研究论文

序批式膜生物反应器处理生活污水的特性

赵 英, 白晓琴, 张 颖, 顾 平
(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 研究了中试规模序批式膜生物反应器处理生活污水的特性. 发现其对 COD_{Cr}、NH_3-N 及 TN 的去除效果可分别达到 95.0%、96.3%及 38.0%; 过膜阻力增加率为 1.032 kPa·m^{-1}. TN 去除率偏低的主要原因在于缺少搅拌装置, 在静置阶段时, 污泥大部分沉积在反应器底部 (系统运行期间 30 min 沉降比均低于 40%), 从而使反硝化细菌不能充分与水溶液中的 NO_x-N 接触. 采用空间排阻液相色谱法对混合液及膜污染物进行分子量分布测定, 发现大量大分子物质在反应器内、膜面及膜孔内积累, 相对分子质量大于 10^4 的有机物分别占 64.0%、38.0%. 经过物理及化学清洗, 膜通量恢复了 73.4%, 多糖含量为清洗前的 30.4%, 说明多糖是造成不可逆污染的主要物质.

关键词: 序批式膜生物反应器; 膜污染; 分子量分布
中图分类号: X 703 **文献标识码**: A **文章编号**: 0438-1157 (2005) 11-2195-05

Characteristics of membrane sequencing batch reactor for domestic wastewater treatment

ZHAO Ying, BAI Xiaoqin, ZHANG Ying, GU Ping
(*School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*)

Abstract: The characteristics of pilot-scale membrane sequencing batch reactor (MSBR) treating synthetic wastewater were studied. The COD_{Cr}, NH_3-N and TN removal were 95.0%, 96.3% and 38.0% respectively. The reason for low TN removal was lacking agitated equipment. During static phase, most sludge settled to the bottom of reactor (SV < 40%), and consequently the denitrifying bacteria could not contact with NO_x-N completely. The trans-membrane pressure (TMP) rise rate was 1.032 kPa·m^{-1}. Molecular weight distribution of mixed liquid and membrane foulants were analyzed by the steric exclusion liquid chromatography method. It demonstrated that the accumulation of macromolecular matter (molecular weight > 10^4) in reactor and membrane were 64.0% and 38.0% respectively. After physical and chemical washing, membrane specific flux was recovered by 73.4%. The concentration of polysaccharides deposited on the membrane was reduced to 30.4%. Polysaccharide was the important substance to cause irreversible fouling.

Key words: membrane sequencing batch reactor; membrane fouling; molecular weight distribution

引 言

序批式反应器组成简单, 无需污泥回流设备, 并可根据进水水质及出水要求改变运行模式, 与传统活性污泥法相比, 具有一定的优势, 但仍存在出水浊度高的不足[1]. 利用膜的高效截留作用, 可使

2004-11-30 收到初稿, 2005-02-02 收到修改稿.
联系人: 顾平. 第一作者: 赵英 (1977—), 女, 博士研究生.
基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2002AA601240).

Received date: 2004-11-30.
Corresponding author: Prof. GU Ping. E-mail: guping_tju@vip.163.com
Foundation item: supported by the National High Technology Development Program of China (2002AA601240).

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

反应器内维持较高的污泥浓度，且保证出水水质良好. 二者结合即产生了序批式膜生物反应器. 本文通过在临界通量下运行及间歇出水延缓膜污染[2,3]，探讨了中试规模序批式膜生物反应器处理生活污水的效果，并从分子量分布角度考查了膜污染特性.

1 试验装置和方法

1.1 试验装置和运行模式

本试验的工艺流程如图 1 所示：在反应器低液位时进水泵启动进水，之后曝气搅拌 2 min 以使泥水完全混合，再静置 24 min 后开始曝气，同时以出水 8 min、停 2 min 的方式间歇出水. 反应器的曝气、进水和出水均由可编程序逻辑编辑器（Programmable Logic Control，PLC）自动控制. 此外，为了强化对水中污染物的去除和延缓膜污染反应器中投加了粉末活性炭（Powdered Activated Carbon，PAC）[4,5]. 整个运行期间，排泥后补充相应的 PAC，使其浓度维持在 2 g ·L^{-1}（以反应器有效体积计）.

中空纤维帘式膜组件的材质为聚偏氟乙烯，膜孔径为 0.2 μm. 维持反应器流量为 300 L ·h^{-1}，气水比为 25 ∶1，HRT 及 SRT 分别为 7 h 和 30 d.

本试验接种污泥取自天津第一中心医院膜生物反应器的剩余污泥，试验用水采用粪便与天津郊区受污染的浅层地下水配制，并加入硫酸铵提高原水中 NH_3-N 的浓度. 运行期间，进水 COD_{Cr}、NH_3-N 及 TN 平均浓度分别为 212.3、20.8、32.4 mg ·L^{-1}. pH 值在 7.39～7.95 之间波动，温度为 15.9 ～ 20.9 ℃，MLSS 浓度为 5000 ～ 7500 mg ·L^{-1}.

试验过程中，使用汞柱压差计对过膜压力（trans-membrane pressure，TMP）进行监测，当出水流量达不到设计流量时对膜进行清洗.

1.2 分析方法

常规实验监测方法参照国家环保局颁发的标准方法.

污泥颗粒分布采用激光颗粒测定仪（Mastersizer），SDI 测定采用恒压过滤法（UP-800 隔膜泵）.

分子量分布（Moleculer Weight Distribution，MWD）采用空间排阻液相色谱法（Steric Exclusion Liquid Chromatography，SE-LC；Agilent1100，美国），柱子型号 PL aquagel-OH（300 mm ×7.5 mm，5 μm），其分子量分布范围为 10^2～10^7. 流动相为超纯水，流速为 1 ml ·min^{-1}，柱温为 25 ℃.

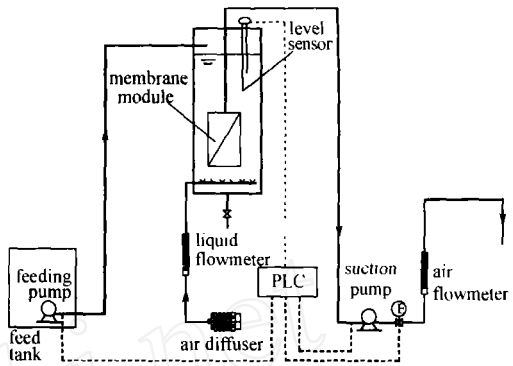

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

相应的预处理步骤为[6]：①取混合液在 8000 r ·min^{-1}转速下离心 10 min，弃去上清液，加入同体积蒸馏水，搅拌后在相同条件下再次离心；再弃去上清液，与同体积 0.1 mol ·L^{-1}的 NaOH 溶液混合，然后放入冰箱约 12 h（隔 10 min 振荡一次），取出后在转速 13000 r ·min^{-1}下离心 15 min，上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定；②将膜丝剪碎后加入 0.1 mol ·L^{-1}的 NaOH 溶液，浸泡 2 h，然后放入冰箱约 12 h（隔 10 min 振荡一次），取浸出液在转速 13000 r ·min^{-1}下离心 15 min，清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定.

多糖测定预处理：取 1 m 长的膜丝，用 50 ml 0.1 mol ·L^{-1}的 NaOH 溶液浸泡 0.5 h，在 7000 r ·min^{-1}转速下离心 10 min，取清液测定. 测定方法为蒽酮比色法.

2 结果和讨论

2.1 污水处理效果

表 1 显示了运行期间出水水质. 不难看出，该系统出水水质良好，可直接回用，亦可以进入反渗透装置进一步处理. 稳定出水时 NO_2-N 未检出，说明该系统实现了完全硝化. 但 TN 的去除率偏低，主要原因在于缺少搅拌装置，在静置阶段时，污泥大部分沉积在反应器底部（系统运行期间 30 min 沉降比均低于 40 %），从而使反硝化细菌不能充分与水溶液中的 NO_x-N 接触.

2.2 污泥颗粒分布

研究表明，MBR 中颗粒直径被剪切得越小，

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 1　Effluents characteristics

Parameters	Value	Removal/ %
turbidity/ NTU	0. 01～0. 09 (0. 04)	100
COD_{Cr}/ mg ·L^{-1}	5. 45～28. 79 (11. 44)	89. 93～99. 91 (95. 00)
ammonia nitrogen/ mg ·L^{-1}	0. 13～3. 38 (0. 76)	80. 02～99. 53 (96. 30)
TN/ mg ·L^{-1}	3. 28～34. 1 (18. 08)	18. 83～69. 44 (38. 09)
silt density index(SDI)	2. 83～2. 30 (2. 57)	—

Note: average data are in parenthesis.

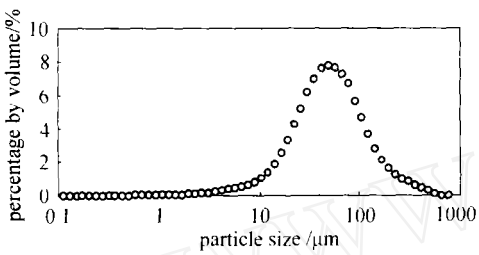

Fig. 2　Particle size distribution

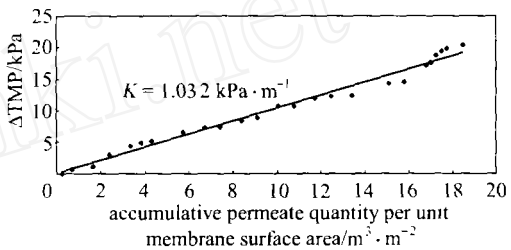

Fig. 3　ΔTMP *vs* accumulative permeate quantity per unit membrane surface area

混合液中的胞外聚合物 (Extracellular polymeric substance, EPS) 浓度就越高, 造成的膜污染就越严重[7]. 投加 PAC 后, PAC 颗粒与污泥絮体之间相互作用, 可形成粒径较大的絮体颗粒, 图 2 显示了混合液的颗粒分布.

污泥絮体颗粒平均尺寸为 74. 97 μm, 远大于膜平均孔径, 其中仅有 0. 01 %的絮体小于 0. 2 μm. 可见, 能进入膜孔内进而引起膜污染的颗粒较少. 有文献表明, 颗粒尺寸与 DO 浓度相关, DO 增大时, 对应的颗粒平均粒径相应变大[8,9]. 在本系统中, 尽管气水比仅为 25 ∶1, 但由于经过反硝化阶段后才曝气出水, 此时反应器内 NO_x-N 已大大减少, 从而降低了硝化需氧量, 出水时反应器内 DO 均能保持在 2. 5 mg ·L^{-1}以上, 亦有利于污泥颗粒的增大.

2. 3　膜污染分析

图 3 显示了运行期间 TMP 随累计处理水量的变化情况. 系统经过 77 d 稳定运行后, 单位膜面积处理水量为 18. 48 m^3 ·m^{-2}, TMP 从最初的 18. 0 kPa 升至 38. 3 kPa, 平均增长率为 1. 032 kPa ·m^{-1}. 比通量从初始清水通量的 2. 22 L ·h^{-1} ·m^{-2} ·kPa^{-1}降至 0. 61 L ·h^{-1} ·m^{-2} ·kPa^{-1}, 约为初始值的 27. 4 %. MBR 中膜污染的物质来源是活性污泥混合液, 它包括微生物菌群及其代谢产物, 原水中的有机大分子、小分子、溶解性物质和固体颗粒, 每一部分都对膜污染有贡献. 本实验采用 SE-LC 法通过考察混合液及膜污染物的分子量分布对此进行了分析.

2. 3. 1　MWD 的分析基础　空间排阻液相色谱法以凝胶为固定相. 试样随着流动相溶剂流经色谱柱时, 小分子尺寸小, 扩散进入孔的机会多, 在柱中保留时间长; 而大分子扩散进入孔的机会少, 在柱中保留时间短. 因此, 溶质以大分子在前, 小分子在后的顺序从柱中淋洗出来, 以谱带形式进入检测器进行检测. 由于相对分子质量不同的物质保留时间不同, 并且对于任意一种物质, 其进样浓度越高, 响应值越高. 所以通过标准样的测定, 可以将 MWD 图的横坐标与相对分子质量相对应, 纵坐标与试样浓度相对应. 由于水中常存在的无机物的相对分子质量通常都小于 200, 而大分子物质多为有机物, 故本试验条件下, SE-LC 测定的主要是水样中的有机物. 因水样成分复杂, 很难把某一组分单独分离出来, 故按照不同的保留时间范围把 MWD 图分段. 根据标样的 MWD 及检测时间, 把相对分子质量分为 5 个区间, 如表 2 所示.

Table 2　Time-dependent variations of molecular weight distribution

Retention time/ min	Molecular weight distribution
< 8. 4	> 10^5
8. 4 —9. 7	10^4 —10^5
9. 7 —10. 2	3000 —10^4
10. 2 —10. 9	500 —3000
> 10. 9	< 500

这样就可以用一个确定保留时间段内的响应值

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

与其横坐标轴围成的面积来度量与该时段相对应的相对分子质量段物质（主要是有机物）的浓度. 类似于用 COD_{Cr} 描述水中有机物浓度，它作为一个综合指标，可间接衡量水样中某一相对分子质量段物质的相对含量.

2.3.2 混合液及膜污染物分子量分布 反应器稳定运行至 70 d 时，分别测定了进水、混合液及出水的分子量分布情况，有关数据如图 4 所示. 很明显，原水中小于 500 的小分子物质占 99 %. 而在混合液中，却发现了大量大分子有机物. 日本 Akoh H 等[10]在用 MBR 处理粪便污水时，通过测定分子量分布发现 EPS 在 10^4、10^5 和 10^6 均有峰出现，可见 EPS 的分子量分布范围相当广. 本系统混合液中大于 10^4 的有机物占到了 64 %，表明这些物质大部分为细胞的代谢产物，能够被膜截留并在膜表面沉积，从而引起膜污染，并在反应器中积累下来. 出水相对于混合液而言，大分子物质明显减少，但小于 500 的小分子物质却增加了 28.0 %，并且其含量占出水有机物的 80 %. 可见，膜生物反应器出水主要是由小分子物质组成，要想获得优良的出水水质，控制混合液中小分子量有机物的含量至关重要.

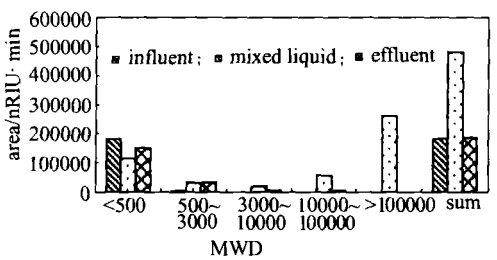

Fig. 4 Molecular weight distribution of mixed liquid, influent and effluent

2.3.3 膜污染物分子量分布 系统连续运行 78 d 后达不到设计流量. 此时把膜取出，测定了膜污染物的分子量分布，结果如图 5 所示.

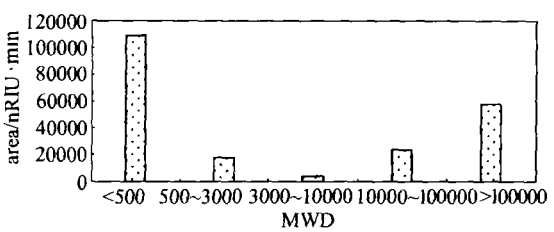

Fig. 5 Molecular weight distribution of membrane foulants

很明显，膜污染物中小于 500 的物质居多，共占 52 %，这可能是由于小分子溶解性有机物和细微胶体在膜面和膜孔内部发生吸附所致. 大于 10^4 的有机物为 38 %，它们主要是由微生物产生的 EPS，而其中的多糖、蛋白质及有机胶体是主要物质[11]. 取膜丝测定多糖含量，发现单位膜面积累积的多糖为 110.34 mg · m^{-2}，也说明了多糖在膜污染中起着重要作用.

2.4 膜的清洗

达不到设计流量后，把膜组件取出，观察到膜组件的上、下部位表面被厚厚的滤饼层所覆盖，且两排膜丝之间积累了大量污泥，而中部滤饼层相对较薄，推测是由于曝气不均导致上下部位泥饼大量聚集，而由于膜丝较长，中部的膜丝在气泡的作用下，运动会加剧，从而使沉积在膜表面的颗粒减少[12].

对膜组件的清洗步骤为：自来水冲洗、分别用 0.5 %的 HCl 溶液浸泡 2 h、0.2 % NaOH 溶液浸泡 2 h、0.4 %的 NaClO 溶液浸泡 16 h. 经过一系列的清洗后，测定膜清水通量为 1.65 L · h^{-1} · m^{-2} · kPa^{-1}，为初始值的 73.4 %，这说明膜组件上存在着不可逆污染. 取膜丝一根，测定清洗后膜丝的多糖含量为 33.53 mg · m^{-2}，是清洗前的 30.4 %. 可见这部分污染主要为微生物引起的不可逆污染.

3 结 论

(1) 序批式膜生物反应器处理生活污水，具有优良的出水水质：出水 COD_{Cr} 平均浓度为 9.19 mg · L^{-1}，NH_3-N 平均浓度为 0.76 mg · L^{-1}，浊度低于 0.1 NTU，污染指数（SDI）小于 3.

(2) 反应器内存在大分子物质的积累，其中小分子物质的含量是决定出水水质的主要因素.

(3) 小分子溶解性有机物和细微胶体在膜面和膜孔内部发生吸附，其含量占膜污染物总量的 60 %. 此外，膜污染物中还存在一部分大分子有机物，它们是造成不可逆污染的主要物质.

References

[1] Pochana K, Keller J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Wat. Sci. Tech*, 1999, 39 (6): 61—68

[2] Clech P L, Jefferson B, Chang I S, Judd S J. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

membrane bioreactor. *J. Membrane Sci.*, 2003, 227 (1—2): 81—93

[3] Hong S P, Bae T H, Tak T M, Randall A. Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors. *Desalination*, 2002, 143 (2): 19—228

[4] Guo W S, Vigneswaran S, Ngo H H. A rational approach in controlling membrane fouling problems: pretreatments to a submerged hollow fiber membrane system. In: Seoul National University. Proceeding of the IWA Specialty Conference on Water Enviorment-Membrane Technology. Seoul: Seoul National University, 2004. 517—524

[5] Kim J, Lee C H, Chun H D. Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge. *Wat. Res.*, 1998, 32 (11): 3443—3451

[6] Nagaoka H, Kono S, Yamanishi S, Miya A. Influence of organic loading rate on membrane fouling in membrane separation activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, 2000, 41 (10—11): 355—362

[7] Boran Z, Kazuo Y, Ohgaki S, Kamiko N. Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/reclamation. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 35 (6): 37—44

[8] Kang I J, Lee C H, Kim K J. Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. *Wat. Res.*, 2003, 37 (5): 1192—1197

[9] Willen B M, Balmer P. The effect of dissolved oxygen concentration on the structure, size and size distribution of activated sludge. *Wat. Res.*, 1999, 33 (2): 391—400

[10] Akoh H, Sugiyama S, Nagaoka H. Influence of EPS on permeability of nightsoil-treatment membrane bioreactor. In: Seoul National University. Proceeding of the IWA Specialty Conference on Water Enviorment-Membrane Technology. Seoul: Seoul National University, 2004. 1461—1468

[11] Lesjean B, Rosenberger S. Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. In: Seoul National University. Proceeding of the IWA Specialty Conference on Water Enviorment-Membrane Technology. Seoul: Seoul National University, 2004. 525—534

[12] Wicaksana F, Fane A G, Chen V. The relationship between critical flux and fiber movement induced by bubbling in a submerged hollow fiber system. In: Seoul National University. Proceeding of the IWA Specialty Conference on Water Enviorment-Membrane Technology. Seoul: Seoul National University, 2004. 939—946

信息与交流　中国发明协会成立 20 周年庆祝大会在京召开

中国发明协会成立 20 周年庆祝大会 10 月 29 日在京召开。全国人大常委会副委员长路甬祥说，科技自主创新，既要充分发挥专业科技队伍主力军作用，又要重视调动和发挥广大群众发明创造的积极性。

路甬祥说，我国经济社会的发展，既迫切需要高新技术发明，特别是拥有自主知识产权的重大原始性技术发明，同时也迫切需要直接源于生产、生活经验的实用技术发明，这类发明贴近生活、贴近实际、适应需求。党的十六届五中全会把自主创新提升到了国家战略的高度，我们要认清形势，明确责任，抓住机遇，把我国群众性发明创造事业推向前进。

中国发明协会理事长朱丽兰表示，目前，协会在全国的工作和协作网络有待进一步健全和强大，在市场经济条件下，为会员和发明者服务的意识和能力有待进一步加强。今后，中国发明协会将通过展示交流、评选表彰、宣传推介、维护权益等活动，营造鼓励发明创造、尊重发明创造和保护发明创造的良好社会氛围，使群众中蕴藏的发明创造潜力和活力得到更好发挥。

中国发明协会成立 20 年来，已举办全国发明展览会和国际发明展览会 20 届，共展示新发明成果两万多项，并以各种形式直接支持 1.2 万多名发明人和 700 多位发明家，其中已经创业获得突出成效的有 100 多人。会议表彰了山西运城农民发明家王衡等 50 名“发明创业者”以及 30 名“促进发明事业优秀工作者”。会议期间还举办了“建设创新型国家——发明家论坛”。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net