微污染水处理中混合液特性对膜污染的影响

郝爱玲，陈永玲，顾 平
（天津大学环境科学与工程学院，天津 300072）

摘 要：重点研究了各工艺条件下的膜污染状况和混合液特性变化对膜阻力分布的影响。结果表明投加PAC和原水可生化性较好时都利于减缓膜污染。它们分别通过增加膜表面泥饼层的孔隙率和增大混合液的粒径分布来提高混合液可过滤性，使沉积层阻力 R_c 分别降至原MBR工艺的51.4%和33.3%。试验证实与原MBR工艺相比，投加PAC和采用可生化性较好的原水后，单位膜面积处理单位体积湖水时膜比通量的下降率分别由4.64% m^{-1} 下降至1.85% m^{-1} 和4.31% m^{-1}。

关键词：微污染地表水；MBR；PAC；混合液特性；膜阻力分布；膜污染
中图分类号：TQ028.8 文献标识码：A 文章编号：1000-3770(2006)02-0030-04

本文中采用MBR处理微污染湖水（M0工艺），并且在原MBR工艺的基础上，分别进行了两个对比试验。一是向反应器内投加PAC（M1工艺）。二是采用可生化性较好的人工配水为原水（M2工艺）。试验对比了各工艺条件下的膜污染状况和混合液特性的变化，从膜阻力分布的角度论证了反应器内混合液特性变化对膜污染的影响。

1 试验装置与方法

1.1 工艺流程及参数

图1所示为试验的工艺流程图。各子试验的具体工艺参数和运行情况见表1。

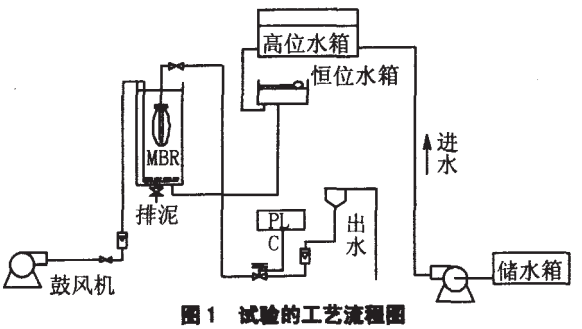

图1 试验的工艺流程图

Fig.1 Schematic Diagram for the experiment

试验采用一体式膜生物反应器。所用聚偏氟乙烯（PVDF）中空纤维膜组件孔径0.22 μm。反应器连续曝气，出水8 min，停2 min。水力停留时间2～2.5 h，泥龄30 d，气水比20:1，反应器内DO大于5mg/L。当采用MBR-PAC工艺时，维持PAC在反应器中的浓度为2g/L。本试验中，各工艺在反应器运行期间均未进行膜清洗。

表1 试验工艺参数

Table 1 Experimental parameters and operational conditions

试验编号	进水水源	工艺名称	流量 (L/h)	膜面积 (m^2)	运行时间 (d)
M0	湖水	MBR	12	0.75	48
M1	湖水	MBR-PAC	10	0.5	80
M2	配水	MBR	12	0.75	38

1.2 原水水质

试验中M0、M1工艺的原水为校园湖水，M2工艺的原水为经自来水稀释的生活污水。各工艺的原水水质大致相同。以 COD_{Mn} 为评价指标，属于《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）规定的Ⅳ类水。具体水质情况如下：浊度为7.25～23.23 NTU，COD_{Mn} 为6.34～8.30 mg/L，TOC为9.540～10.375 mg/L，NH_3-N为0.617～3.580 mg/L，UV_{254} 为0.105～0.127 cm^{-1}，水温为12～20℃，pH值为7.98～8.12。

M2工艺原水的 $BOD_5/COD=0.42$，其可生化性明显优于M0和M1工艺（$BOD_5/COD<0.1$）。

1.3 分析项目及方法

收稿日期：2004-07-12
基金项目：江苏省高校自然科学基金项目（04KJD610109）
作者简介：郝爱玲（1980-），女，在读博，研究方向为水污染控制及污水资源化；联系电话：022-27405059；E-mail: ha1315163.com。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

常规项目 COD_{Mn} 的测定采用国家环保局颁布的标准方法[1],混合液可过滤性的测定见本文 3.1;生物相用 XSZ-H 型可视光学显微镜;粒径分布用 Malvin Mastersizer 2000 激光粒度分析仪;混合液可过滤性用 AP-01P 型真空抽滤泵;多糖和蛋白质用蒽酮比色法和考马斯亮蓝 G-250 法[2]。

2 膜污染状况

试验中,膜污染状况由膜两侧的压差和膜通量的变化间接反映,它们与膜阻力的关系由式 $J=\frac{\Delta P}{\mu R_t}$ 和 $R_t=R_m+R_c+R_f$ 确定[7]。式中,J 是膜通量 $m^3/(m^2\cdot s)$;ΔP 是膜两侧的压差 Pa;μ 是透过液的粘度 Pa·s;R_t、R_m、R_c 和 R_f 分别代表膜过滤过程中的总阻力、膜固有阻力、沉积阻力和污染阻力 m^{-1}。

将上式第一式变形后,可得到膜比通量 SF 的定义式:

$$SF=\frac{J}{\Delta P}=\frac{1}{\mu R_t}$$

2.1 膜比通量的下降率

以单位膜面积处理单位体积湖水时膜比通量的下降率 K,作为不同工艺中膜污染状况的度量,定义如下:

$$K=\frac{(SF_0-SF_t)/SF_0}{86400\cdot J\cdot t}$$

式中,SF_t、SF_0 分别为污染膜和新膜的膜比通量 $m^3/m^2\cdot kPa\cdot s$;t 是反应器的运行时间 d。

K 值的物理意义是实际运行中膜面上每流过 1m 水柱时所造成的膜比通量的下降。它直示出在获得单位产水量的收益时所相应付出的膜污染的代价。K 值越小,表示膜污染越轻。实际运行中保持一个较低的 K 值利于延缓膜通量的衰竭,从而延长 MBR 的运行时间,降低运行费用。表 2 中列出了试验测定的 SF_0、SF_t 值和 K 的计算值。可以看出,M0 工艺的膜污染较 M1、M2 工艺严重。M1 工艺中 PAC 的投加有效地延缓了膜通量的衰减,减少了膜污染。

2.2 不同工艺处理微污染水的膜阻力分布

通过测定新膜的清水通量和 ΔP 求 R_m,测定运行结束时膜的清水通量和 ΔP 求 R_t,然后将污染的膜组件用自来水洗去泥饼层,由清洗后膜的清水通量和 ΔP 求 R_m+R_f。根据上述数值即可分别求出 R_t、R_m、R_c 和 R_f,三个子试验的膜阻力分布如表 3 所示。

表 2 SF_0、SF_t 和 K 值

Table 2 Values of SF_0,SF and K

试验编号	M0	M1	M2
SF_0 ($m^3/m^2\cdot kPa\cdot s$)	1.02×10^{-6}	0.99×10^{-6}	1.02×10^{-6}
SF_t ($m^3/m^2\cdot kPa\cdot s$)	3.21×10^{-7}	4.29×10^{-7}	$5.084.29\times10^{-7}$
J ($m^3/m^2\cdot s$)	4.44×10^{-6}	5.56×10^{-6}	4.44×10^{-6}
K (m^{-1})	4.64%	1.85%	4.31%

本试验中,R_c 是由泥饼层的形成而产生,R_f 主要由不可逆的膜吸附污染和膜孔堵塞所造成。一般来说,R_c 在反应器初始运行的一段时间内显著变化,随后 R_c 值趋于稳定[4]。而 R_f 值则是随着反应器的持续运转而逐渐增长。考虑到试验中各工艺的运行时间不同,为了使 R_f 的数值具有可比性,以运行时间除以 R_f 得到 R_f',来描述污染阻力。

从表 3 可以看出,沉积层阻力 R_c 是 M0 工艺的主要膜阻力,膜固有阻力 R_m 是 M1 和 M2 工艺的主要膜阻力。投加 PAC 后,R_c 和 R_f' 分别降至原 MBR 工艺(即 M0 试验)的 51.4%和 50.0%。同时,采用可生化性良好的人工配水使 R_c 降至原 MBR 工艺的 33.3%。

表 3 膜阻力分布($\times10^{12}$ m^{-1})

Table 3 Resistances for M0,M1 and M2 processes ($\times10^{12}$ m^{-1})

阻力值	M0	M1	M2
R_t	2.47	1.92	1.68
R_m	0.98	1.00	0.97
R_c	1.01	0.52	0.34
R_f	0.48	0.40	0.37
R_f'	0.010	0.005	0.010

注:R_f' 的单位为 $\times10^{12}$ $m^{-1}\cdot d^{-1}$

综合 2.1 和 2.2 的试验结果可以得出结论,投加 PAC 利于减缓膜污染,当原水可生化性较好时膜污染趋势较小。

3 混合液性质对膜污染的影响

本试验中讨论了混合液性质对膜阻力的影响。由于 R_m 是膜的固有阻力,与混合液性质无关,所以本文仅讨论混合液性质对 R_c、R_f 和 R_c+R_f 的影响。

3.1 混合液性质对 R_c 的影响

有研究表明[5]混合液的可过滤性与 MBR 运行中膜两侧的压差(ΔP)的变化有关。保证出水量不变时,混合液的可过滤性变差会造成 ΔP 的提高,相应的 R_t 会增加。因此保持良好的混合液可过滤性利于减少膜污染。

本试验采用的方法为:在反应器稳定运行阶段,测定每 50mL 混合液在同样操作条件下(恒定抽吸压力和时间,恒定温度)透过 0.45μm 定性滤纸的滤液量,以此作为混合液可过滤性的评判,用于各工艺之间的比较,测定结果见表 4。由于试验进行的是死端过滤,其过滤过程大致为:在过滤初期较短的时间

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

内膜孔的堵塞限制了过滤通量，之后则是泥饼层的形成控制过滤过程。故而可以通过计算抽吸时间 2min 和 5min 内滤液量的平均增量(ΔQ)来评价泥饼层过滤特性的变化，ΔQ 越大，表明在膜表面形成的泥饼层越疏松，相应的 R_c 值就会降低，认为 ΔQ 与 R_c 有一定的负相关性。

试验结果支持这一结论，由表 4 可以看出，采用人工配水时混合液的可过滤性最好，ΔQ 最大，PAC 的投加部分改善了进水为湖水时混合液的可过滤性，ΔQ 较 M0 工艺增加。这同表 3 中 R_c 的变化相一致。

表 4 混合液可过滤性

Table 4 Fiterability of mixed liquor

试验编号		M0	M1	M2
抽滤液量 (mL)	抽吸 2min	10.60	13.00	17.80
	ΔQ	3.60	6.00	10.40

对这一试验结果的原因分析如下：与 M0 工艺相比，M1 工艺所投加的 PAC 相对污泥絮体而言是刚性材料，具有不可压缩性，它的存在避免了在膜表面形成更为密实的泥饼层，在一定程度上起到了助滤剂的作用[6]。此外，PAC 作为吸附核心将大量营养物质吸附于自身内，而原水是贫营养的，这使得 PAC 外的游离微生物养分少，难以实现在 PAC 以外的生物絮体的形成。因此本试验中生物相观察发现混合液中存在“碳包泥”的现象。这使得混合液中各颗粒组分间的“粘性”较差，利于膜表面的泥饼层保持较高的孔隙率，从而使泥饼层疏松，R_c 值降低。与 M0 工艺相比，M2 工艺所采用的人工配水有良好的可生化性，促成了反应器内生物絮体的生长，使得混合液的粒径分布增大（以体均粒径增大为度量）。很多研究表明，混合液的粒径分布较大，尤其是其中小分子颗粒较少有利于降低 R_c[3]。因为膜表面的泥饼层主要由混合液中尺寸不同的颗粒在膜表面沉积而构成，颗粒尺寸较大时，形成的泥饼层孔隙率较大。而小颗粒容易被膜表面或泥饼层所吸附，填充了沉积在膜表面的大颗粒间的空隙，使泥饼层更加密实，增大了 R_c。

3.2 混合液性质对 R_f 的影响

与 R_c 不同，本试验中 R_f 没有较为明确的表达式。由于有机污染是 R_f 很重要的组成部分，所以下文重点讨论混合液中有机物质的含量变化对 R_f 的影响。

试验中测定了经定性中速滤纸常压过滤后混合液滤液的有机物指标，它们体现了反应器内溶解性有机物的浓度，它们与对应出水指标之差反映了膜分离过程所起作用的大小。可以通过比较同一时刻混合液与膜出水中有机物浓度的差异来描述膜分离过程所起的作用，以评价混合液中有机物浓度对膜污染的影响。对于这一差异的描述，本试验中采用了两种方法。第一种方法是计算各工艺在运行期间内单位膜面积所截留的有机污染物的质量 Q_m，第二种方法是计算有机污染物的膜截留系数 K_m。Q_m 和 K_m 的定义如下：

$$Q_m=86400\cdot(C_m-C_0)\cdot J\cdot t \quad (4)$$

$$K_m=C_m/C_0 \quad (5)$$

式中，C_m、C_0 分别为混合液和出水的有机物浓度（以 COD_{Mn} 表示）mg/L。

Q_m 和 K_m 的计算结果列于表 5，它们的数值越大，表明由混合液中有机物浓度累积导致的膜污染趋势越大。从表 5 可以看出，无论以 Q_m 还是 K_m 作为评价标准都可以得出相同的结论，即由混合液累积导致的膜污染状况以 M0 工艺最为严重，M1 和 M2 工艺次之。这与表 3 中各工艺 R_f 值的变化趋势是一致的。

表 5 Q_m 和 K_m 的数值

Table 5 Values of Q_m and K_m

	Q_m (g/m²)			K_m		
试验编号	M0	M1	M2	M0	M1	M2
COD_{Mn}	355.6	314.3	135.8	7.25	5.28	3.84

注：K_m 是运行期间的平均值

3.3 混合液性质对 R_c+R_f 的影响

在各子试验运行结束的前一天，进行了混合液中蛋白质和多糖的测定，测定结果见表 6。

表 6 混合液的多糖和蛋白质含量（mg/L）

Table6 Content of polysaccharide and protein in mixed liquor

试验编号	M0	M1	M2
多糖	6.57	6.47	16.04
蛋白质	30.47	29.75	45.68
蛋白质 / 多糖	4.64	4.60	2.85

很多试验证实多糖和蛋白质等大分子物质是胞外聚合物（EPS）的主体。而 EPS 是膜的生物污染中的主要污染物。一方面部分 EPS 填充了沉积层颗粒之间的空隙，使 R_c 增加；另一方面部分 EPS 穿过沉积层，造成了膜的堵塞或吸附污染，使 R_f 增加[7]。所以 EPS 的大小与 R_c 和 R_f 均相关。

有试验证实，EPS 的组成不同会导致 EPS 的物理和化学性质的差异，在评价 EPS 造成的膜污染时，测定蛋白质和多糖含量的比值要比 EPS 总含量的大小更重要[8]。这是因为 EPS 中的憎水性成分主要由蛋白质产生，而当反应器内生物絮体的憎水性

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

较高时,容易造成膜污染。此外,多糖含量的增加有可能是污泥负荷 F/M 增加所导致的;蛋白质相对含量的增加则和生物体的内源呼吸更紧密的相关。本试验中,与 M0 工艺相比,当 M2 工艺采用可生化性较好的原水时,以 BOD 计算的 F/M 值提高,观察混合液的生物相发现反应器内的微生物获得了更好的生长,相应的其蛋白质和多糖的含量均有增加(见表 6)。但 M2 工艺中蛋白质和多糖含量的比值却下降了,证明由 EPS 所造成的膜污染反而减少了。这与表 3 中显示 M2 工艺的 R_c+R_f 值最小相一致。此外,表 6 显示 M1 工艺中蛋白质、多糖的含量及其比值都略低于 M0 工艺。相应的投加 PAC 使 M1 工艺的 R_c+R_f 值较 M0 工艺降低了 38.3%(见表 3)。

综合 3.1、3.2 和 3.3 的试验结果可以发现,投加 PAC 和原水可生化性较好时都可以通过改善混合液的性质来实现对 R_c、R_f 和 R_c+R_f 的降低,由此造成膜的总阻力下降必然利于减缓膜污染。

4 结 论

在用 MBR 处理微污染湖水的小试试验中,投加 PAC 和采用可生化性较好的原水分别增加了膜表面泥饼层的孔隙率和混合液的粒径分布。这两种工艺都提高了混合液的可过滤性,使沉积层阻力 R_c 分别降至原 MBR 工艺的 51.4%和 33.3%。

投加 PAC 和原水的可生化性较好时都可以减少因混合液中有机物累积导致的膜污染,使膜污染阻力 R_f 分别降至原 MBR 工艺的 88.3%和 77.1%。

投加 PAC 和采用可生化性较好的原水分别使反应器内蛋白质和多糖含量的比值由原 MBR 工艺的 4.64 降至 4.60 和 2.85,使 R_c+R_f 的数值减少。

投加 PAC 和采用可生化性良好的原水都可以通过对混合液性质的改善来实现对 R_c 和 R_f 的降低,从而使总的膜阻力由原 MBR 工艺的 $2.47\times10^{12}m^{-1}$ 分别下降至 $1.92\times10^{12}m^{-1}$ 和 $1.68\times10^{12}m^{-1}$。相应各工艺在单位膜面积处理单位体积湖水时膜比通量的下降率分别由 $4.64\%m^{-1}$ 下降至 $1.85\%m^{-1}$ 和 $4.31\%m^{-1}$。在 MBR 用于微污染湖水处理时,投加 PAC 利于减缓膜污染,当水源水可生物降解性较好时膜污染趋势较小。

参考文献:

[1] 国家环保局《水和废水监测方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[2] 陈毓荃. 生物化学实验方法和技术[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 95-97, 171-173.

[3] A L Lim, Renbi Bai.Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater [J].Journal of membrane science, 2003, 216: 279-290.

[4] Noriatsu Ozaki, Kazuo Yamamoto. Hydraulic effects on sludge accumulation on membrane surface in crossflow filtration [J]. Wat Res., 2001, 35(13): 3137-3146.

[5] Sandraa Rosenberger, Matthiasa Kraume. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors [J]. Desalination, 2002, 151: 195-200.

[6] Yao-Zhong Li, Yan-Ling He, Yong-Hong Liu, et al. Alleviation of membrane fouling with powdered activated carbon addition in an internal loop airlift submerged membrane bioreactor [A]. Second International Conference on Environmental Concerns (ICEC) Innovative Technologies and Management Options [C]. Xiamen, China: 2004, 1182-1190.

[7] Jae-Sok Kim, Chung-Hak Lee, Hee-Dong Chun. Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge [J]. Wat Res., 1998, 32(11): 3443-3451.

[8] Wontae Lee, Seoktae Kang, Hangsik Shin. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors [J]. Journal of membrane science, 2003, 216: 217-227.

INFLUENCE OF MIXED LIQUOR CHARACTERISTICS IN MBR ON MEMBRANE FOULING FOR MICRO-POLLUTED WATER TREATMENT

Hao Ai-ling, Chen Yong-ling, Gu Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper membrane bioreactor (MBR) was used to treat micro-polluted lake water for drinking water production.Two bench-scale tests were conducted, which adopted MBR-PAC hybrid process or used synthetic raw water with better biodegradability as raw water. Different membrane fouling conditions of these processes were compared, and the influences of mixed liquor characteristics on membrane resistances were emphatically discussed. It was found that PAC addition and improvement of raw water biodegradability both helped to relieve membrane fouling. They helped to improve the filterability of the mixed liquor through increasing the porosity of cake layer on the membrane surface or the floc size distribution, and correspondingly decrease the cake resistance Rc to 51.4% and 33.3% of the original MBR process respectively. PAC addition and biodegradability improvement of raw water both decreased the accumulation of organic pollutants in the mixed liquor .

Keywords: micro-polluted surface water; MBR; PAC; mixed liquor characteristics; membrane resistances; membrane fouling

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net