_f 的关系

Fig. 7 Correlation between the concentrations of SMP, $M_f < 1000$ or $M_f > 10000$ and R_f

MBR-B 内更多细小颗粒的出现势必增加膜孔堵塞机会,减小膜的有效过滤面积,导致膜污染速度加快.以上实验结果表明,曝气强度的增加将导致反应器内污泥絮体粒径降低,这主要是由于过高的曝气强度对污泥絮体产生过高的水力剪切作用引起的.有研究表明^[15],活性污泥絮体中总的 EPS 质量占活性污泥质量的 80% 左右,过高的曝气强度不但会降低污泥絮体的颗粒粒径,也会对活性污泥体系中的 EPS 含量产生影响.

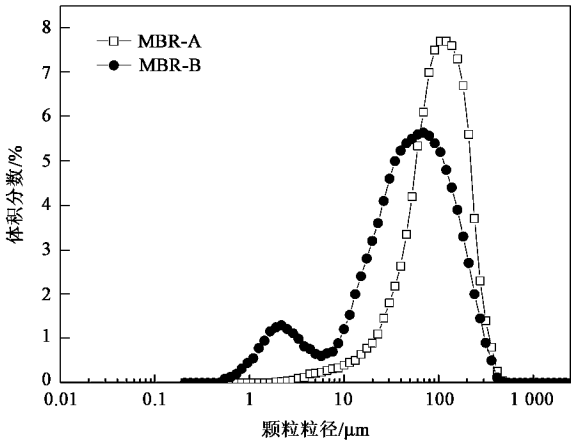


图 8 MBR-A 和 MBR-B 污泥颗粒粒径的分布

Fig. 8 Particle size distributions for sludge in the MBR-A and MBR-B

大多数研究表明,活性污泥体系中的 EPS 对膜污染有极为显著的影响^[16,17],EPS 一方面使细小的污泥颗粒以及其他污染物更容易在膜表面沉积并形成紧密的滤饼层,另一方面会导致污泥混合液可滤性的变化,从而进一步引起膜污染.图 9 显示了不同曝气强度下 EPS 含量随运行时间的变化.可见在运

行前 15 d,2 个反应器的 EPS 浓度相差不大,EPS 浓度(以 MLSS 计,下同)在 25 ~ 35 mg/g 之间.在此后运行中,2 个反应器内 EPS 浓度都发生了不同程度的增加,其中 MBR-B 内 EPS 浓度增加显著,EPS 浓度由运行第 15 d 的 31 mg/g 增加到第 60 d 的 73 mg/g,这说明过高的曝气强度会加速微生物释放 EPS.由于 EPS 很难被微生物短期内降解,因而不断增加的 EPS 含量不可避免地对膜过滤阻力产生较大的影响.图 10 显示了 EPS 浓度与过滤阻力 R_f 之间的关系,可见随着 EPS 浓度的增加,相应的过滤阻力 R_f 增加,二者之间存在较好的正相关性.

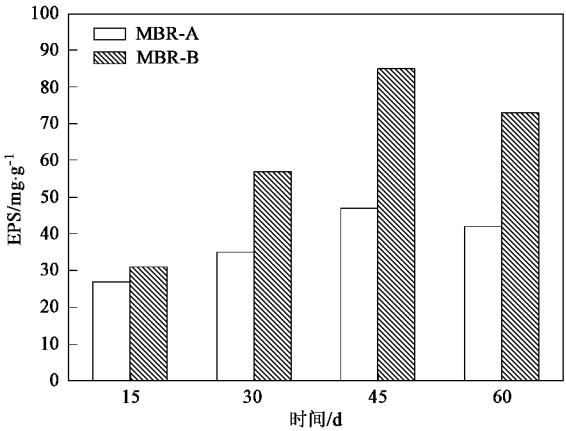


图 9 EPS 含量随时间的变化

Fig. 9 Change of the concentration of EPS with operation time

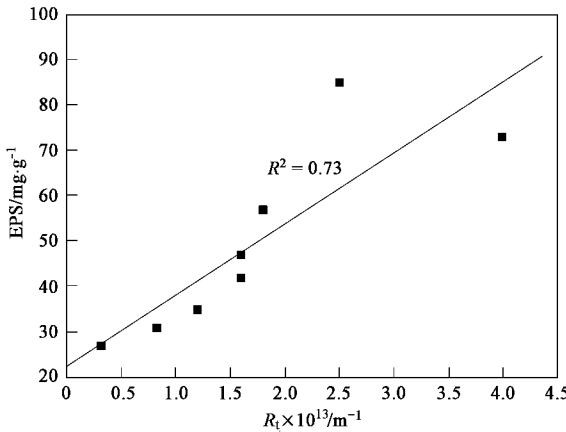


图 10 EPS 与 R_f 的关系

Fig. 10 Correlation between the concentrations of EPS and R_f

3 结论

(1) MBR 内过高的曝气强度会降低生化处理的效果,抑制微生物活性;曝气强度的提高改变了膜表面污染层的形态,使膜表面污染层更加致密,导致膜

过滤阻力增加.

(2)MBR 工艺短期内提高曝气强度不会对污泥混合液的可滤性造成很大影响,但长期过高的曝气强度将会严重恶化污泥混合液的可滤性.

(3)过高的曝气强度加速了 SMP 中 $M_r > 10\,000$ 的积累,此部分有机物的浓度直接影响了污泥混合液的可滤性.

(4)曝气强度的提高导致 MBR 内 $1 \sim 10\ \mu\text{m}$ 的细小颗粒增加,同时加速了微生物释放更多的 EPS,恶化了污泥混合液的可滤性.

参考文献:

- [1] Yang W, Cicek N, Ilg J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America [J]. J Membr Sci, 2006, **270**: 201-211.
- [2] Meng F, Zhang H, Yang F, *et al.* Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor [J]. J Membr Sci, 2006, **272**: 161-168.
- [3] 孙宝盛, 张海丰, 齐庚申. 膜生物反应器与传统活性污泥法污泥混合液过滤特性的比较[J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 315-318.
- [4] Chang I S, Le-Clech P, Jefferson B, *et al.* Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment [J]. J Environ Eng, 2002, **128**: 1018-1029.
- [5] Kimura K, Yamato N, Yamamura H, *et al.* Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 6293-6299.
- [6] Le-Clech P, Vicki C, Tony A G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment [J]. J Membr Sci, 2006, **284**: 17-53.
- [7] Nagaoka H, Ueda S, Miya A. Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process [J]. Water Sci Technol, 1996, **34** (9): 165-172.
- [8] Meng F, Yang F, Shi B, *et al.* A comprehensive study on membrane fouling in submerged membrane bioreactors operated under different aeration intensities [J]. Sep Purif Technol, 2008, **59**(1): 91-100.
- [9] 张海丰. 膜生物反应器料液特性对膜过滤阻力的影响[D]. 天津:天津大学, 2005. 20-29.
- [10] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 362-368.
- [11] Josepha M, Menabern R. Organic groups and molecular weight distribution in tertiary effluents and renovated waters [J]. Water Res, 1982, **16**(4): 399-403.
- [12] Morgan J W, Forster C F, Evison L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges [J]. Water Res, 1990, **24**(6): 743-750.
- [13] Zhang J, Chua H C, Zhou J, *et al.* Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors [J]. J Membr Sci, 2006, **284**: 54-66.
- [14] Kno W C, Parkin G F. Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties [J]. Wat Res, 1996, **30**(4): 915-922.
- [15] Chio J G. The behavior of membrane fouling initiation on the crossflow membrane bioreactor system [J]. J Membr Sci, 2002, **203**: 103-113.
- [16] Lapidou C S, Rittmann B E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass[J]. Water Res, 2002, **36**(11): 2711-2720.
- [17] Zhao Y, Gu P. Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR[J]. Sep Purif Technol, 2006, **52** (1): 154-160.