

电凝聚控制 MBR 膜污染的研究

钱光升, 胡筱敏, 陈文希, 戚重阳

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 试验考察了 SECMBR 的膜过滤特性, 探讨了电凝聚对控制 MBR 膜污染的作用及机理. 试验结果表明: 胞外聚合物(EPS)、溶解性代谢产物(SMP)、 ζ 电位和污泥颗粒粒径等是膜污染的重要影响因素. SECMBR 的膜污染远小于 SMBR; SECMBR 原位溶出铁离子与 EPS 结合, 絮凝性增强, 滤饼层污染减轻; SECMBR 中电凝聚可降低单位容积活性污泥分泌的 SMP 与 EPS, 减轻膜污染; SECMBR 降低 EPS 和 SMP 中主要污染物蛋白质的比例, 减轻膜污染; ζ 电位与 R_c 之间呈负相关, 在 SMBR 与 SECMBR 中相关度分别为 -0.7988 和 -0.5574 . SECMBR 在电场与铁离子作用下降低了 ζ 电位绝对值, 减轻了膜污染.

关 键 词: 膜生物反应器; 电凝聚; 膜污染; 相关性; ζ 电位

中图分类号: TB 43 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)03-0421-05

Research on Controlling MBR Membrane Fouling by Electro-Coagulation

QIAN Guang-sheng, HU Xiao-min, CHEN Wen-xi, QI Chong-yang

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HU Xiao-min, professor, E-mail: jxjj_1104@163.com)

Abstract: Filtration characteristics of the submerged electric coagulation membrane bioreactor (SECMBR) membrane was investigated, function and mechanism of controlling MBR membrane fouling by electrocoagulation was discussed. The results show that the extracellular polymers (EPS), soluble microbial products (SMP), ζ potential and sludge particle size are the important influence factors of membrane fouling. Membrane fouling of SECMBR is much less than that of SMBR. In the SECMBR, the in situ dissolved iron ion combines with EPS which can enhance flocculation and alleviate pollution of cake layer. Electrocoagulation can reduce SMP and EPS secreted by unit volume activated sludge in SECMBR, and alleviate membrane pollution. SECMBR reduces the proportion of protein which is main pollution in EPS and SMP, and reduces membrane pollution. ζ potential has a negative correlation with R_c . Correlation degree is -0.7988 and -0.5574 in SMBR and SECMBR. Under the effect of electric field and iron ion, the ζ potential absolute value is reduced, and membrane pollution is alleviated.

Key words: membrane bioreactor (MBR); electrocoagulation; membrane fouling; correlation; ζ potential

膜污染主要分为两类: 滤饼层污染和吸附性污染. 膜生物反应器中, 污染物主要来源是系统中的污泥^[1]. 研究表明, 胞外聚合物(EPS)和溶解性代谢产物(SMP)对膜污染有重要影响^[2-3]. 为缓解膜污染, 不少学者研究投加絮凝剂对膜污染的减轻作用, 但大量絮凝剂的投加会增加生物反应

器的盐度, 甚至在膜表面积累大量的阳离子, 加重膜污染^[4]. 本试验在传统浸没式膜生物反应器(SMBR)两侧加入以铁为阳极的电极板, 构成一体式电凝聚膜生物反应器(SECMBR). 电场的作用会改变污泥表面疏水性和反应器 ζ 电位^[5], 铁离子的溶出可以改善污泥性能, 增加絮凝作用, 减

收稿日期: 2015-01-23

基金项目: 国家科技重大专项——水体污染控制与治理(2013ZX07202-010); 大学生创新训练计划项目(140043).

作者简介: 钱光升(1990-), 男, 河南郑州人, 东北大学博士研究生; 胡筱敏(1958-), 男, 江西婺源人, 东北大学教授, 博士生导师.

少滤饼层阻力.

Akamatsu 等^[5]在膜两侧包裹碳布,研究电场直接对膜的作用. Hasan 等^[2]研究污泥特性与跨膜压差相关性. 本试验铁极板产生的电场和铁离子会对膜与微生物都产生影响,并进一步研究 EPS 和 SMP 中多糖蛋白质与不同膜污染的相关性.

1 材料与方 法

1.1 试验装置

在 SMBR 两侧加入以铁为阳极的电极板(200 mm × 300 mm × 6 mm),构成 SECMBR,反应器有效容积 28 L,试验装置见图 1.

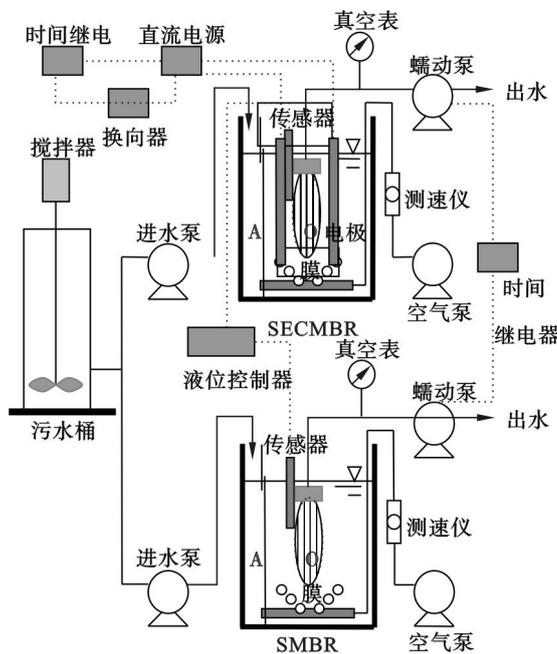


图 1 SECMBR 和 SMBR 试验装置简图

Fig. 1 Experimental facility schematics of SECMBR and SMBR

污水从污水桶经泵提升,分别进入 SECMBR 和 SMBR 反应器,经处理后由蠕动泵过滤出水. 试验中采用聚偏氟乙烯(PVDF)帘式膜,膜平均孔径 0.1 μm,孔隙率 45%,有效面积 0.2 m². SECMBR 由直流稳压电源(电压 1 V)、时间继电器、电磁开关和液位控制器等元件构成自控系统,实现电极周期换向(换向周期为 90 s)、通断电路(8 min 通/2 min 断),调节电凝聚电流电压,以及控制和调节系统的进水、出水和曝气等操作.

试验接种的活性污泥取自沈阳南部污水处理厂污泥浓缩池. 其初始 MLSS 为 8 464.5 mg/L, MLVSS/MLSS 为 0.68, SV₃₀ 为 81%, SVI 为

110.12 mL/g,有大量棕褐色絮团,镜检中菌胶团松散,有大量丝状菌.

1.2 分析方法

重铬酸钾法测 COD_{cr}, 纳氏试剂分光光度法测量氨氮,重量法测定 MLSS 与 MLVSS.

SMP 与 EPS 提取. 首先,将 10 mL 活性污泥混合液,在 6 000 r/min 的转速下离心 10 min,取出上清液,经 0.45 μm 滤膜过滤得 SMP;分别测定滤液中的胞外聚糖和蛋白质;将底部的沉淀,加蒸馏水至 10 mL,混匀后,再将其放入 80 °C 的恒温水浴中加热 30 min,取出后在 8 000 r/min 的转速下离心 15 min;在离心过程中,细胞分泌物将集中于上清液中,用 0.45 μm 滤膜过滤,分别测定滤液中的胞外聚糖和蛋白质. 其中,多糖用蒽酮比色法,蛋白质用考马斯亮蓝法.

膜表面的微观状态及元素分析使用 SuperScan SSX-550 扫描电子显微镜测量,分析仪 NanoZS90 测定 ζ 电位.

膜阻力测定方法. 1) 清水比通量法测纯膜阻力 R_m ; 2) 吸附性阻力 R_a 与滤饼层阻力 R_c : 将膜组件从反应器中取出,放入与其等体积纯水容器,在不加压的情况下通过磁力搅拌清洗膜 10 min,然后弃掉清洗液,再加入同量蒸馏水,在清水比通量相同压力下进行过滤试验,所得阻力为吸附性阻力 R_a ,总阻力减去 R_a, R_m ,即为滤饼层阻力 R_c .

1.3 膜污染表征及相关性计算

膜污染通常用膜过滤过程中的膜污染阻力模型来表征. 通过统计学方法,用 SPSS 软件分析了测量数据的相关性. 皮尔斯相关系数 R^2 见公式(1):

$$R^2 = \frac{\sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 \sum (Y - \bar{Y})^2}} \quad (1)$$

式中: R^2 为相关系数; X, Y 为对比的数据; \bar{X}, \bar{Y} 为对比数据的平均值.

2 结果与分析

2.1 SECMBR 与 SMBR 膜污染对比

油页岩原水中 COD 为 4 000 ~ 5 000 mg/L,氨氮 3 500 ~ 4 000 mg/L,挥发酚 186.5 ~ 212 mg/L,石油类 137 ~ 175 mg/L,总磷 0.145 ~ 0.157 mg/L.

在连续曝气(0.4 m³/h)、间歇出水条件下驯化处理油页岩污水. 原水经过隔油、两级气浮后,进入 A/O-MBR 反应器. 试验在 1 ~ 5 d 时,完全

模拟生活污水, HRT 为 6 h; 试验在 6~20 d 时, 油页岩污水与模拟生活污水体积比为 1:19, HRT 为 9 h; 21~33 d 时, 油页岩污水与模拟生活污水体积比为 3:17, HRT 为 16 h; 34 d 之后, 油页岩污水与模拟生活污水体积比为 3:7, HRT 为 28 h. 进水 COD 为 700~1 800 mg/L, 氨氮为 30~130 mg/L. 其中, SECMBR 和 SMBR 对 COD 的平均处理率为 80.7% 和 73.56%; 对氨氮的平均处理率为 70% 和 58%.

在反应器运行稳定后, 考察 SMBR 及 SECMBR 处理油页岩废水时, 混合液特性及其与膜污染的关系. 图 2 为两反应器膜污染随运行时间的变化. 由图可知, 在同时反应的 4 个周期中, SMBR 的总阻力达到 $12 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 左右, 而 SECMBR 的总阻力仅为 $8 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 左右. 可以看出, SECMBR 对膜污染减轻作用明显.

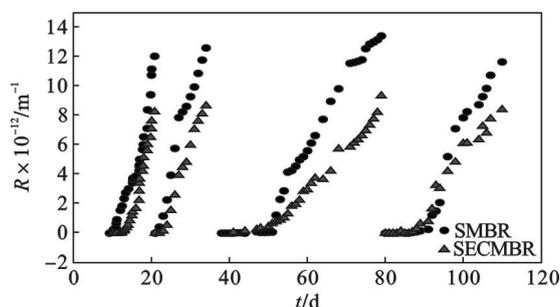


图 2 两反应器总阻力随运行时间的变化

Fig. 2 Total resistance (R) changes with the run time in SMBR and SECMBR

反应器运行第三周期, 洗膜后 20 d, 分别从两反应器中取一段膜丝在 5 000 倍条件下作电镜分析, 观察膜污染后膜表面的形态特征, 见图 3.

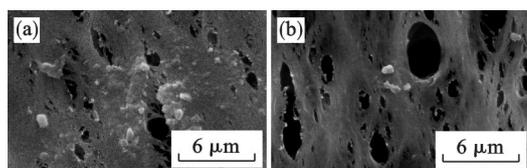


图 3 污染膜表面形态

Fig. 3 Surface morphology of polluted membrane
(a)—SMBR 膜表面; (b)—SECMBR 膜表面.

图 3a 为 SMBR 的污染膜表面图片, 大部分膜孔已经堵塞, 膜表面附着厚厚的一层黏性物质, 膜表面沉积了颗粒物及粘连的胶体粒子等. 图 3b 为 SECMBR 的污染膜表面图片, 除少数颗粒物以外, 很少有污泥在膜表面沉积, 膜孔内壁堵塞情况较轻. 为了解 SECMBR 对膜污染减缓作用的机理, 试验研究了 SECMBR 对污泥混合液特性 EPS、SMP、污泥絮体 ζ 电位的影响.

2.2 混合液特性对比

在反应器运行的 110 d 中, 试验分别分析了 SMBR 与 SECMBR 中常见的污染性因素与膜污染以及其自身的相关性, 分析结果见表 1.

由表 1 可知, 2 个反应器中的 EPS ($R_{\text{SMBR}}^2 = 0.8527$, $R_{\text{SECMBR}}^2 = 0.8247$), SMP ($R_{\text{SMBR}}^2 = 0.6566$, $R_{\text{SECMBR}}^2 = 0.9439$) 与总污染有很强的相关性, 而 ζ 电位 ($R_{\text{SMBR}}^2 = -0.7988$, $R_{\text{SECMBR}}^2 = -0.5574$) 与滤饼层污染 (R_c) 有较强的相关性. 在 SECMBR 中, 吸附性污染 (R_a) 与 SMP_p 有较强的相关性 ($R_{\text{SECMBR}}^2 = 0.6407$), 但在 SMBR 中, R_a 与 EPS_p 的相关性较强 ($R_{\text{SMBR}}^2 = 0.7172$). 下面分析 2 个反应器各因素相关性差异原因.

1) 混合液中 EPS 与 SMP 比较: 反应器稳定运行时, 分别检测 2 个反应器中 EPS/MLSS 与 SMP/MLSS 的值, 见图 4, 图 5.

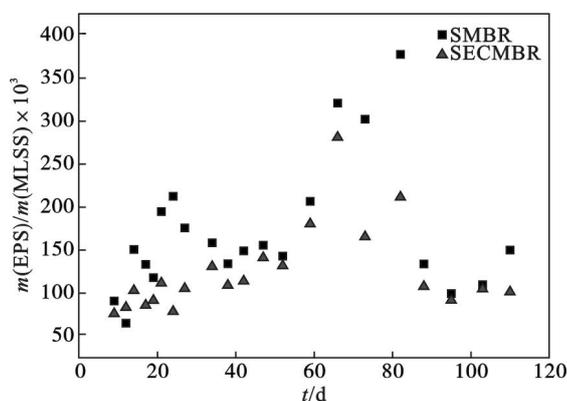


图 4 反应器中 EPS/MLSS 随运行时间的变化

Fig. 4 EPS/MLSS changes with run time in SMBR and SECMBR

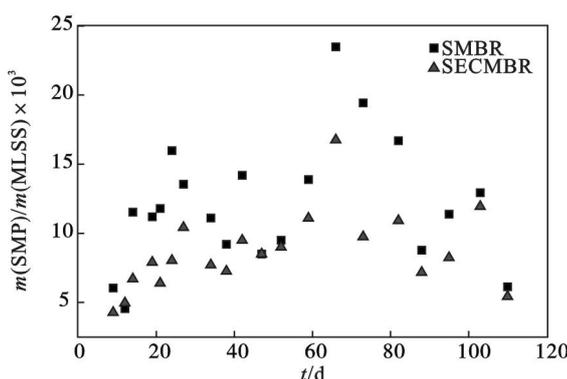


图 5 反应器中 SMP/MLSS 随运行时间的变化

Fig. 5 SMP/MLSS changes with run time in SMBR and SECMBR

首先, 表 1 显示了 SECMBR 污泥混合液中 SMP 和 EPS 与总阻力有很强的相关性, 特别是滤饼层阻力 R_c . SMBR 与 SECMBR 中 SMP 与 R_c 的相关系数分别是 0.6932, 0.7671, EPS 与 R_c 的相

关系数分别是 0.844 8, 0.547 5. SMP 和 EPS 是影响膜污染的重要因素. 其中, 多糖与蛋白质由于其表面疏水性较强和膜表面较高结合力^[6]成为高污染物质. 由图 4 ~ 图 5 可知, 反应器稳定运行后,

SECMBR 中 EPS/MLSS 与 SMP/MLSS 比 SMBR 的低, 即单位容积活性污泥产生的 EPS 和 SMP 少. 说明 SECMBR 中, 除了电凝聚的作用外, 还改变了污泥特性, 使污泥分泌更少的 EPS 与 SMP.

表 1 SMBR 和 SECMBR(粗体)中混合液特性和膜污染的相关性

Table 1 Correlation coefficient between membrane fouling and sludge properties in SECMBR (bold) and SMBR

R	$\frac{R \times 10^{-12}}{m^{-1}}$	$\frac{R_c \times 10^{-12}}{m^{-1}}$	$\frac{R_a \times 10^{-12}}{m^{-1}}$	$\frac{c(EPS)}{mg \cdot L^{-1}}$	$\frac{c(EPS_c)}{mg \cdot L^{-1}}$	$\frac{c(EPS_p)}{mg \cdot L^{-1}}$	$\frac{c(SMP)}{mg \cdot L^{-1}}$	$\frac{c(SMP_c)}{mg \cdot L^{-1}}$	$\frac{c(SMP_p)}{mg \cdot L^{-1}}$	$\frac{c(MLSS)}{mg \cdot L^{-1}}$	ζ/mV
$R \times 10^{-12}/(m^{-1})$	1										
	1										
$R_c \times 10^{-12}/(m^{-1})$	0.980 7	1									
	0.931 5	1									
$R_a \times 10^{-12}/(m^{-1})$	0.263 2	0.151 1	1								
	0.137 4	0.051 5	1								
$c(EPS)/(mg \cdot L^{-1})$	0.852 7	0.844 8	0.382	1							
	0.824 7	0.547 5	0.024 2	1							
$c(EPS_c)/(mg \cdot L^{-1})$	0.873 9	0.449 8	0.120 6	0.957 5	1						
	0.274 5	0.134	-0.285 4	0.946	1						
$c(EPS_p)/(mg \cdot L^{-1})$	0.741 3	0.351 8	0.717 2	0.889 9	0.730 5	1					
	0.508 7	0.168 2	0.242 7	0.837 4	0.630 6	1					
$c(SMP)/(mg \cdot L^{-1})$	0.656 6	0.693 2	0.052 7	0.068 9	0.088 2	0.032 9	1				
	0.943 9	0.767 1	0.175 5	0.005 2	0.000 6	0.004 2	1				
$c(SMP_c)/(mg \cdot L^{-1})$	0.610 6	0.645 2	0.048	0.060 7	0.103 6	0.010 4	0.937 5	1			
	0.874 1	0.881 7	0.018 6	0.004	0.004 2	0.027 9	0.897 1	1			
$c(SMP_p)/(mg \cdot L^{-1})$	0.970 3	0.228 2	0.336 3	0.053 1	0.026 8	0.100 9	0.667 4	0.418 3	1		
	0.189	0.055 2	0.640 9	0.003 1	-0.004 2	0.025 8	0.594 1	0.273 9	1		
$c(MLSS)/(mg \cdot L^{-1})$	-0.253 3	-0.163 2	-0.708 6	-0.156 1	-0.038 1	-0.426 7	0.000 9	-0.402 2	0.004 1	1	
	-0.364 8	-0.176 6	-0.527 3	-0.409 1	0.134 4	-0.912 6	-0.527 8	-0.959 1	-0.099 1	1	
ζ/mV	-0.747 3	-0.798 8	-0.044 4	-0.394 1	-0.351 1	-0.394 4	-0.014 5	-0.015 4	-0.006 7	0.222 7	1
	-0.504 5	-0.557 4	-0.287 1	-0.585 8	-0.623 8	-0.383 8	-0.007	-0.005 4	-0.005 7	0.019 6	1

注: SECMBR 测量结果为粗体.

试验进一步研究两反应器 EPS 与 SMP 中蛋白质(EPS_p, SMP_p)对膜污染的影响. 待反应器稳定运行时, 检测 2 个反应器中 EPS_p 和 SMP_p .

由图 6, 图 7 可知, SECMBR 中的 EPS_p 与 SMP_p 绝大部分时间比 SMBR 要低(由于做 MLSS 对照试验控制排泥量, 会有少数时间

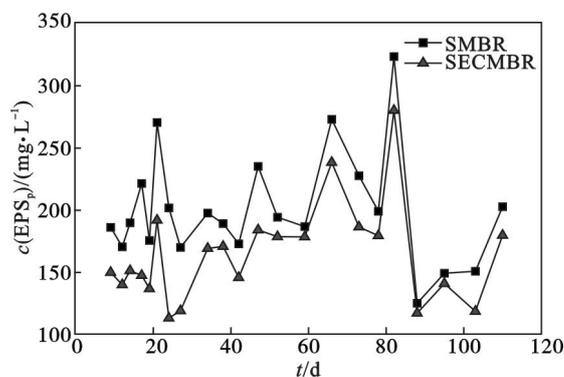


图 6 反应器中 EPS_p 随时间的运行变化
Fig. 6 EPS_p changes with run time in SMBR and SECMBR

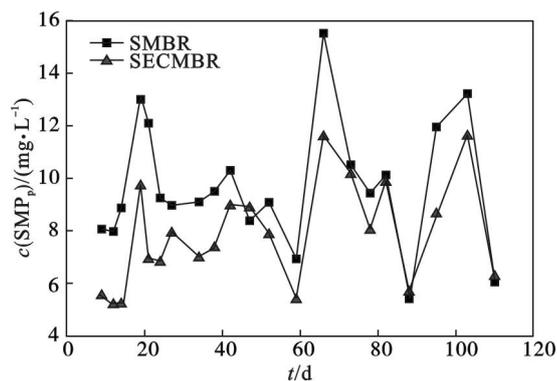


图 7 反应器中 SMP_p 随时间的运行变化
Fig. 7 SMP_p changes with run time in SMBR and SECMBR

SECMBR 中的 SMP_p 略低). SECMBR 中电场及溶出铁离子的共同作用使得混合液中 EPS_p 和 SMP_p 较低. 由于本体溶液中的 SMP 直接和膜相互作用, 在膜污染的初始阶段影响很大^[7]. 由图 4 ~ 图 7 推断, 微电场和铁离子的加入可改变污

泥混合液性质,一定程度抑制污泥分泌 EPS_p 与 SMP_p ,减轻膜污染.另外由表1可知,SECMBR 的 R_a 与 SMP_p 相关性较强,与 EPS_p 相关性弱 ($R_{SMP}^2 = 0.6409$, $R_{EPS}^2 = 0.2427$),说明电凝聚作用加强了 SECMBR 中污泥絮体的沉降性,减少上清液中的胶体物质,使得 SMP 与膜接触机会更多.

2) ζ 电位比较:试验考察 ζ 电位与膜阻力的相关性.由表1可知,混合液中 ζ 电位绝对值随着滤饼层阻力 R_c 的增大而变大, ζ 电位与 R_c 有很强负相关. SMBR 与其相关系数为 -0.7988 , SECMBR 的为 -0.5574 .当 ζ 电位绝对值增大,即表示污泥所带的负电荷增多,污染体系越稳定,越不容易发生絮凝,膜的滤饼层阻力随之呈线性上升趋势.

另外,试验还考察了 EPS, SMP 与 ζ 电位间的相关性,结果见表1. SECMBR 中 EPS_c 和 ζ 电位存在较为显著的负相关关系, SMBR 中较弱 ($R_{SMBR}^2 = -0.3511$, $R_{SECMBR}^2 = -0.6238$),表明电场与铁离子作用下改变了污泥的带电性质.

在反应器连续运行的过程中,测定 SMBR 和 SECMBR 反应器中的 ζ 电位,对比其数值(见图8). SMBR 中 ζ 电位绝对值绝大部分时间内高于 SECMBR 的 ζ 电位(期间由于测量位置差异以及条件试验时调低电压,使得铁溶出减少,部分时间 SECMBR 中 ζ 电位绝对值较低).这表明电凝聚作用使得反应器中的分子或分散系中粒子发生凝结,相互之间吸引强度增大, ζ 电位绝对值减小.研究表明电场作用可以改变混合液 ζ 电位^[8],并通过电参与电泳等作用驱使滤饼层污泥脱离,减缓膜污染,抑制浓差极化引起的膜通量下降^[9].

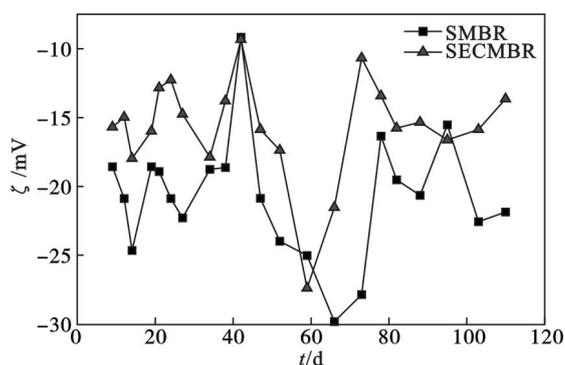


图8 SMBR 与 SECMBR 中 ζ 电位对比

Fig. 8 ζ potential contrast in SMBR and SECMBR

3 结 论

1) 在低操作通量、连续曝气($0.4 \text{ m}^3/\text{h}$)、电压 1 V 、间歇出水条件下处理油页岩废水,

SECMBR 的膜污染远远小于 SMBR,电凝聚对膜污染的减缓作用显著.

2) 通过相关性系数的分析,2 个反应器中 EPS, SMP, ζ 电位都与膜污染有很强的相关性,是影响膜污染的重要因素.其中,蛋白质对吸附性污染的影响较大.

3) SECMBR 中电凝聚作用降低了单位容积活性污泥中 EPS, SMP 的质量浓度以及 EPS, SMP 中主要污染物蛋白质的比例,从而减轻膜污染.

4) SECMBR 在电场与铁离子作用下改变污泥带电性质,降低 ζ 电位绝对值,减轻膜污染.

参考文献:

- [1] Gao W J, Qu X, Leung K T, et al. Influence of temperature and temperature shock on sludge properties, cake layer structure, and membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 421/422(23):131-144.
- [2] Hasan S W, Elektorowicz M, Jan A O. Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR) [J]. *Bioresour Technol*, 2012, 120(18):199-205.
- [3] Liu Y J, Liu Z, Zhang A N, et al. The role of EPS concentration on membrane fouling control: comparison analysis of hybrid membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor [J]. *Desalination*, 2012, 305(21):38-43.
- [4] 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, 63(2):341-347.
- [5] Akamatsu K, Yoshida Y, Suzuki T, et al. Development of a membrane-carbon cloth assembly for submerged membrane bioreactors to apply an intermittent electric field for fouling suppression [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 88(5):202-207.
- [6] Hong H C, Peng W, Zhang M J, et al. Thermodynamic analysis of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor and its implications [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 146(20):7-14.
- [7] Ding A, Pronk W, Qu F S, et al. Effect of calcium addition on sludge properties and membrane fouling potential of the membrane-coupled expanded granular sludge bed process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 489(17):55-63.
- [8] Bani-Melhem K, Elektorowicz M. 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.
- [9] Chen J P, Yang C Z, Zhou J H. Study of the influence of the electric field on membrane flux of a new type of membrane bioreactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 128(2/3):177-180.