

高分子絮凝剂对膜生物反应器的影响研究

赵英^{1,2} 顾平¹ 刘志阳¹

(1 天津大学环境科学与工程学院,天津 300072; 2 中国电子工程设计院,北京 100840)

摘要 通过烧杯试验考察了混合液 COD_{Cr} 及浊度的变化,确定了高分子絮凝剂的最佳投量为 100 mg/L。之后通过平行对比试验研究了其对膜生物反应器的影响。结果表明,投加 100 mg/L 的高分子絮凝剂,对 MBR 出水水质没有明显的改善;混合液 COD_{Cr} 含量相当,但其波动相对较小;EPS 含量亦相当。以单位膜面积处理单位水量时过膜阻力的增加量表征膜污染速率,高分子絮凝剂投加前后膜污染速率分别为 0.84 kPa/m,0.67 kPa/m。分析表明,高分子絮凝剂通过增大污泥絮体尺寸,使 EPS 聚集成团,从而达到延缓膜污染的作用。

关键词 膜生物反应器 膜污染 高分子絮凝剂

膜污染问题严重阻碍着膜生物反应器(MBR)的发展,其中活性污泥混合液由于其复杂多变的组成,在膜污染中具有重要的影响。

根据相关研究^[1],活性污泥主要去除相对分子

国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601240)。

量小于 500 的有机物,而对一些大分子有机物(相对分子质量大于 10 000)的降解作用微弱。并且,在长期的运行过程中,微生物新陈代谢产生胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substances, EPS),也将在反应器内积累。这些难生物降解的大分子物质只能通过膜截留得以去除,从而造成严重的膜污染。

厌氧状态,并同时存在可生化碳源基质,A²/O 工艺处理系统回流污泥全部进入厌氧段,使得大量 NO₃⁻ 残留随回流污泥也进入厌氧段,反硝化细菌会在厌氧段利用原污水所携带的游离态氧进行反硝化作用,等游离态氧消耗后才开始磷的厌氧释放,这使得厌氧段进行磷释放的有效容积大为减少,导致除磷效果较差。生物除磷是一个极其复杂的过程,可能还受到包括 pH 在内的其他多种因素的影响,对该厂而言,表现并不明显。

3 结语

(1) 含高浓度的氨氮城市污水对 A²/O 工艺造成严重的冲击负荷,在高 DO 浓度条件下,活性污泥需要一定的适应期。

(2) 含高浓度的氨氮造成 C、N、P 比例失调,在保持高 DO 浓度条件下不会发生污泥膨胀现象。

(3) A²/O 工艺处理高浓度氨氮城市污水,DO 浓度成为脱氮效果的制约因素,脱氮效果受碳源严重不足影响。

(4) A²/O 工艺处理高浓度氨氮城市污水,碳源

不足影响脱氮效果,造成系统内存在大量 NO₃⁻ 残留,影响磷的去除。

(5) 生物脱氮除磷工艺运行中,不可忽视,NO₃⁻ 对除磷效果的影响。

参考文献

- 1 刘健,李哲. 氨氮废水的处理技术及发展. 矿冶工程. 2007, 27(4): 45~59
- 2 李军,杨秀山,彭永臻. 微生物与水处理工程. 北京:化学工业出版社,2002
- 3 王斌,五黎伟,富江. 处理高浓度氨氮废水的研究. 污染防治技术, 2007, 20(3): 7~8
- 4 王洪臣. 城市污水处理厂运行控制与维护. 北京:科学出版社,1999
- 5 沈耀良,王宝贞. 废水生物处理新技术. 北京:中国环境科学出版社,1999

&E-mail: hustfanjuhong @163. com

收稿日期: 2008-02-18

修回日期: 2008-04-18

因此开发一种既能去除大分子物质，同时又不影响污泥生物活性的药剂，从而达到延缓膜污染的目的，已成为广大科研工作者的努力方向。本试验利用一种液态高分子絮凝剂，投入 MBR 中，考察了其对 MBR 的影响。

1 试验装置和方法

1.1 试验装置

本试验采用一种带正电的高分子絮凝剂，它能完全溶解于水，密度为 $1.018 \sim 1.025 \text{ g/cm}^3$ (25 $^{\circ}\text{C}$)，粘度为 $1\,500 \sim 3\,200 \text{ MPa} \cdot \text{s}$ (25 $^{\circ}\text{C}$)，相对分子质量为 $10\,000 \sim 2\,000\,000$ ，pH 为 6.5 左右。

首先进行烧杯试验确定高分子絮凝剂的最佳投量，主要考察投加该物质后混合液中 COD_{Cr} 的去除效果、浊度以及对生物活性的影响。采用 6 个相同的 1 000 mL 的烧杯，每个烧杯中加入活性污泥混合液 800 mL (取自正在运行的 MBR，MLSS 约为 6 000 mg/L)。向烧杯中平行地加入不同质量高分子絮凝剂，使其浓度分别为 0、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L。

采用 DBJ-621 型六联定时变速搅拌器以 120 r/min 同时对烧杯进行搅拌 20 min，一部分混合液用于测定耗氧速率，另一部分在静置 30 min 后，分别测定上清液 COD_{Cr} 、浊度，从而确定高分子絮凝剂的最佳投加范围。

在确定了高分子絮凝剂最佳投量的基础上，平行运行两套 MBR，比较了投加高分子絮凝剂与未加入高分子絮凝剂两种情况下膜污染速率的差异。试验装置如图 1 所示。

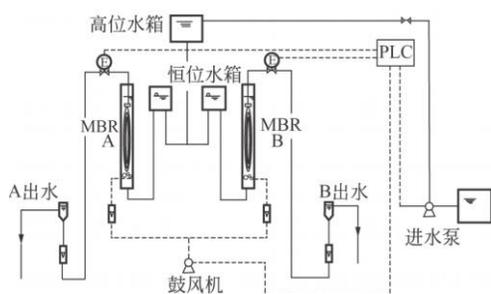


图 1 试验装置示意

在 MBR 运行过程中，由提升泵将原水箱中的污水提升注入到高位水箱，在浮球阀的控制下，污水由高位水箱流入恒位水箱，再进入反

应器。通过膜内外的压差作用 (该压差分别由反应器水位与各自出水恒位槽的水位差决定)，反应器内混合液经膜过滤后，由出水管路经出水恒位槽导出。系统采用全曝气间歇出水模式运行，通过 PLC 对电磁阀进行控制，实现 8 min 出水和 2 min 停水空曝的切换。

试验采用聚偏氟乙烯中空纤维 U 型微滤膜，膜孔径 $0.2 \mu\text{m}$ ，膜面积 0.25 m^2 ，设计流量为 5 L/h，水力停留时间 4.8 h，污泥龄 30 d，气水比 30 : 1。

试验用水采用生活小区生活污水。由于处于夏季，用水量大，原水中有有机物含量偏低， COD_{Cr} 波动范围为 108 ~ 440 mg/L，平均值 229 mg/L，氨氮为 10.34 ~ 53.76 mg/L，平均值 28.89 mg/L，温度为 24.3 ~ 30.5 $^{\circ}\text{C}$ ，pH 为 6.96 ~ 7.70。

1.2 试验方法

根据试验目的的不同，进行了多个项目的分析，常规试验监测方法参照国家环保局颁布的标准方法^[2]。混合液经过适当的预处理后^[3]，采用蒽酮比色法及考马斯亮兰法^[4]测定多糖和蛋白质。

2 结果和讨论

2.1 高分子絮凝剂投加量的确定

首先进行烧杯试验确定高分子絮凝剂的最佳投量。如图 2 所示，投加高分子絮凝剂后，对活性污泥混合液上清液中有有机物和浊度有一定的去除作用。其中有机物去除率在投加量为 300 mg/L 时出现突变，再加大投量对 COD_{Cr} 的去除效率显著降低。而浊度相差不大，在 100 mg/L 的投加量时，效果相对较好。

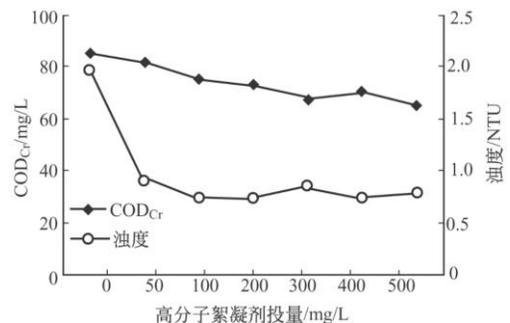


图 2 高分子絮凝剂投加量对混合液 COD_{Cr} 和浊度的影响

计算发现，当投加量为 50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L 时，单位质量高分子絮凝剂对混合液有机物的去除量分

别为 0.066 mg、0.095 mg、0.060 mg、0.059 mg、0.036 mg、0.040 mg。即随着投加量的增加，其有机物去除效率是先升高后降低的。则在有机物去除率满足要求的情况下，为提高工艺的经济性，应该选择较低的投加量。初步考虑高分子絮凝剂的投加量应该为 100~300 mg/L，为了进一步确定高分子絮凝剂的最佳投加量，还需要考察其对于微生物活性的影响。

对于 50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L 时的投加量，混合液比耗氧速率分别为 3.30 mg/(g MLVSS·h)、3.18 mg/(g MLVSS·h)、4.68 mg/(g MLVSS·h)、3.48 mg/(g MLVSS·h)、4.08 mg/(g MLVSS·h)、4.26 mg/(g MLVSS·h)。这表明投加高分子絮凝剂对微生物的活性并未产生不良影响，反而略有提高。

综合考虑处理效果及经济性，小试选取 100 mg/L 的投加量。反应器运行过程中，每次排泥后补充相应质量的高分子絮凝剂，使其浓度维持在 100 mg/L。

2.2 出水水质的比较

表 1 为两套反应器出水水质的比较。很明显，微生物良好的降解作用及膜的截留作用，使出水水质稳定且良好。虽然高分子絮凝剂的投加对出水水质没有明显的改善，但标准偏差表明，投加高分子絮凝剂后，出水有机物含量更加稳定，波动相对要小一些。

表 1 出水水质比较

项目	MBR	数值	标准偏差
pH	参比	6.96~7.69(7.28)	0.20
	高分子絮凝剂	6.71~7.56(7.16)	0.23
浊度 / NTU	参比	0.07~0.22(0.16)	0.076
	高分子絮凝剂	0.04~0.18(0.11)	0.046
COD _{Cr} / mg/L	参比	4.40~31.70(16.72)	8.21
	高分子絮凝剂	13.60~38.30(21.58)	7.68
氨氮 / mg/L	参比	0.19~3.55(0.61)	0.76
	高分子絮凝剂	0.23~3.32(0.61)	0.87

注：括号内为平均值。

2.3 混合液性状的比较

2.3.1 混合液物理性质的比较

表 2 显示了两套系统混合液基本性质的差异。该表说明，反应器中 MLSS 及 MLVSS 基本相同，但投加高分子絮凝剂后，污泥的 SV₃₀、SVI 均有一定程度的降低。SVI 能够反映活性污泥的凝聚、沉降性能。对于生活污水及城市污水而言，SVI 值以介于 70~100 mL/g 为宜，但投加高分子絮凝剂后，SVI 有了明显的降低，平均仅为 66.35 mL/g。高分子絮凝剂可使反应器中的微小悬浮颗粒和胶体颗粒相互产生凝聚作用，成为颗粒较大、易于沉淀的絮体，从而改善污泥的沉降性能。

表 2 混合液基本性质

指标	MBR	数值
SV ₃₀ / %	参比	28~89.5(58.6)
	高分子絮凝剂	27~83.9(47.3)
MLSS / mg/L	参比	5 794~8 523(6 947)
	高分子絮凝剂	6 385~8 190(7 144)
MLVSS / mg/L	参比	3 154~5 345(4 125)
	高分子絮凝剂	3 550~5 015(4 155)
SVI / mL/g	参比	45.76~120.13(84.09)
	高分子絮凝剂	39.82~119.26(66.35)

注：括号内为平均值。

2.3.2 混合液有机物的比较

表 3 显示了两套反应器中混合液 COD_{Cr} 的变化。由于试验运行期间，温度较高，且原水 COD_{Cr} 偏低，微生物对有机物的降解作用良好，故反应器内溶解性有机物的含量较低。投加高分子絮凝剂后，混合液 COD_{Cr} 并没有明显降低，但其波动相对较小，从而有利于系统的稳定运行。

表 3 混合液 COD_{Cr} 的变化

项目	范围 / mg/L	平均值 / mg/L	标准方差	变异系数
参比	9.20~63.91	31.45	17.59	0.56
高分子絮凝剂	28.98~46.30	28.89	9.33	0.32

2.3.3 胞外聚合物(EPS)的比较

EPS 是来自微生物细胞的高分子物质^[5,6]，主要包括多糖、蛋白质、脂肪类及核酸^[7,8]。近年来，大量研究表明，EPS 是优势污染物，微生物通过这些物质相互粘连形成菌胶团，并在过滤过程中显示出较强的压密性，使过滤阻力不断升高，膜污染加剧。

表 4 为两套系统内多糖和蛋白质的变化情况。

可见，高分子絮凝剂的投加，对 EPS 的产量没有明显的影响。

表 4 混合液多糖和蛋白质的比较

MBR	多糖/ mg/ g MLVSS	蛋白质/ mg/ g MLVSS
参比	13. 93 ~ 28. 77(20. 51)	32. 33 ~ 77. 65(43. 73)
高分子絮凝剂	10. 49 ~ 24. 66(16. 65)	21. 09 ~ 78. 28(45. 35)

2.4 膜污染的比较

为了比较两套系统中膜污染速率的差异，以单位膜面积处理单位水量时 TMP 的增长率来表示膜污染的快慢，见式(1)。

$$K = \frac{TMP}{(Qt)/A} \quad (1)$$

式中 K ——单位膜面积处理单位水量时过膜阻力的增加值，kPa/m；

TMP ——过膜阻力的增加值，kPa；

Q ——出水流量， m^3/d ；

t ——运行时间，d；

A ——膜面积， m^2 。

膜污染速率比较结果见图 3。在运行的 50 d 内，两支膜单位膜面积处理水量均为 $23.52 m^3$ 。对于参比 MBR，其 K 值为 $0.84 kPa/m$ ，而投加 $100 mg/L$ 的高分子絮凝剂后， K 值降为 $0.67 kPa/m$ ，为参比 MBR 的 79.8%。这表明，高分子絮凝剂可有效地延缓膜污染。

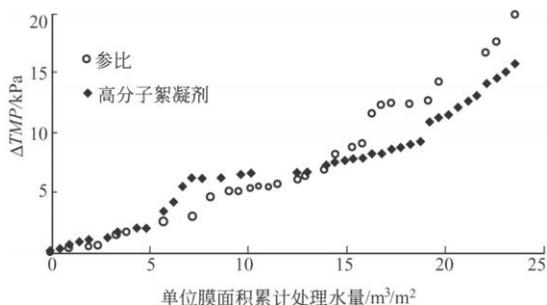


图 3 膜污染速率的比较

研究表明，EPS 包括溶解性的及颗粒状的，这些物质分散于污泥混合液中，投加高分子絮凝剂后，大部分的 EPS 与其结合，并逐渐被包裹在絮团中，形成一种聚合物-生物多聚物的混合体，裹入到污泥絮团中，从而可以减少 EPS 对膜污染的影响^[9]。

3 结论

(1) 向 MBR 中投加 $100 mg/L$ 的高分子絮凝剂，对出水水质没有明显的改善作用，混合液中 EPS 的含量差距较小。但可减少混合液 COD_{Cr} 的波动，有利于系统的稳定运行。

(2) 高分子絮凝剂可使污泥絮体尺寸增加，使 EPS 聚集成团，从而大幅度减少游离 EPS，达到延缓膜污染的作用。

参考文献

- 1 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999
- 2 国家环保局《水和废水监测方法》编委会. 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
- 3 Zhao Y, Gu P. Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR. Separation and Purification Technology, 2006, (52): 154~160
- 4 陈钧辉, 陶力, 李俊, 等. 生物化学实验. 第 3 版. 北京: 科学出版社, 2003
- 5 Sanin D, Vesilind P A. Bioflocculation of activated sludge: The role of calcium ions and extracellular polymers. Environmental Technology, 2000, 21 (12): 1405~1412
- 6 Liao B Q, Allen D G, Droppo I G, et al. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability. Water Research, 2001, 35 (2): 339~350
- 7 Bura R, Cheung M, Liao B, et al. Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix. Wat Sci Tech, 1998, 37 (4-5): 325~333
- 8 Neyens E, Baeyens J, Dewil R, et al. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. Journal of Hazardous Materials, 2004, 106 (2-3): 83~92
- 9 Yoon S H, Collins J H, Musale D, et al. Application of membrane performance enhancer (MPE) for full scale membrane bioreactors, Proceeding of IWA Special Conference: Water Environment-Membrane Technology. Seoul, 2004

& 通讯处: 100840 北京市海淀区万寿路 27 号中国电子
 工程设计院综合所

电话: (010) 68207794

E-mail: yingzhao77@163.com

收稿日期: 2007-06-30