

厌氧渗透膜生物反应器的膜污染行为研究

胡涛战¹, 王新华^{*1,2}, 王 臣¹, 李秀芬^{1,2}

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 本文主要考察耦合微滤膜(MF)的厌氧渗透膜生物反应器(AnMF-OMBR)处理模拟生活污水时正渗透(FO)膜的运行性能以及膜污染情况。结果表明, MF膜的加入能够有效的控制AnMF-OMBR中的盐度积累, 使电导率维持在3 mS/cm左右。聚酰胺材质的FO(TFC-FO)膜对有机物和总磷有优异的截留性能, 但对NH₄⁺-N的截留效果不好。TFC-FO膜在AnMF-OMBR中运行30 d后, 其通量从7.94 LMH下降到2 LMH, 这主要是由膜污染造成的。TFC-FO膜的污染由有机污染, 生物污染和无机污染组成, 且以有机污染和生物污染为主。激光共聚焦显微镜(CLSM)的分析结果表明, 有机污染和生物污染的主要组成成分是总细胞、蛋白质及β-D-吡喃多糖。此外, 物理反冲洗无法恢复污染的TFC-FO膜的水通量, 这说明膜污染主要由不可逆污染造成, 进一步证明了膜污染的严重性。

关键词: 正渗透; 膜污染; 生物污染; 厌氧渗透膜生物反应器; 反冲洗

中图分类号: X 703 文章编号: 1673-1689(2019)10-0037-06 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.10.006

Study on Fouling Behaviors of Forward Osmosis Membranes in Anaerobic Osmotic Membrane Bioreactors

HU Taozhan¹, WANG Xinhua^{*1,2}, WANG Chen¹, LI Xiufen^{1,2}

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China)

Abstract: Performance and fouling of forward osmosis (FO) membranes were investigated in an anaerobic osmotic membrane bioreactor assisted with microfiltration membrane (AnMF-OMBR) treating the synthetic domestic wastewater. The results indicated that the salinity in the reactor could effectively controlled at a level of about 3 mS/cm with the help of MF membrane. The thin-film composite polyamide FO (TFC-FO) membrane had an excellent rejection for organic matters and phosphorus, while had a limited rejection for ammonia nitrogen. The water flux of TFC-FO membrane declined from an initial value of 7.94 LMH to a final value of 2 LMH during 30 days operation of the AnMF-OMBR. Based on the stable salinity in the reactor, the flux decline was mainly due to the membrane fouling, which was composed of organic fouling, inorganic fouling and biofouling. Compared to the inorganic fouling, organic fouling and biofouling played a more

收稿日期: 2017-02-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578265)。

* 通信作者: 王新华(1981—), 男, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事环境工程方面的研究。E-mail: xhwang@jiangnan.edu.cn

引用本文: 胡涛战, 王新华, 王臣, 等. 厌氧渗透膜生物反应器的膜污染行为研究[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(10): 37-42.

important role in the fouling of TFC-FO membrane. The analyses of confocal laser scanning microscope (CLSM) indicated that total cells, proteins and β -D-glucopyranose polysaccharides were the dominant foulants. Moreover, the physical backwashing cannot recover the permeability of the fouled TFC-FO membrane, implying that the irreversible fouling was the main membrane fouling.

Keywords: forward osmosis, membrane fouling, biofouling, anaerobic osmotic bioreactor, physical backwashing

正渗透(FO)是一种利用渗透压差作为驱动力,使水分子自发的透过选择性半透膜的过程^[1-4]。与利用水力压力作为驱动力的微滤或超滤膜相比,FO膜具有膜污染趋势小,出水水质好,能耗低等一系列优点,已经引起越来越多的关注^[5-6]。2014年新加坡学者提出将FO与厌氧生物技术组合形成一种新型的膜生物反应器——厌氧正渗透膜生物反应器(AnOMBR)^[7-9]。与传统的厌氧膜生物反应器相比,AnOMBR借助FO膜的高效截留,提高了出水水质,可以直接进行回用;由于FO膜的低污染特性,一定程度上缓解了膜污染。基于AnOMBR所具有的沼气回收和污水回用的特点,已经成为污水处理领域的热点工艺。

目前,AnOMBR存在的瓶颈主要是盐度积累和膜污染^[10]。在之前的研究中,已经借助微滤(MF)膜解决了AnOMBR中的盐度积累^[10]。然而,目前关于AnOMBR中FO膜污染行为的研究较少,更没有FO膜污染控制的报道。基于此,本研究以耦合MF膜的AnOMBR(AnMF-OMBR)为依托,从无机污染、生物污染和有机污染等方面全面解析FO膜的污染行为,并探讨物理清洗缓解膜污染的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验装置

如图1所示,AnMF-OMBR装置的有效体积为4.98 L。MF膜和FO膜同时浸没在反应器中。MF膜(上海子征科技有限公司提供)的材质为聚偏氟乙烯膜(PVDF),其平均孔径为0.2 μm 。MF膜的通量由蠕动泵控制。FO膜采用HTI公司生产的聚酰胺复合膜(TFC),其水渗透系数与盐渗透系数分别为 $5.0 \times 10^{-12} (\text{m/s Pa})$ 和 $9.4 \times 10^{-8} \text{ m/s}^{[11]}$ 。FO膜采用活性层朝向原料液的方式来减轻膜污染^[12]。AnMF-OMBR采用系统自身产生的沼气进行循环来减轻膜污染以及充分混合厌氧污泥。

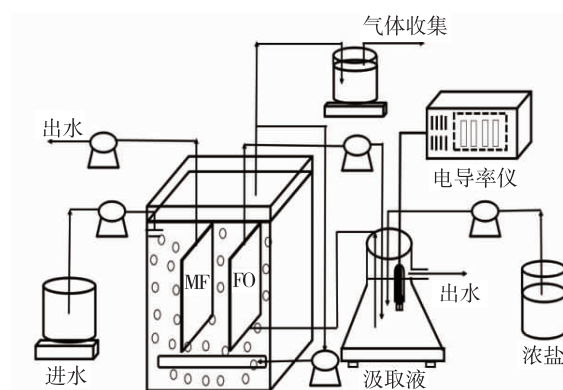


图1 AnMF-OMBR 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of the AnMF-OMBR

本实验选取0.5 M的氯化钠溶液作为汲取液。采用电导率控制仪(OKD-650,中国深圳欧克仪表有限公司)来维持汲取液浓度的稳定,即当汲取液电导率低于设定值时,电导率控制仪会控制浓盐泵将5 M的氯化钠溶液打入汲取液中,直到电导率恢复到设定值。

整个装置放在恒温室内,维持温度在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。污泥停留时间(SRT)为90 d。水力停留时间(HRT)随FO膜通量的衰减而变化,其范围为12.5~90 h。沼气的循环速率为2 L/min,而汲取液循环速率为0.4 L/min。

1.2 接种污泥和实验用水

接种污泥取自无锡太湖新城污水处理厂,在 25°C 下的发酵罐中培养60 d后再投加到AnMF-OMBR中。AnMF-OMBR的初始混合液悬浮固体浓度(MLSS)和挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)分别为3.8和2.8 g/L。实验用水采用人工配制的模拟生活污水,其配方见文献[13-14],相应的化学需氧量(COD)、总有机碳(TOC)、总磷(TP)、总氮(TN)和 NH_4^+-N 浓度分别为 370.2 ± 4.8 、 152.9 ± 4.8 、 3.35 ± 0.16 、 29.0 ± 0.37 和 $(35.2 \pm 1.1) \text{ mg/L}$ 。

1.3 实验方法

COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、TP、MLSS 和 MLVSS 均采用国家标准方法测定^[15]。TOC 采用 TOC 测定仪 (Shimadzu TOC-Vcsh, Japan) 测定。沼气成分采用气相色谱仪 (Shimadzu GC-2010 Plus, Japan) 测定,具体方法参照文献[16]。

为考察 FO 膜污染情况,采用扫描电子显微镜 (SEM) (Olympus IX51) 观察污染膜表面形态特征,借助能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) (Olympus IX51) 分析膜表面污染物元素组成。采用多重染色结合激光共聚焦显微镜 (CLSM) (ZEISS LSM 710, ZEISS, Germany) 的方法分析污染膜膜面的多糖,蛋白质和微生物的分布,染色剂的制备以及详细的染色过程见文献[17]。此外,提取 FO 污染膜面的污染物,进行 MLSS 以及 MLVSS 分析,提取方法见文献[18]。

1.4 反冲洗

反冲洗是目前常用的一种 FO 膜污染清洗方式^[19-20]。为了考察反冲洗对 AnMF-OMBR 中 FO 膜的清洗效果,当 FO 膜的通量降至一定范围时,将 FO 膜从装置中取出,进行反冲洗。在进行反冲洗时,原料液采用电导率为 20 mS/cm 的氯化钠溶液,而汲取液采用去离子水,其循环速率为 0.4 L/min。当 FO 膜在温度为 25 °C 的温室内反冲洗 12 h 后,重新放入 AnMF-OMBR 中运行。

2 结果与讨论

2.1 AnMF-OMBR 的运行

膜通量和混合液电导率随时间的变化如图 2 所示。从图 2 中可以看到,反应器内电导率一直维持在 3 mS/cm 左右。这说明,MF 的加入能够有效的控制盐度积累,使 AnMF-OMBR 在低盐度环境下运行。MF 可以控制盐度主要是由于其孔径可以允许溶解性的盐透过,这样通过 MF 的运行就可以定量的排出反应器内的盐^[21-22]。从图 2 还可以发现,经过 30 d 的运行,FO 膜通量从 7.94 LMH 下降到 2 LMH。事实上,很多研究者也在 AnOMBR 中发现了 FO 膜通量的衰减^[7-9]。此外,与 AnMF-OMBR 中醋酸纤维材质 (CTA) 的 FO 膜相比^[10],TFC 材质的 FO 膜的通量衰减较大,这可能是由于 TFC 膜的污染更重。

在整个运行过程中,由于 FO 膜对 TOC 和 TP 的高效截留,出水的 TOC 和 TP 分别小于 5 mg/L 和

0.5 mg/L。然而,FO 膜对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 几乎没有截留能力,导致出水中的氨氮在 2.13~50.69 mg/L。这是因为在采用 NaCl 作为汲取液时, Na^+ 的反向扩散速度大于 Cl^- ,根据唐南平衡,污泥滤液中的大量 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 扩散到汲取液侧^[23]。此外,AnMF-OMBR 的甲烷产率为 0.26~0.29 L CH_4 g^{-1} COD,与文献[10]结果类似。

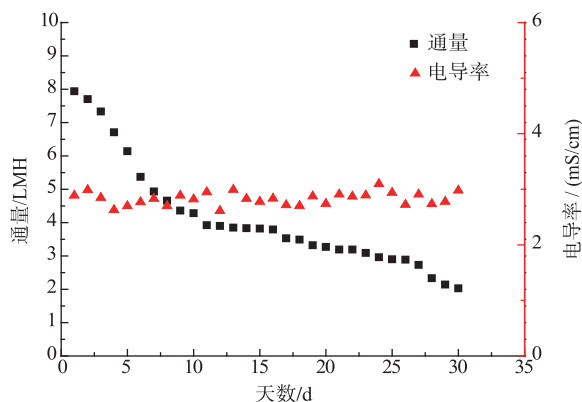


图 2 FO 膜通量和混合液电导率的变化情况

Fig. 2 Water flux of FO membrane and conductivity of mixed liquor during the operation of AnMF-OMBR

2.2 膜污染分析

2.2.1 污染膜的外部形貌及元素组成 为了更好的了解 FO 膜污染状况,分别通过 SEM 和 EDX 分析膜面污染物的形态以及膜面元素的组成,如图 3 和图 4 所示。

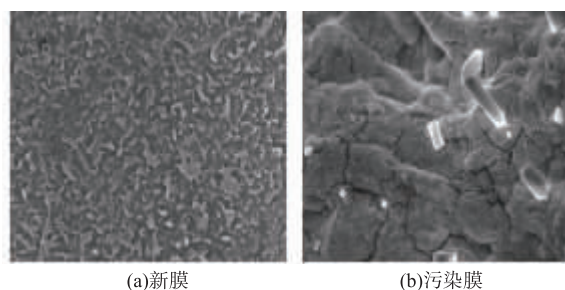


图 3 新膜与污染膜的 SEM

Fig. 3 SEM images of the virgin FO membrane and the fouled FO membrane

通过图 3 中新膜与污染膜的 SEM 对比,可以发现,污染的 FO 膜表面覆盖大量污染物,同时膜面还存在盐的晶体。从图 4 可以看出,膜面污染物的成分包括 N、O、Na、Mg、P、S、Cl、Ca 和 Fe 等离子。考虑到干净的 TFC 膜表面没有 N,EDX 的结果说明 FO 膜表面的污染物既有无机物又有有机物。此外,膜

面污染物的分析结果表明,膜面污染物的 MLVSS/MLSS 的比值为 0.85。这说明 FO 膜面的污染物以有机和生物污染为主。

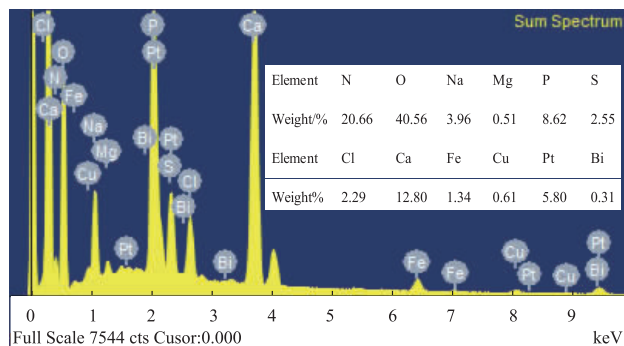


图 4 污染膜的 EDX

Fig. 4 EDX image of the fouled FO membrane

2.2.2 有机和生物污染分析 荧光染色结合 CLSM 的方法可以获得膜面有机物和微生物的分布情况^[24]。因此,采用该方法进一步对 FO 污染膜的有机和生物污染进行分析。从图 5 可以发现,生物污染层的厚度为 30 μm ,含有的物质有微生物、蛋白质、

α -D-吡喃多糖及 β -D-吡喃多糖。微生物、蛋白质、 β -D-吡喃多糖均是大量的聚集在膜表面并形成致密的污染层。与 β -D-吡喃多糖相比, α -D-吡喃多糖的数量则远远小于 β -D-吡喃多糖。由此可以得出 FO 膜有机和生物污染的主要成分是微生物、蛋白质和 β -D-吡喃多糖。

2.3 反冲洗

为了考察反冲洗对 FO 污染膜通量的恢复情况,当 FO 通量降至 2 LMH、3 LMH 和 4 LMH 是分别进行了反冲洗,其结果如图 6 所示。当 FO 膜通量下降到 2 LMH 时(第 1 周期)进行反冲洗,清洗后的 FO 膜的运行通量继续下降,这说明此时的反冲洗对恢复通量没有任何效果。当 FO 膜通量下降到 3 LMH 时(第 2 周期)进行反冲洗的效果与通量为 2 LMH 时清洗结果一样。然而,当 FO 膜通量下降到 4 LMH 时(第 2 周期)就开始反冲洗,FO 通量升高到 4.5 LMH。然而仅仅维持 2 d 后,FO 膜的通量又下降到 4 LMH 以下。以上的反冲洗结果说明,虽然在高通量时进行反冲洗,可以在一定程度上恢复

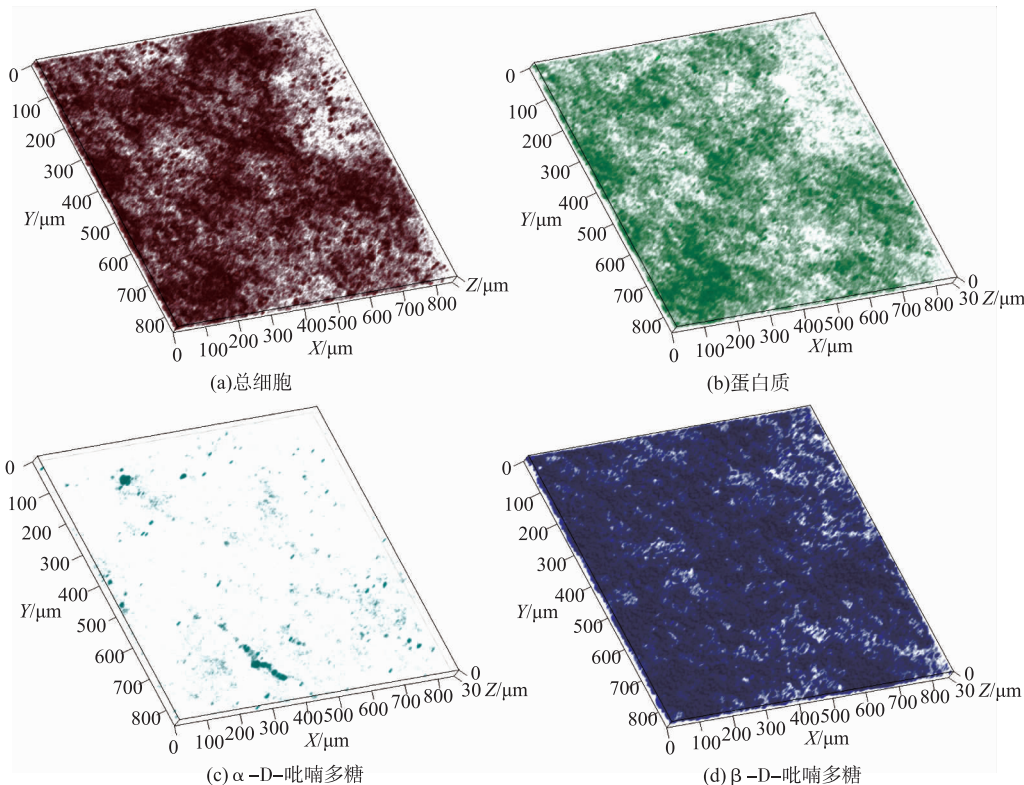


图 5 FO 膜污染层中微生物总细胞、蛋白质、 α -D-吡喃多糖和 β -D-吡喃多糖的 CLSM 图像

Fig. 5 CLSM images of total cells, proteins, α -D-glucopyranose polysaccharides and β -D-glucopyranose polysaccharides in the FO biofouling layer

FO 膜通量,但是总体上反冲洗对 AnMF-OMBR 中 FO 污染膜通量恢复效果很有限。因此,在今后的研究中可以考虑采用化学清洗的方法来恢复 AnMF-OMBR 中 FO 污染膜的通量。

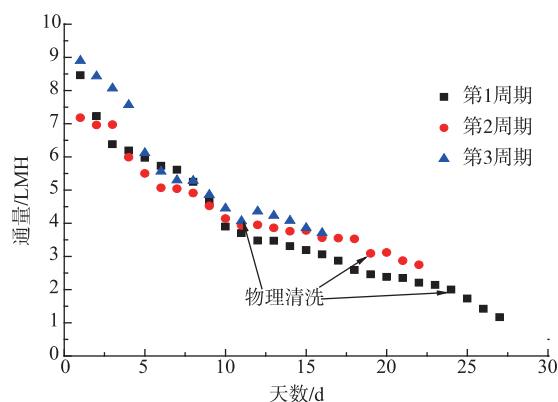


图6 不同膜通量下反冲洗对 FO 运行的影响

Fig. 6 Effects of physical backwashing at different flux point on the FO membrane performance

3 结 语

1) MF 的加入有效减缓了 AnMF-OMBR 中的盐度积累。此外,AnMF-OMBR 具有较好的 TOC 和 TP 的去除效果。然而,由于 FO 膜对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的截留效果有限,出水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高。

2) 在 AnMF-OMBR 运行过程中,TFC-FO 膜的通量衰减较大,这主要是由膜污染导致的。TFC-FO 表面的膜污染属于无机污染、有机污染与生物污染相结合的复合污染,且以有机污染和生物污染为主的。有机污染和生物污染的主要组成是微生物,蛋白质和 $\beta\text{-D-吡喃多糖}$ 。

3) 反冲洗对恢复 AnMF-OMBR 中 TFC-FO 污染膜通量的效果不佳。

参考文献:

- [1] GU Y S, WANG Y N, WEI J, et al. Organic fouling of thin-film composite polyamide[J]. *Water Research*, 2013, 47: 1867-1874.
- [2] MI B X, ELIMELECH M. Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1-2): 292-302.
- [3] WANG R, SHI L, TANG C Y Y, et al. Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 355: 158-167.
- [4] ZHANG Q Y, JIE Y W, LOONG W L C, et al. Characterization of biofouling in a lab-scale forward osmosis membrane bioreactor (FOMBR)[J]. *Water Research*, 2014, 58: 141-151.
- [5] LUTCHMIAH K, VERLIEFD A R D, ROEST K, et al. Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review[J]. *Water Research*, 2014, 58: 179-197.
- [6] WANG X H, CHANG V W C, TANG C Y Y. Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: Advances, challenges, and prospects for the future[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 504: 113-132.
- [7] CHEN L, GU Y S, CAO C Q, et al. Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2014, 50: 114-123.
- [8] GU Y S, CHEN L, NG J W, et al. Development of an anaerobic osmotic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment at mesophilic condition[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 490: 197-208.
- [9] TANG M K Y, NG H Y. Impacts of different draw solutions on a novel anaerobic forward osmosis membrane bioreactor (AnFOMBR)[J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69(10): 2036-2042.
- [10] WANG X H, WANG C, TANG C Y, et al. Development of a novel anaerobic membrane bioreactor simultaneously integrating microfiltration and forward osmosis membranes for low-strength wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 527: 1-7.
- [11] WEI J, QIU C, TANG C Y Y, et al. Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 372: 292-302.
- [12] LAY W C L, ZHANG Q, ZHANG J, et al. Study of integration of forward osmosis and biological process: membrane performance under elevated salt environment[J]. *Desalination*, 2011, 283: 123-130.

- [13] CHEN Kang, WANG Xinhua, LI Xiufen, et al. Impacts of calcium ion on short-term membrane fouling [J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2012, 6(2): 471-476. (in Chinese)
- [14] CHEN Chunmei, ZHANG Jun, LI Xiufen, et al. Effect of aeration intensity on the components of extracellular polymeric substances and their distribution in membrane bioreactor system [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2015, 9: 920-925. (in Chinese)
- [15] 国家环保总局. 水和废水检测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] ZHANG Xiang, ZHANG Wei, LIU Jindun, et al. Study of the optimized conditions during analyzing the component of biogas by gas chromatogram[J]. **China Academic Journal Electronic Publishing House**, 2007, 7: 119-201. (in Chinese)
- [17] YUAN B, WANG X H, TANG C Y, et al. In situ observation of the growth of biofouling layer in osmotic membrane bioreactors by multiple fluorescence labeling and confocal laser scanning microscopy[J]. **Water Research**, 2015, 75: 188-200.
- [18] KWAN S E, ZEEV E B, ELIMELECH M. Biofouling in forward osmosis and reverse osmosis: Measurements and mechanisms[J]. **Journal of Membrane Science**, 2015, 493: 703-708.
- [19] SMITH P J, VIGNESWARAN S, NGO H H, et al. A new approach to backwash initiation in membrane system [J]. **Journal of Membrane Science**, 2006, 278: 381-389.
- [20] WANG Z W, MA J X, TANG C Y Y, et al. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review [J]. **Journal of Membrane Science**, 2014, 468: 276-307.
- [21] WANG X H, YUAN B, CHEN Y, et al. Integration of micro-filtration into osmotic membrane bioreactors to prevent salinity build-up[J]. **Bioresource Technology**, 2014, 167: 116-123.
- [22] HOLLOWAY R W, RAGNERY J, NGHIE M L D, et al. Removal of trace organic chemicals and performance of a novel hybrid ultrafiltration-osmotic membrane bioreactor[J]. **Environmental Science and Technology**, 2014, 48: 10859-10868.
- [23] XUE W C, TOBINO T, NAKAJIMA F, et al. Seawater-driven forward osmosis for enriching nitrogen and phosphorous in treated municipal wastewater; Effect of membrane properties and feed solution chemistry[J]. **Water Research**, 2015, 69: 120-130.
- [24] HASSAN I B, LAFFORGUE C, AYADI A, et al. In situ 3D characterization of monodispersed spherical particle deposition on microsieves using confocal laser scanning microscopy[J]. **Journal of Membrane Science**, 2014, 454: 283-297.

会 议 消 息

会议名称: 中国化学会第八届天然产物全合成青年学术研讨会

会议时间: 2019年11月21-24日

会议地点: 福建省厦门市

主办方: 中国化学会

承办方: 1、中国化学会有机化学学科委员会; 2、厦门大学化学化工学院; 3、福建省化学生物学重点实验室;

会议主题: 天然产物合成前沿与发展趋势

大会主席: 黄培强

预计规模: 150

联系人: 郑啸

电子邮箱: zhxiao@xmu.edu.cn

电 话: 15859270353

地 址: 福建省厦门市思明区思明南路422号

会议内容: 1、天然产物全合成与合成方法学; 2、天然产物的发现; 3、天然产物的化学生物学; 4、天然产物相关新药创制;