

摘要

为完善膜生物污染的有关理论,加深对膜生物污染层的构造及成因的进一步认识,本文研究考察了膜生物反应器中膜污染层胞外多糖的性质与结构、胞外多糖的膜过滤特征,膜生物反应器中膜污染及膜通量恢复研究。主要研究内容及结果如下:

探讨了膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)膜污染层胞外多糖的分离提取及纯化方法。采用80℃水浴法提取,胞外多糖含量为86.0%,粗多糖经酶解+Sevag法去除蛋白质。通过DEAE-纤维-52离子交换层析纯化、透析、冷冻干燥得到白色蓬松状胞外多糖样品。紫外光谱扫描鉴定该胞外多糖样品中核酸及蛋白质等杂质已基本去除,胞外多糖含量为97%。

采用HPLC、GC、FT-IR及SEM等手段对其性质进行分析。结果表明,所得胞外多糖的平均分子量Mn为 2.6×10^6 ,红外光谱分析其具有典型的多糖特征吸收峰。糖苷键类型主要为1-3和1-6型,该胞外多糖是一种由葡萄糖、鼠李糖、木糖、甘露糖等组成、具有高度分枝状结构的杂多糖。SEM及AFM观察显示胞外多糖主链呈纤维状,具有复杂分枝的化学结构,多糖分子间通过氢键相互作用缠绕成股,交错成网络结构。

终端过滤实验考察胞外多糖对聚偏氟乙烯膜的污染特征。膜相对通量随过滤时间呈指数衰减趋势,多糖浓度增加,膜过滤阻力上升,胞外多糖溶液为中性(pH7)时膜污染程度相对较低。操作压力越大,相对通量衰减越快,高的操作压力导致沉积阻力增大,压力增加会加剧膜污染。最初很短时间内膜污染受膜孔堵塞模型控制,之后受沉积层阻力模型控制,后一阶段是膜污染的主要控制阶段。膜阻力分布实验表明,膜孔阻塞所引起的污染阻力(R_f)远小于沉积阻力(R_c),沉积层阻力占总阻力的90%,膜的主要污染形式为胞外多糖在膜表面的沉积。

研究了MBR中的膜污染及通量恢复情况。运行过程污泥浓度上升至13g/L,胞外聚合物在反应器和膜表面均积累,引起混合液粘度和膜过滤阻力的增加,混合液中胞外聚合物浓度达90mg/gMLSS。研究发现混合液粘度和胞外聚合物含量之间存在很好的相关性($r=0.9903$),膜过滤阻力随混合液中胞外聚合物浓度、混合液粘度的增加而增加。胞外聚合物具有较高的膜污染倾向,是影响膜污染的优势污染物质,是影响膜生物反应器膜过滤性能的重要因素。

关键词: 膜生物反应器, 胞外多糖, 污染特征, 胞外聚合物, 膜污染

Abstract

Characteristic and structure of exopolysaccharide from biofouling layer of MBR were evaluated in this study. Relation of extracellular polymeric substances versus sludge properties in MBR and mechanism of membrane fouling were analysed. The theory of membrane fouling can be realized, the results were shown as follows:

Separation and purification of extracellular polysaccharide from biofouling layer of MBR was studied in this paper. The amount of exopolysaccharide extracted by thermal treatment (80°C, 30 min) was 86%. Most of the protein was removed by enzyme-sevag method and the polysaccharide was purified by cellulose column chromatography. Analysis of polysaccharide by UV spectrum showed that there were no protein and nucleic acid.

Exopolysaccharide was analyzed by HPLC, GC, FT-IR and SEM etc. The results showed that molecular weight (Mn) of exopolysaccharide was 2.6×10^6 . FT-IR spectrum showed adsorption peaks of this polysaccharide. It was a complicated polysaccharide containing glucose, rhamnose, xylose and mannose with a multi-branched structure, mainly consisting of (1-3) and (1-6) glucosidic linkages. A method has been developed to give topography of polysaccharide by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). It was found that, exopolysaccharide had a multi-branched structure. This phenomenon may be related to hydrogen bond of polysaccharide chains.

Filtration characteristics and mechanism of membrane fouling were investigated. The fouling characteristics on PVDF membrane of exopolysaccharide were evaluated in this study. The relative flux was in the tendency to the exponential decay along with filtration time, and the filtration resistance increased with polysaccharide concentration. The relative flux decreased more quickly at higher pressure, and cake resistance increased at high pressure. The variation of filtration resistance was fit to the standard blocking filtration model in initial process, and then fit to cake filtration model in later process. Quantitative calculations showed that cake resistance made up over 90% of total resistance, cake resistance-limited dominated the most duration of microfiltration process. Membrane fouling can be mainly attributed to the polysaccharide deposition on the surface of membrane.

The analysis of membrane fouling and cleaning of membrane polluted in submerged membrane bioreactor (SMBR). MLSS rose to 13g/L during the operation time, and extracellular polymeric substances has accumulated both in the mixed liquor and on the membrane which might have caused an increase in the viscosity of the mixed liquor and infiltration resistance of membranes. The concentration of extracellular polymeric substances was 90mg/gMLSS in activated sludge mixed liquor. The linear correlations between extracellular polymeric substances content and viscosity of sludge was fairly good ($r=0.9903$), filtration resistance increased with concentration of extracellular polymeric substances and viscosity of sludge. Extracellular polymeric substances can cause membrane fouling severely worse, and it influenced characteristics of membrane filtration seriously.

Key words: membrane bioreactor(MBR), exopolysaccharide, fouling characteristics, extracellular polymeric substances, membrane fouling

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人为获得江南大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

签 名： 孙寰玉 日 期： 2008.4.6

关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解江南大学有关保留、使用学位论文的规定：江南大学有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

签 名： 孙寰玉 _____
导师签名： 孙寰玉 日 期： 2008.4.6

第一章 绪论

1.1 研究背景

1.1.1 膜生物反应器在污水处理中的应用研究进展

据我国水环境状况公报, 2006年, 全国废水排放总量为 536.8 亿吨, 比上年增长 2.3%, 其中工业废水排放量为 240.2 亿吨, 生活污水排放量为 296.6 亿吨, 21 世纪我国将经历前所未有的水污染和水资源短缺问题的考验。另一方面, “我国环境生物技术发展战略报告”(2005 年) 明确指出, 在工业和生活废水的生物处理技术中重点开展膜生物反应器 (Membrane BioReactor, MBR) 新技术研究, 特别是防治生物污染技术。因此, 作为废水物理与生物处理技术的优势组合, 以剩余污泥产量低 (甚至为零) 和高效脱氮见长、以污水资源化 (或回用) 和无害化为最终目标的 MBR 技术正面临新的挑战 and 机遇。

膜生物反应器具有处理效率高、分离效果好、占地少、操作简便且易实现自动化控制等特点。膜作为泥水分离手段与传统活性污泥过程联用具有以下优点: 通过膜组件代替二沉池并在生化反应器中保持高 MLSS 减小污水处理设施占地; 通过保持低 F/M 减少剩余污泥量; 出水水质好, 可直接回用于非饮用水。特别是 1989 年 Yamamoto 等将中空纤维膜应用于活性污泥法以来, 使组合工艺运行成本大大降低^[1]。目前, 国外 MBR 的应用情况如表 1-1 所示^[2]。

表 1-1 生产规模的 MBR 系统应用实例
Table 1-1 Application of Membrane Bioreactor

公司	国家	废水类型	设备数量	处理能力/(m ³ /d)
Rhone Poulenc- Techsep	法国	生活污水	40	400
MPS-UBIS	日本	生活污水	40	/
Thet for Systems	美国	生活污水	30	200
Degremont	法国	工业废水	1	500
Membratek	南非	工业废水	2	100~500
Zenon Env Inc	加拿大	工业废水	1	116
Grontmij	德国	工业渗透液	20	50~240
Eaux	法国	渗透液	3	10~50

1.1.2 膜生物污染研究进展

所谓膜污染是指处理物料中的微粒、胶体颗粒以及溶质大分子由于与膜存在物理、化学作用或机械作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附和沉积造成膜孔径变小或堵塞, 使膜通量及膜的分离特性产生变化的现象^[3]。

膜污染分: 无机污染, 有机污染, 生物污染, 膜通量的下降主要是由生物污染 (粘附在膜面上的细菌和胞外聚合物) 引起过滤阻力上升引起的, 胞外聚合物还可以与膜相互渗入, 并与膜以化学键的形式紧密地交联在一起, 从而改变膜的透水性和渗透特性, 这样的交互作用严重阻碍了

主体相向膜面的对流传递，既导致了通量的下降，又遏制了水力剪切力对污染层的脱除作用。与常规污染相似，生物污染造成的直接后果是膜通量的下降，从而引起操作压力的上升，增加了系统的能耗。

膜生物污染过程大体可分为四个阶段^[4]，第一阶段：腐殖质、聚糖脂与其它微生物的代谢产物等大分子物质在膜面上吸附，形成一层具备微生物生存条件的生物膜。第二阶段：进水微生物中粘附速度的细胞形成初期粘附过程。这一阶段，是生物膜的初期发展阶段，生物膜受水力剪切力和细菌死亡脱除的影响因而生长缓慢。第三阶段：由于后续大量菌种的粘附，特别是每股盈余的形成，加剧了微生物的繁殖和群集。第四阶段：即生物污染的最终形成阶段，在这一阶段生物膜的生长和脱除达到动态平衡，生物膜将趋于稳定。由于生物污染造成了膜的不可逆堵塞，使过滤阻力上升，引起膜通量的下降。

国内外关于膜生物污染的研究多集中于污泥特性、不同的有机底物、不同操作条件（有机负荷、通风条件、水力停留时间、污泥停留时间等）对膜污染的影响^[5-8]。在膜过滤过程中，污泥混合液的特性对于膜污染具有重要作用，污泥混合液的组成包括营养基质，微生物细胞，细胞碎片以及微生物代谢产物如胞外聚合物等，存在复杂的生物化学过程。

Hyek Choi^[5]等人研究了污泥特性和膜生物反应器的运行条件对膜生物反应器污染的影响。Nagaoka 等^[8]对浸渍式好氧膜生物反应器中膜生物污染的机理作了详细的研究，讨论了胞外聚合物对膜污染的影响，建立了相应的数学模型，并指出通量和有机负荷是对膜污染影响最大的因素。Nagaoka 等^[9]研究了有机负荷对好氧膜生物反应器中膜污染的影响，建立了压力、通量和过滤阻力之间的数学模型。Mi-Ae Yun^[10]等人在好氧，缺氧两种情况下运行 MBR 处理合成染料废水，研究 DO 对膜过滤的影响，缺氧条件下膜污染速率是好氧条件下的 5 倍。

1.2 胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substances) 与膜污染关系的研究进展

1.2.1 胞外聚合物对污泥性质影响研究

胞外聚合物是微生物分泌于细胞表面的一些有机高分子聚合物，胞外多糖、蛋白质、腐殖酸是微生物胞外聚合物的主要成份，是造成膜污染的重要溶解物质，主要来源于微生物的代谢过程。胞外多糖带负电荷，有极度多样化的特性，相对分子质量处于几千到几百万范围内，胞外聚合物对生物膜结构的维持具有重要作用，胞外多糖含有多种功能团，如羧基、羟基和磷酸基，这些基团对不同类型离子表现出强烈的亲和性。此外它对附着的生物膜具有很多功能，如移动性、保护和维持作用。

污泥特性对 MBR 中的膜通量有显著影响，而胞外聚合物是污泥絮体的重要组成成分。研究表明，胞外聚合物质量（包括其结合的水）约占活性污泥质量的 80%^[11]。EPS 浓度和组成影响污泥混合液疏水性、Zeta 电位、黏度、粒径等物理、化学特性和菌胶团的生物活性^[12-14]。Urbain 等^[15]的研究表明胞外聚合物的含量与活性污泥体积指数 (SVI) 成正比，Liao 等^[16]研究认为活性污泥絮体的所有表面负电荷都来自于胞外聚合物，其表面负电性可以影响静电反应和氢键等反应，对活性污泥性质产生重要影响。胞外聚合物与膜污染程度相关关系良好，可能影响膜通量和出水水质。

1.2.2 胞外聚合物对膜污染的影响研究

膜污染是指处理物料中的微粒、胶体粒子或溶质大分子由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附、沉积造成膜孔径变小或堵塞,使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化现象^[51]。胞外聚合物、胶体、颗粒性物质会造成膜污染。在一体式膜生物反应器中,与膜表面直接接触的是污泥混合液,因此,污泥及其胞外聚合物对膜污染具有较大的影响,胞外聚合物作为一优势污染物已得到广泛地证明^[3]。许多学者研究了胞外聚合物对膜污染的影响,发现反应器中胞外聚合物量的增加会加剧膜污染^[19,29,8,32]。有关膜生物污染层中胞外聚合物含量及其对膜过滤行为的影响研究较多^[33-35],已取得不少成绩。胞外聚合物中的胞外多糖分子量大、粘度大,容易在反应器内积累,有较高的膜污染倾向,是膜生物污染的重要因素之一。

Mc Donogh^[17]在没有改变污染层厚度的情况下,通过对胞外聚合物结构的改性实现了通量的恢复。这既证明了胞外聚合物是引起通量下降的重要因素,同时也提供了一种恢复膜通量的重要方法。In - Soung Chang 等人^[18-20]认为胞外聚合物是膜阻力的主要贡献者,胞外聚合物浓度与膜污染程度之间存在线性关系,胞外聚合物是 MBR 系统中通量下降的主要原因。

另外, Mi-Ae Yun 等人^[10]的研究表明,好氧 MBR 的生物污染层中胞外聚合物含量越高,膜污染就越严重,在不同点的好氧生物污染层提取的多糖量都比缺氧生物污染层的多,但多糖在缺氧生物污染层中散布的更均一。T.Mukai^[21]等人发现,胞外聚合物中蛋白质和多糖的比例不同,膜通量也不同,膜通量随着蛋白质比例的增加而减少。

1.2.3 胞外多糖的结构和特性研究

胞外多糖的性质对膜污染的影响具理论价值,目前关于胞外多糖结构和特性研究主要集中于活性污泥系统, *Thauera sp.strain MZIT* 菌在活性污泥系统中存在,该菌过度生长时产生的疏水性胞外多糖,会引起污泥沉降性能变差。Michael.Allen^[22]研究提取纯培养 *Thauera sp.strain MZIT* 菌胞外多糖,通过气相色谱-质谱技术分析该多糖的糖基组成,主要为鼠李糖、半乳糖醛酸、N-乙酰葡糖胺及少量葡萄糖。Ikeda^[23]等人解析了 *Z.ramigera* ATCC 25935 菌产生的 EPS 糖基组分,其糖基主要为 D-葡萄糖、D-半乳糖、丙酮酸。

目前国内外关于提取胞外多糖的方法已有研究,物理提取方法有:超声波法、超声离心法、热提取法,化学提取法有:EDTA 法、NaOH 法、阳离子交换树脂法、冷乙醇提取法、甲醛-NaOH 法、Tris/HCl 提取法等^[24-26]。提取到的多糖常混有蛋白质等杂质,需要进一步纯化,多糖纯化工工艺较复杂,一般经多次去除蛋白质、柱层析后得到的多糖才能进行组分检测、结构分析。

多糖结构的分析较为复杂。可以用葡聚糖凝胶电泳鉴定多糖纯度。采用高效液相色谱法、凝胶过滤层析法测定多糖分子量。红外光谱、GC-MS 与 NMR 进行精确分析可以确定多糖分子结构。随着 NMR 技术的发展,尤其是二维核磁共振(2DNMR)的出现和发展,NMR 逐渐成为获得多糖结构信息最有力的工具^[27]。多糖水解后进行气相色谱分析,可以确定多糖中单糖组分的类型及所占比例^[28]。

1.2.4 目前研究中存在的问题

胞外聚合物组成复杂，目前受测试手段的限制，还无法对胞外聚合物中的化学组成进行全面而准确的鉴别，胞外聚合物中胞外多糖等主要成分的结构很少研究。目前人们对胞外聚合物影响膜污染的认识还处在初级阶段，研究仅涉及 MBR 混合液中胞外聚合物的量或组分对膜污染的影响^[61-63]。而胞外多糖等主要污染物的其结构解析及与膜污染的关系研究甚少，减少胞外聚合物对系统运行的不利影响研究也较少。

1.3 研究目的与意义

本研究通过考察膜生物反应中膜污染层胞外多糖的性质及结构、胞外多糖的膜过滤特征，研究胞外聚合物对污泥混合液性质的影响，分析膜生物反应器中膜污染及膜通量恢复研究。不仅可以完善膜生物污染的有关理论，加深对膜生物污染层的构造及成因的进一步认识，也为制定膜污染防治方案提供一定参考。

1.4 研究内容

- (1) 研究从膜生物反应器中的膜污染层获取胞外多糖粗品的方法；
- (2) 研究从胞外多糖粗品中获取胞外多糖纯品的方法；
- (3) 利用现代仪器分析技术对所得胞外多糖纯品进行结构表征；
- (4) 考察胞外多糖的 PVDF 膜污染特征；
- (5) 膜污染及膜通量恢复研究。

第二章 MBR 中膜污染层胞外多糖的分离提取

2.1 前言

目前胞外聚合物中多糖等的化学组成、性质和结构很少研究。了解胞外多糖的性质结构对解释 MBR 中膜生物污染层的构造和成因、进而控制膜污染具有重要的现实意义。本章对膜污染层中胞外多糖的分离提取方法进行研究,提取得到胞外多糖需要进一步纯化,去除蛋白质等杂质。多糖纯化工艺较复杂,经多次去除蛋白质、柱层析后得到的多糖才能进行组分检测、结构分析。为其结构表征和性质分析奠定基础。

2.2 材料与方法

2.2.1 模拟废水

本实验用水为模拟废水,主要有葡萄糖、酵母膏、 KH_2PO_4 、 NH_4Cl 及少量的 MgSO_4 、 CaCl_2 、 MnCl_2 、 FeSO_4 、 NaHCO_3 等组成,具体水质如表 2-1 所示,实验中所用试剂均为分析纯。

表 2-1 模拟废水组成

Table 2-1 Components of synthetic wastewater

组成	含量 (mg/L)	组成	含量 (mg/L)
葡萄糖	600	CaCl_2	10
NH_4Cl	80	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.3
KH_2PO_4	14	酵母膏	2

2.2.2 一体式 MBR 装置

一体式 MBR 装置,膜组件为天津膜天膜工程技术有限公司提供,膜组件为中空纤维聚偏氟乙烯膜,膜组件长 0.5m,膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$,内径为 0.65mm,外径为 1.0mm,膜面积为 2m^2 。主体反应器为矩形有机玻璃容器组成,截面积为 $0.30\text{m} \times 0.50\text{m} \times 0.70\text{m}$,有效容积为 80L,整个反应器为全自动控制。

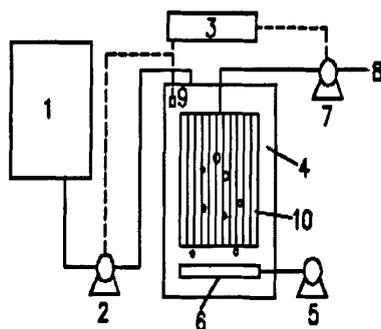


图 2-1 MBR 试验装置

Fig. 2-1 Schematic of MBR

1—进水桶; 2—进水泵; 3—反应器自动控制柜; 4—生物反应器;

5—曝气泵；6—微孔曝气管；7—出水泵；8—出水；9—液位器；10—中空纤维膜

2.2.3 一体式 MBR 运行

反应器在25℃常温下运行，水力停留时间为8h，pH值为7.0~7.5。反应器出水为间歇方式，抽吸时间和停抽时间分别为10min 和2min。设置在膜组件下的穿孔管连续曝气以提供生物反应所需的氧气，并同时清除膜表面的部分污染物。以跨膜压差（Trans-membrane Pressure, TMP）及膜通量来表示膜污染情况。反应器运行期间测定进水、出水COD、NH₃-H、DO、pH等，监测膜反应器运行状况。

膜表面污染层形成后，先用去离子水冲洗膜表面少量污泥絮体，人工轻轻取下污染层，制成混合液，具体方法为：膜两侧压差上升至 30kPa 后，取出膜组件，用去离子水冲洗以除去膜表面少量松散黏附的污泥絮体，人工擦取膜污染层，去离子水洗膜表面，获得膜污染层混合液，提取胞外多糖。

表2-2 MBR稳定运行条件
Table 2-2 Stable operating conditions of MBR

指标	数值	指标	数值
DO (mg/L)	4.0±0.5	温度 (°C)	25±1
pH	7.0±0.2	进水 COD (mg/L)	600±20
膜通量 (L/m ² .h)	5.0±0.2	出水 COD (mg/L)	35±5
HRT (h)	8.0±0.3	进水 NH ₃ -N (mg/L)	35±2
SRT (d)	无排放	出水 NH ₃ -N (mg/L)	2.0±0.2
MLSS (g/L)	10±1		

2.2.4 胞外多糖提取方法研究

取50mL膜污染层混合液，8000rpm离心10min，收集沉淀，采用甲醛+超声、甲醛+NaOH、热提取、硫酸提取4种方法^[37,38]及对照方法从污泥沉淀中提取胞外多糖（各提取方的详细步骤参见图2-2），比较不同提取方法的胞外多糖提取效果。

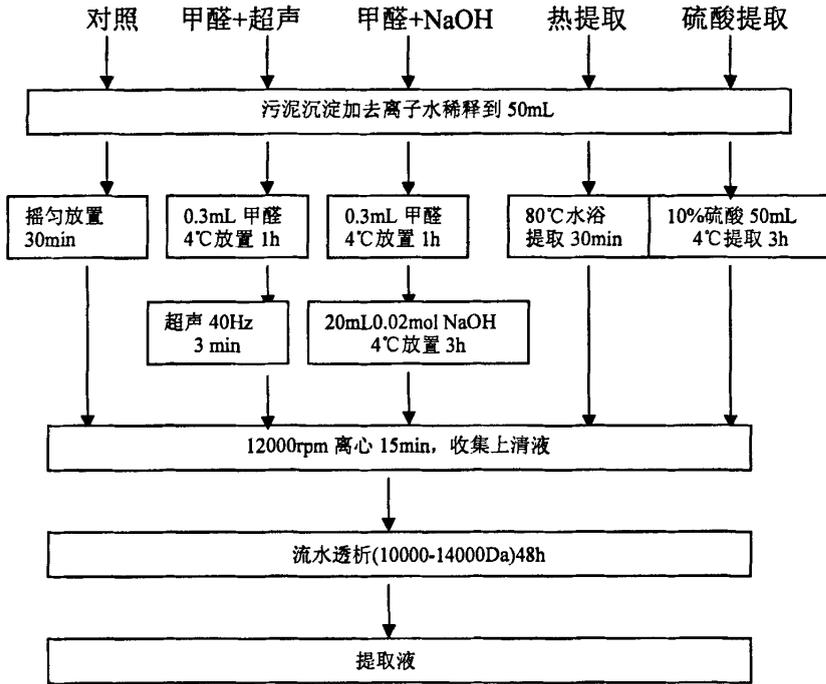


图 2-2 胞外多糖提取方法及步骤

Fig.2-2 Procedures for exopolysaccharide extraction method

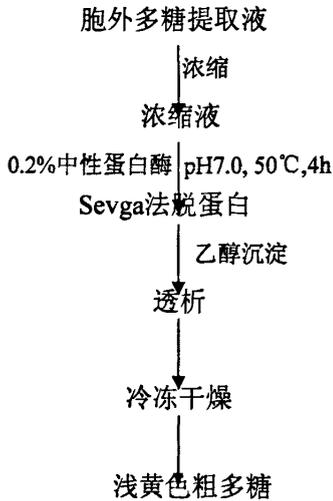
污染层中提取到的胞外多糖经多次醇析获得粗多糖，主要成分为胞外多糖，含少量蛋白质及核酸、腐殖酸等杂质，需进一步的纯化处理。

2.2.5 胞外多糖去蛋白方法研究

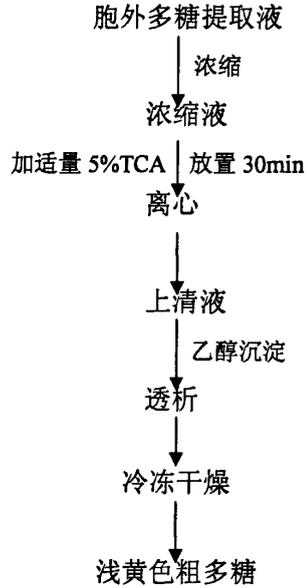
(1) Sevga法除蛋白流程



(2) 酶解+Sevga法除蛋白流程



(3) 三氯乙酸 (TCA) 法除蛋白工艺流程



2.2.6 分析项目及测定方法

MLVSS、MLSS: 烘干称重法

DO: YSI溶氧测定仪测定

pH: 玻璃电极法

COD: 5B-1型快速测定法

NH₃-N: 纳氏试剂分光光度法

胞外多糖含量: 苯酚-硫酸法^[39]。

蛋白质含量: 考马斯亮蓝法^[40]。

DNA含量: 二苯胺比色法^[37]。

2.3 结果与讨论

2.3.1 膜生物反应器中的污染物去除特性

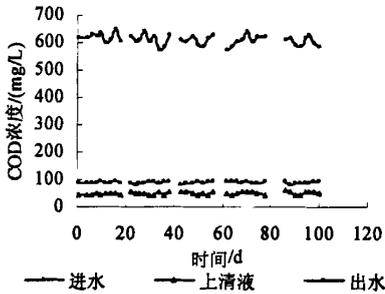


图 2-3 COD 随时间的变化曲线

Fig. 2-3 COD as a function of time

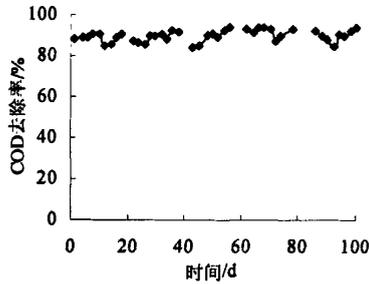


图 2-4 COD 去除率随时间变化

Fig. 2-4 COD removal as a function of time

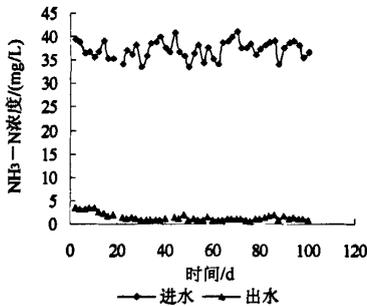


图 2-5 $\text{NH}_3\text{-N}$ 随时间的变化曲线

Fig. 2-5 $\text{NH}_3\text{-N}$ as a function of time

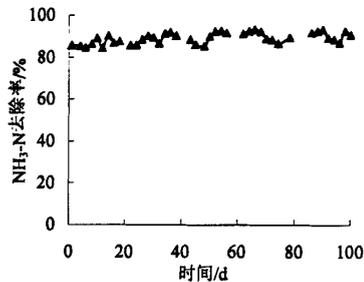


图 2-6 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率

Fig. 2-6 $\text{NH}_3\text{-N}$ removal as a function of time

微滤膜的截留作用使膜生物反应器内污泥浓度上升，对膜生物反应器出水水质与曝气池上清液水质同步监测，分析反应器的运行情况及微滤膜对 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除的贡献。

图 2-3、图 2-4 为反应器运行期间 COD 去除情况。可见，上清液 COD 始终大于出水 COD 浓度，膜的拦截作用负担了 5~10% 的 COD 去除，系统总 COD 去除率保持在 93% 左右，出水 COD 稳定在 40~45mg/L。

图 2-5、图 2-6 表明，在进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 35~40mg/L 时，出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量（除个别异常情况）基本都在 2mg/L 以下，膜生物反应器具有超过 90% 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除能力。膜对硝化细菌的拦截作用使硝化细菌在曝气池内积累，使得膜生物反应器具有较高的氨氮去除率。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在水中是以水合氨离子形式存在，属无机小分子，可自由穿越膜的微孔，膜的拦截本身对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除并无贡献。

2.3.2 膜生物反应器的通量行为

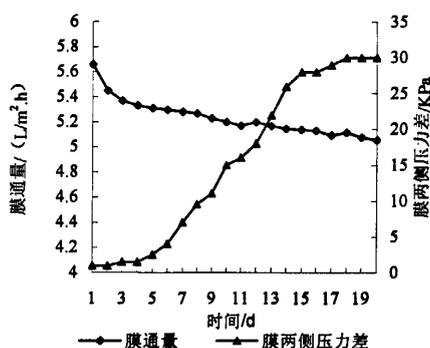


图 2-7 膜通量、膜两侧压力差随运行时间的变化

Fig. 2-7 Variation of membrane flux and transmembrane pressure with time

图2-7反映了膜通量、膜两侧压力差随运行时间的变化。反应器运行过程调整膜两侧压力差，保持出水通量较稳定，膜的初始出水通量为 $5.65\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ，膜两侧压力差为 1kPa ，运行10d膜通量从开始的 $5.65\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 降低到 $5.32\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ，此后膜通量基本保持 $5.2\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。运行20d此时膜两侧压力差为 30kPa ，反应器膜通量难以维持稳定。

膜过滤压差的变化反映了运行过程中污染物在膜面的积累，即膜过滤阻力的变化情况。运行初期（1~5d内），膜两侧压力差上升缓慢，运行初期膜污染程度较轻，10d后压差急剧上升，运行至20d膜两侧压力差由 3kPa 增至 30kPa 并保持平稳，膜通量在运行20d已有所下降，说明反应器稳定运行20d后，膜污染较严重，需进行清洗以保证MBR系统正常运行。

2.3.3 胞外多糖提取方法的选择

表 2-3 不同提取方法的结果对比

Table 2-3 Comparison of exopolysaccharide extracted by various methods

方法	多糖含量 (mg/gMLSS)	蛋白质含量 (mg/gMLSS)	DNA 含量 (mg/gMLSS)
对照	19.3	8.4	2.7
甲醛+超声法	44	16.3	6.7
甲醛+NaOH 法	50	19.5	7.1
硫酸提取法	32.4	16.5	5.8
热提取法	62.6	17.4	4.5

胞外多糖与细胞壁结合紧密，需要特定方法才能将其从污泥中分离提出。DNA的含量常用来判断提取过程对细胞的损害程度^[36]。从表2-3中可以看出热提取方法的提取效率最高，胞外聚合物总量为 $74.5\text{mg}/\text{gMLSS}$ ，硫酸法提取胞外聚合物含量最少仅为 $44.7\text{mg}/\text{gMLSS}$ 。MBR污染层提取到的胞外聚合物中胞外多糖是含量达 $75\sim 84\%$ ，蛋白质含量远低于胞外多糖含量。

甲醛首先加入的微量甲醛与污泥 4℃ 作用 1h，甲醛与细胞膜中氨基、羟基、羧基和巯基等官能团反应，起到加固细胞的作用；随后 NaOH 溶液的加入使污泥 pH 升高，胞外聚合物中酸性基团分离，加大了带负电聚合物分子间的排斥，提高了胞外聚合物在水中的溶解和最终的产量^[37]。该方法中 DNA 占总量的 9.3%，高于对照的 8.5%。甲醛处理后采用超声处理 3 min，超声波造成空穴，产生冲击压力，在这种冲击力的作用下，提取污泥中的胞外多糖，细胞破坏较少发生，但该方法提取到的胞外多糖和蛋白质质量较少。

H₂SO₄ 的加入，H⁺ 对胞外多糖和蛋白质中带负电荷的基团，如羟基、羧酸等浓度造成影响，导致絮体解散，pH 会改变胞外聚合物溶解度^[41]。强酸条件下活性污泥中生物细胞失去保护，从而易于破碎，释放出胞内物质和水。硫酸法提取的胞外聚合物中 DNA 含量高于其他提取方法，强酸条件下胞外聚合物会降解，提取到的胞外聚合物中胞外多糖含量低，H₂SO₄ 法提取效果较差。

胞外多糖类物质热稳定性相对较强，实验表明热水浴法（80℃，30min）是可行的提取方法，该提取法得胞外聚合物中的 DNA 含量为 6%，属于正常范围，无大量细胞自溶现象发生，细胞的破坏程度较小。热法提取操作相对简单，经比较采用 80℃ 水浴提取污泥中胞外多糖。

分析不同提取方法得到的膜污染层胞外聚合物，其中胞外多糖含量均高于蛋白质含量，反应器中 PVDF 膜为亲水性多孔微滤膜，膜表面形成的生物污染层中胞外多糖含量较高，也进一步说明多糖类物质对膜污染的影响较大。

2.3.4 Sevag 法去除胞外多糖中的蛋白

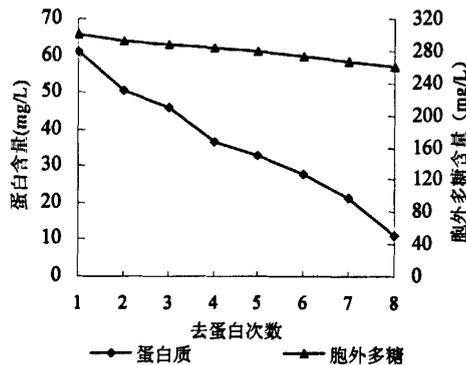


图 2-8 Sevag 法去除蛋白质曲线

Fig 2-8 Curves of protein removed by sevag method

图 2-8 Sevag 法去除蛋白质效果及胞外多糖损失情况，Sevag（氯仿：正丁醇为 5：1）中的有机溶剂使蛋白质变性，沉淀以去除溶液中的蛋白质。Sevag 法除蛋白质，一方面氯仿和正丁醇多次反复所形成的凝胶物中会夹带少量多糖物质，特别是与蛋白质结合形成复合物的胞外多糖容易一齐凝聚沉淀，造成胞外多糖样品损失，导致胞外多糖得率降低。Sevag 法去蛋白 8 次，蛋白去除率为 80%，胞外多糖得率为 86.6%。

2.3.5 酶解+Sevag 法去除胞外多糖中的蛋白

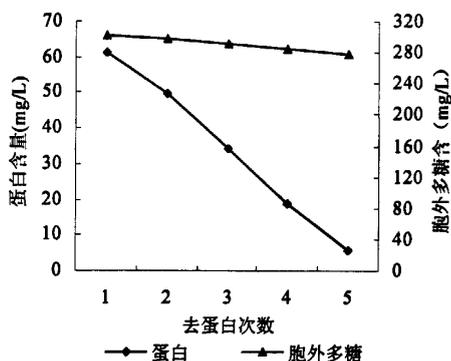


图 2-9 酶解+Sevag 法去除蛋白质曲线

Fig 2-9 Curve of protein removed by enzyme-sevag method

图 2-9 表示的是酶解+Sevag 法去除蛋白质效果及胞外多糖损失情况，利用中性蛋白酶的降解作用，使得大部分的游离蛋白质和部分结合蛋白水解，减少了后续 Sevag 去除蛋白的次数，从而降低了多糖随凝胶物沉淀而损失的可能，多糖的得率提高。由图可知，酶解后随着去蛋白次数的增加，蛋白含量逐次减少，Sevag 法去蛋白 5 次，蛋白去除率达 90.8%。胞外多糖得率达 94.8%，酶解+Sevag 法去除蛋白质效果较好

2.3.6 TCA 法去除胞外多糖中的蛋白

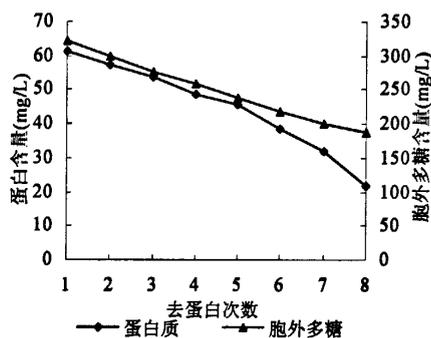


图 2-10 TCA 法去除蛋白质曲线

Fig 2-10 Curve of protein removed by TCA method

三氯乙酸 (TCA) 能使蛋白质带正电荷与三氯乙酸的负离子结合成不溶性盐类，使蛋白质分子变性、沉淀。如图 2-10 TCA 法去除蛋白效果，该法去除蛋白 8 次，蛋白去除率为 64.1%，去蛋白效果远低于 Sevag 法及酶解+Sevag 法，胞外多糖得率仅为 60.2%。TCA 使蛋白质沉淀的同时可能造成部分与蛋白结合较牢的胞外多糖一起沉淀，使胞外多糖得率降低，TCA 会使部分胞外多糖水解，在一定程度上加大了多糖的损失。

2.4 小结

(1) MBR 反应器稳定运行期间, 系统总 COD 去除率保持在 93%左右, 出水 COD 稳定在 40~45mg/L, 膜在其中有一定的补偿作用。NH₃-N 去除率高于 90%, 出水 NH₃-N 含量(除个别异常情况)都在 2mg/L 以下。

(2) 热提取方法的提取效率最高, 胞外多糖提取量为 62.6 mg/gMLSS, 硫酸法提取的胞外多糖含量仅为 32.4 mg/gMLSS。热提取法(80℃, 30min)是可行的方法, 操作相对简单, 细胞的破坏程度较小。

(3) 酶解+Sevag 法去除蛋白质蛋白去除率达 90.8%。胞外多糖得率达 94.8%; Sevag 法去蛋白 8 次, 蛋白去除率为 80%, 胞外多糖得率为 86.6%。TCA 法去蛋白 8 次, 蛋白去除率为 64.1%, 多糖得率仅为 60.2%, 去蛋白效果远低于 Sevag 法及酶解+Sevag 法。相对于 Sevag 法和 TCA 法, 无论是蛋白去除率, 还是胞外多糖得率, 蛋白酶解+Sevag 都是最佳的。

第三章 MBR 中膜污染层胞外多糖的纯化及其结构表征

3.1 前言

微生物胞外多糖是污泥胞外聚合物的重要成份^[44-45]，胞外多糖结构和特性的研究鲜见报道，而胞外多糖的结构和特性以及这些结构和特性如何影响其在膜表面的吸附污染等研究具有极大的挑战性和重要的现实意义。本章对提取的胞外多糖粗品进行层析纯化，得到 MBR 膜污染层中的胞外多糖纯品，并采用 HPLC、GC、FT-IR、和 SEM、AFM 等现代仪器分析手段对胞外多糖性质和微观结构进行表征，为胞外多糖的膜污染特征研究提供理论指导。

3.2 实验材料与方法

3.2.1 胞外多糖层析纯化

称取定量的脱蛋白多糖溶解于适量蒸馏水中，经 DEAE 纤维素层析纯化，待样品全部进入 DEAE-52 层析柱，100mL PBS 缓冲液平衡洗涤。0.1~1mol/L NaCl 溶液分段洗脱，用苯酚-硫酸法测定各洗脱液的吸光度，收集对应的洗脱液，去离子水透析 48h、浓缩、冷冻干燥得精制胞外多糖。

层析柱：普通玻璃层析柱 2.6×20cm

介 质：DEAE 纤维素-52（弱阴离子交换剂）

缓冲液：0.01mol/L PBS 缓冲液，pH6.0

洗脱液：0.1~1mol/L NaCl 溶液

洗脱方式：梯度洗脱

洗脱流速：1mL/min

收 集：5mL/管

3.2.2 胞外多糖的纯度鉴定

胞外多糖采用 UV-2450 型分光光度计（日本 Shimadzu 公司）在 190~400 nm 区间进行紫外扫描分析。

3.2.3 胞外多糖分子量分布测定

HPLC 分析^[46]：将多糖溶于 0.1mol/L NaNO₃ 溶液，制成浓度为 1.0mg/mL 的多糖溶液，进样 20 μ L，色谱柱为 Ultrahdragd，柱温 45 $^{\circ}$ C，Waters 2410 示差折光检测器检测，已知分子量的葡聚糖（Dextran 系列）为标准品。

3.2.4 胞外多糖单糖组分分析

称取干燥多糖 10mg，加 2mL 2mol/L 三氟乙酸溶液封管，置于 105 $^{\circ}$ C 烘箱水解 8h，氮气吹干，除去剩余的三氟乙酸，加 1mL 甲醇甲继续吹干，重复数次，冻干。取干燥样 5mg，加入 0.5mL 吡啶，10mL 盐酸羟胺，加入 1~2mg 肌醇做内标，于 90 $^{\circ}$ C 水浴中保持 30 分钟；取出冷却后加入 0.5mL 乙酸酐于 90 $^{\circ}$ C 水浴中保持 30min，待样品冷却后进行 GC 分析。称取各干燥单糖样 5~10mg，也制成同样衍生物，气相色谱分析^[47]。分析条件：OV1701 弹性石英毛细管柱（25mm×0.33 mm），FID 检测器，载气 N₂：2 mL/min，H₂：40 L/min，空气：550 mL/min，程序升温方式：180 $^{\circ}$ C（5 min）

升温 240 °C (25 min) / 3 °C/min, 气化室温度 280 °C, 检测器温度 260 °C, 进样量 10 μ L。

3.2.5 胞外多糖红外光谱分析

KBr 压片法^[48], 采用 Nicolet Nexus470 型 FT-IR 光谱仪 (Thermo Electron 公司) 进行扫描分析, 扫描次数为 32 次, 分辨率 4cm^{-1} 。

3.2.6 胞外多糖微观结构分析

将胞外多糖样品固定在样品台上, 喷镀金膜, 采用 Quanta-200 扫描电镜 (荷兰 FEI 公司) 观察其微观结构。

经纯化后的胞外多糖 (1 mg/mL) 溶于去离子水中, 加热溶解, 冷却至室温, 样品浓度为 0.1 mg/mL。通过加热使样品溶解完全且减少大聚集体的存在。取 5 μ L 多糖溶液 (0.1 mg/mL 胞外多糖 + 0.1 mol/L NH_4OAc , pH 7) 滴在新鲜的云母片上, 空气中干燥 10 min, 大量水冲洗去没有吸附的残留物, 再滴加无水乙醇固定, 防止多糖从云母表面脱附, 样片干燥后即可进行 AFM 测量。

3.2.7 胞外多糖理化性质

高碘酸氧化: 称取胞外多糖 10 mg, 加入 10 mL 0.015 mol/L 的高碘酸钠溶液, 4 °C 避光放置, 间或摇匀, 至 A_{223} 达到一稳定值, 加入乙二醇中止反应, 以 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液滴定甲酸, 由消耗的高碘酸量及产生的甲酸量, 分析胞外多糖的糖苷键。

硫酸基含量测定: BaCl_2 -明胶法测定样品中硫酸基含量^[47]。

胞外多糖特性粘度测定: 旋转粘度计 (NDJ-1) 法测定^[47]。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 胞外多糖层析纯化

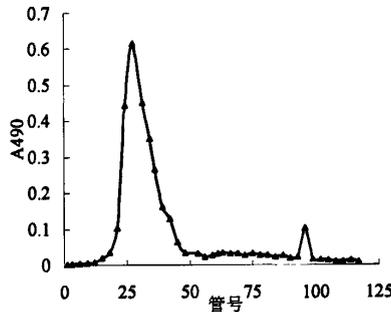


图3-1 胞外多糖离子交换洗脱曲线

Fig 3-1 Elution curve of exopolysaccharide on ion-exchange column

胞外多糖去蛋白后, 透析、冻干制成 1 mg/mL 胞外多糖溶液, DEAE-52 层析纯化, 如图 3-1, 苯酚-硫酸法逐管检测洗脱液, 结果显示两个洗脱峰, 大部分胞外多糖可被较低离子强度的洗脱液洗脱出, 说明胞外多糖带电荷含量较少, 合并收集峰-I 对应的洗脱液, 减压浓缩, 透析、冷冻干燥得白色胞外多糖, 峰-II 对应的胞外多糖含量很少, 未做收集处理。

3.3.2 胞外多糖纯度鉴定

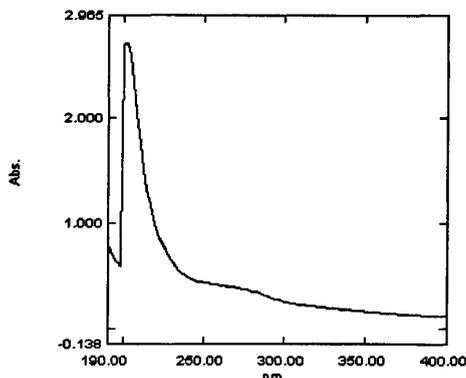


图 3-2 胞外多糖的紫外扫描图

Fig.3-2 UV spectrum of exopolysaccharide

经乙醇醇析、丙酮洗涤、去除蛋白质、透析、离子交换层析纯化等一系列处理，得到了胞外多糖样品。冻干后为白色蓬松状固体，溶于水，溶液无色透明，pH 近中性，所得胞外多糖不溶于乙醇、丙酮、乙醚等有机溶剂。胞外多糖 190 nm~400 nm 区间的紫外扫描（图 3-2）结果表明，260 nm 和 280 nm 处均无明显吸收峰，蛋白质、核酸类杂质已基本去除，说明所得胞外多糖样品的纯度高，可用于性质及结构分析。

3.3.3 胞外多糖分子量分布

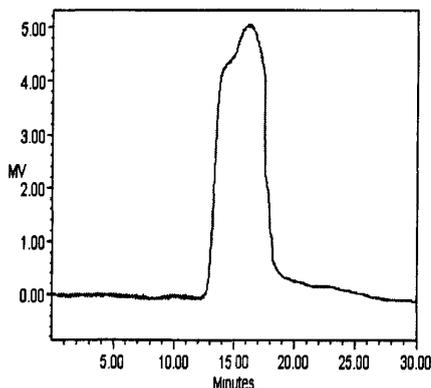


图 3-3 胞外多糖的 HPLC 谱图

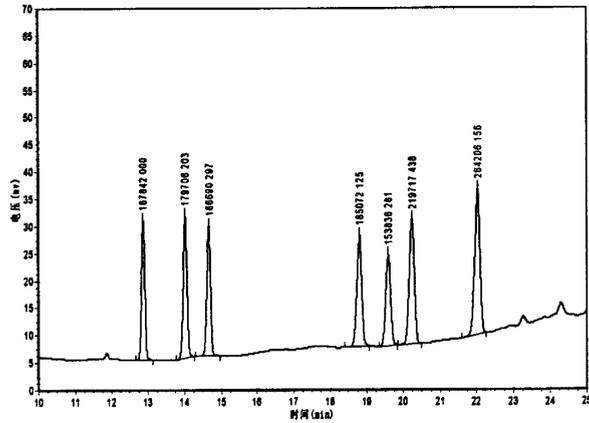
Fig. 3-3 HPLC spectrum of exopolysaccharide

结果表明，胞外多糖分子量分布范围较宽，出峰时间大概是 14min~18min，胞外多糖的， M_n （平均分子量）为 2.6×10^6 ，该多糖分子量较大，多糖的均一性较差。提取到的胞外多糖分子量达百万，体系中胞外多糖分子彼此之间可能发生了聚合。

多糖类物质被认为是重要的膜污染物，相对分子量达数百万的胞外多糖使得反应器内污泥混合液的粘性增大，加大了膜阻力^[29]。而粘度的上升也会影响到膜表面的流动状况，减弱湍流传质，遏制水力剪切力对污染层的脱除作用^[49]。同时，分子量达数百万的胞外多糖将黏附在膜面上的细

胞体包裹起来形成粘度很高的水合凝胶层，改变膜的透水性和渗透特性，引起膜通量降低。

3.3.4 胞外多糖的单糖组成分析



(峰1: 鼠李糖1.3 mg; 峰2: 阿拉伯糖1.8 mg; 峰3: 木糖1.6 mg; 峰4: 甘露糖2.5 mg; 峰5: 葡萄糖1.1 mg; 峰6: 半乳糖1.5 mg; 峰7: 内标: 肌醇1.3)

图3-4 单糖标样气相色谱图

Fig.3-4 GC spectrum of monosaccharide

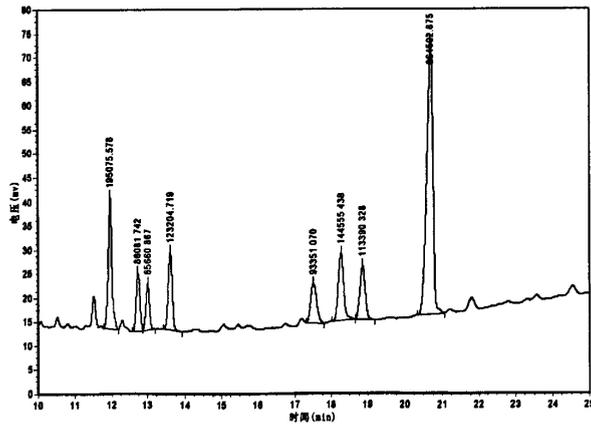


图3-5 胞外多糖水解产物衍生化气相色谱图

Fig.3-5 The monosaccharide component pattern of the exopolysaccharide

表 3-1 胞外多糖单糖组分

Table 3-1 Monosaccharide component of the exopolysaccharide

名称	比例
D-鼠李糖	2.67
D-阿拉伯糖	1
木糖	2.25
甘露糖	1.6
葡萄糖	3.04
半乳糖	1.47

对水解后胞外多糖进行气相色谱分析发现,其单糖主要由葡萄糖、鼠李糖、木糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖组成,多糖中己糖、戊糖含量比较均匀,另有少量糖醛酸。可见,污染层胞外多糖是一种由多种单糖组成的高分子量杂多糖。

3.3.5 胞外多糖的官能团分析

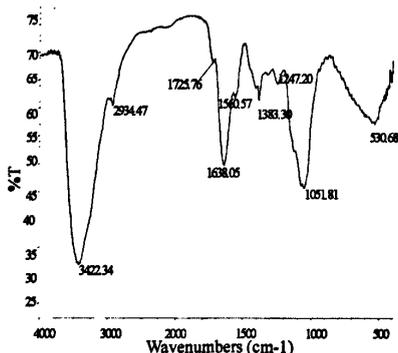


图 3-6 胞外多糖的红外光谱图

Fig.3-6 FT-IR spectrum of exopolysaccharide

胞外多糖的红外光谱如图3-6所示,所得图谱表现出一般多糖类物质的特征吸收峰。3600~3100 cm^{-1} 范围有一个宽的吸收峰,为O—H的伸缩振动,2934 cm^{-1} 处的吸收峰为糖类C—H伸缩振动,1725 cm^{-1} 附近则主要是C=O键伸展振动的吸收峰,1638 cm^{-1} 处为—OH的弯曲振动吸收峰,1383 cm^{-1} 处的吸收峰=CH 的变形吸收峰,1247 cm^{-1} 处为硫酸基吸收峰,1051 cm^{-1} 处的吸收峰为C—O键振动引起。890 cm^{-1} 处无特征吸收峰,表明含 β -型糖苷键,530 cm^{-1} 的吸收峰是CCO 变形振动。而3422 cm^{-1} 处出现吸收峰则说明在膜污染层的胞外多糖分子之间存在氢键。

3.3.6 胞外多糖微观结构分析

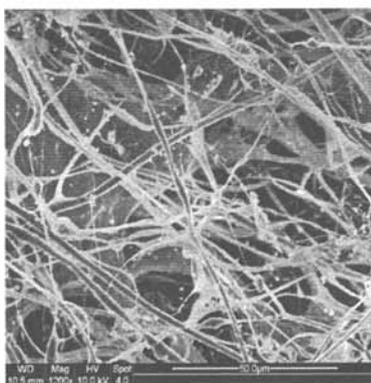


图3-7 胞外多糖的扫描电子显微镜图
Fig. 3-7 SEM picture of exopolysaccharide

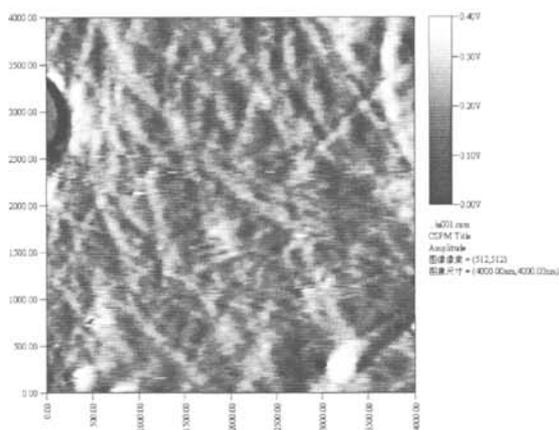


图3-8 胞外多糖的原子力显微镜图
Fig. 3-8 AFM picture of exopolysaccharide

对所得胞外多糖进行SEM观察（图3-7），电镜放大倍数为1200倍，可见，胞外多糖分子具有复杂分枝化学结构。胞外多糖主链呈线性状，单个的分子链有多个侧枝，分子链间通过糖单元间不同的连接方式衍生出一些球状、棒状或带有分支的侧链结构，主链长度几微米到几十微米不等。胞外多糖中的糖单体有多种链接点，从而可以形成不同构型的直链和支链。图3-8也进一步说明污染层胞外多糖具有复杂分枝的三维网状结构。

结合红外光谱的分析结果，该多糖聚合物链分子间通过氢键作用缠绕成股，多糖分子间特殊官能团键或交联作用，交错成无定型网络结构，一旦沉积在膜表面，极易在膜表面形成凝胶层，成为膜污染层的基本骨架^[50]，利于膜生物污染层的形成，对膜通量产生较大影响。

3.3.7 胞外多糖的理化性质

表 3-2 胞外多糖的粘度
Table 3-2 Viscosity of exopolysaccharide

多糖浓度 mg/L	多糖密度 g/mL	粘度 P	时间 s	相对粘度 P
440	0.9706	11.831	1195	10.831
220	0.9855	2.950	295	1.95
110	0.9892	1.735	174	0.735
73	0.9840	1.369	139	0.369
55	0.9884	1.242	126	0.242

膜污染层提取到的胞外多糖冷冻干燥后为白色蓬松状固体，水溶液透明，pH近中性，不溶于乙醇、丙酮。该多糖是由多种单糖组成的复杂多糖，硫酸基含量为3.9%，特性粘度 $[\eta]$ 为6.64cPa.s。高碘酸氧化分析胞外多糖每摩尔糖基消耗0.552mol高碘酸，产甲酸0.276mol，推出胞外多糖主要为1-3, 1-6位糖苷键类型。

3.4 小结

(1) 酶解+Sevag法去除粗多糖中的蛋白质，经离子交换层析进一步纯化，透析、冷冻干燥得多糖样品，紫外光谱鉴定所得胞外多糖纯度显示多糖中的蛋白质、核酸类杂质已基本去除，胞外多糖含量为97%。

(2) HPLC测定胞外多糖分子量分布， M_n （平均分子量）为 2.6×10^6 ，膜污染层胞外多糖均一性较差。GC色谱分析该胞外多糖的单糖组分主要为葡萄糖、鼠李糖、木糖，并含有少量糖醛酸，该污染层胞外多糖是一种由多种单糖组成的高分子量杂多糖。红外光谱分析显示其存在分子间氢键。SEM及AFM观察胞外多糖呈纤维状，胞外多糖分子具有复杂分枝的化学结构，多糖分子间通过氢键相互作用缠绕成股，交错成网络结构。

(3) 本实验纯化得到膜污染层胞外多糖，冻干后为白色蓬松状固体，不溶于乙醇、丙酮、乙醚等有机溶剂，水溶液透明，pH近中性，胞外多糖电荷含量较少。分析表明污染层胞外多糖是一种由多种单糖组成的高分子量杂多糖，硫酸基含量为3.9%。高碘酸氧化分析胞外多糖主要为1-3, 1-6位糖苷键，硫酸基含量为3.9%。

第四章 胞外多糖对 PVDF 膜的污染特征

4.1 前言

胞外聚合物是影响膜污染的因素之一，是膜阻力的重要贡献者^[18,19]。聚偏氟乙烯（Poly vinylidene fluoride, PVDF）微滤膜具有过滤精度高、出水量大且水质好、耐污染、抗化学氧化等优点，其在给水净化和污水处理领域中的应用日益广泛^[55,56]。由于较大MBR装置的操作条件难以精确控制，因此，终端过滤即杯式膜评价仪已被广泛用于MBR膜污染的评价研究中^[52~53]。

本章采用具有终端过滤特征的杯式膜评价仪，研究所得膜污染层的胞外多糖纯品对PVDF微滤膜的污染特征，并通过污染模型对胞外多糖的污染进行预测，以期揭示MBR中胞外多糖对PVDF膜污染的成因和机理，为防治膜污染提供参考。

4.2 材料与方法

4.2.1 实验装置

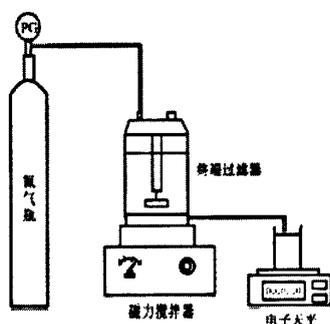


图 4-1 终端过滤装置示意图

Fig. 4-1 Schematic of dead-end filtration set-up

图4-1为终端过滤装置的示意图。反应器为350mL容积的有机玻璃杯式滤器，内设磁力搅拌桨，用于对膜的水力清洗；外加压力通过高压氮气提供，料液从顶部带旋钮的孔中加入，透过液流入电子天平上的容器中，测定透过液体积。实验所用膜为PVDF 平板式微滤膜（上海精细化工），所用的膜片直径为6.0cm，膜孔径为0.2 μm ，膜面积为0.00283m²。

4.2.2 分析项目与测定方法

(1) 膜通量

用所得胞外多糖进行杯式膜评价仪实验，测定单位时间内的透过液体积，利用公式（4-1）计算膜通量。

$$J = \frac{V}{S \times t} \quad (4-1)$$

式中， J —L/(m².h)；

V —透过液体积, L;

S —膜的有效面积, m^2 ;

t —过滤时间, h。

(2) 膜相对通量

以相对通量值比较膜的过滤性能, 相对通量定义为 J_t/J_0 , 其中 J_t 为 t 时刻的膜通量, J_0 为清洁膜的去离子水通量, 该比值扣除了由不同膜片所带来的差异, 具有可比性。

(3) 膜阻力

达西公式^[57]计算膜阻力:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_c + R_f)} \quad (4-2)$$

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_w} \quad (4-3)$$

$$R_f = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J'_w} - R_m \quad (4-4)$$

$$R_c = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_{AS}} - R_m - R_f \quad (4-5)$$

式中, J —膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

Δp —膜两侧的压力差, Pa;

μ —透过液粘度, $Pa \cdot s^{-1}$;

R —过滤总阻力, m^{-1} ;

R_m —膜本身固有阻力, m^{-1} ;

R_c —膜表面沉积层所产生的阻力, m^{-1} ;

R_f —膜孔堵塞与吸附所产生的阻力, m^{-1} ;

J_w —水的稳定通量, $L/m \cdot h$;

J'_w —为擦去表面沉积层后的膜稳定通量, $L/m \cdot h$;

J_{AS} —为过滤活性污泥的稳定通量, $L/m \cdot h$ 。

膜阻力分布测试过程如下: ①在一定压力下, 先用清洁膜过滤去离子水测得通量, 通过达西方程计算膜固有阻力 R_m ; ②在相同压力下, 用该膜过滤胞外多糖溶液, 当通量达到稳定状态时, 以此时的通量计算总阻力 R ; ③将胞外多糖溶液倒掉后取出膜。用自来水洗去膜表面的沉积层, 然后将膜重新装回后测试去离子水通量, 相对应的膜阻力即认为是 (R_m+R_f) 。

(4) 吸附量

膜表面胞外多糖吸附量的测定利用质量平衡原理进行。

$$A = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_t - C \cdot V}{0.00283} \quad (4-6)$$

A —膜表面多糖吸附量, g/m^2 ;

C_0 — 进入膜评价仪的胞外多糖溶液浓度, g/L;

V_0 — 进入膜评价仪的胞外多糖体积, m^3 ;

C_t — 透过液浓度, g/L;

V_t — 透过液体积, m^3 ;

C — 剩余多糖溶液浓度, g/L;

V — 剩余多糖溶液体积, m^3 ;

0.00283 — 膜有效面积, m^2 。

4.2.3 胞外多糖浓度对PVDF膜过滤行为的影响

模拟MBR中膜两侧压力差30kPa情况下, 研究胞外多糖浓度对PVDF膜污染的影响。测定清洁膜的去离子水通量, 分别把150mL 20mg/L、40mg/L、60mg/L、80mg/L胞外多糖溶液, 在30kPa、温度25℃的条件下, 加入膜评价仪中, 控制搅拌速率为180 rpm、调节溶液离子强度一致, 进行终端过滤实验。产生透过液开始5min内每隔15s记取1次透过液质量, 后每隔1min记录一次透过液质量, 计算膜相对通量。考察不同浓度多糖溶液膜过滤过程中, 膜相对通量变化、膜阻力变化, 分析膜过滤影响因素。

4.2.4 pH对胞外多糖溶液膜过滤行为的影响

膜两侧压力差 30kPa 情况下, 研究胞外多糖溶液 pH 对 PVDF 膜污染的影响。先测定清洁膜的去离子水通量, 分别把 150mL pH 为 4、5.5、7、8.5 的 50mg/L 胞外多糖溶液, 温度 25℃ 的条件下, 加入膜评价仪中, 控制搅拌速率为 180 rpm、调节溶液离子强度一致, 进行终端过滤实验。考察不同 pH 的多糖溶液膜过滤过程中, 膜相对通量变化、多糖在膜表面的吸附量变化, 污染程度比较。

4.2.5 操作压力对膜过滤行为的影响

测定4个压力(30kPa、50kPa、100kPa、150kPa)下多糖终端过滤情况, 先测定不同压力下清洁膜的去离子水通量。150mL pH为7的50mg/L胞外多糖溶液, 温度25℃的条件下, 加入膜评价仪中, 控制搅拌速率为180 rpm、调节溶液离子强度一致, 测定不同压力下多糖终端过滤情况。考察操作压力对PVDF膜过滤行为的影响和过滤过程中的胞外多糖压密过程, 及膜污染程度。

4.2.6 胞外多糖膜污染模型的拟合

膜污染通常用膜过滤过程中的膜污染阻力模型来表征。

(1) 阻塞污染模型

非牛顿流体堵塞过滤模型^[58]。

$$\frac{K_s \cdot V}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{Q_0} \quad (4-7)$$

t — 过滤时间, s;

V — 透过液体积, m^3 ;

K_s — 常数, m^{-3} ;

Q_0 — 初始流率, m^3/s 。

堵塞阻力与总阻力的比值定义为堵塞阻比 K_p , 清洁介质阻力与总阻力的比值定义为定值阻

比 K_m 。考虑到微孔膜堵塞的影响, 将 K_f 引入公式中(4-2)简化为:

$$\frac{dq}{dt} = K_f \cdot \frac{dp}{\mu \cdot R_p} \quad (4-8)$$

在过滤初始阶段, K_f 是时间的函数, 进行一定时间后, 介质阻比系数 K_f 可认为是定值。膜孔内的堵塞物采用物理方法不能除去, 需采用化学方法。采用式(4-8)进行分析, 可不考虑饼层阻力的量值, 而直接从阻塞阻力的角度对总阻力情况进行分析, 即在不了解饼层污染的形成原因的情况下, 可从阻塞角度了解阻力分布^[54]。堵塞阻比反映出堵塞污染在过程中所占的比例, 可定量对微孔膜阻力进行分析。

(2) 沉积污染模型

采用非牛顿流体沉积污染膜型描述恒压条件下多糖的膜污染过程^[56], 分析其污染形式。沉积过滤定律:

$$\frac{K_c \cdot V}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{Q_0} \quad (4-9)$$

式中 t —过滤时间, s;

V —透过液体积, m^3 ;

K_c —常数, m^{-3} ;

Q_0 —初始流率, m^3/s 。

利用式(4-9)判断过滤过程是否受沉积层的控制。

对于沉积层阻力模型, 根据Carman-Kozeny公式^[59], R_c 可进一步表述为:

$$R_c = a \cdot M = r_c \cdot \delta_c$$

$$R_c = r_c \cdot \delta_c = \frac{180(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \cdot \frac{m_p}{\rho_p (1-\varepsilon) \cdot A_m} = \alpha \cdot M \quad (4-10)$$

α — 污泥比阻, m/kg ;

M — 沉积层密度, kg/m^2 ;

r_c — 污泥比阻, m^{-2} ;

δ_c — 沉积层厚度, m ;

ε — 沉积层孔隙率;

d_p — 沉积颗粒平均粒径, m ;

ρ_p — 沉积层颗粒体积质量, kg/m^3 ;

A_m — 膜面积, m^2 。

污泥的压密性通过压密指数(n)来衡量:

$$\alpha = \beta \cdot (\Delta P)^n \quad (4-11)$$

式中, α — 污泥比阻, m/kg ;

β — 比例系数;

n — 压密系数。

4.3 结果与讨论

4.3.1 胞外多糖浓度对膜过滤行为的影响

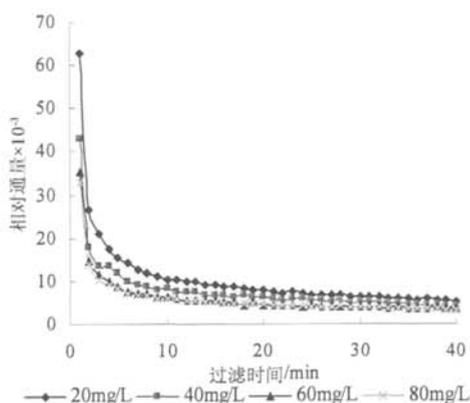


图 4-2 不同多糖浓度相对通量与过滤时间关系

Fig. 4-2 Variation of relative flux at different concentration

图 4-2 反映了胞外多糖浓度对膜相对通量的影响。胞外多糖溶液过滤过程膜相对通量在初始 2min 内急剧下降，过滤 5min 膜相对通量降至稳定值。胞外多糖分子与 PVDF 膜存

在物理、化学或机械作用，可在膜面或膜孔内吸附、沉积，造成膜孔径变小或堵塞，使膜分离特性发生不可逆变化，膜相对通量下降。

20mg/L 胞外多糖溶液过滤过程，膜相对通量始终高于其他浓度胞外多糖溶液过滤时的相对通量值。20mg/L 的胞外多糖溶液膜过滤过程中，主体溶液中胞外多糖含量较低，胞外多糖在膜孔内的吸附、堵塞量较少，膜孔有效直径变化较小，初始膜相对通量为 6.3×10^{-2} ，过滤中后期相对通量稳定在 1.0×10^{-2} 。60mg/L、80mg/L 的胞外多糖溶液过滤时，主体溶液中胞外多糖含量较高，在相同压力下，多糖在膜孔内吸附、堵塞较多，膜孔内污染在初期便形成，初始膜相对通量为 3.5×10^{-2} 。过滤中、后期随着胞外多糖分子在膜表面的吸附，膜表面沉积层逐渐形成，膜相对通量稳定值为 0.6×10^{-2} 。

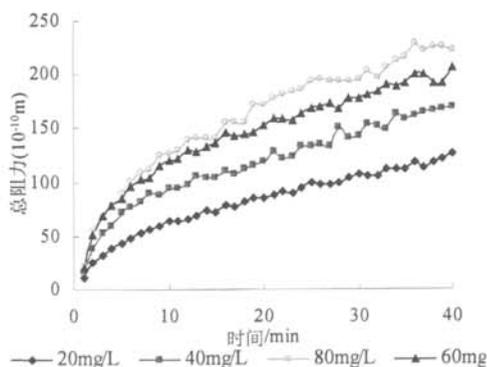


图 4-3 不同浓度胞外多糖过滤总阻力-时间变化

Fig 4-3 Variation of membrane resistance at different concentration

图 4-3 反映了胞外多糖浓度对膜阻力的影响，膜阻力变化反映了膜污染的程度。膜阻力在最初几分钟内上升迅速，相同压力下，20mg/L 胞外多糖溶液过滤过程膜阻力上升趋势较小，60mg/L、80mg/L 胞外多糖溶液膜过滤期间，前 20min 阻力变化相近，80mg/L 胞外多糖溶液膜过滤后期膜阻力较高。膜污染与胞外多糖浓度有一定相关性，膜阻力随溶液中胞外多糖浓度增加而上升，胞外多糖浓度高会加剧膜污染。

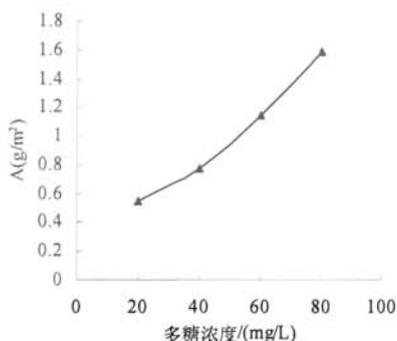


图 4-4 不同浓度胞外多糖在膜表面的吸附量

Fig. 4-4 Adhesion of polysaccharide at different concentration

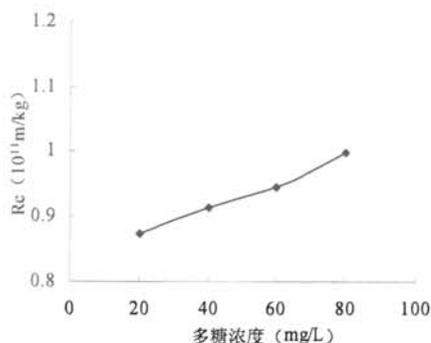


图 4-5 沉积层阻力与胞外多糖浓度的关系

Fig. 4-5 Variation of R_c at different concentration

图 4-4 反映浓度对膜表面胞外多糖的吸附量的影响，不同浓度胞外多糖溶液膜过滤过程中，膜表面多糖的吸附量随多糖浓度增加而增加。20mg/L 胞外多糖溶液过滤结束后膜表面多糖吸附量为 $0.55g/m^2$ ，膜表面多糖吸附沉积量少，沉积阻力较小。80mg/L 胞外多糖溶液过滤过程，膜表面胞外多糖吸附量为 $1.58g/m^2$ 。膜过滤过程中，胞外多糖溶液浓度增加会加剧其在膜面的吸附。

图 4-5 反映胞外多糖浓度与沉积层阻力的关系，PVDF 膜表面沉积层阻力随胞外多糖溶液浓度增加而增加。胞外多糖溶液膜过滤过程，仅少量胞外多糖随透过液通过膜孔，大部分胞外多糖分子在膜表面吸附并形成沉积层。主体溶液中胞外多糖浓度高，胞外多糖从溶液主体向膜表面扩散加剧，膜表面沉积的多糖量增加，沉积层厚度增加，导致沉积阻力加大。

4.3.2 pH对胞外多糖溶液膜过滤行为的影响

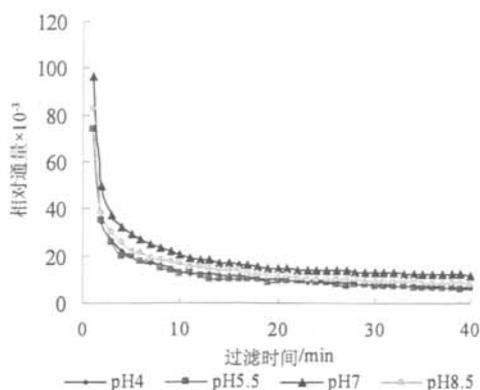


图 4-6 不同 pH 胞外多糖溶液膜通量变化曲线

Fig. 4-6 Variation of relative flux at different pH

不同 pH 胞外多糖溶液过滤过程，膜相对通量经 10min 就急剧衰减至稳定值。胞外多糖溶液 pH 为 7 时，膜过滤初始相对通量为 9.8×10^{-2} ，过滤中、后期膜相对通量稳定在 2.0×10^{-2} 。胞外多糖溶液为酸性 (pH4、pH5.5) 时初始膜相对通量为 7.7×10^{-2} ，过滤后期膜相对通量稳定在 1.5×10^{-2} 。酸性及碱性胞外多糖溶液膜过滤过程，膜通量变化趋势相近。

酸性条件下 (pH4、pH5.5)， H^+ 导致胞外多糖表面负电荷强度下降^[60]，PVDF 膜对胞外多糖的静电排斥作用减少，过滤初期胞外多糖分子间相互接近聚集，在膜表面吸附形成稳定的结构，酸性条件下胞外多糖膜过滤过程膜相对通量较低。

胞外多糖是高度水合的多聚物，pH 能改变胞外多糖胶体颗粒表面带电状态。pH 升高可导致胞外多糖中带负电的功能基团 (如氨基酸、羧基、磷酸基等) 浓度的增加。从而使胞外多糖胶体颗粒表面负电荷增多，加大了胞外多糖分子间的静电斥力，同时增大了膜表面对胞外多糖的排斥作用。中、碱性 (pH7、pH8.5) 胞外多糖对膜表面的污染相对较轻，胞外多糖溶液膜过滤过程相对通量值较高。

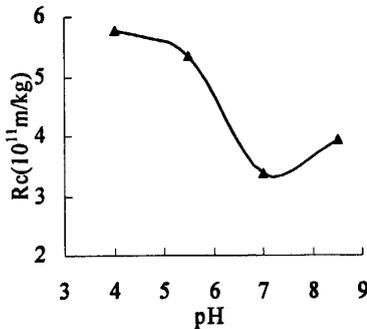
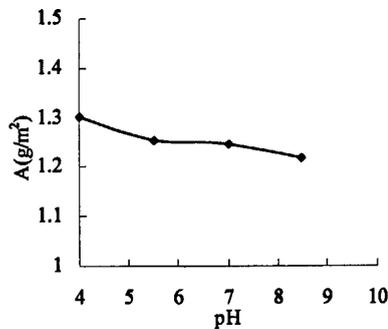
图 4-7 pH 与沉积层阻力 R_c 关系Fig. 4-7 Variation of R_c at different pH

图 4-8 膜表面胞外多糖吸附量与 pH 的关系

Fig. 4-8 Adhesion of polysaccharide at different pH

pH 对胞外多糖在 PVDF 膜表面沉积层阻力 R_c 影响较明显，胞外多糖溶液为酸性时 R_c 值高于碱性情况下的 R_c ，胞外多糖溶液 pH 为中性时 R_c 最小。

胞外多糖是一种网状的高分枝结构多聚物，酸性条件 (pH4、pH5.5) 下胞外多糖表面基团被氢离子或水合氢离子占据，PVDF 膜亲水性较强，与胞外多糖溶液接触时 PVDF 膜表面会因其亲水性而吸附胞外多糖分子。酸性条件下胞外多糖溶液过滤过程沉积阻力约为中性情况下沉积阻力的 1.5~2 倍。酸性条件下胞外多糖与膜表面静电斥力减小，膜表面吸附形成的胞外多糖沉积层结构较稳定。pH 升高可导致胞外多糖表面负电荷增多，胞外多糖分子间的静电斥力，膜表面对胞外多糖的排斥作用增大。碱性溶液中胞外多糖溶解较完全，出现无规则卷曲，膜表面形成的沉积层较疏松，膜表面沉积阻力较小。

pH 对 PVDF 膜表面胞外多糖的吸附量有一定的影响，pH 为 4 时膜表面多糖吸附量为 1.3 g/m^2 。中性、偏碱性条件下 (pH7、pH8.5) PVDF 膜表面负电荷含量较高，膜表面对胞外多糖排斥作用增大，PVDF 膜对胞外多糖吸附能力下降，PVDF 膜表面胞外多糖的吸附量减少，pH 为 8.5 时膜表面多糖吸附量为 1.22 g/m^2 。

4.3.3 操作压力对胞外多糖溶液膜过滤行为的影响

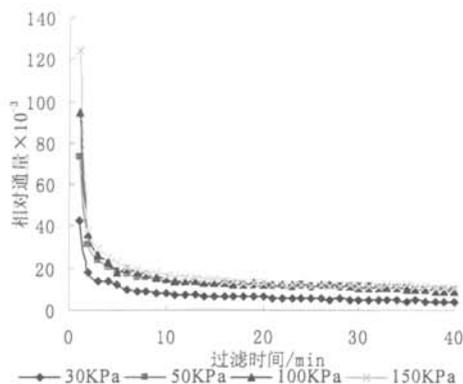


图4-9 不同操作压力下膜相对通量的变化

Fig.4-9 Variation of relative flux at different pressures

不同操作压力下胞外多糖溶液膜过滤过程，膜相对通量随时间呈指数衰减趋势，操作压力对胞外多糖膜过滤初始膜相对通量影响较大，操作压力高初始膜相对通量较高，操作压力 150 kPa 时，初始膜相对通量为 1.22×10^{-1} ，约为 30 kPa 时初始膜相对通量的 3 倍。

操作压力越大膜相对通量衰减速度越快，经过 10 min，膜相对通量基本衰减至稳定值。在低操作压力（30 kPa）下，胞外多糖在膜表面的吸附层较为疏松，胞外多糖分子对膜孔阻塞较轻微，膜相对通量从 4.2×10^{-2} 降至 0.6×10^{-2} 。高操作压力下（150 kPa）过滤，相对通量衰减趋势明显，从初始 1.22×10^{-1} 降低到 1.85×10^{-2} 。操作压力为 50 kPa、100 kPa 时，过滤中后期膜相对通量稳定值相近。

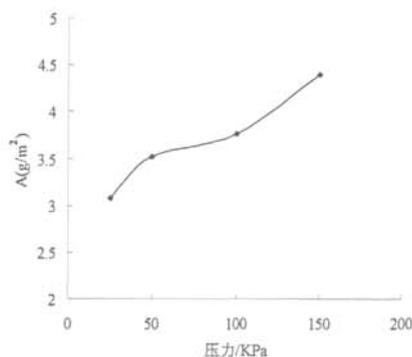


图4-10 不同操作压力下膜吸附多糖量

Fig.4-10 Adhesion of polysaccharide at different pressures

由图 4-10 膜两侧操作压力升高，膜表面吸附的胞外多糖分子增多，吸附层变厚且更加紧密，表现为膜的多糖截留率增加，污染加剧。高的操作压力下，胞外多糖在水分子的带动下向膜面运行的速度快，单位时间内被膜截留的胞外多糖分子较多，膜表面吸附的胞外多糖量增多，从而使膜相对通量衰减很快。膜表面胞外多糖吸附量随压力增大而增大，进一步说明膜过滤过程操作压力增加会加剧膜污染的发生。

表 4-1 不同操作压力下膜过滤阻力分布表

Table 4-1 Resistances of the PVDF membranes at different Pressure (28 °C±1 °C)

压力 kPa	R (10^{11}m^{-1})	R _m (10^{11}m^{-1})	R _i (10^{11}m^{-1})	R _c (10^{11}m^{-1})
30	1.89	0.13	0.11	1.65
50	2.88	0.19	0.22	2.58
100	3.96	0.21	0.31	3.43
150	5.95	0.31	0.39	5.25

操作压力对膜过滤阻力影响较大，操作压力会加剧胞外多糖在膜表面的吸附和沉积，胞外多糖过滤过程形成可压缩的凝胶沉积层，操作压力增高胞外多糖沉积层被压缩得更紧密，沉积阻力随操作压力增大而增大。且压力越大，沉积阻力越大，胞外多糖溶液在150kPa压力下过滤，膜沉积阻力达到 $5.95 \times 10^{11} \text{m}^{-1}$ 。

沉积层刚形成时疏松多孔，仍有小分子胞外多糖穿过沉积层渗透到膜孔内，但这时外部污染已经逐渐占据优势。随着胞外多糖膜过滤过程的进行，沉积层厚度不断增加，多糖分子渗入已形成的沉积层孔中，导致滤饼层孔隙率减少，滤饼层逐渐被压实^[2]。胞外多糖溶液膜过滤过程中，过滤阻力主要来源于沉积阻力，且操作压力越大，沉积阻力越大。膜固有阻力及膜内部污染阻力随操作压力升高而增大，说明操作压力越大膜孔被胞外多糖分子堵塞越严重。

由表4-1膜内部污染在总阻力中所占比例小，不同压力下膜过滤过程，沉积阻力占约总阻力的90%，是膜阻力的主要组成部分，沉积层的形成是膜污染的主要来源，是造成膜通量衰减的主要原因。

4.3.4 胞外多糖膜污染模型的拟合

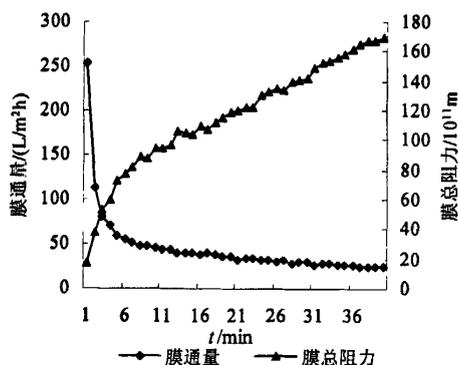


图 4-11 膜通量与时间关系

Fig.4-11 Variation of membrane flux andr esistance

图4-11为模拟反应器条件下胞外多糖污染过程膜通量和总阻力变化情况，膜通量随时间呈现指数衰减趋势，膜阻力随时间增加而增大。以5min为界，胞外多糖膜污染过程分两个阶段，考察两个阶段膜通量、膜阻力与时间的关系。第 I 阶段膜通量2min内膜通量急剧下降，第 II 阶段膜通量趋于稳定，而相应膜总阻力则随时间不断上升。实验测定透过液中胞外多糖含量为0.5mg/L，说明仅少量胞外多糖透过膜孔。而溶剂水分子在操作压力下容易透过膜，胞外多糖溶液主体浓度增加，胞外多糖分子通过物理、化学或机械作用沉积在膜表面，造成膜有效孔径明显减少^[55]，胞外多糖分子在膜表面的沉积，形成粘度较高的水合凝胶层，从而使通量衰减，最终膜通量稳定在较小值。

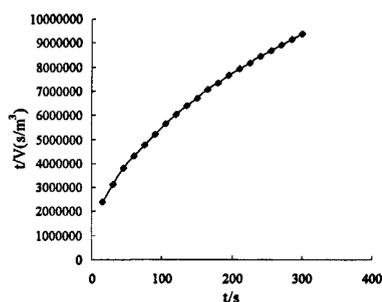


图4-12 胞外多糖膜污染初期 $t\sim t/V$ 关系

Fig.4-12 Relation between t and t/V during first phase

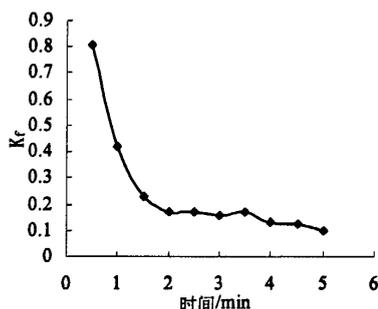


图4-13 过滤初期堵塞阻力比随时间变化曲线

Fig.4-13 Relation between K_f and time during first phase

胞外多糖的聚合度较大，在采用微孔滤膜过滤时，有可能穿进膜而导致膜孔堵塞，引起堵塞阻力。如图 4-12 胞外多糖膜污染初期 $t\sim t/V$ 成直线关系，表明第 I 阶段符合膜孔堵塞模型。过滤初始阶段，粒径小于膜孔径的胞外多糖分子进入膜孔，其中一些由于吸附力的作用被吸附于微孔内，减小了膜孔的有效直径。胞外多糖分子在微孔中的运动对堵塞起着双重作用，一方面多糖分子的运动，使其迁移，通过过滤介质，并对附着在膜孔内表面的粒子产生拽力，使粒子有脱离的趋势；另一方面，由于胞外多糖溶液的粘滞作用，将阻碍其他胞外多糖分子的运动，而增大膜阻力，产生堵塞趋势。

胞外多糖分子对膜孔吸附及堵塞是过滤初期膜污染的重要原因。胞外多糖微粒在膜表面吸附、堵塞趋于饱和时，最终在膜表面形成一层沉积层，膜通量趋于稳定。

图4-13膜过滤初期堵塞阻力比 (K_f) 随过滤时间而降低，膜过滤过程中堵塞阻力比反映出过滤初期堵塞阻力在总阻力中所占的比例变化。初始阶段的堵塞阻力比数值较大，堵塞阻力在过滤初期1min占总阻力的80%，而后趋于平缓，4~5min后 K_f 为0.1。即堵塞在初始阶段最为严重，当膜通量稳定时堵塞阻力比值基本稳定，对于总阻力的影响不变。

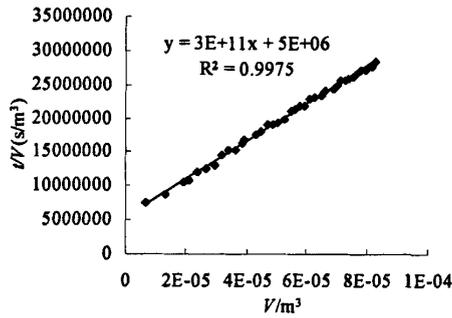


图 4-14 膜污染过程中 $V \sim t/V$ 关系

Fig.4-14 Relation between V and t/V

如图4-14 $V \sim t/V$ 成直线关系，表明胞外多糖膜污染过程较好地符合沉积层阻力模型。在这一阶段中，胞外多糖分子持续向膜表面和已形成的沉积层表面沉积，胞外多糖在膜表面被截留，PVDF微滤膜孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ ，截留相对分子量 5×10^5 ，胞外多糖溶液与PVDF膜刚接触时，部分胞外多糖分子渗入清洁的膜孔中，使得这个阶段的内部污染占优势。本实验分离纯化到的胞外多糖分子量达百万，胞外多糖近中性，电荷含量较低，且胞外多糖分子具有高度分枝的化学结构，链分子间互相缠绕，交错成网络结构，大部分胞外多糖则被截留在膜表面，形成沉积层。沉积阻力成为影响膜过滤的主要阻力，沉积层污染膜污染的主要因素。

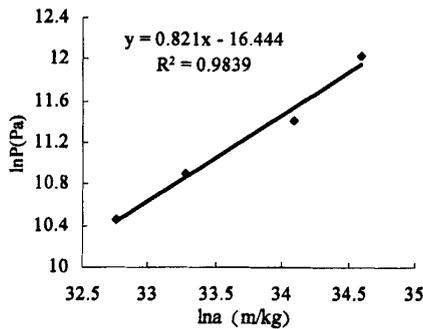


图 4-15 压密性系数 n 求解图

Fig.4-15 Solving for n

计算一定压力下的污泥比阻 α ，由 $\ln \alpha$ 和 $\ln \Delta p$ 关系图求得压密指数 $n^{[57]}$ ，由图 4-15 得 n 为 0.821。胞外多糖在 PVDF 膜上形成滤饼层，胞外多糖溶液为高度水合的多聚物，是较松散的体系，因而膜过滤过程中胞外多糖形成的沉积层表现出较高的可压密性。压密过程取决于操作压力，较高操作压力下沉积层被压得更加紧密，污泥的压密过程使膜过滤阻力升高，形成不可逆的污染层且较难通过水力清洗去除。

表 4-2 膜过滤阻力分布表

Table 4-2 Filtration resistances of the PVDF membrane

	膜总阻力	膜固有阻力	膜内部污染阻力	沉积阻力
	R	R_m	R_f	R_c
阻力 ($10^{11}m^{-1}$)	3.87	0.19	0.25	3.43
百分比%	100	4.91	6.46	88.63

表4-2膜污染阻力分布测试表明，沉积阻力占总阻力的88.63%，而膜孔阻塞所引起的污染阻力 (R_f) 占总阻力6.46%，可见PVDF膜表面沉积层的形成是造成膜污染主要原因，沉积阻力为影响膜过滤的主要阻力，而来源于不可逆污染和膜孔阻塞所引起的污染阻力（即 R_f ）相比于沉积阻力而言几乎可以忽略不计，沉积层的形成是控制膜过滤的主要污染因素。

4.4 小结

(1) 胞外多糖浓度对膜相对通量、膜阻力影响比较大，胞外多糖膜污染初期膜通量急剧下降，过滤中后期膜通量降至稳定值。膜表面多糖吸附量随多糖浓度增加而增加，膜阻力随胞外多糖浓度增加而上升，胞外多糖溶液浓度增加会加剧膜污染。

(2) 不同 pH 胞外多糖溶液，膜过滤过程膜相对通量变化趋势相近，过滤中、后期相对通量较稳定。胞外多糖溶液中偏碱性时，过滤初期膜相对通量较高。胞外多糖溶液为酸性时初始膜相对通量较低，胞外多糖在膜表面的吸附量较多。胞外多糖溶液为中性时膜污染程度相对较低。

(3) 不同操作压力下胞外多糖溶液膜过滤过程相对通量随时间呈指数衰减趋势，高操作压力下 ($150kPa$) 初始膜相对通量较高，过滤过程膜相对通量衰减明显，相对通量稳定在 1.85×10^{-2} 。膜两侧压力升高，膜表面吸附的多糖量增多，吸附层变厚且更加紧密，沉积阻力随压力增大而增大，压力增加会加剧膜污染。

(4) 胞外多糖膜过滤初期，膜污染受膜孔堵塞模型控制，胞外多糖分子对膜孔吸附及堵塞是过滤初期膜污染的重要原因。胞外多糖对膜孔的堵塞、吸附趋于饱和后，在膜表面形成一层沉积层。胞外多糖膜污染整个过程较好的符合沉积定律，主要受沉积层阻力模型控制，沉积阻力是膜总阻力的主要组成部分，占总阻力的 88.63%。膜孔阻塞所引起的污染阻力 (R_f) 远小于沉积阻力 (R_c)，防治胞外多糖膜污染，应主要从减少胞外多糖在膜表面的沉积着手。

.

第五章 MBR 中的膜污染及膜通量恢复研究

5.1 前言

胞外聚合物浓度和组成影响污泥混合液疏水性、Zeta电位、粘度、粒径等物理、化学特性和菌胶团的生物活性，且与膜污染程度相关关系良好。本章研究考察了SMBR中胞外聚合物及污泥混合液性质对膜污染的影响、污染膜的清洗方法，进一步认识和减缓膜污染问题，探讨膜污染防治措施及膜通量恢复方法。

5.2 材料与方法

5.2.1 污泥混合液性质对膜污染的影响

MBR装置见图1-1，反应器运行50d，操作过程中控制溶氧（5~6mg/L）、pH（6.5~7.5）、间歇抽吸（抽吸时间/停抽时间=10min/3min）操作模式。反应器在室温25℃连续运行，出水膜通量保持稳定，水力停留时间为6h。考察污泥浓度、污泥沉降性、膜过滤阻力、膜两侧压力差随运行时间的变化，分析污泥混合液性质与膜污染的关系。

5.2.2 胞外聚合物对膜污染的影响

以胞外多糖和蛋白质的两者总和来近似代表胞外聚合物的含量。测定MBR运行期间污泥絮体、上清液及膜污染层的胞外聚合物含量，考察反应器中胞外聚合物浓度随运行时间的变化趋势、胞外聚合物浓度与污泥混合液粘度的关系，分析胞外聚合物对膜污染的影响。

上清液胞外聚合物提取：取混合液50mL，8000rpm离心15min，取上清液，0.45μm微滤膜过滤，测定上清液中胞外聚合物的含量。

污泥胞外聚合物提取：取混合液50mL，8000rpm离心15min，弃上清液，污泥沉淀，加50mL去离子水，采用热法（80℃水浴）提取污泥中胞外聚合物。

膜面污染层胞外聚合物提取：从膜表面污染物中刮取少量污泥，加50mL去离子水，采用热法（80℃水浴）提取胞外聚合物。

以上清液胞外聚合物量及污泥絮体胞外聚合物量之和表示混合液胞外聚合物的总量。

5.2.3 膜污染清洗方法对比研究

反应器连续运行20d天后，将污染膜组件取出，进行膜污染分析及清洗。采用的物理清洗方法有水力冲洗和曝气清洗，常规物理清洗方法效果较差。常用化学清洗方法有：HCl清洗、NaOH清洗、次氯酸钠清洗、表面活性剂清洗，进行组合清洗实验，分析膜通量恢复效果达到最佳的方法。

膜的物化清洗方法：

清水冲洗：将污染后膜组件取出，用清水冲洗20min，后测定膜通量恢复情况。

曝气清洗：将反应器内污泥全部放空，用自来水注满反应器，曝气2h，后测定膜通量恢复情况。

HCl清洗：pH=3的HCl溶液进行清洗，清洗用量为5L/m²污染膜，清洗时间为30min。

NaOH清洗：0.5% NaOH溶液，清洗用量为5L/m²污染膜，清洗时间为30min。

次氯酸钠清洗：0.2%次氯酸钠溶液，清洗用量为5L/m²污染膜，清洗时间为15min。

表面活性剂清洗：0.2%SDS溶液，清洗用量为5L/m²污染膜，清洗时间为60min。

组合清洗方式:

采用3种组合清洗方式对受污染膜进行清洗, 考察组合处理对污染的PVDF膜清洗效果, 分析适合膜通量恢复的方法。

方式1: 水力冲洗→曝气清洗→HCl 清洗→NaOH 清洗→NaClO清洗。

方式2: 水力冲洗→曝气清洗→NaClO 清洗→NaOH清洗→HCl 清洗。

方式3: 水力冲洗→表面活性剂→曝气清洗→NaOH清洗→HCl清洗。

清洗后通过清水通量实验, 清洗效果用膜比通量恢复率 γ 表征^[61], 按下式计算

$$(5-1)$$

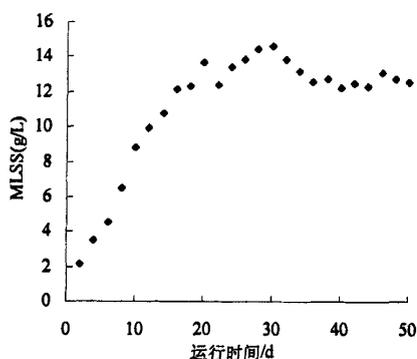
$$K=J/P \quad (5-2)$$

K — 清洗后膜比通量, (即单位过滤压差下的膜通量值), $L/m^2 \cdot h \cdot Pa$;

K_0 — 清洁膜比通量, $L/m^2 \cdot h \cdot Pa$ 。

5.3 结果与讨论

5.3.1 污泥混合液性质与膜污染的关系



5-1 污泥浓度与运行时间的关系

Fig.5-1 Relation between MLSS and operation time

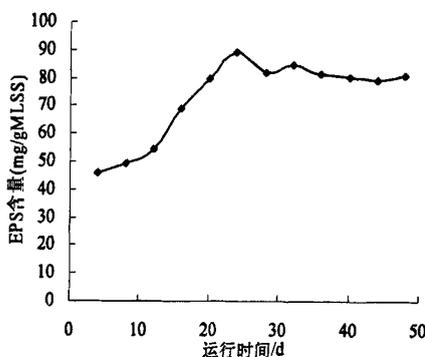


图5-2 污泥中胞外聚合物随运行时间的关系

Fig.5-2 Variation of EPS extracted from sludge with operation time

图 5-1 反映了 MBR 运行期间污泥浓度变化情况, 由图可以看出, 在 MBR 运行的起始阶段, 反应器内的污泥浓度迅速上升。仅 10d 时间, 污泥浓度即由初始 2g/L 升高到 9g/L。随着运行时间的延长, 反应器内的污泥浓度缓慢增加, 基本稳定在 13g/L。SMBR 中污泥浓度的提高, 系统的 F/M 逐渐降低, 微生物的内源呼吸加剧, 微生物的增殖和内源呼吸消耗达动态平衡^[64]; 系统运行过程无污泥排放, 但总的污泥浓度却不会无限上升, 而是能稳定在某一范围内。

实验中发现污泥浓度增加、污泥中胞外聚合物浓度增加, 同时反应器 NH_3-N 去除率有所降低。原因可能是较高浓度的胞外聚合物会抑制活性硝化菌的生长, 影响硝化细菌的活性。曝气强度一定的条件下, 控制 SRT, 以使反应器正常稳定运行, 保持较高的 COD、 NH_3-N 去除率。确保出水水质的前提下, 控制反应器中的污泥浓度在合适范围, 可在一定程度上减缓膜污染。

图 5-2 反映了膜反应器内污泥中胞外聚合物含量在运行期间的变化情况, 膜生物反应器中污泥停留时间较长, 污泥浓度增加, 营养物质相对贫乏, 内源呼吸导致微生物分泌的胞外多聚物增

多。实验发现污泥胞外聚合物中胞外多糖含量高于蛋白质，胞外多糖质量占污泥胞外聚合物总量的 60~65%，胞外聚合物中以胞外多糖为主。反应器污泥絮体中胞外聚合物浓度在运行 20d 内随运行时间增加，由运行初期的 45mg/g 增加到 25d 的 90mg/g。MBR 运行过程中，污泥浓度增加导致细胞内源代谢增强，造成大量细菌细胞自溶，污泥絮体中胞外聚合物含量增加，反应器内污泥絮体被剪切打碎，污泥释放的胞外聚合物量增多，运行 30d 后，反应器内污泥浓度较稳定，污泥絮体中胞外聚合物含量较稳定。

随着污泥浓度及污泥中胞外聚合物浓度的增加，反应器运行中后期污泥絮体变小、污泥沉降性能逐渐恶化。研究表明，沉降性能的恶化与高浓度胞外聚合物有关^[66]，胞外聚合物的主要成分蛋白质、多糖、DNA 的存在不利于污泥沉降。王红武等人^[65]研究表明胞外多糖的亲水性强，其浓度增大导致污泥絮体与水更难分离，沉降速度减慢。当胞外聚合物含量过高，污泥表面负电荷增大，污泥絮体间斥力的增加导致沉降性能恶化，胞外聚合物含量增加，污泥表面的 Zeta 电位会增加，进一步导致 SVI 升高，污泥沉降性能下降。

胞外聚合物作为污泥絮体的重要组成成分，影响污泥絮体的物理、化学和生物特性，许多研究认为胞外聚合物是膜污染最重要的生物因素^[17~19]，污泥絮体胞外聚合物与膜污染密切相关，胞外聚合物浓度增加，会加速凝胶层的析出，进而加剧膜污染。

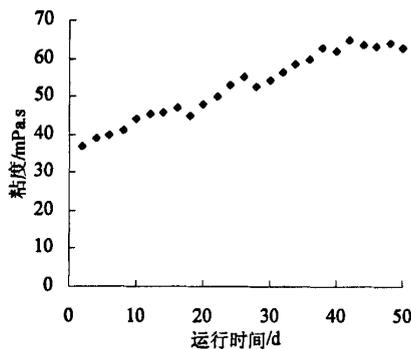


图5-3 混合液粘度随时间的变化趋势

Fig5-3 Changes of viscosity with time

图 5-3 反映混合液的粘度随时间变化趋势，反应器运行期间混合液粘度由初始的 30mPa·s，增加到 40d 的 62mPa·s。由图可知，混合液的粘度随着时间逐渐增大，其主要原因 MBR 运行期间污泥浓度随运行时间有所增加，在 MBR 中，由于污泥浓度的增加，微生物数量和其代谢产物增多，高污泥浓度会导致高的污泥粘度，同时混合液中细小的污泥絮体也会导致混合液粘度增高^[31]。

而胞外聚合物可能就是造成混合液粘度增加的重要原因^[29]，同时由于膜的高效截留作用，使胞外聚合物等大分子物质被完全截留在反应器里，反应器内积累胞外聚合物量较多。混合液中的胞外聚合物以胞外多糖为主，胞外多糖的粘性大、相对分子量达百万，大分子胞外聚合物会导致混合液粘度增加。

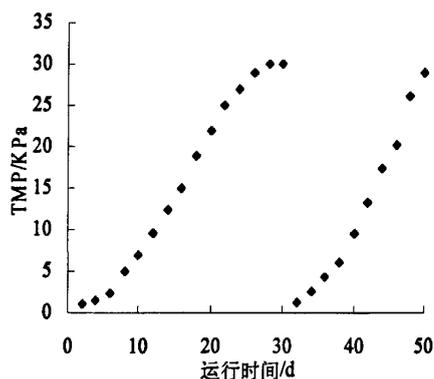


图 5-4 膜两侧压力差随时间的关系

Fig.5-4 Relation between TMP and operation time

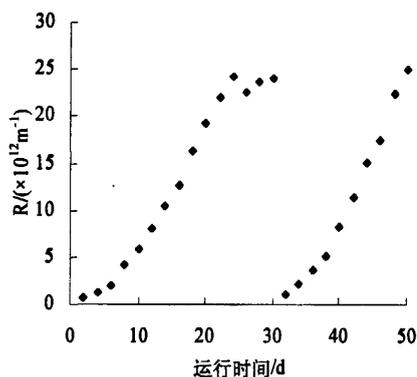


图 5-5 膜阻力随时间的关系

Fig.5-5 Relation between resistance and operation time

反应器采用稳定通量运行方式，由图5-4反应器运行期间，膜两侧压力差（TMP）随运行时间逐渐增加，说明随着运行时间的延长膜污染情况越来越严重。反应器运行期间未采取反冲洗等操作条件以减缓膜污染，运行30d后，TMP达到30kPa，膜通量难以维持稳定，膜组件需进行清洗。在膜过滤过程中膜污染与污泥混合液特性有着重要的关系，MBR中污泥浓度和混和液中胞外聚合物浓度都比较高。胞外聚合物具有较高的膜污染倾向，胞外聚合物浓度高会导致混合液粘度增大，混合液粘度的增加导致膜两侧压力上升^[67,68]，同时也不利于DO的扩散，从而影响菌胶团的正常生理活动，最终可以导致MBR系统运行停止。污泥絮体胞外聚合物与膜污染关系密切，胞外聚合物使污泥絮体变得致密，从而使滤饼层特性发生变化，导致膜两侧压力TMP增大。同时反应器中污泥絮体颗粒尺寸变小，小的污泥颗粒向膜面的净迁移速率大，颗粒也就越易在膜面沉积，会加剧膜污染。

随着运行时间的延长膜表面的沉积层会逐渐变厚，相应导致膜过滤阻力增加，由图5-5可见膜阻力在MBR运行20d内增长较快，运行20d膜阻力上升速率逐渐减缓并趋向稳定，运行至30d，膜反应器进行清洗。膜阻力的变化反映了膜污染情况。混合液粘度在运行过程明显增加，中空纤维膜丝表面被粘度很高的水合凝胶层包裹。凝胶层上细微颗粒大量粘附加快了污染层的生长，此过程最终形成比较密实的沉积层，从而改变膜的透水性和渗透特性。反应器运行20~30d沉积层的生长处于优势，膜两侧压力差上升明显，混合液粘度的增加进一步遏制了水力剪切力对污染层的脱除作用，使得污染层的脱落速度小于生长速度，相应地引起了膜阻力持续增加。

5.3.2 胞外聚合物对膜污染的影响

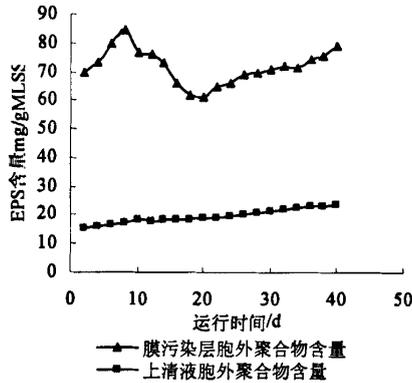


图5-6 污染层及上清液胞外聚合物随时间的变化趋势

Fig5-6 Changes of EPS with time

由图 5-6 可知,膜污染层胞外聚合物含量为 70~80mg/gMLSS,上清液中胞外聚合物含量 15~20 mg/gMLSS,运行期间,系统没有排泥,污泥浓度有所增大,微生物产生的胞外多糖、蛋白质等易吸附于 PVDF 膜表面。胞外聚合物等大分子有机物不易透过膜,在膜面逐渐积累,形成浓差极化。胞外多糖、蛋白等有机物质析出,并以凝胶层为载体附着膜表面,大量细菌粘附在这一污染层上,微生物胞外聚合物的进一步形成,加剧了微生物的繁殖和群集,增加了污染层厚度。污染层的生长和脱除达到动态平衡后,膜上胞外聚合物含量稳定在 60~70mg/gMLSS,膜面污染层结构趋于稳定,污泥絮体及胞外聚合物造成了膜的不可逆生物污染。

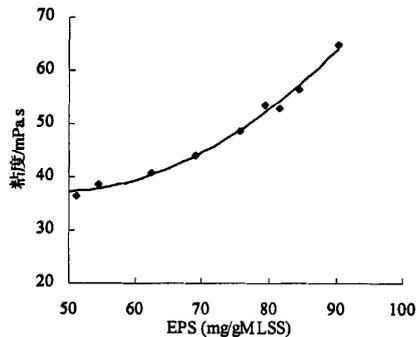


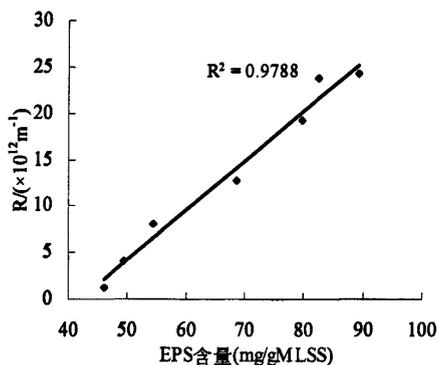
图5-7混合液胞外聚合物含量与粘度的关系

Fig.5-7 Relationship between EPS content and viscosity of sludge

由图5-7混合液粘度 (μ) 和胞外聚合物含量 (P_V) 二者之间的关系可用下式表示:

$$\mu = 0.00148 \times P_V - 1.4137 \times P_V + 70.895$$

胞外聚合物在反应器内积累,使溶液粘度增加,混合液粘度和胞外聚合物含量之间存在很好的相关性 ($R=0.9903$),混合液中胞外聚合物含量增加在一定程度上会加大混合液的粘度。胞外聚合物与 PVDF 膜之间相互作用,堵塞污泥絮体颗粒之间的空隙,改变膜面形成的空隙率的结构,引起膜表面凝胶层污染。



5-8 混合液胞外聚合物浓度与过滤阻力的关系
Fig.5-8 Relationship between EPS content and filtration resistance

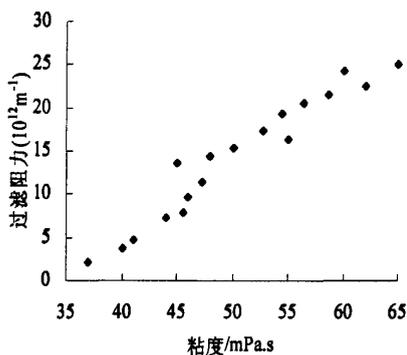


图5-9 膜过滤阻力与混合液粘度的关系
Fig.5-9 Relationship between filtration resistance and variance of MLSS

图5-8膜过滤阻力随混合液胞外聚合物浓度增加而增加，研究发现胞外聚合物既在曝气池中积累，也在膜上积累，增加了膜表面附近溶液的粘度。粘度的上升将会影响到膜表面的流动状况，减弱湍流传质，引起传质推动力下降，并遏制了水力剪切力对污染层的脱除作用，从而造成了膜过滤阻力的上升。

胞外聚合物为污泥絮体提供巨大的比表面积，污泥絮体通过表面高分子量的、多分支结构的胞外聚合物粘附至膜表面，混合液中胞外聚合物浓度大则沉积在膜表面的细胞多，膜污染速率就会加快^[70]。SMBR中，胞外聚合物一方面使得活性污泥颗粒以及其他污染物在膜表面沉积形成紧密的滤饼层；另一方面会导致污泥性质的变化，从而恶化膜过滤性能。胞外聚合物还可以与膜相互渗入，并与膜以化学键的形式紧密地交联在一起，从而改变膜的透水性和渗透特性，导致膜过滤阻力增加。

SMBR 中混合液粘度对膜污染有着重要的影响，由图 5-9 混合液粘度和膜过滤阻力之间存在很好的相关性。由于 SMBR 中，微生物主要以污泥的形式存在，污泥浓度的增加意味着悬浮物、微生物数量和其代谢产物增多，不仅增加了污水的粘度而且更加剧了膜的污染，因此膜过滤阻力随污泥混合液粘度的增加而增加^[69]。

由混合液粘度与膜过滤阻力的相关性可以看出，监测 SMBR 中料液的粘度，对反应器的稳定运行意义重大。

5.3.3 膜通量恢复研究

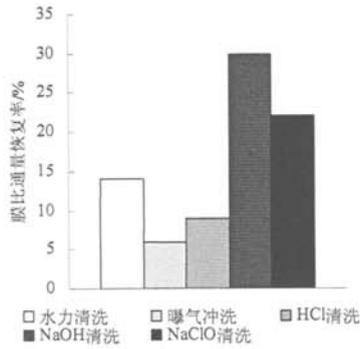


图 5-10 清洗方式 1 的清洗效果
Fig.5-10 Cleaning effect of method 1

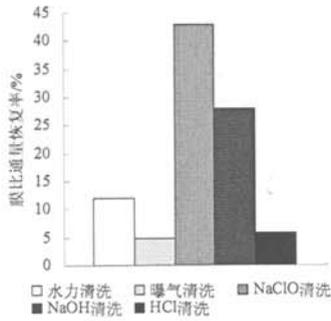


图 5-11 清洗方式 2 的清洗效果
Fig.5-11 Cleaning effect of method 2

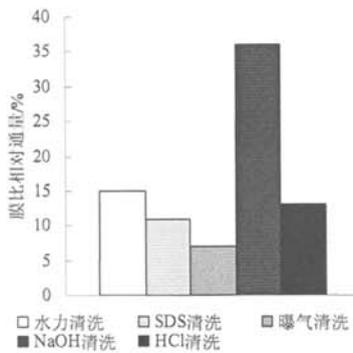


图 5-12 清洗方式 3 的清洗效果
Fig.5-12 Cleaning effect of method 3

膜纤维间淤积了大量的污泥,水分到达膜表面要经过很厚的污染层,膜过滤阻力加大而导致膜通量下降,膜纤维表面的生物膜使得膜表面的有效孔径变小,从而使污染加重^[61]。

对污染膜进行物理和化学清洗试验表明,常规物理清洗可使滤饼层大部分脱落,但对膜过滤性能的恢复效果较差,水力冲洗后,膜表面仍有可见的生物膜存在,特别是膜内部纤维呈黑色,这是因为缺氧下污泥厌氧呼吸而使膜污染,水力冲洗很难将膜孔内部污染物去除。水力冲洗后膜比通量恢复15%左右,主要是水力可以冲洗掉膜表面和膜丝间致密的泥饼层,使膜比通量有一定程度的恢复。曝气清洗后膜比通量恢复率6%~8%,说明曝气可去除的膜面污染物已在连续运行过程中得到了充分的清除。

通过三种清洗方式,HCl清洗对膜通量的恢复效果不明显,而同NaOH清洗,将有机污染物皂化成小分子物质,NaOH清洗不能一下清除大量污垢,短时间内不会有良好清洗效果。次氯酸钠溶液浸洗15min,膜比通量的恢复率较高。

在清洗方式1中,水力冲洗、曝气清洗后,膜比通量恢复率小于20%,HCl清洗后膜比相对通量恢复率仅为6%,说明HCl对膜表面粘附的污染层清洗效果较差;通过NaOH、NaClO进一步化学清洗后,膜比通量总恢复率为80%。

清洗方式2中NaClO、NaOH碱洗后膜比通量恢复率达90%,凝胶层污染、有机污染是造成膜污染的主要原因,碱洗膜中的大部分污染物已被去除。次氯酸钠具有较强的氧化能力,能有效的去除膜污染物中的有机成分,及嵌于膜纤维中的细菌,使膜通量得到较好的恢复。但同时发现纤维表面的红褐色物质及生物膜未彻底消失,次氯酸钠清洗并不能将其去除,疑其为与膜纤维结合较为紧密的无机物污染物质。经pH为3的HCl溶液清洗30min后,HCl清洗后的膜比通量恢复不大,但膜纤维表面的红褐色物质消失,盐酸能去除碱性清洗剂无法除去的无机污垢和堵塞物,方式2清洗后膜比相对通量总恢复率达到94%。

清洗方式3中,水力清洗后采用表面活性剂(SDS)清洗、清洗过程有较多的泡沫产生,且SDS清洗后膜比通量恢复率仅为10%。SDS清洗后采用曝气清洗,曝气清洗的效果不显著,对膜比通量的恢复作用较小。NaOH、HCl清洗后,膜比相对通量总恢复率为82%。实验表明SDS对膜通量的恢复效果较NaClO差,NaClO氧化作用较强,对膜材料造成了一定程度的损坏,清洗期间采用低浓度NaClO溶液,清洗时间为15min,以降低膜损伤,提高膜的使用寿命。

水力清洗及曝气清洗所清除的沉积于膜表面的由颗粒物、微生物体和悬浮物质所组成的滤饼层。在进行膜清洗时,首先对污染膜进行水力清洗,然后进行化学清洗方法相结合清洗的效果比较好。最佳膜清洗方案为,先对污染膜进行水力清洗、曝气清洗,再进行化学清洗,化学清洗的组合为NaClO、NaOH清洗,然后用HCl清洗,能使膜比通量恢复达90%以上。

5.3.4 膜污染清洗前后对比研究

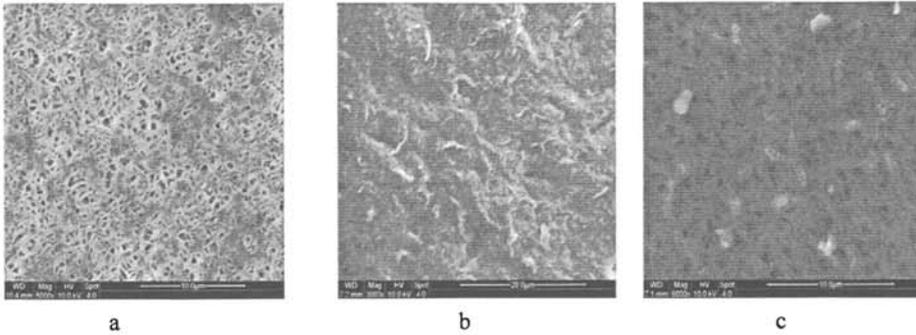


图 5-13 PVDF 膜表面扫描电镜照片

Fig.5-13 Electron-microscopic scanning of PVDF membrane

(a、清洁 PVDF 膜, b、污染后 PVDF 膜, c、清洗后 PVDF 膜,)

(a、new membrane, b、polluted membrane, c、the membrane after method 2 cleaning)

新膜扫描电镜照片见图 a。可以看出,新膜表面呈网状编织结构,表面不光滑,污染物容易在膜面上积累,微生物的生长和繁殖创造了条件。SMBR 经长时间运行,膜表面的主要污染物以胶团形式存在。

污染膜的扫描电镜照片见图 b,污染后膜丝表面和膜纤维丝间有大量活性污泥、颗粒物存在,微生物相互粘连,沉积在膜丝外表面。观察发现污染膜表面被一层较厚的凝胶层所覆盖,形成非常致密的凝胶层。

组合清洗后,膜外表面的污染物基本被清洗干净,由图c可以看出清洗后的PVDF膜孔较清晰,膜面污染物得到了有效清除。

5.3.5 膜污染防治方法讨论

造成膜污染的因素相当复杂,涉及生物学、水力学、材料学和工程学等学科范畴。胞外聚合物是膜污染重要的生物因素,防治或减缓胞外聚合物造成的膜污染有许多途径。由于反应器的构造、错流的速率(CVF)、MBR 的运行条件(污泥浓度、有机负荷率、废水水质、污泥停留时间、溶解氧等)^[71-74]都影响胞外聚合物的形成与生长。对于一定的膜材料和结构,可以调整操作条件、改变污泥混合液特性,适当排泥控制污泥浓度、控制反应器中胞外聚合物的组成和含量,可在一定程度上减轻膜污染,以降低膜污染带来的能量损耗。

5.4 小结

(1) SMBR 运行初期污泥浓度上升,后基本稳定在 13g/L 左右。污泥浓度增加,内源呼吸导致微生物分泌的胞外多聚物增多,胞外聚合物的粘性大、相对分子量大,微滤膜的截留使其在反应器中积累,混合液胞外聚合物浓度增加,污泥沉降性能恶化。

(2) 胞外聚合物作为污泥絮体的重要组成成分,堵塞污泥絮体颗粒之间的空隙,改变膜面形成的空隙率的结构,会加速凝胶层的析出,是凝胶层形成的主要因素。胞外聚合物具有较高的膜污染倾向,是影响膜污染的优势污染物,是影响膜生物反应器膜过滤性能的重要因素。

(3) 膜污染与污泥混合液特性有着重要的关系,SMBR 中污泥浓度和混合液中胞外聚合物浓度都比较高,胞外聚合物既在曝气池中积累,也在膜上积累,导致混合液粘度增大,随着运行时间

的延长膜表面的沉积层会逐渐变厚，膜两侧压力差（TMP）随运行时间逐渐增加。研究发现混合液粘度和胞外聚合物含量之间存在很好的相关性，膜过滤阻力随混合液胞外聚合物浓度的增加而增加。

（4）污泥絮体及胞外聚合物为主要污染物，最佳膜清洗方案为，先对污染膜进行水力冲洗、曝气清洗，再进行化学清洗，化学清洗的组合为 NaClO、NaOH 清洗，然后用 HCl 清洗，能使膜通量恢复 94%。

（5）MBR 中混合液粘度的监测，对反应器的稳定运行意义重大。控制操作条件改善污泥性质、采用适宜运行方式，改善污泥混合液的特性减少胞外聚合物的释放，控制反应器中胞外聚合物的组成和含量，可在一定程度上减轻膜污染。

第六章 结论及展望

本论文研究了 MBR 膜污染层胞外多糖性质、胞外多糖 PVDF 膜污染特征及膜污染防治与清洗, 所得到的主要结论如下:

1、MBR 反应器稳定运行过程中, 系统 COD 去除率为 93%, 出水 COD 稳定在 40~45mg/L, 膜在其中有一定的补偿作用, NH₃-N 去除率高于 90%, 出水 NH₃-N 含量(除个别异常情况)基本都在 2mg/L 以下。

2、胞外多糖是胞外聚合物的主要成分, 热法(80℃, 30min)提取膜污染层胞外多糖效果较好, 提取到的胞外多糖量为 62.6mg/gMLSS。酶解+Sevrag 法去除胞外多糖中蛋白质效果较明显, 操作简单, 且胞外多糖损失量较少。

3、膜污染层胞外多糖 Mn(平均分子量)为 2.6×10^6 , 多糖均一性较差。胞外多糖是由葡萄糖、鼠李糖、木糖等多种单糖组成的高分子量杂多糖, 电荷含量较少。胞外多糖存在分子间氢键, 主链呈纤维状, 胞外多糖分子具有复杂分枝的化学结构, 胞外多糖分子间通过氢键相互作用缠绕成股, 交错成网络结构。

4、胞外多糖浓度对膜相对通量、膜阻力影响比较大, 膜表面多糖吸附量随胞外多糖浓度增加而增加, 膜过滤阻力随胞外多糖浓度增加而上升, 胞外多糖溶液浓度增加会加剧膜污染。胞外多糖溶液为酸性时会加剧 PVDF 膜污染, 胞外多糖溶液为中性时膜污染程度相对较低。操作压力升高, 膜表面多糖吸附量增多, 吸附层变厚, 沉积阻力随压力增大而增大, 压力增加会加剧膜污染的发生。

5、膜过滤初期膜污染受膜孔堵塞模型控制, 膜污染整个过程较好的符合沉积定律, 主要受沉积层阻力模型控制, 沉积层阻力占总阻力 90%, 说明沉积层产生的阻力是膜污染的主导因素, 因而防治胞外多糖膜污染应当主要从减少胞外多糖在膜表面的沉积着手。

6、MBR 运行初期污泥浓度先上升, 后基本稳定在 13g/L 左右, 污泥浓度增加, 导致污泥絮体胞外聚合物含量增加, 胞外聚合物既在曝气池中积累, 也在膜上积累。混合液中较高浓度的胞外聚合物, 导致污泥沉降性能恶化。

在膜过滤过程中膜污染与污泥混合液特性有着重要的关系, 混合液粘度和胞外聚合物含量之间存在很好的相关性, 膜过滤阻力随混合液中胞外聚合物浓度、混合液粘度的增加而增加。胞外聚合物具有较高的膜污染倾向, 是影响膜污染的优势污染物质, 是影响膜生物反应器膜过滤性能的重要因素。

7、MBR 中污泥絮体及胞外聚合物是膜的主要污染物, 污染膜进行水力及化学的组合方式清洗, 膜通量恢复率达 90%。

8、调整操作条件改变污泥混合液特性, 控制反应器中胞外聚合物的组成和含量, 可在一定程度上减轻膜污染。

致谢

本论文是在堵国成教授的悉心指导下完成的。在此，特别感谢堵国成老师对本论文课题的选择，方案设计，实验实施以及论文写作中的指导。感谢李老师在课题的研究中给了我指导与帮组，两位老师严谨的治学态度、勇于创新 and 锐意进取的科研风格，严谨的治学态度，强烈的责任感及高尚的敬业精神都永远值得我学习。

陈坚教授、华兆哲教授和刘和副教授在课题的研究中给予我很多富有建设性的指导思想，在此，我谨向陈坚老师，华兆哲老师和刘和老师表示诚挚的谢意！

感谢蒋颖老师，廖鲜艳老师，刘立明老师，周良高级工程师两年中给予的关心和帮助，正是他们的帮助与关心下才使得实验能顺利的运行，在此对他们表示感谢！

感谢封磊、胡庆昊、许科伟、刘晓玲、陆新、张东旭、李兆丰、唐德友、刘振玲、赵阳、陈艺阳等师兄、师姐在课题进行中给予的建议和帮助。

感谢徐绘霞、李艳娜、牛海燕、石峰、吴辉、段菁菁、张黎等同学，大家互相帮助、惺惺相惜，度过了研究生期间的美好时光。

本论文得到国家自然科学基金项目资助，在此表示感谢。

多年以来，我的父母、家人给了我物质和精神上的支持，在此表示由衷的感激！

参考文献

- [1] 李红兵, 顾国维, 谢维民. 中空纤维膜生物反应器处理生活污水的特性[J]. 环境科学, 1999, 20(2): 53~56.
- [2] 崔丽英, 杨成永, 武红霞. 膜生物反应器在水处理中的应用与发展[J]. 山西建筑, 2003, 29(18): 103~104
- [3] 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器—在污水处理中的研究和应用[M]. 北京. 化学工业出版社, 2002
- [4] Flemming H C, et al. Biofouling on membranes- amicrobiological approach[J]. Desalination, 1998, 70: 95~119
- [5] Hyeok Choi, Kai Zhang. Effect of activated sludge properties and membrane operation conditions on fouling characteristics in membrane bioreactors [J]. Chemosphere, 2006, 63: 1699~1708
- [6] Fang ang Meng, Hanmin Zhang, Fenglin Yang. Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 51:95~103
- [7] H.C. Chua, T.C. Arnot, J.A. Howell. Controlling fouling in membrane bioreactors operated with a variable throughput [J]. Desalination, 2002, 149: 225~229
- [8] Nagaoka H, Yamanishi S, A M iya. Modeling of bio-fouling by extracellular polymers in a membrane separation activated sludge system [J]. Water Science Technology, 1998, 38 (4~5): 497~504
- [9] Nagaoka H, Kono S, Yamanishi S. A M iya. Influence of organic loading rate on membrane fouling in membrane separation activated sludge process [J]. Water Science Technology, 2000, 41 (10~11): 355~362
- [10] Mi-Ae Yuna, Kyung-Min Yeona, et al. Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment [J]. Water research, 2006, 40: 45~52
- [11] Frølund B, Palmgren R, Keiding K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using cation exchange resin[J]. Water research, 1996, 30: 1749~1758
- [12] 李绍峰, 崔崇威, 黄君礼. 胞外聚合物 (EPS) 对 MBR 膜污染的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39 (2): 266~269
- [13] Magara Y, Numbu S, Uotosawa K. Biochemical and physical properties of an activated sludge on settling characteristics[J]. Water research, 1986, 10 (1) : 71 -77
- [14] 蔡春光, 刘军深, 蔡伟民. 胞外聚合物在好氧颗粒化中的作用机理[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5) :623 ~ 626
- [15] Urbain V, Block J C, Manem J. Bioflocculation in activated sludge, an analytical approach[J].

- Water Science Technology, 1993, 25: 441~443.
- [16] Liao B, Allen D G, Droppo I G, et al. Surface properties of sludge and their role in bioocclusion and settleability[J]. Water research, 2001, 35: 339~50.
- [17] McDonogh R, Schaule G, Flemming H C. The permeability of biofouling layers on membranes[J]. J Membrane Science, 1994, 87: 199~217
- [18] 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): 221~233
- [19] Lee W, Lang S, Shin H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 216: 217~227
- [20] Lei Ji, Jiti Zhou. Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 276: 168~177
- [21] Mulai T, et al. Ultrafiltration behaviour of extracellular and metabolic products in activated sludge system with UF separation process [J]. Water research, 2000, 34(3): 902~908
- [22] Michael S, Allen. Isolation and characterization of the exopolysaccharide produced by Thauera strain MZIT and Its Protein flocculation (Ph D Dissertation). University of Tennessee (USA), 2002
- [23] Ikeda, F., Shuto, H., Saito, T., Fukui, T. & Tomita, K. An extracellular polysaccharide produced by Zoogloea ramigera 115[J]. Eur. J. Biochem, 1982, 123: 437~445
- [24] Jia X S. Yields of biomass and extracellular polymers in four anaerobic sludges[J]. Environment Technology, 1996, 17: 283 ~291
- [25] Schmidt J. Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludges blanket reactors [J]. Appl Microbial Biotech, 1984, 42: 457 ~ 462
- [26] Goodwin J A. further examination into the composition of activated sludge surface in relation to their settlement characteristics [J]. Water research, 1985, 19: 527 ~533
- [27] Fang H, Jia X. Extraction of extracellular polymers from anaerobic sludges[J]. Biotech Tech, 1996, 10 : 803~808
- [28] 李莎, 徐虹, 姜岷. 产碱杆菌 NX-3 胞外多糖的结构与性能[J]. 微生物学通报, 2005, 32(6): 37~41
- [29] Nagaoka H, Ueda S, Miya A. Influence of bacterial extracellular Polymers on the membrane separation activated sludge process[J]. Water Science Technology, 1996, 34(9): 165~172
- [30] Cho B D, Fane A G. Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 209: 391~403
- [31] Gao M C, Yang M, Li H Y, et al. Nitrification and sludge characteristics in a submerged membrane bioreactor on synthetic organic wastewater [J]. Desalination, 2004, 170: 177~185
- [32] Rosenberger S, Kraume M. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors [J].

- Desalination, 2002, 146: 373~379
- [33] Zubair Ahmed, Jinwoo Cho, Byung-Ran Lim, et al. Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287: 211~218
- [34] Pierre Le-Clech, Vicki Chen, Tony A.G. Fane. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 284: 17~53
- [35] S. Rosenberger, C. Laabs, B. Lesjean 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
- [36] Dignac M F, Urbain V, Rybacki D, et al. Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure [J]. Water Science Technology, 1998, 38(8/9): 45~53
- [37] Hong Liu, Herbert H.P. Fang. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 95: 249~256
- [38] 罗曦, 雷中方, 张振亚. 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
- [39] Dubois M, Gilles K A, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substance [J]. Analyt Chem, 1956, 28: 350~356
- [40] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dyebinding [J]. AnalytBiochem, 1976, 72: 248~254
- [41] Liu Z J, Xie H, Yu Y X, et al. Selection of extracellular polymer extraction and identification methods for anaerobic sludges [J]. Environmental Sciences, 1994, 15(4): 23~27
- [42] Feng shen Fan, Hong de Zhou, Ha di Hu sai. Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes [J]. Water Research, 2006, 40(2): 205~212
- [43] Houghton J I, Stephenson T. Effect of influent organic content on digested sludge extracellular polymer content and dewaterability [J]. Water Research, 2002, 36: 3620~3628
- [44] 倪丙杰, 徐得潜, 刘绍根. 污泥性质的重要影响物质—胞外聚合物(EPS)[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(3): 108~110
- [45] 葛利云, 王红武, 马鲁铭等. 好氧活性污泥胞外聚合物的影响因素研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2): 8~12
- [46] Christophe Garnier, Tatiana Görner, Bruno S, et al. Characterization of activated sludge expolymers from various origins: A combined size-exclusion chromatography and infrared microscopy study[J]. Water Research, 2005, 39(13): 3044~3054

- [47] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994
- [48]. 戴军, 朱松, 汤坚等. PMP 柱前衍生高效液相色谱法分析杜氏盐藻多糖的单糖组成[J]. 分析测试学报, 2007, 26(2): 206~210
- [49] 许坚, 许振良. 膜生物反应器污水处理过程中膜生物污染的研究进展[J]. 水处理技术, 2002, 28(3): 125~128
- [50]. Huang X, Liu R, Qian Y. Behavior of soluble microbial products in a membrane bioreactor [J]. Process Biochemistry, 2000, 36(5): 401~406
- [51] 马琳, 秦国彤. 膜污染的机理和数学模型研究进展[J]. 水处理技术, 2007, 33(6): 1~4
- [52] Li Y Z, He Y L, Liu Y H, et al. Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors [J]. Desalination, 2005, 174:305~314
- [53] Bae T H, Tak T M. Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor [J]. Membrane Science, 2005, 264: 151~160
- [54] 张建伟, 金光远, 微孔过滤介质污染中的堵塞研究[J]. 化学工程. 2006, 34(10): 38~41
- [55] Ma Huimin, Christopher N Bowman, Robert H Davis. Membrane fouling by backwashing and surface modification [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 173: 191~200.
- [56] Martínez F, Martín A, Prádanos P, et al. Protein adsorption and deposition onto microfiltration membranes: The role of solute-solid interactions[J]. Colloid Interface Science, 2000, 221(2): 254~261.
- [57] 林红军, 陆晓峰, 段伟等. 膜生物反应器中膜过滤特征及膜污染机理的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2511~2517
- [58] Hermia J. Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-newtonian fluids [J]. Trans Icheme, 1982, 60: 183 -187
- [59] Altmann J, Ripperger S. Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124: 119~128
- [60] 郑蕾, 田禹, 孙德. pH值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1507~1511
- [61] 黄霞, 莫雁. MBR 在净水工艺中的膜污染特征及清洗[J]. 中国给水排水, 2003, 19(5): 8~12
- [62] 李久义, 左华, 栾兆坤等. 不同基质条件对生物膜细胞外聚合物组成和含量的影响[J]. 环境化学, 2002, 6(11): 546~551
- [63] S. Rosenberger, C. Laabs, B. Lesjean 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
- [64] 朱振中, 周艳, 李秀芬等. 好氧颗粒污泥膜生物反应器的运行特性[J]. *环境科学*, 2006, 27(1): 57~62
- [65] 王红武, 李晓岩, 赵庆祥. 活性污泥的表面特性与其沉降脱水性能的关系[J]. *清华大学学报 (自然科学版)*, 2004, 44 (67) : 766~769
- [66] Forstor C F, Dallasn J. Activated sludge on settlement some suppositions and suggestion[J]. *Water Pollut Control*, 1980, 79 (3): 338~351
- [67] 张科杰, 邢国平, 张云霞. 污泥浓度对膜生物反应器运行效果的影响分析[J]. *环境保护科学*, 2004, 30 (2): 19~20
- [68] Ueda T , Hata K, Kikuoka Y. Treatmentof domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor[J]. *Water Science Technology*, 1996, 34(9): 189~196
- [69] 何义亮. 膜生物反应器生物降解与膜分离共作用特性研究[J]. *环境污染与防治*, 1990, 20(6): 18~21
- [70] Choo K H, Kang I J, Yoon S H, et al.Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors[J]. *Water Science Technology*, 2000, 41(10~11): 363~371
- [71] Sponza D T. Extracellular polymer substances and physicochemi-cal properties of floccin steady-and unsteady-state activated sludge systems[J].*Process Biochemistry*, 2002, 37: 983~998
- [72] Eriksson L, Alm B.Study of flocculation mechanisms by observing effects of acomplexing agent on activated sludge properties[J].*Water Science Technology*, 1991, 24: 21~28
- [73] Wontae Lee, Seoktae Kang, Hangsik Shin. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration insubmerged membrane bioreactors[J].*Journal of Membrane Science*, 2003, 216(1-2): 217~227
- [74] Batstone D J, Keller J. Variation of bulk properties of anaerobic granules with wastewater type[J]. *Water Research*, 2001, 35(7): 1723~172

硕士期间发表论文情况：

1、孙赛玉，周青. 土壤放射性污染的生态效应及生物修复. 中国生态农业学报, 2006年12月30日接受, 2008年第2期发表

2、孙赛玉, 李秀芬, 封磊, 徐绘霞, 堵国成, 陈坚. 膜生物反应器中膜污染层胞外多糖的性质及污染特征. 环境科学与技术, 2007年11月5日接受, 2008年9期发表

3、孙赛玉, 李秀芬, 陈坚. MBR 膜污染层中胞外多糖的分离纯化研究. 食品与生物技术学报, 2008年1月5日接受