



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202111125 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

许桃, 刘鹏举, 梁潇, 等. 染料类型对膜生物反应器性能的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1381-1390. [XU Tao, LIU Pengju, LIANG Xiao, et al. Influence of dye type on the performance of membrane bioreactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1381-1390.]

染料类型对膜生物反应器性能的影响

许桃, 刘鹏举, 梁潇, 杨旭, 陈伟伟[✉]

内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051

摘要 为了考察染料类型对膜生物反应器 (MBR) 处理性能的影响, 在相同的染料浓度条件下, 探究了阳离子染料 MB 和阴离子染料 CR 对 MBR 去除效果、活性污泥特性及膜污染的影响。结果表明, MBR 对亚甲基蓝印染废水中的 COD、NH₄⁺-N 和亚甲基蓝的去除率分别为 83.07%、25.11% 和 52.26%, 均低于处理刚果红印染废水中的相应污染物去除率 (88.93%、87.44% 和 92.39%)。前者系统中污泥代谢产物为 71.43 mg·g⁻¹, 高于后者的 35.22 mg·g⁻¹, 且 D₅₀ 为 110.9 μm, 导致系统分别在第 10 和 17 天的 TMP 达到清洗压力。扫描电子显微镜、阻力分析和红外光谱表征结果表明, 处理亚甲基蓝印染废水的 MBR 滤饼层较厚 (137 μm), 膜孔阻力较大 (9.01%), 污染物主要成分为多糖和蛋白质。

关键词 膜生物反应器; 亚甲基蓝; 刚果红; 去除效果; 活性污泥; 膜污染

印染废水中含有多种染料、浆料、表面活性剂等复杂化学物质, 具有水质成分复杂、水量变化大、有机污染物浓度高、可生化性较差、色度高等特点^[1]。在印染行业中, 每年约生产 7~10×10⁵ t 染料, 向水体排放的染料约 2.8×10⁵ t。亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 和刚果红 (congo red, CR) 作为典型的阳离子染料和阴离子染料, 是印染废水中所含的主要污染物之一。因此, 对 2 种染料的去除至关重要。

印染废水的处理方法有物理法、化学法和生物法。其中生物法中的膜生物反应器 (membrane bioreactor, MBR) 因具有出水水质稳定、剩余污泥产量少、占地面积小等优点^[2-3], 受到很多学者和工程技术人员关注。DEOWAN 等^[4]采用一体式膜生物反应器 (submerged membrane bioreactor, SMBR) 系统处理模拟印染废水, 发现当渗透通量为 4 L·(m²·h)⁻¹、污泥质量浓度 (mixed liquor suspended solids, MLSS) 为 12 g·L⁻¹、水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 为 40~80 h 时, COD 去除率为 90%, 对酸性红 4 和雷马唑亮蓝 R 的去除率分别为 25%~70% 和 20%~50%。丁岚等^[5]设计了缺氧/好氧 MBR 装置并对模拟印染废水进行了处理, 结果表明, 系统对 COD 的去除率达到 85% 以上, 对活性艳红染料 X-3B 的去除率为 60%~73%, 出水仍具有少量色度。邢奕等^[6]采用 MBR-反渗透 (RO) 工艺对印染废水进行了深度处理, 在 MBR 系统运行过程中, 对 COD、SS 和色度的去除率分别为 89.9%、100% 和 87.5%, 出水未满足生产回用的要求。SARI 等^[7]对传统 MBR 和移动床膜生物反应器 (moving bed membrane bioreactor, MB-MBR) 工艺处理印染废水进行了比较, 结果表明,

收稿日期: 2021-11-23; 录用日期: 2021-12-31

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (2021LHBS02001)

第一作者: 许桃 (1996—), 女, 硕士研究生, 735284555@qq.com; ✉通信作者: 陈伟伟 (1982—), 男, 博士, 副教授, w.w._chen@163.com

MBR 和 MB-MBR 系统对 COD 和活性红的去除率几乎相同；但在 MBR 中，分别每隔 1 d 和 15 d 进行 1 次物理和化学膜清洗，MB-MBR 系统可减缓膜污染。YURTSEVER 等^[8]对比了厌氧膜生物反应器 (anaerobic membrane bioreactor, AnMBR) 和好氧膜生物反应器 (aerobic membrane bioreactor, AeMBR) 处理偶氮染料的效果，发现 AnMBR 在 $9 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 下可稳定运行，且在通量为 $4.5 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 下 50 d 内无需化学清洗；而 AeMBR 在通量为 $20 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 下可稳定运行，且该系统经过化学清洗后的膜阻力与新膜相近。

综上所述，现有研究侧重于 MBR 对印染废水中的处理性能和膜污染控制，而考察印染废水水质对 MBR 性能影响的研究较少。本文采用 MBR 对 2 种不同类型的染料废水进行了处理，在相同的染料浓度条件下，探究了染料类型对 MBR 去除效果、活性污泥特性及膜污染的影响，以期为 MBR 系统针对性处理不同类型染料废水提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验装置

MBR 由有机玻璃制成，有效体积为 8.5 L，膜材质为聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)，膜孔径为 $0.1 \mu\text{m}$ ，有效膜面积为 0.1 m^2 ，实验装置如图 1 所示。R1 为处理未含染料模拟废水的对照系统；R2 以含阳离子染料 MB 的模拟废水为进水；R3 以含阴离子染料 CR 的模拟废水为进水。出水泵恒定出水通量为 $8.5 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ，运行模式为工作 8 min，停歇 2 min。曝气强度为 $200 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ，HRT 为 10 h，整个运行期间除取样外反应器未经过人为排泥。

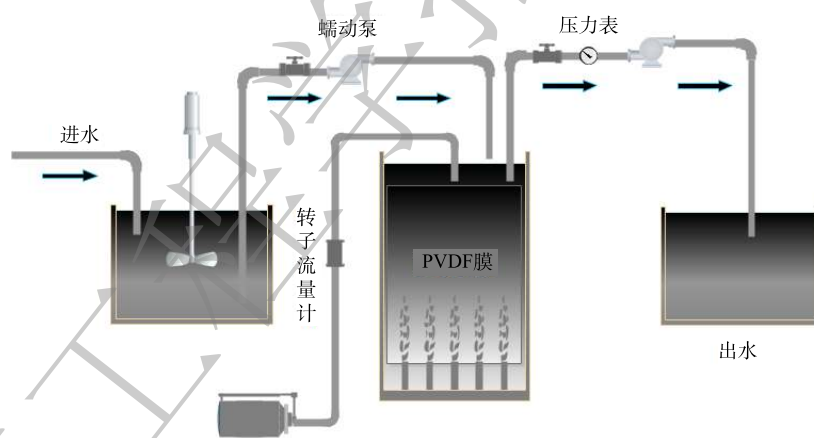


图 1 MBR 的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MBR experimental device

1.2 进水组成

根据已有研究^[9-10]中使用 MBR 处理印染废水的方法，确定模拟废水的组成为： $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖， $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 可溶性淀粉， $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铵， $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 蛋白胨， $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钾， $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 和 CR。模拟废水的目标水质参数为： $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD， $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ， $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ， $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 和 CR。

1.3 分析方法

模拟废水中的总去除率、生物去除率和膜截留去除率分别按式 (1)、式 (2) 和式 (3) 进行计算。其中，COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、MB、CR 等指标均采用标准方法测定。MLSS 和挥发性污泥浓度 (mixed liquid volatile suspended solids, MLVSS) 按照文献^[11]中描述的方法测量。使用多糖 (polysaccharides, PS) 和

蛋白 (protein, PN) 浓度之和表征胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 和溶解性微生物产物 (soluble metabolic products, SMP), PS 和 PN 的分析方法分别为茚酮法和考马斯亮蓝比色法^[12]; 采用粒度分析仪 (辽宁丹东百特仪器有限公司 BT800S) 对污泥粒径进行检测。根据达西公式 (4), 在本实验采用恒通量 $J=8.5 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 操作下检测跨膜压差 (transmembrane pressure, TMP) 获得膜污染发生和发展的宏观信息; 此外, 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、过滤阻力^[13-14]、傅立叶变换红外 (fourier transform infrared spectrometer, FTIR) 对膜进行表征以获得膜污染的微观信息。

$$R = \frac{R_{\text{进水}} - R_{\text{出水}}}{R_{\text{进水}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{\text{生物}} = \frac{R_{\text{进水}} - R_{\text{上清液}}}{R_{\text{进水}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_{\text{膜截留}} = \frac{R_{\text{上清液}} - R_{\text{出水}}}{R_{\text{进水}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $R_{\text{总}}$ 为总去除率, %; $R_{\text{生物}}$ 为生物去除率, %; $R_{\text{膜截留}}$ 为膜截留去除率, %; $C_{\text{进水}}$ 为进水 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 MB/CR 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{上清液}}$ 为上清液 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 MB/CR 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{出水}}$ 为出水 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 MB/CR 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$$J = \frac{P}{\mu R} \quad (4)$$

式中: J 为膜通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; P 为 TMP, kPa; μ 为粘度, Pa·s; R 为过滤阻力, m^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 MBR 中 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和染料的去除性能

图 2 反映了 MBR 中 COD 及其去除率随时间的变化。由计算得出, MBR 对 COD 的总去除率达到 80% 以上, 去除途径以生物去除为主, 出水 COD 低于 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; MB 对 MBR 中生物处理性能有较大的影响, 而 CR 对其影响较弱。相比无添加染料的 R1, R2 中添加 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 后, COD 总去除率为 83.07%。其中, R2 中生物去除率为 63.67%, 显著低于 R1(85.54%)。由图 2(b) 可以看出, 在运行后期上清液中的 COD 持续升高。这说明 MB 的加入使得 MBR 中微生物的活性降低, 进而降低了其对有机物的降解能力。此外, 膜截留去除率为 19.40%。这表明 MBR 处理含 MB 废水时, 膜对出水水质具有重要贡献。

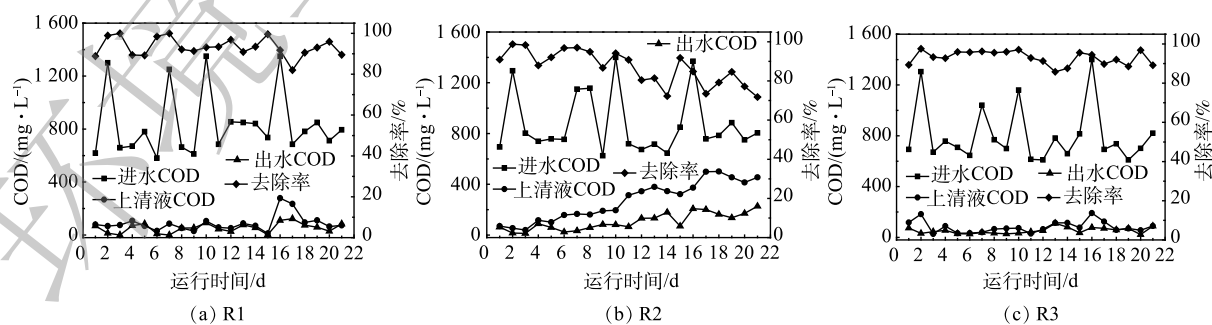


图 2 COD 及其去除率随时间的变化

Fig. 2 Changes of COD and removal rate over time

相比 R1, R3 中添加 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CR 后, COD 总去除率为 88.93%。这说明 CR 对微生物降解有机物的能力影响较小, 表现在生物去除率增加了 0.4%, 但膜截留去除率却降低了 0.55%。FRIHA 等^[15]采用 MBR 对含阴离子染料纺织废水的处理进行了处理, COD 去除率为 98%; YURTSEVER 等^[8]采用 AnMBR 和 AeMBR 对含有 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ COD 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 偶氮染料的纺织废水进行了处理, COD 的去除率为 97%。

对比 R2 和 R3, 在相同的投加量下, 阳离子染料 MB 比阴离子染料 CR 对 MBR 的影响更显著, 尤其是对生物去除率的影响, 而膜截留对保证 MBR 出水水质具有积极作用。JI 等^[16]采用传统 MBR 对含孔雀石绿 (MG) 的纺织废水进行处理, TOC 总去除率为 67%, 传统活性污泥的生物处理过程受到抑制; 采用嗜水气单胞菌 (LZ-MG14) 强化生物处理后, TOC 总去除率显著提高至 82%。

由计算得出, R1 和 R3 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的总去除率分别为 90.90% 和 87.44%, 生物去除率分别为 87.26% 和 82.79%, 膜截留去除率分别为 3.64% 和 4.65%, 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均质量浓度均低于 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这说明 CR 的加入并不会影响微生物对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的硝化和反硝化作用, 膜截留作用有效地促进了缓慢生长硝化微生物的增殖^[17]。R2 中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 总去除率为 25.11%, 远低于 R1 (90.90%)。其中, R2 中生物去除率为 21.97%, 显著低于 R1 (87.26%), 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均质量浓度为 $43.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 3(b) 可以看出, 随着运行时间的延长, MBR 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率逐渐降低。这是由于 MB 具有较强的毒性, 去除效果易受毒性的影响。曹靖^[18]的研究表明, 硝化活性易受有毒物质的影响, 实际染料废水毒性较高, 使得污水处理系统中的硝化受到抑制。RAVADELLI 等^[9]在采用电絮凝辅助缺氧/好氧膜生物反应器处理含 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 雷马唑亮紫 5R 的印染废水过程中也发现, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的降低是由于硝化作用的减弱。膜对离子形态氨氮的截留作用较弱^[19-20], 去除率为 3.23%。对比 R2 和 R3, 在相同投加量下, MB 比 CR 对 MBR 去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响更显著, 尤其是对生物去除率的影响。

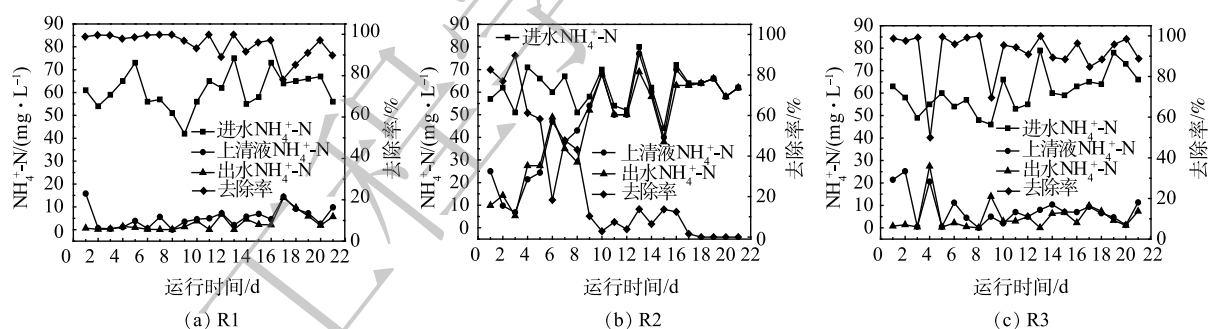


图 3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及其去除率随时间的变化

Fig. 3 Evolution of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and removal rate over time

由图 4(a) 可以看出, R2 中总去除率为 59.26%, 出水 MB 平均质量浓度为 $14.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; R3 中总去除率为 92.39%, 出水 CR 平均质量浓度为 $1.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。MBR 对 MB 的总去除率显著低于对 CR 的总去除率; MB 和 CR 的去除途径主要以生物去除为主, 但 MB 的生物去除率 (占总去除率的 82.1%) 低于 CR 的生物去除率 (占总去除率的 93.3%)。此外, R2 上清液和出水中的 MB 浓度变化趋势一致, 说明膜截留作用的去除率较为稳定, 约 10% 左右。DEOWAN 等^[21]采用 MBR 对红色染料进行了去除实验, 得出 MBR 系统中染料去除的主要机制是活性污泥降解和吸附。本研究中上清液 MB 的浓度在 MBR 运行期间持续增加, 这说明阳离子染料 MB 的可生化性较差, 其去除途径主要依靠活性污泥的吸附。而 R3 中的出水水质较好, 且几乎无色。这与 KONSOWA 等^[22]采用好氧浸没式中空纤维 MBR 处理阴离子染料 C81 获得的结果一致。

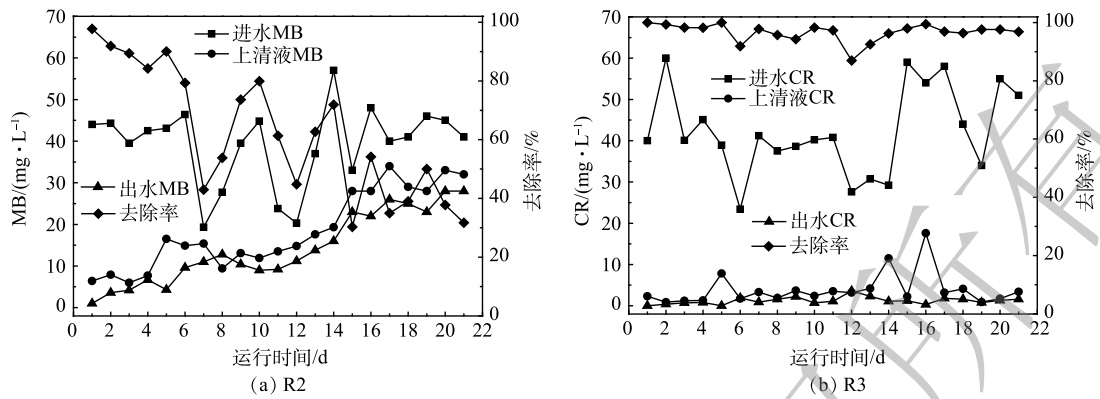


图 4 染料质量浓度及其去除率随时间的变化

Fig. 4 Change of dye concentration and removal rate with time

2.2 染料类型对 MBR 中活性污泥特性的影响

为了探究染料对 MBR 中活性污泥性能的影响，系统运行期间，在相同条件下，对污泥浓度、污泥代谢产物和污泥粒度分布进行了检测。

1) MLSS、MLVSS 和 MLVSS/MLSS。MBR 运行过程中 MLSS、MLVSS 的浓度及 MLVSS/MLSS 随时间的变化如图 5 所示。MLSS 的初始质量浓度在 $7.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，MBR 系统运行期间，MLSS 的平均浓度分别为 7.8、7.6 和 $7.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，MLVSS 的平均浓度分别为 6.2、6.0 和 $5.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，说明污泥浓度无明显增殖和降低。R1、R2 和 R3 中 MLVSS/MLSS 的值分别为 0.79、0.78 和 0.77，均在稳定范围内，这说明无机物没有明显累积。MLSS、MLVSS 是活细胞 (Ma)、微生物内源代谢的残留物 (Me) 和无机物的总和。因此，造成污染物去除性能变化的原因可能归结为微生物活性和其代谢产物的量。为此，实验中还检测了 EPS 和 SMP 的浓度。

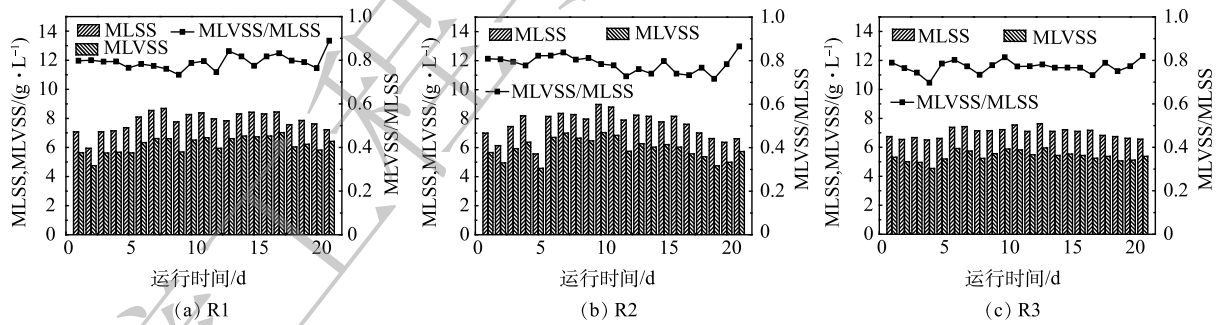


图 5 MLSS、MLVSS 及 MLVSS/MLSS 随时间的变化

Fig. 5 Changes of MLSS, MLVSS and MLVSS/MLSS over time

2) 污泥代谢产物的比较。EPS 提供细胞在生物絮凝物和生物膜中的粘附，形成屏障以保护细胞免受废水中有害物质的侵害，并通过吸附积累营养物质^[23-24]。EPS 和 SMP 在 MBR 的膜污染过程中也起着重要作用，是导致滤饼层和凝胶层形成的重要因素之一^[25-26]。PN 和 PS 为 EPS、SMP 的主要成分，通常以 PN 和 PS 的浓度之和表征 EPS 和 SMP 的含量^[17,23]。PN 是疏水性物质，PS 是亲水性物质，PN 等疏水性 EPS 对于微生物聚集体的形成非常重要，PN 和 PS 的浓度以及疏水性的不同被认为是污泥颗粒稳定性的重要因素^[27]。EPS 的 PN 和 PS 随时间的变化如图 6 所示。

相比 EPS 中的 PS 和 PN 的平均含量，R1 中的 PS 和 PN 分别为 $8.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 MLSS 计) 和 $39.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而 R2 中分别为 $10.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $48.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，即 R2 中 EPS 平均浓度高于 R1 中 EPS 的数值。这一结果

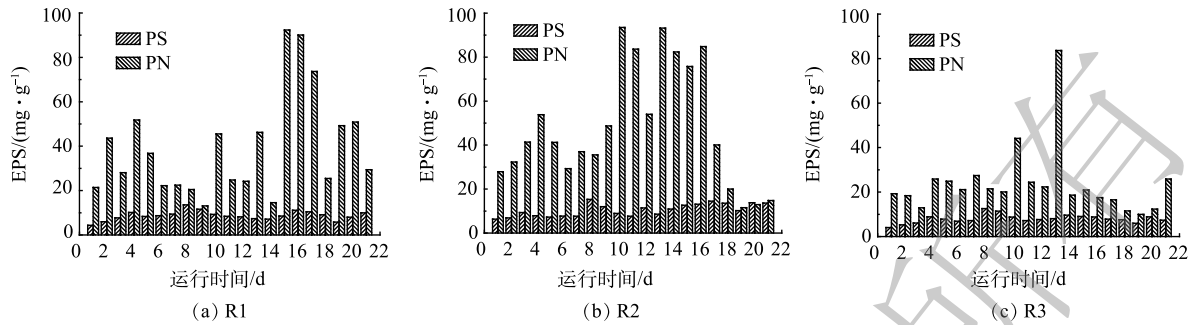


图6 EPS的PN和PS随时间的变化

Fig. 6 Changes in PN and PS of EPS over time

说明, 阳离子染料MB的加入对MBR中微生物有毒性, 导致EPS释放, 非活性微生物量较高^[28]。计算各自的PN/PS分别为4.5和4.6, 这说明R2中活性污泥整体的疏水性较R1增加, 较高的PN/PS会造成较严重的膜污染^[29]。R3中PS和PN的平均浓度分别为 $8.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $23.7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 即EPS平均浓度低于R1中EPS的数值。2个反应器EPS中的PS平均浓度基本一致, 而R3中PN平均浓度明显降低, 计算的PN/PS为3.0。这说明阴离子CR的加入对MBR中微生物生长影响较小, 相比R1, 活性污泥整体的疏水性较小, 发生膜污染的程度减小。

MBR在整个操作过程中SMP的PN和PS含量随时间的变化如图7所示。此结果表明, R1中PN和PS的平均含量分别为 $1.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, R2中PN和PS的平均含量分别为 $4.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $8.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, R3中PN和PS的平均含量分别为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。相比R1, R2中PN和PS均增加, 即SMP总量显著增加。这说明阳离子染料MB的加入会导致微生物细胞破裂, 增加SMP的产生。SMP通过吸附易造成膜孔堵塞^[30], 膜的截留使SMP在膜表面积累形成凝胶层, 导致混合液的过滤性能较差, 进而发生更严重的膜污染^[31]。R3中PN、PS和SMP总量较R1无明显差异。这说明MB比CR更容易增加MBR中SMP的量和加重膜污染。R2中污泥代谢产物总量(EPS+SMP)为 $71.43\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 显著高于R3的值 $35.22\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 在污泥浓度增幅一致的情况下, R2中污泥的活性低于R3。

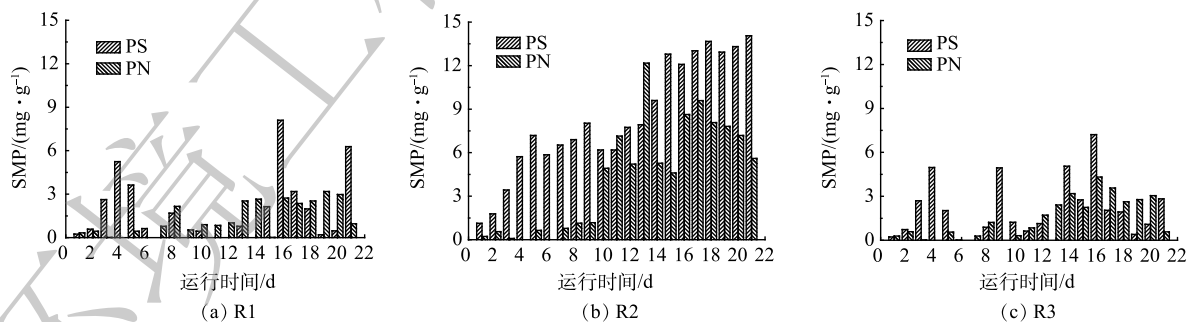


图7 SMP的PN和PS随时间的变化

Fig. 7 Changes in PN and PS of SMP over time

3) 污泥粒径。有研究^[32]表明, 小颗粒具有较高的抗压能力, 会降低滤饼层的孔径, 从而导致较高的滤饼阻力。因此, 颗粒尺寸对于滤饼层结垢特性很重要。在本研究中, 3个MBR接种同样初始粒径的污泥。图8反映了MBR运行末期活性污泥的粒度分布情况。图中差异线表示不同尺寸粒径的百分比含量, 累积线指某一尺寸粒径之前所有颗粒百分比含量的累积量, D_{10} 指当累积粒径

含量为 10% 时对应的絮体粒径, 中位粒径 D_{50} 是指当累积粒径含量为 50% 时对应的絮体粒径, D_{90} 指当累积粒径含量为 90% 时对应的絮体粒径。

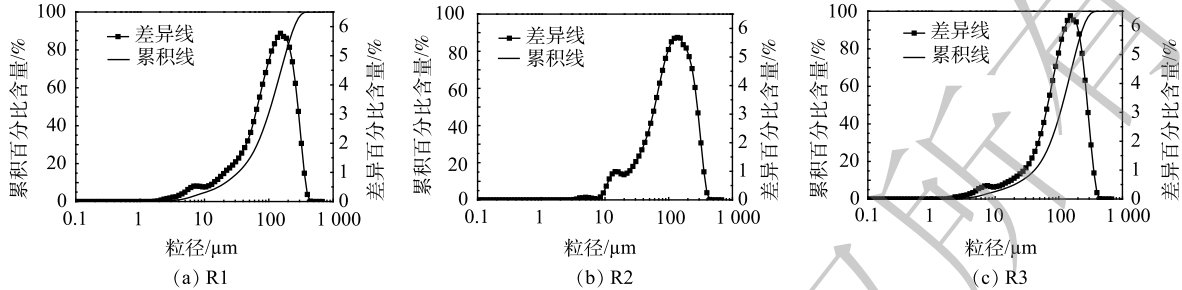


图 8 MBR 中污泥粒径的分布

Fig. 8 Particle size distribution of sludge in MBRs

R1 和 R2 中的 D_{10} 分别为 22.46 μm 和 29.37 μm 。这表明 R2 小颗粒污泥絮体较多, 由于其受到的剪切力小、回输速度低, 故造成膜表面沉积形成滤饼的概率增加。R1 和 R2 中的 D_{50} 分别为 112.7 μm 和 110.9 μm 。这表明阳离子染料 MB 的加入使污泥粒度整体降低, R2 比 R1 更容易在膜表面形成密实的滤饼层, 从而导致 R2 中膜污染严重。R3 中 D_{10} 和 D_{50} 分别为 28.7 μm 和 119.7 μm , 高于 R1 中对应的数值。这说明 MBR 处理含阴离子染料 CR 的废水时, 活性污泥的可滤性未受到明显影响。3 个反应器中的 D_{90} 相差不大。

2.3 染料类型对 MBR 中膜污染的影响

通过分析 EPS 和 SMP 的含量可知, R2 中 EPS 和 SMP 总量大于 R1, R3 小于 R1。此结果表明, R2 更容易在膜表面形成密实的滤饼层, 这将造成严重的膜污染。因此, 本实验对 TMP 进行了检测。

1) TMP 的变化。3 个 MBR 系统在相同 HRT 下运行, 将膜取出进行清洗的 TMP 设定为 35 kPa, MBR 系统在恒定出水通量为 $8.5 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 下运行, TMP 随时间的变化如图 9 所示。此结果表明, 在运行期间, R2 分别在第 10 和 17 天的 TMP 达到 35 kPa, 且对其进行了 2 次膜的物理清洗, 而 R1 和 R3 中的膜未进行物理清洗。结合 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和染料去除效果可知, R1 和 R3 中较高的微生物活性可降低废水中有机物对膜的污染负荷, MB 对 R2 中微生物活性的抑制造成 MBR 更易于发生严重的膜污染, 从而增加膜清洗周期, 缩短运行时间。R2 中 TMP 整体数值最高, 且 TMP 增加速率最大; R1 中 TMP 整体数值略高于 R3, 二者的 TMP 变化趋势平稳。这说明 R2 中污泥混合液的可滤性能较差, 可能有更多的胶态堵塞了膜孔、更细小的污泥絮体在膜表面沉积形成滤饼。因此, 对污染膜的 SEM、阻力分布进行了分析。

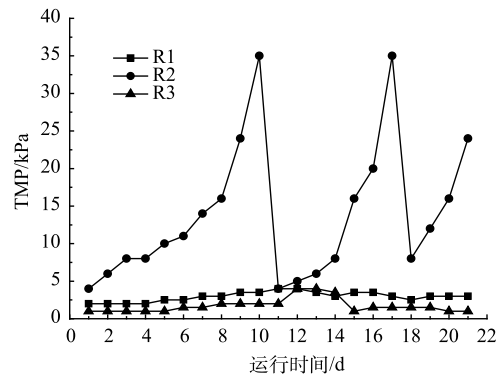


图 9 TMP 随时间的变化

Fig. 9 TMP changes over time

2) SEM 及阻力分布。在运行 21 d 后, 对 3 个 MBR 的污染膜取样且进行 SEM 分析, 结果如图 10 所示。可以看出, R1、R2 和 R3 膜表面均覆盖着一层连续的污染层, R2 膜表面的形貌看起来比 R1 和 R3 更致密且无孔。对比 3 个 MBR 污染膜断面的 SEM 图可以看出, R2 的断面厚度为 137 μm , 明显高于 R1(109 μm) 和 R3(115 μm)。此结果说明 R2 的污泥沉积严重, 这归因于 R2 中较高的粘性物质 (EPS 和 SMP) 以及较小的污泥粒径。对比清洗后的 3 个 MBR 污染膜 (图 10(c)、图 10(f) 和图 10(i)) 可以看出, 3 个 MBR 的膜孔轮廓清晰程度依次为 $\text{R3} > \text{R1} > \text{R2}$, 表明 R2 膜孔堵塞较严重。

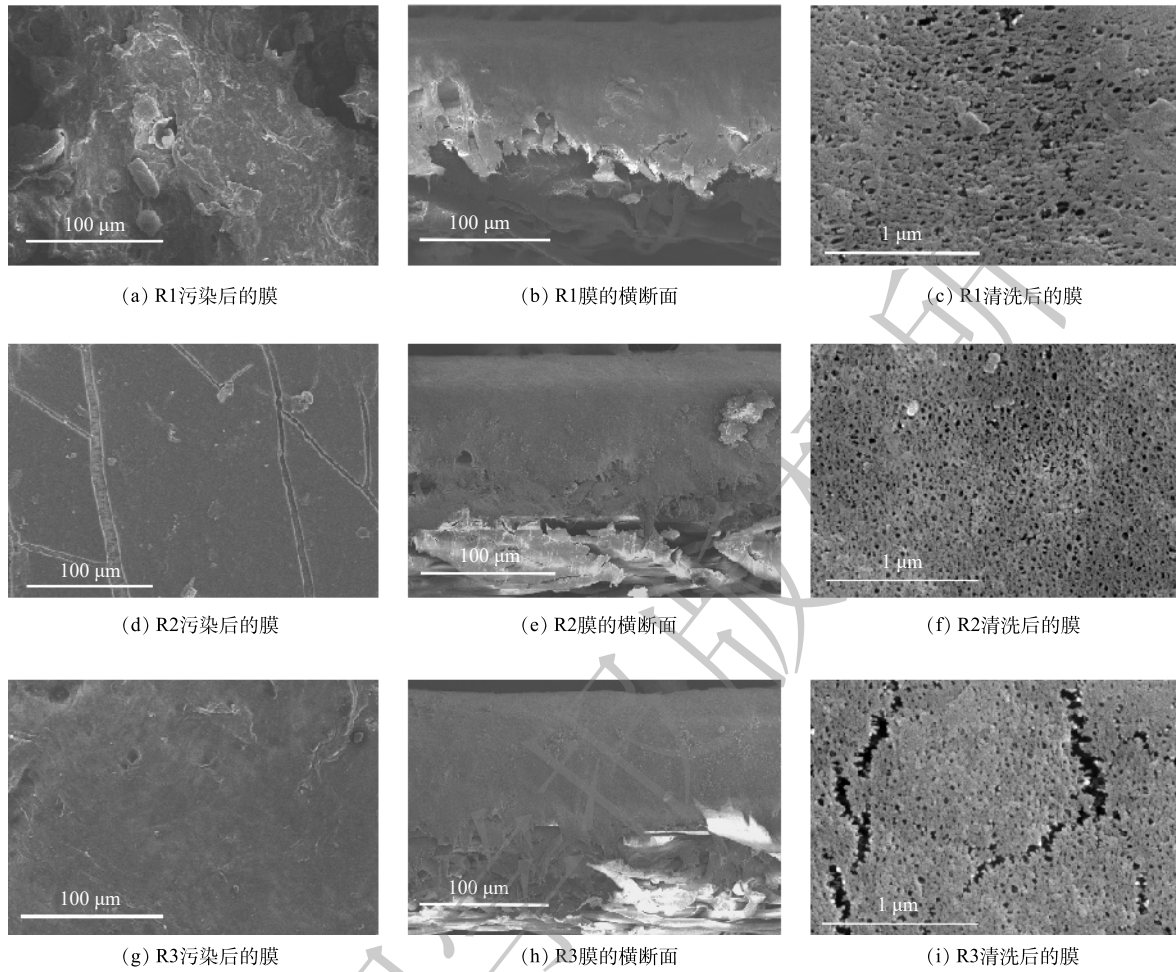


图 10 污染膜的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of fouled membrane

为进一步考察膜孔堵塞情况，计算了膜过滤阻力分布及相对阻力贡献(表 1)。可见，R2 中 R_c 和 R_p 的值均大于 R1 和 R3。这表明 R2 膜面滤饼层厚度和膜孔堵塞情况比 R1 和 R3 严重。

3) 滤饼层污染物的红外分析。为了确定滤饼层的组成，采用 FTIR 对其进行了表征。如图 11 所示，3 个 MBR 系统中所含物质的特征峰位置基本一致。在 $3\ 447\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰是由于 O—H

表 1 MBR 中膜过滤阻力分布及相对阻力贡献

Table 1 Membrane filtration resistance distribution and relative resistance contribution in MBR

MBR	阻力/($10^9\ \text{m}^{-1}$)					相对阻力贡献/%			
	R_f	R_m	R_c	R_p	R_i	R_m	R_c	R_p	R_i
R1	2.72	2.23	0.35	0.10	0.04	81.98	12.87	3.68	1.47
R2	4.33	2.26	1.58	0.39	0.10	52.19	36.49	9.01	2.31
R3	2.85	2.19	0.40	0.17	0.09	76.84	14.04	5.96	3.16

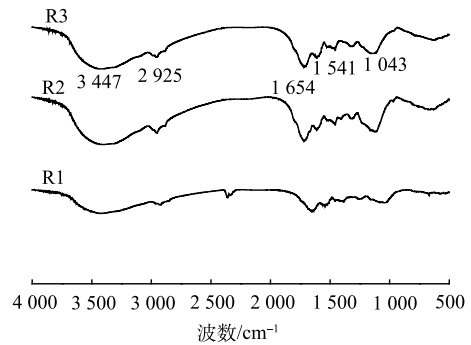


图 11 膜面污染物的红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectra of the foulant on the membrane surface

伸缩振动引起的,证明滤饼层中有多糖存在^[33];在 2925 cm^{-1} 处的吸收峰是由脂肪族C—H伸缩振动引起的,表明存在脂类物质^[34];在 1654 cm^{-1} 和 1541 cm^{-1} 处的峰是由于酰胺C=O伸缩振动和酰胺N—H弯曲振动引起的,证明滤饼层中存在蛋白质^[35]。因为模拟进水的成分很容易被生物降解,滤饼层中多糖和蛋白质的存在主要来自微生物代谢产物EPS和SMP。以上结果表明,多糖和蛋白质是造成外部污染的主要来源。

3 结论

1) 阳离子染料MB较阴离子染料CR会导致MBR废水处理性能下降。通过比较污泥浓度和微生物代谢产物,证明污泥活性降低是导致MBR废水处理性能下降的主要原因。

2) 污泥粒径的减小和较高含量的微生物代谢产物的共同影响会造成膜面滤饼层增厚和膜孔堵塞加重,并表现为较高的TMP值及其快速增长。

3) 膜面污染物主要来自微生物代谢产物EPS和SMP。

参考文献

- [1] 宋箭,赵秋燕,伍昌年,等.复合式动态膜生物反应器处理印染废水效能及膜污染控制[J].*环境工程学报*,2016,10(5):2193-2200.
- [2] 金诚,杨波,李方,等.好氧颗粒污泥自生态膜生物反应器处理碱减量印染废水[J].*环境工程学报*,2014,8(9):3819-3824.
- [3] 公言飞,刘鹏,郭立鹏.膜生物反应器(MBR)研究现状及发展趋势[J].*中国资源综合利用*,2021,39(3):90-93.
- [4] DEOWAN S A, GALIANO F, HOINKIS J, et al. Submerged membrane bioreactor (SMBR) for treatment of textile dye wastewater towards developing novel MBR process[J]. *APCBEE Procedia*, 2013, 5: 259-264.
- [5] 丁岚,谢元华,钟圣俊,等.膜生物反应器法处理模拟印染废水[J].*环境保护科学*,2013,39(1):6-10.
- [6] 邢奕,鲁安怀,洪晨,等.膜生物反应器(MBR)-反渗透(RO)工艺深度处理印染废水的实验研究[J].*环境工程学报*,2011,5(11):2583-2586.
- [7] SARI ERKAN H, ÇAGLAK A, SOYSALOGLU A, et al. Performance evaluation of conventional membrane bioreactor and moving bed membrane bioreactor for synthetic textile wastewater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101631.
- [8] YURTSEVER A, SAHINKAYA E, AKTAS O, et al. Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 564-573.
- [9] RAVADELLI M, DA COSTA R E, Lobo-Recio M A, et al. Anoxic/oxic membrane bioreactor assisted by electrocoagulation for the treatment of azo-dye containing wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105286.
- [10] FENG F, XU Z, LI X, et al. Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(11): 1657-1665.
- [11] JOHIR M A, SHANMUGANATHAN S, VIGNESWARAN S, et al. Performance of submerged membrane bioreactor (SMBR) with and without the addition of the different particle sizes of GAC as suspended medium[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141: 13-18.
- [12] WANG Y, ZHONG C, HHUANG D, et al. The membrane fouling characteristics of MBRs with different aerobic granular sludges at high flux[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 488-495.
- [13] CHANG I S, KIM S N. Wastewater treatment using membrane filtration: Effect of biosolids concentration on cake resistance[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(3): 1307-1314.
- [14] KIM J Y, CHANG I S, PARK H H, et al. New configuration of a membrane bioreactor for effective control of membrane fouling and nutrients removal in wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2008, 230(1): 153-161.
- [15] FRIHA I, BRADAI M, JOHNSON D, et al. Treatment of textile wastewater by submerged membrane bioreactor: In vitro bioassays for the assessment of stress response elicited by raw and reclaimed wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 160: 184-192.
- [16] JI J, KULSHRESHTHA S, KAKADE A, et al. Bioaugmentation of membrane bioreactor with *Aeromonas hydrophila* LZ-MG14 for enhanced malachite green and hexavalent chromium removal in textile wastewater[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 150: 104939.
- [17] ZHANG D, TRZCINSKI A P, KUNACHEVA C, et al. Characterization of soluble microbial products (SMPs) in a membrane bioreactor (MBR) treating synthetic wastewater containing pharmaceutical compounds[J]. *Water Research*, 2016, 102: 594-606.
- [18] 曹靖. 升流式水解反硝化-好氧工艺处理实际染料废水中试研究[D]. 北京:北京化工大学,2020.
- [19] LIU Y, NGO H H, GUO W, et al. Autotrophic nitrogen removal in membrane-aerated biofilms: Archaeal ammonia oxidation versus bacterial ammonia oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 535-544.
- [20] LAUTERBOCK B, NIKOLAUSZ M, LV Z, et al. Improvement of anaerobic digestion performance by continuous nitrogen removal with a

- membrane contactor treating a substrate rich in ammonia and sulfide[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 158: 209-216.
- [21] DEOWAN S A, GALIANO F, HOINKIS J, et al. Novel low-fouling membrane bioreactor (MBR) for industrial wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 524-532.
- [22] KONSOWA A H, ELOFFY M G, EL-TAWHEEL Y A. Treatment of dyeing wastewater using submerged membrane bioreactor[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(4/5/6): 1079-1090.
- [23] KUNACHEVA C, STUCKEY D C. Analytical methods for soluble microbial products (SMP) and extracellular polymers (ECP) in wastewater treatment systems: A review[J]. *Water Research*, 2014, 61: 1-18.
- [24] LASPIDOU C S, RITTMANN B E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass[J]. *Water Research*, 2002, 36(11): 2711-2720.
- [25] ZHANG W, LIU F, WANG D, et al. Impact of reactor configuration on treatment performance and microbial diversity in treating high-strength dyeing wastewater: Anaerobic flat-sheet ceramic membrane bioreactor versus upflow anaerobic sludge blanket reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 269: 269-275.
- [26] MENG F, ZHANG S, OH Y, et al. Fouling in membrane bioreactors: An updated review[J]. *Water Research*, 2017, 114: 151-180.
- [27] CHEN M Y, LEE D J, TAY J H. Distribution of extracellular polymeric substances in aerobic granules[J]. *Applied Microbiology Biotechnology*, 2007, 73(6): 1463-1469.
- [28] AQUINO S F, STUCKEY D C. Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds[J]. *Water Research*, 2004, 38(2): 255-266.
- [29] TIAN Y, LU Y, LI Z. Performance analysis of a combined system of membrane bioreactor and worm reactor: Wastewater treatment, sludge reduction and membrane fouling[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 176-182.
- [30] TEYCHENE B, GUIGUI C, CABASSUD C, et al. Toward a better identification of foulant species in MBR processes[J]. *Desalination*, 2008, 231(1): 27-34.
- [31] ROSENBERGER S, LAABS C, LESJEAN B, et al. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2006, 40(4): 710-720.
- [32] ERSAHIN M E, OZGUN H, TAO Y, et al. Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors[J]. *Water Research*, 2014, 48: 420-429.
- [33] YURTSEVER A, SAHINKAYA E, ÇINAR Ö. Performance and foulant characteristics of an anaerobic membrane bioreactor treating real textile wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101088.
- [34] YURTSEVER A, BASARAN E, UCAR D, et al. Self-forming dynamic membrane bioreactor for textile industry wastewater treatment[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 751: 141572.
- [35] CHEN W, LUO J, CAO R, et al. Effect of macroporous adsorption resin-membrane bioreactor hybrid system against fouling for municipal wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 112-117.

(责任编辑: 曲娜)

Influence of dye type on the performance of membrane bioreactor

XU Tao, LIU Pengju, LIANG Xiao, YANG Xu, CHEN Weiwei*

College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China

*Corresponding author, E-mail: w.w._chen@163.com

Abstract In order to investigate the effect of dye types on the performance of membrane bioreactor (MBR), at the same dye concentrations, the effects of cationic dye MB and anionic dye CR on MBR removal efficiency, activated sludge characteristics and membrane fouling were studied. The results showed that the removal rates of COD, $\text{NH}_4\text{-N}$ and methylene blue were 83.07%, 25.11% and 52.26% by MBR treating printing and dyeing wastewater with methylene blue, respectively, which were all lower than 88.93%, 87.44% and 92.39% by MBR treating printing and dyeing wastewater congo red. The sludge metabolite of the former system was $71.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, being higher than $35.22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of the latter system, and the D_{50} was $110.9 \mu\text{m}$, which caused the system TMP reaching the cleaning pressure on the 10th and 17th day, respectively. The results of scanning electron microscope, resistance analysis and infrared spectroscopy showed the filter cake layer of MBR treating printing and dyeing wastewater with methylene blue was thicker ($137 \mu\text{m}$), the membrane pore resistance was larger (9.01%), and the main contaminants were polysaccharides and proteins.

Keywords membrane bioreactor; methylene blue; Congo red; removal effect; activated sludge; membrane fouling