

## Applied Research in Membrane Fouling in the Membrane Bioreactor Systems with Large-scale Equipment

Kong Linghan<sup>1</sup> Zhao Weidian<sup>2</sup> Ran Deqin<sup>1\*</sup> Hui Bing<sup>1</sup>  
Lu Linguo<sup>1</sup> Guo Qinghi<sup>1</sup> Shang Yong<sup>1</sup>

1. Shandong Transportation Institute, Jinan;

2. Shandong Academy of Environmental Science, Jinan

**Abstract:** The large-scale equipment applied in membrane fouling in the membrane bioreactor systems were discussed, which include fluorescence excitation-emission matrix spectrophotometer, contact angle measurement instrument, atomic force microscopy, Zeta potential analyzer, Fourier transform infrared spectrometer and scanning electron microscope. The useful information is analyzed while the equipment applied in membrane fouling.

**Key words:** Large-scale equipment; Membrane bioreactor systems; Membrane fouling

Received: 2019-07-22; Accepted: 2019-08-19; Published: 2019-09-03

# 大型仪器在膜生物反应器膜污染研究上的应用

孔令菡<sup>1</sup> 赵维电<sup>2</sup> 冉德钦<sup>1\*</sup> 惠冰<sup>1</sup> 卢林果<sup>1</sup> 郭庆辉<sup>1</sup> 尚勇<sup>1</sup>

1. 山东省交通科学研究院, 济南;
2. 山东省环境保护科学研究设计院有限公司, 济南

邮箱: randeqin@126.com

**摘 要:** 本文探讨了多种大型仪器在膜生物反应器膜污染研究上的应用。这些仪器包括三维荧光光谱仪、接触角测量仪、原子力显微镜、Zeta 电位仪、傅立叶红外光谱仪以及扫描电子显微镜。分析了运用这些仪器研究膜污染时得到的有用信息。

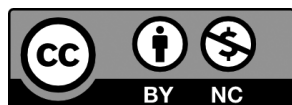
**关键词:** 大型仪器; 膜生物反应器; 膜污染

收稿日期: 2019-07-22; 录用日期: 2019-08-19; 发表日期: 2019-09-03

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited.

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



## 1 引言

日益加剧的水资源短缺、水资源浪费、供需平衡等问题严重制约了我国社会经济的可持续发展。将水质较好、水量稳定的城市污水通过深度处理,使其达到回用标准,实现水的闭路循环利用,成为保障城市供水安全的一条重要途径 [1]。膜生物反应器 MBR (Membrane Bioreactor) 因具有容积负荷高、产泥量低等优点,出水水质优良稳定,满足市政杂用水回用要求,日渐成为污水资源化领域的主体工艺 [2] [3]。然而,MBR 运行中膜组件的污染问题成为该工艺大规模推广应用的主要瓶颈 [4] [5]。有效控制、减少膜污染,提高 MBR 的经济适用性,对于进一步加速 MBR 工艺的产业化进程,缓解我国日益加剧的水资源危机具有十分重要的现实意义。

自 20 世纪 90 年代以来,世界各国为了提高自身的科技创新能力,都把科技资源的建设与合理配置,提升到了国家战略高度。不少国家都非常重视科学仪器,尤其是大型科学仪器资源的建设和配置。据测算,在科技创新活动中,科学仪器设施的投入占研发总经费的 15% ~ 40%。据统计,诺贝尔奖项中,物理学奖的 68.14%、化学奖的 74.16% 和生物医学奖的 90.10% 的得奖科学家,均是借助各种不同的科学仪器取得成功的。例如,毛细管阵列式基因测序仪把“人类基因组计划”大大提前。电子显微镜分辨率的提高使纳米技术研究跻身国际顶尖行列 [6]。

本文作者结合工作实际,对 MBR 膜污染研究方面经常运用的大型仪器进行论述。

## 2 三维荧光光谱仪

三维荧光光谱法是一种描述荧光强度同时随激发波长和发射波长变化的关系谱图,可用三维投影图和等高线荧光光谱图表示。荧光组分不同,等高线中心点的波长位置,即吸收波长和发射波长将不同;含量不同,等高线疏密程度将不同。一个多组分体系的三维荧光光谱图中,每种组分有独立吸收和发射的特定光谱区,这一光谱区被限制在一个矩形范围内。这样通过一次扫描便有可

能检测体系中的全部组分，等高线疏密程度和等高线中心点的波长位置，反映出物质中组分和含量的差异。由于 3D 谱图反映了发光强度同时随激发波长和发射波长变化的情况，因而能提供比常规荧光光谱和同步荧光光谱更完整的光谱信息 [7]。

高景峰等 [8] 利用三维荧光光谱结合化学分析评价胞外多聚物 (EPS) 的提取方法时得到结论，EPS 作为膜污染的主要物质之一，除含有蛋白质、多糖和核酸外，还存在一定量的富里酸和腐殖酸；透析前后的样品均应作为分析对象，以确定所选提取方法是否存在干扰三维荧光光谱分析的物质，从而导致特征峰透析前后不同；三维荧光光谱的峰值在透析后均有所减小，这是由于透析造成 EPS 成分流失，因此，透析前的样品更能说明 EPS 的组分和含量。

### 3 接触角测量仪、原子力显微镜和 Zeta 电位仪

膜生物反应器中溶解性微生物产物 (SMP) 是造成膜污染另一个主要因素。目前，国内外对 MBR 中 SMP 膜污染问题的研究尚处于以实验探索为主体的初级阶段，基本研究思路是通过对设定条件下取得的各类实验数据进行综合分析，定性推测膜污染机理，尚未展开更深层次的定量解析。由于缺少基础理论方面的验证与支撑，所得研究结论不具备普遍适用性。因此，诸多相关研究者就尝试以理论研究为基础，运用胶体与界面化学研究领域的 XDLVO 理论，探究 MBR 中 SMP 膜污染机理，创建 SMP 膜污染机理的量化理论评价体系，揭示 MBR 中 SMP 膜污染现象的一般性规律，而运用 XDLVO 理论就必须测量两个指标：接触角和 Zeta 电位。

接触角是指在一固体水平平面上滴一液滴，固体表面上的固、液、气三相交界点处，其气液界面和固液界面两切线把液相夹在其中时所成的角。接触角可由接触角测量仪测得。接触角测量仪主要用于测量液体对固体的接触角，即液体对固体的浸润性。该仪器能测量各种液体对各种材料的接触角。测试方式有悬滴法、座滴法（静滴法）、转落法、插入法。接触角分析方法有  $\theta/2$  法、自动分析法。接触角测试范围是  $0 < \theta < 180^\circ$ 。

膜材料的接触角是表征膜面疏水性的重要参数，接触角测量值的准确性直

接影响疏水性力界面微距作用在 SMP 膜污染过程中的定量评价。接触角的测量要求样品表面平滑均质, 精确测定粗糙材料 (MBR 中常用的微滤 / 超滤膜) 表面的接触角一直是性质表征上的技术难点。为消除膜面粗糙度对接触角测量的影响, 首先选取与微滤 / 超滤膜材质相同但表面平滑的反渗透 / 纳滤膜作为基准物, 获得较为精确的接触角测量值。将测量值与基准物接触角的实际测量值进行对比分析, 建立粗糙度与接触角的相关关系。然后利用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 实测基准物的粗糙度, 参照已建立的粗糙度与接触角的相关关系, 通过 Wenzel Model 和 Cassie Model 校正粗糙度对接触角测量的影响, 得到更为准确的数据。

实测粗糙度用到的 AFM 是一种可用来研究包括绝缘体在内的固体材料表面结构的分析仪器。通过检测样品表面和微型力敏感元件之间的原子间相互作用力来研究物质的表面结构及性质。将一对微弱力极端敏感的微悬臂一端固定, 另一端的微小针尖接近样品, 这时它将与样品相互作用, 作用力将使得微悬臂发生形变或运动状态发生变化。扫描样品时, 利用传感器检测这些变化, 就可获得作用力分布信息, 从而以纳米级分辨率获得表面结构信息。它主要由带针尖的微悬臂、微悬臂运动检测装置、监控其运动的反馈回路、使样品进行扫描的压电陶瓷扫描器件、计算机控制的图像采集、显示及处理系统组成。微悬臂运动可用隧道电流检测等电学方法或光束偏转法、干涉法等光学方法检测, 当针尖与样品充分接近相互之间存在短程相互斥力时, 检测该斥力可获得表面原子级甚至纳米级分辨图像。相对于扫描电子显微镜只能提供二维图像, AFM 可提供真正的三维图像。同时, AFM 检测条件比较简单方便, 不需要对样品的任何特殊处理, 避免了处理对样品会造成不可逆转的伤害。不同于电子显微镜需在高真空下运行的环境要求, AFM 在常压下甚至在液体环境下都可以良好工作。便利的运行条件, 可以用来研究生物宏观分子, 甚至活的生物组织。

Zeta 电位又叫电动电位 ( $\zeta$ - 电位), 是指剪切面 (Shear Plane) 的电位, 是对颗粒之间相互排斥或吸引力的强度的度量, 是表征胶体分散系稳定性的重要指标。由于固体表面带有电荷而吸引周围的反号离子, 这些反号离子在固液界面呈扩散状态分布而形成扩散双电层。根据 Stern 双电层理论可将双电层分为

两部分，即 Stern 层和扩散层。当固体粒子在外电场的作用下，Stern 层与扩散层发生相对移动时的滑动面即是剪切面，该处的电位即被称为 Zeta 电位。Zeta 电位由 Zeta 电位仪测得。使用电位仪时，要将待测样品稀释成一定浓度的溶液，置于带有电极的试样池中，用 1mol/L 的 NaOH 或 HCl 自动滴定，测量其对应 pH 值下的 Zeta 电位值。

近年来，国内外的科研人员对 MBR 中 SMP 膜污染现象进行了广泛地研究探索，为透彻理解这一复杂过程的成因机理提供了大量宝贵的信息。通过分析手段，鉴定出 SMP 膜污染过程中的主要污染物为大分子量的蛋白质、多糖和腐殖酸 [9] [10] [11] [12]。通过分析 SMP 与膜材料的理化性质（如 Zeta 电位和疏水性），检测其在膜污染过程中的变化，推测出 SMP 与膜材料间的重要相互作用（如静电力和疏水性力相互作用），并阐明了低 pH 值和高价离子对 SMP 膜污染的加剧作用 [13] [14] [15] [16] [17]。

美国内华达大学 Amy E. Childress [18] 教授的课题组已成功地应用 XDLVO 理论研究了胶体物质膜污染现象。欧洲科研人员 S. Rosenberger [19] 等人近期的研究表明，MBR 中的 SMP 与胶体物质具有相似的膜污染性质，表现出相似的膜污染行为。因此，应用 XDLVO 理论解析 SMP 膜污染现象具有一定的可行性。Liang 和 Zhang [20] 尝试应用 XDLVO 理论从界面微距作用机制层面定量解析腐殖酸的膜污染机理，取得了满意的阶段性成果。实验数据表明 XDLVO 理论可以合理描述腐殖酸与三种反渗透膜材料间的相互反应，并能定量解析范德华力、静电力、疏水性力各自在腐殖酸膜污染过程中的作用。

## 4 傅立叶红外光谱仪

红外光谱（Infrared Spectra）是确定分子组成和结构的有力工具。根据未知物红外光谱中吸收峰的强度、位置和形状，可以确定该未知物分子中包含有哪些基团，从而推断该未知物的结构。红外光谱以波长或波数为横坐标、以强度或其他随波长变化的性质为纵坐标所得到的反映红外射线与物质相互作用的谱图。对物质自发发射或受激发射的红外射线进行分光，可得到红外发射光谱，物质的红外发射光谱主要取决于物质的温度和化学组成；对被物质所吸收的红



外射线进行分光,可得到红外吸收光谱。每种分子都有其组成和结构决定的独有的红外吸收光谱,它是一种分子光谱。分子的红外吸收光谱属于带状光谱。现代红外光谱仪是以傅立叶变换为基础的仪器。该类仪器不用棱镜或者光栅分光,而是用干涉仪得到干涉图,采用傅立叶变换将以时间为变量的干涉图变换为以频率为变量的光谱图。傅立叶红外光谱(FTIR)仪的产生是一次革命性的飞跃。与传统的仪器相比,傅立叶红外光谱仪具有快速、高信噪比和高分辨率等特点。更重要的是傅立叶变换催生了许多新技术,例如步进扫描、时间分辨和红外成像等。这些新技术大大拓宽了红外的应用领域,使得红外技术的发展产生了质的飞跃。这些技术的产生,大大的拓宽了红外技术的应用领域。

孙赛玉 [21] 等人利用 FTIR 分析从膜生物反应器中膜污染层中提取的胞外多糖性质,所得图谱表现出一般多糖类物质的特征吸收峰。3600—3100  $\text{cm}^{-1}$  处一个宽的吸收峰,为 O-H 的伸缩振动,2934  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为糖类 C-H 伸缩振动,1725  $\text{cm}^{-1}$  附近则主要是 C=O 键伸展振动吸收峰,1638  $\text{cm}^{-1}$  处为 -OH 的弯曲振动吸收峰,1383  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C-N 键和 N-H 伸展振动引起,1247  $\text{cm}^{-1}$  处为硫酸基吸收峰,1051  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为醇羟基的变角振动引起,890  $\text{cm}^{-1}$  处无特征吸收峰,表明含  $\beta$ -型糖苷键,530  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是 CCO 变形振动,而 3422  $\text{cm}^{-1}$  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。

## 5 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)是利用二次电子信号成像来观察样品的表面形态,即用极狭窄的电子束去扫描样品,通过电子束与样品的相互作用产生各种效应,其中主要是样品的二次电子发射,通过相互作用可以获取样品的物理、化学性质的信息,如形貌、组成、晶体结构、电子结构和内部电场或磁场等,再采用不同的信息检测器,使选择检测得以实现。如对二次电子、背散射电子的采集,可得到有关物质微观形貌的信息;对 x 射线的采集,可得到物质化学成分的信息。

SEM 作为一种辅助手段用于膜污染研究,对膜表面或污染物表面的特征直观表征。孙赛玉 [21] 等人膜生物反应器中膜污染层胞外多糖性质及污染特征时,将胞外多糖纯品固定在样品台上,喷镀金膜,采用 Quanta-200 扫描电镜观察其

微观结构。在 1200 倍时,多糖分子具有复杂分枝化学结构,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。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,极易成为膜污染层的基本骨架,主要在膜表面形成凝胶层,利于膜生物污染层的形成,对膜通量产生较大影响。

## 6 结论

将大型仪器用到 MBR 膜污染方面的研究上,对膜污染机理的深入认识,提出进一步减缓膜污染的措施,优化城市生活污水回用的经济性、稳定性,为 MBR 的推广使用起到促进作用,缓解我国日益加剧的水资源危机。

## 基金项目

山东省交通科技创新计划项目(2019B24, 2013A04-04, 2017A04-03, 2018B26, 2018B44)。

## 参考文献

- [1] Ottenhall A E, Illergard J, Ek M K. Water purification using functionalized cellulosic fibers with non-leaching bacteria adsorbing properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (13): 7616-7623.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01153>
- [2] 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器在污水处理中的研究与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] Maza-Márquez P, Vílchez-Vargas R, González-Martínez A, et al. Assessing the abundance of fungal populations in a full-scale membrane bioreactor (MBR) treating urban wastewater by using quantitative PCR (qPCR) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223: 1-8.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.093>



- [ 4 ] Iorhemen O T, Hamza R A, Tay J H. Membrane fouling control in membrane bioreactors ( MBRs) using granular materials [ J ] . *Bioresour Technol*, 2017, 240: 9–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.005>
- [ 5 ] Chen Z, Xiao T, Hu D, et al. The performance and membrane fouling rate of a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor for treating antibiotic solvent wastewater under different cross flow velocity [ J ] . *Water Research*, 2018, 135: 288. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.027>
- [ 6 ] 皮晓青, 唐守渊. 大型科学仪器资源共享的模式浅析及新对策研究 [ J ] . *西南师范大学学报 ( 自然科学版 )*, 2009, 5: 191–194.
- [ 7 ] Xue S, Zhao Q, Wei L, et al. Fluorescence spectroscopic studies of the effect of granular activated carbon adsorption on structural properties of dissolved organic matter fractions [ J ] . *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2012, 6 ( 6 ) : 784–796. <https://doi.org/10.1007/s11783-012-0436-5>
- [ 8 ] 高景峰, 郭建秋, 陈冉妮, 等. 三维荧光光谱结合化学分析评价胞外多聚物的提取方法 [ J ] . *环境化学*, 2008, 27: 662–668.
- [ 9 ] Kimura K, Yamato N, Yamamura H, et al. Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors ( MBRs) treating municipal wastewater [ J ] . *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 6293–6299. <https://doi.org/10.1021/es0502425>
- [ 10 ] Jarusutthirak C, Amy G. Role of soluble microbial products ( SMP) in membrane fouling and flux decline [ J ] . *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 969–974. <https://doi.org/10.1021/es050987a>
- [ 11 ] 王芳, 李之鹏, 徐仲, 等. AF-MBR 处理海水养殖废水性能及膜污染特性 [ J ] . *中国环境科学*, 2018, 38 ( 5 ) : 162–168.
- [ 12 ] Meng F, Zhang H, Yang F, et al. Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor [ J ] . *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 4065–4070. <https://doi.org/10.1021/es062208b>
- [ 13 ] 王文文, 张海丰. 不同价态铁离子对膜生物反应器影响研究进展 [ J ] . *化*

- 学通报, 2017, 80 (4) : 356–360.
- [ 14 ] Ng H Y, Tan T W, Ong S L. Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors [ J ] . Environmental Science & Technology, 2006, 40: 2706–2713.  
<https://doi.org/10.1021/es0516155>
- [ 15 ] Liang S, Liu C, Song L. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: behaviors, characteristics, and fouling potential [ J ] . Water Research, 2007, 41: 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.008>
- [ 16 ] Lyko S, Al-Halbouni D, Wintgens T, et al. Polymeric compounds in activated sludge supernatant characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor [ J ] . Water Research, 2007, 41: 3894–3902. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.012>
- [ 17 ] Liang S, Zhao Y, Liu C, et al. Effect of solution chemistry on the fouling potential of dissolved organic matter in membrane bioreactor systems [ J ] . Journal of Membrane Science, 2008, 310: 503–511.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.026>
- [ 18 ] Brant J A, Childress A E. Assessing short-range membrane–colloid interactions using surface energetics [ J ] . Journal of Membrane Science, 2003, 203: 257–273. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00014-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00014-5)
- [ 19 ] Rosenberger S, Laabs C, Lesjean B, et al. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [ J ] . Water Research, 2006, 40: 710–720.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.028>
- [ 20 ] Liang S, Zhang J. Analysis of Humic Acid Fouling of Reverse Osmosis Membranes Using Surface Energetics [ C ] . Beijing: 5th IWA Specialised Membrane Technology Conference for Water and Wastewater Treatment, 2009.
- [ 21 ] 孙赛玉, 李秀芬, 封磊, 等. 膜生物反应器中膜污染层胞外多糖性质及污染特征 [ J ] . 环境科学与技术, 2008, 31: 99–102.