

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第3期

Vol.34 No.3

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

BP网络框架下MODIS气溶胶光学厚度产品估算中国东部PM _{2.5}	郭建平, 吴业荣, 张小曳, 李小微 (817)
北京市近地层颗粒物浓度与气溶胶光学厚度相关性分析研究	林海峰, 辛金元, 张文煜, 王跃思, 刘子锐, 陈传雷 (826)
气象因素对长三角背景地区甲烷浓度的影响分析	浦静姣, 徐宏辉, 顾骏强, 马千里, 方双喜, 周凌晔 (835)
密闭化填埋作业条件下的场内恶臭污染分布情况与分析	路鹏, 吴世新, 戴志锋, 张晓辉, 苏昭辉, 周小飞, 代占国, 卢旭飞, 郑斌, 沈凯, 卫潘明 (842)
冬季中国东海海水中挥发性卤代烃的分布特征和海-气通量	何真, 陆小兰, 杨桂朋 (849)
2000~2010年大鹏湾颗粒有机物的年变化和年际变化	李绪录, 周毅频, 夏华永 (857)
渤海湾浮游植物与环境因子关系的多元分析	周然, 彭士涛, 覃雪波, 石洪华, 丁德文 (864)
青藏高原淡水湖泊水化学组成特征及其演化	王鹏, 尚英男, 沈立成, 伍坤宇, 肖琼 (874)
漳卫南运河流域非点源污染负荷估算及最佳管理措施优选	徐华山, 徐宗学, 刘品 (882)
面向对象的湖泊污染控制智能工程设计方法	邹锐, 周璟, 刘永, 朱翔, 赵磊, 阳平坚, 郭怀成 (892)
九龙江口湿地植物凋落物对沉积物有机质赋存的贡献	罗专溪, 邱昭政, 王振红, 颜昌宙 (900)
修复达标土壤回填对地下水环境影响的层次化评估方法应用研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 樊艳玲, 夏天翔, 李婷婷, 田美影 (907)
去除地下水中硝酸盐的渗透性反应墙研究	李秀利, 杨君君, 卢晓霞, 张姝, 侯珍 (914)
北京城区雨水管道沉积物污染负荷研究	李海燕, 徐波平, 徐尚玲, 崔爽 (919)
城市污水处理厂及其受纳水体中5种典型PPCPs的赋存特征和生态风险	温智皓, 段艳平, 孟祥周, 陈玲 (927)
城市景观娱乐水体微生物风险评价	孙傅, 沙婧, 张一帆, 刘彦华 (933)
模拟曝气生物滤池去除邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯试验研究	李伟, 赵晶, 余健, 任文辉 (943)
膜生物反应器处理工业废水中膜污染及膜过滤特性研究	范举红, 余素林, 张培帅, 兰亚琼, 刘锐, 陈吕军 (950)
γ -Al ₂ O ₃ 负载磷钨酸催化强化电催化法处理水中酸性大红3R的研究	岳琳, 王开红, 郭建博, 杨景亮, 刘宝友, 廉静, 王涛 (955)
活性炭催化过硫酸钠降解金橙G动力学	杨梅梅, 周少奇, 刘琳, 郑可 (962)
ABR反应器处理碱减量印染废水的启动研究	杨波, 钟启俊, 李方, 田晴 (968)
O ₃ -BAF深度处理制革废水中沿程污染物降解规律	余彬, 刘锐, 程家迪, 范举红, 李昌湖, 冉坤, 曹国华, 陈吕军 (974)
规模化猪场养殖废水UASB-SFSBR-MAP处理工艺中试研究	王亮, 陈重军, 陈英旭, 吴伟祥 (979)
连续流态下以城市污水培养好氧颗粒污泥及颗粒特性研究	牛姝, 段百川, 张祚薰, 刘士峰, 张家铭, 王聪, 周丹丹 (986)
乙酸/丙酸作为EBPR碳源的动力学模型研究(Ⅰ)——模型的建立	张超, 陈银广 (993)
乙酸/丙酸作为EBPR碳源的动力学模型研究(Ⅱ)——动力学模拟	张超, 陈银广 (998)
乙酸/丙酸作为EBPR碳源的动力学模型研究(Ⅲ)——模型的应用	张超, 陈银广 (1004)
三峡水库两条支流水-气界面CO ₂ 、CH ₄ 通量比较初探	李哲, 白镭, 郭劲松, 方芳, 蒋滔 (1008)
不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异的影响因素	陈书涛, 刘巧辉, 胡正华, 刘艳, 任景全, 谢薇 (1017)
黄土区农田和草地生态系统土壤呼吸差异及其影响因素	周小刚, 张彦军, 南雅芳, 刘庆芳, 郭胜利 (1026)
层次化健康风险评估方法在苯污染场地的应用及效益评估	姜林, 钟茂生, 梁竞, 姚珏君, 夏天翔, 樊艳玲, 李敬东, 唐振强 (1034)
海州湾滩涂重金属污染的历史记录	张瑞, 张帆, 刘付程, 尹福军, 丁迎军, 高金荣, 陈晶, 邵威 (1044)
草海典型高原湿地表层沉积物重金属的积累、分布与污染评价	张清海, 林昌虎, 谭红, 林绍霞, 杨鸿波 (1055)
大金山岛土壤重金属污染评价及相关性分析	程芳, 程金平, 桑恒春, 于金莲, 席磊, 皮帅帅 (1062)
典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估	李如忠, 姜艳敏, 潘成荣, 陈婧, 徐晶晶 (1067)
典型有色金属矿业城市零星菜地蔬菜重金属污染及健康风险评估	李如忠, 潘成荣, 徐晶晶, 陈婧, 姜艳敏 (1076)
城市表层土壤磁化率与重金属含量分布的相关性研究	陈秀端, 卢新卫, 杨光 (1086)
典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义	龚仓, 徐殿斗, 成杭新, 任雅阁, 刘志明, 刘应汉, 刘飞, 聂海峰, 郑祥, 马玲玲 (1094)
生态沟渠底泥属性与磷吸附特性研究	张树楠, 贾兆月, 肖润林, 杨凤飞, 余红兵, 刘锋, 吴金水 (1101)
三峡库区澎溪河底泥及消落区土壤磷的形态及吸附特性研究	孙文彬, 杜斌, 赵秀兰, 何丙辉 (1107)
Triton X-100在黄土上的吸附行为及影响因素	钟金魁, 赵保卫, 朱琨, 钱小龙, 张杰西 (1114)
新疆哈密地区有机氯农药大气、土壤残留特征、气-土交换及潜在生态风险	马子龙, 毛蒲萱, 丁中原, 高宏, 黄韬, 田慧, 郭强 (1120)
青海省西宁市与天峻县大气中得克隆与十溴联苯醚的水平与来源	何畅, 金军, 马召辉, 王英, 扎西卓玛, 马丽花 (1129)
太湖沉积物中多溴联苯醚和类二噁英多氯联苯的水平垂直分布	马召辉, 金军, 元学奎, 王英, 姜霞, 何松洁, 李明圆 (1136)
典型电器工业区河涌沉积物中有机污染物特征分析	刘近, 邓代永, 许玫英, 孙国萍 (1142)
柴油轿车颗粒多环芳烃的排放特性	谭丕强, 周舟, 胡志远, 楼狄明 (1150)
机械炼焦过程生成飞灰中多环芳烃分布特征研究	牟玲, 彭林, 刘效峰, 白慧玲, 张建强 (1156)
污泥干化床与芦苇床稳定化污泥中多环芳烃的含量比较	崔玉波, 孙红杰, 冉春秋, 李金凤, 谢瑶 (1161)
固体添加剂对污泥焚烧过程中重金属迁移行为的影响	刘敬勇, 孙水裕, 陈涛 (1166)
铸造废砂的环境毒性研究	张海凤, 王玉珏, 王劲磷, 黄天佑, 熊鹰 (1174)
Cr ⁶⁺ 生物可利用度检测的微生物全细胞传感器CB10的构建及其响应特征	侯启会, 马安周, 庄绪亮, 庄国强 (1181)
反硝化脱硫工艺中微生物群落结构及动态分析	于皓, 王爱杰, 陈川 (1190)
农业废物好氧堆肥中环境因子对nirK、nirS和nosZ数量的影响	胡春晓, 陈耀宁, 张嘉超, 唐聪, 曾光明 (1196)
蚯蚓体内过氧化物还原蛋白PRDX基因对土壤PAHs污染胁迫的转录响应	林康丽, 郑森林, 宋玉芳, 邱晓燕, 薛文玲 (1204)
有序介孔碳载金/L-赖氨酸/纳米金修饰电极的制备及其对邻苯二酚、对苯二酚的检测响应研究	周耀渝, 汤琳, 李贞, 刘媛媛, 杨贵德, 伍梦诗, 雷晓霞, 曾光明 (1211)
新建核电站风险信息沟通实证研究	贺桂珍, 吕永龙 (1218)
《环境科学》征订启事(942) 《环境科学》征稿简则(992) 信息(932, 949, 1061, 1210) 专辑征稿通知(1173)	

膜生物反应器处理工业废水中膜污染及膜过滤特性研究

范举红¹, 余素林¹, 张培帅^{1,2}, 兰亚琼¹, 刘锐¹, 陈吕军^{1,3}

(1. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 浙江省水质科学与技术重点实验室, 嘉兴 314006; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 采用膜生物反应器(MBR)中试试验装置处理制革、印染工业园区混合废水, 考察了悬浮污泥浓度(MLSS)、溶解性微生物产物(SMP)和松散型胞外聚合物(EPS)表征总量、胶体粒子等因素对膜污染发生的影响程度。结果表明, 试验装置启动后的120 d内, 发生轻度膜污染现象, 过滤膜阻力 R_{20} 从 $1.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 增加至 $1.8 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 。MBR池内胶体粒子浓度与膜过滤阻力变化呈现明显的线性相关, 而MLSS、SMP和EPS表征总量等因素的变化与膜过滤阻力的变化不存在相关性。分析认为胶体粒子是引起该试验装置发生膜污染现象的主要因素, 其成因可能是胶体粒子通过附着在膜表面, 沉积堵塞膜孔, 从而造成膜污染。

关键词: 膜生物反应器; 印染废水; 膜污染; 膜过滤阻力; 胶体粒子

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)03-0950-05

Mechanism of Membrane Fouling and Filtration Characteristics in a Membrane Bioreactor for Industrial Wastewater Treatment

FAN Ju-hong¹, YU Su-lin¹, ZHANG Pei-shuai^{1,2}, LAN Ya-qiong¹, LIU Rui¹, CHEN Lü-jun^{1,3}

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Science and Technology, Department of Environmental Technology and Ecology, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The influence of mixed liquor suspended solids (MLSS), soluble microbial product (SMP), extracellular polymeric substance (EPS), colloidal particles and other factors contributed to membrane fouling was analyzed in this pilot test by membrane bioreactor (MBR) process for the leather printing and dyeing industrial park mixed wastewater treatment. The results showed that slight membrane fouling occurred after 120-day experiment with an observable increase in membrane resistance R_{20} from $1.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ to $1.8 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Also, a linear correlation was found between the proportion of colloidal particles concentration in TOC of MBR former solution and membrane filtration resistance change. However, the change of MLSS, SMP, EPS and other factors was not correlated with the membrane filtration resistance change. Therefore, the colloidal particle was considered to be the main factor causing membrane fouling, which attached to the membrane surface and deposited to block the membrane pore.

Key words: MBR; dyeing wastewater; membrane fouling; membrane filtration resistance; colloidal particles

膜-生物反应器(MBR)作为一种新型、高效水处理技术,具有结构紧凑、占地面积小,剩余污泥产率低、出水水质好,容易自动化控制等优点,被普遍认为是最具发展前景的污水处理和水资源再生利用的技术之一。但膜污染等难题依旧未能彻底解决,膜污染成为限制MBR技术推广应用的最大瓶颈。

膜污染问题的研究多年来一直是MBR研究中的热点和焦点^[1]。迄今为止,造成膜污染的各种影响因素得到了广泛的研究,加深了人们对膜污染机制的认识,为膜污染控制策略的成功开发奠定了基础。概括而言,影响膜污染的各种因素包括^[2~4]膜及膜组件的特性、操作条件或工艺运行条件、污泥混合液性质等。也有研究者指出膜污染受膜过滤过程的水力条件的影响^[5,6],这些研究对了解膜污染的影响因素及其防治有着重要的意义。本研究以

MBR处理制革、印染工业园区混合工业废水的中试试验为基础,针对中试装置运行过程中,对MBR运行早期发生膜污染的机制进行了深入分析,重点对MBR中膜污染与膜过滤之间的联系进行了深入探讨,探索MBR在工程化应用早期膜污染的形成机制,以期对膜污染控制提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验原水取自浙江省某制革、印染工业园区

收稿日期: 2012-05-02; 修订日期: 2012-09-30

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51108422); 浙江省公益技术研究社会发展项目(2011C23064); 嘉兴市科技计划项目(2010AZ1034)

作者简介: 范举红(1982~),男,工程师,主要研究方向为水和废水处理深度处理技术及应用, E-mail: hustfanjuhong@163.com

污水厂,为该污水厂进水经粗、细格栅、旋流沉砂、沉淀池后的出水,接入“接触厌氧-MBR”中试装置(图1)。其中接触厌氧池有效容积 1.6 m^3 ,缺氧池有效容积 0.6 m^3 ,膜池有效容积 3.2 m^3 ,膜通量恒定于 $11\sim 12\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^2)^{-1}$,MBR池的水力停留时间(HRT)为 15 h ,气水比 $15:1$ 。膜材料为束状聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜,膜孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$,膜组件的膜面积 26 m^2 。本试验运行周期为 120 d ,MBR内的水温随环境温度变化,从 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $12\text{ }^\circ\text{C}$ 。

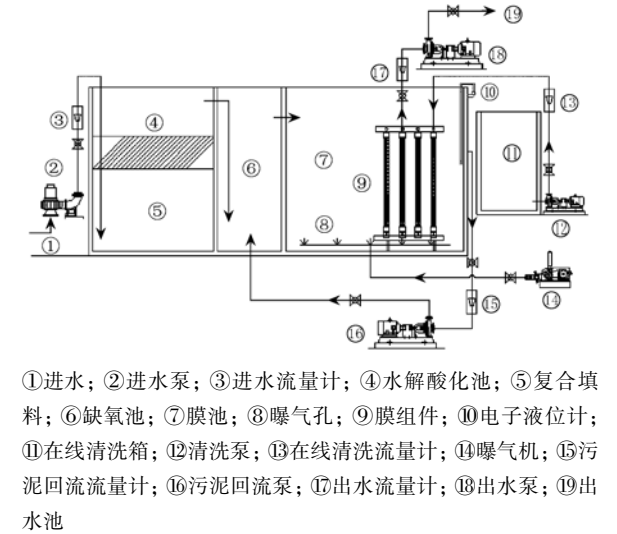


图1 工艺流程示意
Fig. 1 Process flow diagram

1.2 MBR 进水出水水质

该污水厂进水由工业废水组成,其中制革废水占 50% ,纺织印染废水占 40% ,其它占 10% 。纳入污水厂管网的企业排水,多数经过了好氧或厌氧-好氧工艺预处理,排放的废水成分复杂,可生化性差,而且还含有重金属离子。试验装置的进水、出水水质见表1。

表1 MBR 进水出水水质/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characteristics of influent and effluent/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
水质指标	进水	膜出水
pH	6.5~8.5	7.2~9.0
SS	100~400	<3.0
COD	250~600	60~120
NH_4^+-N	20~45	<1.0
TN	25~50	13~28
TP	1.0~5.0	<0.5
总Cr	16.40	1.30
总Fe	15.80	0.74
总Cu	0.18	0.07
总Zn	2.34	0.50
总Mn	0.77	0.61
总Ni	0.004	0.03

1.3 试验与分析方法

本试验过程中,主要分析膜组件滤膜前、滤膜后的水质差异。其中滤膜前为膜生物反应器内混合液通过定性滤纸过滤后滤液,滤膜后为MBR的出水。本研究中分析方法依据文献[7],COD采用重铬酸钾法(GB 11914-1989),MLSS与MLVSS采用重量法(GB 11901-1987), NH_4^+-N 采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535-2009),TN采用碱性过硫酸钾消解分光光度法(GB/T 11894-1989),TP采用钼酸铵分光光度法(GB/T 11893-1989),其中采用的分光光度计为岛津UV-2450紫外可见分光光度计。TOC采用岛津TOC-VCS总有机碳分析仪测定,重金属离子采用美国热电3510型原子吸收分光光度仪火焰原子吸收法。

2 结果与讨论

2.1 膜过滤阻力(R)变化

根据Darcy定律^[8],膜污染通常用膜过滤过程中的膜污染阻力模型来表征,膜过滤阻力(R)可表示成压力(p)和过滤通量(J)的函数:

$$R = 3.6 \times 10^9 \cdot \frac{\Delta p}{\eta \cdot J} \tag{1}$$

式中, R 为膜过滤的阻力, m^{-1} ; Δp 为跨膜压力,Pa; J 为膜通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; η 为滤过液黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

为了消除温度(t)波动对 J 和 R 的影响,将 J 按式(2)转化为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下的校正值^[9]:

$$J_{20} = J(t) \cdot e^{-0.024(t-20)} \tag{2}$$

式中, $J(t)$ 、 J_{20} 为水温 t 、水温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的膜通量。

由此, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下膜过滤阻力(R)可表示为:

$$R_{20} = 3.6 \times 10^9 \times \frac{p}{\mu_{20} \times J_{20}} \tag{3}$$

式中, μ_{20} 为水温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时过滤液的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$,按清水黏度 $\mu_{20} = 1.09 \times 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 估算。

在试验过程中,膜通量恒定于 $11\sim 12\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,监测 Δp 和 t 值(图2),通过式(1)计算得到 R_{20} 随运行时间变化如图3所示。

试验装置连续运行了 120 d ,没有对膜组件进行清洗,膜压差从 3.3 kPa 增加到 7.9 kPa ,膜过滤阻力从约 $1.0 \times 10^{12}\text{ m}^{-1}$,增加至约 $2.0 \times 10^{12}\text{ m}^{-1}$,水温从 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 降为 $12\text{ }^\circ\text{C}$,根据式(2)消除水温对膜过滤阻力的影响后, R_{20} 从约 $1.5 \times 10^{12}\text{ m}^{-1}$,增加至约 $1.8 \times 10^{12}\text{ m}^{-1}$,仅有小幅增加,膜呈现轻度污染。表明该MBR中试装置的工艺设计可用于制革、印染

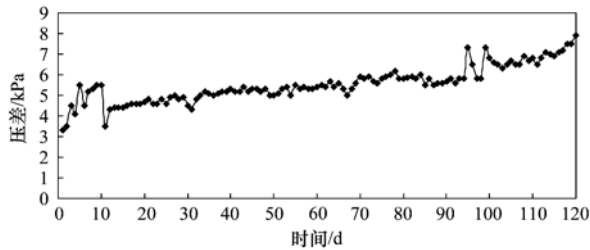


图2 跨膜压力和温度随时间变化

Fig. 2 Variation of membrane filtration pressure with running time

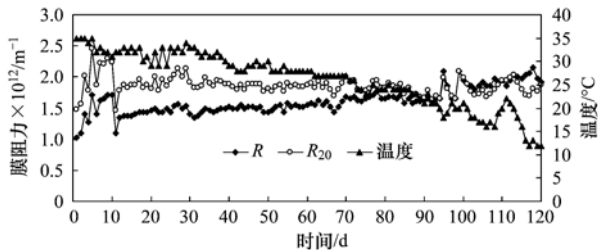


图3 膜阻力(R)与温度(t)随时间变化

Fig. 3 Variation of R and t with running time

工业园区混合废水的处理, MBR 在运行过程中产生轻度膜污染现象,膜清洗周期 > 120 d.

2.2 反应器内污泥对膜污染的影响

MBR 池内的接种污泥,来源于该污水厂 CASS 池内的活性污泥,其接种污泥中含 Cr、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 等多种重金属离子,其中总 Fe (以干污泥计,下同) 为 $11\,056\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,总 Cr 为 $8\,116\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 由于初始接种污泥过多,MLSS 达到 $11\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,试验期间的前 18 d 以驯化培养污泥为主,并逐渐排放污泥浓度至 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,污泥颜色由深褐色变成了浅黄色. 第 18 ~ 114 d, MBR 池内连续不排放污泥,MLSS 从 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增加至 $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,MVSS/MLSS 维持在 60% ~ 65% 之间,活性污泥絮体分散,呈碎状,带有丝状菌,出现轮虫、草履虫等后生动物,污泥沉降性能不佳 (SV_{30} : 60% ~ 90%). 此后不定时对 MBR 池进行了排泥,维持 MLSS 为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右运行 (如图 4).

由图 4 可见,在初始的 120 d 内,MLSS 在 $2\,000 \sim 14\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内变化,变化范围较大,但膜阻力 R 和 R_{20} 的变化未出现明显的波动现象 (图 3). 可以看出,两者之间的变化趋势没有相关性,悬浮污泥浓度的变化不影响跨膜压力和膜阻力变化,这与 Clech 等^[10] 的研究结果相同,膜阻力的变化趋势与污泥浓度没有明显的相关性,悬浮污泥浓度的变化不影响跨膜压力和膜阻力变化.

有研究表明^[11],在膜生物反应器内投加 Fe^{3+} 可

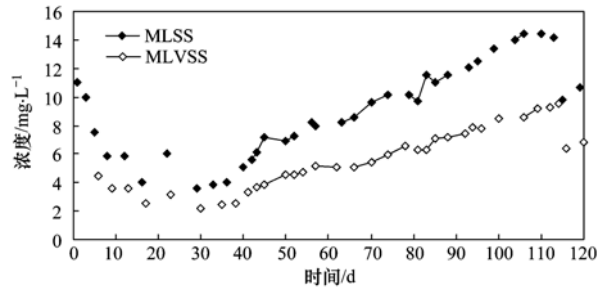


图4 MLSS 和 MLVSS 随时间变化

Fig. 4 Variation of MLSS and MLVSS with running time

强化生物絮凝作用,降低了溶解性微生物产物 (soluble microbial product, SMP) 和松散型胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 质量比,使膜污染得到缓解. 试验进水中总 Fe 为 $15.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且活性污泥中 (以干污泥计) 总 Fe 含量为 $11\,056\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Fe^{3+} 亦有可能与 SMP、EPS 发生生物絮凝作用,延缓膜污染的发生. 钱婕捷等^[12] 的研究成果也证实了膜生物反应器内投加 Fe^{3+} 可强化生物絮凝作用,但过量的 Fe^{3+} 等金属离子,亦影响活性污泥的性能,堵塞膜孔,加剧膜污染的风险. 从膜阻力的变化分析,试验水质含有的 Fe^{3+} (总 Fe $15.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 不至于引起膜孔堵塞,未观察到膜面污染层的形成,未发生严重膜污染现象.

2.3 溶解性有机污染物对膜污染的影响

近年来,有关膜污染的研究逐渐增多, SMP (溶解性微生物产物) 和 EPS (松散型胞外聚合物) 溶解性微生物产物 (SMP),引起膜污染的现象备受关注^[13~15]. 有研究表明^[16,17],可用 MBR 池内污泥混合液上清液的 TOC 浓度表征 SMP 和 EPS 总量. 试验期间,保持 MBR 池进水水质相对稳定,对 MBR 池污泥混合液上清液 (MBR 池内混合液, $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,离心 15 min 后,定性滤纸过滤) 和 MBR 出水 TOC 浓度进行了同步监测,结果如图 5 所示.

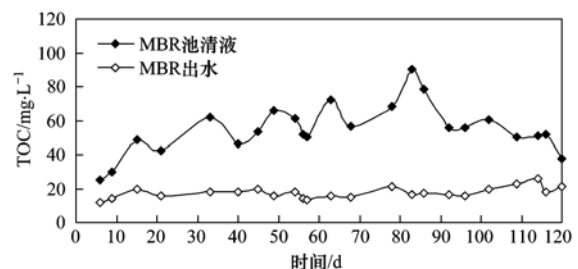


图5 膜出水 TOC 随时间变化

Fig. 5 Variation of membrane effluent TOC with running time

接种污泥后第 14 d 开始监测的 MBR 膜出水,其 TOC 浓度稳定在 $15 \sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平稳运行,出水 TOC 平稳,未出现较大波动. 但 MBR 池内上

清液的 TOC 浓度却呈现先缓慢上升,后逐渐下降的变化趋势,即从初期的 $26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,缓慢增长至 $91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,后降至 $37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但 MBR 池内上清液的 TOC 浓度的变化,与跨膜压力和膜阻力变化趋势不一致,三者不存在线性相关性。因此,认为 SMP 和 EPS 总量的变化不是构成膜污染的主要原因。

SMP 和 EPS 都是在能量代谢和微生物合成过程中产生的有机物质,都属于微生物次生级代谢的产物。对 SMP 和 EPS 的可生物降解性,研究者的观点不一致。据报道^[18~20],SMP 和 EPS 均属于难生物降解物质。但 Gaudy 等^[21]用半连续式试验装置处理以葡萄糖为基质的废水,发现试验初期形成的 SMP 以及后续形成的 SMP 发生了近 80% 的降解。Schiener 等^[22]对不同分子质量范围的 SMP 在好氧和厌氧条件下的降解进行了更为深入的研究,发现高分子组分在好氧条件下更易降解,而低分子组分在厌氧条件下更易降解。Zhang 等^[23]研究证明,EPS 不仅会被自己的产物所降解,还会被处于饥饿状态下的微生物作为基质所降解,EPS 被用作有机底物,其碳水化物被利用的速率比蛋白质快。在 MBR 池内所接种的污泥,来源于该污水处理厂 CASS 池内,活性污泥环境由原来的 CASS 运行工况变为 MBR 工况,MBR 池内的污泥浓度变得更高、曝气强度更强、污泥龄更长,初期运行工况的改变使微生物次生级代谢的产物增加,产生累积现象,但随着对活性污泥的驯化,活性污泥具备降解这些产物的能力,从而使 SMP 和 EPS 总量变化由富集向降解转化。

2.4 胶体对膜污染的影响

胶体是分散质粒子直径在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间的分散系,MBR 池混合液中胶体物质,也是产生膜污染的重要因素之一^[13]。本研究假设粒子直径大于 $0.45 \mu\text{m}$,且相对分子质量大于 3×10^4 ,的有机污染均属于胶体类物质。在试验过程中,监测了 MBR 池内清液 TOC 组成物质的分子量分布比例,结果发现,在第 20、30、60、110 d,TOC 组成物质中粒子直径 $0.45 \mu\text{m}$ 至相对分子质量 $\geq 30 \times 10^3$ 的有机物比例分别是 31%、36%、44%、48%,呈线性上升趋势,与跨膜压力和膜阻力变化趋势一致,三者呈现线性相关性。因此,认为胶体粒子在 MBR 池内的富集是导致膜污染的直接因素。胶体粒子在 MBR 池内,趋于向膜表面附着,堵塞膜孔,使过滤阻力持续上升,而造成膜污染现象。

MBR 的出水 TOC 组成物质,以小分子为主,其中相对分子质量 ≤ 1000 的比例高达 70% 以上。进

一步通过 GC/MS 定性鉴别 MBR 膜出水中有机物的组成物质种类,结果表明 MBR 出水中可检测到的有机物组分基本上是 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{30}$ 的直链烷烃。综合分析,反映出 MBR 对降解 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{30}$ 直链烷烃类物质的能力相对较差,MBR 膜对 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{30}$ 的直链烷烃截留能力有限,也反映出相对分子质量 ≤ 1000 的有机污染物对膜污染的影响能力有限。

3 膜污染的成因

根据对膜生物反应器内活性污泥、胶体物质和溶解性有机物对膜污染的影响,假设这 3 部分各自独立地产生膜污染,这样总的膜阻力就等于这 3 部分产生的膜阻力之和^[24],即:

$$R_{\text{AS}} = R_{\text{SS}} + R_{\text{col}} + R_{\text{sol}} \quad (4)$$

式中, R_{AS} 为活性污泥产生的阻力, m^{-1} ; R_{SS} 为悬浮固体物质产生的阻力, m^{-1} ; R_{col} 为胶体物质产生的阻力, m^{-1} ; R_{sol} 为溶液产生的阻力, m^{-1} 。

在试验装置运行至 120 d 时,取出膜丝可明显观察到有一层黏性的附着物在膜表面,附着物难以通过水力清洗脱落。对照固体颗粒悬浮、SMP 和 EPS 表征总量、胶体粒子浓度变化趋势与膜过滤阻力的变化,仅构成膜前清液 TOC 组成的胶体粒子比例与膜过滤阻力的变化趋势呈现线性相关,可能是胶体粒子在膜表面的附着,是引起膜污染的主要因素。因此,在 MBR 处理制革、印染工业园区混合废水长期运行过程中,防治膜污染发生,宜防止胶体粒子在膜表面附着沉积为主。可通过采用混凝进水、增大曝气强度、低通量运行及改变膜材质等措施达到这一目的。

4 结论

(1)从防治膜污染的角度,膜生物反应器工艺可用于制革、印染工业园区混合废水处理,运行过程中产生轻度膜污染现象。试验期间,膜过滤阻力上升缓慢,从 $1.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 增加至 $2.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$,膜污染现象可控;

(2)膜生物反应器处理制革、印染工业园区混合废水时,废水中存在的胶体粒子是引起膜污染现象最主要的原因,胶体粒子通过附着在膜表面,沉积堵塞膜孔而发生膜污染现象。

(3)虽然 MLSS、SMP 和 EPS 表征总量变化与跨膜压力和膜阻力变化不存在相关性,不是膜生物反应器处理制革、印染工业园区混合废水过程中引发膜污染现象的主要因素,但在膜生物反应器处理

制革、印染废水的实际工程应用中,也应重视 MLSS、SMP 和 EPS 表征总量变化可能引起的膜污染现象。

参考文献:

- [1] Miura Y, Watanabe Y, Okabe S. Membrane biofouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater: impact of biofilm formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **41**(2): 632-638.
- [2] Meng F, Chae S R, Drews A, *et al.* Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material[J]. *Water Research*, 2009, **43**(6): 1489-1512.
- [3] 肖萍,肖峰,赵锦辉,等. 采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为[J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4322-4328.
- [4] Bai R, Leow H F. Microfiltration of activated sludge wastewater-the effect of system operation parameters [J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, **29**(2): 189-198.
- [5] Hong S P, Bae T H, Tak T M, *et al.* Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors [J]. *Desalination*, 2002, **143**(3): 219-228.
- [6] Kim J S, Lee C H, Chang I S. Effect of pump shear on the performance of a crossflow membrane bioreactor [J]. *Water Research*, 2001, **35**(9): 2137-2144.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 210-284.
- [8] Chang I S, Bang O, Lee C H. Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge [J]. *Process Biochemistry*, 2001, **36**(8-9): 855-860.
- [9] Braghetta A, Jacangelo J G, Shankaranman C, *et al.* DAF pretreatment: its effect on MF performance [J]. *Journal of American Water Works Association*, 1997, **89**(10): 90-101.
- [10] Clech L P, Chen V, Fane T A G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **284**(1-2): 17-53.
- [11] Lee J C, Kim J S, Kang I J, *et al.* Potential and limitations of alum or zeolite addition to improve the performance of a submerged membrane bioreactor[J]. *Water Science Technology*, 2001, **43**(11): 59-66.
- [12] 钱婕捷,王新华,李秀芬等. 铁离子对膜生物反应器中污泥性质及膜污染的影响[J]. *安全与环境学报*, 2011, **11**(4): 68-72.
- [13] Chang I S, Clech P L, Jefferson B, *et al.* Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, **128**(11): 1018-1023.
- [14] Laitinen N, Luonsi A, Vilen J. Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor [J]. *Desalination*, 2006, **191**(1-3): 86-91.
- [15] 张丽娜,李靖梅,李秀芬,等. MBR 中胞外聚合物累积对污泥性质的影响[J]. *环境化学*, 2011, **28**(4): 68-71.
- [16] Jarusutthirak C, Amy G. Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **40**(3): 969-974.
- [17] Liang S, Liu C, Song L F. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: behaviors, characteristics, and fouling potential[J]. *Water Research*, 2007, **41**(1): 95-101.
- [18] Ladan H, George N, Ernest K Y, *et al.* Chelating properties and molecular weight distribution of soluble microbial products from an aerobic membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2006, **40**(8): 1531-1538.
- [19] 张海丰,孙宝盛,赵新华,等. 溶解性微生物产物对浸没式膜生物反应器运行的影响[J]. *环境科学*, 2008, **29**(1): 82-86.
- [20] Hasar H, Xia S Q, Ahn C H, *et al.* Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by an aerobic/anoxic membrane biofilm reactor[J]. *Water Research*, 2008, **42**(15): 4109-4116.
- [21] Gaudy Jr A F, Blachly T R. A study of the biodegradability of residual COD[J]. *Water Pollution Control Federation*, 1985, **57**(4): 332-338.
- [22] Schiener P, Nachaiyasit S, Stuckey D C. Production of soluble microbial products (SMP) in an anaerobic baffled reactor: composition, biodegradability, and the effect of process parameters[J]. *Environmental Technology*, 1998, **19**(4): 391-400.
- [23] Zhang X Q, Bishop P L. Biodegradability of biofilm extracellular polymeric substances [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(1): 63-69.
- [24] 林红军,陆晓峰,段伟,等. 膜生物反应器中膜过滤特征及膜污染机理的研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(12): 2511-2517.

CONTENTS

Estimation of PM _{2.5} over Eastern China from MODIS Aerosol Optical Depth Using the Back Propagation Neural Network	GUO Jian-ping, WU Ye-rong, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (817)
Comparison of Atmospheric Particulate Matter and Aerosol Optical Depth in Beijing City	LIN Hai-feng, XIN Jin-yuan, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i> (826)
Impacts of Meteorological Factors on Atmospheric Methane Mole Fractions in the Background Area of Yangtze River Delta	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, GU Jun-qiang, <i>et al.</i> (835)
Dispersion and Analysis of Odor Pollution in Landfill Area Under the Enclosed Operation Condition	LU Peng, WU Shi-xing, DAI Zhi-feng, <i>et al.</i> (842)
Distribution Characteristics and Sea-Air Fluxes of Volatile Halocarbons in the East China Sea in Winter	HE Zhen, LU Xiao-lan, YANG Gui-peng (849)
Intra- and Inter-annual Variabilities of Particulate Organic Matter in the Mirs Bay from 2000 to 2010	LI Xu-lu, ZHOU Yi-pin, XIA Hua-yong (857)
Phytoplankton Assemblages and Their Relation to Environmental Factors by Multivariate Statistic Analysis in Bohai Bay	ZHOU Ran, PENG Shi-tao, QIN Xue-bo, <i>et al.</i> (864)
Characteristics and Evolution of Hydrochemical Compositions of Freshwater Lake in Tibetan Plateau	WANG Peng, SHANG Ying-nan, SHEN Li-cheng, <i>et al.</i> (874)
Estimation of Nonpoint Source Pollutant Loads and Optimization of the Best Management Practices (BMPs) in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, LIU Pin (882)
An Object-Oriented Intelligent Engineering Design Approach for Lake Pollution Control	ZOU Rui, ZHOU Jing, LIU Yong, <i>et al.</i> (892)
Contribution of Plant Litters to Sediments Organic Matter in Jiulong River Estuary Wetland	LUO Zhuang-xi, QIU Zhao-zheng, WANG Zhen-hong, <i>et al.</i> (900)
Application of Tiered Approach to Assess the Impact of Backfilling Remediated Soil on Groundwater	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i> (907)
Removal of Nitrate from Groundwater Using Permeable Reactive Barrier	LI Xiu-li, YANG Jun-jun, LU Xiao-xia, <i>et al.</i> (914)
Research on Pollution Load of Sediments in Storm Sewer in Beijing District	LI Hai-yan, XU Bo-ping, XU Shang-ling, <i>et al.</i> (919)
Occurrence and Risk Assessment of Five Selected PPCPs in Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	WEN Zhi-hao, DUAN Yan-ping, MENG Xiang-zhou, <i>et al.</i> (927)
Microbial Risk Assessment of Urban Water Bodies for Aesthetical and Recreational Uses	SUN Fu, SHA Jing, ZHANG Yi-fan, <i>et al.</i> (933)
Study on Removal of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate by Using of Small-Scale Biological Aerated Filter	LI Wei, ZHAO Jing, YU Jian, <i>et al.</i> (943)
Mechanism of Membrane Fouling and Filtration Characteristics in a Membrane Bioreactor for Industrial Wastewater Treatment	FAN Ju-hong, YU Su-lin, ZHANG Pei-shuai, <i>et al.</i> (950)
Enhanced Electro-Chemical Oxidation of Acid Red 3R Solution with Phosphotungstic Acid Supported on γ -Al ₂ O ₃	YUE Lin, WANG Kai-hong, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (955)
Degradation Kinetics of Activated Carbon Catalyzed Persulfate Oxidation Orange G	YANG Mei-mei, ZHOU Shao-qi, LIU Dan, <i>et al.</i> (962)
Study on the Start-up of the Anaerobic Baffled Reactor for Treating Alkali-dewighting and Dyeing-printing Wastewater	YANG Bo, ZHONG Qi-jun, LI Fang, <i>et al.</i> (968)
Study on the Pollutants Removal Performance Along the Advanced Treatment in Tannery Wastewater by O ₃ -BAF	YU Bin, LIU Rui, CHENG Jia-di, <i>et al.</i> (974)
Effect of Pilot UASB-SFSBR-MAP Process for the Large Scale Swine Wastewater Treatment	WANG Liang, CHEN Chong-jun, CHEN Ying-xu, <i>et al.</i> (979)
Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Municipal Wastewater and Studies on Its Characteristics Under the Continuous Flow	NIU Shu, DUAN Bai-chuan, ZHANG Zuo-li, <i>et al.</i> (986)
Kinetic Model of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Mixed Acetic and Propionic Acids as Carbon Sources (I) : Model Constitution	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (993)
Kinetic Model of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Mixed Acetic and Propionic Acids as Carbon Sources (II) : Process Simulation	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (998)
Kinetic Model of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Mixed Acetic and Propionic Acids as Carbon Sources (III) : Model Application	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (1004)
Comparative Study on Water-air CO ₂ , CH ₄ Flux in Two Tributaries in the Three Gorges Reservoir, China	LI Zhe, BAI Lei, GUO Jin-song, <i>et al.</i> (1008)
Factors Influencing the Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Regimes	CHEN Shu-tao, LIU Qiao-hui, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1017)
Differences in Soil Respiration Between Cropland and Grassland Ecosystems and Factors Influencing Soil Respiration on the Loess Plateau	ZHOU Xiao-gang, ZHANG Yan-jun, NAN Ya-fang, <i>et al.</i> (1026)
Application and Benefit Evaluation of Tiered Health Risk Assessment Approach on Site Contaminated by Benzene	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, LIANG Jin, <i>et al.</i> (1034)
History of Heavy Metal Pollution from Tidal Flat in Haizhou Bay	ZHANG Rui, ZHANG Fan, LIU Fu-cheng, <i>et al.</i> (1044)
Accumulation, Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Surface Sediment of Caohai Plateau Wetland, Guizhou Province	ZHANG Qing-hai, LIN Chang-hu, TAN Hong, <i>et al.</i> (1055)
Assessment and Correlation Analysis of Heavy Metals Pollution in Soil of Dajinshan Island	CHENG Fang, CHENG Jin-ping, SANG Heng-chun, <i>et al.</i> (1062)
Fraction Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Stream Sediments from a Typical Nonferrous Metals Mining City	LI Ru-zhong, JIANG Yan-min, PAN Cheng-rong, <i>et al.</i> (1067)
Contamination and Health Risk for Heavy Metals via Consumption of Vegetables Grown in Fragmentary Vegetable Plots from a Typical Nonferrous Metals Mine City	LI Ru-zhong, PAN Cheng-rong, XU Jing-jing, <i>et al.</i> (1076)
Correlativity Study of the Distribution of Soil Magnetic Susceptibility and the Heavy Metal Contents in Xi'an City	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei, YANG Guang (1086)
Distribution Characteristics and Environmental Significance of Heavy Metals in Soil Particle Size Fractions from Tropical Forests in China	GONG Cang, XU Dian-dou, CHENG Hang-xin, <i>et al.</i> (1094)
Study on Phosphorus Adsorption Characteristic of Sediments in an Ecological Ditch	ZHANG Shu-nan, JIA Zhao-yue, XIAO Run-lin, <i>et al.</i> (1101)
Fractions and Adsorption Characteristics of Phosphorus on Sediments and Soils in Water Level Fluctuating Zone of the Pengxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	SUN Wen-bin, DU Bin, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1107)
Sorption Behavior of Triton X-100 on Loess and Affecting Factors	ZHONG Jin-kui, ZHAO Bao-wei, ZHU Kun, <i>et al.</i> (1114)
Residual Levels in Air, Soil and Soil-Air Exchange of Organochlorine Pesticides in Hami Region of Xinjiang and Its Potential Ecological Risk	MA Zi-long, MAO Xiao-xuan, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (1120)
Levels and Sources of Decabromodiphenyl Ether and Dechlorane Plus in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	HE Chang, JIN Jun, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (1129)
Vertical Distribution of PBDEs and DL-PCBs in Sediments of Taihu Lake	MA Zhao-hui, JIN Jun, QI Xue-kui, <i>et al.</i> (1136)
Characteristics of Organic Pollutants in the Sediments from a Typical Electronics Industrial Zone	LIU Jin, DENG Dai-yong, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (1142)
Emission Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Exhaust Particles from a Diesel Car	TAN Pi-qiang, ZHOU Zhou, HU Zhi-yuan, <i>et al.</i> (1150)
Characterization of PAHs in Fly Ashes from Coke Production	MU Ling, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (1156)
Comparison of PAHs Distribution in Stabilized Sludge by Sludge Drying Bed and Reed Bed	CUI Yu-bo, SUN Hong-jie, RAN Chun-qiu, <i>et al.</i> (1161)
Effects of Adsorbents on Partitioning and Fixation of Heavy Metals in the Incineration Process of Sewage Sludge	LIU Jing-yong, SUN Shui-yu, CHEN Tao (1166)
Environmental Toxicity of Waste Foundry Sand	ZHANG Hai-feng, WANG Yu-jue, WANG Jin-lin, <i>et al.</i> (1174)
Construction and Properties of a Microbial Whole-cell Sensor CB10 for the Bioavailability Detection of Cr ⁶⁺	HOU Qi-hui, MA An-zhou, ZHUANG Xu-liang, <i>et al.</i> (1181)
Structure and Dynamics of Microbial Community in the Denitrifying Sulfide Removal Process	YU Hao, WANG Ai-jie, CHEN Chuan (1190)
Effects of Physico-chemical Parameters on the Abundance of the Denitrification-associated Genes <i>nirK</i> , <i>nirS</i> and <i>nosZ</i> During Agricultural Waste Composting	HU Chun-xiao, CHEN Yao-ning, ZHANG Jia-chao, <i>et al.</i> (1196)
Impact of PAHs on the Expression of PRDX in Earthworm (<i>Eisenia fetida</i>)	LIN Kang-li, ZHENG Sen-lin, SONG Yu-fang, <i>et al.</i> (1204)
Preparation of OMC-Au/L-Lysine/Au Modified Glassy Carbon Electrode and the Study on Its Detection Response to Hydroquinone and Catechol	ZHOU Yao-yu, TANG Lin, LI Zhen, <i>et al.</i> (1211)
Risk Communication in Construction of New Nuclear Power Plant	HE Gui-zhen, LÜ Yong-long (1218)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年3月15日 34卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 3 Mar. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人