文章编号:1007 - 8924(2005)05 - 0026 - 05

平板膜生物反应器操作运行条件对 膜污染特性的影响

王志伟 吴志超 顾国维 俞国平

(同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘 要:采用正交试验法分析评价浸没式平板膜-生物反应器操作运行条件对膜污染的影 响.试验选择了影响膜污染的3个主要因素,结果表明各因素对膜污染的主次关系为:污泥浓 度>抽停时间比>曝气强度;其优化的操作条件为:污泥浓度5 500 mg/L,抽停时间比10 4, 曝气强度0.3 m³/h.试验同时测定了各部分膜阻力的分布情况,结果表明,外部阻力是膜阻力 的主要组成部分,因而设法减轻泥饼层或凝胶层的沉积是减轻膜污染的重要手段. 关键词:平板膜生物反应器;膜污染;废水处理 中图分类号:TQ028.8; X703.3 **文献标识码**:A

膜生物反应器是膜技术和污水生物处理技术有 机结合产生的废水处理新工艺,其应用日趋增多,但 是膜污染是影响膜 - 生物反应器大规模应用的一个 障碍,膜污染引起膜通量的降低和操作费用的提 高^[1-4]. 如何控制膜污染是膜生物技术实际应用的 关键之一, 而影响膜污染的操作运行条件很多, 其主 要影响因素为污泥浓度、曝气强度和抽停时间比等. 封莉^[5]等研究表明,活性污泥浓度(MLSS)与膜污 染有一定关系,膜的产水量与污泥浓度线性负相关, Ueda 等^[4]研究表明曝气强度影响了泥饼的去除速 率和水流的紊动程度,是影响膜污染的一个重要因 素, Ozaki 等^[6]和桂萍等^[7]、夏明芳等^[8]研究表明. 膜操作运行的抽停时间比对膜污染有一定影响,并 通过试验确定了最佳的抽停时间比,但针对浸没式 平板膜生物反应器中影响膜污染的几个重要因素的 影响程度大小研究尚未见报道.

本文对浸没式平板膜生物反应器操作运行条件 进行研究,通过正交试验分析评价引起膜污染的各 个因素对膜污染特性的影响程度的大小.

7

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验采用浸没式平板膜生物反应器,小试工艺 流程如图1所示.



1. 贮液罐; 2. 进水泵; 3. 止回阀; 4. 隔板; 5. 平板膜;
 6. 曝气管; 7. 空气流量计; 8. 空气泵; 9. 继电器;
 10. 出水泵; 11. 真空表

图 1 试验工艺流程图

Fig.1 Schematic diagram of the MBR process 贮液罐内的合成废水经过进水泵提升进入反应 器,通过进水槽的溢流和止回阀保证膜生物反应器

收稿日期:2004 - 03 - 17;修改稿收到日期:2004 - 05 - 17 基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601220) 作者简介:王志伟(1980 -),男,河南人,硕士生,从事水污染控制.电话:021 - 65980400,013817038314,E- mail:wittyfht @citiz.net 内的水位恒定,溢流废水回流至贮液罐.出水泵对膜 组件抽真空运行,真空表显示膜过滤操作的压力,由 继电器控制出水泵的抽停.空气泵经由穿孔曝气管 向膜生物反应器供氧,由气体流量计测定供气量.

膜生物反应器尺寸:300 mm ×150 mm ×350 mm,反应器有效容积 13.5 L.膜生物反应器由隔板 隔开,形成水力循环,隔板一侧放置平板膜(PVDF 超滤膜,上海原子核研究所提供,截留分子量 10 万 左右),膜的有效过滤面积为 0.091 8 m².

1.2 试验用水

试验用水为合成废水,合成废水的组分列于表 1.主要的碳源、氮源、磷源分别是葡萄糖、氯化铵和 磷酸二氢钾(质量比BOD₅ N P=100 5 1).加入碳 酸氢钠作为缓冲剂调节混合液的pH值在6.8~7.2 的范围内.合成废水水质列于表 2.

表1 合成废水组分

Table 1 Composition of the synthetic wastewater

组分	浓度/ (mg L ⁻¹)	组分	<u>浓度/(mg L⁻¹)</u>
$C_6H_{12}O_6$	600	CaCl ₂	0.6
NH ₄ Cl	83.4	$\operatorname{Fe}_2(\operatorname{SO}_4)_3$	0.3
KH_2PO_4	19.2	MgSO ₄	9.0
NaCl	3.5	NaHCO ₃	150

表 2	进乙	K7	КĮ	5
· • • •	· · · · ·		• • / .	-

Table 2Effluent quality of the MBR

COD _{Cr}	NH_4^+ - N	ヵឞ佶	平均温度
$/(mg L^{-1})$	$/(mg L^{-1})$	pn E	/
642.0	21.8	6.8~7.2	15.0

1.3 试验方法

1.3.1 正交试验^[9,10]

以污泥浓度、曝气强度、抽停时间比为试验的 3 个设计因素,每个因素设计 3 个水平.正交试验设计 见表 3.在每组试验条件下,膜-生物反应器运行 2 天,监测膜抽吸压力和通量的变化.

表 3 正交试验因素水平表

Table 3 Factors 'value of orthogonal array design

		U	, ,
水平	污泥浓度 / (mg L ⁻¹)	曝气强度 / (m ³ ·h ⁻¹)	抽停时间比 / (min •min ⁻¹)
1	4 000	0.3	10 4
2	5 500	0.5	10 3
3	7 000	0.7	10 2

1.3.2 膜生物反应器运行

本试验设 3 组完全相同的反应器,3 个反应器 的污泥浓度分别为 4 000,5 500,7 000 mg/L 左右.3

个反应器内的水力停留时间均为 10.6 h,膜-生物 反应器运行期间每天进行定时排泥,当膜生物反应 器运行至 3 倍泥龄而达到稳定状态时进行正交试 验,正交试验时使用同一套装置(同一片膜).3 组反 应器的主要运行参数见表 4.

表 4 反应器主要运行参数

	Table 4 The operational parameters of MBR				
编号	平均污泥浓度	记录	污泥负荷		
	/ (mg L ⁻¹)	71日四⊅/ Q	/ (kgBOD ₅ / kgVSS \cdot d) *		
1	4 000	10	0.29		
2	5 500	16	0.23		
3	7 000	26	0.19		

* 表示反应器内单位质量的活性微生物每日所承担的污 染物的量.

1.3.3 水质分析

试验的主要分析项目为氨氮浓度和化学需氧量 (COD).测定方法采用国家环保局的《水和废水监测 分析》标准方法^[10].

2 试验结果及讨论

2.1 膜污染的表征方法

按照膜过滤模型,膜通量和操作压力之间可用 方程式(1) (Darcy 定理)表示^[6]:

$$J = \frac{p}{\mu R_{\rm t}} \tag{1}$$

式中,*J*为膜通量,L/(m² ·h); *p*为膜操作压力, Pa;µ为黏度,Pa s;*R*t为过滤总阻力,1/m.

由方程式(1),可得膜阻力:

$$R_{t} = \frac{p}{\mu J} \tag{2}$$

$$R_{\rm t} = R_{\rm m} + R_{\rm e} + R_{\rm i} \tag{3}$$

式中, R_m为清洁膜阻力; R_e为外部阻力,包括浓差 极化阻力和泥饼层阻力; R_i为内部污染阻力,即小 于膜孔的物质在膜孔内的堵塞与吸附,1/m.

试验时监测膜生物反应器的流量和压力的变化,通过方程式(2)计算膜污染.进而算出每组试验 条件各个测定点的膜的阻力,通过拟合曲线,作出膜 污染阻力的指数值与时间间隔的曲线[exp(*R*)~*t* 关系曲线,*R*为膜阻力],以直线的斜率表征膜污染 增加的速率,依此作为膜污染的评价指标,见表 5.

膜投入运行前,经过质量分数为0.1% NaClO 溶液浸洗2h,测其膜通量和压力,由方程式(2)可 以计算出清洁膜阻力 Rm.用海绵擦洗掉泥饼层,再

Table 5 Analysis of orthogonal array method results					
因 素					
试验 序号	污泥浓度 / (mg L ⁻¹)	曝气强度 /(m³ h ⁻¹)	抽停时 间比	「 膜阻力 评价指标 	
1	4 000	0.3	10 4	4.85	
2	4 000	0.5	10 3	4.85	
3	4 000	0.7	10 2	5.83	
4	5 500	0.3	10 3	3.20	
5	5 500	0.5	10 2	4.21	
6	5 500	0.7	10 4	2.95	
7	7 000	0.3	10 2	6.62	
8	7 000	0.5	10 4	5.72	
9	7 000	0.7	10 3	6.49	
K_1	15.53	14.67	13.52	44.72	
K_2	10.36	14.78	14.54		
<i>K</i> ₃	18.83	15.27	16.66		
$\overline{K_1}$	5.18	4.89	4.51		
$\overline{K_2}$	3.45	4.92	4.85		
$\overline{K_3}$	6.28	5.09	5.55		

表 5 正交试验结果分析

在清水中测定通量和压力,计算出此时的膜阻力 R_0 ,此阻力与清洁膜阻力 R_m 的差值为内部污染阻 力 R_i ,与总阻力 R_i 的差值为外部阻力 R_e .

2.2 出水水质

试验稳定运行阶段检测的膜-生物反应器出水 COD为17.9~61.0 mg/L,COD去除率在91%~ 97%.出水氨氮0~0.79 mg/L,氨氮的去除率为 96.4%~100%.

2.3 正交试验结果分析

2.3.1 污泥浓度的影响

3 组膜生物反应器污泥浓度在 4 000、5 500 和 7 000 mg/L 变化时,膜污染阻力在 5 500 mg/L 处

fig. 2 Effect of sludge concentration on membrane fouling



time ratio on membrane fouling

达到最小值. 污泥浓度较低时,由于膜生物反应器内 累积相对较多的有机物质如胶体、胞外聚合物 (EPS)等,这些物质会使膜表面形成的沉积层非常 致密,而形成了较高的外部阻力. 试验观测到膜表面 形成了一层光滑细腻的粘性物质——致密的凝胶 层,因而使膜污染阻力上升很快;污泥浓度很高时, 污泥絮体颗粒在膜表面沉积易形成较厚的泥饼层, 也使膜污染阻力迅速上升.5 500 mg/L 时,泥饼层 厚度小于7 000 mg/L 时的厚度,泥饼层阻力相应地 小于7 000 mg/L 的阻力;同时泥饼层的孔隙率大于 4 000 mg/L 时形成的凝胶层的孔隙率,孔隙率越 大,阻力就相对较小. 因而 5 500 mg/L 时阻力取得 了最小值,见图 2.

2.3.2 抽停时间比的影响

从图 3 也可看出,膜污染速率在抽停比 10 4 处 达到最小,即停抽时间越长,膜污染上升速率越慢, 在停抽时间内,气体对膜面的泥饼层冲刷使泥饼层 脱落而减少了膜污染.但是停抽时间不宜过长,要考 虑到实际的水通量.

2.3.3 曝气强度的影响

本试验所选择的曝气强度根据先前的研究成果 而选择的曝气强度,是保证满足膜生物反应器中氧 气浓度和水力条件的要求.曝气强度的3个水平对 膜污染改善程度基本相同,在膜面流速达到一定程 度之后,增大曝气强度,对膜污染改善效果不显著. 同时说明曝气量在0.3 m³/h时已经满足去除泥饼 的冲刷强度,见图4.

2.3.4 影响膜污染因素主次关系

根据正交试验分析结果,得出各因素的极差 R 如表 6 所示,可知影响膜污染的主次顺序为,污泥浓 度、抽停时间比、曝气强度.



表 6 各试验因素的极差

 Table 6	Extreme difference of the design factors			
试验因素	污泥浓度	曝气强度	抽停比	
极差	1.10	0.20	1.04	

2.3.5 膜阻力组成分析

3 组膜生物反应器采用同一膜片进行正交试验 后所计算出的各部分阻力占总阻力的百分比如图 5 所示.



图 5 膜阻力分布图

Fig. 5 Diagram of membrane resistance distribution

从图 5 可见、外部阻力是膜阻力的一个重要组成部分.主要是泥饼层或凝胶层在膜表面的沉积造成的.

2.4 讨论

膜污染是由于小于膜孔的物质在膜孔中的堵塞 与吸附和浓差极化以及固体物质通过物化作用与膜 紧密结合所形成的沉积层引起的^[12].

本试验膜阻力的测定表明,外部阻力(主要是泥 饼层或凝胶层形成的阻力)是膜污染的重要组成部 分.第一组膜生物反应器污泥浓度较低,膜生物反应 器内部累积的有机物质较多,膜表面主要形成了一 层致密的凝胶层而使外部阻力占较大部分,而由于 凝胶层孔隙较小,小分子物质在凝胶层形成后难以 进入膜内部,所以其内部阻力较小.第二组膜生物反 应器污泥浓度有所提高,在膜表面形成了一定厚度 的泥饼层,但仍然小于凝胶层的污染阻力,泥饼层的 孔隙相对于第一组膜生物反应器凝胶层的孔隙大, 小分子物质可以通过泥饼层进入膜内部,内部阻力 有所上升.第三组膜生物反应器由于污泥浓度很高, 形成的泥饼层较厚,外部阻力也较大,而使小分子物 质通过泥饼层进入膜内部较为困难,内部阻力比第 二组膜生物反应器有所降低.

试验选择的曝气强度的三个水平,均满足去除

泥饼所需要的剪切冲刷力.因而再增大曝气强度对 膜污染的改善作用不大.随着抽停比的减少,即停抽 时间的增加,在停抽阶段,由于曝气存在的冲刷力可 以使泥饼得以去除,因而减轻了膜污染.

同时存在一个最佳污泥浓度,污泥浓度过低,膜 生物反应器中单位体积的活性污泥中含有较多的有 机物质,在膜表面会形成一层致密的凝胶层,不易通 过曝气产生的剪切冲刷而去除,而使膜阻力上升较 快.污泥浓度高,可以在膜表面形成泥饼层,可有效 地阻止细小颗粒(有机物或胶体物质)等的进入,一 定程度上缓解了膜污染.在停抽阶段,泥饼层可以通 过曝气冲刷而较好地去除.但是污泥浓度提高过多, 会形成较厚的泥饼层而使阻力显著增加.

3 结论

1) 在本试验操作运行条件下,外部阻力(主要 是泥饼层或凝胶层在膜表面的沉积)是膜污染阻力 的主要组成部分.因而设法减轻泥饼层的沉积可减 轻膜污染阻力.

2) 正交试验表明,污泥浓度是影响膜污染的一个重要因素,适宜的污泥浓度可以有效的减缓膜污染.适当的降低抽停比,即提高停抽时间可以有效地改善膜污染状况.曝气可以有效地减缓膜污染,但是在曝气量达到一定程度后,继续增加曝气强度对膜污染的改善不显著.

3) 在本试验操作运行条件下,最优化的组合条件为污泥浓度 5 500 mg/L,抽停时间比 10 4,曝气强度 0.3 m³/h.

参考文献

- [1] Hong S P, Bae T H, Tak T M, et al. Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors[J]. Desalination ,2002 ,143 :219 - 228.
- [2] 顾国维,何义亮,主编. 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.
- [3] Lee Wontae, Kang Seoktae, Shin Hangsik. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors [J]. J Membr Sci, 2003, 216:217 - 227.
- [4] Ueda Tatsuki, Hata Kenji, Kikuoka Yasuto, et al. Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor[J]. Wat Res, 1997, 31(3):489 - 494.
- [5] 封 莉,张立秋,吕炳南. 污泥浓度对膜生物反应器运 行特性的影响研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2003,35

·30 ·

(3):307 - 340.

- [6] Ozaki Noriatsu, Yamamoto Kazuo. Hydraulic effects on sludge accumulation on membrane surface in crossflow filtration[J]. Wat Res 2001,35(13):3137 - 3146.
- [7] 桂 萍,黄 霞,陈 颖,等. 膜生物反应器运行条件对
 膜过滤特性的影响[J]. 环境科学,1999,20(3):38 41.
- [8] 夏明芳,张利民,吴志超.平片膜生物反应器中膜污染特性的试验研究[J]. 江苏环境科技,2002,15(3):1-4.
- [9] 徐仲安,王天保,李常英,等. 正交试验设计法简介[J].

科技情报开发与经济,2002,12(5):148-150.

- [10] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国 环境科学出版社,1989.
- [11] 章非娟主编.水污染控制工程试验[M].北京:高等教 育出版社,1987.14-22.
- [12] Lee Jungmin, Ahn Won Young, Lee Chung Hak. Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged bioreactor [J]. Wat Res, 2001, 35(10):2435 -2445.

Influence of operational parameters on membrane pollution characteristics in flat sheet membrane bioreactor

WANG Zhiwei, WU Zhichao, GU Guowei, YU Guoping

(Pollution Control and Resource Reuse Research, State Key Laboratory, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract : An orthogonal array design was adopted to analyze the various operational parameters on membrane fouling in a submerged flat sheet membrane bioreactor. The order of the operational factors according to the importance to the membrane fouling should be the sludge concentration, the ratio between suction time, nonsuction time, aeration intensity. The optimum parameters are sludge concentration 5 500 mg/L, the ratio between suction time , and nonsuction time 10 4 and the aeration intensity $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$. The distribution of the various resistance was also analyzed. Test results indicated that the main part was the outside resistance, so to alleviate the aggradation of sludge cake and gelatin folium was an important measure.

Key words: flat sheet membrane bioreactor; membrane fouling; wastewater treatment

(上接第 25 页)

Separation of proline and serine by bipolar membrane electrodialysis

WANG Hui, YU Lixin

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract : Taking proline and serine as example, the theoretical feasibility and experimental achievement of the separation of neutral amino acids mixture by bipolar membrane electrodialysis were investigated. On the base of theoretical calculations of the ionic composition in the solution of mixed amino acids, the feasibility and operation of the separation by bipolar membrane electrodialysis were predicted. The theoretical prediction is in good a-greement to the experimental results. For such a system, an excellent single stage separation can be realized by the addition of suitable amount of base to the mixture. For example, a 50 % solution of the mixture will be separated into a solution with a purity of more than 90 % when appropriate amount of NaOH is added to the mixture.

Key words: bipolar membrane; electrodialysis; amino acid; proline; serine