

文章编号: 1674-5566(2017)02-0251-07

DOI:10.12024/jsou.20160101642

## 氯化镧对 MBR 膜污染控制的影响研究

冀世锋, 李 迎, 巢晨骅, 高春梅

(上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306)

**摘 要:** 投加添加剂是现阶段缓解 MBR 膜污染的主要手段之一。稀土金属的优良特性为缓解膜污染提供了可能。实验选取氯化镧为添加剂, 以空白组作为对照, 分别在 HRT 为 18 h、12 h 和 6 h 下对比两组 MBR 系统中活性污泥的过滤性能、压缩性能、EPS 和 SMP 含量。结果表明: 在 HRT 为 6 h 时, 加镧组污泥过滤总阻力为空白组的 1/2, 污泥比阻为空白组的 1/10, 污泥压缩系数比空白组提高 34.7%, SMP 和 EPS 浓度均较空白组低 20% 以上, P/C 值是空白组的 2 倍以上。氯化镧通过改善混合液的过滤性能、压缩性能、降低污染物的含量及改变其相对疏水性缓解了膜污染。

**关键词:** 氯化镧; MBR; 膜污染; 总阻力; SMP; EPS

**中图分类号:** X 703.1      **文献标志码:** A

膜生物反应器是将膜分离技术和生物反应器结合而成的一种水处理工艺, 具有出水水质优、占地面积少、剩余污泥少、易于实现自动化等优点。但在实际运行过程中不可避免产生膜污染问题, 因而限制其进一步推广和应用<sup>[1]</sup>。

工程应用中常见的控制膜污染的途径主要有降低膜通量、优化反应器的水力特性、增加曝气量(利用空气冲刷作用)以及投加添加剂等<sup>[2-5]</sup>。其中, 投加添加剂在一定程度上减缓膜污染速率的同时, 也存在着难以避免的缺陷, 如不利于排泥且容易打碎污泥絮体<sup>[6-7]</sup>、易分解、影响微生物生长代谢、成本高昂以及二次污染等<sup>[8]</sup>。因此, 寻找能够持续有效控制膜污染并且成本低廉的新型添加剂变得尤为重要。

目前已经有将稀土作为混凝剂应用于水处理的研究案例, 并且取得了一定成果。延克军等<sup>[8]</sup>的研究发现由于稀土的电性中和作用和网捕卷扫作用使其可以产生混凝效果, 除了具有形成絮体快、絮体紧凑密实、污泥含水率低、出水去浊率高等特点外, 还具有强化污泥絮体、不易被活性污泥分解、不易从系统中流失、无二次污染等问题。因此, 镧为调控 MBR 混合液的添加剂

提供了一个潜在选择。

本实验选取氯化镧作为添加剂, 通过测定与分析停留时间为 6 h、12 h 和 18 h 条件下的污泥混合液的膜阻力分布、污泥比阻、混合液中 EPS 和 SMP 浓度的测定与分析, 探究其对 MBR 运行过程中膜污染的影响以及作用机理, 进而考究该新型添加剂在实际工程应用中膜污染控制的可行性和实用性。

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验用水

实验用水取自上海某线业印染厂的实际生产用水, 废水水质情况见表 1。

表 1 废水水质指标

Tab.1 Characteristics of the wastewater

参数 Parameters	COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	BOD <sub>5</sub> /(mg/L)	pH	色度/ADMI
数值 Value	≈600	≈100	6~8	450~500

#### 1.2 实验装置

##### 1.2.1 MBR 小试装置

MBR 反应器设有两组平行运行, 有效容积均为 14 L, 材料为有机玻璃, 南京某公司提供的

收稿日期: 2016-01-18      修回日期: 2016-07-12

基金项目: 上海市教委高校第五期海洋环境工程重点学科项目(J50702)

作者简介: 冀世锋(1976—), 男, 讲师, 研究方向为水处理技术。E-mail: sfj@shou.edu.cn

通信作者: 高春梅, E-mail: cmgao@shou.edu.cn

PVDF 平板膜浸没在反应器的污泥混合液中。反应器底部设有曝气头,反应器内接种城市某污水处理厂取来的好氧活性污泥,污泥浓度约为 8 g/L。两组装置同步配有进出水泵和自控系统,通

过自控系统调节水力停留时间以及出水蠕动泵的启停时间(本实验采用启 8 min,歇 2 min 的循环)。具体运行参数见表 2。装置示意图见图 1。

表 2 PVDF 平板膜指标  
Tab. 2 Characteristics of PVDF flat sheet membranes

参数 Parameters	膜孔径/ $\mu\text{m}$ pore size	膜面积/ $\text{m}^2$ area	溶解氧/(mg/L) DO	停留时间/h HRT	跨膜压差/MPa TMP	有效容积/L Volume
数值 Value	0.22 $\mu\text{m}$	0.3	3~8	6、12、18	$\approx 0.02$	14

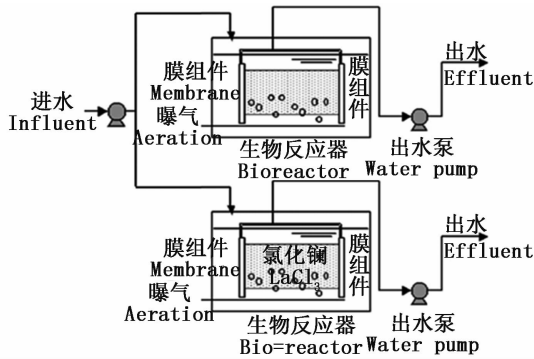


图 1 MBR 装置示意图  
Fig. 1 Schema of lab-scale MBR

其中一套装置加入氯化铜,投加浓度为 60 mg/L<sup>[9]</sup>(为实验测得的最佳投加量,且未产生明显的微生物抑制作用),另一套装置作为空白对照组。由于长期实验运行中经过测试并未发现氯化铜量流失,因此后续实验过程中未补充投加氯化铜。实验进行了近 200 d,实验阶段依次从停留时间 18 h 开始缩短水力停留时间至 12 h,直至 6 h 运行,每个阶段都进行一系列的水质、膜污染参数等测试。

### 1.2.2 终端过滤装置

使用终端过滤方法模拟实际运行以测定污泥的阻力和比阻,能够在一定程度上反映膜污染的情况。由于操作较为简便,这种方法目前被广泛用在了 MBR 膜污染的研究中<sup>[10]</sup>,反应器为有机玻璃杯式滤器,容积约为 500 mL,内设磁力搅拌桨可对膜进行水力清洗;外加高压氮气提供可以调节的过滤压力;混合液从顶部带旋钮的孔中加入;渗透液通过出水口流入电子天平上的烧杯中,通过检测重力的变化折算为体积。装置示意图见图 2。

### 1.3 分析项目与测定方法

实验中溶解性微生物产物(Soluble Microbial

Product, SMP)及胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substances, EPS)提取方法采用了甲醛-NaOH 法<sup>[11]</sup>;多糖测定采用硫酸-苯酚法;蛋白质测定采用 Lowry 法;污泥阻力测定参考文献<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污泥混合液阻力分析

#### 2.1.1 污泥混合液总阻力及阻力分布分析

两组系统的混合液过滤总阻力及阻力分布随水力停留时间(HRT)变化见图 3。

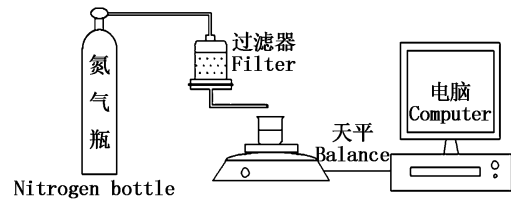


图 2 终端过滤装置  
Fig. 2 Schematic diagram of dead-end filtration setup

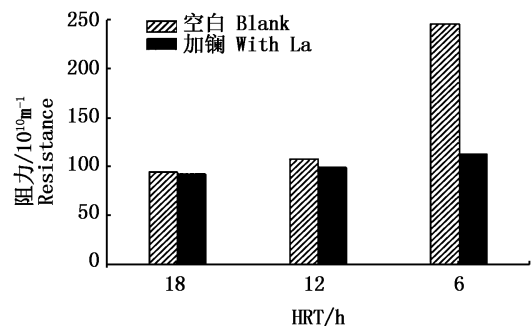


图 3 总阻力随停留时间变化  
Fig. 3 Variation of total resistance at different HRT

停留时间为 18 h 和 12 h 条件下,随着停留时间的变短,混合液总阻力呈现略微上升的趋势,但幅度不大,基本能保持在  $100 \times 10^{10}/\text{m}$  左右,加镧组的阻力分别约为空白组的 98% 和

95%,差距不大。当停留时间缩短到 6 h 后,加镧组总阻力依然只是略微升高,而空白组总阻力骤升到  $250 \times 10^{10}/\text{m}$ ,是加镧组的总阻力的两倍多。小试装置运行过程中也发现,在 18 h 和 12 h 的 HRT 运行期间,跨膜压差能稳定在 0.02 MPa 以内,观察两组系统的膜片表面发现,都只有一层较浅的污泥附着在其上,用水可以轻易冲洗干净,而 HRT 调到 6 h 后,空白组跨膜压差上升明显变快,观察膜表面发现,除了附着在表面的污泥外,还覆盖有一层湿滑的粘液层,且较难清洗干净,可能是运行过程中沉积的 EPS 或 SMP,而加镧组跨膜压差仍然控制在 0.02 MPa 左右,膜污染并不明显。袁栋栋等<sup>[13]</sup>认为当运行通量接近或大于亚临界通量时会加剧膜污染,且膜的临

界通量受混合液性质影响。结合实验结果分析可知,HRT 为 6 h 的通量已经接近或者大于膜的临界通量,因而膜污染加剧,而氯化镧通过调控混合液性质提高了膜的临界通量,使得运行通量依然小于膜的临界通量,从而缓解了膜污染。

从上述膜阻力分析中可知,当 MBR 处理水力负荷增加,膜通量增加到临界通量时,投加氯化镧调控的 MBR 活性污泥性质得到明显的改善,氯化镧组污泥总阻力相较于空白组并没有明显增大,说明投加氯化镧延缓膜污染是有效可行的方法。

2.1.2 污泥比阻和压缩系数分析

两组系统的污泥比阻及压缩系数随水力停留时间变化见图 4。

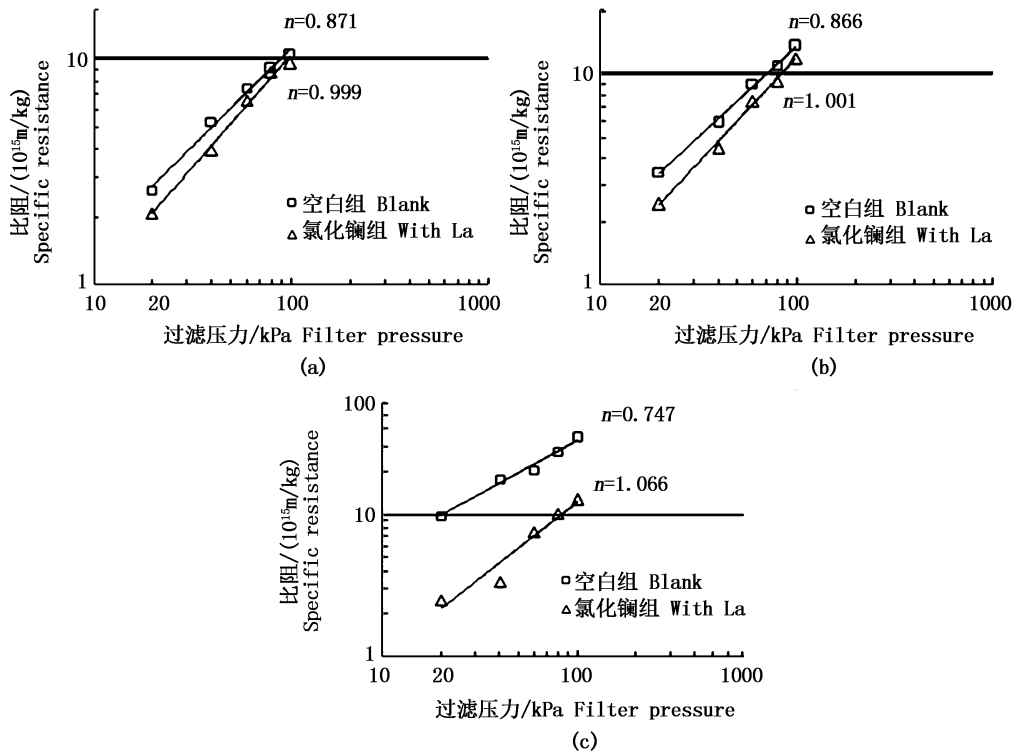


图 4 混合液污泥比阻及压缩系数比较

Fig. 4 Comparison of mixture specific resistance and compressibility

(a) HRT = 18 h, (b) HRT = 12 h, (c) HRT = 6 h

在 HRT 为 18 h 和 12 h 时,两系统内污泥比阻较为接近,都是在  $10^{15} \sim 10^{16} \text{ m/kg}$  之间,加镧组的比阻略微小一些。但是在 6 h 条件下,空白组污泥比阻急剧上升,比阻值进入  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ m/kg}$  区间,相比而言,加镧组污泥比阻依然只是略有上升,约为空白组的 1/10,即加镧组单位质量

污泥所产生的阻力要远远小于空白组,而污泥比阻越大,过滤性能越差,这与污泥总阻力实验结果相一致,说明投加氯化镧通过降低污泥比阻改善了污泥的过滤性能。此外,加镧组的压缩系数 ( $n$  值)始终大于空白组,并且随 HRT 缩短差距在拉大,在 HRT 为 6 h 时,加镧组的  $n$  值较空白组

高出 34.7%,这说明氯化镧组的污泥压缩性能更好。LEE<sup>[14]</sup>认为沉积层组成的颗粒粒径越大,形成的阻力就越小,压缩系数也就越大。实验结果正好印证了其观点,即沉积层中污泥颗粒间的孔隙更大,更容易使滤液渗出,混合液的过滤阻力自然得到下降。

## 2.2 SMP 与 EPS 分析

### 2.2.1 SMP 与 EPS 浓度分析

EPS 和 SMP 是混合液中导致膜污染的主要

因素。其吸附、沉积在膜表面非常容易发生膜堵塞。胡以松<sup>[15]</sup>通过实验发现,SMP 的浓度与膜污染速率呈明显的正相关,SMP 改变了污泥的粘度、Zeta 电位、SVI 等与膜污染相关的参数,从而加剧膜污染,并且通过对膜表面的污染物进行红外分析,验证了 EPS 是滤饼层的主要污染物。

本实验过程中两系统 SMP 浓度与 EPS 浓度随停留时间变化见图 5。

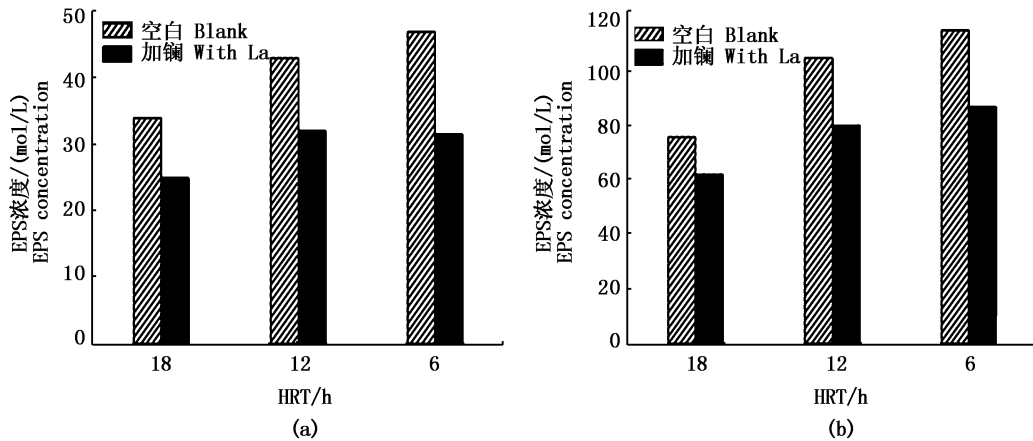


图 5 EPS 浓度 (a), SMP 浓度 (b) 的变化  
Fig. 5 Variation of EPS concentration (a), SMP concentration (b)

随着水力停留时间的缩短,两系统混合液中 EPS 和 SMP 浓度均有升高,空白组上升更快,相比而言加镧组上升稍缓,且整个实验过程中其浓度均较空白组低 20% 以上。通过分析可知,随着 HRT 的缩短,反应器内污泥负荷上升,导致 EPS 无法被微生物充分分解利用而在混合液中累积,其中部分 EPS 在混合液中转化为 SMP 从而导致 SMP 的增加。而由于氯化镧的电中和作用和卷捕网扫作用<sup>[8]</sup>产生的混凝效果,使得 EPS 和部分 SMP 紧密地被吸附在污泥絮体中,在一定程度上减少了 SMP 含量。氯化镧还具有促进微生物生长代谢、激活细胞酶的作用<sup>[15]</sup>,在一定程度上缓解了污泥负荷增加导致的 EPS 和 SMP 累积,从而缓解了膜污染。从洗膜过程中也发现,加镧组膜表面附着的湿稠凝胶层比空白组要稀薄很多,也更容易清洗。结合本实验中污泥过滤总阻力和污泥比阻的结果发现,EPS 和 SMP 的浓度与膜阻力

呈正相关,并且投加氯化镧可以通过降低混合液中 SMP 和 EPS 浓度缓解膜污染。

### 2.2.2 蛋白质/多糖比值分析

MBR 领域普遍认为膜污染的情况与胞外聚合物以及溶解性有机物中的蛋白质/多糖浓度的比值(P/C)有关。侍宽等<sup>[16]</sup>通过丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响研究发现,混合液污泥和膜面污泥的 EPS 浓度以及它们的 P/C 都与膜表面可逆污染存在正相关性。乔鹏<sup>[17]</sup>认为适量浓度的稀土元素可提高污泥内微生物最大降解速度,对微生物酶有较强的激活作用,并可促进微生物分泌胞外多聚物,提高胞外多聚物蛋白质/多糖比值,改善污泥表面性质,刺激微生物生命活动。

本实验过程中两系统 SMP 的 P/C 与 EPS 的 P/C 随停留时间变化见图 6。

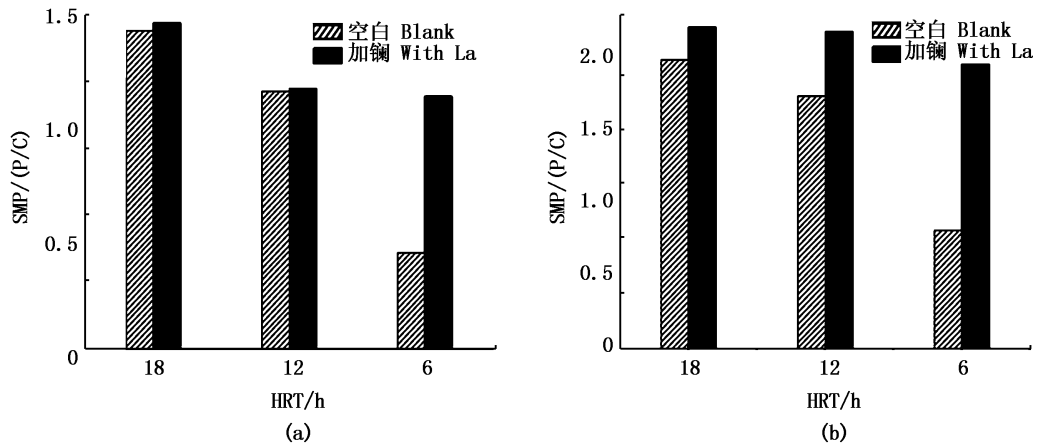


图 6 EPS 的 P/C(a), SMP 的 P/C(b) 的变化

Fig. 6 Variation of EPS P/C (a), SMP P/C (b)

随着水力停留时间的缩短,两系统 SMP 和 EPS 的蛋白质/多糖(P/C)呈现下降趋势,说明随着 HRT 的缩短,系统水力负荷增大,污泥粘性物质逐渐增多,膜污染有增大趋势。HRT 为 18 h 和 12 h 时,两系统的两项 P/C 相差无几,都保持在 1.2 到 2.0 之间,但在 6 h 条件下,空白组的两项 P/C 突降,而加镧组依然稳定在 1.0 和 2.0 左右,稳定后加镧组的两项 P/C 均达到空白组的 2 倍以上。分析结果与膜阻力测试结果高度一致,说明 SMP 和 EPS 的 P/C 与膜污染阻力呈正相关,即 P/C 越大,膜污染程度越轻微。由于蛋白质比多糖更为疏水<sup>[18]</sup>,则多糖组分浓度越低,P/C 越高,SMP 和 EPS 的疏水性就越强。实验中使用的平板膜为 PVDF 亲水性材料,因为 SMP 和 EPS 的疏水性越强,则越不容易附着在膜表面而加剧膜污染。实验表明,氯化镧组具有提高 SMP 和 EPS 的 P/C,调控混合液中污染物的疏水性质,延缓膜污染的作用。

### 3 结论

本实验通过向 MBR 活性污泥中投加定量的氯化镧来处理实际印染废水,并与空白组进行了对比实验,在为期 200 d 的实验过程中,采取了水力停留时间 18 h,12 h,6 h 3 个运行参数,考察两系统中的膜污染情况得出以下结论:

(1) 在 HRT 为 18 h 和 12 h,两系统膜污染情况均较为轻微,加镧组略优于空白组。但在 HRT 6 h 条件下加镧组抗污染性能优势明显。

(2) 在 HRT 为 6 h 情况下,投加氯化镧可以

有效地提高污泥比阻以及污泥压缩系数,降低混合液中 SMP 和 EPS 的含量,提高 SMP 和 EPS 的 P/C,增加污泥的相对疏水性能,有效减缓了膜污染。

综上所述,投加氯化镧至 MBR 系统的污泥混合液可以有效调控污泥活性和性质,极大地延缓了膜污染,是一种有效可行的具有应用前途的控制 MBR 膜污染的方法,但仍需进行深入的机理研究和应用开发。

### 参考文献:

- [1] CHANG I S, LEE C H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system—the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling [J]. *Desalination*, 1998, 120(3): 221-233.
- [2] PILLAY V L, BUCKLEY C A. Cake formation in cross-flow microfiltration systems [J]. *Water Science & Technology*, 1992, 25(10): 149-162.
- [3] 黄霞, 桂萍, 范晓军, 等. 膜生物反应器废水处理工艺的研究进展 [J]. *环境科学研究*, 1998, 11(1): 40-44.  
HUANG X, GUI P, FAN X J, et al. Study on the progress of membrane bioreactor technology for wastewater treatment [J]. *Research of Environmental Sciences*, 1998, 11(1): 40-44.
- [4] MULLER E B, STOUTHAMER A H, VAN VERSEVELD H E, et al. Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration [J]. *Water Research*, 1995, 29(4): 1179-1189.
- [5] ZHANG B, YAMAMOTO K. Seasonal change of microbial population and activities in a building wastewater reuse system using a membrane separation activated sludge process [J]. *Water Science and Technology*, 1996, 34(5/6): 295-302.

- [6] 李绍峰, 王宏杰, 王雪芹. 填料对一体式膜生物反应器运行效能的影响[J]. 化学工程, 2007, 35(6): 53-56.  
LI S F, WANG H J, WANG X Q. Impact of stuff on the operational efficacy of submerged membrane bioreactor[J]. Chemical Engineering (China), 2007, 35(6): 53-56.
- [7] 仇春华, 胡冰, 安晓雯. 多孔悬浮填料对 SMBR 性能的影响[J]. 大连民族学院学报, 2010, 12(1): 6-8.  
ZHANG C H, HU B, AN X W. Impact of porous, suspended carriers on SMBR performance [J]. Journal of Dalian Nationalities University, 2010, 12(1): 6-8.
- [8] 延克军, 王世凤, 刘峰, 等. 稀土混凝剂与 PAC 絮体形态的对比分析[J]. 稀土, 2011, 32(2): 23-27.  
YAN K J, WANG S F, LIU F, et al. The comparative analysis of flocculation morphology of REC and PAC [J]. Chinese Rare Earths, 2011, 32(2): 23-27.
- [9] 冀世锋, 巢晨骅, 高春梅, 等. 氯化镧和硫酸铈对 MBR 活性污泥过滤性能的影响[J]. 上海海洋大学学报, 2014, 23(6): 904-910.  
JI S F, CHAO C H, GAO C M, et al. Effect of lanthanum chloride ( $\text{LaCl}_3$ ) and cerium sulfate ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) on filterability of MBR sludge [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2014, 23(6): 904-910.
- [10] CHANG I S, LEE C H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system-the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling [J]. Desalination, 1998, 120(3): 221-233.
- [11] 王燕, 孙彩云, 杨平平, 等. 稀土元素对微生物的生物学作用研究进展[J]. 山东轻工业学院学报, 2005, 19(3): 14-17.  
WANG Y, SUN C Y, YANG P P, et al. The survey of effect of rare earth elements on microorganisms [J]. Journal of Shandong Institute of Light Industry, 2005, 19(3): 14-17.
- [12] 罗曦, 雷中方, 张振亚, 等. 好氧/厌氧污泥胞外聚合物 (EPS) 的提取方法研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1624-1629.  
LUO X, LEI Z F, ZHANG Z Y, et al. Study on the extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from aerobic/anaerobic sludges [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(12): 1624-1629.
- [13] 袁栋栋, 樊耀波, 徐国良, 等. 膜生物反应器中临界通量理论的研究[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(2): 97-103.  
YUAN D D, FAN Y B, XU G L, et al. Research in critical flux theories of membrane bioreactor [J]. Membrane Science and Technology, 2010, 30(2): 97-103.
- [14] LEE S A, FANE A G, AMAL R, et al. The effect of floc size and structure on specific cake resistance and compressibility in dead-end microfiltration [J]. Separation Science and Technology, 2003, 38(4): 869-887.
- [15] 胡以松.  $\text{A}^2\text{-O-MBR}$  污水处理系统中膜污染物质和行为解析[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.  
HU Y S. Analysis of membrane foulants and fouling behaviors in an  $\text{A}^2\text{O-MBR}$  system for wastewater treatment [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.
- [16] 侍宽, 薛罡, 高品, 等. 丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2241-2248.  
SHI K, XUE G, GAO P, et al. Impacts of filamentous bulking on treatment effect and fouling characteristics of nonwoven bioreactor [J]. Environmental Science, 2014, 35(6): 2241-2248.
- [17] 乔鹏. 稀土元素对好氧颗粒污泥性能的影响研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.  
QIAO P. Studies on the effects of rare earth on aerobic granular sludge [D]. Ji'nan: Shandong University, 2007.
- [18] 仵海燕. MBR 中微生物产物对膜污染的影响机制研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2012.  
WU H Y. Influence mechanism of microbial metabolites on membrane fouling in MBR [D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2012.

## Study on the effects of lanthanum chloride on control of MBR membrane fouling

Ji Shifeng, LI Ying, CHAO Chenhua, GAO Chunmei

(College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** Additives have been used to alleviate the membrane fouling in recent years. The excellent properties of rare earth metals provide the possibility for the mitigation of membrane fouling. In this experiment, a group with lanthanum and a blank group had been set to compare their filtration and compression performance of activated sludge, SMP and EPS concentration at different HRT. The result shows that, at HRT of 6 hours, the sludge total resistance of the former was half of that of blank, and the sludge compression coefficient increased by 34.7% compared with that in the blank group, the sludge specific resistance was about 10% of the blank. The SMP and EPS concentration of former was decreased by 20%, and P/C was more than 2 times that of the blank group. Lanthanum chloride alleviated the membrane fouling by improving the filtration and compressibility, reducing the content of pollutants and changing their relative hydrophobicity.

**Key words:** lanthanum chloride; MBR; membrane fouling; total resistance; SMP; EPS