

泥水预分离 MBR 膜污染缓减效能研究

王宏杰¹, 董文艺^{2*}, 白微², 李伟光¹, 杨跃¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要:通过长期运行实验,进行了泥水预分离膜生物反应器(sludge/water pre-separation membrane bioreactor, S/W-MBR)与传统淹没式膜生物反应器(submerged membrane bioreactor, SMBR)对比研究,考察了污泥浓度、胞外聚合物含量(extracellular polymeric substances, EPS)及过膜阻力(trans-membrane pressure, TMP)随运行时间的变化规律及其对膜污染的缓减作用.结果表明, S/W-MBR 与 SMBR 生物区的污泥浓度基本一致,而 S/W-MBR 膜区的污泥浓度较 SMBR 有显著降低.两者生物区的 EPS 含量均随运行时间的延长而增加,而 S/W-MBR 膜区的单位质量污泥的 EPS 含量始终保持在 15 mg/g 左右的较低水平. S/W-MBR 比 SMBR 具有更好的缓减膜污染能力,在近 90d 的连续运行过程中,前者的膜组件仅需清洗 2 次,后者的膜组件清洗了 5 次.

关键词:泥水预分离膜生物反应器;膜污染;污泥浓度;胞外聚合物

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)07-1978-05

Membrane Fouling Alleviation Characteristics of Sludge/Water Pre-separation MBR

WANG Hong-jie¹, DONG Wen-yi², BAI Wei², LI Wei-guang¹, YANG Yue¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A long-term operation was conducted to investigate the alleviation of membrane fouling by sludge/water pre-separation membrane bioreactor (S/W-MBR). The variation of trans-membrane pressure (TMP), concentration of sludge and extracellular polymeric substances (EPS) on S/W-MBR and submerged membrane bioreactor (SMBR) was also studied. The results showed that the sludge concentration in S/W-MBR was basically identical with that of SMBR's biotic area, while the sludge concentration was significantly decreased in S/W-MBR's membrane area than that of SMBR's. The concentration of EPS was increased with operation time in both two MBRs' biotic area, but it was lower and basically maintained at the level of 15 mg/g in S/W-MBR's membrane area. The S/W-MBR was more capable of alleviating membrane fouling, and it had been cleaned only 2 times while the SMBR who had been cleaned 5 times during the period of about 90 days laboratory performance.

Key words: sludge/water pre-separation membrane bioreactor (S/W-MBR); membrane fouling; MLSS; extracellular polymeric substances (EPS)

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)与传统污水处理工艺相比具有许多优势,但膜污染问题限制了其广泛应用^[1-4].众多研究表明,许多因素能导致膜污染,但其中的污泥性质对膜污染的产生具有重大影响^[5-9].一些研究表明,污泥浓度对膜污染影响较大.Fane 等^[10]和 Shmizu 等^[7]的研究表明膜区污泥浓度与膜污染的速度呈很好的正相关性.Yamamoto 等^[8]和 Shane 等^[11]研究均表明,随着污泥浓度的增高,膜污染速度加剧.Katayon 等^[12]在利用 MBR 处理食品废水时发现,随着 MLSS 的增加,平均通量从 5.03 L/(m²·h)降至 2.27 L/(m²·h).

活性污泥中的微生物在一定环境条件下,会分泌大量的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS),其主要为高分子聚合物,包括蛋白质、多糖等.Chang 等^[13]的实验结果表明,在污泥的每一个生理状态, EPS 含量越高,膜污染越严重,说明 EPS 是膜通量下降的主要原因.Gao 等^[14]在以

SMBR 处理氨氮无机废水的研究中发现, EPS 由运行开始的 20 mg/g 上升到 140 d 的 160 mg/g;同时,采用显微镜和 SEM 进行的微生物形态学研究发现,经过长时间的运行,细胞之间充满了粘稠的 EPS,由于 EPS 的粘性使大分子物质难以通过膜的过滤而在反应器中积累,膜通量也因此下降.Kim 等^[15]通过投加粉末活性炭对膜污染的影响进行了研究,发现 MBR 中投加 PAC 后,溶解性 EPS 从 121 ~ 196 mg/g 减少到了 90 ~ 127 mg/g,膜通量也同时得到了增加.Nagaoka 等^[16]研究发现,随着膜生物反应器的运行,混合液和膜面上的 EPS 逐渐积累,可能导致混合液粘度和过膜阻力的上升,使膜通量下降.

上述研究表明,膜区混合液中污泥浓度和 EPS

收稿日期:2008-07-19;修订日期:2008-09-11

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAB17B06);广东省水利科技项目(粤水科[2006]122号2006-21)

作者简介:王宏杰(1983~),男,博士研究生,主要研究方向为污水资源化技术, E-mail: whj1533@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: dwy1967@yahoo.com.cn

含量的提高均会导致膜污染的加剧. 本实验通过对膜生物反应器结构形式的改进设计, 使泥水混合液在进入膜区前得到有效的泥水预分离, 从而降低膜区的污泥浓度, 考察了膜区污泥浓度的降低对膜区 EPS 含量的影响及对缓减膜污染的效果.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示. 原水通过浮球阀的控制, 从高位水箱流入平衡水箱, 均匀分配到两反应器中. 反应器 I (submerged membrane bioreactor, SMBR) 的体积为 15 L; 反应器 II (sludge/water pre-separation membrane bioreactor, S/W-MBR) 的体积为 20 L, 通过 2 块玻璃挡板进行分隔, 其中左侧生物区的体积为 15 L, 右侧膜区的体积为 5 L. 反应器 II 右侧底部的斜面(如图 1 中 a 所示)有利于进入膜区的泥水混合液分离开来, 使与膜接触的混合液中的 MLSS 含量大幅下降. 2 种 MBR 的出水均通过蠕动泵抽吸膜组件来实现, 曝气由空气泵提供. 膜材料为聚丙烯中空纤维膜, 膜孔径为 0.2 μm, 膜面积 0.2 m²/片, 每个反应器中放置 2 片.

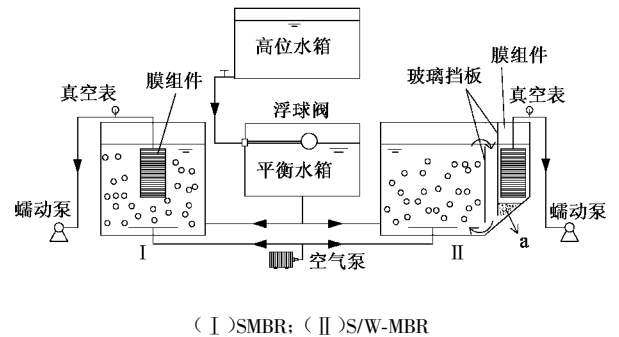


图 1 S/W-MBR 和 SMBR 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of S/W-MBR and SMBR test

1.2 实验材料

本实验原水为人工配水, 由淀粉、葡萄糖、蛋白胨、氯化铵、磷酸氢二钾、氯化钙、硫酸镁、氯化铁配制而成, 并加入碳酸氢钠调节 pH 值. 原水 COD 为 550 mg/L 左右, TN 为 38 mg/L 左右, NH₄⁺-N 为 24 mg/L 左右.

1.3 检测方法

实验中 MLSS 浓度采用滤纸重量法测定. 膜通量通过测定单位时间内的出水量计算得到; 膜污染由真空表的抽吸负压值来表征.

EPS 的提取采用阳离子树脂法^[17]. 由于 EPS 的主要成分为蛋白质和多糖^[18~20], 因此以两者含量的

总和表征 EPS 的量. 蛋白质的测定采用苯酚-硫酸法, 多糖的测定采用考马斯亮蓝法^[21].

1.4 实验运行条件及过程

取等量采用 SBR 法驯化后的污泥加入对比试验的 S/W-MBR 和 SMBR 中, 使得 2 组反应器的初始 MLSS 值均为 2 000 mg/L 左右. 两 MBR 系统均采用低压恒流、间歇负压抽吸运行, 抽吸运行 12 min, 然后停抽 3 min, HRT 为 8 h. 两反应器生物区的 DO 值均控制为 4~6 mg/L.

1.5 膜阻力分布测定与计算

MBR 中膜污染一般用膜过滤过程中污染阻力来表示, 根据 Darcy 定律^[22]:

$$J = \frac{TMP}{\mu R_t} \tag{1}$$

式中, J 为膜通量[m³/(m²·h)]; TMP 为过滤压差(Pa); μ 为透过液动力学粘度(Pa·s); R_t 为过膜总阻力(m⁻¹). 过膜总阻力可分为以下几部分, 如式(2)所示:

$$R_t = R_m + R_{cp} + R_c + R_{if} \tag{2}$$

式中, R_m 为膜固有阻力(m⁻¹); R_{cp} 为凝胶极化阻力(m⁻¹); R_c 为泥饼层阻力(m⁻¹); R_{if} 为内部污染阻力(m⁻¹).

在一定的压力下用新膜对纯净水进行过滤, 由 Darcy 方程计算出 R_m ; 当一个膜过滤周期结束时, 测其通量, 结合操作压力及出水粘度得到的阻力为 R_t ; 将膜组件从反应器中取出, 用清水轻轻清洗膜组件表面, 以消除膜表面的凝胶极化层, 然后在一定压力下测其通量, 得到的阻力值为消除凝胶极化阻力后的膜阻力, R_t 减去此值即为 R_{cp} ; 用水冲洗掉表面滤饼层, 一定压力下测其通量得到的阻力为 R_{if} 和 R_m 之和, 此值减去 R_m 即为 R_{if} , R_t 减去 R_{cp} 、 R_m 和 R_{if} 即为 R_c .

2 结果与讨论

2.1 污泥浓度的变化

2 种 MBR 污泥浓度随运行时间的变化如图 2 所示. 可以看出, 2 种 MBR 的生物区污泥浓度基本接近, 随着运行时间的持续, 生物区的污泥浓度逐渐升高, 最终均超过了 8 000 mg/L. SMBR 膜区的污泥浓度即为生物区的污泥浓度, 而 S/W-MBR 膜区的污泥浓度较低, 始终低于 1 000 mg/L. 可见 S/W-MBR 可以有效降低膜区的污泥浓度.

2.2 胞外聚合物浓度的变化

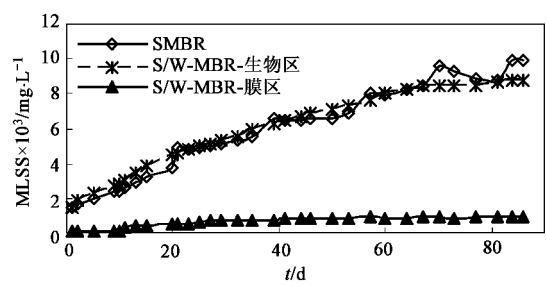


图 2 2 种 MBR 中污泥浓度随运行时间的变化

Fig.2 Variations of MLSS value with operation time in two MBRs

2 种 MBR 中 EPS 随着运行时间的变化如图 3 和图 4 所示.

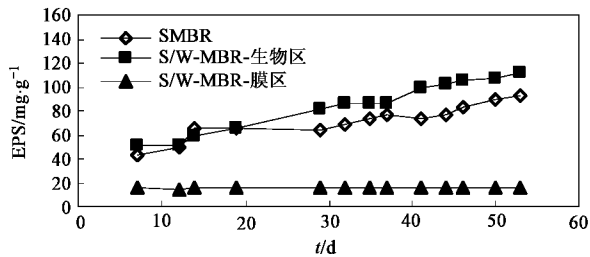


图 3 单位质量污泥中 EPS 含量随运行时间的变化

Fig.3 Variation of EPS concentration in unit mass sludge with operating time

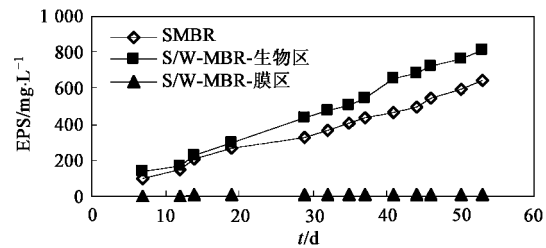


图 4 单位体积混合液中 EPS 含量的变化

Fig.4 Variation of EPS concentration in unit volume mixture with operating time

从图 3 和图 4 可以看出,在 2 种 MBR 生物区中,单位质量活性污泥的 EPS 含量均随运行时间的延长而增加,且两者的含量较为接近. S/W-MBR 中单位质量活性污泥的 EPS 含量由运行时间为 7 d 时的 51 mg/g 增加至运行时间为 53 d 时的 112 mg/g; SMBR 的 EPS 含量由运行时间为 7 d 时的 43 mg/g 增加至运行时间为 53 d 时的 93 mg/g. 可见在 MBR 的运行过程中,由于膜的截留作用,生物区中活性污泥具有累积 EPS 的特性,这与 Chang 等^[13]和 Nagaoka 等^[16]的研究结果一致. 由于实验过程中未进行排泥操作,污泥浓度随着运行时间的延长而增长,因此单

位体积的 EPS 含量同样随运行时间的延长而增加.

但是在 S/W-MBR 的膜区,其单位质量活性污泥的 EPS 的含量一直保持在 15 mg/g 左右,并未随着生物反应区内 EPS 的含量增加而变化. 这主要是由于有机物经生物区微生物处理后,进入膜区的污水中所含的有机物含量大大下降,且其大部分难以被微生物利用,膜区的微生物营养物质匮乏, EPS 可能作为营养物质为微生物所利用^[23~25].

2.3 过膜阻力的变化

膜污染的程度可以采用过膜阻力 (trans-membrane pressure, TMP) 来反映,过膜阻力越高,说明膜污染越严重,当 TMP 达到设定值 - 0.045 MPa 时需清洗膜组件. 2 种 MBR 的 TMP 随时间的变化规律 (含清洗) 如图 5 所示.

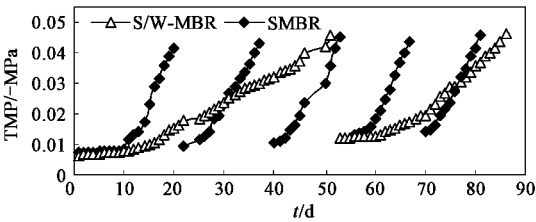


图 5 2 种 MBR 的 TMP 随时间的变化

Fig.5 Variations of TMP value with time in two MBRs

在 MBR 连续运行过程中,将膜组件相邻 2 次清洗的时间间隔定义为一个运行周期. 从图 5 可以看出,在连续运行的近 90 d 内, S/W-MBR 的膜组件运行了 2 个周期,而 SMBR 运行了 5 个周期. 可见 S/W-MBR 具有较好的缓减膜污染的作用.

2.4 膜阻力分布

对一个运行周期结束后膜片进行膜阻力分布检测,结果如图 6 所示.

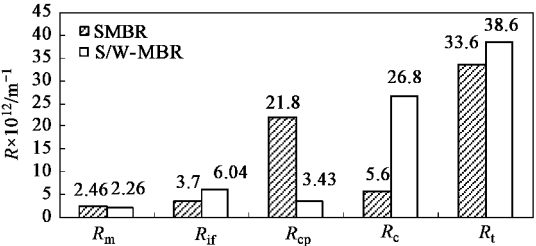


图 6 2 种 MBR 的膜污染阻力组成

Fig.6 Membrane fouling resistance composition in two MBRs

从图 6 可以看出, SMBR 与 S/W-MBR 的新膜固有阻力基本一致,分别为 $2.46 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 和 $2.26 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. 在运行周期结束时, SMBR 与 S/W-MBR 的内部污染阻力、外部污染阻力和膜总阻力均较为接

近,但 SMBR 的凝胶极化阻力值远较 S/W-MBR 高。SMBR 的凝胶极化阻力值为 $2.18 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, 是 S/W-MBR 的 6.36 倍,占膜总阻力的 65%;而 S/W-MBR 的凝胶极化阻力为 $3.43 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, 仅占膜总阻力的 8.9%。两 MBR 中泥饼层的阻力则相反, S/W-MBR 较 SMBR 高,分别为 $2.68 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ 和 $5.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 。

尽管 SMBR 的膜组件表面有气流和水流在其表面进行冲刷,但由于 EPS 粘性较大,膜区 EPS 和污泥含量较高,当进行抽吸作用时,大量污泥和 EPS 仍会在膜丝表面沉积,形成一层粘附性很强的凝胶极化层,堵塞膜孔,使 TMP 快速上升^[16-26]。而 S/W-MBR 的膜组件尽管没有进行表面冲刷,但其膜区 EPS 和污泥含量非常低,形成的凝胶极化层较弱,其产生的凝胶极化阻力也较小。因此, S/W-MBR 的凝胶极化阻力远低于 SMBR。

由于膜组件以间歇方式运行,当膜组件停止抽吸时, SMBR 膜组件表面形成凝胶极化层的污泥和 EPS 在气流和水流的冲刷作用下,大部分会回至混合液中。而 S/W-MBR 缺乏表面冲刷,形成的凝胶极化层会大部分转变成泥饼层,因此, S/W-MBR 的泥饼层增长速率较 SMBR 快。

由图 6 可知,在 S/W-MBR 和 SMBR 中,凝胶极化阻力与泥饼层阻力之和分别占过膜总阻力的 78.3% 和 81.5%。而这部分阻力主要是由混合液特性决定, S/W-MBR 膜区较低的污泥浓度和 EPS 含量有效的缓减了膜污染。

3 结论

(1) S/W-MBR 与 SMBR 生物区中污泥浓度及变化规律基本一致,随运行时间的延长而增加,运行稳定后均超过 8 000 mg/L;但与 SMBR 膜区相比, S/W-MBR 膜区污泥浓度很低,始终不超过 1 000 mg/L。

(2) 2 种 MBR 生物区 EPS 的含量均随运行时间的延长而增加,而 S/W-MBR 膜区的 EPS 含量长期处于较低值,基本维持在 15 mg/g。

(3) 2 种 MBR 的新膜固有阻力基本一致,在运行周期结束时,2 种 MBR 的内部阻力和总阻力均较为接近。SMBR 和 S/W-MBR 分别以凝胶极化阻力和泥饼层阻力为主。

(4) S/W-MBR 独特的泥水预分离结构设计和因此获得的膜区污泥浓度和 EPS 浓度大幅降低效果使膜污染得到有效的缓减。在连续运行的近 90 d 内, S/W-MBR 膜组件仅清洗了 2 次,而 SMBR 的膜组件清洗了 5 次。

参考文献:

- [1] 冯文婕, 蔡邦肖. 膜生物反应器技术与市场的发展[J]. 海洋技术, 2007, 26(4): 126-130, 137.
- [2] 黄霞, 桂萍, 范晓军, 等. 膜生物反应器废水处理工艺的研究进展[J]. 环境科学研究, 1998, 11(1): 40-44.
- [3] Thomas H, Judd S, Murrer J. Fouling characteristics of membrane filtration in membrane bioreactors [J]. Membrane Technology, 2000, 122: 10-13.
- [4] 肖恩荣, 梁威, 贺锋, 等. 膜生物反应器稳定运行的操作条件优化研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(5): 26-29, 34.
- [5] 李绍峰, 王宏杰, 王雪芹. 填料对一体式膜生物反应器运行效能的影响[J]. 化学工程, 2007, 35(6): 53-56.
- [6] Cho J, Ahn K H, Lee Y H, *et al.* Investigation of biological and fouling characteristics of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment by model sensitivity analysis [J]. Water Sci Technol, 2004, 49(2): 245-254.
- [7] Shimizu Y, Okuno Y I, Uryu K, *et al.* Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment [J]. Water Res, 1996, 30(10): 2385-2392.
- [8] Yamamoto K, Hissa M, Mahmood T, *et al.* Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated aeration tank [J]. Water Sci Technol, 1989, 21(4): 43-54.
- [9] Li J F, Yang F L, Li Y Z, *et al.* Impact of biological constituents and properties of activated sludge on membrane fouling in a novel submerged membrane bioreactor [J]. Desalination, 2008, 225: 356-365.
- [10] Fane A G, Fell C J D, Nor M T. Ultrafiltration/Activated sludge system-development of a predictive model [J]. Polym Sci Technol, 1980, 13: 631-648.
- [11] Shane T R, Merlo R, Slawomir W H, *et al.* Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations [J]. Water Res, 2007, 41: 947-958.
- [12] Katayon S, Megat M N M J, Ahmad J, *et al.* Effects of mixed liquor suspended solid concentrations on membrane bioreactor efficiency for treatment of food industry wastewater [J]. Desalination, 2004, 167: 153-158.
- [13] Chang I S, Lee C H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system-the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling [J]. Desalination, 1998, 120: 221-233.
- [14] Gao M C, Yang M, Li H Y, *et al.* Nitrification and sludge characteristics in a submerged membrane bioreactor on synthetic inorganic wastewater [J]. Desalination, 2004, 170: 177-185.
- [15] Kim J S, Lee C H, Chun H D. Comparison of ultra-filtration characteristics between activated sludge and BAC sludge [J]. Water Res, 1998, 32(11): 3443-3451.
- [16] Nagaoka H, Ueda S, Miya A. Influence of bacterial extracellular polymers of the membrane separation activated sludge process [J]. Water Sci Technol, 1996, 34(9): 165-172.
- [17] 李绍峰, 王雪芹, 王宏杰, 等. 阳离子树脂法提取活性污泥胞

- 外聚合物的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, **7** (11):41-44.
- [18] Dignac M F, Urbain V. Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure [J]. Water Sci Technol, 1998, **38**(8-9):45-53.
- [19] Azeredo J, Lazarvo V, Oliveira R. Methods to extract the exopolymeric matrix from biofilms: a comparative study [J]. Water Sci Technol, 1999, **39**(7):243-250.
- [20] Martin C M, Jorand F, Guinea A, *et al.* Characteriaztion of extracellular polymeric substances in rotating biological contactors and activated sludge flocs [J]. Environ Technol, 2001, **22**:951-959.
- [21] Zhang B, Sun B S, Jin M, *et al.* Extraction and analysis of extracellular polymeric substances in membrane fouling in submerged MBR [J]. Desalination, 2008, **227**:286-294.
- [22] 孟凡刚. 膜生物反应器膜污染行为的识别与表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2007. 12.
- [23] 臧倩, 孙宝盛, 张海丰, 等. 胞外聚合物对一体式膜生物反应器过滤特性的影响[J]. 天津工业大学学报, 2005, **24**(5):41-44.
- [24] Boyd A, Chakrabarty A M. Role of alginate lyase in cell detachment of *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Appl Environ Microb, 1994, **60**: 2355-2359.
- [25] Bruus J H, Nielsen P H, Keiding K. On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering [J]. Water Res, 1992, **26**(12):1597-1604.
- [26] 刘阳. 胞外聚合物对膜污染影响的解析研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.