

絮凝预处理对奶牛场膜生物反应器膜污染影响的中试试验

宋建超¹, 尚斌¹, 陶秀萍^{1*}, 董红敏¹, 王俊², 郭江鹏²

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 农业农村部设施农业节能与废弃物处理重点实验室, 北京 100081; 2. 北京市畜牧总站, 北京 100107)

摘要:为探讨经济实用的高浓度奶牛场污水预处理方法, 该研究开展了絮凝预处理对膜生物反应器 (Membrane Bioreactor, MBR) 膜污染的影响试验, 试验采用高浓度奶牛场污水原水和絮凝出水作为 MBR 进水依次运行, 对比分析了不同进水的膜污染规律及其原因。结果表明, 絮凝出水作为 MBR 进水时膜污染速率较污水原水降低 47%且膜组件的维护性清洗时间间隔由 10 d 延长至 16 d; MBR 处理污水原水的膜池混合液中胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substances, EPS) 和溶解性微生物产物 (Soluble Microbial Products, SMP) 浓度分别为 4.76 和 3.94 g/L, 而处理絮凝出水时的 EPS 和 SMP 浓度值分别为 3.97 和 2.23 g/L。两阶段 MBR 膜池混合液各粒径值总体上均呈现先增大后减小的趋势, 第 1 和第 2 阶段的最大粒径体积百分比分别出现在第 16 天和第 23 天, 第 1 阶段 EPS 浓度和 SMP 浓度均随着颗粒粒径的增大而减小, 第 2 阶段 EPS 浓度随着颗粒粒径的增大而增大但 SMP 浓度与颗粒物粒径之间无变化规律; MBR 处理污水原水的膜池混合液颗粒粒径的峰值较分散, 且 16 d 后峰值向小粒径方向移动, 而处理絮凝出水的峰值粒径相对稳定, 且峰值粒径对应的最大体积百分比从 3.57%增加至 5.95%。MBR 对 2 种进水的化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 去除率均可达 90%以上, 氨氮 (Ammonia Nitrogen, $\text{NH}_3\text{-N}$) 去除率均接近 90%, 对絮凝出水的总磷 (Total Phosphorus, TP) 处理效果高于污水原水。絮凝预处理使膜池混合液的 EPS 和 SMP 浓度降低且 SMP 蛋白质浓度显著降低 ($P<0.05$)、膜池混合液颗粒粒径显著增加 ($P<0.05$), 有效减缓了 MBR 的膜污染, 絮凝预处理与 MBR 组合可望为高浓度奶牛场污水处理提供可靠的技术途径。

关键词: 污水; 絮凝; 膜; 膜生物反应器; 奶牛场; 污染

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.20.005

中图分类号: X713

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-20-0034-08

宋建超, 尚斌, 陶秀萍, 等. 絮凝预处理对奶牛场膜生物反应器膜污染影响的中试试验[J]. 农业工程学报, 2020, 36(20): 34-41. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.20.005 <http://www.tcsae.org>

Song Jianchao, Shang Bin, Tao Xiuping, et al. Pilot study on the effects of flocculation pretreatment on membrane fouling of membrane bioreactor treating wastewater from dairy cattle farms[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(20): 34-41. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.20.005 <http://www.tcsae.org>

0 引言

膜生物反应器 (Membrane Bioreactor, MBR) 将传统活性污泥法与现代超、微滤膜分离相结合, 在微生物去除污染物的基础上, 借助膜分离进一步提高出水水质, 具有占地面积小、易于控制且高容积负荷等优点, 被广泛应用于各领域污水深度处理^[1-3]。现有膜生物反应器相关研究主要集中于工业废水^[4]、城市污水^[5-6]、生活废水^[3,7-8]等, 近年来膜生物反应器技术逐渐被应用于畜禽养殖污水和沼液处理^[9-10], 但是膜污染一直是膜生物反应器实际应用中的最大限制因素。有关研究显示, 化学絮凝预处理或者 MBR 中投加助滤剂、絮凝助剂以及

填料, 比如硅藻土、活性炭、铝盐和铁盐、无机高分子物质、有机聚合电解质以及天然有机物, 可有效缓解膜污染^[11-13]。目前有关膜生物反应器处理畜禽养殖污水和沼液的研究, 以小试研究为主^[14-16], 针对高浓度养殖污水的中试研究鲜有报道。将膜生物反应器应用于高浓度养殖污水处理, 其膜污染情况将直接关系到出水效果和运行成本, 最终影响到膜生物反应器应用于高浓度养殖污水的可行性。

本研究以机械清粪奶牛场高浓度污水为研究对象, 探讨絮凝预处理对膜生物反应器中试运行的膜污染影响, 为高效实用的奶牛场污水处理工艺的工程应用提供科学依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置

中试设备由絮凝装置 (容积 1 m³) 和膜生物反应器 (有效容积 6 m³) 两部分组成 (图 1), 絮凝装置由箱体 (不锈钢材质)、搅拌器和控制器组成, 膜生物反应器由预曝气装置 (底设 8 个微孔曝气盘)、曝气泵和膜组件

收稿日期: 2020-05-27 修订日期: 2020-07-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0501410); 北京市奶牛产业创新团队项目 (BAIC06-2020); 中国农业科学院科技创新工程协同创新任务 (CAAS-XTX2016011-01)

作者简介: 宋建超, 研究方向为农业废弃物处理与利用。

Email: a18735431445@163.com。

*通信作者: 陶秀萍, 研究员, 博士生导师, 研究方向为畜禽养殖环境控制与废弃物处理。Email: taoxiuping@caas.cn。

构成。MBR 膜组件为聚偏氟乙烯（Polyvinylidene Fluoride, PVDF）平板膜（RGE-40，南京瑞洁特膜分离科技有限公司），膜厚 5 mm、孔径 0.1 μm 、总有效面积 20 m^2 。MBR 进水（污水原水和絮凝出水）由管道泵提升至膜池，膜池水位由液位器调节；曝气泵通过曝气盘给膜池连续供氧；自吸泵负压抽吸产水，并通过转子流量计调节出水量；管道泵、曝气泵和自吸泵的运行均由可编程逻辑控制箱系统（Programmable Logic Controller, PLC）整体控制。

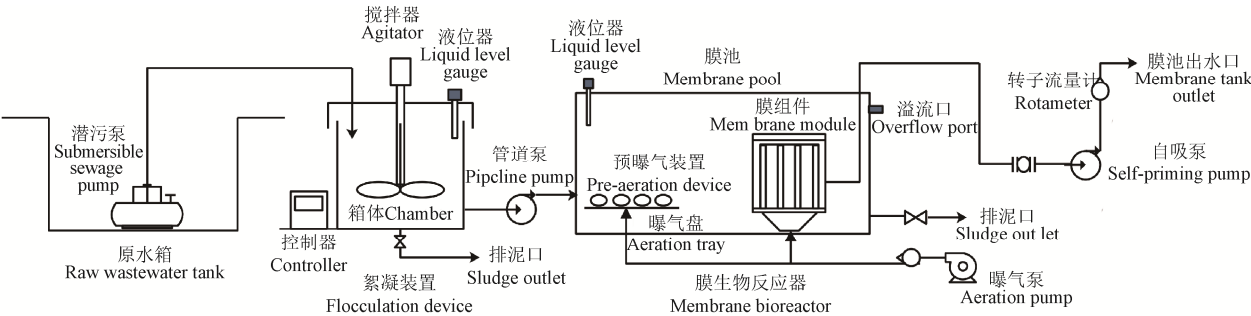


图 1 絮凝-膜生物反应器系统中试装置图
Fig.1 Diagram of the pilot device of flocculation-membrane bioreactor system

表 1 试验污水原水和絮凝出水的水质特性
Table 1 Water quality characteristics of tested raw wastewater and flocculated effluent

试验用水 Test water	化学需氧量 Chemical oxygen demand ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮 Ammonia nitrogen ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总氮 Total nitrogen ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总磷 Total phosphorus ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总悬浮固体 Total suspended solids ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH 值 pH value
污水原水 Raw wastewater	6 916±671	389±55	540±72	58.0±12.2	6 490±205	7.40±0.42
絮凝出水 Flocculated effluent	7 013±897	497±46	545±66	85.0±19.3	6 879±542	7.64±0.26

1.3 中试设备运行

1.3.1 絮凝装置运行

根据作者所在团队絮凝中试结果（内部资料）：基于最佳性价比，选用非离子聚丙烯酰胺（Non-ionic Polyacrylamide, NPAM）作为絮凝剂，配制 1 g/L 的投加液、按照 1：400 体积比投加，经过快速和中速搅拌后静置沉淀 30 min，上清液作为 MBR 第 2 阶段进水。

1.3.2 MBR 接种污泥和运行

膜生物反应器的接种污泥取自奶牛场现有污水处理站稳定运行的活性污泥（MLSS 为 5 000 mg/L ），首先 MBR 中加入 4 m^3 接种污泥，然后逐渐增加原水（每次增加处理水量的 10%）进行曝气，曝气 5 d 后开始连续出水并测试出水化学需氧量（Chemical Oxygen Demand, COD）和氨氮（Ammonia Nitrogen, $\text{NH}_3\text{-N}$ ）浓度，直至 7 d 后处理水量达到满荷载（设计日处理量为 5 m^3 ），此后 MBR 继续曝气直至污泥呈棕褐色且出水水质达标时，驯化阶段结束，正式开始试验。试验运行期间 MBR 的水力停留时间（Hydraulic Retention Time, HRT）为 72 h，膜通量为 10 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，曝气强度为 1.8 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，使膜

1.2 膜生物反应器进水水质

MBR 进水包括污水原水和絮凝出水。试验用水在北京某规模化奶牛场现场取用，该奶牛场采用机械清粪方式，清理出的奶牛粪尿经过挤压式和振动筛两级固液分离后的液体为污水原水，为了使原水水质与絮凝出水相当，污水原水需经适当稀释后作为第 1 阶段 MBR 进水；试验第 2 阶段 MBR 进水为奶牛场污水原水经过絮凝处理后的上清液（絮凝出水）。试验过程中奶牛场污水稍有波动，第 1 阶段和第 2 阶段 MBR 进水水质基本相近，具体的水质特性如表 1 所示。

池混合液的溶解氧（Dissolved Oxygen, DO）浓度控制在 (2.4 ± 0.7) mg/L ；每周排泥 3 次、每次排泥 500 L 使污泥龄（Sludge Retention Time, SRT）保持在 28 d；出水泵采用开 8 min、停 2 min 的间歇抽吸方式运行，当膜组件的跨膜压力（Transmembrane Pressure, TMP）接近 30 kPa 时用次氯酸钠溶液和柠檬酸溶液进行化学清洗。

第 1 阶段 MBR 进水为污水原水，试验在 2019 年 10 月 15 日—11 月 14 日进行，稳定运行 31 d，MBR 膜池水温为 (21.0 ± 2.2) $^{\circ}\text{C}$ ；第 2 阶段 MBR 进水为絮凝出水，试验在 11 月 29 日—12 月 31 日进行，稳定运行 33 d，MBR 膜池水温为 (19.4 ± 2.0) $^{\circ}\text{C}$ ；2 个阶段试验中间有 2 周过渡期，并且第 1 阶段试验结束后排泥、恢复试验初始污泥浓度，并对膜组件进行维护性清洗。整个试验运行期间，室外环境温度在 $-9\sim 19^{\circ}\text{C}$ 且最冷天的日平均温度为 (-6.3 ± 2.7) $^{\circ}\text{C}$ ，为了防止冬季低温和降雪对试验的影响，试验装置外加装阳光棚（在其他季节将阳光板拆除，只保留骨架结构），试验期间 MBR 水温平均为 (20.1 ± 2.3) $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 采样及样品分析方法

试验过程中每天 15:00 时采集 MBR 进水和出水样品，测定 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和总磷（Total Phosphorus, TP）浓度，其中 COD 浓度采用环境行业标准方法^[17]测定， $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 采用 HACH 快速测定法。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 样品中加入 HACH 专用试剂反应 20 min、TP 样品加入 HACH 专用试剂消解（DRB200，COD 快速消解仪，HACH Company, USA；温度稳定性： $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ）30 min 后，通过紫外可见光分光光度计（DR 6000，HACH Company, USA；波长分辨率：0.1 nm）测定浓度。所有指标均在现场 12 h 内完成测定。试验水质中总氮（Total Nitrogen, TN）指标的测定方法亦采用 HACH 快速测定法、总悬浮固体（Total Suspended Solids, TSS）采用质量法测定、pH 值采用酸度计（Five Go F2-Standard, Mettler-Toledo，

CH; 精度: ± 0.01) 测定, DO 和水温采用哈纳便携式溶解氧仪(HI98193, HANNA Instruments, ITA; 精度: $\pm 1.5\%$ 读数)测定, 膜池 NPAM 残留含量采用紫外可见分光光度法(UV3600, 紫外分光光度计, SHIMADZU Excellence, JP; 波长分辨率: 0.1 nm) 测定。

每个试验阶段从曝气膜池采集活性污泥混合液样品 2 份, 其中一份样品 50 mL 用于混合液颗粒粒径测定, 另一份样品 100 mL 用于提取溶解性微生物产物 (Soluble Microbial Products, SMP) 和胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substances, EPS), 样品采集间隔均为 7 d、两阶段各采样 5 次, 另外在试验用水进入 MBR 前也采集样品但仅用于颗粒粒径测定。颗粒粒径 (体积平均粒径 $D[4,3]$ 、累积分布 10% 的粒径 $d(0.1)$ 、累积分布 50% 的粒径 $d(0.5)$ 和累积分布 90% 的粒径 $d(0.9)$) 均采用激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000, 英国马尔文仪器有限公司) 测定。活性污泥混合液样品在 4 000 r/min 下离心 5 min, 上清液用 0.45 μm 滤膜过滤后即提取的溶解性微生物产物, 采用苯酚-硫酸法测定溶解性微生物产物中的多糖 (Polysaccharide of Soluble Microbial Products, SMP_s) 和考马斯亮蓝法测定溶解性微生物产物中的蛋白质 (Protein of Soluble Microbial Products, SMP_p), SMP_s 值与 SMP_p 值相加即为 SMP; 在活性污泥混合液提取 SMP 之后的浓缩污泥中加入蒸馏水补足体积至原体积, 采用热提取法^[18]提取 EPS, 测定其中的多糖 (Polysaccharide of Extracellular Polymeric Substances, EPS_s) 和蛋白质 (Protein of Extracellular Polymeric Substances, EPS_p) 组分浓度, EPS_s 值与 EPS_p 值相加即为 EPS。

通过出水管上真空压力表测试跨膜压力 (Transmembrane Pressure, TMP) 值, 以单位膜面积处理单位水量时 TMP 的增长率 (k , kPa/m) 表示膜污染速率, 按式 (1) 进行计算。

$$k = \frac{\Delta \text{TMP}}{(Q\Delta t)/A} \quad (1)$$

式中 ΔTMP 为跨膜压力的增加值, kPa; Q 为出水流量, m^3/d ; t 为运行时间, d; A 为膜组件有效膜面积, m^2 。

污水中 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP 去除率 (R , %) 均按式 (2) 进行计算。

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (2)$$

式中 C_i 为进水中某种污染物的浓度, mg/L ; C_e 为出水中相应污染物浓度, mg/L 。

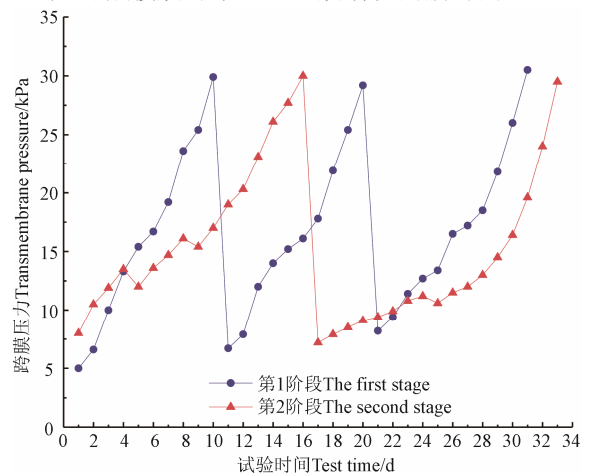
2 结果与分析

2.1 中试膜污染情况

2.1.1 膜污染速率

试验期间两阶段运行过程中膜生物反应器 TMP 变化情况如图 2 所示。第 1 阶段 MBR 处理污水原水 (COD 浓度为 $(6\,916 \pm 671) \text{ mg/L}$ 、氨氮浓度为 $(389 \pm 55) \text{ mg/L}$ 、TSS 浓度为 $(6\,490 \pm 205) \text{ mg/L}$) 时, 第 1 天初始 TMP 为 5 kPa, 运行第 10 天达到 29.9 kPa, 1~10 d 的膜污染

速率为 10.38 kPa/m, 此时对膜组件进行第 1 次化学清洗; 膜清洗后 TMP 恢复至 6.7 kPa, 随着 MBR 运行至试验第 20 天时 TMP 再次升高至 29.2 kPa, 进行第 2 次膜清洗, 在此期间膜污染速率为 9.38 kPa/m; 膜清洗后 TMP 恢复至 8.2 kPa, 运行 11 d 后 (试验第 31 天) TMP 达到 30.5 kPa, 在此期间的膜污染速率为 8.45 kPa/m, 再次对膜组件进行清洗。第 1 阶段对膜组件的清洗并不能使 TMP 恢复至初始状态, 可能是小粒径污泥堵塞膜孔所致^[13]。第 2 阶段 MBR 进水为絮凝出水 (COD 浓度为 $(7\,013 \pm 897) \text{ mg/L}$), 运行 16 d 后 TMP 达到 30 kPa, 对膜组件进行清洗, 再次运行 17 d 后 (试验第 33 天) TMP 再次升高至 29.5 kPa, 第 2 阶段的膜清洗周期对应的膜污染速率分别为 5.73 和 5.47 kPa/m, 均低于第 1 阶段的膜污染速率值且第 2 阶段的膜污染速率值较第 1 阶段可降低 47%。尽管第 1 阶段和第 2 阶段 MBR 进水 COD 浓度相近, 但膜清洗间隔由 10 d (第 1 阶段) 延长至 16 d (第 2 阶段), 污水经过絮凝处理后可减缓膜污染, 延长膜清洗间隔时间。



注: 当跨膜压力达到约 30 kPa 时进行膜清洗; 第 2 阶段为 MBR 处理絮凝处理后的出水, 下同。

Note: Membrane was cleaned when transmembrane pressure reached about 30 kPa; During the second stage, MBR treated the effluent from flocculation pretreatment, the same below.

图 2 膜生物反应器两阶段运行过程中跨膜压力 (TMP) 的变化

Fig.2 Change of transmembrane pressure during two-stage operation of MBR

第 2 阶段 MBR 进水的 COD 浓度为 $(7\,013 \pm 897) \text{ mg/L}$ 、氨氮浓度为 $(487 \pm 46) \text{ mg/L}$ 、TSS 浓度为 $(6\,879 \pm 542) \text{ mg/L}$, 氨氮和 TSS 浓度略高于第 1 阶段进水, 但第 2 阶段 TMP 增长速度较慢, 其原因可能是絮凝预处理使原水中的极细微颗粒物 (包括胶体、悬浮物等肉眼可见物或不可见物) 变成大颗粒聚沉去除后, 减缓膜污染。本研究对絮凝出水中的絮凝剂 NPAM 的残留量进行了分析, 其浓度在 2~6 mg/L , 絮凝出水中残留少量 NPAM, 不易透过膜组件, 当其随着 MBR 进水在膜池内积累后, 高分子 NPAM 可以依靠其长分子链来吸附混合液中胶体有机物, 同时和膜污染相关的溶解性大分子在架桥絮凝作用下与活性污泥絮体相结合, 形成大于膜孔的絮体颗粒, 有效抑制膜孔堵塞和凝胶层的形成, 从而减缓膜污染^[19-20]。按照国家标准《膜生物反应器通用技术规范》(GB/T 33898—2017), MBR 的维护性清洗周期一般为 7~15 d,

当 MBR 处理絮凝出水时,维护性清洗周期得到进一步延长。

2.1.2 胞外聚合物和溶解性微生物产物

2 个试验阶段的 EPS、SMP 中的多糖与蛋白质浓度如表 2 所示,第 1 阶段的 EPS 和 SMP 浓度分别为 (4.76 ± 1.67) 和 (3.94 ± 1.41) g/L,均高于第 2 阶段的 EPS (3.97 ± 1.58) 和 SMP (2.23 ± 1.12) g/L,且第 1 阶段 SMP 蛋白质浓度显著高于第 2 阶段相应值 ($P < 0.05$);两阶段的蛋白质浓度均高于多糖,其中第 1 阶段和第 2 阶段 EPS 蛋白质浓度分别是多糖浓度的 2.40 倍和 1.81 倍, SMP 蛋白质浓度分别是多糖浓度的 2.61 倍和 2.48 倍。

表 2 两阶段膜池混合液中胞外聚合物 (EPS) 和溶解性微生物产物 (SMP) 中的多糖和蛋白质浓度

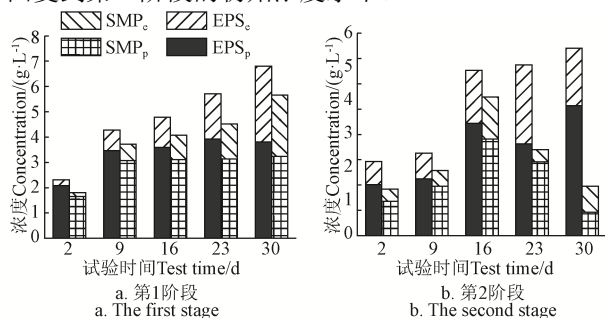
Table 2 Concentrations of polysaccharides and proteins from the extracellular polymeric substances and soluble microbial products of mixed liquid in two-stage membrane tank

阶段 Stage	EPS/(g·L ⁻¹)		SMP/(g·L ⁻¹)	
	蛋白质 Protein	多糖 Polysaccharide	蛋白质 Protein	多糖 Polysaccharide
第 1 阶段 The first stage	3.36±0.74a	1.40±1.06a	2.85±0.66a	1.09±0.86a
第 2 阶段 The second stage	2.55±1.01b	1.41±0.70a	1.59±0.88b	0.64±0.38b

注:同一列中不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: Different letters in the same column indicate significant difference at the level of $P < 0.05$.

两阶段膜池混合液中 EPS 浓度均随着 MBR 运行时间逐渐增加 (如图 3 所示):第 1 阶段第 2 天的 EPS 浓度为 2.31 g/L,最大增幅出现在第 9 天、其浓度为第 2 天的 1.85 倍,第 30 天时达到 6.77 g/L、较第 2 天增长 1.93 倍;第 2 阶段第 2 天的 EPS 浓度为 2.14 g/L,最大增幅出现在第 16 天、其浓度为第 2 天的 2.26 倍,第 30 天时的浓度为 5.49 g/L、较第 2 天浓度增长 1.57 倍。第 1 阶段 SMP 的浓度变化趋势与 EPS 一致,随着运行时间呈上升趋势,且最大涨幅出现在第 9 天 (其浓度为第 2 天的 2.09 倍);但是第 2 阶段 SMP 浓度呈现先升高后降低趋势,最大值 4.05 g/L 出现在第 16 天,且试验第 30 天基本回复到第 2 阶段的初始浓度水平。



注: SMP 和 EPS 下标 s 和 p 分别为多糖和蛋白质。

Note: Subscripts s and p of SMP and EPS are polysaccharides and proteins, respectively.

图 3 两阶段膜池混合液中胞外聚合物和溶解性微生物产物中的多糖、蛋白质浓度随运行时间的变化情况

Fig.3 Changes of concentrations of polysaccharides and proteins from the extracellular polymeric substances and soluble microbial products of mixed liquid in two-stage membrane tank with the running time

EPS 和 SMP 浓度在第 1 阶段第 9 天和第 2 阶段第 16 天出现最大增幅,且第 1 和第 2 阶段第 30 天的较高 EPS 和 SMP 浓度值,均与此时膜生物反应器的高 TMP 值相一致, EPS 和 SMP 是否是导致 TMP 增长的原因,下文将结合膜池混合液粒径进一步分析。

通常 EPS 和 SMP 被认为是造成不可逆膜污染的主要因素^[21]。尽管两阶段 EPS 浓度均随着 MBR 运行而增长,但第 2 阶段 EPS 比第 1 阶段增幅小,原因是膜池混合液中大部分溶解性和颗粒状的 EPS 与絮凝剂 NPAM 结合而形成一种聚合物—生物多聚物的混合体,并逐渐裹入到污泥絮团中,从而减少 EPS 对膜污染的影响^[22]。第 1 阶段 SMP 浓度随时间运行上升较快,可能是微生物内源呼吸加剧所致;第 2 阶段 SMP 浓度随时间运行先上升后下降,这是因为絮凝剂 NPAM 逐渐累积, SMP 中蛋白质和多糖大分子物质被絮凝剂去除,导致 SMP 浓度降低,同时增强污泥凝聚性,降低混合液中颗粒物污染。

2.1.3 膜池混合液颗粒粒径

膜池混合液颗粒物的粒径分布情况如图 4 所示,第 1 阶段粒径分布在 $0.40 \sim 502.38 \mu\text{m}$ 之间且峰值较分散,污水原水 (0 d) 中最大体积百分比仅为 3.47%; 9 和 16 d、23 和 30 d 的粒径分布基本一致,且 16 d 后峰值向小粒径方向移动。第 2 阶段粒径分布在 $0.45 \sim 632.46 \mu\text{m}$ 之间,絮凝出水进入 MBR 之后峰值较集中、峰值粒径相对稳定且只在 16 d 后稍微偏右,最大体积百分比持续增加,从 3.57% 增加至 5.95%。

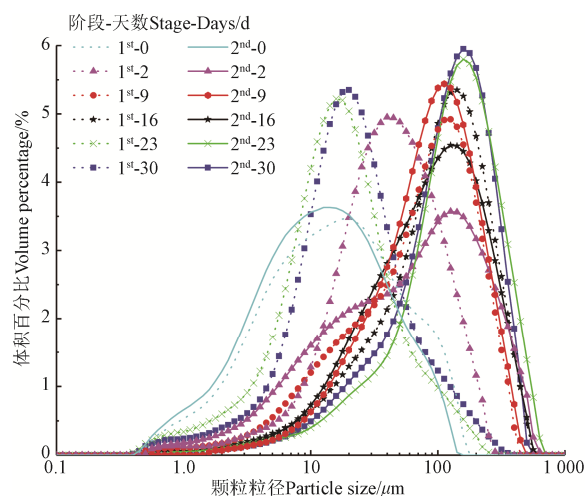


图 4 两阶段的膜池混合液颗粒粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of mixed liquid in two-stage membrane tank

混合液颗粒粒径随运行时间的变化如表 3 所示,其中体积平均粒径 ($D[4,3], \mu\text{m}$) 的变化规律与颗粒累积分布 10%、50% 和 90% 的粒径 (即 $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 和 $d(0.9)$) 变化规律相一致。第 1 阶段和第 2 阶段膜池混合液中颗粒粒径 $D[4,3]$ 总平均值分别为 $(68.11 \pm 42.12) \mu\text{m}$ 和 $(136.02 \pm 25.46) \mu\text{m}$, 絮凝预处理使膜池颗粒粒径显著增加 ($P < 0.05$), 第 1 阶段较小膜池混合液颗粒粒径也是导致 MBR 膜污染速率和 TMP 增长的重要因素。第 1 阶段各粒径值在 0~30 d 呈先增长后降低趋势,且试验 23 d 后基本回复到初始粒径值;而第 2 阶段各粒径值在 0~

30 d 呈增长趋势, 且试验第 30 天的各粒径值是初始粒径值的 6~12 倍。进入 MBR 之前, 絮凝出水中颗粒粒径值较污水原水稍小但差别不大(对应 0 d 的粒径值); 两阶段 MBR 膜池混合液粒径值, 总体上均呈现先增大后减小的趋势, 第 1 和第 2 阶段的最大值出现在第 16 天和第 23 天, 较各阶段 EPS 和 SMP 浓度最大增幅滞后 1 周, 表明, EPS 和 SMP 可能是引起膜池混合液粒径增加的因素, 但并非导致膜污染的直接原因。试验第 2 天时, 第 2 阶段 $D[4,3]$ 、 $d(0.5)$ 和 $d(0.9)$ 值是第 1 阶段粒径值的 1.8~2.5 倍, 但试验第 9~16 d 两阶段膜池混合液各粒径值的差别不大(差值 $\pm 10\%$), 试验第 23 天后第 2 阶段各粒径值是第 1 阶段对应值的 4~8 倍。第 2 阶段颗粒粒径较大的原因可能是絮凝出水中残余 NPAM 通过吸附和架桥作用使膜池混合液中颗粒物粒径增大所致。

表 3 两阶段膜池混合液颗粒粒径					
Table 3 Particle size of mixed liquid in two-stage membrane tank					
阶段 Stage	运行时间 Running time/d	粒径 Particle size/ μm			
		$D[4,3]$	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$
第 1 阶段 The first stage	0	25.45	2.57	14.06	68.35
	2	52.78	10.72	38.86	116.52
	9	104.15	11.56	82.99	231.28
	16	121.18	17.01	99.12	258.93
	23	27.60	4.37	17.09	61.86
	30	34.86	6.06	21.17	78.55
第 2 阶段 The second stage	0	19.85	2.22	11.40	50.54
	2	112.68	7.54	69.52	288.24
	9	116.41	21.50	94.34	245.30
	16	126.62	18.27	94.65	285.24
	23	172.31	28.93	143.50	356.45
	30	152.10	26.52	131.56	307.56

注: 体积平均粒径 $D[4,3]$ 表示膜池混合液颗粒平均粒径; $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 和 $d(0.9)$ 分别对应于污泥混合液颗粒累积分布 10%、50% 和 90% 的粒径, 下同。
Note: The volume average particle size $D[4,3]$ represents the average particle size of the mixed liquid particles in the membrane pool; $d(0.1)$, $d(0.5)$ and $d(0.9)$ respectively correspond to the cumulative distribution of 10%, 50% and 90% particle size of the sludge mixed liquid particles, the same below.

污泥混合液粒径是影响膜面滤饼层形成以及膜污染程度的关键因素。有研究指出, 膜生物反应器中小颗粒污泥粒径会加重膜的污染^[23], 而有机絮凝剂对于改变污泥形态学性质的作用较大, 其中聚丙烯酰胺的膜污染控制效果是通过降低和转化溶液相中的大分子物质, 增大污泥平均粒径和污泥絮体的疏松度而实现的^[24]。MBR 处理污水原水时(第 1 阶段)膜池混合液粒径在后期变小, 因为活性污泥浓度逐渐增长, 并且在曝气剪切力的作用下, 悬浮于混合液中的细碎污泥逐渐增多, 致使污泥不易聚沉^[20]; MBR 处理絮凝出水时(第 2 阶段)膜池内活性污泥絮体粒径增大, 细小颗粒比例下降, 表明膜池内小颗粒和胶体物质在残余 NPAM 的吸附桥联作用下有效聚集形成大颗粒的絮凝体, 提高污泥沉降性能, 减少细小颗粒污泥在膜表面的附着几率以及对膜孔的堵塞, 进而延缓膜污染。

2.1.4 EPS 与 SMP 与粒径的相关性分析

EPS 和 SMP 与粒径的相关性如表 4 所示, 第 1 阶段

EPS 与 SMP 极显著正相关($P<0.01$), 在试验过程中, EPS 与 SMP 浓度均随着膜池混合液颗粒粒径的增大而减小, 其原因可能是膜池混合液颗粒主要源自有机物降解的小分子, 而 EPS 使混合液黏度增加导致膜池内小颗粒和胶体物质不易凝聚^[25], 细碎污泥增多。第 2 阶段 EPS 浓度随着颗粒物粒径的增大而增大, 表明膜池混合液中较大颗粒物粒径主要源于 EPS, 但 SMP 浓度与颗粒物粒径之间无变化规律, 可能是好氧条件下 SMP 被微生物合成利用转化为 EPS, 致使第 2 阶段后期 SMP 浓度下降。

表 4 胞外聚合物、溶解性微生物产物与粒径间的相关系数
Table 4 Correlation between extracellular polymeric substances, soluble microbial products and particle size

阶段 Stage	因素 Factors	SMP	$D[4,3]$	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$
第 1 阶段 The first stage	EPS	0.993**	-0.621	-0.473	-0.613	-0.617
	SMP	--	-0.746	-0.518	-0.730	-0.743
第 2 阶段 The second stage	EPS	0.399	0.792	0.717	0.800	0.646
	SMP	--	0.395	0.123	0.041	0.066

注: **表示在 $P<0.01$ 水平上因素之间相关性极显著。
Note: ** indicates that the correlation between factors is extremely significant at the level of $P<0.01$.

2.2 MBR 处理效果

MBR 处理 2 个阶段进水污染物的去除效果如表 5 所示, MBR 对污水原水和絮凝出水的 COD 去除率均在 90% 以上, 对絮凝出水的去除率与对污水原水的去除率差异不显著, 其原因可能是絮凝出水中的颗粒粒径(0 d 的 $D[4,3]$ 粒径值)较污水原水中 0 d 的对应值小, 更利于微生物利用和降解。MBR 对 2 种进水的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率在 90% 左右, 但对絮凝出水的氨氮去除率显著高于原水氨氮去除率($P<0.05$), 可能活性污泥中微生物增强对氨氮的降解作用^[26]。MBR 对 2 种进水的 TP 去除率分别为 $47.9\%\pm 16.8\%$ 和 $68.3\%\pm 12.0\%$, 絮凝出水 TP 去除率显著高于原水 TP 去除率($P<0.05$), 原因是 MBR 处理絮凝出水时除了排掉剩余污泥来实现除磷外, 还包括化学除磷过程, 即 NPAM 对难溶性磷及有机磷等的混凝去除^[27]。MBR 处理污水原水和絮凝出水时的平均膜池水温分别为 (21.0 ± 2.2) 和 (19.4 ± 2.0) $^{\circ}\text{C}$, 试验期间膜池水温对污染物去除无影响。

表 5 MBR 对不同进水中污染物去除效果
Table 5 Removal effect of MBR on pollutants in different influent water

指标 Index	MBR 进水 Influent of MBR	进水浓度 Influent concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率 Removal rate/%
COD	污水原水	6 916 \pm 671	93.9 \pm 1.1a
	絮凝出水	7 013 \pm 897	94.3 \pm 0.7a
$\text{NH}_3\text{-N}$	污水原水	389 \pm 55	88.9 \pm 2.3b
	絮凝出水	497 \pm 46	91.9 \pm 1.0a
TP	污水原水	58.0 \pm 12.2	47.9 \pm 16.8b
	絮凝出水	85.0 \pm 19.3	68.3 \pm 12.0a

注: 同一列中不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。
Note: Different lowercase letters on the same column indicate significant difference ($P<0.05$).

综上, 絮凝前处理在提高 MBR 处理效果的同时能有

效降低膜污染, 基于本文 MBR 处理效果, 如果采用絮凝前处理与 MBR 组合工艺, 可以对 COD 浓度约 18 000 mg/L 的高浓度污水进行处理并达到本文处理效果、絮凝运行成本仅 0.08 元/m³。对于周围无消纳农田的规模化奶牛场, 絮凝前处理+MBR 组合工艺将为其高浓度污水处理提供新的技术途径。

絮凝预处理对 MBR 进水碳氮比的影响、絮凝出水作为 MBR 进水时污染物去除及其膜污染减轻的微生物机制尚有待进一步研究。

3 结 论

1) 膜生物反应器 (Membrane Bioreactor, MBR) 处理絮凝出水的膜污染速率较其处理污水原水降低了 47%, 膜清洗间隔较污水原水延长了 6 d。

2) MBR 处理污水原水的胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substances, EPS) 和溶解性微生物产物 (Soluble Microbial Products, SMP) 浓度分别为 (4.76±1.67) 和 (3.94±1.41) g/L, 均高于处理絮凝出水的 EPS (3.97±1.58) 和 SMP (2.23±1.12) g/L。MBR 处理污水原水的膜池混合液颗粒粒径的峰值较分散且 16 d 后峰值向小粒径方向移动, 而处理絮凝出水的峰值粒径相对稳定, 且峰值粒径对应的最大体积百分比持续增加。

3) MBR 进水化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 浓度在 7 000 mg/L 左右、氨氮浓度在 400 mg/L 左右时, MBR 对 2 种进水的 COD 去除率均可达 90% 以上, NH₃-N 去除率在 90% 左右, 对絮凝出水的总磷处理效果高于污水原水。

[参 考 文 献]

- [1] Masse A, Sperandio M, Cabassud C. Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time[J]. *Water Research*, 2006, 40(12): 2405-2415.
- [2] Zahid W M, El-Shafai S A. Impacts of alum addition on the treatment efficiency of cloth-media MBR[J]. *Desalination*, 2012, 301: 53-58.
- [3] 张恒亮, 段亮, 姚美辰, 等. MBBR-MBR 组合工艺处理生活污水效能及膜污染研究[J]. *环境工程技术学报*, 2019, 9(3): 245-251.
- Zhang Hengliang, Duan Liang, Yao Meichen, et al. Study on performance and membrane fouling of MBBR-MBR combined process for treatment of domestic wastewater[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2019, 9(3): 245-251. (in Chinese with English abstract)
- [4] Babatsouli P, Palogos I, Michalodimitraki E, et al. Evaluation of a MBR pilot treating industrial wastewater with a high COD/N ratio[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(1): 26-33.
- [5] Sung H N, Katsou E, Stairis E, et al. Operation of a modified anaerobic baffled reactor coupled with a membrane bioreactor for the treatment of municipal wastewater in Taiwan[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(10): 1233-1238.
- [6] Foglia A, Akyol Ç, Frison N, et al. Long-term operation of a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating high salinity low loaded municipal wastewater in real environment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116279.
- [7] 许得雨, 李正浩, 盛国平, 等. 厌氧膜生物反应器处理低浓度废水的运行效能及膜污染特性[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(12): 2878-2883.
- Xu Deyu, Li Zhenghao, Sheng Guoping, et al. Performance and membrane fouling properties of anaerobic biofilm membrane bioreactor for low-concentration wastewater treatment[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(12): 2878-2883. (in Chinese with English abstract)
- [8] 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.
- Zhu Yizhou, Li Xiufen, Wang Xinhua, et al. Effect of high organic load shock on the performance and membrane fouling of membrane bioreactor with suspended carriers[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(5): 1985-1992. (in Chinese with English abstract)
- [9] 肖华, 徐杏, 周昕, 等. 膜技术在沼气工程沼液减量化处理中的应用[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(14): 226-236.
- Xiao Hua, Xu Xing, Zhou Xin, et al. Application of membrane technology for volume reduction of biogas slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(14): 226-236. (in Chinese with English abstract)
- [10] Prado N, Ochoa J, Amrane A. Zero Nuisance Piggeries: Long-term performance of MBR (membrane bioreactor) for dilute swine wastewater treatment using submerged membrane bioreactor in semi-industrial scale[J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1549-1558.
- [11] 王小佳, 李继香, 夏四清. 化学絮凝预处理对膜生物反应器膜污染的影响[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(3): 18-21.
- Wang Xiaojia, Li Jixiang, Xia Siqing. Effect of chemical flocculation pretreatment on membrane fouling in MBR[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(3): 18-21. (in Chinese)

- with English abstract)
- [12] Ma Baiwen, Wang Xing, Liu Ruiping, et al. Enhanced antimony(V) removal using synergistic effects of Fe hydrolytic flocs and ultrafiltration membrane with sludge discharge evaluation[J]. *Water Research*, 2017, 121: 171-177.
- [13] Koseoglu H, Yigit 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): 57-64.
- [14] 龙用波, 邓仕槐, 朱春兰, 等. 膜生物反应器(MBR)处理畜禽废水的效果研究[J]. *农业环境科学学报* (增刊), 2007, 26(S2): 418-422.
- Long Yongbo, Deng Shihuai, Zhu Chunlan, et al. System removal efficiency of membrane biology reactor processing poultry wastewater[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(S2): 418-422. (in Chinese with English abstract)
- [15] Han Xiaomeng, Zhou Zhen, Mei Xiaojie, et al. Influence of fermentation liquid from waste activated sludge on anoxic/oxic- membrane bioreactor performance: Nitrogen removal, membrane fouling and microbial community[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 699-707.
- [16] 杨爱军, 于玉彬, 白新征, 等. 低能耗复合膜生物反应器处理畜禽废水的研究[J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(1): 88-90, 96.
- Yang Aijun, Yu Yubin, Bai Xinzhen, et al. Treatment of livestock wastewater by hybrid MBR with low energy consumption[J]. *Membrane Science and Technology*, 2018, 38(1): 88-90, 96. (in Chinese with English abstract)
- [17] 国家环境保护总局. HJ/T399-2007, 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [18] 薛秀玲, 樊国峰, 李吉安. 活性污泥中 EPS 的 2 种测定方法及其对膜通量的影响[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(9): 222-226.
- Xue Xiuling, Fan Guofeng, Li Jian. Two methods for determination of extracellular polymeric substances in active sludge and its effects on membrane fouling[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(9): 222-226. (in Chinese with English abstract)
- [19] Ji Jing, Li Jianfeng, Qiu Jiangping, et al. Polyacrylamide-starch composite flocculant as a membrane fouling reducer: Key factors of fouling reduction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 131: 1-7.
- [20] 凌琪, 方涛, 伍昌年, 等. PAM 对 DMBR 污泥混合液特性的影响[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(17): 90-94.
- Ling Qi, Fang Tao, Wu Changnian, et al. Effect of PAM on characteristics of DMBR sludge mixed liquor and modeling of filter cake layer resistance[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(17): 90-94. (in Chinese with English abstract)
- [21] 王朝朝, 李军. 膜生物反应器强化脱氮除磷工艺优化与控制[J]. *水处理技术*, 2011, 37(5): 12-16, 21.
- Wang Zhaozhao, Li Jun. Optimization and control of membrane bioreactor-enhanced nitrogen and phosphorus removal process[J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(5): 12-16, 21. (in Chinese with English abstract)
- [22] 赵英, 顾平, 刘志阳. 高分子絮凝剂对膜生物反应器的影响研究[J]. *给水排水* (增刊), 2008, 44(S1): 181-184.
- [23] Bai R, Leow H F. Microfiltration of activated sludge wastewater: the effect of system operation parameters[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, 29(2): 189-198.
- [24] 纪婧. 絮凝剂对减缓膜-生物反应器膜污染速率的效果和机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- Ji Jing. Study on Effect and Mechanism of Flocculants on Mitigating Membrane Fouling in Membrane Bioreactors[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [25] Nagaoka H, Ueda S, Miya A. Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process[J]. *Water Science and Technology*, 1996, 34(9): 165-172.
- [26] 刘军平, 王晓昌, 王兴斌. 聚丙烯酰胺对活性污泥特性的影响研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(12): 2669-2672.
- Liu Junping, Wang Xiaochang, Wang Xingbin. Study on effect of polyacrylamine on characteristics of activated sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(12): 2669-2672. (in Chinese with English abstract)
- [27] 万俐, 赵君凤, 付永胜, 等. 不同絮凝剂对活性污泥特性及除污效能的影响研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(2): 49-52, 58.
- Wan Li, Zhao Junfeng, Fu Yongsheng, et al. Effect of flocculants on sludge characteristic and pollutant removal efficiency[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(2): 49-52, 58. (in Chinese with English abstract)

Pilot study on the effects of flocculation pretreatment on membrane fouling of membrane bioreactor treating wastewater from dairy cattle farms

Song Jianchao¹, Shang Bin¹, Tao Xiuping^{1*}, Dong Hongmin¹, Wang Jun², Guo Jiangpeng²

(1. Key Laboratory of Energy Conservation and Waste Management in Agricultural Structures, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Beijing General Station of Animal Husbandry, Beijing 100107, China)

Abstract: A cost-effective pretreatment method is highly demanding for the high-strength wastewater from dairy cattle farms in modern agricultural industry. In this study, a pilot test was conducted to investigate the effects of the flocculation on the membrane fouling of submerged membrane bioreactor (MBR). Normally, the wastewater from dairy cattle farm cannot be directly used as the influent of MBR, due to it contains high organic matters. Therefore, the flocculated and diluted raw wastewater can serve as the influent of MBR, where the chemical oxygen demand (COD) contents were similar. Two specific stages can be selected to operate sequentially in membrane fouling. The mechanism was also proposed in terms of transmembrane pressure, particle size, extracellular polymeric substances, and soluble microbial products inside MBR process tank during the two stages. The results showed that the transmembrane pressure in the first stage increased rapidly with time, when the flocculated effluent was used in the second stage, the membrane fouling rate decreased by 47% and the maintenance cleaning interval was 16 d in comparison with the interval of 10 d in the first stage. The concentration of extracellular polymeric substances (EPS) and soluble microbial products (SMP) of MBR in treating raw wastewater in the first stage were (4.76 ± 1.67) g/L and (3.94 ± 1.41) g/L, while the corresponding values of EPS and SMP in treating flocculated effluent were (3.97 ± 1.58) g/L and (2.23 ± 1.12) g/L, respectively. The SMP concentration in the first stage increased rapidly after the operation of the membrane bioreactor, but the SMP concentration in the second stage increased first and then decreased with time, and basically returned to its initial concentration level on the 30th day into the experiment. During both operation stages of MBR, the EPS concentration gradually increased with the running time. The peak volume percentages of the maximum particle size (MPS) in both stages increased first and then declined, and the maximum values in the first and second stage appeared on 16 d and 23 d, respectively. Both EPS concentration and SMP concentration decreased with the increase of particle size in the first stage, while in the second stage, EPS concentration increased with the increase of particle size, but there was no change rule between SMP concentration and particle size. Dispersed distribution of MPS in the first stage was observed and MPS turned to decrease after 16 days, while the MPS in the second stage remained relatively stable, and the maximum volume percentage of MPS increased from 3.57% to 5.95%. The COD removal rate of two influent waters by MBR can reach more than 90%, and the $\text{NH}_3\text{-N}$ (ammonia nitrogen) removal rate was close to 90%. The TP (total phosphorus) treatment effect of flocculated effluent was higher than that of raw sewage. The concentration of NPAM residue in flocculating effluent was analyzed, and the concentration ranged from 2 to 6 mg/L. When the flocculated effluent entered the process tank as MBR influent, the residual flocculant was not easy to permeate through the membrane module, and subsequently accumulated in the MBR process tank, where the macromolecule NPAM can combine the soluble constituents with the activated sludge flocs to form floc particles larger than the membrane pores, indicating effective to inhibit the clogging of membrane pores and the forming of gel layer, thereby to mitigate the membrane fouling. In Flocculation pretreatment, the EPS and SMP concentrations of liquid inside MBR process tank decreased with the concentration of SMP protein decreased significantly ($P < 0.05$), but the particle size of liquid inside MBR process tank increased significantly ($P < 0.05$), indicating beneficial for MBR fouling mitigation. The cost of dairy wastewater flocculation was estimated to be 0.08 Yuan/ m^3 . The combination of flocculation and MBR can be expected to be a promising technology for high-strength wastewater treatment in dairy cattle farms.

Keywords: wastewater; flocculation; films; membrane bioreactor; dairy cattle farm; fouling