

# 化学沉淀 - 微滤的临界混合液浓度的影响因素

高 永, 张光辉, 顾 平

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

**摘 要:** 对化学沉淀-微滤膜工艺中出现的对膜比通量具有很大影响的临界混合液浓度进行实验研究, 初步探讨临界混合液浓度出现的机理, 并分析研究其影响因素。试验结果表明, 混合液污泥的粒度分布、膜污染情况、混合液对膜面的剪切力度等因素均对临界混合液浓度有较大影响。

**关键词:** 化学沉淀; 微滤(MF); 膜比通量(SF); 临界浓度(CMLSS); 浓差极化

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2006)05-0026-04

化学沉淀-微滤膜分离技术用于低浓度重金属废水的浓缩分离, 反应器内的浓缩液可以达到很高的浓度<sup>[1]</sup>。但是, 研究发现, 由于受到浓差极化等因素的影响, 当浓缩液浓度达到某一临界浓度时, 膜比通量会迅速下降。这一临界浓度值会直接影响处理工艺的浓缩比例。因此, 提高该临界浓度值, 对于提高化学沉淀-微滤工艺处理效率, 降低运行成本, 具有很重要的意义。本文将通过实验, 研究临界混合液悬浮物浓度值的影响因素。

## 1 临界混合液悬浮物浓度的产生机理

对于一般的膜分离工程, 共同要面对的一个主要问题是微滤膜的透过流量随运行时间延长而降低。这里的膜透过性能以膜比通量 (specific flux, SF) 来表示。

研究发现, 膜比通量与混合液污泥浓度的关系存在临界点效应: 当混合液污泥浓度达到一定浓度后, 膜比通量衰减很快。本研究将恒压微滤的混合液悬浮物临界浓度 (critical mixed liquor suspended solid concentration, CMLSS) 定义为: 反应器开始运行时, 混合液悬浮物浓度低于该值时, 不会出现明显的通量下降, 高于该值时, 通量会快速下降。

按照浓差极化理论, 随着混合液悬浮固体浓度 (MLSS) 的升高, 膜面附近溶质浓度升高, 形成浓缩流动边界层 (concentrated flowing layers)。当颗粒在这一边界层累积时, 该处的浓度达到一个阈值, 此时该处的切向粘度不足以完全维持层流状态。在这一点,

会在浓缩流动层下形成一个压缩滞止滤饼层, 使得水流通道变小, 从而增加剪切速率。这一滞止滤饼层对渗透产生很大的阻力, 进而对滤膜产生很大阻力, 使得逆向推动力增大, 浓差极化阻力变大, 膜比通量随之下降<sup>[2]</sup>。在化学沉淀-微滤膜工艺的混合液中, 当 MLSS 浓度低于某一特定值, 膜比通量基本维持恒定, 当 MLSS 大于该特定值, 膜比通量迅速衰减。

## 2 试验装置及分析方法

### 2.1 运行试验装置

化学沉淀-微滤膜工艺的实验室运行工艺流程如图 1 所示。反应器的有效容积为 10.2L, 每周期处理水量为 3.2L。采用国产的聚偏氟乙烯 (PVDF) 中空纤维微滤膜组件, 平均膜孔径为 0.22 $\mu$ m, 膜表面积 0.72m<sup>2</sup>, 新膜的比通量为 42.1 L/m<sup>2</sup>·h·10kPa。反应装置由 PLC 控制。原水经提升泵进入膜反应器, 到达高水位时结束进水, 投药泵与进水同时启动投药, 调节 pH 值至指定值。出水电磁阀打开开始出

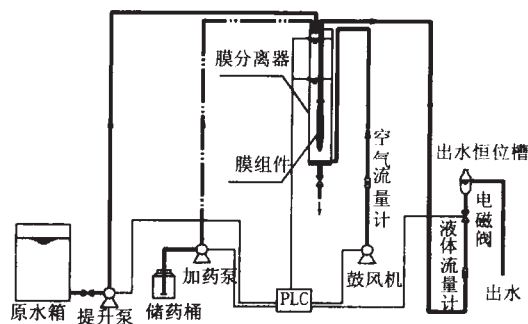


图 1 化学沉淀-微滤膜工艺试验流程图

Fig.1 Technological process for chemical sediment-MF test

收稿日期: 2005-04-05

作者简介: 高 永 (1969-) 男, 博士研究生, 研究方向为膜法水处理, 联系电话: 13932351715, E-mail: zjkgao Yong@etang.com.

水,反应器液位到达低水位停止出水,同时进水泵与加药泵启动,进入下一个运行周期。

## 2.2 试验方法

本研究中,由于原水中污染物浓度较低,悬浮物浓度也较小,不足以对膜污染产生显著的影响。所以,为便于试验,以清水代替重金属废水。通过向膜反应器中投加三氯化铁或硫酸铝作为混凝剂,然后调节 pH 值,使反应器内形成氢氧化铁或氢氧化铝絮体。通过测定不同混合液浓度 (MLSS) 时的最大流量,计算得到该浓度对应的膜比通量。并测定氢氧化铁或氢氧化铝絮体的粒度分布。对影响 CMLSS 值的因素进行研究。

## 2.3 分析项目及分析方法

MLSS:重量法, AB104-S 型光电天平 pH:复合电极法, PHS-3C 型精密酸度计, MLSS 粒度分布:激光衍射, Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪。

## 3 结果与讨论

试验结果表明, CMLSS 值主要受膜污染、混合液污泥的粒度分布、膜面剪切流速以及运行方式等因素的影响。

### 3.1 膜污染程度

通过实验发现,随着时间的延长,膜污染(这里指物理清洗无法去除的膜污染)逐渐加重, CMLSS 值也逐渐降低。

以三氯化铁为混凝剂,调节 pH 值为 10,曝气量为 13 L,测试膜污染对 CMLSS 的影响。试验共进行三个阶段。每个阶段运行结束后,对膜面进行气水冲洗,去除滤饼层。试验结果见图 2。第一阶段运行 271 个周期, CMLSS 值为 23.71 g/L;第二阶段运行 252 个周期, CMLSS 值为 17.97 g/L;第三阶段,装置运行 515 个周期,最大污泥浓度为 16.01 g/L。

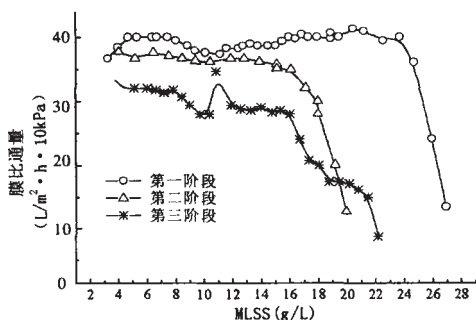


图2 膜污染程度对 CMLSS 的影响  
Fig.2 Effect of membrane fouled on CMLSS

由以上试验结果可见,新膜的 CMLSS 为 23.7 g/L,

而旧膜由于受污染及老化等原因 CMLSS 逐渐变小。这可能是由于混合液中的一些小颗粒在膜孔内沉积下来,使得过膜阻力增大,在边界层更容易发生浓差极化,使临界点效应变弱。

### 3.2 混合液污泥的粒度分布

混合液污泥浓度 (MLSS) 对膜比通量有很大影响,因为在膜的过滤过程中,膜渗透性能主要受膜面污染物的影响,膜面污染物主要来自混合液中的悬浮物质和胶体<sup>[3]</sup>。

颗粒粒度分布对过滤过程的影响是多方面的,最重要的是通过影响滤饼的孔隙状态来影响过滤过程。粒度越小的粒群,单位体积内的颗粒数就越多,粒间孔隙小,使膜的透水性变差,另外,粒群的粒度分布宽度对滤饼的孔隙率影响更大,分级差的粒群,粒度分布宽,小粒径的颗粒填充、钻隙于大粒径颗粒的孔隙中而减小了粒群的孔隙率。由此可知,在其他条件相同时,分布宽的颗粒群形成的滤饼的阻力一定大于分布窄的颗粒群形成滤饼的阻力。

引起通量下降最大的最不利的粒径范围不仅取决于滤饼层厚度,也取决于滤饼的渗透性能。因为滤饼渗透性能随颗粒粒径的减小而下降,与影响滤饼层增长的最不利粒径范围相比,影响渗透通量的最不利粒径范围向更小的粒径转移。

以 0.22 μm 的微滤膜过滤时,粒径为 0.2 μm 左右的悬浮液会在膜表面产生不希望出现的积累现象,从而在该粒径范围的悬浮液会产生最小渗透通量。而大于或小于该粒径范围的悬浮液则会产生更高的渗透通量。

能形成具有更大比阻力滤饼的小颗粒 (0.005 μm, 0.1 μm) 所形成的滤饼层更快达到稳态。能使滤饼层达到稳态所需时间最长的颗粒 (0.5 μm, 10 μm) 是我们所期望的。由于剪切扩散和惯性作用的影响,10.0 μm 的颗粒与 1.0 μm 的颗粒相比仅有很少的滤饼层厚度的增长<sup>[2]</sup>。

有研究表明,铁盐絮体颗粒大于铝盐<sup>[4]</sup>。为研究不同混凝剂对 CMLSS 的影响,进行以下试验。将新膜分别置于配制好的不同污泥浓度的 Fe (OH)<sub>3</sub> 及 Al (OH)<sub>3</sub> 混合液中并维持与实际运行相同的操作条件。试验中硫酸铝的投量为 150 mg/L,调 pH=5~6。混合液的主要成分是 Al (OH)<sub>3</sub> 絮体。待装置出水流量稳定后快速读取流量。对混合液进行粒度分析,结果见图 3,不同 MLSS 下膜比通量变化的结果如图 4。以 Fe (OH)<sub>3</sub> 为沉淀剂时颗粒的体积平均粒径大,分

布比较集中,从  $8\mu\text{m}$  到  $96\mu\text{m}$ 。混合液中  $\text{Al}(\text{OH})_3$  絮体的粒径范围在  $0.05\sim 80\mu\text{m}$ , 曲线有两个波峰值,说明  $\text{Al}(\text{OH})_3$  絮体主要集中在两个区域  $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$  和  $1\sim 10\mu\text{m}$ 。曲线的第一个峰值位于  $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ , 虽然尺寸介于这段区间的小颗粒所占的体积百分比小于 3%,但它们的尺寸与微滤膜的孔径非常接近,因而极易堵塞膜孔并沉积在膜孔内,从而导致膜的渗透通量下降。有文献报道,在曝气搅拌的淹没式膜反应器中,小颗粒物质易于沉积在膜表面,它们对膜污染的贡献较大且不易清除<sup>[9]</sup>。如果该区间的小颗粒物质具有稳定的化学性质,难溶于酸和碱,那么它们将形成不可逆的污染,对标准孔径为  $0.22\mu\text{m}$  的微滤膜极为不利。曲线的第二个峰值主要位于  $1\sim 10\mu\text{m}$ , 本段区域的颗粒尺寸远大于膜孔径,能够被微滤膜截留,其体积百分比约占 86%。还有部分颗粒位于  $10\sim 80\mu\text{m}$ , 其体积百分比约占 10%。

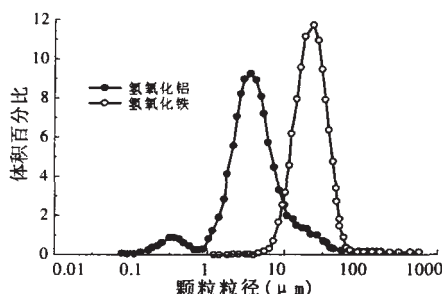


图 3 氢氧化铁混合液与氢氧化铝混合液的粒度分布

Fig.3 Granularity distribution of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mixed liquor

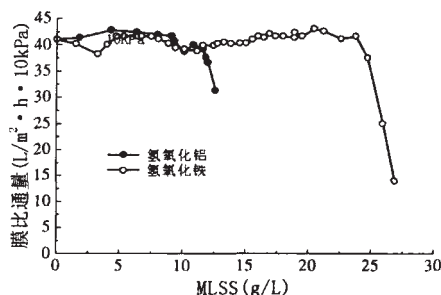


图 4 不同混凝剂的新膜的 CMLSS

Fig.4 New membrane CMLSS of different coagulants

当使用铁盐混凝剂时, CMLSS 最高可以达到  $23.7\text{ g/L}$ , 而本试验中铝盐混凝体系的 CMLSS 仅为  $5.9\text{ g/L}$ , 主要原因是氢氧化铁的粒度分布不同于氢氧化铝(见图 3)。与氢氧化铝不同的是, 氢氧化铁的粒度分布曲线只有一个峰值, 粒径大约在  $8\mu\text{m}$  到  $96\mu\text{m}$ , 其尺寸远远大于  $0.22\mu\text{m}$  的膜孔, 故膜污染主要来自大颗粒物质在膜面的沉积, 因而膜污染的速率

低于铝盐混凝体系, 膜比通量的下降速率也比较缓慢, 所以在相同或相近的气水比下, CMLSS 更大。

### 3.3 膜面剪切强度

对于淹没式中空纤维膜反应器, 膜面剪切强度主要取决于曝气强度的大小。当 MLSS 的浓度较低时, 浓差极化的影响较小, 曝气很容易将吸附到膜面的大颗粒物质吹脱下来, 但却对镶嵌在膜表面或沉积到膜孔内的小颗粒无能为力, 由于它们的含量极少, 所以膜比通量的下降非常缓慢。随着 MLSS 的增大, 浓差极化边界层的阻力也在增加, 但曝气搅拌还足以将大颗粒胶体从膜表面冲刷下来, 因而膜比通量的下降速率基本没有变化。但是, 当 MLSS 增加到临界值时, 浓差极化的影响已经非常明显, 其边界层阻力也相当可观, 曝气不能将附着于膜面的颗粒物完全冲刷下来, 大量的悬浮物沉积在膜面和膜孔内, 形成凝胶极化层和滤饼层, 因此膜比通量开始急剧下降。

从理论上讲, 曝气量越大, 对膜面的冲刷力也越大, CMLSS 会随之增大。范瑾初等人的研究结果也表明, 有搅拌情况下的滤饼层阻力低于没有搅拌的, 这是因为搅拌能促进颗粒特别是大颗粒的反向迁移, 使滤饼层阻力降低<sup>[9]</sup>。但曝气量并不能无限增大。首先, 加大曝气量会增加运行费用。其次, 曝气量太大可能会打碎氢氧化铝絮体, 影响处理效果。最后, 曝气增大到一定程度, 反应器中强烈的气流可能会阻碍水分子向膜面的迁移, 从而使膜的渗透通量下降。

当 MLSS 较低时, 混合液本体和膜面的浓差极化作用很小, 曝气搅拌足以克服浓差极化边界层的阻力并能够将吸附在膜面的大部分颗粒物质迅速冲刷下来, 此时的膜污染主要是由粒径接近膜孔尺寸的小颗粒在膜面或膜孔内的沉积造成的, 因此随着 MLSS 的增加, 膜污染的速率非常缓慢。但是, 当 MLSS 增大到一定程度时, 浓差极化的影响变得非常明显, 浓差极化边界层阻力也迅速增大, 大量的大颗粒物质被吸附到膜表面时, 一定气水比下的曝气搅拌已经不能将聚集在膜面的颗粒物完全冲刷下来时, 悬浮物质在膜面的沉积速率将迅速增加, 因而膜污染速率也明显加快。

### 3.4 运行方式

无论采用何种运行方式, 膜比通量在下降过程中都存在 CMLSS, 即悬浮物浓度超过该值时, 膜比通量迅速下降。本研究以硫酸铝为混凝剂, 比较了连续运行与间歇运行时 CMLSS 的差别。连续运行是

指反应器每天 24h 不间断运行,而间歇运行则是每天只连续运行 8h,其余时间间歇。试验结果表明,间歇运行的 CMLSS 值为 11.9 g/L,显著大于连续运行的 5.9 g/L,见图 5,其原因可能与混合液 SS 的粒度分布和浓差极化有关。在两次间歇运行的闲置期间,混合液的部分悬浮物沉淀到反应器底部,而膜组件则完全浸泡在上清液中;膜两侧渗透压力的消失使膜表面的附着颗粒物与膜面的作用力减弱,因而部分附着在膜面的大颗粒物质可能会重新进入混合液;另外膜孔还有可能膨胀使部分本来嵌入膜孔的小颗粒进入中空纤维膜内部,进而随出水排出,因而间歇运行的时间长于连续运行,而且在同样的 MLSS 下膜比通量较大。

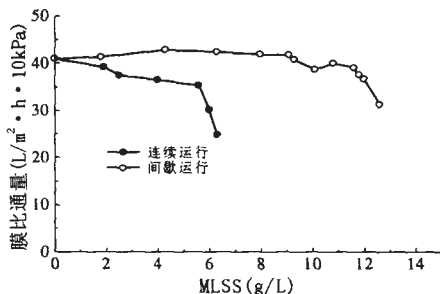


图 5 以硫酸铝为混凝剂膜通量随 MLSS 的变化情况  
Fig.5 Change of membrane flux with MLSS changing when coagulant was  $Al_2(SO_4)_3$

## 4 结 论

化学沉淀-微滤膜分离工艺会出现 CMLSS。提

高该值有助于延长运行周期。CMLSS 主要受膜污染、混合液污泥的粒度分布、膜面剪切流速以及运行方式等因素的影响。随着膜污染逐渐加重,CMLSS 值也逐渐降低。当混合液污泥的粒度接近或低于膜孔时,会出现较低的 CMLSS 值。通过适当提高曝气量加大膜面的剪切力度、投加合适的混凝剂,增大混合液污泥的粒度以及采用渐斜运行的方式均可以提高 CMLSS 值,提高膜反应器的运行效率。

## 参考文献:

- [1] Gao Yong. Treatment of the wastewater containing low level 24, Am using flocculation micro-filtration process[J]. Separation and purification Technology, 2004, 40:183-189.
- [2] Sandeep Sethi, Mark R Wiesner. Modeling of transient permeate flux in cross-flow membrane filtration incorporation multiple particle transport mechanisms [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 136:91-205.
- [3] T Carroll. The effect of cake and fibre properties on flux declines in hollow-fibre microfiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 189:67-178.
- [4] André Lerch, Stefan Panglisch, Rolf Gimbel. Research Experiences in direct potable water treatment using coagulation/ultrafiltration [C]. IWA Specialty Conference, 2004, Seoul, Korea: 103-112.
- [5] Sung-il Choi, Sung-gi Kim, Jeyong Yoon *et al.* Particle behavior in air agitation submerged membrane filtration [J]. Desalination, 2003, 158(1-3):181-188.
- [6] 董秉直,曹达文,管晓涛,范瑾初,李景华,徐强.混凝对膜过滤的影响[J].中国给水排水,2002,12:18-20.

## FACTORS AFFECTING THE CRITICAL MIXED LIQUOR SUSPENDED SOLID CONCENTRATION IN CHEMICAL PRECIPITATION-MICROFILTRATION PROCESS

Gao Yong, Zhang Guang-hui, Gu Ping

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

**Abstract:** The critical mixed liquor suspended solid concentration (CMLSS) of Chemical precipitation- microfiltration process had remarkable effects on the membrane specific flux. The occurring mechanism and the influencing factors of CMLSS were studied. The test results showed that the factors, such as granularity distribution of the MLSS, membrane fouling, shearing force on the membrane surface, were the main affecting factors of CMLSS.

**Key words:** chemical precipitation; microfiltration (MF); membrane specific flux (SF); critical mixed liquor suspended solid concentration (CMLSS); concentration polarization

## 简 讯

### 日本用蟹壳提炼物质去除工业废水中苯酚

蟹壳通常都被作为垃圾一丢了之。然而经日本东京工业大学专家之手,垃圾竟成了宝贝,从蟹壳中提出的脱乙酰多糖能有效清除工业废水中的有毒物质苯酚。据《日经产业新闻》报导,研究人员通过实验证实,按照这种方法处理过的工业废水中苯酚含量能达到环保要求。同时,脱乙酰壳多糖几乎可以 100%回收再利用,酶也有 70%左右能再利用。此方法处理工序简单,而且成本低廉。

(吴玉坤)