

# 磁性悬浮颗粒减缓 MBR 中膜污染的研究

薛源<sup>1</sup>, 马玲<sup>2</sup>

(1. 北京万邦达环保技术有限公司, 北京 100875; 2. 赤峰热电厂, 内蒙古 赤峰 024000)

**摘要:** 向 MBR 中投加磁性悬浮颗粒, 通过改善污泥混合液特性来控制膜污染, 试验结果表明: 最佳吸附剂为四氧化三铁/硅藻土复合颗粒, 吸附剂的最佳投加量为 0.1 g/L; 投加复合颗粒的 MBR 出水的 COD、氨氮和硝态氮均优于参比 MBR, 说明复合颗粒能改善膜出水水质; 投加颗粒的 MBR 膜表面的 EPS 各组分均低于参比 MBR, 说明四氧化三铁/硅藻土复合颗粒能有效的吸附污泥悬浮液中的 EPS, 加强 MBR 的通量稳定性, 从而延缓膜污染, 减少膜清洗次数, 降低运行成本。

**关键词:** 膜生物反应器; 膜污染; 磁性悬浮颗粒; EPS

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)04-0037-04

## Study on membrane fouling in MBR alleviated by suspended magnetic particles

XUE Yuan<sup>1</sup>, MA Ling<sup>2</sup>

(1. Beijing Wanbangda Environment Technology CO., Ltd, Beijing 100875, China;

2. Chifeng Thermal Power Plant, Chifeng 024000, China)

**Abstract:** The magnetic suspensible particles was put into MBR, the membrane fouling was controlled through improving the feature of sludge. The result indicated that the optimum absorbent is  $De/Fe_3O_4$  and composite particles of diatomite, the optimum volume of absorbent is 0.1 g/L. The fouling rate of MBR which with suspensible magnetic composite particles ( $De/Fe_3O_4$ ) is lower than the one without any particles. The MBR with particles removes the extracellular polymers (EPS) in the mixed liquid of sludge effectively, and increases the sludge particle size, then improves the mixed liquid characteristics, which could delay the growth of TMP and control the membrane fouling, reduce the frequency of cleaning and the cost of operating.

**Key words:** MBR; membrane fouling; magnetic suspended particles; EPS

膜生物反应器(MBR)具有污泥浓度高、占地面积小、自动化程度高、出水水质好等众多优点,因而受到国内外学者的广泛关注<sup>[1-2]</sup>,是水处理与回用的关键技术。与其他工艺相结合<sup>[3-5]</sup>,可处理高浓度有机污水。在膜过滤分离过程中,活性污泥混合液中的微生物及其胞外聚合物(EPS)、溶解性微生物产物(SMP)、和水中的其它污染物等会吸附在膜表面形成泥饼层或造成膜孔阻塞,产生膜污染导致膜通量下降。为此,人们研究了抗污染膜材料、采用了优化操作条件、强化曝气、反洗清洗或者向反应器添加颗粒物等手段来减轻膜污染,提高水通量。对于 MBR,通过改变混合液的特性来防止膜污染将是一条重要且可行的途径。近年来,国内外一些研究者向 MBR 中投加粉末活性炭(Powdered activated carbon, PAC)以提高处理效果和减缓膜污染<sup>[2,6-8]</sup>。

本实验是通过制备四氧化三铁/硅藻土复合颗粒,将其加入到 MBR 反应器中做平行对比实验,研究其在提高 MBR 出水水质、加强磁性悬浮颗粒吸附溶解性微生物产物(SMP)及控制膜污染速率等方面效果,以解决 MBR 实际应用中的膜污染问题。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验装置与流程

实验装置如图 1 所示。MBR A 作为参照; MBR B 中加入磁性悬浮颗粒。反应器有效容积为 8 L,膜组件为聚偏氟乙烯(PVDF)平板膜组件,膜孔径为 0.1  $\mu\text{m}$ ,单片膜面积为 0.05  $\text{m}^2$ ,2 片膜并联排放,距反应器底 3 cm。对 MBR B 反应器中添加四氧化三铁/硅藻土复合颗粒,浓度为 1000 mg/L,作平行对比实验。两套反应器的工艺流程相同:污水注入高

收稿日期:2013-03-09; 修回日期:2013-03-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21177019)

作者简介:薛源(1983-),男,内蒙古赤峰市人,博士,工程师,主要从事水污染新型工艺技术的研发与推广。

通讯作者:马玲(1979-),女,内蒙古赤峰市人,工程师,主要从事于膜技术的应有研究。

位水箱中,在浮球阀的控制下,污水由高位水箱流入恒位水箱,再进入 MBR 中。混合液经膜过滤后,由水泵导出。系统采用全曝气间歇出水模式运行,抽停比为 5:1。

接种活性污泥取自大连市凌水河污水处理厂曝气池活性污泥,采用 SBR 法培养,运行 8 h,静置 2 h,换水 1 h,经一个月驯化,活性污泥 MLSS 达到 4 000 mg/L 左右,SVI 在 100 左右,污泥成熟;MBR A 与 MBR B 中活性污泥起始浓度分别为 3 546 mg/L 和 3 710 mg/L,De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 逐天加入,最终浓度为 1 000 mg/L,整个实验过程中不进行排泥;控制 HRT 为 6 h 左右,DO 为 2.5 mg/L 左右。

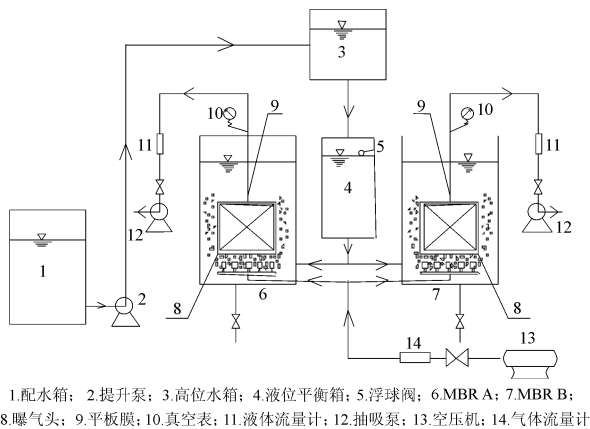


图1 实验装置示意图

## 1.2 实验原水水质

实验进水为模拟生活污水,水质指标见表 1。

## 1.3 分析方法

采用标准方法分析膜出水的化学需氧量(COD)、氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、亚硝酸氮(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N)、硝酸氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)和总磷(TP)<sup>[9]</sup>。MLSS 采用重量法测定,pH 值采用 pH 计(Sartorius AG)测定,溶解氧使用 YSI Model-55 溶解氧仪测定,浊度采用 722E 型可见分光光度计(680 nm)测定,PVDF 膜清水通量用隔膜真空泵(津腾 GM-1.00)测定。多糖和蛋白质的测定分别采用蒽酮比色法和考马斯亮蓝法<sup>[10]</sup>。胞外聚合物(EPS)和溶解性微生物产物(SMP)的提取方法根据文献[10]。

表1 原水水质指标 mg/L

水质指标	COD	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N
变化范围	183~198	10.8~11.1	1.4~1.5	0
平均值	191	10.9	1.45	0

## 1.4 磁性悬浮颗粒的制备

本实验采用共沉淀法制备磁性悬浮颗粒,其实

验步骤如下:

(1)四氧化三铁的制备方法。将 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 用去离子水溶解,其摩尔比为:Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 1/2。然后将溶液通 30 min N<sub>2</sub> 以排除 O<sub>2</sub>,溶液中铁盐含量大约为 15 mg/mL。溶液在 N<sub>2</sub> 保护下于 60℃ 水浴中快速搅拌 5 min,向溶液中缓慢加入氨水直到 pH 达到 8.0 为止。溶液在 60℃ 水浴下转化 30 min,生成的沉淀物用外磁场分离,上清液倒入另一锥形瓶中,沉淀用去离子脱氧水清洗 4 次,然后再 40℃ 下真空干燥。

(2)四氧化三铁/硅藻土复合颗粒制备方法。向 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 混合溶液中添加硅藻土粉末,其投加比为 10 mmol Fe/g 硅藻土。其余步骤同四氧化三铁的制备方法。

(3)四氧化三铁/活性炭复合颗粒制备方法。向 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 混合溶液中添加活性炭粉末,其余步骤同四氧化三铁/硅藻土复合颗粒制备方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性悬浮颗粒的吸附性能

本实验通过摇瓶测试决定选取复合颗粒的种类和最佳投药量。

(1)吸附剂的选取。摇瓶测试开始前两小时从实验装置取新鲜的 MBR 泥水混合液样品,测量每种原水样品的 SMP。样品的污泥浓度(MLSS)含量为 8~10 g/L。摇瓶测试开始前将三种磁性悬浮颗粒加入去离子水中,所有颗粒在摇瓶测试前均匀混合 1 h,在所有颗粒混合完成后摇瓶测试立即开始。三种颗粒的样品在 500 mL 烧杯中混匀,在温度 20 ± 0.5℃ 和转速 150 r/min 的条件下,放在转动摇床(HQ 45)上混合 1 h。样品混合 1 h 后,过滤样品,待测。SMP 浓度可以表示成蛋白质和多糖浓度的总和,SMP 的测量同时测定平行样。

首先,通过摇瓶测试比较相同剂量的四氧化三铁颗粒(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、四氧化三铁/活性炭复合颗粒(ACF/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)和四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)对 SMP 的去除效果。实验结果如图 2。由图 2 可以看出,3 种颗粒相对于 SMP 都有一定的吸附效果,而两种复合颗粒对 SMP 的去除效果好于四氧化三铁颗粒。其中投加 ACF/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合颗粒对蛋白质去除最多;而投加 De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合颗粒对多糖去除率最高。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒、ACF/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合颗粒对原混合液中的总的 SMP 去除率分别为

32.57%、39.70%和57.53%,所以确定本实验投加的颗粒为四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)。

(2)最佳投药量的确定。通过摇瓶测试确定投加的四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)去除SMP的最佳投药量。实验结果如图3。由图3可知,当复合颗粒剂量为0.1 g/L时,对SMP中蛋白质的去除最多;而当复合颗粒剂量为0.15 g/L时,对SMP中多糖的去除最多。在剂量为0.025、0.05、

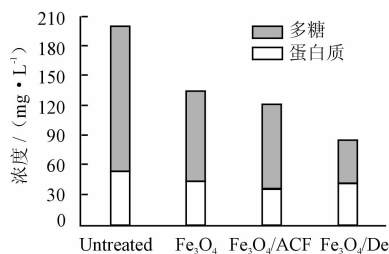


图2 三种磁性悬浮颗粒吸附效果比较

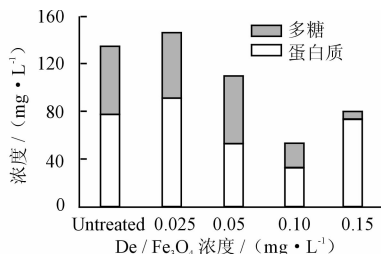


图3 不同剂量的四氧化三铁/硅藻土复合颗粒对SMP的吸附效果比较

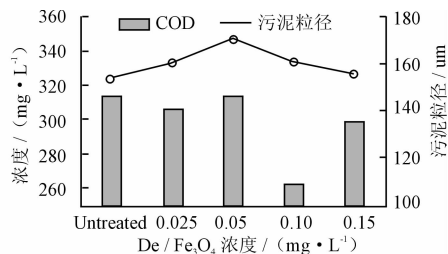


图4 不同剂量对COD和污泥粒径的影响

图4表明不同剂量的磁性悬浮颗粒对COD和污泥粒径的影响。从图中可知,投加颗粒后COD明显降低。随着投加量的增加,COD的浓度呈现出先下降再上升的趋势,说明,适量的吸附剂可以去除一定的COD,但是投药过多将破坏污泥絮体结构,反而则使COD增加。污泥粒径与COD的变化趋势相同,在投药量为0.05 g/L时污泥粒径最大,污泥粒径越大在过滤的过程中在滤饼层中形成较大的空隙,从而形成阻力较小的污染层,可有效减缓膜污染。综合图3和4确定投加的四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)的实验最佳剂量为0.1 g/L。

## 2.2 投加磁性悬浮颗粒的MBR连续运行测试

图5表示投加磁性悬浮颗粒的MBR连续运行期间跨膜压差与通量的变化。

在连续运行的30 d中,膜通量的初始设置均相同(12 L/(m<sup>2</sup>·h)),但是最终膜通量却有很大区别,投加磁性悬浮颗粒的MBR B膜通量为未投加颗粒的MBR A膜通量的2倍,而跨膜压差(TMP)则没有太大差别,MBR B的TMP略低于MBR A。MBR B的膜通量衰减趋势很小,最终出水通量为9.2 L/(m<sup>2</sup>·h),而MBR A池的膜通量衰减至4.5 L/(m<sup>2</sup>·h)。较大粒径的污泥形成的滤饼层一般比较松散,对于保持稳定的出水通量有积极的作用,由此可见,投加磁性复合颗粒,对于加强膜生物反应器的通量稳定性与提高膜的抗污染性,有着十分重要的作用。

0.1和0.15 g/L时相对SMP的去除率分别为-8.56%、17.94%、60.18%和40.58%。少量的投药不能起到吸附效果,而过量的投加颗粒可能破坏包埋SMP的污泥絮体的结构,使吸附的SMP又重新进入反应池内。因此,本实验中,四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)的最佳剂量为0.1 g/L。

同时通过考察不同剂量颗粒对COD去除和污泥粒径的影响,进而考察投加颗粒的最佳剂量(图4)。

## 2.3 MBR的出水水质比较

MBR的出水水质如表2。由表2可知,投加De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合颗粒的膜生物反应器出水的COD、氨氮、硝酸氮的去除效果,均优于参比MBR。结果表明,投加复合颗粒,可在一定程度上增强MBR对污染物的去除效果。

表2 MBR出水水质 mg/L

水质指标	COD	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N
De/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - MBR 变化范围	4.58 ~ 10.84	1.37 ~ 4.25	3.79 ~ 10.10	0.045 ~ 0.159
平均值	5.66	2.51	7.58	0.090
参比 MBR 变化范围	2.17 ~ 20.95	2.35 ~ 3.92	5.56 ~ 11.07	0.004 ~ 0.054
平均值	13.55	3.19	8.93	0.034

## 2.4 污泥的EPS含量

EPS是公认的MBR中膜污染的主要因素。EPS主要来源于微生物的新陈代谢和细胞的自溶,主要成分是蛋白质和多糖。从结构上可将EPS分为紧密粘附的胞外聚合物(TB-EPS)和松散附着的胞外聚合物(LB-EPS)两部分。TB-EPS位于细胞体表面,与细胞壁结合牢固,LB-EPS在TB-EPS外层,结构松散,密度小,具有流变特性。实验中用多糖和蛋白质的量分别表示EPS的量<sup>[2]</sup>。

图6表示膜表面EPS中多糖浓度比较。由图可看出投加颗粒的MBR B池中膜表面LB-EPS含量为

412.5 mg/m<sup>2</sup>,而 MBR A 中,膜表面 LB - EPS 含量为 762.5 mg/m<sup>2</sup>; MBR B 池中膜表面 TB - EPS 含量为 1 237.5 mg/m<sup>2</sup>,而 MBR A 中,膜表面 TB - EPS 含量为 2 062.5 mg/m<sup>2</sup>。由图可知投加的四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)能减少吸附在膜上的多糖的浓度,进而降低膜污染速率,减少膜清洗次数。图 7 表示

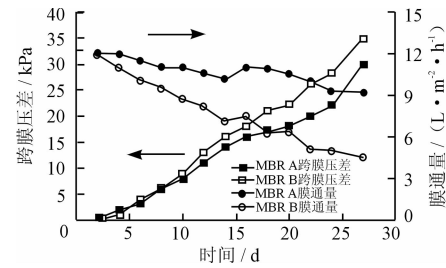


图5 投加颗粒的 MBR 连续运行期间跨膜压差与通量的变化

综合图 6 和 7,投加颗粒的 MBR B 膜表面的 EPS 各组分均低于未投加颗粒的 MBR A,说明四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)有效的吸附污泥中的 EPS,减小溶液中 EPS 的浓度,从而延缓膜污染,减少膜清洗次数,降低运行成本。

### 3 结语

本实验是通过制备四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),将其加入到 MBR 反应器中做平行对比实验,研究其在提高 MBR 出水水质、加强磁性悬浮颗粒吸附溶解性微生物产物(SMP)及控制膜污染速率等方面效果,得出了以下结论:

(1)本实验中,最适投加吸附剂为四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),吸附剂的最适投加量为 0.1 g/L。

(2)投加复合颗粒的膜生物反应器的出水 COD、氨氮和硝酸氮都优于参比膜生物反应器的出水,说明复合颗粒能改善膜出水水质。

(3)研究发现,投加颗粒的 MBR B 膜表面的 EPS 各组分均低于参比 MBR,说明四氧化三铁/硅藻土复合颗粒(De/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)能有效的吸附污泥中的 EPS,减小溶液中 EPS 的浓度,加强膜生物反应器的通量稳定性,从而延缓膜污染,减少膜清洗次数,降低运行成本。

#### 参考文献:

[1] 曾一鸣. 膜生物反应器技术[M]. 北京:国防工业出版社,2007.  
[2] Meng Fangang, So - Ryong Chae, Anja Drews, et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Mem-

brane fouling and membrane material[J]. Water Research, 2009, 43:1489 - 1512.  
[3] 潘碌亭,罗华飞,张选军,等. UASB - 水解酸化 - 接触氧化 - MBR 工艺处理高浓度聚酯废水[J]. 给水排水, 2006, 32(11):57 - 59.  
[4] 朱光灿,孙毅,吕锡武. 附着缺氧 - 好氧生物膜工艺处理聚酯废水的研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2000, 30(4): 81 - 84.  
[5] 张赵田,蔡勋江,吕斯濠,等. 膜生物反应器处理聚酯生产废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(1): 27 - 31.  
[6] Iversena V, Villwock J, T da la Tore Garcia, et al. Impact of MBR flux enhancer on floc size distribution, dewaterability and shear stability. [J]. Desalination and Water Treatment, 2009, 6(1 - 3): 33 - 40.  
[7] Iversena V, Koseoglu H, Yigit N O, et al. Impacts of membrane flux enhancers on activated sludge respiration and nutrient removal in MBRs[J]. Water Research, 2009, 43(3):822 - 830.  
[8] Koseoglu H, Yigita N O, Iversen V, et al. Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1 - 2):57 - 64.  
[9] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京:中国环境科学出版社,2002.  
[10] Morgan J W, Forster C F, Evison L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludge[J]. Water Research, 1990, 24(6):743 - 750.

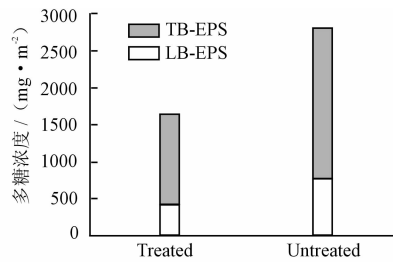


图6 膜表面多糖浓度

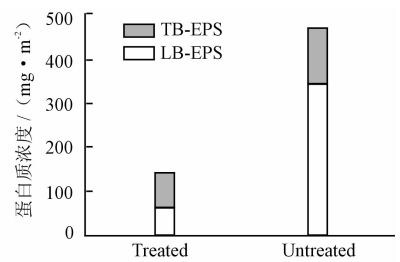


图7 膜表面蛋白质浓度