



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908163

中图分类号 X703

文献标识码 A

余丽娟, 武品, 王志平, 等. A²O 工艺不同阶段混合液的膜污染特性[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1481-1487.

YU Lijuan, WU Pin, WANG Zhiping, et al. Membrane fouling characteristics of the mixed liquids from different stages of A²O process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1481-1487.

A²O 工艺不同阶段混合液的膜污染特性

余丽娟¹, 武品², 王志平^{1,*}, 陈亚¹, 陈杰³

1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

2. 上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 200240

3. 上海润源水务科技有限公司, 上海 201100

第一作者: 余丽娟(1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 污水生物脱氮除磷。E-mail: 13391289587@163.com

*通信作者: 王志平(1977—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水处理技术。E-mail: wangzply@sytu.edu.cn

摘要 为满足日益严苛的排水标准, 将 A²O 工艺叠加膜组件是提高出水水质的有效措施。采用恒压膜通量实验、三维荧光光谱、分子排阻色谱和红外光谱对 A²O 工艺各阶段混合液的膜污染潜力及其对应的污染物组成进行了分析, 从膜污染的角度考察了 A²O 工艺与膜组件的最优结合形式。结果表明: 好氧段混合液的恒压膜通量远高于厌氧和缺氧段的混合液, 其溶解性有机物含量最少, 且主要为不易发生膜污染的大分子惰性腐殖酸和微生物代谢产物; 而厌氧和缺氧混合液中含有大量溶解性有机物, 主要为氨基酸、蛋白质类物质, 容易引发膜污染。因此, 建议在实际工程中将膜组件应用于好氧阶段的泥水分离, 不仅能有效提高出水水质, 还能有效降低膜污染。以上结果可为膜组件用于 A²O 工艺的提标改造提供参考。

关键词 A²O 工艺; 溶解性有机物; 膜污染; 三维荧光; 腐殖质; 蛋白质

面对日益严重的水资源紧缺以及水体富营养化等问题, 世界各国对直接排入河流及地下水的处理出水水质标准正在进一步提高。为满足不断提高的污水排放标准, 污水处理厂提标改造势在必行。膜生物反应器由于其具有容积负荷高、抗冲击性强、出水水质好等优点, 十分适用于出水要求较高或土地资源紧张的现有污水处理工艺的提标改造^[1]。此前, 有研究人员^[2-4]分别尝试了将膜组件与氧化沟、序批式反应器等组合以提高相应工艺的处理效能和出水水质, 其运行结果均表明出水水质有明显的提升, 均实现了扩能提标的目标, 且土地利用效率高, 这说明膜组件应用于污水处理厂的提标扩容改造是较为可行的选择。在实际工程运用中, A²O 工艺是污水处理厂应用最广泛的工艺, 脱氮除磷中存在的基质竞争、泥龄不同的矛盾和反硝化碳源不足等缺点使其处理效率相对较低, 其与膜组件的结合对于现有 A²O 工艺的提标改造受到广泛关注^[5-9]。然而, 无论是与何种工艺结合, 膜组件应用的单元及由此引发的膜通量降低、使用寿命下降一直是限制膜组件广泛运用的主要瓶颈。

已有研究^[10]表明, 将膜组件运用于 A²O 工艺不同工段时, 其膜污染特性可能存在显著差异。为此, 本研究采用三维荧光光谱、红外光谱、分子排阻色谱和恒压膜过滤装置分析了 A²O 工艺不

收稿日期: 2019-08-29; 录用日期: 2019-12-11

基金项目: 国家水体污染治理与控制科技重大专项(2017ZX07206004)

同阶段混合液的膜污染特性, 揭示了不同阶段混合液中悬浮物和溶解性有机物对膜组件的污染机制, 为膜组件运用于现有 A²O 工艺提标改造提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验室 A²O 工艺小试装置流程如图 1 所示。原水依次经厌氧池、缺氧池处理后进入二沉池, 经二沉池泥水分离后污泥回流至厌氧池, 上清液溢流进入好氧池; 好氧池设置有膜组件, 利用硝化液回流泵将分离的硝化液回流至缺氧池。厌氧、缺氧和好氧单元的有效容积分别为 3、6、12 L, 厌氧和缺氧池设置有搅拌器, 好氧池配置有曝气装置。

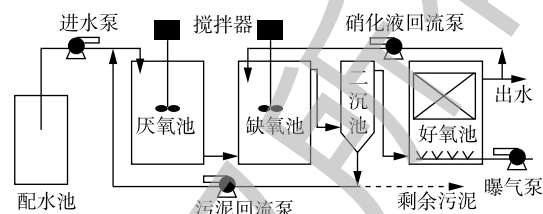


图 1 A²O 工艺实验室装置示意图

Fig. 1 Flow chart of the A²O system

1.2 运行条件

实验所用污泥取自上海闵行区江川水质净化厂, 进水按照葡萄糖 150 mg·L⁻¹、蛋白胨 30 mg·L⁻¹、NH₄Cl 80 mg·L⁻¹、KH₂PO₄ 5 mg·L⁻¹ 配制, 以模拟生活污水。定期采集配水和厌氧、缺氧、好氧单元混合液进行恒压膜过滤分析, 用于水质检测的水样采样后立即用 0.45 μm 的有机水系膜过滤, 并于 4 °C 低温保存。

1.3 水样膜污染特性测定

膜通量的大小可以作为衡量膜污染程度的重要指标之一。在恒定压力下, 水样的膜通量越小, 表明其膜过滤阻力越大, 更容易造成膜污染。本实验利用隔膜真空泵, 在恒定压力 20 kPa 下抽滤水样, 依据水样在一定时间内透过滤膜的水量来评估各水样的膜污染潜力。滤膜为混合纤维素 MCE 膜, 平均孔径为 0.45 μm, 有效膜直径为 4 cm。膜通量的计算方法见式 (1)。

$$J = V/At \quad (1)$$

式中: J 为膜通量, L·(m²·h)⁻¹; A 为有效膜面积, m²; t 为过滤时间, h; V 为时间 t 时过滤的水样体积, L。

1.4 荧光光谱分析

采用 HITACHI F-7000FL 型荧光光度计测定水样的三维荧光光谱, 激发波长为 200~550 nm, 发射波长为 200~550 nm, 扫描速度为 12 000 nm·min⁻¹, 激发与发射的步长和狭缝均为 5 nm, 光电倍增管的电压为 400 V, 响应时间为自动。以去离子水为空白样品, 进行荧光扫描, 减少拉曼散射的影响, 再利用 Matlab 2014a 自动去除三维荧光光谱中的拉曼和瑞利散射, 并通过插值算法补齐缺失的光谱。

利用荧光区域积分法对所得的荧光光谱数据进行分析。荧光区域积分法根据溶解性有机物化学基团的荧光特性按不同的激发/发射波长主要划分为 5 个区域: 区域 I (Ex/Em = (200~250) nm/(280~330) nm) 表征酪氨酸类蛋白质; 区域 II (Ex/Em = (200~250) nm/(330~380) nm) 表征色氨酸类蛋白质; 区域 III (Ex/Em = (200~250) nm/(380~550) nm) 表征富里酸类物质; 区域 IV (Ex/Em = (250~400) nm/(280~380) nm) 表征溶解性微生物代谢蛋白质; 区域 V (Ex/Em = (250~400) nm/(380~550) nm) 表征腐殖酸类物质。对各荧光区域的响应值进行体积积分计算, 归一化处理后, 分析各荧光区域的荧光强度变化^[4]。

1.5 有机物的分子质量分布

凝胶渗透色谱法 (gel permeation chromatography, GPC) 是依据分子筛效应, 利用各物质分子大小和凝胶孔洞的差别而对其进行分离, 广泛用于测定有机物相对分子质量和相对分子质量的分布。

本实验采用 Waters 1515-2414 仪器, 色谱柱为 Ultrahydrogel™ Linear 柱 (7.8 mm×300 mm), 流动相为超纯水溶液, 流速 1 mL·min⁻¹, 采用示差折光检测器, 柱温 40 ℃, 进样量 20 μL。以保留时间为横坐标, 以相对强度为纵坐标, 绘制相对分子质量分布曲线。

1.6 傅里叶红外光谱分析

傅里叶变换红外光谱一般用于分析化合物官能团信息, 在本研究中, 用其对水样中溶解性有机物进行定性分析。将水样经真空冷冻干燥机干燥后获得的固体样品与溴化钾以大约 1:100 的比例混合, 研磨均匀、压片制成透明薄片后进行测定, 分辨率为 4 cm⁻¹, 测定时采用的红外波段为 400~4 000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 各反应器出水膜污染特性分析

膜污染是指污水中的污泥絮体、胶体粒子、无机溶质或有机物等在膜表面或膜孔中沉积堵塞、吸附沉积, 从而导致跨膜压力增加或渗透通量降低的现象^[12]。当系统在恒定压力下运行时, 膜污染表现为通量的降低。在实验中, 依据 A²O 各阶段混合液恒压过滤下的膜通量大小, 可分析其水样对膜污染的潜力。选取各阶段混合液的 3 次水样进行恒压过滤实验, 结果见图 2。可以看出, 好氧阶段的混合液膜通量远大于厌氧和缺氧阶段的混合液, 厌氧阶段混合液的膜通量略大于缺氧阶段混合液的膜通量。与厌氧和缺氧段相比, 好氧段的混合液膜污染潜力较小, 好氧段更适合与膜组件结合, 且可作为最终出水的固液分离单元, 可以大幅降低出水的 SS。

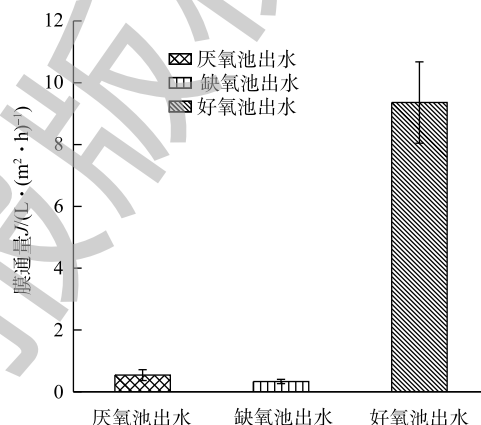


图 2 A²O 不同阶段混合液的膜通量

Fig. 2 Membrane flux of the mixed liquids from each stage of A²O process

2.2 各反应器出水的三维荧光光谱分析

三维荧光光谱能够较好地揭示水体中溶解性有机物组分。如图 3 所示, A²O 工艺沿程各段水样的三维荧光特征总体相似, 主要有 2 个较为明显的荧光峰。其中, 位于区域 I 和区域 II 荧光峰 (Ex/Em = 225 nm/335 nm) 属于酪氨酸、色氨酸类蛋白质; 位于区域 IV 的荧光峰 (Ex/Em = 230 nm/410 nm) 代表微生物代谢蛋白质。这说明 A²O 工艺各段水样含有的荧光类有机物主要为蛋白质类物质。依据进水和 A²O 各阶段混合液的 5 个荧光区域强度及各区域的积分体积占比, 进一步分析了各反应器出水的溶解性有机物质的变化 (图 4)。相对于原水, 厌氧池出水的区域 I、IV 的积分值和组分占比均有所减少, 而区域 III、V 反而增加, 区域 II 的积分强度虽然增加, 但其占比却下降。这意味着原水中大量易降解的酪氨酸、微生物代谢蛋白质被微生物分解利用, 促进自身繁殖, 并合成结构复杂的富里酸、腐殖酸物质。当进入缺氧段后, 混合液各区域荧光强度均有所上升, 类富里酸和腐殖质组成有所减少, 而酪氨酸、溶解性微生物代谢蛋白质反而增加。区域 I、II 和 IV 属于类蛋白质物质, 区域 III、V 属于类腐殖质物质, 而一般认为区域 (I + II + IV)/(III + V) 荧光强度的比值可表征有机物的可生物降解性^[13], 由此表明, 缺氧池出水的可生物降解性大于厌氧池出水。然而, 类蛋白质属于疏水性物质, 分子质量大, 容易被膜截留, 其对膜污染的贡献大, 是造成膜污染的主要物质^[14]。胡以松^[15]对 A²O-MBR 污水处理系统中膜污染行为的研究也发现, 尽管蛋白质类物质可生物降解, 但易在膜表面沉积黏附, 对膜污染的贡献大于腐殖酸类物质, 由此导致

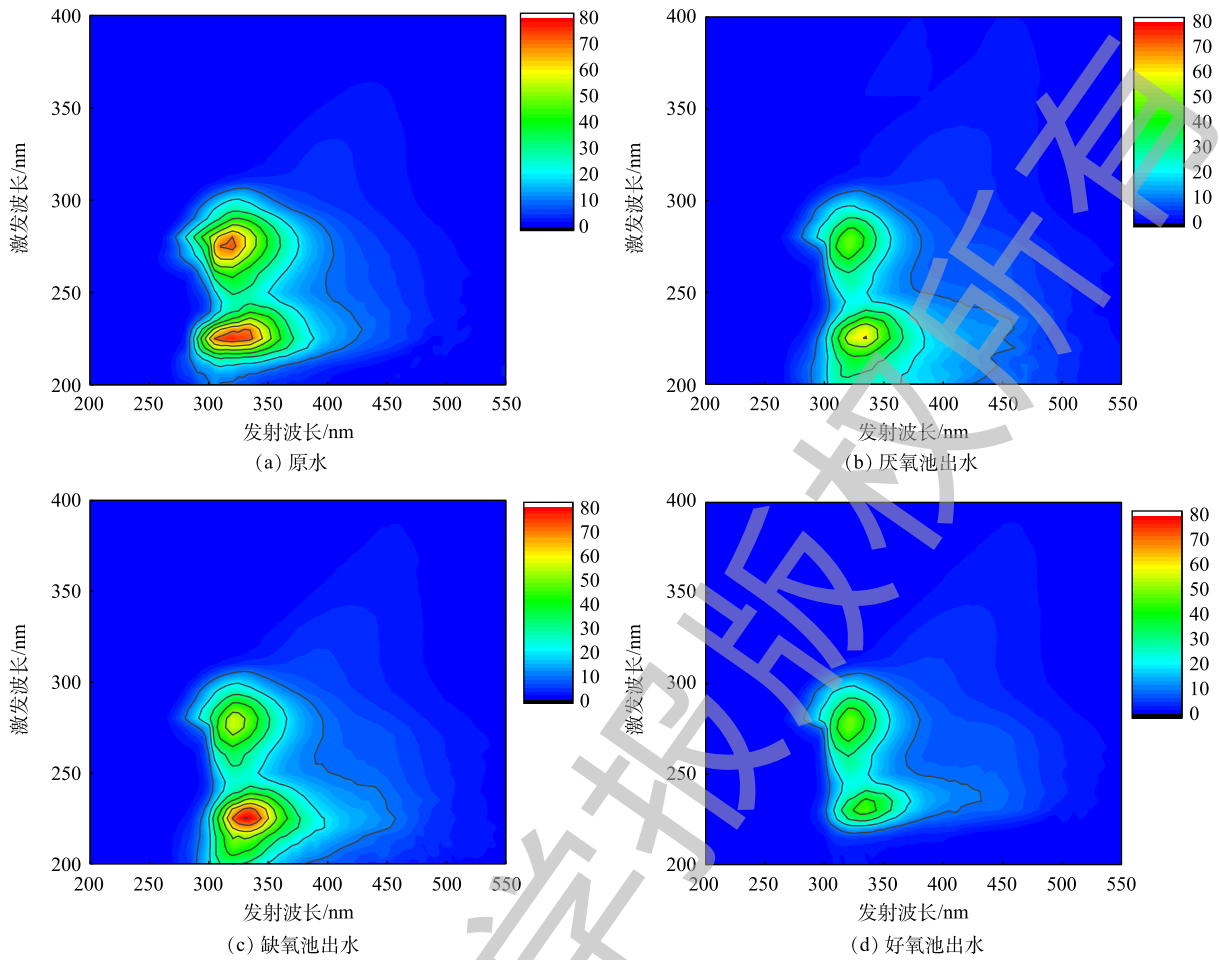


图3 A²O不同阶段混合液的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of the mixed liquids from each stage of A²O process

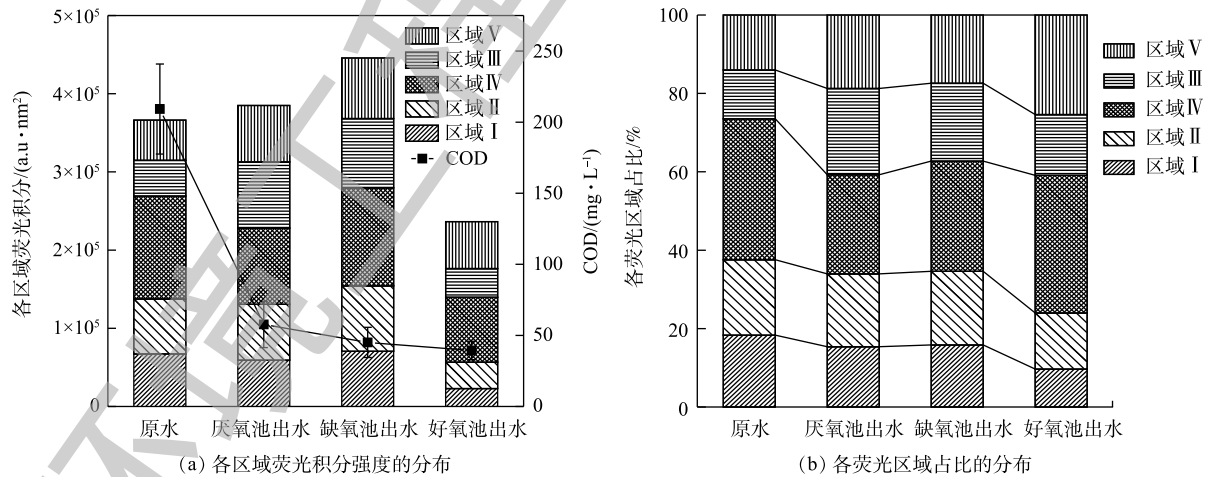


图4 A²O不同阶段混合液的有机物荧光组分图

Fig. 4 Compositions of organics in the mixed liquids from each stage of A²O process

缺氧池出水比厌氧池出水的过滤性更差。

进入好氧段处理单元后，出水的总荧光强度和各区域荧光强度明显低于厌氧和缺氧池出水，表明好氧池出水的溶解性有机物含量相对较少，这与胡以松^[15]对A²O-MBR污水处理系统分析溶解

性有机物沿程变化时,好氧池有机物质各峰的荧光强度最小的结果一致。相比厌氧和缺氧池出水,好氧池出水类蛋白物质的占比明显减少,但微生物代谢蛋白质和腐殖质占比相对增加。这说明在好氧段微生物代谢旺盛,水溶性色氨酸、酪氨酸和富里酸等有机物被大量去除,而腐殖酸和微生物代谢蛋白质作为微生物代谢过程产生的主要物质,其组分占比明显增加。好氧段对各区域荧光物质均有很好的去除效果,剩余有机物主要是腐殖酸和微生物代谢产物,且总含量较少,从而使其膜污染潜力最小。

2.3 A²O各反应器出水的有机物分子质量分布

凝胶色谱图可用于分析有机溶剂可溶物的相对分子质量分布,常用于表征膜污染物的特征分子质量。在本研究中,A²O各阶段水样的溶解性有机物分子质量分布情况如图5所示。原水经厌氧段后,去除了大部分的小分子有机物和小部分大分子物质,经缺氧处理后,大分子物质进一步减少,小分子物质组成增多,这与缺氧池提高了污水的可生物降解性结论相一致。好氧池混合液只有一个窄峰,其有机物主要集中在>23 000 Da的分子质量范围内,基本不含小分子物质。好氧池混合液的三维荧光光谱分析结果与此相一致,即残留的溶解性有机物为腐殖酸和微生物代谢产物类大分子有机物。一般认为,小分子质量有机物在膜孔中吸附造成膜孔堵塞或使膜孔变小^[16],大分子有机物则倾向于在膜表面形成滤饼层^[17],不同分子质量的有机物共同作用会加快膜污染的发生^[18]。综上所述,好氧池混合液由于有机物含量少,且主要为是腐殖酸和微生物代谢产物的大分子物质,因此,其具有较小的膜污染潜力。

2.4 红外光谱分析

对比图6中厌氧、缺氧和好氧段上清液的红外光谱发现,红外光谱分析主要是利用化合物分子对红外光谱特征吸收定性检测其化学键的方法,一般可将红外吸收光谱分为400~1 350 cm⁻¹的指纹区和1 350~4 000 cm⁻¹的官能团区。对比厌氧、缺氧和好氧段上清液的红外光谱图发现,厌氧和缺氧段的红外光谱的峰形状和峰位置等基本相似,主要以1 400 cm⁻¹的芳香族羧基峰、3 045 cm⁻¹和3 140 cm⁻¹的不饱和碳氢峰为主。在好氧段的红外光谱中,除了含有上述代表性官能团之外,在1 640 cm⁻¹、1 140 cm⁻¹处的峰明显增强,且在高频3 400 cm⁻¹处存在独有的特征峰。3 400 cm⁻¹处的特征峰可能是酚类、羟基和羧基的O—H伸缩振动峰^[19],在1 640 cm⁻¹区域的吸收峰可能是酰胺I带羰基C=O伸缩振动或氨基酸NH₃⁺不对称变角和NH₂⁺变角振动^[20],而1 140 cm⁻¹处为糖类C—O—C键伸缩振动和O—H面内弯曲振动^[21]。这表明好氧池出水的饱和和结构化合物组分增加,氧化聚合度增加,这与好氧池出水的荧光峰较厌氧、缺氧出水

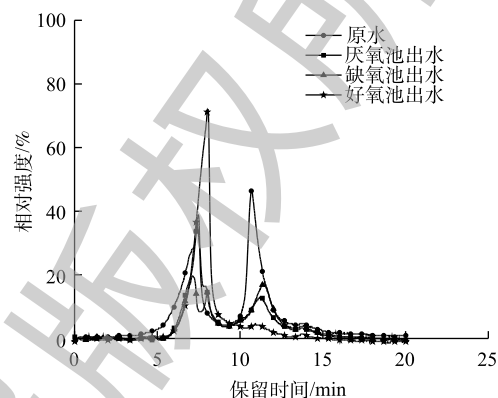


图5 A²O不同阶段混合液的凝胶色谱图

Fig. 5 Gel chromatogram of the mixed liquids from each stage of A²O process

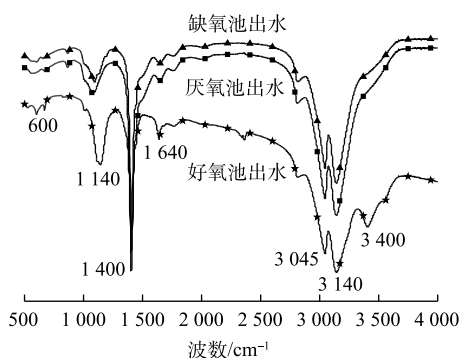


图6 A²O不同阶段混合液的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectrum of the mixed liquids from each stage of A²O process

出现红移的现象一致。

基于如上分析,通过对A²O工艺各阶段混合液的恒压膜通量测试,以及混合液中溶解性有机物的三维荧光光谱、分子排阻色谱和红外光谱分析表明,厌氧和缺氧段混合液中含有大量溶解性蛋白质类物质,且总体有机物含量较高,具有较强的膜污染潜力;而好氧段混合液中有机污染明显降低,且主要是大分子的腐殖酸和微生物代谢产物,膜污染潜力较小。因此,在A²O工艺与膜组件结合时,建议将膜组件用于好氧段泥水分离,从而有效提高出水水质并延长膜使用寿命。

3 结论

1) 恒压膜通量的测试结果表明,A²O工艺好氧段混合液的膜通量分别是厌氧段和缺氧段混合液的17倍和28倍,说明好氧段混合液发生膜污染的潜力最小。

2) 三维荧光光谱分析结果表明,厌氧池和缺氧池中有有机物的荧光积分强度分别为好氧池出水的1.63倍和1.88倍,且主要是酪氨酸、色氨酸类蛋白质物质;而凝胶色谱分析结果表明,好氧池出水中有机物主要是分子质量大于23 000 Da的腐殖酸类微生物代谢产物,而非氨基酸类蛋白质物质,故导致其膜污染潜力较小。

3) 根据A²O工艺以及各阶段混合液的恒压膜通量和所含有有机物的组成特性,建议在对A²O工艺进行提标改造时,将膜组件用于好氧段泥水分离,以缓解膜污染,降低污水处理成本。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 张海丁,夏圣骥,袁方竹. 生物接触氧化与超滤膜联用工艺研究[J]. *水处理技术*, 2018, 44(3): 104-108.
- [3] 史林威,刘星,何旭. 西南地区城市污水处理厂提标扩建思路探讨[J]. *绿色科技*, 2018(14): 94-97.
- [4] 高飞亚,李金河. Bardenpho+MBR工艺用于污水处理厂的升级改造[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(6): 134-136.
- [5] SUN F Q, SUN B, HU J, et al. Organics and nitrogen removal from textile auxiliaries wastewater with A²O-MBR in a pilot-scale[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 416-424.
- [6] 汪浩,刘操,马宁,等. 基于再生水厂提标改造的A²O-MBR工艺试验研究[J]. *给水排水*, 2015, 51(S1): 70-75.
- [7] 宫必祥,张刚,杨永进,等. A²O/MBR工艺处理城镇污水的中试研究[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(23): 113-116.
- [8] 王荣昌,欧阳琛,司书鹏. 改良型A²O-MBR工艺的反硝化除磷性能研究[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(2): 401-407.
- [9] 冯任驰,黄冬根,陈齐全,等. 连锁控制的A²O-MBR工艺处理石化社区生活污水[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 4823-4827.
- [10] 吴志超,尹星,王志伟,等. A/O-膜生物反应器和A²O系统中有机物分子量分布的对比研究[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(5): 61-64.
- [11] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [12] MENG F G, CHAE S R, DREWS A, et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material[J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1489-1512.
- [13] 吕晶晶,张列宇,席北斗,等. 人工湿地中水溶性有机物三维荧光光谱特性的分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(8): 2212-2216.

- [14] NEEMANN F, ROSENBERGER S, JEFFERSON B, et al. Non-covalent protein-polysaccharide interactions and their influence on membrane fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 446: 310-317.
- [15] 胡以松. A²O-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, 2009
- [16] TEIXEIRA M R, SOUSA V S. Fouling of nanofiltration membrane: Effects of NOM molecular weight and microcystins[J]. *Desalination*, 2013, 315: 149-155.
- [17] GUO W S, NGO H H, LI J X. A mini-review on membrane fouling[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 27-34.
- [18] LEE E K, CHEN V, FANE A G. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration: Effect of membranes and operation modes[J]. *Desalination*, 2008, 218(1/2/3): 257-270.
- [19] 张小广, 邓慧宇, 陈庆春, 等. 界面聚合制备PEI-SiO₂/HBPA纳滤膜及性能研究[J]. *广东化工*, 2018, 45(6): 1-5.
- [20] 韩芸, 王晓飞, 卓杨, 等. 预处理条件对高含固污泥热水解有机物组分转化的影响[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(4): 1527-1532.
- [21] 李巍巍. 太湖水体溶解态腐殖质的结构组成及环境效应初探[D]. 上海: 华东师范大学, 2017.
(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Membrane fouling characteristics of the mixed liquids from different stages of A²O process

YU Lijuan¹, WU Pin², WANG Zhiping^{1,*}, CHEN Ya¹, CHEN Jie³

1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

2. China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

3. Shanghai Runyuan Water Technology Co. Ltd., Shanghai 201100, China

*Corresponding author, E-mail: wangzply@sjtu.edu.cn

Abstract In order to meet the increasingly stringent drainage limits, A²O process combined with membrane module is an effective measure to improve the quality of effluent. In this study, the constant pressure membrane flux test, three-dimensional fluorescence spectrum, size exclusion chromatography and infrared spectroscopy were used to analyze the membrane fouling potential and compositions of the mixed liquid from each stage of A²O process, the optimal combination of A²O process and membrane module was determined from the membrane fouling point of view. The results showed that the membrane flux of the aerobic mixed liquids was much higher than that of the anaerobic or anoxic mixed liquids, and the dissolved organics in the aerobic mixed liquids was the lowest, which was mainly consisted of the macromolecular inert humic acid and microbial metabolites with low membrane fouling potential. However, the mixed liquids from anaerobic and anoxic stage contained a large amount of dissolved organics, which mainly was amino acid and protein-like substances and easily to cause membrane fouling. Therefore, in practical, the membrane module was preferably applied for the solid-liquid separation in the aerobic stage, which could improve the quality of effluent and effectively reduce membrane fouling. This provides a useful theoretical reference for the application of membrane module in the upgrading of A²O processes.

Keywords A²O process; dissolved organic matter; membrane fouling; three-dimensional fluorescence; humus; protein