

AAOA-MBR 工艺中溶解性微生物产物 (SMP) 对膜污染的影响机制

王文科

广州市净水有限公司 广东广州 510000

DOI:10.32629/ems.v8i3.18755

[摘要] 为揭示厌氧-缺氧-好氧-缺氧-膜生物反应器 (AAOA-MBR) 中溶解性微生物产物 (SMP) 对膜污染的作用规律, 从 SMP 的来源组成、特性演变出发, 系统分析其引发膜污染的物理、化学及生物机制, 探讨工艺运行参数对 SMP 生成及膜污染的调控作用, 并提出针对性控制策略。研究表明: AAOA 工艺的交替溶解氧 (DO) 环境导致 SMP 以多糖、蛋白质为主要组分, 分子量分布呈“双峰特征”, 低分子量组分 (<1000 Da) 主导膜孔堵塞, 高分子量组分 (>10000 Da) 主导滤饼层/凝胶层形成; SMP 与膜表面通过氢键、静电作用强化吸附, 群体感应系统介导的 SMP 过量分泌进一步加剧生物膜污染; 水力停留时间 (HRT)、硝化液回流比及盐度是影响 SMP 生成与膜污染的关键参数。基于上述机制, 优化工艺参数、膜表面改性及强化 SMP 降解可有效缓解膜污染。该研究为 AAOA-MBR 工艺的稳定运行及膜污染控制提供理论支撑。

[关键词] AAOA-MBR; 溶解性微生物产物 (SMP); 膜污染; 影响机制; 工艺调控

1 引言

膜生物反应器 (MBR) 融合生物降解与膜分离技术, 凭借出水优、占地小、污泥产量低等优势, 广泛应用于市政污水深度处理及工业废水资源化。AAOA 工艺与 MBR 耦合形成的 AAOA-MBR, 通过交替厌氧/缺氧/好氧环境优化菌群结构, 可高效去除碳氮污染物, 适配高氮废水处理需求。但膜污染始终是其推广瓶颈, 会导致膜通量下降、跨膜压差 (TMP) 激增, 增加运行成本并影响系统稳定性。

溶解性微生物产物 (SMP) 是微生物代谢及细胞裂解产生的可溶性有机混合物, 以多糖、蛋白质等为主要组分, 占 AAOA-MBR 混合液总有机碳 (TOC) 的 40%~60%^[4]。相较于 EPS, SMP 流动性更强, 可直接通过膜孔渗透、表面吸附引发不可逆膜污染^[5]。现有研究多聚焦普通 MBR, 而 AAOA 工艺的特殊环境使 SMP 特性异于普通 MBR, 其膜污染机制尚未明确。

本文结合 AAOA-MBR 工艺的结构特点, 系统分析 SMP 的来源与特性演变, 从物理、化学、生物三方面揭示其对膜污染的影响机制, 探讨工艺运行参数的调控效应, 提出针对性控制策略, 旨在为 AAOA-MBR 工艺的膜污染精准控制及工程应用提供理论依据。

2 AAOA-MBR 工艺中 SMP 的来源与特性

2.1 SMP 的主要来源

AAOA-MBR 工艺中 SMP 的生成与工艺各功能区的环境特征及微生物代谢活动密切相关, 主要来源包括三类: 一是微生物正常代谢分泌的利用性产物 (UAP), 在好氧区微生物降解碳源、缺氧区反硝化过程中大量产生, 其生成速率与基质降解速率、微生物生长速率正相关; 二是细胞裂解释放的内源性产物 (BAP), 厌氧区底物匮乏导致微生物进入内源呼吸阶段, 细胞破裂释放蛋白质、核酸等胞内物质, 同时高盐、DO 突变等环境冲击也会加剧细胞裂解; 三是微生物群落交互诱导产物, AAOA 工艺中功能微生物 (如硝化菌、反硝化菌) 的协同与竞争作用, 通过群体感应系统刺激 SMP 分泌, 尤其在菌群结构失衡时更为显著。

肖小兰等^[2]研究发现, 高盐环境下 AAOA-MBR 中 SMP 质量浓度可从初始 $5.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 MLVSS 计) 升至 $18.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中内源性 BAP 占比达 45% 以上, 表明极端环境下细胞裂解是 SMP 的重要补充来源。

2.2 SMP 的组分与结构特性

AAOA-MBR 中 SMP 组分复杂, 其中多糖与蛋白质是核心组分, 二者总占比达 60%~80%, 且蛋白质对膜污染的贡献显著高于多糖^[5]。傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析表明, SMP

分子含丰富羟基(-OH)、羧基(-COOH)、氨基(-NH₂)等官能团,这些官能团通过氢键、静电作用与膜表面发生强相互作用,强化污染附着。

分子量分布(MWD)是SMP影响膜污染的关键特性。凝胶渗透色谱(GPC)检测显示,AAOA-MBR中SMP分子量呈“双峰分布”:低分子量组分(<1000 Da)主要为有机酸、氨基酸等小分子物质,占比约30%~40%,易穿透膜表面皮层侵入膜孔;高分子量组分(>10000 Da)主要为多糖-蛋白质复合物,占比约25%~35%,在膜表面易形成滤饼层。Teng等研究证实,高分子量SMP形成的凝胶层比阻可达 $1.21 \times 10^{16} \text{ m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$,是导致膜过滤阻力激增的主要原因。

此外,AAOA工艺的交替厌氧/好氧环境导致SMP的亲疏水性动态变化:好氧区生成的SMP亲水性较强,厌氧/缺氧区生成的SMP疏水性组分占比升高,疏水性SMP通过疏水作用更易吸附于膜表面,加速污染形成^[3]。

3 SMP对AAOA-MBR膜污染的影响机制

AAOA-MBR中SMP引发的膜污染是物理、化学、生物多机制协同作用的结果,最终表现为膜孔堵塞、滤饼层/凝胶层形成及生物膜生长,三者相互促进形成污染循环。

3.1 物理机制:膜孔堵塞与滤饼层/凝胶层形成

膜孔堵塞是SMP引发的早期物理污染,主要由低分子量SMP组分主导。AAOA-MBR中,分子量<1000 Da的SMP小分子通过扩散作用侵入膜孔,一方面通过物理截留沉积于孔道内,减小膜孔有效孔径;另一方面,小分子SMP在膜孔内通过氢键、范德华力相互聚集,形成聚集体堵塞孔道,导致膜通透性能显著下降。当膜孔堵塞持续发展,部分未被截留的SMP小分子在膜表面富集,与高分子量SMP组分通过架桥作用形成初始滤饼层。

高分子量SMP组分(>10000 Da)是滤饼层/凝胶层形成的核心载体。这类组分在膜表面通过吸附、聚集形成结构疏松的初始滤饼层,随着运行时间延长,滤饼层在跨膜压力作用下逐渐压实,同时SMP中的多糖、蛋白质因较强黏性形成致密凝胶层。凝胶层不仅显著增加过滤阻力,还会截留后续污染物,进一步加剧浓差极化,形成“污染-截留-再污染”的恶性循环。扫描电子显微镜(SEM)观察显示,凝胶层厚度

可达 $2 \sim 5 \mu\text{m}$,其孔隙率仅为初始滤饼层的1/3,是导致TMP快速上升的关键^[3]。

3.2 化学机制:界面相互作用强化污染附着

SMP与膜表面的化学相互作用是污染附着的重要驱动力,主要通过氢键、静电作用及络合反应实现。AAOA-MBR常用的聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)膜表面含一定量亲水基团,SMP分子中的羟基、羧基可与膜表面基团形成氢键,使SMP牢固吸附于膜表面,且这类吸附难以通过物理清洗去除。

静电作用的方向取决于SMP与膜表面的电荷性质。当溶液pH值高于SMP与膜的等电点时,二者均带负电,产生静电排斥作用,减缓污染;当pH值降低,SMP质子化带正电,与带负电的膜表面形成静电吸引,加速SMP吸附^[5]。此外,AAOA工艺中存在的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子,可通过压缩双电层、形成离子桥,强化SMP与膜表面及SMP分子间的结合,促进聚集体形成与污染层致密化。

3.3 生物机制:群体感应与生物膜协同污染

微生物群体感应(QS)系统介导的SMP分泌的调控,是AAOA-MBR中生物膜污染的核心机制。Ishizaki等研究发现,污染致病菌(FCB)与污染增强菌(FEB)共培养时,会通过分泌N-辛酰基-L-高丝氨酸内酯(C8-HSL)等信号分子,激活QS系统,刺激SMP过量分泌,使污染潜能提升26.8倍。AAOA工艺的厌氧/缺氧区为微生物附着提供了稳定微环境,膜表面吸附的SMP作为营养基质,促进微生物定植生长,分泌EPS将细胞黏结形成生物膜。

生物膜的形成不仅直接堵塞膜孔、增加过滤阻力,其代谢产生的有机酸还会改变膜表面化学性质,加速SMP吸附;生物膜脱落形成的悬浮颗粒,又会加剧滤饼层污染,形成生物-物理-化学协同污染循环^[3]。研究表明,生物膜污染贡献的阻力占总膜阻力的30%~50%,且常规物理清洗难以彻底去除^[4]。

4 AAOA-MBR中影响SMP生成及膜污染的关键因素

4.1 工艺运行参数

水力停留时间(HRT)直接影响SMP的积累与特性。HRT过短(<4 d)时,基质降解不完全,UAP生成量增加,且SMP

未充分降解易积累; HRT 过长 (>6 d) 时, 微生物进入内源呼吸阶段, 细胞裂解释放大量 BAP, 导致 SMP 浓度升高^[2]。肖小兰等^[2]研究表明, AAOA-MBR 最佳 HRT 为 4 d, 此时 SMP 浓度最低, 膜污染速率最慢。

硝化液回流比 (Ro) 通过影响 DO 分布与碳氮比, 调控 SMP 生成。Ro 过低 (<150%) 时, 缺氧区反硝化不充分, 硝酸盐积累刺激 SMP 分泌; Ro 过高 (>250%) 时, 好氧区 DO 进入缺氧区, 破坏厌氧/缺氧环境, 导致微生物群落失衡, SMP 组分复杂化^[2]。此外, 好氧区 DO 浓度控制在 $2\sim 4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 可减少 SMP 中疏水性组分占比, 缓解膜污染^[3]。

4.2 水质条件

盐度是影响高盐废水处理中 SMP 生成的关键因子。长期高盐环境 (盐度 >30 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 会诱导微生物分泌更多 SMP 以维持细胞渗透压, 使 SMP 浓度显著升高, 同时增加 SMP 中蛋白质占比, 强化膜污染^[2]。pH 值通过影响微生物代谢与 SMP 电荷性质, 间接调控膜污染: pH 为 7.0~7.5 时, SMP 与膜表面静电排斥作用最强, 污染速率最慢^[5]。

4.3 膜材料特性

膜的亲疏水性、孔径及表面粗糙度直接影响 SMP 的吸附与污染。疏水性膜表面易与 SMP 中疏水性组分发生疏水作用, 加速污染; 亲水性膜表面含有的羟基、羧基可减少 SMP 吸附, 抗污染性能更优^[3]。膜孔径与 SMP 分子量的匹配性至关重要, 截留分子量 (MWC0) 为 $10\sim 50\text{ kDa}$ 的超滤膜, 可有效截留高分子量 SMP, 同时减少低分子量 SMP 的膜孔堵塞。

5 SMP介导膜污染的控制策略

5.1 优化工艺运行参数

基于 SMP 生成规律, 优化 AAOA-MBR 运行参数: 控制 HRT 为 $4\sim 5\text{ d}$ 、Ro 为 200%, 好氧区 DO 维持在 $2\sim 4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可减少 SMP 积累与疏水性组分生成^[2]。针对高盐废水, 采用梯度盐度驯化微生物, 降低 SMP 分泌量; 定期排泥控制污泥龄 (SRT) 为 $15\sim 20\text{ d}$, 减少内源呼吸导致的 BAP 释放^[5]。

5.2 膜表面改性及清洗优化

通过膜表面改性提升抗污染性能, 如采用接枝聚合技术在 PVDF 膜表面引入亲水基团 (如丙烯酸), 降低 SMP 吸附量;

采用等离子体改性增加膜表面粗糙度与电荷密度, 强化静电排斥作用^[3]。清洗方式采用“物理清洗+化学清洗”组合模式, 物理清洗 (曝气、反冲洗) 去除滤饼层, 化学清洗 (次氯酸钠溶液, 浓度 0.5%~1.0%) 去除吸附态 SMP, 可显著恢复膜通量^[2]。

5.3 强化 SMP 降解与去除

在 AAOA 工艺中增设臭氧氧化单元, 利用臭氧的强氧化性降解 SMP, 尤其针对难生物降解的高分子量组分; 投加功能性填料 (如活性炭、生物陶粒), 吸附 SMP 并富集功能微生物, 强化 SMP 降解^[4]。此外, 通过投加 QS 抑制剂 (如香草醛), 阻断信号分子传递, 抑制 SMP 过量分泌与生物膜形成, 可减少膜污染。

6 结论

AAOA-MBR 工艺中, SMP 以多糖、蛋白质为主要组分, 分子量呈“双峰分布”, 通过物理堵塞、化学吸附与生物协同机制引发膜污染: 低分子量 SMP 主导膜孔堵塞, 高分子量 SMP 主导滤饼层/凝胶层形成, QS 系统介导的 SMP 分泌与生物膜生长进一步加剧污染。工艺运行参数 (HRT、回流比、DO)、盐度及膜材料特性是调控 SMP 生成与膜污染的关键因素, 通过优化运行参数、膜表面改性及强化 SMP 降解, 可有效缓解膜污染。

[参考文献]

- [1]王鹏, 李军, 赵庆良. 膜生物反应器膜污染控制技术研究进展[J]. 环境科学学报, 2019, 39 (7): 2201-2212.
- [2]肖小兰, 亓金鹏, 刘皓, 等. AOA-MBR 处理高盐榨菜废水厌氧膜生物反应器出水的效能[J]. 环境工程学报, 2021, 15 (9): 3057-3066.
- [3]张敏, 王丽, 陈明. 膜生物反应器中 SMP 特性及其对膜污染的影响[J]. 中国给水排水, 2020, 36 (11): 1-7.
- [4]刘锐, 张立秋, 李艳. MBR 膜污染的形成机制及控制策略研究进展[J]. 环境科学与技术, 2022, 45 (3): 189-198.
- [5]李娜, 赵磊, 孙晓杰. 污泥混合液对膜生物反应器膜污染影响的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40 (8): 45-49.