

电凝聚膜生物反应器膜过滤特性

李亮, 张雪雨, 钱光升, 胡筱敏

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 以模拟印染废水为研究对象,考察了 ECMBR 和 MBR 系统中的膜污染和污泥混合液特性. 结果表明:两系统膜过滤阻力均以沉积阻力为主,MBR 和 ECMBR 中沉积阻力分占总阻力的 99% 和 93.34%,但 ECMBR 总阻力仅为普通 MBR 污泥总阻力的 1/4,电凝聚可有效降低沉积层阻力. 对比分析两系统中的混合液特性,ECMBR 中污泥平均粒径大,Zeta 电位绝对值小,胞外聚合物和溶解性微生物产物浓度低,污泥相对疏水性较高. 电凝聚通过改变混合液特性,从而有效改善膜生物反应器过滤性能,增加膜通量,减少膜过滤阻力.

关 键 词: 膜生物反应器;电凝聚;膜污染;过滤特性;Zeta 电位

中图分类号: TB 43 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2014)10-1482-05

Membrane Filtration Characteristics in Electro-Coagulation Membrane Bioreactor

LI Liang, ZHANG Xue-yu, QIAN Guang-sheng, HU Xiao-min

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HU Xiao-min, professor, E-mail: jxj_1104@163.com)

Abstract: As simulated dyeing and printing wastewater was taken as the research object, the membrane fouling and sludge mixed liquor properties in ECMBR and conventional MBR pilot systems were investigated. The results showed embrane filtration resistance were dominated by cake resistance, the cake resistance makes up 99% and 93.34% of total resistance in MBR and ECMBR, respectively. However, the total resistance in ECMBR is 1/4 in MBR, which means electro-coagulation can effectively reduce cake resistance. Bigger particle size diameter (PSD), smaller absolute value of Zeta potential, lower concentration of extracellular polymeric substances (EPS) and soluble microbial products (SMP) and higher relative hydrophobic (RH) of sludge are found in ECMBR than those in MBR by comparing the difference of sludge mixed liquor properties. The electro-coagulation is effective to improve the filtration performance of membrane bioreactor, increase membrane flux and decrease the membrane resistance by changing the sludge mixed liquor properties.

Key words: membrane bioreactor (MBR); electro-coagulation; membrane fouling; filtration characteristics; Zeta potential

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)作为膜分离与生物技术有机结合的污水处理新技术,具有系统处理效率高、负荷率高、占地面积小、节省空间等优点,是一种高效的生物处理技术.但由于膜污染会导致膜通量下降,增加运行费用,已成为膜生物反应器水处理技术推广运用的主要障碍^[1].因此,国内外学者一直在致力于膜生物反

应器膜污染控制研究.

在膜生物反应器中投加聚合氯化铝(PAC)和铁盐等混凝剂可改善污泥过滤性能^[2-3],但大量投加无机混凝剂铝盐或铁盐,不但会增加生物反应器的盐度,而且有可能在膜表面积累大量的阳离子,反而会加重膜污染^[3].在 MBR 膜组件两侧设置以铁为牺牲阳极的电凝聚极板,构建原位

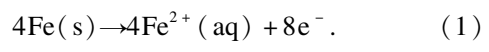
电凝聚膜生物反应器 (electro-coagulation membrane bioreactor, ECMBR). ECMBR 中的电场可能改变混合液 Zeta 电位和污泥表面疏水性能^[4], 并通过电泳和电渗等电动力学效应和电化学效应驱使污泥饼脱离膜表面, 从而减少膜污染^[5]. 其次, 铁离子及其水解产物, 可去除混合液中的胶体和难降解大分子物质, 减少有机物对膜孔的堵塞; 铁絮体可降低膜生物反应器中污泥比阻, 改善污泥性能, 减小膜沉积层阻力, 促进混合液中小颗粒絮凝形成较大的颗粒, 提高混合液的过滤性能^[6]. 因此, 本文研究拟考察 ECMBR 中混合液特性和膜过滤特性, 初步探明电凝聚减缓膜污染机理.

1 材料与方法

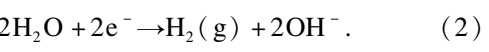
1.1 实验装置

ECMBR 装置中将两铁极板分别平行置于膜组件两侧, 铁极板分别与直流电源的正负极相连, 控制直流电源电压为 2 V, 极板间距为 10 cm, 在低电压(1~2 V)下阳极会溶出铁离子. 具体化学反应如下.

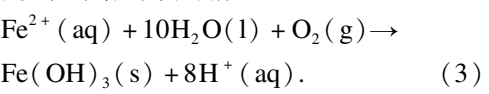
阳极:



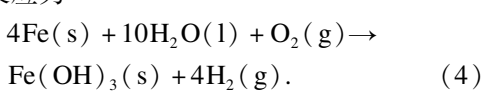
阴极:



在溶液中有溶解氧的情况下:



总反应为



通过电磁开关和时间继电器控制直流电源正负极转换, 通过时间继电器控制电流通断, 以实现电极周期换向(周期为 20 s⁻¹)、通断电路(90 s 通/90 s 断).

实验装置如图 1 所示. 模拟印染废水分别从进水箱经泵提升 ECMBR 和 MBR 至反应器中, 废水经反应器处理后由泵恒流过滤出水. 实验中采用的膜组件为聚偏氟乙烯纤维帘式膜组件, 膜平均孔径 0.1 μm, 孔隙率 45%, 有效面积 0.2 m². 反应器有效容积为 28 L, 温度为 20 ℃, 曝气量约为 0.2 m³/h, 进水 pH 为 6.5~7.0, 水力停留时间为 8 h, 污泥龄为 15 d, 初始污泥混合液质量浓度 (MLSS) 约为 4 000 mg·L⁻¹.

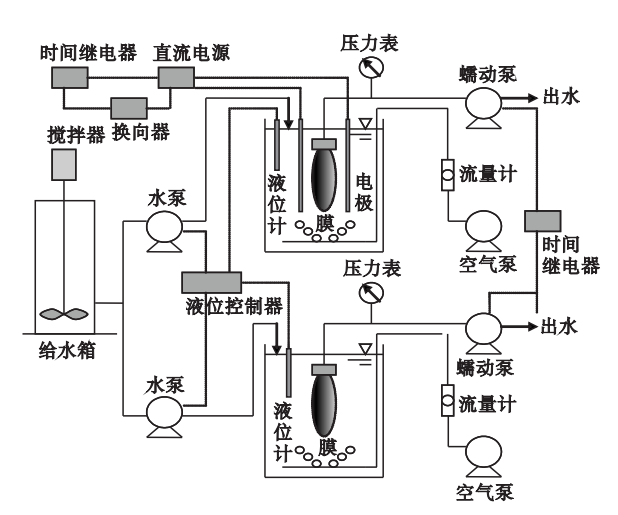


图 1 ECMBR 和 MBR 实验装置简图
Fig. 1 Experimental schematics facility diagram of ECMBR and MBR

1.2 实验用水水质

实验模拟印染废水的具体成分(质量浓度, mg·L⁻¹)为葡萄糖 460, 硫酸铵 44.2, 磷酸二氢钾 8.2, 硫酸镁 20, 硫酸锰 3.7, 氯化钙 6, 硫酸钠 30, 染料(活性艳蓝 X-BR) 30.

1.3 分析方法

重铬酸钾法测化学需氧量(COD), 重量法测 MLSS, 紫外分光光度 594 nm 处比色法测活性艳蓝 X-BR 染料浓度. 激光粒度测试仪 (Malvern2000) 测定粒径分布, 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪 (NanoZS90) 测定 Zeta 电位; 酸度计测 pH 值, 膜通量变化和过滤阻力分布采用终端过滤试验方法^[7], 胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 和溶解性微生物产物 (soluble microbial products, SMP) 采取加热提取方法^[8]. 采用 SuperScan SSX-550 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜污染表现. 采用 Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪表征膜表面污染物特征.

采用相对疏水性 (RH) 表征污泥絮体疏水性^[9-10].

2 结果和讨论

2.1 模拟印染废水处理效果

ECMBR 和 MBR 系统对 COD 的平均去除率分别为 95.5% 和 92.8%, 对染料的平均去除率分别为 60.0% 和 32.4%. MBR 对活性艳蓝 X-BR 去除率较差, ECMBR 与之相比, COD 的平均去除率提高了 2.7%, 活性艳蓝 X-BR 的降解率提高了 27.6%, ECMBR 在提高难降解有机

污染物去除效率方面体现出了显著优势.

2.2 膜污染表现特征

试验中分别取普通膜生物反应器和原位电凝聚膜生物反应器中第 15d 的膜丝,用扫描电镜观测膜外表面污染及膜孔堵塞情况,以考察膜污染特征,具体见图 2. 从 MBR 膜丝表面的电镜照片来看,其膜丝外表面附着一层厚实的黏性物质,还有大量的污泥絮体、颗粒物及粘连的胶体粒子;其膜丝内表面也留有黏性物质,且部分膜孔已被阻塞. 而从 ECMBR 膜表面的电镜照片看,其膜表面黏性凝胶层较薄,污泥絮体较少,膜孔内外表面均清晰可见. 电镜照片表明,ECMBR 比 SMBR 膜污染轻.

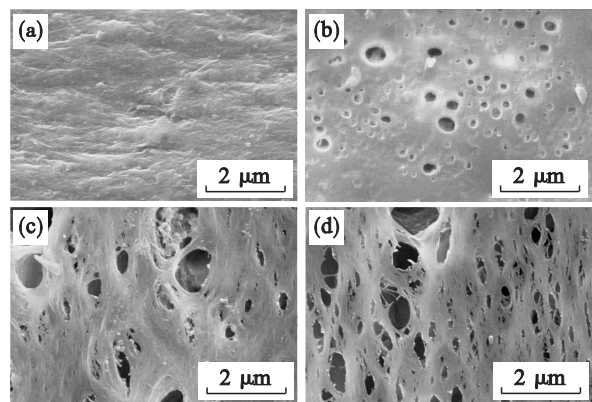


图 2 膜表面的扫描电镜照片
Fig. 2 SEM of membrane surface

- (a)—MBR 膜外表面; (b)—ECMBR 膜外表面;
(c)—MBR 膜内表面; (d)—ECMBR 膜内表面.

2.3 膜过滤阻力分布

根据达西公式(Darcy's law),膜污染程度可用膜污染阻力来表征:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \tag{5}$$

式中: J 为膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$; ΔP 为膜两侧的压力差, Pa ; μ 为透过液黏度, $Pa \cdot s$; R_t 为过滤总阻力, m^{-1} .

一般来说,膜过滤总阻力(R_t)包括固相阻力(R_m)、内部污染阻力(R_{if})、凝胶极化阻力(R_p)和外部阻力(R_{ef}). 浓差极化阻力与外部污染阻力合为沉积层阻力(R_c).

在 30 kPa 条件下,两反应器在第 15 d 时混合液过滤阻力分布如表 1 所示. 从表 1 可知,两系统膜污染阻力主要为沉积阻力,分占总阻力的 99% 和 94.88%,两反应器中优势污染阻力均是沉积层阻力,过滤过程受沉积层控制. 而 ECMBR 的总阻力仅为普通 MBR 的总阻力的 1/4,主要是由于 ECMBR 的沉积阻力较小. 这说明电凝聚对减缓

沉积层阻力是有明显效果的.

表 1 MBR 和 ECMBR 阻力分布
Table 1 Resistance distribution of MBR and ECMBR

阻力	MBR		ECMBR	
	阻力 $\times 10^{-13}/m^{-1}$	阻力分布 /%	阻力 $\times 10^{-13}/m^{-1}$	阻力分布 /%
R_m	0.015	0.35	0.015	1.45
R_c	4.183	99.00	0.982	94.88
R_f	0.037	0.65	0.038	3.67
R_t	4.225	100	1.035	100

2.4 ECMBR 和 MBR 污泥混合液特性分析

膜生物反应器中粒径分布、EPS、SMP、污泥黏度、Zeta 电位和 RH 等对膜污染均有重要影响. Lee 等^[11]研究表明膜生物反应器中混合液的粒径分布与膜过滤阻力有很大关系,污泥平均粒径越小,膜污染越严重. Meng 等^[12]研究表明,在膜生物反应器中废水 Zeta 电位和膜过滤阻力有明显正相关性,Zeta 电位的绝对值越高,水中胶体越稳定,不易团聚为大颗粒,从而使得膜过滤阻力越大. Mahendran 等^[13]研究表明附着在膜表面的 EPS 中蛋白质和多糖是主要膜污染物质,其浓度越高,膜污染越严重. Lee 等^[14]研究表明 SMP 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;大分子有机物黏附在膜表面,形成凝胶层,因而对膜污染有较大影响.

1) ECMBR 和 MBR 中混合液粒径分布情况:在第 15 d 对两系统的污泥进行了污泥粒径分布的测定,结果如图 3 所示. 可知,本实验中两系统污泥粒径分布成双峰现象,分别在 5 ~ 200 μm 和 300 ~ 1 000 μm 之间. 其中,普通 MBR 中污泥体积平均粒径为 241.65 μm,ECMBR 中污泥体积平均粒径为 270.04 μm,两者相差 28.39 μm. 从两个系统内细小颗粒分布来看,普通 MBR 内 1 ~ 10 μm 的细小颗粒占整个颗粒的 5.97%,1 ~ 100 μm 的细小颗粒占 64.26%. ECMBR 内 1 ~ 10 μm 的细小颗粒占整个颗粒 4.91%,1 ~ 100 μm 的细小颗粒占 45.91%. 这就说明在 ECMBR 反应器中,可能由于电凝聚生成的铁离子的混凝吸附作用,使得混合液中的小胶体颗粒凝聚成较大的颗粒,从而使其污泥混合液平均粒径增大. 根据 Carman - Kozeny 方程,污泥粒径平方与膜过滤阻力成反比,这也是 ECMBR 污泥总阻力远小于普通 MBR 污泥总阻力的一个重要原因.

两系统的污泥电镜照片如图 4 所示,普通 MBR 活性污泥絮体的结构较为松散,颗粒较小,微生物细胞的轮廓可以很容易分辨清楚,菌细胞

排列整齐；而 ECMBR 中污泥结构紧密，成团聚状，微生物被絮体所包围，微生物细胞的轮廓较难辨认，污泥粒经明显较大。

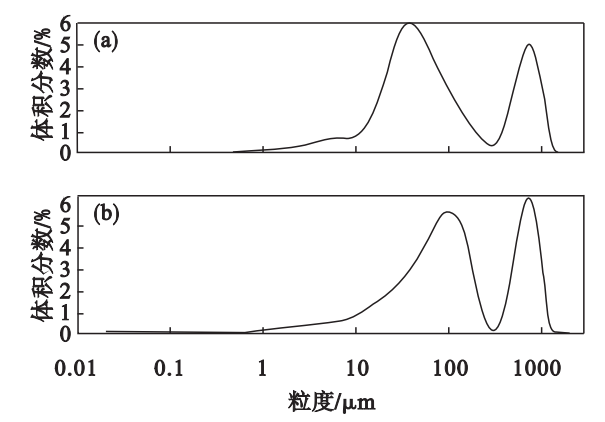


图 3 污泥粒径分布
Fig. 3 Size distributions of sludge
(a)—MBR; (b)—ECMBR.

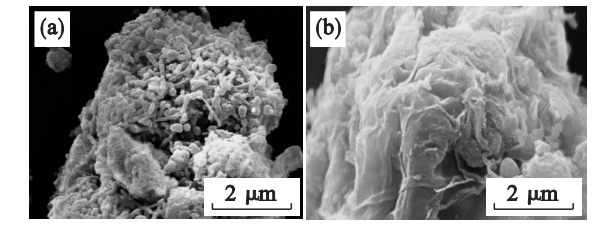


图 4 污泥扫描电镜照片
Fig. 4 SEM of sludge
(a)—MBR; (b)—ECMBR.

2) ECMBR 和 MBR 中 Zeta 电位比较:实验中两系统中的 Zeta 电位变化情况如图 5 所示. 在普通 MBR 反应器中 Zeta 电位在 -10 至 -20 mV 之间,平均值为 -13.5 mV;而 ECMBR 反应器中的 Zeta 电位在 0 至 -10 mV 之间,平均值为 -4.8 mV. 这可能是因为电凝聚产生的铁离子可以中和胶体颗粒表面的负电荷,从而导致 ECMBR 反应器中 Zeta 电位的绝对值远小于普通膜生物反应器.

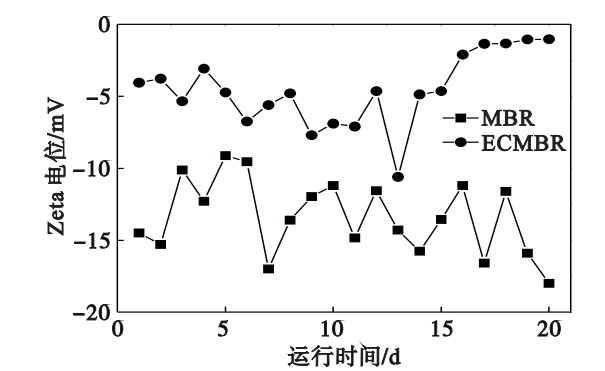


图 5 MBR 和 ECMBR 中 Zeta 电位
Fig. 5 Zeta potential in MBR and ECMBR

3) ECMBR 和 MBR 中 EPS 比较:两系统长期运行情况下 EPS 如图 6 所示. 普通 MBR 中的 EPS 的质量分数在 $30.3 \sim 70.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ MLVSS}$ 之间,平均值为 $43.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ MLVSS}$;ECMBR 中的 EPS 的质量分数在 $22.4 \sim 47.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ MLVSS}$ 之间,平均值为 $34.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ MLVSS}$. ECMBR 中 EPS 的质量分数明显低于普通 MBR. 实验表明电凝聚可抑制微生物分泌 EPS,从而减少了膜污染的可能性.

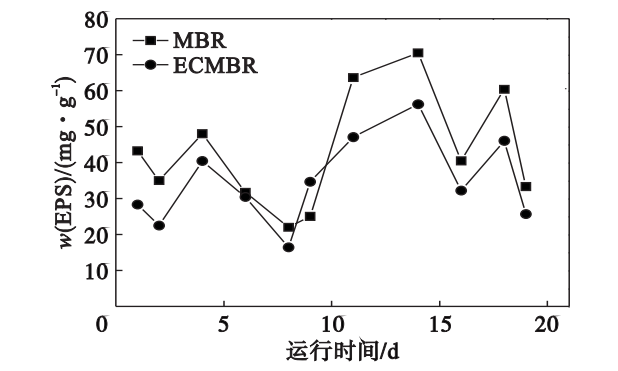


图 6 MBR 和 ECMBR 中 EPS 的质量分数
Fig. 6 EPS mass fraction in MBR and ECMBR

4) ECMBR 和 MBR 中 SMP 比较:两系统长期运行情况下 SMP 如图 7 所示. 普通 MBR 中的 SMP 的质量浓度在 $13.8 \sim 44.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,平均值为 $27.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,ECMBR 中的 SMP 的质量浓度在 $6.7 \sim 34.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,平均值为 $14.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. ECMBR 中 SMP 的质量浓度明显低于普通 MBR. 电凝聚作用下,通过絮凝反应,混合液中的胶体和溶解性大分子聚合、凝集或与污泥絮体表面相结合,或包埋在活性污泥絮体之间,从液相转到固相中. 因此电凝聚对混合液中 SMP 具有良好的去除效率.

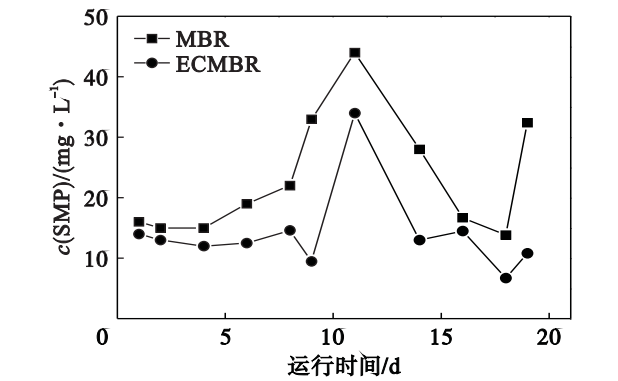


图 7 MBR 和 ECMBR 中 SMP 的质量浓度
Fig. 7 SMP mass concentration in MBR and ECMBR

5) ECMBR 和 MBR 中 RH 比较:两反应器中污泥表面相对疏水性 RH 情况如图 8 所示. 普通

MBR 中的污泥絮体的 $w(RH)$ 在 26.6% ~ 71.3% 之间,平均值为 45.03%;ECMBR 中污泥絮体 $w(RH)$ 变化范围为 27.3% ~ 63% 之间,平均值为 50.09%。ECMBR 中污泥絮体平均 $w(RH)$ 略高于 MBR。由于一般 MBR 采用的膜是亲水性表面,污泥絮体 $w(RH)$ 越高越不易与膜表面的基团产生化学键。一般来说,EPS 被认为是影响污泥相对疏水性的关键因素之一,EPS 总量逐渐增加,相对疏水性 RH 逐渐降低。

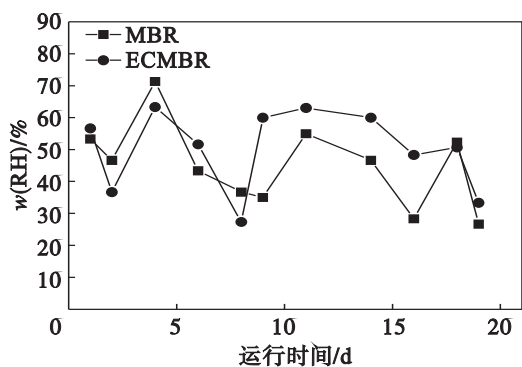


图 8 MBR 和 ECMBR 中污泥絮体 RH
Fig. 8 RH in MBR and ECMBR

3 结 论

1) 相较于普通 MBR,ECMBR 处理活性艳蓝 X-BR 模拟印染废水 COD 平均去除率提高了 2.7%,活性艳蓝 X-BR 的降解率提高了 27.6%,其在提高污染物去除效率方面体现出了明显优势。

2) ECMBR 对膜丝内外表面的污染比普通 MBR 膜小。

3) ECMBR 和 MBR 中沉积层阻力都是过滤过程中的优势污染阻力,沉积层阻力占总阻力的 93% 以上;而 ECMBR 污泥总阻力仅为普通 MBR 污泥总阻力的 1/4,主要是其沉积层阻力小。

4) 电凝聚通过改变混合液特性,减少了膜过滤阻力。

参考文献:

[1] 刘建超,张永刚. 浸没式中空纤维膜生物反应器的膜污染及防治对策[J]. 膜科学与技术,2010,30(4):84-89.
(Liu Jian-chao,Zhang Yong-gang. Prevention of hollow fibre membrane fouling in submerged membrane bioreactor[J]. *Membrane Science and Technology*,2010,30(4):84-89.)

[2] 马玉,黄娟,王世和,等. 混凝剂投加对膜污染及除磷效果的影响[J]. 水处理技术,2010,36(3):74-77.

(Ma Yu,Huang Juan,Wang Shi-he,*et al.* Effect of coagulant addition on membrane fouling and phosphorus removal[J]. *Technology of Water Treatment*,2012,32(1):74-77.)

[3] Zhang H F,Sun B S,Zhao X H,*et al.* Effect of ferric chloride on fouling in membrane bioreactor[J]. *Separation and Purification Technology*,2008,42(1):3910-3920.

[4] Akamatsu K,Lu W,Sugawara T,*et al.* Development of a novel fouling suppression system in membrane bioreactors using an intermittent electric field[J]. *Water Research*,2010,44(4):825-830.

[5] Khalid B M,Maria E. Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction[J]. *Journal of Membrane Science*,2011,379(1/2):434-439.

[6] Song K G,Kim Y,Ahn K H. Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor [J]. *Desalination*, 2008, 221: 467-474.

[7] 邹海燕,奚旦立. 生物铁法-SMBR 性能的研究[J]. 环境科学,2005,26(6):65-70.
(Zou Hai-yan,Xi Dan-li. Studies on the performance of bioferric-SMBR [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*,2005,26(6):65-70.)

[8] Comte S,Guibaud G,Baudu M. Effect of extraction method on EPS from activated sludge;an HPSEC investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2007,140(1/2):129-137.

[9] Jin B,Wilen B M,Lant P. A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*,2003,95:221-234.

[10] 李亮,董怡华,胡筱敏. 原位电凝聚膜生物反应器处理模拟印染废水[J]. 中南大学学报:自然科学版,2013,44(10):4350-4355.
(Li Liang,Dong Yi-hua,Hu Xiao-min. Treatment of simulated dyeing and printing wastewater by in situ electro-coagulation membrane bioreactor [J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*,2013,44(10):4350-4355.)

[11] Lee S A,Fane A G,Amal R,*et al.* The effect of floc size and structure on specific cake resistance and compressibility in dead-end microfiltration [J]. *Separation Science and Technology*,2003,38(4):869-887.

[12] Meng F G,Zhang H M,Yang F L,*et al.* Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors [J]. *Separation and Purification Technology*,2006,51(1):95-103.

[13] Dvorkák L,Gómez M,Dvorkáková M,*et al.* The impact of different operating conditions on membrane fouling and EPS production[J]. *Bioresource Technology*,2011,102:6870-6875.

[14] Lee Y H,Cho J,Sea Y,*et al.* Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment[J]. *Desalination*,2002,146(1/2/3):451-457.