

溶解性微生物产物对浸没式膜生物反应器运行的影响

张海丰, 孙宝盛*, 赵新华, 齐庚申

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 对溶解性微生物产物(SMP)的累积行为及其对浸没式膜生物反应器(SMBR)操作运行的影响进行了研究. 在 90 d 的实验过程中, 对总有机碳(TOC)、相对分子质量分布(MWDs)、比耗氧速率(SOUR)进行定期监测, 采用死端过滤实验来检测 SMP 对膜污染的影响. 结果表明, 在 SMBR 上清液中 SMP 出现明显累积; 随着实验运行, SMP 中相对分子质量大于 10 000 的浓度增加显著; 与相对分子质量小于 1 000 的 SMP 相比, 此部分 SMP 对污泥活性和膜污染影响较大, 对 SMBR 的出水水质影响较小.

关键词: 浸没式膜生物反应器; 溶解性微生物产物; 相对分子质量分布; 膜污染

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0082-05

Effects of Soluble Microbial Product on the Performance of Submerged Membrane Bioreactor

ZHANG Hai-feng, SUN Bao-sheng, ZHAO Xin-hua, QI Geng-shen

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The behaviors of soluble microbial products(SMP) and SMP effects on an operational process of submerged membrane bioreactor(SMBR) were studied. Within 90 days performance period, total organic carbon(TOC), molecular weight distributions(MWDs), specific oxygen uptake rate(SOUR) were periodically monitored. The dead-end filtration tests were used to indicate the SMP effect on membrane fouling. Experiment results showed that the concentration of SMP in SMBR supernatant obviously accumulated. As the operation time was prolonged, the concentrations of SMP with MW > 10 000 remarkably increased in SMBR supernatant. Compared with the SMP of MW < 1 000, the SMP with MW > 10 000 obviously affected sludge activity and membrane fouling, but did not significantly influence the SMBR effluent.

Key words: submerged membrane bioreactor(SMBR); soluble microbial products(SMP); molecular weight distributions(MWDs); membrane fouling

在生化处理过程中, 溶解性微生物产物(soluble microbial product, SMP)作为系统出水中溶解性 COD 的主要成分, 正日益受到关注^[1]. 以腐殖质、多糖、蛋白质等物质为主要成分的 SMP, 主要产生于微生物的基质分解和内源呼吸过程, 直接影响了生化处理工艺的出水水质和处理效率^[2]. Namkung 等^[3]从生物学角度将 SMP 分为与基质利用相关型产物(utilization associated products, UAP)及与生物生长相关型产物(biomass associated product, BAP). 前期研究对于 SMP 的性质归纳起来主要有: 组成复杂、相对分子质量分布范围广、可生化性较差、具有螯合性、与进水相比有更大的毒性、可能对微生物活性产生抑制等^[1].

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)是生物处理系统和膜组件组合而成的一种新型的污水处理工艺. 与传统工艺相比, 膜的截留作用不但实现了固液分离, 而且实现了大部分 SMP 和水的分离, 大大强化了出水水质, 因而近 10 年来 MBR 工艺受到广泛的应用^[4]. 由于 SMP 的可生化性较差, 生化降解需要较长的时间, 因而大量的 SMP 会在反应器内

累积起来.

大量文献对于 SMP 的研究主要集中在传统生物处理工艺中, 针对 MBR 工艺的研究相对较少^[2]. 与传统工艺相比, MBR 反应器内高浓度、不同相对分子质量分布的 SMP 可能对整个系统运行的影响更为突出, 反应器内 SMP 的过度累积有可能会降低膜出水的水质稳定性和污泥活性, 并且会引起膜污染. 本试验采用浸没式膜生物反应器(submerged membrane bioreactor, SMBR)研究 SMP 在反应器内的累积行为, 从相对分子质量分布的角度研究 SMP 对系统出水、污泥活性及膜污染的影响.

1 材料与方法

1.1 实验装置

浸没式膜生物反应器(SMBR)见图 1. 反应器有效容积为 15 L, 内置 1 个聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤

收稿日期: 2007-01-08; 修订日期: 2007-03-12

基金项目: 天津市应用基础研究计划项目(07JCZDJC02100)

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, E-mail: zhftju@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sbstju@eyou.com

维束状膜,膜孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$,膜过滤面积为 $0.15\ \text{m}^2$,采用重力自流连续出水方式运行,出水压差为 $0.5\ \text{m}$.膜污染的检测是通过死端过滤装置实现的,SMBR 内的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 $350\ \text{mL}$,内设磁力搅拌子,转速为 $180\ \text{r/min}$,实验从产生滤液开始,每 $15\ \text{s}$ 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 $7.5\ \text{cm}$,膜面积为 $44.2\ \text{cm}^2$,孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$,过滤时间为 $30\ \text{min}$.

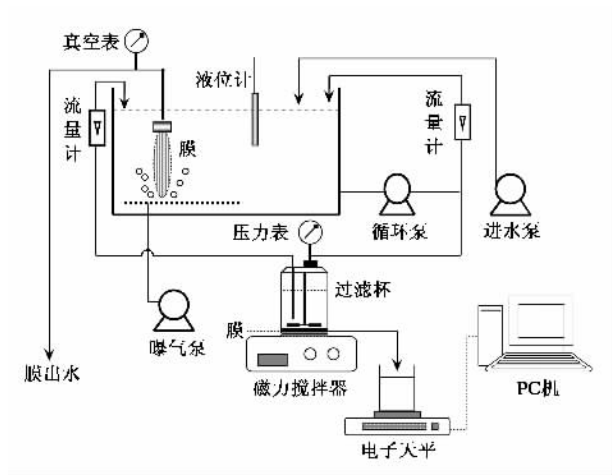


图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental set-up

1.2 实验用水

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 $15\ \text{d}$ 的驯化.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,进水 TOC 为 $250 \sim 320\ \text{mg/L}$; HRT 为 $4 \sim 5\ \text{h}$ 、DO 为 $2 \sim 5\ \text{mg/L}$ 、pH 为 7 ± 1 及水温为 $18^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,整个运行期间除取样外反应器未经过人为排泥.

1.3 分析方法

常规分析项目:MLSS、进水、SMBR 上清液 TOC、出水 TOC 均采用标准方法测定^[5];MBR 上清液采用 $4\ 000\ \text{r/min}$ 下离心 $10\ \text{min}$,上层清液经 $0.45\ \mu\text{m}$ 的膜过滤后测定 TOC.

相对分子质量分布测定^[6]:取定量的经离心过滤后 SMBR 上清液或反应器膜出水,用不同切割相对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 TOC,经物料衡算后,计算出不同相对分子质量有机

物的 TOC.

胞外聚合物 (EPS):取定量污泥混合液,在 $4\ 000\ \text{r/min}$ 下离心 $5\ \text{min}$,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°C 下水浴提取 $30\ \text{min}$,提取后污泥混合液经 $5\ 000\ \text{r/min}$ 下离心 $15\ \text{min}$,取上清液经 $0.45\ \mu\text{m}$ 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.

2 结果与讨论

2.1 SMP 的累积行为

在一般生化处理过程中,进水中溶解态有机物和活性污泥产生的 SMP 是反应器内溶解性有机物的来源.在本研究中,葡萄糖作为唯一碳源,是生物易降解物质,因此反应器中的溶解性有机物可以作为 SMP 的指标.在 $90\ \text{d}$ 的运行过程中,MLSS 由最初的 $5\ 730\ \text{mg/L}$ 增长到第 $90\ \text{d}$ 时为 $6\ 185\ \text{mg/L}$,反应器内污泥增长缓慢,因而本研究未考虑 MLSS 的增加对反应器内 SMP 的影响.图 2 反映了 SMBR 上清液中 SMP 随运行时间的变化情况.由图 2 可见,反应器内 SMP 的变化有一定的规律,在第 I 阶段 ($35\ \text{d}$ 前),SMP 浓度随运行时间呈先下降后增长的过程,在第 II 阶段 ($35\ \text{d}$ 后),SMP 浓度先是上下波动,而后有所下降并趋于稳定.SMP 的浓度变化是由于:在第 I 阶段,微生物逐渐适应了反应器内的生活环境,加速了分解基质及内源代谢过程,因而释放了大量的 SMP;由于膜截留作用使得大部分 SMP 累积在反应器中,很难被微生物在短期间内降解掉;在第 II 阶段,反应器内微生物进一步得到驯化,SMP 的降解速率加快,从而达到其生成速率与降解速率的动态平衡,因而在第 II 阶段的后期反应器内的 SMP 浓度变化不大,在 $62 \sim 67\ \text{mg/L}$ 范围内波动.上述结果也表明了 SMP 可以作为基质而被微生物利用,但微生物驯化过程需要较长的时间.

图 3 是 SMBR 上清液中 SMP 在 15 、 35 、 55 、 75 和 $90\ \text{d}$ 的相对分子质量分布.由图 3 可见,SMP 在不同阶段的相对分子质量分布有共性,SMP 主要以相对分子质量小于 $1\ 000$ 和相对分子质量大于 $10\ 000$ 为主,二者之和占总 SMP 的 80% 左右.在运行第 $15\ \text{d}$,SMP 主要以相对分子质量小于 $1\ 000$ 为主,占总 SMP 的 66.7% ,相对分子质量大于 $1\ 000$ 的 SMP 浓度较低; $35\ \text{d}$ 和 $55\ \text{d}$ 时 SMP 分布呈现明显的双峰特征,大部分有机物质相对分子质量,大于 $10\ 000$ 或小于 $1\ 000$,二者之和占总 SMP 的 85% 左右. $75\ \text{d}$ 和 $90\ \text{d}$

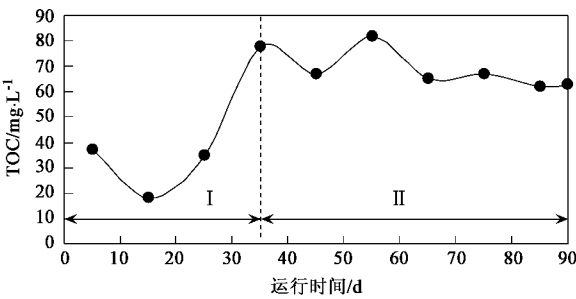


图2 溶解性微生物产物的浓度随运行时间变化

Fig.2 Evolution of the SMP concentration during operation time

时 SMP 相对分子质量大于10 000浓度和比例明显增加,相对分子质量小于1 000的 SMP 浓度和比例相应减小.从运行期间 SMP 相对分子质量分布动态变化的趋势来看,相对分子质量分布随运行时间有从小分子($MW < 1\,000$)向大分子($MW > 10\,000$)变化的趋势,运行至第 90 d,反应器内相对分子质量大于10 000的 SMP 浓度明显增加,由 15 d 的 3.5 mg/L 上升至 90 d 时 49 mg/L,增加了 14 倍.Kno 等^[7]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.

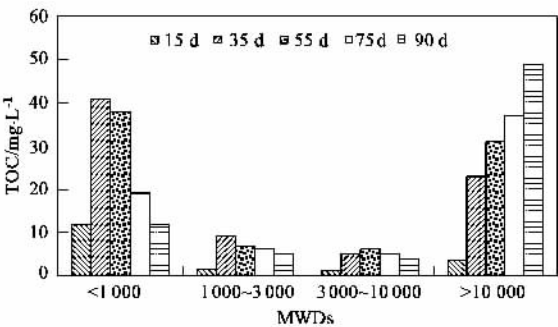


图3 溶解性微生物产物在 15、35、55、75 和 90 d 的相对分子质量分布

Fig.3 MW distributions of SMP at days 15, 35, 55, 75 and 90

2.2 SMP 对出水的影响

Visvanathan 等^[8]比较了应用微滤膜和钠滤膜的 MBR 出水,发现二者出水水质相差不大,证明了附着在膜表面的污染层对稳定出水有重要作用.在膜过滤过程中,SMP 很容易被膜表面吸附,并在膜孔内及表面累积形成凝胶层,污泥颗粒也会沉积在膜表面形成泥饼层,随着过滤的进行,SMP 进一步填补污泥层孔隙,使膜表面的污染层更加致密,提高了系统的出水水质,并保持了系统出水的稳定性,然而当反应器中 SMP 的浓度积累到很高时,难免会对膜的过滤出水产生一定影响.

图 4 表示了反应器内累积的总 SMP、 $MW < 1\,000$ 、 $MW > 10\,000$ 和出水 TOC 的相关性.由图 4 可见,反应器内累积的总 SMP 和 SMBR 系统出水 TOC 有较好的正相关性($R^2 = 0.809\,2$),反应器内 SMP 浓度的增加导致了出水 TOC 增加;其中 $MW < 1\,000$ 的 SMP 和系统出水 TOC 的正相关性更为显著($R^2 = 0.876\,4$);对于相对分子质量大于10 000的 SMP,与出水 TOC 几乎没有相关性($R^2 = 0.099\,2$).以上结果表明:SMBR 系统中的膜能够有效的截留大分子的有机物,对系统出水水质有一定的强化稳定作用,但对于 $MW < 1\,000$ 的有机物截留率低;当系统内累积的小分子质量有机物浓度过高时,出水 TOC 不可避免的会相应增高.

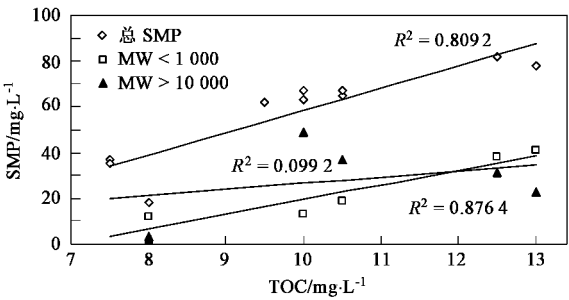


图 4 总 SMP、 $MW < 1\,000$ 、 $MW > 10\,000$ 和膜出水的关系

Fig.4 Relationship between total SMP, $MW < 1\,000$ or $MW > 10\,000$ and SMBR effluent

图 5 是反应器稳定运行至 15、35、55、75、90 d 时出水中 SMP 的相对分子质量分布情况.图 5 显示了不同相对分子质量的 SMP 占出水 TOC 的比例,由图 5 可见,相对分子质量小于1 000的 SMP 占出水 TOC 的 80%以上;对于相对分子质量大于10 000的有机物,虽然在反应器内所占比例较高,但在出水中所占比例小于 10%,说明膜可以有效地截留相对分子质量大于10 000的有机物.

上述结果表明:膜生物反应器出水主要是由小分子物质组成,要想获得优良的出水水质,控制混合液中小分子质量有机物的含量至关重要.

2.3 SMP 对污泥活性的影响

活性污泥比耗氧速率 (specific oxygen uptake rate, SOUR)是评价污泥代谢活性的一个重要指标,它是指单位质量的活性污泥在单位时间内的耗氧量.图 6 是运行过程中的 SOUR 与 $MW < 1\,000$ 、 $MW > 10\,000$ 、总 SMP 浓度之间的相关性.由图 6 可见,相对分子质量大于10 000的 SMP 对污泥活性的影响最大,此区间上的 SMP 浓度增加,导致污泥活性的降低;相对分子质量小于1 000的 SMP 几乎不影响污

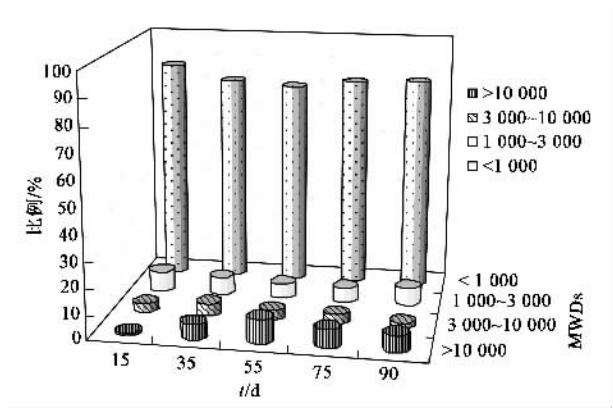


图5 SMBR 出水中 SMP 的相对分子量分布
Fig.5 MW distributions of SMP in SMBR effluent

泥的活性,反应器内 SMP 总浓度和污泥活性的相关性一般($R^2 = 0.4962$). 以上结果表明:在考察 SMP 对污泥活性影响时,SMP 中大分子有机物更应值得关注.多数学者认为^[9,10],MBR 中积累的 SMP 会抑制微生物活性,使污泥的比耗氧速率有所降低;一些学者却提出了相反的结论^[11].前期研究针对 SMP 对污泥活性影响的实验结果存在争议,可能是研究者们过多的关注了 SMP 的浓度而忽略了 SMP 复杂的组成.从本研究的结果来看,与 SMP 浓度相比,相对分子质量大于10 000的 SMP 对污泥活性的抑制更为显著.

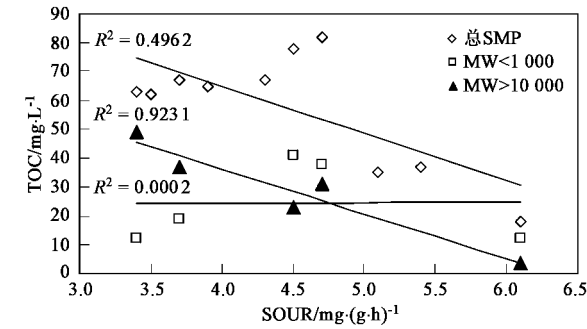


图6 总 SMP、MW < 1 000、MW > 10 000 和比耗氧速率的关系
Fig.6 Relationship between total SMP, MW < 1 000 or MW > 10 000 and SOUR

2.4 SMP 对膜污染的影响

膜污染是 MBR 工艺进一步应用发展的瓶颈问题,影响膜污染的因素很多,微生物在生长代谢过程中产生的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)和 SMP 被认为是造成膜污染的主要污染物质^[12,13].SMP 作为膜污染的主要物质直到 2001 年才得到研究者的重视^[14],其污染机理主要是小分子有机物吸附于膜孔内,造成膜孔堵塞,引起

膜的不可逆污染;大分子有机物主要贴附在膜表面,形成凝胶层^[15].

图 7 表示了 EPS 和 SMP 的相关性.由图 7 可以看出, EPS 与 SMP 之间呈显著正相关($R^2 = 0.8939$),反应器内 EPS 浓度的增大导致 SMP 浓度急剧增加,因此 EPS 是引起反应器内 SMP 累积的根本原因.一般认为 SMP 中的 BAP 是 EPS 的水解产物,而且在 SMP 中主要以相对分子量较大的 BAP 为主^[13],因而反应器内 EPS 水解速率将直接影响 SMP 产生.在 SMBR 工艺中,较长的 SRT 或低的 F/M 操作方式下,会加速微生物的内源代谢过程,容易造成 EPS 的加速水解^[13],从而引起 SMP 的累积,因此控制 EPS 水解速率对于减小反应器内累积的 SMP 浓度是非常重要的.由于在过滤过程中,本体溶液中的 SMP 直接和膜相互作用,因而有可能造成的膜污染比 EPS 更为严重^[16].

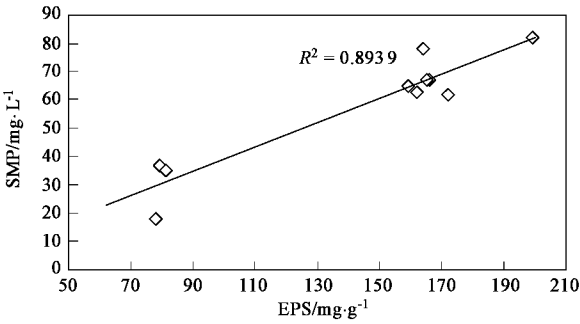


图7 EPS 与 SMP 的相关性
Fig.7 Relationship between SMP and EPS

图 8 反映了过滤阻力 R_t 与 MW < 1 000、MW > 10 000 和总 SMP 浓度之间的相关性.由图 8 可见,总 SMP 浓度与膜阻力有一定的正相关性($R^2 = 0.5541$),在本实验条件下, MW < 1 000 的 SMP 小分子有机物可以顺利通过膜,不会引起膜阻力明显增加,对膜阻力几乎没有影响; MW > 10 000 的 SMP 与膜阻力之间呈显著正相关($R^2 = 0.9955$),此区间上

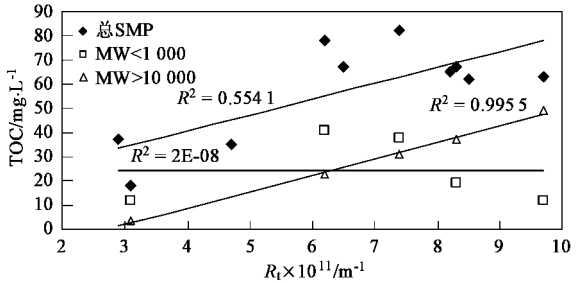


图8 总 SMP、MW < 1 000、MW > 10 000 与过滤阻力 R_t 的关系
Fig.8 Relationship between total SMP, MW < 1 000 or MW > 10 000 and membrane fouling resistance

SMP 浓度的增加造成膜污染阻力显著上升. Kimura 等研究表明^[17], SMP 的相对分子质量分布对于膜污染的影响比 SMP 浓度或料液粘度更为显著, 低浓度的大分子有机物可能比高浓度的低分子有机物造成的膜污染更为严重.

3 结论

(1) SMBR 反应器内 SMP 的浓度在运行 35 d 前呈先下降后增长的过程, 35 d 后 SMP 浓度上下波动, 并随着运行时间有所下降并趋于稳定; 在运行初期 SMP 主要以相对分子质量小于 1 000 为主, 随着实验运行, SMP 的相对分子质量分布有从小分子向大分子变化的趋势.

(2) 反应器内累积的 SMP 和系统出水 TOC 有较好的正相关性, 随着累积的 SMP 浓度增加, 出水 TOC 增加; 其中 $MW < 1\,000$ 的 SMP 和系统出水正相关性更为显著; 相对分子量小于 1 000 的 SMP 占出水 TOC 的 80% 以上.

(3) 相对分子量大于 10 000 的 SMP 和污泥活性呈显著负相关, 此区间上 SMP 浓度的增加, 导致污泥活性的降低; 相对分子量小于 1 000 的 SMP 几乎不影响污泥的活性.

(4) EPS 是引起反应器内 SMP 累积的根本原因, 总 SMP 浓度与膜阻力有一定的正相关性, 而 $MW < 1\,000$ 的 SMP 对膜阻力几乎没有影响, $MW > 10\,000$ 的 SMP 与膜阻力之间呈显著正相关, 此区间上 SMP 浓度的增加造成膜污染阻力显著上升.

参考文献:

[1] Barker D J, Stuckey D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems[J]. *Water Res*, 1999, **33**: 3063-3082.

[2] Liang S, Liu C, Song L. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics, and fouling potential[J]. *Water Res*, 2007, **41**: 95-101.

[3] Namkung E, Rittmann B E. Effects of SMP on biofilm-reactor performance[J]. *J Environ Eng Div ASCE*, 1988, **114**(1): 199-210.

[4] Gao M, Yang M, Li H. Comparison between a submerged membrane bioreactor and a conventional activated sludge system on treating ammonia-bearing inorganic wastewater[J]. *Biotechnol*, 2004, **108**(3): 265-269.

[5] 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.

[6] Josepha M, Menabern R. Organic groups and molecular weight distribution in tertiary effluents and renovated waters[J]. *Water Res*, 1982, **116**: 399-403.

[7] Kno W C, Parkin G F. Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties[J]. *Water Res*, 1996, **30**: 915-922.

[8] Visvanathan C, Aim R B, Parameshwaran K. Membrane separation bioreactor for wastewater treatment[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2000, **30**(1): 1-48.

[9] Huang X, Liu R, Qian Y. Behaviors of soluble microbial products in a membrane bioreactor[J]. *Process Biochemistry*, 2000, **36**: 401-406.

[10] Zhang B, Yamamoto K. Seasonal change of microbial population and activities in a building wastewater reuse system using a membrane separation activated sludge process[J]. *Wat Sci Technol*, 1996, **34**(5): 606-609.

[11] 刘锐, 黄霞, 范彬, 等. 膜-生物反应器中溶解性微生物产物的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, **3**(1): 1-7.

[12] 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.

[13] Laspidou 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**: 2711-2720.

[14] Chang I S, Le C P, Jefferson B. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment[J]. *J Environ Eng ASCE*, 2002, **128**: 1018-1029.

[15] Rosenberger S, Evenblij H, Poole S. The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes-six case studies of different European research groups[J]. *J Membr Sci*, 2005, **263**: 113-126.

[16] Park N, Kwon B, Kim I. Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): characterizations, flux decline, and transport parameters[J]. *J Membr Sci*, 2005, **258**: 43-54.

[17] 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.