



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910070

中图分类号 X703

文献标识码 A

樊嘉文, 杨永哲, 杨宏勃, 等. 填料添加方式对 MBR 运行稳定性及膜污染特征的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2152-2163.

FAN Jiawen, YANG Yongzhe, YANG Hongbo, et al. Influence of the filler addition method on characteristics of operation stability and membrane fouling in MBR[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2152-2163.

填料添加方式对 MBR 运行稳定性及膜污染特征的影响

樊嘉文¹, 杨永哲^{1,*}, 杨宏勃², 李亚国²

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 陕西麦克罗生物科技有限公司, 渭南 714000

第一作者: 樊嘉文(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 废水生物处理理论与技术。E-mail: 2428120526@qq.com

*通信作者: 杨永哲(1970—), 男, 博士, 教授。研究方向: 废水处理理论与技术。E-mail: yongzhe.yang@xauat.edu.cn

摘要 为提高 MBR 的去除性能并延缓膜污染, 采用复合型悬浮生物膜强化膜生物反应器 (hybrid suspended biofilm enhanced membrane bioreactor, HSBE-MBR) 处理生物制药废水, 考察了填料添加方式对 HSBE-MBR 中典型污染物的去除特征、运行稳定性及膜污染特征的影响, 并分析了膜污染机理。结果表明: 缺氧区和好氧区添加填料时 (工况 1), TCOD、NH₄⁺-N 和 TN 平均去除率分别为 91.61%、97.08% 和 79.40%; 缺氧区、好氧区及膜区添加填料时 (工况 2), TCOD、NH₄⁺-N 和 TN 平均去除率分别为 91.09%、97.24% 和 83.66%。在上述 2 种工况下, HSBE-MBR 对 TCOD、NH₄⁺-N 和 TN 均具有良好的去除性能, 且运行稳定性良好, 工况 2 中 TN 去除率提高了 4.26%。在工况 1 下, 膜运行时间为 0.02~8.17 d; 在工况 2 下, 膜运行时间为 0.26~138 d。2 种工况下的膜污染机理均以滤饼层污染为主, 滤饼层阻力占比分别为 94.7% 和 90.1%; 膜区添加填料能够减缓膜表面滤饼层的形成, 使滤饼层阻力降低 8.07%; 同时, 混合液中溶解性微生物代谢产物 (soluble microbial products, SMP)、松散结合 EPS (loosely bound-EPS, LB-EPS) 和紧密结合 EPS (tightly bound-EPS, TB-EPS) 浓度分别由 (63.70±12.95)、(13.97±2.03) 和 (153.82±12.64) mg·g⁻¹ (工况 1) 降低为 (31.77±3.17)、(9.11±0.40) 和 (78.12±18.92) mg·g⁻¹ (工况 2)。粒度分布测定结果表明, 膜区添加填料后, 污泥平均粒径从 31.35 μm (工况 1) 增大至 34.71 μm (工况 2)。根据污染物去除特征及膜污染特征, 确定最优添加方式为在缺氧区、好氧区和膜区添加填料。上述研究结果可为提高 MBR 运行稳定性并改善膜污染提供参考。

关键词 复合型悬浮生物膜强化膜生物反应器 (HSBE-MBR); 生物制药废水; 填料添加方式; 膜污染; 混合液性质

生物制药废水是一种难处理的高浓度有机废水, 具有成分复杂、冲击负荷大、有机物含量高、可生化性差、色度深和毒性强等特点^[1]。视生产工艺不同, 生物制药废水往往还含有高浓度氨氮。膜生物反应器 (membrane bioreactor, MBR) 因其具有污泥停留时间长、污泥产量低和出水水质好等优点^[2], 近年来已成为生物制药废水处理领域的首选工艺之一。然而, 膜污染一直是制约 MBR 工艺广泛应用的主要因素。

收稿日期: 2019-10-14; 录用日期: 2019-12-24

基金项目: 陕西省重点科技创新团队计划 (2017KCT-19-01); 陕西省重点产业链 (群) 项目 (2017ZDCXL-GY-07-02)

已有研究^[3]表明, 优化操作条件、改善混合液特性和开发膜材料等方法可缓解膜污染进程。其中, 添加填料是一种能够快速、有效改善混合液特性并缓解膜污染的方法^[4]。HAZRATI 等^[5]在研究传统 MBR(R1) 与膜区添加悬浮聚乙烯填料的 MBR(R2) 对膜污染特征的影响时发现, 在反应器运行第 95 天, R1 和 R2 的跨膜压差 (trans-membrane pressure, TMP) 分别为 12 kPa 和 5 kPa, 滤饼层阻力分别为 $12.15 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 和 $5.83 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$, 污泥颗粒平均粒径分别为 44 μm 和 119 μm 。这表明膜区添加填料能够增大污泥粒径, 降低滤饼层阻力, 进而改善膜污染。RAFIEI 等^[6]在生物包封膜生物反应器 (bio-entrapped membrane bioreactor, BE-MBR) 膜区添加聚氨酯填料, 发现 BE-MBR 的膜运行周期为 21 d, 其溶解性微生物代谢产物 (soluble microbial products, SMP) 中蛋白质的浓度为 $33.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 比传统 MBR (conventional membrane bioreactor, CMBR) 膜运行周期延长 17 d, 蛋白质浓度降低 $164.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这表明膜区添加填料能够降低膜表面蛋白质的黏附, 延长膜运行周期。朱逸舟等^[7]将悬浮聚乙烯填料加入到 A²O-MBR 的好氧区中, 发现有机负荷从 $0.66 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 增加至 $1.98 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 出水 COD、NH₄⁺-N 和 TN 浓度均能保持在 50、5 和 15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 系统表现出良好的运行稳定性。填料种类及其添加方式对缓解膜污染有重要作用。CHENG 等^[8]指出, 悬浮型填料具有流化效果好、比表面积大、孔隙率高、附着生长的生物量较多、耐受反应器中有毒化合物的能力强等优点, 在 MBR 中应用广泛。宋咏等^[9]认为, 软质聚氨酯悬浮填料和硬性聚乙烯悬浮填料能够有效降低膜阻力, 提高膜组件的过滤性能。现阶段, 填料添加方式主要为单一好氧区添加^[10]或膜区添加^[11], 不同添加方式 (好氧区和膜区同时添加填料) 对污染物去除特征、运行稳定性和膜污染特征的相关研究鲜见报道。

本研究旨在开发一种复合型悬浮生物膜强化膜生物反应器 (hybrid suspended biofilm enhanced-membrane bioreactor, HSBE-MBR), 通过在 MBR 不同区域 (缺氧区、好氧区和膜区) 添加悬浮填料, 分析典型污染物的去除特征、SMP 和胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 浓度及其组分变化、污泥粒径分布特征等, 研究填料添加方式对处理效果、运行稳定性及膜污染特征的影响, 分析膜污染机理, 优化填料添加方式, 为生物制药废水实现稳定化处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

HSBE-MBR 总有效容积为 60 L, 包括缺氧区 10 L, 好氧区 33 L, 膜区 17 L。膜组件采用平板式微滤膜 (Kubota, 日本), 有效过滤面积为 0.11 m^2 , 平均孔径为 $0.4 \mu\text{m}$ 。在缺氧区设搅拌装置, 搅拌强度为 $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$, 以保证填料处于悬浮态; 好氧区和膜区分别设微孔曝气装置和大气泡曝气装置, 曝气强度为 $2.73 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$, 保持溶解氧浓度在 $2 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以实现冲刷膜表面, 减缓膜污染并使填料处于悬浮态的目的。出水泵与膜组件之间设压力变送器, 用以记录运行过程中 TMP 的变化, 当 TMP 达到 -35 kPa 时, 系统停止运行。膜组件清洗分为 2 步: 先使用海绵擦拭膜表面进行物理清洗; 再将膜组件依次浸泡至 0.5% 柠檬酸和 0.2% 次氯酸钠溶液中完成化学清洗, 浸泡时间分别为 8 h 和 20 h。HSBE-MBR 实验装置如图 1 所示。

1.2 运行条件及实验原水水质

本研究选取了 2 种悬浮生物膜填料, 分别为 SPR-1 型悬浮填料和聚氨酯填料。SPR-1 型

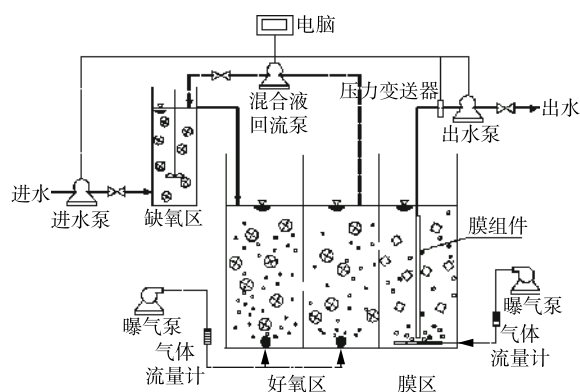


图 1 HSBE-MBR 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the HSBE-MBR

悬浮填料为直径 25 mm, 高 10 mm 的多孔柱体, 比表面积为 $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, 密度为 $0.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 生物膜厚度约为 0.3~0.5 mm; 聚氨酯填料为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的立方体, 孔隙率为 98%, 密度为 $0.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 生物膜厚度约为 1~1.5 mm。

HSBE-MBR 以连续进水、间歇出水的方式运行, 运行/间歇时间为 9 min/6 min, 水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 为 72 h, 膜通量为 $12.5 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 混合液回流比为 400%。HSBE-MBR 按照 2 种工况运行: 在工况 1 下, 在缺氧区和好氧区添加 SPR-1 型悬浮填料, 添加比例为 35%(填料体积/各区体积), 运行时间为 120 d; 在工况 2 下, 在缺氧区和好氧区添加 SPR-1 型悬浮填料, 且在膜区添加聚氨酯填料(添加比例为 35%), 运行时间为 173 d。实验原水取自陕西某生物制药厂废水调节池, 主要水质指标见表 1。

表 1 原水水质
Table 1 Raw water quality

工况	取样次数 n	项目	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)				
			TCOD	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	TN
1	20	范围	2 652.26~7 483.91	291.41~630.22	12.89~45.50	0~14.29	317.49~653.16
		平均值±标准差	4 034.49±1 238.23	394.49±88.55	21.25±6.96	1.34±3.15	417.08±89.72
2	44	范围	1 903.07~5 026.94	191.02~662.29	0.57~52.89	0~1.90	204.09~681.86
		平均值±标准差	3 317.34±698.34	413.14±95.61	16.99±7.92	0.22±0.39	430.34±96.18

1.3 测定与分析方法

TCOD、氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$)、亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2^-\text{-N}$)、MLSS 和 MLVSS 等常规指标采用文献中的方法^[12]测定。膜区样品由膜区污泥混合液在 $4\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 6 min, 并取上清液, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 滤出后得到。SMP、松散结合 EPS (loosely bound-EPS, LB-EPS) 和紧密结合 EPS (tightly bound-EPS, TB-EPS) 的提取采用加热法^[13], 蛋白质和多糖的测定分别采用 Folin-酚试剂法^[14]和蒽酮-硫酸法^[15]。污泥粒径的测定采用激光粒度仪 (LS230/SVM+, 美国)。SMP 和 EPS 中荧光物质和有机物官能团的测定分别采用荧光分光光度计 (excitation-emission matrix, EEM)(F-7000, 日本) 和傅里叶变换红外光谱仪 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)(IS50, 美国)。膜阻力计算方法^[16]见式 (1) 和式 (2)。

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad (1)$$

$$R_t = R_m + R_c + R_p \quad (2)$$

式中: J 为膜通量, $\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$; ΔP 为膜两侧的压力差, Pa; μ 为透过液黏度, Pa·s; R_t 为总阻力 (当系统 TMP 达到 -35 kPa 时进行测定), m^{-1} ; R_m 为膜固有阻力 (膜在清水中测定), m^{-1} ; R_p 为膜孔阻力 (膜去掉滤饼层后在清水中测定), m^{-1} ; R_c 为滤饼层阻力 (由 $R_t - R_m - R_p$ 计算而得), m^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 典型污染物去除特征及运行稳定性

1) TCOd 去除特征及运行稳定性。由图 2 可知: 在工况 1 下, 进水 TCOd 为 $(4\ 034.49 \pm 1\ 238.23) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 TCOd 为 $(327.06 \pm 76.26) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其去除率为 $(91.61 \pm 1.84)\%$, 平均容积去除速率为 $1.24 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; 在工况 2 下, 进水 TCOd 为 $(3\ 317.34 \pm 698.34) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 TCOd 为 $(288.93 \pm 59.25) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 $(91.09 \pm 1.75)\%$, 平均容积去除速率为 $1.01 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。上述结果表明: HSBE-MBR 出水水质稳定, 在其缺氧区、好氧区和膜区添加填料对 TCOd 的去除率均可达到 90% 以上,

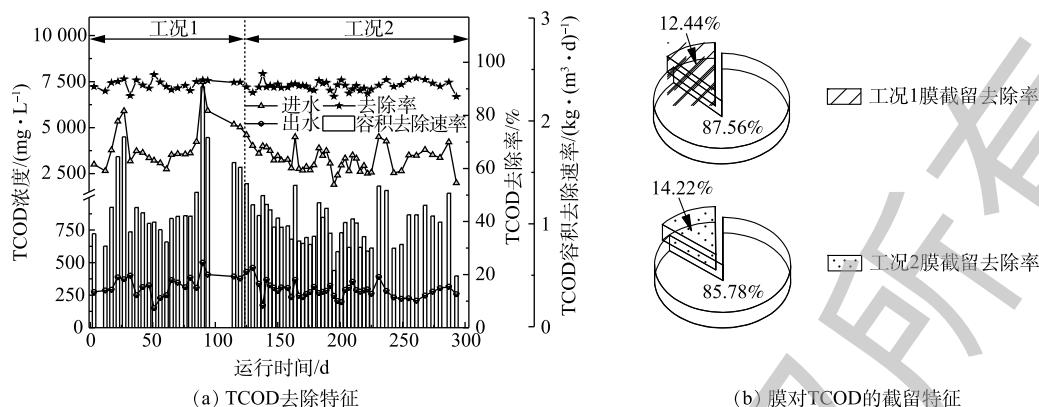


图 2 HSBE-MBR 的 TCOD 去除特征

Fig. 2 Characteristics of COD removal in HSBE-MBR

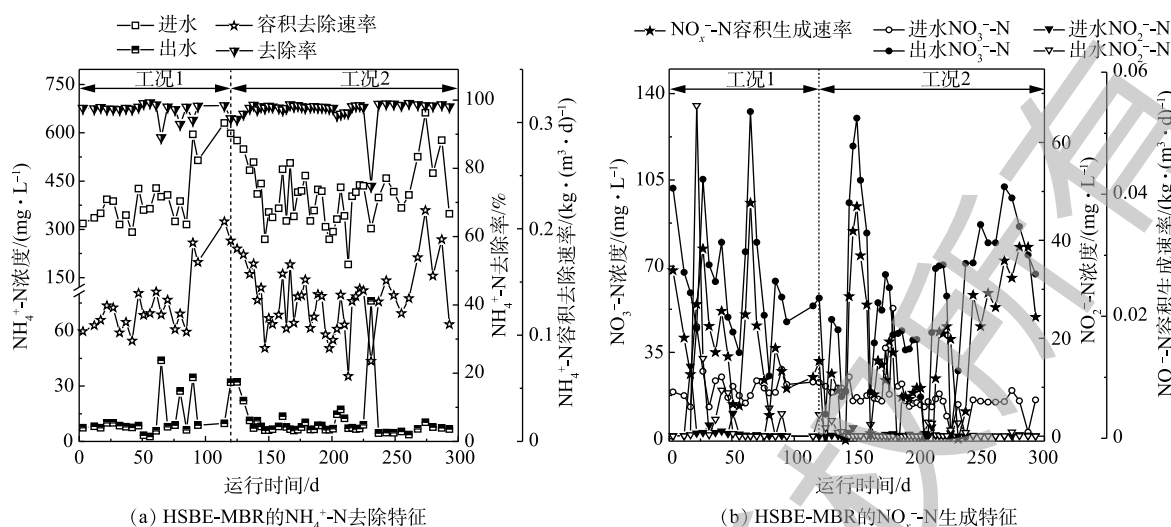
运行稳定性良好；TCOD 平均容积去除速率下降了 18.54%，其原因在于，工况 2 中的进水 TCOD 明显低于工况 1。进一步分析发现，在 2 种工况下，膜对 TCOD 的去除贡献率分别为 $(12.44 \pm 4.19)\%$ 和 $(14.22 \pm 7.59)\%$ ，在膜区添加填料后，膜截留对 TCOD 的去除贡献率略有增加。

KHAN 等^[17]分别利用 CMBR 和膜区添加聚氨酯填料的附着型 MBR(attached growth MBR, AG-MBR)来处理模拟高强度生活污水的人工合成废水，在进水 COD 为 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下，COD 去除率均为 90% 以上，CMBR 与 AG-MBR 出水 COD 均保持在 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。HU 等^[10]通过在膜表面设置可拆卸有孔挡板，研究了聚乙烯填料与膜组件直接或间接接触对水质去除作用的不同影响，结果表明，当反应器中的进水 COD 为 $280\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，不同条件下的 COD 去除率均达 90% 以上，膜区添加填料对 TCOD 的去除性能无显著影响。由此可知，MBR 本身对 COD 的去除率较高，因此，投加填料后的 HSBE-MBR 对 TCOD 去除率的提高并不十分明显。

由图 2 还可知：在工况 1 下，TCOD 进水平均有机负荷由 $1.15\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (第 32~85 天) 升高至 $2.49\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (第 90 天)，即在有机负荷提高至 2.17 倍时，出水 TCOD 为 $302.41\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $499.19\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对应的去除率为 91.21% 和 93.33%；在工况 2 下，TCOD 进水平均有机负荷由 $0.88\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (第 216~225 天) 升高至 $1.5\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ (第 231 天)，即在有机负荷提高至 1.69 倍时，出水 TCOD 为 $279.41\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $389.60\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率为 89.44% 和 91.33%。上述结果表明，有机负荷提高至 2.17 倍 (工况 1) 和 1.69 倍 (工况 2) 时，出水 TCOD 去除率均维持在 89.44%~93.33%，在 2 种不同添加方式下，TCOD 的去除稳定性均较好。

2) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除特征、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 生成特征及运行稳定性。由图 3 可知：在工况 1 下，进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $(394.49 \pm 88.55)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $(11.74 \pm 10.42)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率为 $(97.08 \pm 2.34)\%$ ；在工况 2 下，进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $(413.13 \pm 95.61)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $(10.89 \pm 11.63)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率为 $(97.24 \pm 3.58)\%$ 。在 2 种工况下， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均容积去除速率均为 $0.13\ \text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 。上述结果表明，膜区添加填料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率和平均容积去除速率无显著影响。其原因在于，HSBE-MBR 由缺氧区、好氧区和膜区组成，膜的高效截留作用使世代较长的硝化细菌在反应器中充分发挥其作用^[18]，系统中硝化细菌数量多且活性较高，硝化作用彻底，膜区添加填料并未显著增加硝化细菌的数量。

由图 3 可知：在工况 1 下，第 115 天时，进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度由 $396.95\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (第 47~94 天) 增至 $630.22\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均浓度提高至 1.59 倍，但 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率仍保持稳定 (96.51% 和 98.45%)，出水浓度分别为 $14.36\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.76\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；同样，在工况 2 下，第 274 天时，进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度由 $409.23\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (第 237~268 天) 升高至 $662.29\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均浓度提高至 1.54 倍，但 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率仍保持稳定 (98.88% 和 98.43%)，出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度分别为 $4.60\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.37\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可以看出，在 2 种不同添

(a) HSBE-MBR的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除特征(b) HSBE-MBR的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 生成特征图3 HSBE-MBR的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除特征及 $\text{NO}_x\text{-N}$ 生成特征Fig. 3 Characteristics of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal and $\text{NO}_x\text{-N}$ generation in HSBE-MBR

加方式下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除稳定性均较好。

由图3还可知: 在工况1下, 出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 $(65.29 \pm 24.98) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度为 $(5.85 \pm 14.77) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均容积生成速率为 $0.02 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; 在工况2下, 出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 $(55.94 \pm 31.07) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度为 $(0.62 \pm 1.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均容积生成速率为 $0.01 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。上述结果表明, 在2种填料添加方式下, 出水 $\text{NO}_x\text{-N}$ 主要以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 形式存在, 且膜区添加填料削弱了反应器中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的累积。这是因为添加填料后, 当溶解氧从填料表面向其内部扩散时, 会在其内部形成缺氧微环境, 有助于提高反应体系的反硝化能力。与工况1相比, 工况2中的出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度减少了16.71%, $\text{NO}_x\text{-N}$ 平均容积生成速率降低了50%。较工况1而言, 工况2在膜区添加填料后, 除好氧区外, 膜区也出现缺氧的微环境, $\text{NO}_x\text{-N}$ 的反硝化效果进一步增强, HSBE-MBR中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的累积减弱。

3) TN去除特征及运行稳定性。由图4可知: 在工况1下, 进水TN浓度为 $(417.08 \pm 89.72) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水TN浓度为 $(82.87 \pm 31.75) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN去除率为57.84~90.25%, 平均去除率为79.40%, 平均容积去除速率为 $0.11 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; 在工况2下, 进水TN浓度为 $(430.34 \pm 96.18) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水TN浓度为 $(67.45 \pm 27.94) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN去除率为73.95~95.41%, 平均去除率为83.66%, 平均容积去除速率为 $0.12 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。可以看出, 工况2中TN去除率和平均容积去除速率分别比工况1提高了4.26%和8.33%。KURITA等^[11]通过对比CMBR与在膜区添加悬浮填料的MBR对TN去除性能的影响发现, 添加填料后TN去除率为19.2%, 与CMBR相比, TN去除率提高了10%以上, TN去除性能明显优于CMBR。NGUYEN等^[19]研究发现, 膜区添加悬浮填料后, 出水TN浓度仅为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN去除率可达64.0%。上述结果表明, 工况1中的TN去除性能良好, 工况2进一步了提高HSBE-MBR的脱氮能力。IVANOVIC等^[20]的研究表

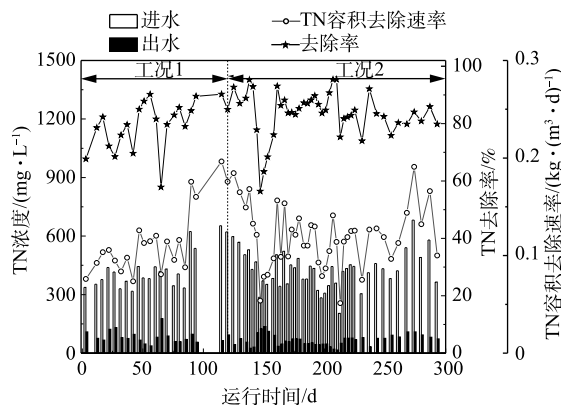


图4 HSBE-MBR的TN的去除特征

Fig. 4 Characteristics of TN removal in HSBE-MBR

明, 较高的 TN 去除率主要归因于同步硝化/反硝化作用 (simultaneous nitrification/denitrification, SND), 而填料表面好氧及内部缺氧的环境, 恰好提供了 SND 需要的良好条件。因此, 在好氧区和缺氧区添加填料后, 填料 SND 作用逐渐形成, 膜区添加填料后, 进一步增大了 SND 作用发生的体积, 使脱氮能力得到强化。

此外, 在 2 种不同添加方式下, MBR 对于 TN 的去除均较为稳定。这表现在第 90 天时, 进水 TN 平均浓度由 $393.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (第 51~85 天) 升高至 $623.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 提高至 1.59 倍, 去除率和出水浓度分别为 84.48% 和 $96.77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与之前的 80.35% 和 $77.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 相比, 基本持平; 同样, 在第 274 天时, 进水 TN 平均浓度由 $424.87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (第 225~268 天) 升高至 $681.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 提高至 1.60 倍, 去除率和出水浓度分别为 84.03% 和 $108.87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与之前的 82.24% 和 $72.52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 相比, 基本持平。

2.2 膜污染特征及膜污染机理解析

由图 5 可知: 工况 1 下, 膜运行时间为 0.02~8.71 d; 工况 2 下, 膜运行时间为 0.26~138 d。膜区添加填料后, 膜运行时间最长可达 138 d, 比工况 1 的最长膜运行时间增加 15 倍。由图 5 还可知: 工况 1 下, TMP 在 8.17 d 内迅速增加至 35 kPa; 工况 2 下, 前 9 d 时, TMP 增长较快, 由 2.01 kPa 上升到 7.41 kPa, 但在第 10~110 天时, TMP 增长缓慢, 第 111~138 天时, TMP 从 10.72 kPa 跃升至 35 kPa。因此, 膜区添加填料能够显著控制膜污染进程。

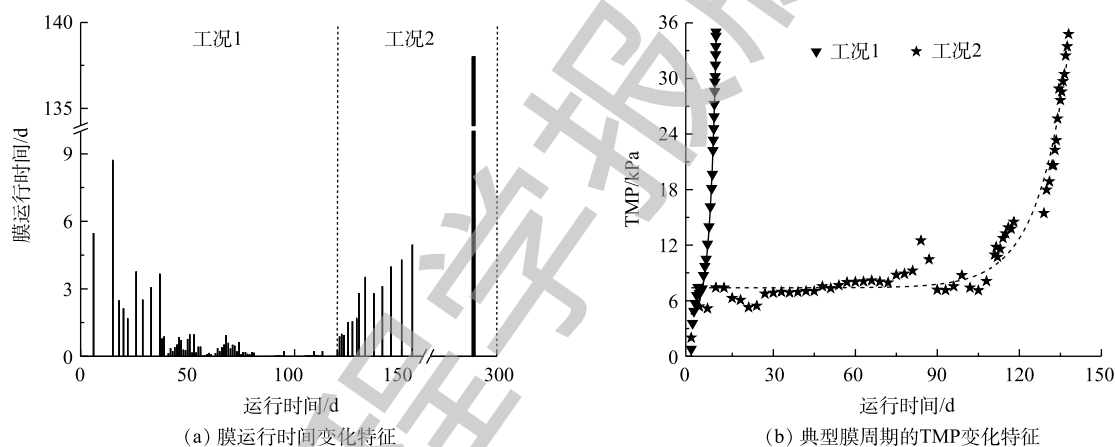


图 5 HSBE-MBR 的膜运行时间及 TMP 变化特征

Fig. 5 Variation characteristics of operation time and TMP in HSBE-MBR

由表 2 可知: 在 2 种工况下, 滤饼层阻力 (R_c) 在总阻力 (R_t) 中的占比分别为 94.7% 和 90.1%, 故总阻力均以滤饼层阻力为主, 膜污染机理为滤饼层污染, 工况 2 中的滤饼层阻力占比较工况 1 下降了 4.60%; 此外, 工况 2 中的滤饼层阻力较工况 1 降低了 8.07%。上述结果表明, 膜区填料对膜表面直接的冲刷作用显著减缓了滤饼层的形成^[21], 进而增加了膜运行时间。

由图 6 可知: 工况 1 下, SMP、LB-EPS、TB-EPS 和 TEPS 的含量分别为 (63.70 ± 12.95) 、 (13.97 ± 2.03) 、 (153.82 ± 12.64) 和 $(167.79\pm 12.95) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 在工况 2 下, SMP、LB-EPS、TB-EPS 和 TEPS 的含量分别为 (31.77 ± 3.17) 、 (9.11 ± 0.40) 、 (78.12 ± 18.92) 和 $(87.22\pm 18.94) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与工况 1 相比, 分别减少 50.1%、34.7%、49.2% 和 48.02%。由此可以看出, HSBE-MBR 的主要膜污染物质为 SMP 和 TB-EPS, 在膜区添加填料

表 2 不同工况下的膜阻力分布特征

Table 2 Characteristics of membrane resistance distribution at different operation conditions

阻力类型	工况1		工况2	
	膜阻力/ (10^{11} m^{-1})	占比/%	膜阻力/ (10^{11} m^{-1})	占比/%
R_m	0.71	1.7	0.54	1.4
R_p	1.49	3.6	3.42	8.5
R_c	39.28	94.7	36.11	90.1
R_t	41.48	100	40.07	100

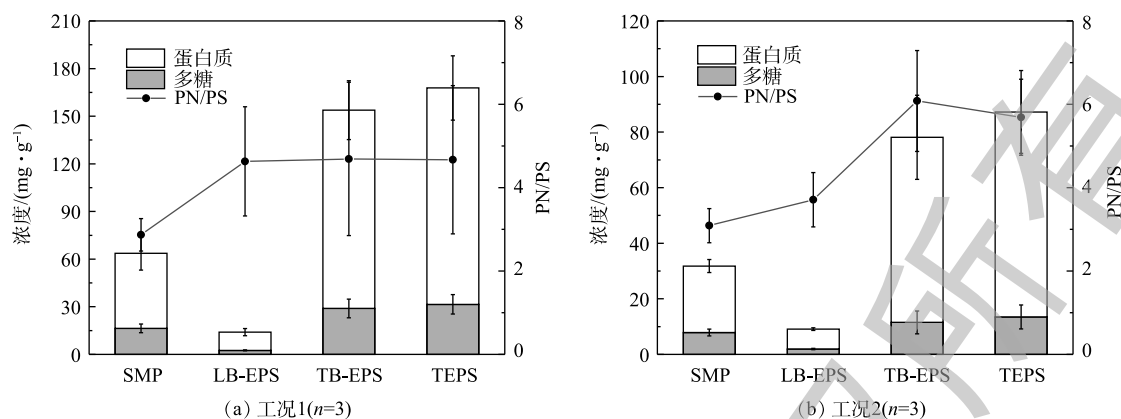


图6 HSBE-MBR中SMP和EPS的组分变化特征

Fig. 6 Characteristic of component variation of SMP and EPS in HSBE-MBR

后, SMP、LB-EPS和TB-EPS含量均有所降低。

多糖和蛋白质被认为是组成SMP和EPS的主要成分^[22]。由图6还可知:工况2下,SMP、LB-EPS、TB-EPS和TEPS中蛋白质浓度分别为 (23.9 ± 2.34) 、 (7.14 ± 0.49) 、 (66.6 ± 15.2) 和 (73.74 ± 14.90) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与工况1相比,分别减少49.5%、37.5%、46.7%和45.90%;工况2下,多糖浓度分别为 (7.87 ± 1.24) 、 (1.96 ± 0.24) 、 (11.5 ± 4.09) 和 (13.48 ± 4.29) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与工况1相比,分别减少52.1%、22.7%、60.2%和57.21%。上述结果表明:在2种不同工况下,SMP和EPS中占比最多的组分为蛋白质;多糖是对改善膜污染贡献最大的组分,蛋白质次之。其原因在于,膜区添加填料后附着生物量增大,导致多糖合成量减小。另外,还有一部分多糖会吸附在填料上,使得污泥混合液中的多糖含量显著降低^[23]。进一步分析发现,2种工况下,SMP、TB-EPS和TEPS中蛋白质与多糖的比值(protein/polysaccharide, PN/PS)分别从 2.87 ± 0.39 、 4.69 ± 1.78 和 4.67 ± 1.78 增加至 3.09 ± 0.41 、 6.08 ± 1.21 和 5.69 ± 0.91 。膜区添加填料后提高了PN/PS值。HAN等^[24]认为,PN/PS增大会增强SMP和EPS的疏水性,从而提高污泥絮体的吸附和沉降性能。因此,膜区添加填料有助于改善污泥混合液性质,进而缓解膜污染。

由图7可知,在SMP、LB-EPS和TB-EPS中,共检测到峰A和峰B2种荧光峰。峰A(Ex/Em= $(350 \sim 370)$ nm/ $(445 \sim 455)$ nm)的荧光主要由腐殖酸产生^[25];峰B(Ex/Em= $(290 \sim 295)$ nm/ $(360 \sim 365)$ nm)主要与蛋白质衍生的化合物有关,荧光主要由色氨酸类蛋白质产生^[26]。在2种不同工况下,SMP、LB-EPS和TB-EPS的特征峰相似,这是因为2种工况运行的原水水质基本相同^[27]。此外,SMP和LB-EPS各检出1种峰,而TB-EPS中同时存在2种峰。由图7还可知:与工况1相比,工况2的SMP中峰A的荧光强度(fluorescence intensity, FI)降低了19.5%;LB-EPS中峰B的FI降低了16.2%;TB-EPS中峰A和峰B的FI分别降低了6%和0.7%。上述结果表明,膜区添加填料有助于降低SMP、LB-EPS和TB-EPS中色氨酸类和腐殖酸类物质的浓度。

由图8可知,在2种工况下,SMP、LB-EPS和TB-EPS在IV位置(1121 cm^{-1} 附近)均出现较强的吸收峰。此吸收峰代表C—O的伸缩振动,归属于多糖类物质的吸收峰^[28]。此外,在I位置(3451 cm^{-1} 附近)、II位置(1631 cm^{-1} 附近)和III位置(1384 cm^{-1} 附近)也均存在3个吸收峰,分别代表O—H伸缩振动、C=C伸缩振动和C—H弯曲振动,归属于蛋白质类物质吸收峰^[1]。上述结果表明,SMP、LB-EPS和TB-EPS的主要成分为多糖和蛋白质。由图8还可知,与工况1相比,工况2中的SMP、LB-EPS和TB-EPS各吸收峰透过率均有所增大,即各吸收峰代表的有机物浓度降低。这表明在膜区添加填料能够降低污泥混合液中SMP、LB-EPS和TB-EPS的含量,进而对减缓膜污染起到积极作用。

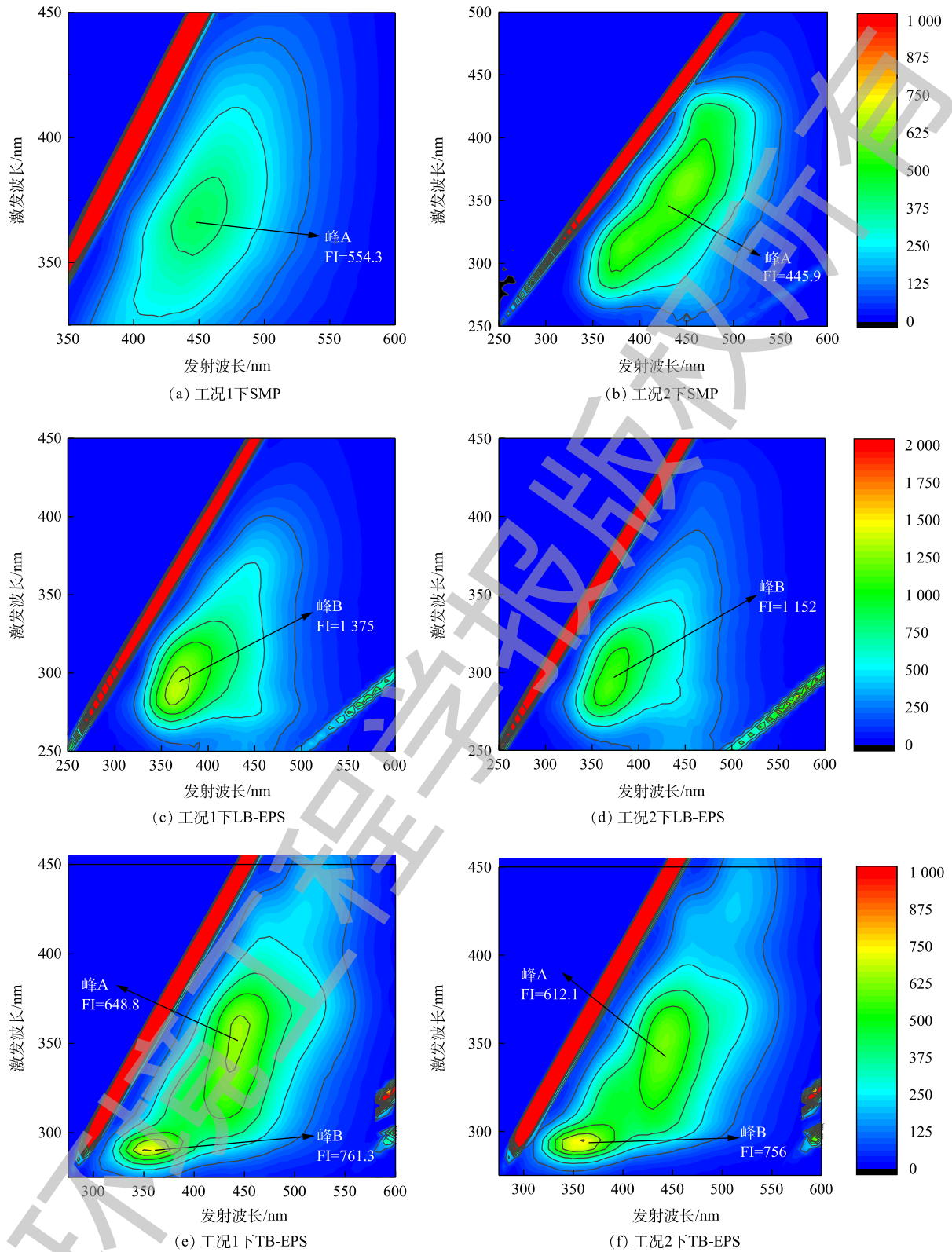


图 7 SMP、LB-EPS 和 TB-EPS 的三维荧光光谱

Fig. 7 Three-dimensional fluorescence spectra of SMP, LB-EPS and TB-EPS

由图9可知：在工况1下，污泥粒径分布在0.04~282.1 μm ；在工况2下，污泥粒径分布在0.04~1 143 μm 。在2种工况下，污泥平均粒径分别为31.35 μm 和34.71 μm ， d_{10} 分别为12.96 μm 和16.07 μm 。JIN等^[3]认为较高的曝气强度易使污泥颗粒破碎。在本研究中，在膜区添加填料后，实际曝气强度有所降低，有利于提高污泥絮体的团聚能力，从而促进较大污泥颗粒的形成。谢元华等^[29]的研究表明，当污泥平均粒径在20~60 μm 时，膜过滤阻力随污泥平均粒径减小而增大。在工况2下，污泥平均粒径和 d_{10} 均有所增大，因此，膜区添加填料减小了膜过滤阻力，进而使膜性能得到了改善。

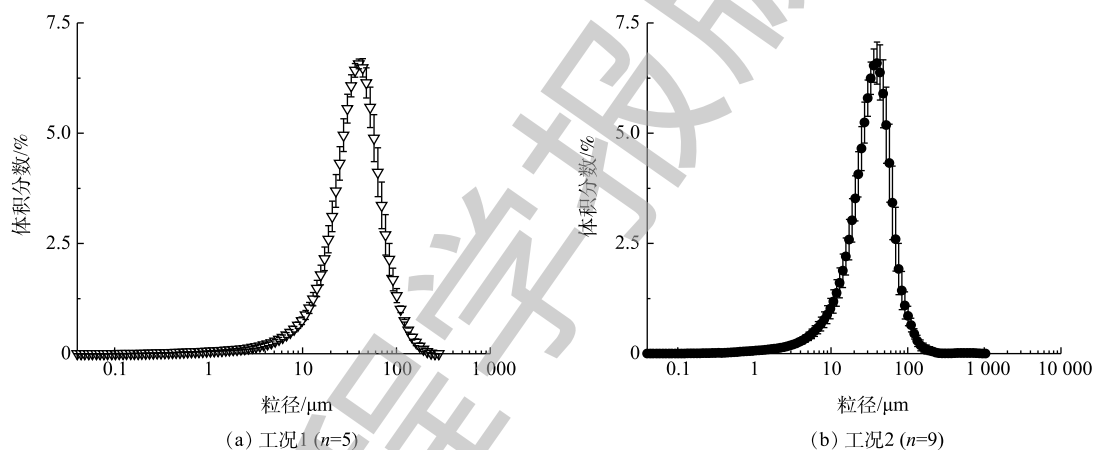


图9 HSBE-MBR的污泥粒径分布特征

Fig. 9 Particle size distribution for sludge in HSBE-MBR

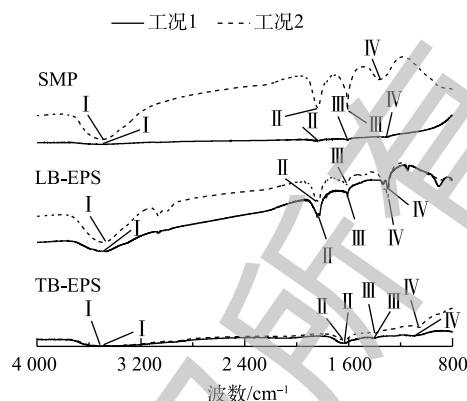
3 结论

1) HSBE-MBR在不同填料添加方式下均可稳定运行，且对生物制药废水中TCOD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和TN的去除效果良好，在工况1和工况2下的平均去除率分别为91.61%和91.09%、97.08%和97.24%、79.40%和83.66%，膜区添加填料后TN去除率和容积去除速率分别提高了4.26%和8.33%。

2) HSBE-MBR的膜污染机理以滤饼层污染为主，填料对膜表面的冲刷使滤饼层阻力降低了8.07%，其在总阻力中的占比降低了4.60%，最长膜运行时长由8.71 d增至138 d。确定最优添加方式为在缺氧区、好氧区和膜区添加填料。

3) 膜区添加填料后，污泥混合液的性质得到改善，SMP、LB-EPS和TB-EPS的浓度由分别由(63.70±12.95)、(13.97±2.03)、(153.82±12.64) $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至(31.77±3.17)、(9.11±0.40)、(78.12±18.92) $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

4) 在膜区添加填料后，污泥平均粒径和 d_{10} 分别从31.35 μm 和12.96 μm 增大至34.71 μm 和16.07 μm 。



注：I为波数3 451 cm^{-1} 附近出现的吸收峰；
II为波数1 631 cm^{-1} 附近出现的吸收峰；
III为波数1 384 cm^{-1} 附近出现的吸收峰；
IV为波数1 121 cm^{-1} 附近出现的吸收峰。

图8 SMP和EPS的FT-IR的光谱

Fig. 8 FT-IR spectra of SMP, LB-EPS and TB-EPS

参 考 文 献

- [1] KAYA Y, ERSAN G, VERGILI I, et al. The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 442(9): 72-82.
- [2] 张文静, 刘彤宙, 董文艺, 等. AGS-MBR组合工艺处理城市生活污水的运行参数优化[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(3): 624-632.
- [3] JIN L, ONG S L, NG H Y. Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 427: 250-258.
- [4] BAGHERI M, MIRBAGHERI S A. Critical review of fouling mitigation strategies in membrane bioreactors treating water and wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 258: 318-334.
- [5] HAZRATI H, SHAYEGAN J. Influence of suspended carrier on membrane fouling and biological removal of styrene and ethylbenzene in MBR[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 64: 59-68.
- [6] RAFIEI B, NAEIMPOOR F, MOHAMMADI T. Bio-film and bio-entrapped hybrid membrane bioreactors in wastewater treatment: Comparison of membrane fouling and removal efficiency[J]. *Desalination*, 2014, 337(1): 16-22.
- [7] 朱逸舟, 李秀芬, 王新华, 等. 高有机负荷冲击对填料型MBR运行性能的影响[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5): 1985-1992.
- [8] CHENG D L, NGO H H, GUO W S, et al. Anaerobic membrane bioreactors for antibiotic wastewater treatment: Performance and membrane fouling issues[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 714-724.
- [9] 宋咏, 胡静怡, 李永峰. 不同填料对减缓MBR膜污染影响的研究[J]. *环境科学与管理*, 2017, 42(3): 57-60.
- [10] HU J, REN H Q, XU K, et al. Effect of carriers on sludge characteristics and mitigation of membrane fouling in attached-growth membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122(5): 35-41.
- [11] KURITA T, MOG T, KIMURA K. Influence of different biofilm carriers on the operation and membrane fouling of submerged membrane bioreactors[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 169: 43-49.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [13] ZHOU L J, ZHANG Z Q, JIANG W, et al. Effects of low-concentration Cr(VI) on the performance and the membrane fouling of a submerged membrane bioreactor in the treatment of municipal wastewater[J]. *Biofouling*, 2014, 30(1): 105-114.
- [14] LOWRY O H, ROSEBROUGH N J, FARR A L, et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1951, 193(1): 265-275.
- [15] GAUDY A F. Calorimetric determination of protein and carbohydrate[J]. *Indian Water Wastes.*, 1962, 7: 17-22.

- [16] CHOO K H, LEE C H. Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor[J]. *Water Research*, 1996, 30(8): 1771-1780.
- [17] KHAN S.J, IYYAS S, JAVID S, et al Performance of suspended and attached growth MBR systems in treating high strength synthetic wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(9): 5331-5336.
- [18] 吴健, 赵明星, 阮文权. A/O-MBR处理高COD和高氨氮餐厨废水试验研究[J]. *工业水处理*, 2014, 34(4): 66-69.
- [19] NGUYEN T T, BUI X T, LUU V P, et al. Removal of antibiotics in sponge membrane bioreactors treating hospital wastewater: Comparison between hollow fiber and flat sheet membrane systems[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 240: 42-49.
- [20] IVANOVIC I, LEIKNES T O. The biofilm membrane bioreactor (BF-MBR): A review[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2012, 37(1/2/3): 288-295.
- [21] HUANG X, WEI C H, YU K C. Mechanism of membrane fouling control by suspended carriers in a submerged membrane bioreactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 309(1): 7-16.
- [22] LEE S, KIM M H. Fouling characteristics in pure oxygen MBR process according to MLSS concentrations and COD loadings[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428(2): 323-330.
- [23] SATYAWALI Y, BALAKRISHNAN M. Effect of PAC addition on sludge properties in an MBR treating high strength wastewater[J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1577-1588.
- [24] HAN F, YE W, WEI D, et al. Simultaneous nitrification-denitrification and membrane fouling alleviation in a submerged biofilm membrane bioreactor with coupling of sponge and biodegradable PBS carrier[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 156-165.
- [25] FLEMMING H C, WINGENDER J, SZEWZYK U, et al. Biofilms: An emergent form of bacterial life[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2016, 14(9): 563-575.
- [26] ZHENG Y, TANG B, YE J, et al. A crucial factor towards a sustainable process for municipal wastewater treatment: Fouling effects of different statuses of biomass in the membrane bioreactors with no sludge discharge[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 192: 877-886.
- [27] DOMÍNGUEZ CHABALINÁ L, RODRÍGUEZ PASTOR M, RICO D P. Characterization of soluble and bound EPS obtained from 2 submerged membrane bioreactors by 3D-EEM and HPSEC[J]. *Talanta*, 2013, 115(17): 706-712.
- [28] ABASS O K, FANG F, ZHUO M, et al. Integrated interrogation of causes of membrane fouling in a pilot-scale anoxic-oxic membrane bioreactor treating oil refinery wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 77-89.

[29] 谢元华, 朱彤, 徐成海, 等. 膜生物反应器中膜污染影响因素的研究进展[J]. *化学工程*, 2010, 38(10): 26-32.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Influence of the filler addition method on characteristics of operation stability and membrane fouling in MBR

FAN Jiawen¹, YANG Yongzhe^{1*}, YANG Hongbo², LI Yaguo²

1. School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Shaanxi Microbe Biotechnology Co. Ltd., Weinan 714000, China

*Corresponding author, E-mail: yongzhe.yang@xauat.edu.cn

Abstract To improve MBR removal performance and alleviate membrane fouling, the hybrid suspended biofilm enhanced-membrane bioreactor (HSBE-MBR) was employed for biopharmaceutical wastewater treatment. The aim of the study was to explore the effect of the filler addition method on the removal characteristics of typical pollutants, operation stability and membrane fouling and to determine the membrane fouling mechanism. Results showed that the average removal efficiencies of TCOD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN were 91.61%, 97.08% and 79.40%, respectively when the fillers were added in the anoxic and oxic zone (condition 1). The average removal efficiencies of TCOD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN were 91.09%, 97.24% and 83.66%, respectively when the fillers were added in the anoxic, oxic and membrane zone (condition 2). Under above two conditions, HSBE-MBR had good performance on TCOD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN removal, and maintained the good operation stability, TN removal efficiency increased by 4.26% under condition 2. HSBE-MBR operation time increased from 0.02~8.17 d (condition 1) to 0.26~138 d (condition 2). Cake formation was identified as the main membrane fouling mechanism under conditions 1 and 2, and their cake resistance ratios were 94.7% and 90.1%, respectively. The fillers added in membrane zone could effectively mitigate the cake formation on the membrane surface, and reduce the cake resistance by 8.07%. Meanwhile, the concentrations of soluble microbial product (SMP), loosely bound-EPS (LB-EPS) and tightly bound-EPS (TB-EPS) in the sludge mixed liquor were reduced from (63.70 ± 12.95) , (13.97 ± 2.03) and (153.82 ± 12.64) $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (condition 1) to (31.77 ± 3.17) , (9.11 ± 0.40) and (78.12 ± 18.92) $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (condition 2), respectively. The result of particle size distribution showed that the average particle size of the sludge increased from 31.35 μm (condition 1) to 34.71 μm (condition 2) when adding the fillers in the membrane zone. According to the characteristics of pollutants removal and membrane fouling, the optimal method of the fillers addition is to add them in the anoxic, oxic and membrane zone. This provides the reference for further improvement of the operation stability and membrane fouling alleviation of MBR.

Keywords hybrid suspended biofilm enhanced-membrane bioreactor(HSBE-MBR); biopharmaceutical wastewater; method of filler addition; membrane fouling; characteristic of mixed liquor