

在线超声作用下流化床膜生物反应器的膜污染机制

汪媛¹ 李敏^{1*} 宫存鹏¹ 陈晓民²

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 陕西省渭南市澄城县环境保护局, 渭南 715200)

摘要 在流化床膜生物反应器中引用在线超声技术来控制膜污染, 考察了在线超声对污泥混合液特性的影响, 探讨了在线超声作用下的膜污染机制。结果表明: 在线超声流化床膜生物反应器的跨膜压差(TMP)增长速度明显慢于普通流化床膜生物反应器, 可延长膜清洗周期约51%。在线超声作用下, 污泥平均粒径降低约70 μm, 污泥胞外聚合物(EPS)含量增加(14 ± 5) mg/g, 混合液溶解性微生物产物(SMP)有所降低; 同时, 在线超声使得污泥浓度和混合液粘度降低, 从而改善了混合液的过滤性, 有助于膜污染的控制。分析表明, 在线超声能够减少膜表面不可逆污染的发生, 膜的主要污染机制为泥饼层污染。

关键词 流化床膜生物反应器 在线超声 膜污染机制 污泥粒径 胞外聚合物 混合液粘度

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2012)12-4443-06

Mechanism of membrane fouling in an on-line ultrasound assisted fluidized bed membrane bioreactor

Wang Yuan¹ Li Min¹ Gong Cunpeng¹ Chen Xiaomin²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Environmental Protection Bureau of Chengcheng County, Weinan 715200, China)

Abstract A novel on-line ultrasound assisted membrane bioreactor (MBR-US) was proposed to control membrane pollution. The influence of online ultrasound to the property of the mixed liquor was monitored and the mechanism of membrane fouling was discussed. The results show that compare to the ordinary fluidized bed bioreactor(MBR-C), MBR-US has an obvious lower transmembrane pressure which could extend the membrane cleaning cycle by about 51%. By the aid of online ultrasound, the particle sizes of sludge in MBR-US reduce about 70 μm and the concentration of soluble microbial product(SMP) reduced than MBR-C while extracellular polymer substances(EPS) contents grows about (14 ± 5) mg/g. Also all the experiments confirm that intermittent ultrasound radiation decreases the mixed liquor suspended solids (MLSS) concentration and sludge viscosity, which improves the filterability of mixed sludge liquor and helps the controlling of membrane fouling. Ultrasound can reduce the irreversible fouling caused by adherence to the membrane and the main reason of the membrane fouling is the cake layer pollution.

Key words fluidized bed membrane bioreactor; on-line ultrasound; mechanism of membrane fouling; sludge particle sizes; extracellular polymer substances; mixed liquor viscosity

膜生物反应器(MBR)是将膜分离技术和生物反应器结合而成的新型污水处理工艺。与传统污水处理工艺相比具有以下特点: 反应器占地面积小, 出水质量高, 具有良好的除菌能力, 更高的容量负荷以及更小的污泥产量, 因此 MBR 已经成为废水处理和资源化的有利选择。但是膜污染问题一直是制约着 MBR 技术走向大规模应用的主要原因。

膜污染不仅包括由于可逆的浓差极化导致泥饼层的形成而引起的膜通量衰减, 而且包括由于不可

逆的吸附、堵塞引起的污染。膜污染导致膜通量下降, 减少了生产能力, 缩短了膜的寿命, 增加了膜生物反应器的运行费用。因此必须减轻和控制膜污染, 在低能耗的条件下获得较大的膜通量。早期的

基金项目: 北京市科技新星计划(B类)项目(2007B029)

收稿日期: 2011-10-26; 修订日期: 2011-11-17

作者简介: 汪媛(1986~), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境污染控制理论与技术。E-mail: circle1212@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: liminhjfu@126.com

研究主要集中在膜污染的形成、污染特性和模型等方面,近年来的研究则更多地关注如何更有效和更经济地防止或减轻膜污染。根据相关文献报道,污泥混合液黏度、粒径分布、混合液中溶解性微生物产物(SMP)及胞外聚合物(EPS)的浓度变化与膜污染关系最为紧密^[1-3]。

为解决膜污染问题,国内外已做过大量的实验研究,但是,不论采用加强回流、频繁冲洗或其他措施效果均不够理想。本文在流化床膜生物反应器中引入超声波,利用超声波的“空化”作用及“超搅拌”作用来削弱膜表面上的凝胶层及其它污染。研究了在线超声膜生物反应器运行过程中混合液絮体粒径、污泥浓度、粘度、EPS和SMP含量的变化,并与普通MBR的混合液性质进行比较,探讨在线超声对膜污染的控制机制。

1 实验部分

1.1 实验装置

本实验中超声流化床膜生物反应器(MBR-US)和普通流化床膜生物反应器(MBR-C)所采用的实验装置如图1所示。普通流化床膜生物反应器主要由曝气池和膜组件2部分组成,超声流化床膜生物反应器在膜组件的左侧有一块超声发射面板(长×宽×高为26 cm×10.3 cm×22 cm)。曝气池有效容积20 L,内置有帘式聚丙烯中空纤维微滤膜组件(膜孔径0.4 μm,膜面积0.2 m²),膜下用穿孔曝气管曝气。反应器内填充由废橡胶粉、活性炭和粘合剂自制而成的直径5 mm左右的载体颗粒。

本实验中采用间歇式的超声清洗,即系统每运行12 h,超声清洗3 min,以利于反应器内污泥混合液特性的恢复。通过前期短期连续超声实验,确定

了本次实验采用的超声条件为:超声频率为中低频(25 kHz和50 kHz)的混合频率,超声功率200 W,超声功率密度为0.167 W/cm²。为了减缓膜污染,反应器采用12:3的间歇式出水方式运行,即出水泵抽吸12 min,停止3 min,进出水流量为1.5 L/h(相当于膜通量7.5 L/(m²·h))。

接种污泥取自某污水处理厂二沉池中的回流污泥,经过培养驯化后进行实验研究,系统运行过程中不排泥。实验过程中,采用人工配水作为进水,进水COD为300~600 mg/L,BOD₅为160~300 mg/L,氨氮为30~50 mg/L。

1.2 测试分析方法

常规水质项目:COD、氨氮、混合液污泥浓度(MLSS)和混合液挥发性污泥浓度(MLVSS)均参照文献[4]。

混合液特性:(1)混合液膜过滤性:采用与试验MBR装置同样材质和膜孔径的小型中空纤维膜组件(过滤面积0.02 m²)对混合液进行20 min的抽滤。过滤过程中,记录跨膜压差(TMP)随时间的变化,通过达西公式计算膜过滤阻力,将其作为评价混合液膜过滤性的指标;(2)混合液黏度采用旋转黏度仪(LVDV-1, Brookfield, 英国)测定;(3)污泥絮体粒径分布采用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000, Malvern, 英国)测定;(4)EPS提取与测定:采用研究证明EPS提取方法中简变有效的热提取法^[5],提取温度为80℃,提取时间为45 min,并用TOC分析仪测定污泥混合液EPS总量(以单位质量MLVSS含总有机碳TOC的计量),单位为mg/g。(5)SMP浓度是将污泥混合液上清液经过孔径为0.45 μm的滤膜进行过滤,用过滤后的上清液的TOC浓度来表示。

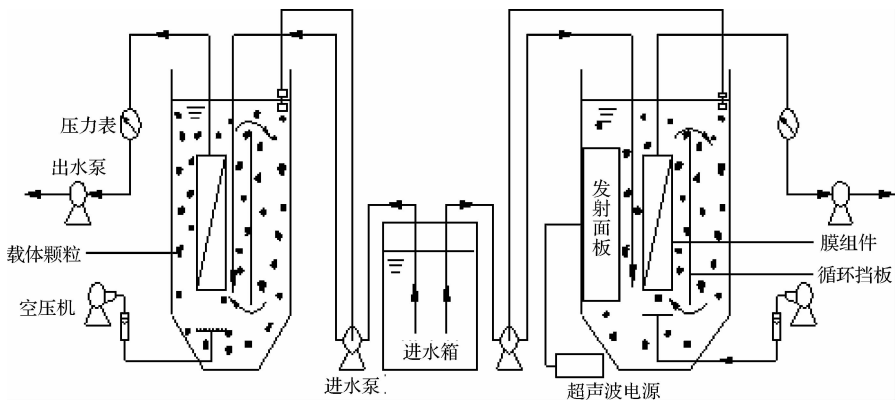


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental devices

1.3 膜阻力分析方法

根据达西方程 (Darcy's law) 进行膜阻力分析。

$$J = \frac{\Delta p}{\alpha R_t} \quad (1)$$

$$R_t = R_m + R_c + R_p \quad (2)$$

式中: J 为膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$; Δp 为膜两侧的压力差, Pa; μ 为滤液的粘度, $Pa \cdot s$; R_t 为过滤总阻力, m^{-1} ; R_t 可分为 3 部分: R_m 为膜自身的阻力; R_c 为沉积在膜面的泥饼层产生的泥饼阻力, 即膜表面的吸附及沉积等形成的阻力, 可以用水冲洗、海绵擦洗等方法去除; R_p 为膜孔的吸附及堵塞产生的阻力, 可以采用化学清洗、反冲洗等方法去除。根据 RIS (resistance in series) 阻力模型分析各个部分的阻力, 其表达式如下:

$$R_m = \frac{\Delta p}{\mu_0 J_0} \quad (3)$$

$$R_t = \frac{\Delta p}{\mu_0 J_1} = R_m + R_c + R_p \quad (4)$$

$$R_p = \frac{\Delta p}{\mu_0 J_2} - R_m \quad (5)$$

$$R_c = R_t - \frac{\Delta p}{\mu_0 J_2} \quad (6)$$

式中: μ_0 为纯水的粘度, J_0 为新膜组件在纯水中过滤时的膜通量; J_1 为膜污染后在纯水中过滤时的膜通量; J_2 为膜组件在表面清洗后, 在纯水中过滤时的膜通量。

实验过程: (1) 用新膜在纯水中进行过滤, 通过式(3)计算膜的固有阻力 R_m 。(2) 在反应器运行结束后, 取出膜组件在纯水中过滤, 由式(4)计算总阻力 R_t 。(3) 用清水对膜组件表面进行清洗后, 在纯水中过滤, 通过式(5)计算膜孔的吸附堵塞阻力 R_p 。(4) 通过上述数据, 根据式(6)可计算出膜的表面泥饼层阻力 R_c 。

2 实验结果与讨论

2.1 跨膜压差随运行时间的变化

图 2 为其他实验条件完全相同, MBR-C 和 MBR-US 系统运行至第 35 天跨膜压差随时间的变化情况。在运行过程中, MBR-C 跨膜压差随时间增长的速度明显比 MBR-US 的快。系统运行至第 17 天, MBR-C 的跨膜压差增长到其最大允许压差 40 kPa, 对其进行物理及化学清洗后继续运行。当系统运行至第 35 天时, MBR-C 再次达到最大压差, 而 MBR-US 的跨膜压差仅为 30 kPa。跨膜压差反应膜

污染情况, 超声流化床 MBR 的跨膜压差增长缓慢, 说明在线超声对膜污染有明显的控制作用。

在超声流化床 MBR 中, 超声波空化作用会产生微小真空泡, 微小真空泡破裂释放能量形成的剪切力和超声波产生的机械作用使得膜组件的滤饼层变得松散, 甚至使部分滤饼层从膜组件上脱落, 在一定程度上降低了膜污染; 同时剪切力和机械振动还能够降低膜组件表面浓差极化的程度, 促进传质的进行, 减轻了膜组件的污染, 因而超声流化床 MBR 的跨膜压差上升得比较缓慢。

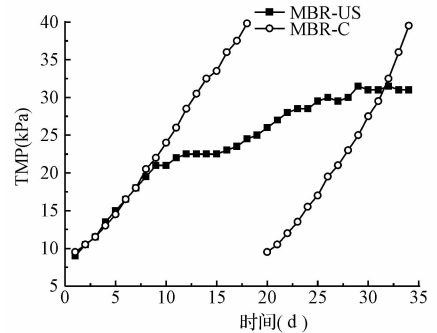


图 2 在线超声对 MBR 跨膜压差 (TMP) 的影响

Fig. 2 Effect of online ultrasound on transmembrane pressure (TMP) of MBR

2.2 超声对混合液污泥絮体平均粒径的影响

混合液污泥絮体平均粒径随运行时间的变化见图 3。

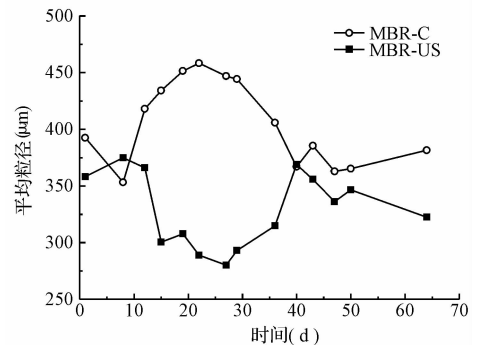


图 3 在线超声对混合液污泥平均粒径的影响

Fig. 3 Effect of online ultrasound on average particle sizes of mixed liquor sludge

MBR-US 系统内混合液活性污泥絮体平均粒径在 $280.11 \sim 374.88 \mu m$ 内变化, 而 MBR-C 系统内污泥絮体的平均粒径变化范围在 $353.22 \sim 458.32 \mu m$ 。在整个运行过程中, 施加超声后的系统内活性污泥絮体粒径比未施加超声的系统降低约 $70 \mu m$,

说明超声对混合液活性污泥絮体有破碎作用。一般认为,小粒径污泥絮体会加速膜污染^[6],但本实验中,MBR-US系统的膜污染状况并没有因为污泥絮体平均粒径的减小而恶化,说明本系统中污泥粒径的降低不足以导致膜孔堵塞。

2.3 超声对胞外聚合物及上清液有机物的影响

在系统运行过程中考察了超声对 EPS 和 SMP 含量的影响,结果如图 4、图 5 所示。

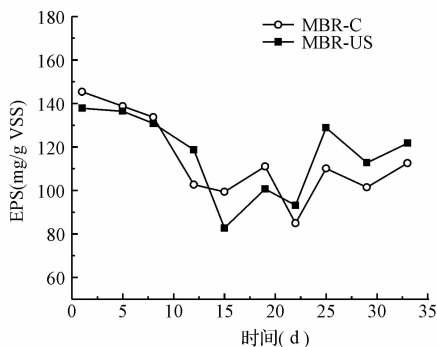


图 4 在线超声对 EPS 含量的影响

Fig. 4 Effect of on-line ultrasound on contents of EPS

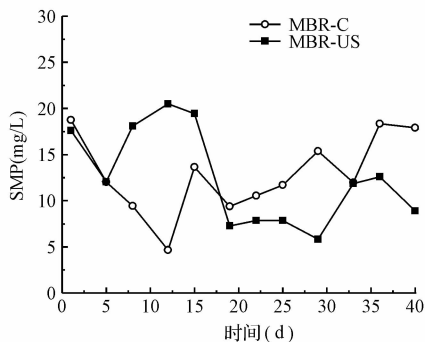


图 5 在线超声对 SMP 含量的影响

Fig. 5 Effect of on-line ultrasound on contents of SMP

从图 4 可以看出,由于 2 个系统接种的活性污泥相同,故在实验初始阶段,MBR-US 和 MBR-C 系统中 EPS 含量差别不大,均有所降低。运行 15 d 后,两系统中的 EPS 含量均呈现逐步上升趋势,MBR-US 中污泥的 EPS 含量比 MBR-C 中高约 (14 ± 5) mg/g 左右。这是由于超声使混合液中的污泥絮体发生破裂,破坏微生物的细胞壁,使得污泥中微生物细胞释放出可溶性物质^[7],导致混合液中胞外聚合物的浓度增加。研究表明,污泥 EPS 浓度高对污泥絮体之间的剪切起到缓冲作用,可阻止污泥絮体

的扩散,从而改善污泥的过滤性能^[8,9],有助于减缓膜污染。

由图 5 可见,运行 19 d 后,MBR-US 中 SMP 浓度降低,比 MBR-C 低约 (6 ± 4) mg/g。据研究报告^[10],上清液胶体有机物浓度的降低对控制膜表面凝胶层的形成,减少膜孔堵塞具有积极作用。

2.4 超声对污泥浓度和混合液粘度的影响

在整个运行期间,采用不排泥的方式,2 个反应系统 MLSS 和粘度变化结果如图 6 所示。2 个系统的 MLSS 和粘度均保持逐渐增长的趋势,其中,MBR-C 的 MLSS 在前 25 d 由 3 421 mg/L 增长到 6 710 mg/L,之后污泥浓度保持基本稳定,这与进水浓度基本保持一致有关。而 MBR-US 系统内的 MLSS 的增长速率相对较低,从 3 774 mg/L 增长到 5 904 mg/L,说明超声在一定程度上限制了污泥浓度的增长。

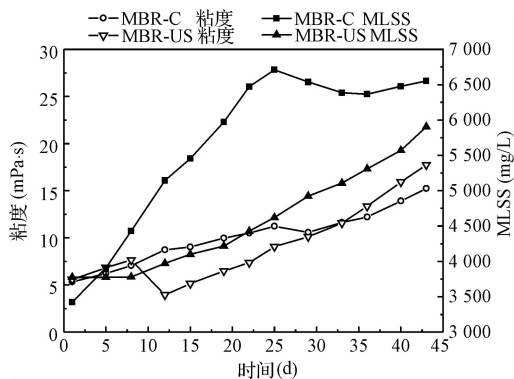


图 6 在线超声对污泥浓度及混合液粘度的影响

Fig. 6 Effect of on-line ultrasound on MLSS and sludge viscosity

污泥浓度是影响膜污染的一个因素,较高的污泥浓度会加速膜污染的进程。长期连续超声会使混合液的污泥浓度呈下降趋势^[11],这是由于超声空化作用引起的水力剪切力会分解污泥絮体和微生物细胞,引起悬浮固体浓度降低^[7],从而抑制了污泥浓度的增长。由本文 2.3 可知,超声流化床 MBR 中 SMP 浓度比普通 MBR 低,说明被破碎的污泥絮体并没有增加污泥混合液的 SMP 浓度,即这部分大分子有机物可以被微生物降解。已有研究表明^[12],超声可以增加污泥混合液的活性,从而促进活性污泥对有机物的降解。

粘度的增长趋势与 MLSS 基本保持一致,在前 35 d,MBR-C 系统内混合液的粘度高于 MBR-US,这

与 MBR-C 中 MLSS 较快的增长速率有关。而在 35 d 后, MBR-US 系统内的粘度高于 MBR-C, 这可能是因为此时 MBR-US 系统内的 EPS 含量增加, 导致混合液粘度的增大。

2.5 超声对混合液过滤性的影响

膜生物反应器中混合液的过滤性与膜污染密切相关, 混合液过滤阻力的变大会加速膜组件的污染。图 7 为在线超声对污泥混合液过滤性的影响。

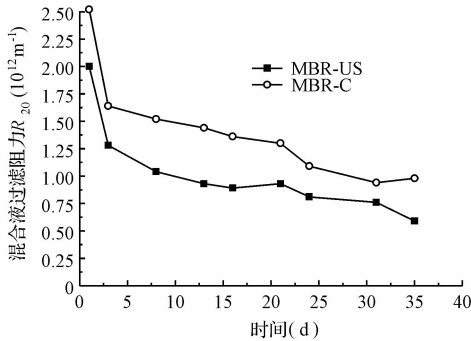


图 7 在线超声对混合液过滤性的影响

Fig. 7 Effect of on-line ultrasound on filterability of mixed sludge liquor

从图 7 可以看出, 在长期运行过程中, 两个反应器混合液的过滤性变化规律基本相同, 在运行初期, 两个反应器混合液的过滤阻力较大, 在随后的运行中过滤阻力逐渐减小, 说明混合液的膜过滤性得到改善。超声流化床膜生物反应器混合液的过滤性要好于普通流化床膜生物反应器。研究表明, 高污泥浓度导致高粘度以及更多的 EPS 在膜表面的附着, 从而增大过滤阻力^[13,14]。超声使 MBR-US 系统内混合液 MLSS 和粘度降低, 起到了改善污泥混合液过滤性的作用。

2.6 超声对膜污染类型的影响

在两个反应器的膜组件接近其最大压差时, 将膜组件从反应器中取出, 按照 2.2 中提到的阻力模型对膜组件的膜阻力进行分析, 具体结果见表 1。

表 1 不同类型膜阻力的大小及其占总阻力的比例

Table 1 Resistance of different types of membrane and their proportion of total resistance

项目	MBR-US 中的膜组件		MBR-C 中的膜组件	
	阻力 (10^{12} m^{-1})	占膜总阻力 的百分比 (%)	阻力 (10^{12} m^{-1})	占膜总阻力 的百分比 (%)
R_t	17.2		35.1	
R_m	0.55	3.20	0.87	2.48
R_c	14.9	86.63	20.8	59.26
R_p	2.34	13.60	13.4	38.18

MBR-US 中的膜组件总阻力 R_t 比 MBR-C 低 51.0%, 说明超声对膜组件的总阻力有明显的控制作用, 有效改善了膜生物反应器中的膜污染问题。在 MBR-US 中, 滤饼层累积带来的膜阻力 R_c 为 $1.49 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, 而膜孔吸附堵塞带来的膜阻力 R_p 为 $2.34 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, 分别占总阻力的 86.63% 和 13.60%, 清水冲洗可以有效去除泥饼层污染, 使得膜组件上的大部分膜污染得到去除, 说明超声的剪切力和机械振动作用使污染层容易从膜表面脱落, 深度污染发生的几率减少, 有利于降低不可逆污染比例, 延长膜寿命。而在 MBR-C 中, R_c 与 R_p 分别为 $2.08 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ 及 $1.34 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, 分别占总阻力的 59.26% 和 38.18%, 说明在 MBR-C 中膜污染的主要原因除了滤饼层还有膜孔吸附和堵塞, 不可逆污染比例较 MBR-US 高, 在反应器中, 随着运行时间的增长, 会导致更为严重的膜污染, 这可能与 MBR-C 中上清液较高的有机物浓度有关, 研究发现当条件稳定时, 溶解性有机物由于与膜材料的相互作用, 是造成膜污染的主要原因^[15,16]。对污染前后的膜表面进行扫描电镜 (SEM) 观察, 印证了以上结论。膜孔堵塞、凝胶层及生物膜的形成等由强吸附作用导致的不可逆污染必须通过化学清洗去除^[17]。化学清洗可以提高凝胶层的渗透能力, 但不能将膜表面的生物膜完全去除^[18], 而且会带来二次污染问题。正如上文提到的, 超声可以减缓膜污染的发生, 延长膜组件的工作时间, 因此可以降低对膜组件进行化学清洗的频率从而延长膜组件的使用寿命。

3 结论

(1) 在线超声清洗对膜污染有较好的控制效果。在其他实验条件完全相同, 每 12 h 超声作用 3 min 的条件下, 系统连续运行 35 d 后, 普通流化床膜生物反应器需要化学清洗 2 次, 而超声流化床膜生物反应器仅需化学清洗 1 次, 即超声作用可延长膜清洗周期约 51%。

(2) 在 MBR-US 中, 间歇超声的施加造成污泥絮体破碎, 使污泥絮体平均粒径减小 70 μm 左右, 但不足以导致膜污染恶化。

(3) 超声作用下, 污泥混合液的 EPS 含量增加 (14 ± 5) mg/g 左右, 但 SMP 含量减少。此外, 污泥浓度和混合液粘度均有所降低, 有利于混合液过滤性的改善, 从而有助于膜污染的控制。

(4) 反应器运行一个周期后, MBR-US 膜组件的

总阻力比 MBR-C 膜组件的总阻力低 51.0%。超声 MBR 系统膜污染的主要机制是泥饼层污染,占膜总阻力的 86.63%;普通 MBR 系统膜污染的主要机制除泥饼层污染外还有膜孔的吸附堵塞污染,分别占膜总阻力的 59.26% 和 38.18%。

参考文献

- [1] Ahmed Z. , Cho J. , Lim B. R. Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, **2007**,287(2):211-218
- [2] Nobuhiro Yamato, Katsuki Kimura, Taro Miyoshi. Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials. *Journal of Membrane Science*, **2006**,280(1-2):911-919
- [3] Geng Z. , Hall E. R. A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes. *Water Research*, **2007**,41(19):4329-4338
- [4] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第4版).北京:中国环境科学出版社,**2002**
- [5] 张宏伟,雷鸣,李莹,等.膜生物反应器中污泥 EPS 的提取方法. *化工学报*, **2008**,59(6):1531-1534
Zhang Hongwei, Lei Ming, Li Ying, et al. Extraction of extracellular polymeric substances from activated sludge in membrane bioreactor. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, **2008**,59(6):1531-1534(in Chinese)
- [6] Zoh K. D. , Stenstrom M. K. Application of membrane bioreactor for treating explosives process wastewater. *Water Research*, **2002**,36(4):1018-1024
- [7] Fen Wang, Yong Wang, Min Ji. Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration. *Journal of Hazardous Materials*, **2005**,123(1-3):145-150
- [8] Kim J. S. , Lee C. H. , Chang I. S. Effect of pump shear on the performance of a crossflow membrane bioreactor. *Water Research*, **2001**,35(9):2137-2144
- [9] Mikkelsen L. H. The shear sensitivity of activated sludge: Relations to filterability, rheology and surface chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**,182(1-3):1-9
- [10] Rozenberger S. , Kraume M. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. *Desalination*, **2003**,151(2):195-200
- [11] Yoon Seong Hoon, Kim Hyung Soo, Lee Sangho. Incorporation of ultrasonic cell disintegration into a membrane bioreactor for zero sludge production. *Process Biochemistry*, **2004**,39(12):1923-1929
- [12] 宫存鹏,李敏,汪媛.在线超声对流化床膜生物反应器污泥混合液性能影响的研究. *环境工程学报*,**2012**,6(1):311-316
Gong Cunpeng, Li Min, Wang Yuan. Effect of on-line ultrasound on characteristics of activated sludge mixed liquor in a fluidized bed membrane bioreactor. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**,6(1):311-316(in Chinese)
- [13] Rosenberger S. , Kraume M. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. *Desalination*, **2003**,151(2):195-200
- [14] Shane Trussell R. , Rion P. Merlob, Slawomir W. , 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. *Water Research*, **2007**,41(5):947-958
- [15] Wisniewski C. , Grasmick A. Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Colloids and Surfaces*, **1998**,138(2-3):403-411
- [16] Itonaga T. , Kimura K. , Watanabe Y. Influence of suspension viscosity and colloidal particles on permeability of membrane used in membrane bioreactor(MBR). *Water Sci. Technol.*, **2004**,50(12):301-309
- [17] Huyskens C. , Brauns E. , Van Hoof E. , et al. A new method for the evaluation of the reversible and irreversible fouling propensity of MBR mixed liquor. *Journal of Membrane Science*, **2008**,323(1):185-192
- [18] Lim A. L. , Bai Tenbi. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *Journal of Membrane Science*, **2003**,216(1-2):279-290