

范辉, 高燕宁, 刘克成, 等. 生物载体缓解管式膜 MBR 工艺中的膜污染[J]. 净水技术, 2023, 42(2):103–108.

FAN H, GAO Y N, LIU K C, et al. Membrane fouling mitigation in tubular membrane MBR process with biocarriers[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(2):103–108.

生物载体缓解管式膜 MBR 工艺中的膜污染

范 辉¹, 高燕宁^{1,*}, 刘克成¹, 魏 伟²

(1. 国网河北省电力有限公司电力科学研究院, 河北石家庄 050021; 2. 天津伊唯信科技有限公司, 天津 300384)

摘 要 膜污染一直是影响膜生物反应器(MBR)工艺稳定运行的难题。试验研究了浮球填料的加入对好氧管式膜 MBR 工艺中膜污染的影响规律及机理。结果表明,生物载体的加入能够显著减缓膜污染。与没有生物载体的 MBR 相比,载体填充率达到 40% 时可使滤饼层阻力下降约 60.7%,孔堵阻力下降约 90.6%,单周期运行时间延长约 83.3%。机理分析表明,载体型 MBR 中悬浮污泥粒度明显增大,不可逆膜污染主要组分溶解性胞外聚合物(EPS)含量显著减少,而且 EPS 中蛋白质相对比例增加,滤饼层与膜面间的结合程度减弱,可改善低压冲洗和化学清洗效果。

关键词 管式膜 膜生物反应器(MBR) 浮球填料 载体填充率 膜污染

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)02-0103-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.02.013

Membrane Fouling Mitigation in Tubular Membrane MBR Process with Biocarriers

FAN Hui¹, GAO Yanling^{1,*}, LIU Kecheng¹, WEI Wei²

(1. Electric Power Research Institute, State Grid Hebei Electric Power Co., Ltd., Shijiazhuang 050021, China;

2. Tianjin Yiweixin Technology Co., Ltd., Tianjin 300384, China)

Abstract Membrane fouling is recognized as a problem that affects the stable operation of the membrane bioreactor (MBR) process. In this paper, the influence law and mechanism of floating ball carriers on membrane fouling in tubular membrane MBR process was studied. The experimental results suggested that the addition of biocarriers significantly alleviated membrane fouling. Compared with the MBR without carriers, in MBR with 40% filler filling rate, the cake layer resistance was reduced by about 60.7%, and the pore blocking resistance was reduced by about 90.6%, which resulted in about 83.3% extension in single cycle operation time of MBR. Mechanism analysis suggested that the particle size of the suspended sludge in MBR with carriers was significantly increased. The dissolved extracellular polymeric substance (EPS) on the membrane surface, which was the main component of the irreversible membrane fouling, was significantly reduced. Moreover, the relative proportion of protein in EPS increased, and the binding between the entire fouling layer and the membrane surface was weakened, thereby improving the effect of low-pressure flushing and chemical cleaning.

Keywords tubular membrane membrane bioreactor (MBR) floating ball carriers filling rate membrane fouling

膜生物反应器(MBR)因其较高的生物量、优异的固液分离能力和较小的占地面积,已经成为污水

处理的重要技术之一^[1-2]。但是高生物量带来高去除效率的同时,也加重了膜污染。严重的膜污染会导致频繁的水力反洗甚至化学清洗,降低系统净产水率,增加运行费用,甚至会缩短膜组件使用寿命。近年来一些研究^[3-5]表明,向系统中投加生物载体可以适当提高 MBR 对污染物的去除率,同时减缓膜污染,但目前这方面的研究主要集中于中空纤维帘式膜 MBR 工艺中,而且对膜污染减缓机理的认知也存在分歧。与中空纤维膜相比,管式膜具有膜通量

[收稿日期] 2021-04-04

[基金项目] 国家电网有限公司科技项目:电站生产污水、雨水与生活污水交叉利用资源化技术研究及应用(kj2020-066)

[作者简介] 范辉(1969—),男,高级工程师,研究方向为水资源管理及废水处理技术,E-mail:hbdysfh@126.com。

[通信作者] 高燕宁(1981—)男,高级工程师,E-mail:hbdyygyn@163.com。

大、机械强度高、耐污染性强等特点^[6]。同时内压式管式膜组件的设计也避免了生物载体对膜面的刮擦损伤,不存在中空纤维帘式膜组件的断丝问题。生物载体的加入对管式膜 MBR 工艺中膜污染的影响,特别是载体填充率对膜污染的减缓规律,还鲜有研究。生物载体对管式膜 MBR 工艺中膜污染的减缓机理也需要进一步分析。为此,本文选择浮球填料作为生物载体,重点研究了浮球填料的加入对好氧管式膜 MBR 工艺中膜污染的影响规律及减缓机理,研究结果可为载体型管式膜 MBR 的推广应用提供理论支持。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验用聚偏二氟乙烯(PVDF)管式膜由天津市膜天膜科技有限公司提供,管式膜内径为 12 mm,平均孔径为 0.02 μm 。自制膜组件为内压式管式膜组件,以有机玻璃为膜组外壳,由 4 根管式膜组成。膜组件有效长度为 12 cm,有效过滤面积为 0.018 m^2 。

试验所用生物载体为自制组合式浮球填料,浮球内填充一定量的纤维丝以增大挂膜面积。

1.2 试验进水及装置

1.2.1 试验进水

试验进水为雄安新区剧村 220 kV 变电站的化粪池上清液。该变电站生活污水处理达标要同时考虑有机物、氮和磷的有效去除。变电站生活污水中灰水部分主要来自洗漱用水和少量厨房用水,有机物浓度很低,不足以满足脱氮除磷过程中对碳源的需求。因此,需将站内所有污水都先汇入化粪池,取上清液作为待处理污水。试验期间该进水水质变化情况如表 1 所示。

表 1 变电站生活污水水质特征
Tab. 1 Characteristics of Domestic Wastewater Quality at Electrical Substation

水质指标	数值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	水质指标	数值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
COD_{Cr}	215~280	总磷	0.6~3.2
BOD_5	98~125	悬浮物	100~198
氨氮	15~30	动植物油	10~12
总氮	20~40		

1.2.2 试验装置

试验装置如图 1 所示,好氧池为有机玻璃材质,有效水深为 0.6 m,水力停留时间为 4 h。管式膜组件以支架固定为好氧池中,膜通量设定为 20 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,

抽停比为 8:2,膜组件采用恒通量运行方式,当跨膜压差(TMP)增加至 30 kPa 时停止过滤,进行低压冲洗,冲洗水量为进水量的 3 倍,冲洗时间为 1 min。盘式微孔曝气器固定在管式膜组件下方,曝气量为 0.2 L/min 。好氧池中浮球填料按试验内容进行相应调整。在正式试验开始前需投加污泥进行挂膜,污泥取自天津纪庄子污水处理厂,接种污泥量为 10 g/L 。运行一个月后好氧池浮球填料上挂膜成功,从好氧池底部排出悬浮污泥,开始正式运行。

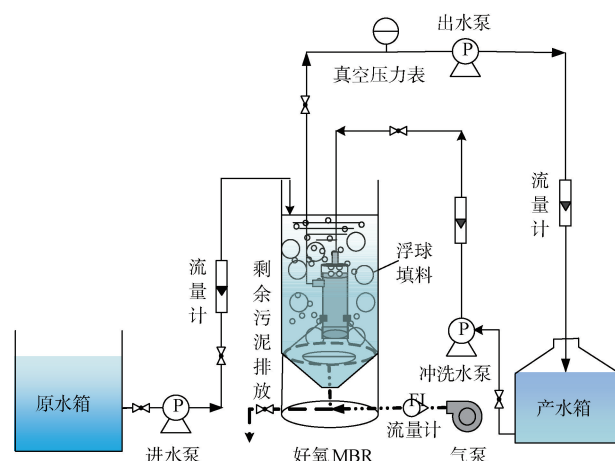


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Device

1.3 试验方法

1.3.1 溶解态胞外聚合物(EPS)测定

取污泥混合液 10 mL,经低速离心后(10 min, 4 000 r/min),取上清液过 0.45 μm 滤膜,分别测定滤出液中的多糖(PS)和蛋白质(PN)^[7]。PS 测定采用蒽酮比色法,PN 测定采用 Lowy 法^[8]。

1.3.2 污泥粒度分布测定

利用马尔文激光粒度分布测定仪(Mastersizer 2 000,英国)对膜反应器中悬浮污泥粒度进行测定。测定过程中以去离子水作为分散介质,泵转速为 800 r/min 。

1.3.3 傅里叶红外光谱测定

膜面残余污染物红外光谱测定:过滤结束后低压冲洗膜组件去掉膜面松散滤饼层,然后截取 1 cm 长度膜管,经真空干燥后,对膜面残余污染物进行红外光谱测定。

MBR 中溶解态 EPS 红外光谱测定:取 50 mL 污泥混合液,经低速离心(10 min, 4 000 r/min)后取上清液作为进水,利用新管式膜过滤,使上清液中溶解

性 EPS 累积在膜面,过滤结束后截取 1 cm 长度管式膜,经真空干燥后进行红外光谱测定。

红外光谱测定条件:利用傅里叶红外光谱仪(Vertex 80,布鲁克,德国)对上述两个样品进行红外光谱图测定,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描波长为 $550\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.4 膜阻力构成分析

根据串联阻力模型,膜总过滤阻力由 3 部分构成,即膜固有阻力、孔堵阻力和滤饼层阻力。3 部分阻力的具体测定和计算方法参照已有文献^[9]报道进行。

2 结果和讨论

2.1 生物载体对膜污染减缓的影响

试验首先探讨了在好氧池中生物载体的加入对管式膜膜污染的影响规律。图 2 反映了不同载体填充率下一个过滤周期内的 TMP 修正曲线。在定压冲洗条件下,一个过滤周期的运行时间可以直观反映膜污染的程度。图 2 的试验结果证明,生物载体的加入能够明显减缓膜污染。与没有载体的情况对比,载体填充率为 20%(体积分数)时可以使单周期运行时间延长 50.0%。载体填充率增至 40%时,单周期运行时间进一步约增加 22.2%,相比未添加载体时增加了约 83.3%。再度增加载体填充率至 60%时,单周期运行时间增长幅度明显减小,只比 40%填充率时约延长了 9%。这意味着从控制管式膜膜污染角度,适当增加载体填充率可以显著减缓膜污染,但填充率增加到一定程度后对膜污染不再具有显著减缓作用。

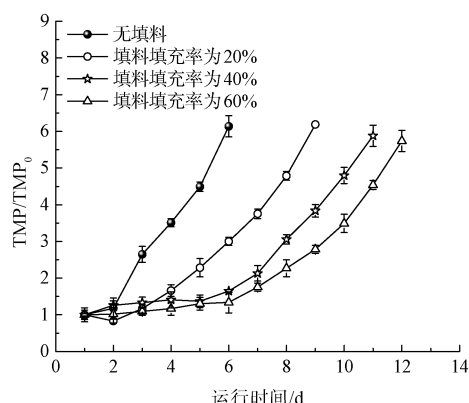


图 2 生物载体对 TMP 曲线的影响

Fig. 2 Effect of Biocarriers on TMP Curves

在单周期过滤结束后,对每个载体填充率下的

管式膜组件进行膜阻力构成分析,如图 3 所示。在 MBR 中,无论是否投加生物载体,膜污染阻力都是以滤饼层阻力为主,这与已有的研究^[10]报道一致。随着生物载体的加入,滤饼层阻力和孔堵阻力都显著下降。与没有载体的管式膜 MBR 相比,载体填充率达到 40%时,滤饼层阻力下降 60.7%,孔堵阻力下降约 90.6%。进一步提高 MBR 中载体填充率,滤饼层阻力和孔堵阻力都不再显著下降。与滤饼层阻力相比,虽然孔堵阻力在总污染阻力中占比很小,但生物载体的存在使孔堵阻力下降幅度更大。生物载体的存在使反应器中污泥绝大部分都转化为附着生长污泥(生物膜),以悬浮状态生长的污泥量少远于没有载体的 MBR,这是载体型 MBR 滤饼层阻力和孔堵阻力都大幅度减小的原因之一。

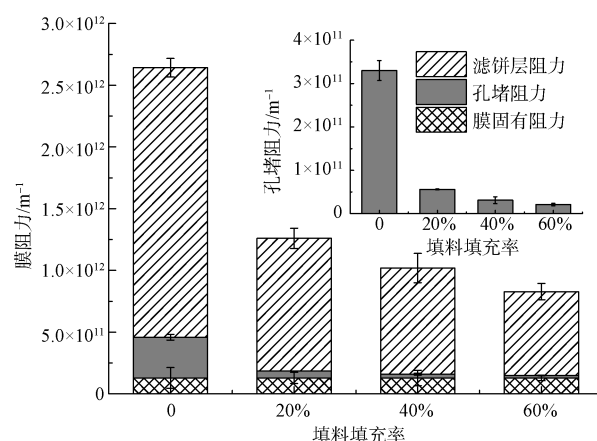


图 3 生物载体对膜污染阻力构成的影响

Fig. 3 Effect of Biocarriers on Composition of Membrane Filtration Resistance

2.2 生物载体减缓膜污染机理分析

本试验采用内压式管式膜组件,浮球填料直径远大于膜管直径,所以生物载体对膜面不会形成刮擦作用。但投加填料确实显著减缓了膜污染,因此,与 Chen 等^[3]的观点不同,在本试验的管式膜 MBR 中,膜污染减缓的机理与生物载体是否刮擦膜面无关。对 MBR 内水相和载体表面生物量测定发现,投加生物载体后反应器内总污泥量显著增加,但水中悬浮污泥量大幅减少,特别是当填料填充率达到 40%以上时,悬浮生长污泥量不到总污泥量的 30%。水中悬浮污泥量的大幅减少导致过滤沉积到膜面形成滤饼层的污泥量也显著减少。此外,试验对不同载体填充率下 MBR 中悬浮生长污泥的粒径分布进

行了对比分析,结果如图 4 所示。可以看到,生物载体的存在不仅使悬浮态污泥量显著减少,还会促使水中残余的悬浮生长污泥絮体直径增加。载体填充率为 40% 时,MBR 中悬浮污泥的中值粒径为 138 μm ,较没有载体时污泥的中值粒径增加了约 31.4%。在膜过滤期间,水中悬浮污泥会在滤压作用下沉积在膜面形成滤饼层,污泥粒度越大,形成的滤饼层结构越疏松,随之产生的滤饼层阻力就会越小^[11]。另外,较大的污泥粒径也会减少污泥因变形进入膜孔带来的孔堵阻力。

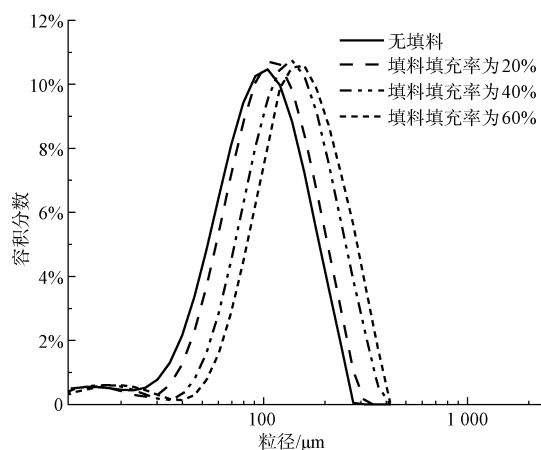


图 4 MBR 中悬浮污泥粒径分布

Fig. 4 Particle Size Distribution of Suspended Sludge in MBR

图 5 反映了不同载体填充率下 MBR 上清液中 EPS 含量(溶解性 EPS)。结果表明,PS 始终是 EPS 的主要组成成分,PN 含量远远低于 PS。随着 MBR 中生物载体的加入,PN 和 PS 含量都显著下降,EPS 总量降低。当载体填充率达到 40% 时,反应器上清液中 EPS 较未添加载体时下降约 65.5%,PN 组分约降低 53.0%,PS 组分约降低 68.3%。进一步增加载体填充率,PN 和 PS 组分都只下降 7.0% 左右。对比 EPS 中 PN/PS 可以发现,随着生物载体的加入,PN/PS 增加,在 40% 载体填充率下,PN/PS 较没有载体时约增加 48.0%。PN 组分的相对增加会增强 EPS 的疏水性,促进混合液中悬浮污泥絮体聚集成大尺度污泥颗粒,有助于减缓膜污染^[12]。

单周期试验过滤结束后,取出 40% 载体填充率下的膜组件,用去离子水冲洗膜面,去掉松散滤饼层,然后对膜面残余污染物进行红外光谱分析,同时以 MBR 中溶解性 EPS 的红外光谱做同步对照,如

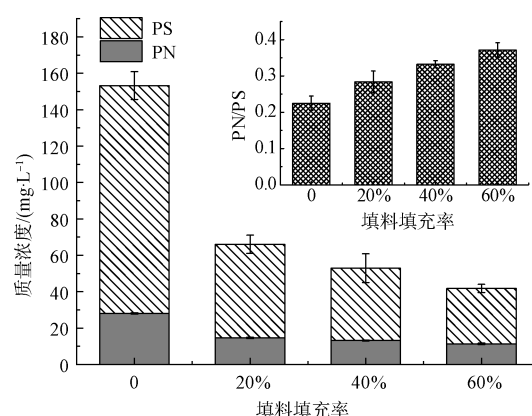


图 5 MBR 上清液中 EPS 含量及组分构成

Fig. 5 Content and Composition of EPS in MBR Supernatant

图 6(a) 所示。两者的图谱对比表明,膜面残余污染物的红外光谱特征峰与 MBR 中溶解性 EPS 的特征峰高度吻合,证明膜面残留的不易去除膜污染物主要是 EPS。图 6(b) 进一步测定了单周期过滤结束后膜面累积的 EPS 含量及组分构成。结果证明,随着生物载体的加入,膜面累积的 EPS 含量显著下降,当 MBR 载体填充率达到 40% 时,单周期膜面 EPS 累积量仅约为没有载体时的 38.0%。显然,生物载体的加入使管式膜 MBR 中膜污染程度显著降低。

从膜面污染物组分构成来看,PS 是主要累积物。PS 是典型的大分子膜污染物,很容易造成超滤的膜面产生不可逆污染^[13-14]。MBR 中载体填充率为 40% 时,膜面累积的 PS 组分较没有载体时减少了约 62.3%。PN 除了会在膜面累积外,也会进入膜孔,造成膜孔堵污染^[15]。但由于生物载体的存在,反应器中溶解性 EPS 本身的 PN 组分较少,进入膜孔的 PN 组分也较少,这与图 3 中有生物载体存在下 MBR 中极小的膜孔堵阻力一致。此外,相比于未加生物载体的 MBR,生物载体的存在使膜面残余污染物中 PN/PS 有所提高。载体填充率为 40% 时,膜面污染层中 PN/PS 较没有载体时增加了 15.4%。图 7 是利用原子力修饰探针测定的 PN、PS 与管式 PVDF 膜之间的附着力。附着力的测试方法参照 Zhang 等^[16]的报道进行。显然,PS 与膜之间的附着力明显强于 PN,这意味着 PS 比 PN 与膜面间的结合力更强,更易形成不可逆污染。当膜面污染层中 PN/PS 增加后,相当于整体减弱了污染物层与膜面间的结合力,使冲洗后膜面污染物层更易被去除,进

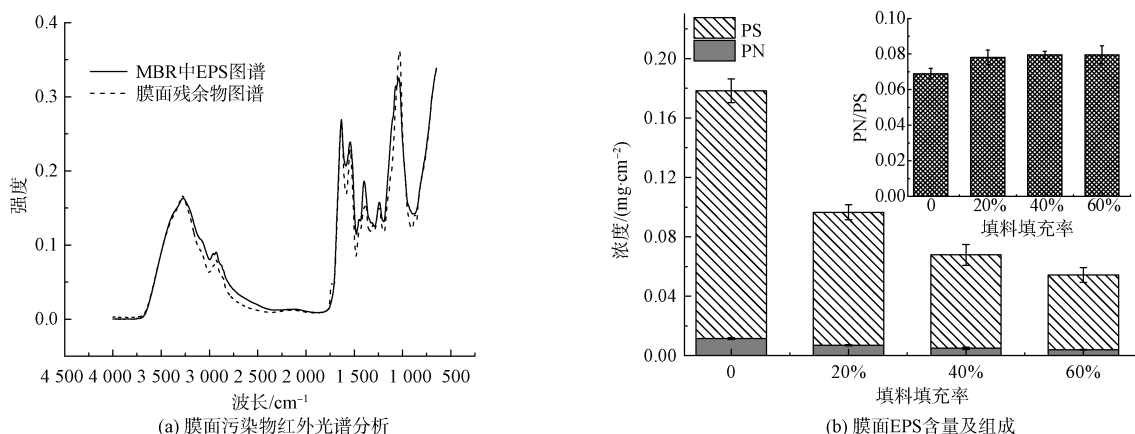


图6 膜面污染物分析

Fig. 6 Analysis of Membrane Fouling Contaminants

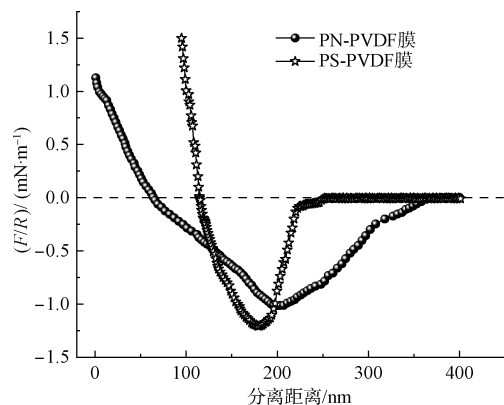


图7 PN、PS组分与膜面的附着力对比

Fig. 7 Comparison of Adhesion Force between PN/PS and Membrane Surface

而减缓不可逆污染物的累积。这一研究结果与 Lee 等^[5]认为 PN 增加会加剧膜污染的观点不同。

在长期过滤试验结束后,分别对不同载体填充率下的膜组件进行低压冲洗和化学清洗,测定低压冲洗和化学清洗前后膜通量的恢复率(图8)。结果表明,低压冲洗后,载体填充率为40%的MBR中膜组件通量恢复率为88.7%,较没有载体的反应器膜组件通量恢复率高5.6%,证明生物载体的加入能够一定程度减缓水力不可逆膜污染的发展。同理,化学清洗后,载体填充率为40%的MBR中膜组件通量恢复率为95.3%,较没有载体的反应器膜组件通量恢复率提高9.2%,这证明在MBR中,生物载体的加入能够更有效地减缓化学不可逆污染的发展。总之,在MBR中,生物载体的加入不仅减缓了膜可逆污染,而且明显减缓了

不可逆污染,这归因于生物载体的存在使反应器中悬浮污泥量减少、污泥粒径增大、溶解性EPS含量降低、PN/PS增高。

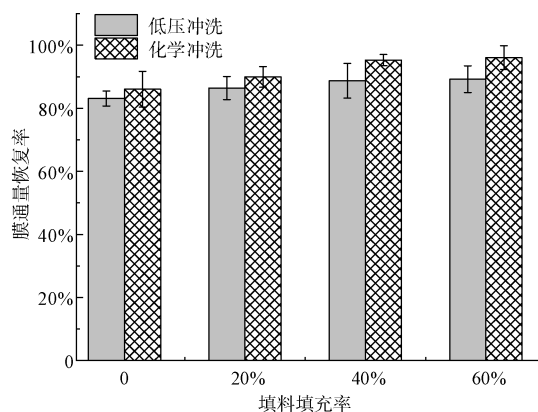


图8 生物载体对膜通量恢复率的影响

Fig. 8 Effect of Carriers on Membrane Flux Recovery Rate

3 结论

(1)对于管式膜MBR,生物载体的加入有效减缓了膜污染。当浮球填料填充率增至40%时,可使单周期运行时间延长约83.3%。但进一步提高载体填充率对膜污染减缓程度不再明显。

(2)无论是否加入浮球填料,MBR中膜污染阻力构成都是以滤饼层阻力为主。但生物载体的加入能够显著降低滤饼层阻力和孔堵阻力。当载体填充率达到40%时,膜组件的滤饼层阻力降低约60.7%,孔堵阻力降低约90.6%。

(3)MBR工艺中生物载体填充率达到40%时,悬浮生长污泥絮体中值粒径较没有载体时增加约31.4%。污泥絮体粒径的增加有利于降低滤饼层阻

力,提高膜面滤饼层的透水能力。

(4)生物载体的加入能够大幅度降低管式膜 MBR 工艺中溶解性 EPS 含量,提高 PN/PS。40%载体填充率下,溶解性 EPS 含量较没有载体时下降约 65.5%,PN/PS 较没有载体时增加约 48.0%。

(5)在载体型 MBR 工艺中,生物载体填充率达到 40%时,单周期膜面 EPS 累积量约为没有载体时的 38.0%,膜面污染层中 PN/PS 增加了 15.4%。污染层中 PN 含量的增加减弱了污染层整体与膜面间的结合力,更有利于不可逆膜污染的控制。

参考文献

- [1] LI L P, ZHANG J, TIAN Y, et al. A novel approach for fouling mitigation in anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor (A²O-MBR) by integrating worm predation [J]. *Environment International*, 2019, 127: 615–624. DOI: 10.1016/j.envint.2019.02.041.
- [2] LI P, LIU L, WU J J, et al. Identify driving forces of MBR applications in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 627–638. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.412.
- [3] CHEN F, BI X, NG H Y. Effects of bio-carriers on membrane fouling mitigation in moving bed membrane bioreactor [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 499: 34–42. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.10.052.
- [4] HAZRATI H, SHAYEGAN J. Influence of suspended carrier on membrane fouling and biological removal of styrene and ethylbenzene in MBR [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 64: 59–68. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.12.002.
- [5] LEE W, KANG S, SHIN H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 216: 217–227. DOI: 10.1016/s0376-7388(03)00073-5.
- [6] 周龙坤,关晓琳,彭娜,等. 有机管式超滤膜回收造纸黑液中木质素的研究[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(1): 86–92.
- ZHOU L K, GUAN X L, PENG N, et al. Research on recycling lignin from paper making black liquor using organic tubular ultrafiltration membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2019, 39(1): 86–92.
- [7] 李莹. MBR 中污泥 EPS 变化及其对反应器运行的影响[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- LI Y. Diversification of extracellular polymeric substances (EPS) from activated sludge in membrane bioreactor (MBR) and its influence to bioreactor operation [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [8] DI B G, TORREGROSSA M, VIVIANI G. The role of EPS concentration in MBR foaming: Analysis of a submerged pilot plant [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 1628–1635. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.09.028.
- [9] 卜凡. 混凝、吸附与氧化预处理对超滤工艺水处理效能和膜污染的影响[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- BU F. Effect of coagulation, adsorption and oxidation pretreatments on treatment efficiency and membrane fouling of the ultrafiltration technology [D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [10] 樊嘉文, 杨永哲, 杨宏勃, 等. 填料添加方式对 MBR 运行稳定性及膜污染特征的影响 [J]. *环境工程学报*, 2020, 14(8): 2152–2163.
- FAN J W, YANG Y Z, YANG H B, et al. Influence of the filler addition method on characteristics of operation stability and membrane fouling in MBR [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(8): 2152–2163.
- [11] PALMARIN M J, YOUNG S. The effects of biocarriers on the mixed liquor characteristics, extracellular polymeric substances, and fouling rates of a hybrid membrane bioreactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 141: 278–284. DOI: 10.1016/j.bej.2018.10.027.
- [12] HAN F, YE W, WEI D, et al. Simultaneous nitrification-denitrification and membrane fouling alleviation in a submerged biofilm membrane bioreactor with coupling of sponge and biodegradable PBS carrier [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 156–165. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.026.
- [13] KIMURA K, HANE Y, WATANAB Y, et al. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water [J]. *Water Research*, 2004, 38: 3431–3441. DOI: 10.1016/j.watres.2004.05.007.
- [14] ALAZMIA R, NASSEHI V, WAKEMAN R, et al. Calcium cation interactions with polysaccharides and proteins in wastewater UF membrane fouling [J]. *Membrane Technology*, 2010, 1: 6–12. DOI: 10.1016/s0958-2118(10)70015-x.
- [15] SHI Y W, ZHANG Z H, ZHANG M, et al. Biological membrane fouling control with the integrated and separated processes of MIEX and UF [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118151–118159. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118151.
- [16] ZHANG Z H, LIU Y, ZHAO B, et al. Reduction of long-term irreversible membrane fouling: A comparison of integrated and separated processes of MIEX and UF [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118567–118576. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118567.