

胞外聚合物对 MBR 中改性无纺布过滤性能的影响

仇春华^{1,2}, 杨凤林^{1*}, 王文君³, 安晓雯², 张凤杰²

(1. 大连理工大学环境与生命学院, 大连 116024; 2. 大连民族学院环境工程系, 大连 116600; 3. 辉瑞制药有限公司, 大连 116600)

摘要:采用统计分析方法研究了胞外聚合物(extra-cellular polymeric substances, EPS)对浸渍式膜生物反应器(submerged membrane bioreactor, SMBR)中聚乙烯醇改性聚丙烯无纺布过滤性能的影响. 结果表明, 无纺布膜组件表面污泥的溶解性 EPS(soluble EPS, EPS_s)/EPS_t 组成(protein/carbohydrate, P/C)以及相对疏水性(relative hydrophobicity, RH)对膜的过滤性能有显著影响, 与膜污染阻力的皮尔逊相关系数(r_p)分别为: 0.868、0.840、0.890; 改性无纺布膜组件能有效抑制 EPS_s 的吸附、降低 EPS_s 组分中 P/C 的比率、减少活性污泥的沉积. 表明聚丙烯无纺布通过亲水改性后, 过滤性能得到明显改善, 表现出一定的耐污染性.

关键词: 聚乙烯醇; 无纺布; 膜生物反应器; 胞外聚合物; 膜污染; 统计分析

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1616-05

Effect of Extra-cellular Polymeric Substances on Filtration of Modified Non-woven Fabric in Membrane Bio-reactor

ZHANG Chun-hua^{1,2}, YANG Feng-lin¹, WANG Wen-jun³, AN Xiao-wen², ZHANG Feng-jie²

(1. School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Department of Environmental Engineering, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China; 3. Pfizer Pharmaceuticals Ltd., Dalian 116600, China)

Abstract: The effect of extra-cellular polymeric substances (EPS) on filtration of polyvinyl alcohol modified polypropylene non-woven in submerged membrane bioreactor (SMBR) was investigated by statistical method. The results show that soluble extra-cellular polymeric substances (EPS_s) of activated sludge on the non-woven modules surface, components (protein/carbohydrate, P/C) of EPS_s and relative hydrophobicity (RH) have a significant influence on filtration performance of module B, the Pearson's correlation coefficient (r_p) related to membrane fouling resistance are 0.868, 0.840, 0.890, respectively. Modified module can effectively restrict the adsorption of EPS_s, can reduce the ratio of P/C in EPS_s and can decrease the accumulation of activated sludge. After hydrophilic modification of non-woven, the filtration performance is improved obviously and the un-fouling performance is increased.

Key words: polyvinyl alcohol; non-woven; membrane fouling; extra-cellular polymeric substances; membrane bioreactor; statistical analysis

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)作为一种高效水处理工艺, 具有出水水质好、运行维护简单、结构紧凑、占地面积少等优点^[1], 在污水处理及回用方面有着广阔的应用前景. 但 MBR 工艺中的膜污染问题, 成为影响 MBR 运行稳定性与经济性的一个关键因素^[2]. 居高不下的膜价格也限制了 MBR 的大规模推广使用. 形成膜污染的因素有很多, 其中胞外聚合物(extra-cellular polymeric substances, EPS)作为一种优势污染物已得到了广泛的证明^[3]. Rosenberger 等^[4]根据 EPS 在细胞外分布位置的特点, 将 EPS 分为两部分: 溶解性 EPS(soluble EPS, EPS_s)和固着性 EPS(bound EPS, EPS_b).

聚丙烯无纺布以成本低、重量轻、耐腐蚀及化学稳定性好等优点, 作为一种分离材料, 已得到了广泛的应用^[5~7]. 但是由于无纺布表面呈疏水性, 在处理水基流体时, 传质驱动力高, 能耗大, 且极易吸附有机物、蛋白质等污染物质, 导致通量下降、寿命缩短,

限制了其在水处理领域的应用.

本研究采用表面涂覆法(dip-coating), 将聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)以薄膜形式固定在无纺布表面, 对廉价的无纺布进行亲水改性, 用于 MBR 中的膜分离. 通过处理模拟生活污水试验, 分析改性无纺布与未改性无纺布膜组件表面的附着污泥、MBR 中混合液污泥的 EPS、EPS 组成以及相对疏水性(relative hydrophobicity, RH)与膜污染阻力的关系, 考察了亲水改性无纺布的耐污染性能及过滤性能.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验采用有效容积为 15L 的浸渍式膜生物反应器(submerged membrane bioreactor, SMBR), 如图 1 所

收稿日期: 2007-06-28; 修订日期: 2007-09-24

作者简介: 仇春华(1966~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: dlsyuka@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: yangfl@dut.edu.cn

示.分别将未改性无纺布和改性无纺布做成膜组件A和B,同时置于图1所示的SMBR中.膜组件A和B的性能参数见表1.反应器的曝气强度为100 L/h,DO维持在4~6 mg/L.采用恒流泵抽吸出水的方式运行,4 min运行,2 min停止.反应器进水为模拟生活污水,活性污泥取自污水处理厂的生化池,间歇驯化15 d后连续进水运行.反应器运行期间,污泥浓度(MLSS)保持在 $(4\,500 \pm 100)$ mg/L, SRT = 10 d.定义每10 d为1个运行周期,即每运行10 d,将膜组件A和B从反应器中取出,用一定量的清水冲洗表面,分别测定膜组件表面污泥、SMBR中混合液污泥的EPS及EPS组成,相对疏水性(RH)以及膜污染阻力的变化,考察膜组件的污染状况.实验运行时间为150 d.

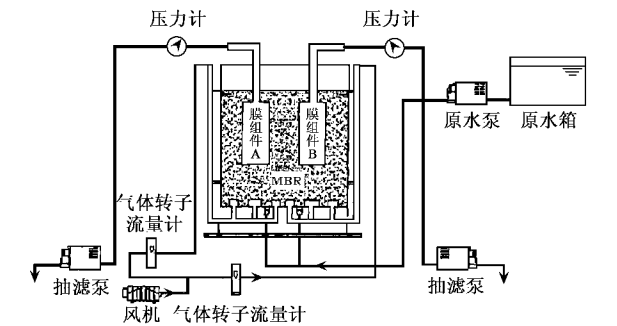


图1 实验装置

Fig.1 Schematic of the membrane bioreactor

表1 膜组件性能参数

Table 1 Parameter performance of membrane module		
项目	膜组件 A	膜组件 B
材质	聚丙烯无纺布	PVA 改性聚丙烯无纺布
静态水接触角/(°)	86	43
有效过滤面积/m ²	0.03	0.03
膜固有阻力/m ⁻¹	2.04×10^{10}	1.59×10^{11}

1.2 分析方法

一般认为达西方程(Darcy's law)是表征膜过滤过程中污染阻力的经典模型:

$$R_l = R_i + R_m = p_{TM}/(\mu \cdot J)$$

式中, J 为膜通量[$\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]; p_{TM} 为膜两侧压力差(Pa); μ 为滤液粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$); R_l 为总阻力(m^{-1}); R_m 为膜固有阻力(m^{-1}); R_i 为膜污染阻力(m^{-1}).膜污染程度可由过滤结束时的膜污染阻力 R_i 表征. EPS提取采用阳离子树脂法^[8],用多糖和蛋白质的数量来表示EPS总量.蛋白质测定采用考马斯亮蓝法^[9],多糖采用苯酚-硫酸比色法^[8],VSS中提取的

EPS用mg/g表示;RH测定见文献^[10].

本研究采用SPSS(statistical package for the social science)软件对实验数据进行统计分析,直观说明无纺布膜组件表面附着污泥、SMBR中混合液污泥EPS、EPS组成以及RH对膜污染阻力的贡献情况,以考察对改性无纺布过滤性能的影响.皮尔逊系数(Pearson correlation, r_p)是一个介于-1.0~1.0之间的无量纲指数,反映2个数据集间线性相关程度. r_p 表示相关系数, p 表示显著水平. $|r_p| < 0.4$ 表示2组数据集的相关度很弱,可以忽略不计; $0.4 < |r_p| < 0.7$ 表示中等相关, $0.7 < |r_p| \leq 1.0$ 表示强相关^[11].

2 结果与讨论

2.1 EPS的影响

膜组件A和B的污染阻力 R_i 与SMBR中混合液污泥和膜组件表面污泥 EPS_B 、 EPS_S 的关系如图2所示.可以看出, $\text{EPS}_B > \text{EPS}_S$ (膜组件A和B). EPS_B 含量较高时,污泥颗粒较大,过滤性能较好^[12]; EPS_S 能在膜表面上形成致密的凝胶层,导致膜通量下降^[4].从表2所示的 EPS_S 、 EPS_B 与膜污染阻力的相关性也可以看出, EPS_S 与膜污染阻力的皮尔逊相关系数在0.856~0.868之间,而 EPS_B 与膜污染阻力的皮尔逊系数在0.738~0.783之间, EPS_S 与膜污染阻力之间表现出更强的相关性,说明 EPS_S 对膜污染阻力的影响大于 EPS_B . EPS_S 在膜表面吸附量的多少与膜材质的亲/疏水性有关,疏水性膜表面易吸附 EPS_S ^[13],加剧膜污染.从图3可以看出,在实验运行过程中,膜组件A和B的表面都出现了一定程度的

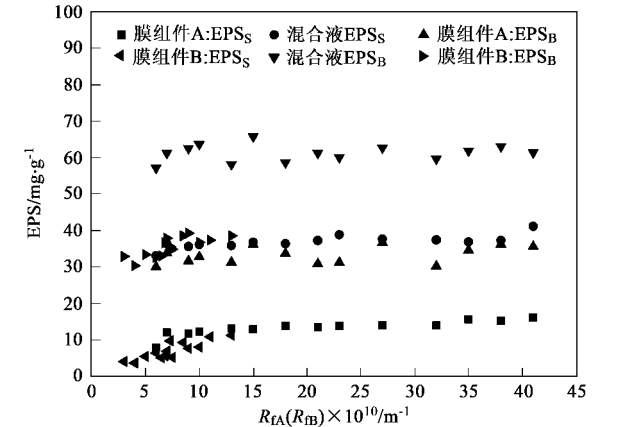


图2 膜组件的污染阻力与EPS的关系

Fig.2 Relationship between EPS concentration and membrane fouling resistance of membrane module

EPS_s 积累,但膜组件 B 表面污泥 EPS_s 浓度低于膜组件 A,说明无纺布经亲水改性后,能减少膜表面污泥 EPS_s 的含量,进而减少膜污染阻力,如图 2 所示,膜组件 B 的污染阻力小于膜组件 A.

表 2 膜污染阻力 R_f 与 EPS 相关性的统计结果

Table 2 Pearson's correlation coefficient (r_p) and p -values for linear correlations between membrane fouling resistance and EPS					
EPS		R_{fA}		R_{fB}	
		r_{pA}	p_A	r_{pB}	p_B
膜组件A	EPS _B	0.738	0.003	—	—
	EPS _s	0.856	0.000	—	—
膜组件B	EPS _B	—	—	0.783	0.001
	EPS _s	—	—	0.868	0.000

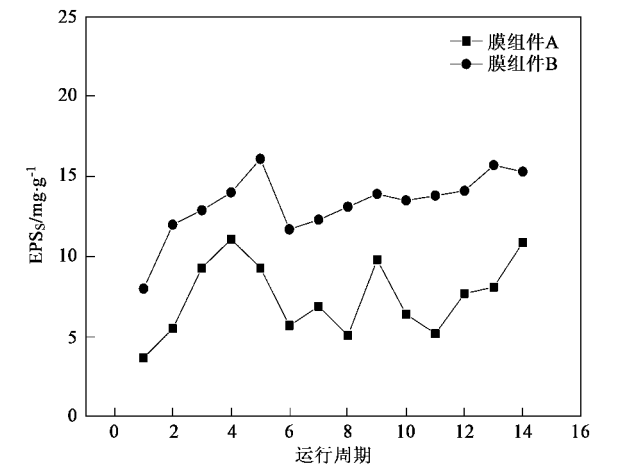


图 3 运行期间 EPS_s 的变化

Fig.3 Variety of EPS_s during operation

2.2 EPS_s 组成的影响

由于 EPS_s 与膜污染阻力之间呈强相关性,实验考察了 EPS_s 组成(蛋白质/多糖, P/C)与膜污染阻力的关系.如图 4 所示,随着 P/C 的增加,膜组件的污染阻力呈线性增加.表 3 所示的膜组件表面 EPS_s 组成与膜污染阻力的相关性($r_{pA} = 0.866$, $p_A = 0.000$; $r_{pB} = 0.840$, $p_B = 0.002$)也表明,膜表面 EPS_s 组成与膜污染阻力呈强相关性.

有研究表明^[14],EPS 中的蛋白质对活性污泥的疏水性起主要作用,而多糖对活性污泥的亲水性起主要作用.因此,P/C 较高的污泥颗粒,疏水性较强,更容易被疏水性膜选择性吸附.在运行初期,由于膜对蛋白质的选择性吸附,导致 P/C 较高的污泥颗粒和溶质更容易吸附在膜组件 A 上.经过物理清洗后,一些污染物残留在膜表面和/或膜孔内,形成不可逆污染,并且增加膜表面的疏水性;随着运行周期

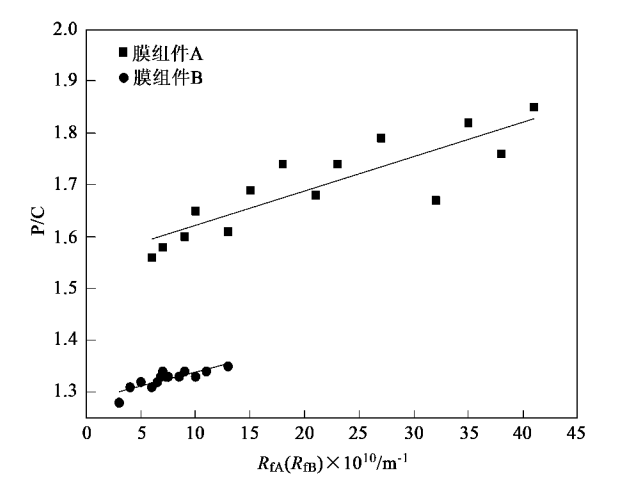


图 4 EPS_s 的 P/C 与膜污染阻力关系

Fig.4 Relationship between P/C of EPS_s concentration and membrane fouling resistance

的增加,膜表面疏水性不断增加,膜对蛋白质的选择性吸附作用也随之增强,更多的 P/C 较高的污泥颗粒和蛋白质被吸附在疏水性膜表面和/或膜孔内,导致膜污染阻力和表面疏水性进一步增加;而膜组件 B 由于表面呈亲水性,能够有效地抑制 P/C 较高的污泥颗粒和蛋白质的吸附.如图 4、5 所示,膜组件 A 的 P/C 高于膜组件 B,污染阻力也大于膜组件 B;膜组件 A 的 P/C 随着运行周期的延长而不断增加,膜污染阻力也随之迅速增大;膜组件 B 的 P/C 变化很小,膜污染阻力的变化也较小.

表 3 膜污染阻力 R_f 与 EPS_s 的 P/C 相关性的统计结果

Table 3 Pearson's correlation coefficient (r_p) and p -values for linear correlations between membrane fouling resistance and P/C of EPS _s					
P/C		R_{fA}		R_{fB}	
		r_{pA}	p_A	r_{pB}	p_B
膜组件 A		0.866	0.000	—	—
膜组件 B		—	—	0.840	0.000

2.3 RH 的影响

Lee 等^[15]的研究结果表明,EPS 组成和性质影响污泥的疏水性,RH 越大,膜污染阻力越大,膜污染越严重.Chang 等^[16]发现,污泥疏水性的增加会加重加剧膜污染.如表 4 所示,膜组件表面 RH 和膜污

表 4 膜污染阻力 R_f 与 RH 相关性的统计结果

Table 4 Pearson's correlation coefficient (r_p) and p -values for linear correlations between membrane fouling resistance and RH					
RH		R_{fA}		R_{fB}	
		r_{pA}	p_A	r_{pB}	p_B
膜组件 A		0.841	0.000	—	—
膜组件 B		—	—	0.890	0.000

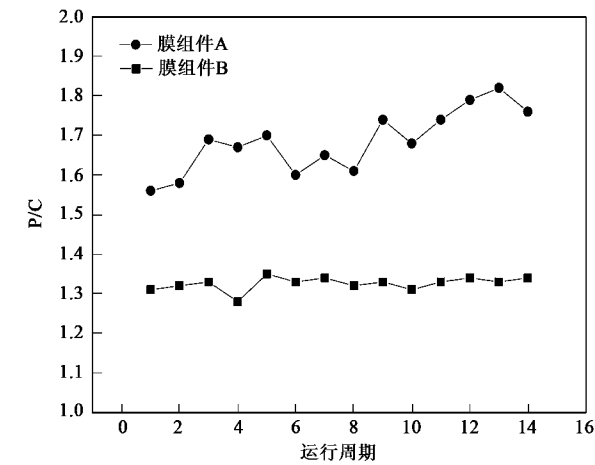


图 5 运行期间 P/C 的变化

Fig.5 Variety of P/C during operation

染阻力 R_f 呈显著相关性 ($R_{fA} = 0.841$, $p_A = 0.000$; $R_{fB} = 0.890$, $p_B = 0.000$). 从图 6 可以看出, 表面呈亲水性的膜组件 B, 表面污泥 RH 较低, 膜污染阻力也较小; 表面呈疏水性的膜组件 A, 表面污泥 RH 较高, 膜污染阻力也较大. 这是由于疏水性表面上的水没有氢键作用, 当疏水性溶质靠近膜表面时, 挤开水是一个疏水表面脱水过程, 也是一个熵增大的过程, 因而容易进行, 二者之间有较强的相互作用^[17]. 因此, 随着活性污泥疏水性的增大, 污泥更容易吸附在疏水性膜组件 A 的表面上, 造成严重的膜污染, 而改性后的亲水性膜组件 B, 则能抑制活性污泥的吸附沉积, 减少过滤阻力, 表现出一定的耐污染性能.

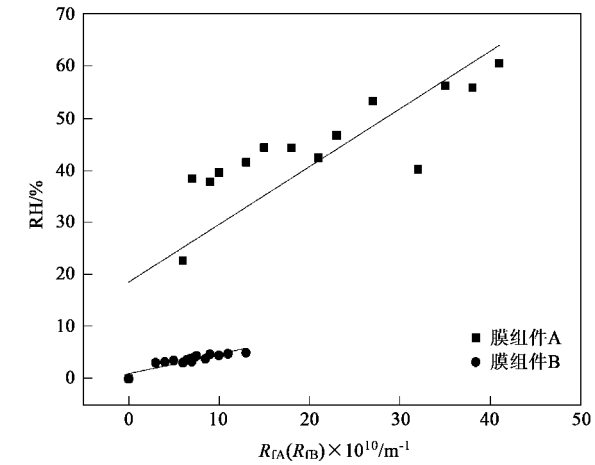


图 6 RH 与膜污染阻力关系

Fig.6 Relationship between RH and membrane fouling resistance

2.4 膜污染阻力的变化

MBR 处理人工模拟生活污水试验过程中, 膜组

件 A 和 B 的污染阻力的变化如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 膜组件 A 污染阻力增加的速率大于膜组件 B, 说明表面亲水改性能抑制膜污染阻力的增加, 有效控制膜污染; 但是随着运行时间的增加, 膜组件 A 和 B 污染阻力的增加速率均降低, 这可能是由于沉积在膜组件表面的污泥形成了动态膜 (dynamic membrane), 相当于膜表面的预涂层, 能防止污染物质和微生物向膜材料的表面和内部扩散, 从而减轻膜污染^[18].

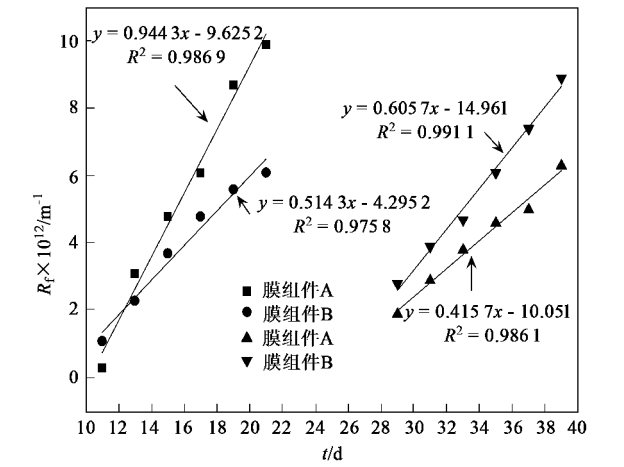


图 7 膜污染阻力的变化

Fig.7 Variety of membrane fouling resistance during operation

3 结论

(1) 膜生物反应器中的胞外聚合物 (EPS) 对无纺布的过滤性能有显著影响, 其中溶解性 EPS 与膜污染阻力呈显著相关; PVA 亲水改性的无纺布膜表面, 能有效抑制溶解性 EPS 的吸附, 降低膜污染阻力.

(2) 溶解性 EPS 组分中的 P/C 与膜污染阻力有关, P/C 越大, 膜污染越严重. 亲水改性无纺布能降低溶解性 EPS 中的 P/C, 有效抑制膜污染.

(3) 活性污泥的相对疏水性 RH 也影响无纺布的过滤性能, RH 越大, 活性污泥的疏水性越强, 越易吸附沉积在疏水性膜表面; 亲水改性后的无纺布, 能有效抑制活性污泥的吸附沉积.

(4) 聚丙烯无纺布经 PVA 亲水改性后, 其过滤性能得到改善, 并显示出一定的耐污染性.

参考文献:

[1] 何义亮, 顾国维. 膜生物反应器技术的研究和应用展望 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(7): 17-19.
[2] 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.

- [3] 顾国维,何义亮. 膜生物反应器——在污水处理中的研究和应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2002.309-311.
- [4] Rosenberger S, Kraume M. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors[J]. Desalination, 2003, **151**(2): 195-200.
- [5] Destephen J A, Choi K. Modeling of filtration processes of fibrous filter media[J]. Sep Tech, 1996, **6**(1):55-67.
- [6] Seo G T, Moon B H, Lee T S, *et al.* Non-woven fabric filter separation activated sludge reactor for domestic wastewater reclamation[J]. Wat Sci Tech, 2003, **47**(1): 133-138.
- [7] Roy C, Auger R, Chénier R. Use of non-woven textile in intermittent filters[J]. Wat Sci Tech, 1998, **38**(3): 159-166.
- [8] Frolund B, Palmgren R, Keiding K, *et al.* Extraction of extracellular polymeric substance from activated sludge using a cation exchange resin[J]. Wat Res, 1996, **30**(8): 1749-1758.
- [9] 余瑞元, 袁明秀, 陈丽蓉, 等. 生物化学实验原理与方法[M]. 北京: 北京大学出版社,2005.
- [10] Wilén B, Jin B, Lant P. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculate properties[J]. Wat Res, 2003, **37**(9): 2127-2139.
- [11] 孟凡刚, 张捍民, 于连生, 等. 活性污泥性质对短期膜污染影响的解析研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(7): 1348-1352.
- [12] Mikkelsen L H, Keiding K. Physico-chemical characteristics of full scale sew age sludge with implications to dewatering[J]. Wat Res, 2002, **36**(10): 2451-2462.
- [13] Mockel D, Staude E, Giver M D. Static protein adsorption ultrafiltration behavior and cleanability of hydrophilized polysulfone membranes[J]. J Membr Sci, 1999, **158**(1): 63-75.
- [14] Liao B Q, Allen D G, Droppo I G, *et al.* Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability[J]. Wat Res, 2001, **35**(2): 339-350.
- [15] Lee W, Kang S, Shin H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors[J]. J Membr Sci, 2003, **216**(1-2): 217-227.
- [16] Chang I S, Kim S N. Wastewater treatment using membrane filtration-effect of biosolids concentration on cake Resistance[J]. Process Biochem, 2005, **40**(3-4): 1307-1314.
- [17] 沈钟, 赵振国, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社,2004.
- [18] 张捍民, 乔森, 叶茂盛, 等. 预涂动态膜-生物反应器处理生活污水试验研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(2): 249-253.