氯化铁絮凝法减轻膜污染*

布 多,张 颖,顾 平
(天津大学环境科学与工程学院,天津 300072)

摘要:采用氯化铁絮凝法去除膜生物反应器混合液中难降解的大分子有机物,确定 Fe^{3+} 的最佳投加量为60 mg/L,该工艺可显著降低混合液中 COD_{Cr},减轻膜污染,并且对膜生物反应器中的生物相活性没有影响。

关键词:膜生物反应器;膜污染;氯化铁;絮凝;膜通量
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-1264(2003)06-0046-03

Retarding Membrane Fouling by Ferric Chloride

BU Duo, ZHANG Ying, GU Ping
(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Ferric chloride was used to remove the non-degradable organics in the mixed liquid of MBR. It was showed that the optimum dosage of Fe(Ⅲ) is 60 mg/L without any negative effect on the optimum in MBR. COD_{Cr} in the mixed liquid was decreased remarkably and membrane fouling was retarded by using this method.

Key words: membrane bioreactor; membrane fouling; ferric chloride; coagulation; flux

膜污染是限制膜应用技术发展的主要因素之一。国内外学者对不同膜生物反应器处理不同废水时的膜污染情况进行了细致深入的研究[1],如E. Tarien等在对分置式好氧膜生物反应器的研究中认为,数量占绝对多数的生物絮体是导致膜污染的主要原因;K. H. Choo等在研究厌氧消化液组成对膜透过性的影响时发现,与消化液中其它组分相比,混合液中的微小胶体尽管数量相对较少但对沉积层贡献最大[2];刘锐等人对传统活性污泥法与膜生物反应器的对比研究表明[3],与传统活性污泥法系统相比,在膜生物反应器中混合液TOC随时间上升阶段,膜生物反应器中的高分子物质由于膜的高效截留作用而累积,含量远高于传统活性污泥法中的相应值。

在前期试验过程中发现,膜生物反应器混合液中累积的难降解大分子有机物是造成膜污染的主要因素之一,胡允良等也得出了相似的结论[4]:即难降解的大分子有机物不断被膜截留,在反应器内累积并在膜的表面形成泥饼层,并造成膜孔堵塞,使得膜通量不断下降,缩短了膜的使用寿命。因此,去除混合液中难降解的大分子有机物和胶体物质(如:胞外聚合物),就成为了解决膜污染问题的重要环节之一。

絮凝工艺可以有效去除大分子量和胶体物质[5],因此在本研究中我们拟采用氯化铁絮凝法去除膜生物反应器混合液中难降解的大分子有机物和胶体物质,并确定适宜的投加量,在不影响反应器内生物相活性的前提下降低膜生物反应器中混合液的 COD_{Cr},减轻膜污染;运转一个膜生物反应器提供混合液并验证其效果。

1 材料与方法

1.1 实验方法

烧杯实验使用6个相同的1000 mL烧杯,采用DBJ-621型六联定时变速搅拌机进行絮凝过程的搅拌。实验所测定的 COD_{Cr}、NH_4-N、pH值、浊度的测定均使用标准方法,生物相观测采用普通光学显微镜,膜通量是通过玻璃转子流量计测得膜出水流量,再除以膜面积计算得出。

1.2 膜生物反应器装置及原水水质

膜生物反应器试验装置见图1。原水箱中装有人工配制的生活污水,启动提升泵提升污水到高位水箱,污水再由高位水箱自动流入恒位水箱并补给到反应器中。由时间继电器控制间歇出水方式(出水8 min,停水2 min),并以此形式连续运行,出水经电磁阀、流量计流入恒位水槽,恒位水槽与反应器的液位差即为膜的工作压力(压力恒定),出水流量由流量计显示并控制。整个试验过程中进水与曝气均保持连续,曝气量由空气流量计控制。

* 基金项目:国家"十五"重大科技专项("863"计划)(2002AA601240)
收稿日期:2003-06-30

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

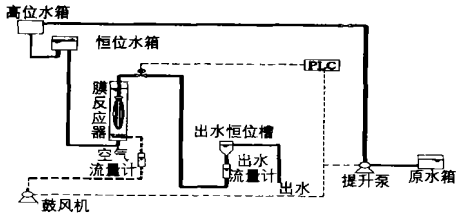

图 1　膜生物反应器试验装置示意图

膜生物反应器采用由天津膜天膜工程技术有限公司生产的聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维微滤膜组件,膜的公称孔径为 0.22 μm,有效面积为 0.5 m^2。膜生物反应器的设计出水流量为 4 L/h,气水比、水力停留时间和污泥龄均参照以往的试验经验,分别为 20:1、6 h 和 30 d。原水使用人工配制的生活污水,碳源来自葡萄糖,氮源来自尿素,后改为硫酸铵,磷来自磷酸二氢钾,另外还添加了一些微量元素,其水质见表 1。

表 1　原水水质

水质参数	浊度 (NTU)	COD_{Cr} (mg/L)	氨氮 (mg/L)	pH	水温(℃)
范围	36.9～91.9	127.9～358.6	37～39.5	4.3～7.6	22.0～29.5
均值	58.80	224.72	20.64	5.98	26.10

2　结果与讨论

2.1　烧杯试验

我们首先进行了不同浓度氯化铁对膜生物反应器混合液中 COD_{Cr}去除及其生物活性的影响试验,在确定了适合的氯化铁投加量以后,又在该投加量下进行了加入氯化铁与未加入氯化铁两种情况下混合液 COD_{Cr}随曝气时间变化的对比试验,以观察氯化铁絮凝对生物相的影响,试验过程中对混合液的 COD_{Cr}、pH 值、浊度以及反应器内的生物相进行了监测。

2.1.1　氯化铁投加量试验

在 6 个相同的 1000 mL 烧杯中各加入 500 mL 来自膜生物反应器的活性污泥混合液(MLSS 约为 5 500 mg/L),并在每个烧杯中分别加入不同量的氯化铁溶液使得水样中 Fe(Ⅲ)的浓度分别为 0、20、40、60、80、100 mg/L,用 DBJ—621 型六联定时变速搅拌机搅拌 20 min 后静置沉淀 30 min,再分别取其上清液进行 COD_{Cr}、pH 值、浊度的监测,同时用显微镜对每个烧杯中的生物相进行观测,确定氯化铁的最佳投加量。

如图 2 所示,混合液的 COD_{Cr}浓度随着氯化铁投加量的增加而缓慢降低,当加氯化铁投加量达到 60 mg/L 时,混合液的 COD_{Cr}有突降,而此后随着氯化铁投加量的增加,COD_{Cr}的降低十分缓慢。混合液的浊度和 pH 值也随着氯化铁投加量的增加而减小,当氯化铁投加量为 60 mg/L 时,混合液的浊度由最初的 124.9 NTU 下降到 5.3 NTU,而混合液的 pH 值则由 7.80 下降到 6.85(见表 2)。

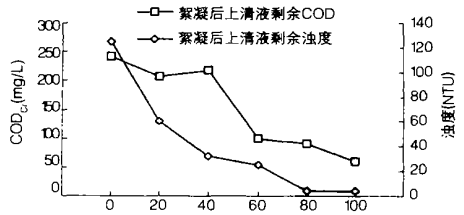

图 2　加氯化铁量对混合液 COD_{Cr}的影响图

表 2　各项检测结果表

Fe(Ⅲ)投加量 (mg/L)	pH 值	生物相观察结果
0	7.80	发现有轮虫、大量的钟虫、盖纤虫、鞭毛虫、漫游虫等微生物,而且它们的活动都十分活跃。
20	7.54	鞭毛虫消失,其他同上。
40	7.37	与上相比,微生物活性稍减。
60	6.85	同上。
80	5.08	轮虫消失,且其他微生物活动迟钝。
100	3.77	微生物数量极少,且活动迟钝。

从表 2 还可发现,混合液中含 Fe(Ⅲ)浓度对活性污泥中微生物的生存有着一定的影响,随着氯化铁含量的增加,不仅使微生物的种类、数量减少而且微生物活性随之下降。当混合液中氯化铁的含量超过 60 mg/L 以后,污泥混合液中的微生物的种类及其数量明显下降,严重地影响了污泥的活性。这是因为:混合液中氯化铁生成 $Fe_n(OH)_m^{x+}$,在此过程中混合液失去大量的 OH^- 而使得混合液的酸度不断增强,混合液中氯化铁含量超过 60 mg/L 时,pH 值降到了 6.0 以下,该环境已不适合微生物的生存,使其失去了活力。

2.1.2　投加氯化铁对混合液性状的影响

根据前一试验确定的氯化铁最佳投加量(Fe(Ⅲ) = 60 mg/L),对加氯化铁与未加氯化铁两种情况下混合液 COD_{Cr}随曝气时间变化进行了对比试验,以确定氯化铁投加对生物活性的影响。我们在两个相同的 1000 mL 烧杯各加入 500 mL 相同的来自膜生物反应器的污泥混合液,其中一个烧杯中加入氯化铁使混合液中 Fe(Ⅲ)浓度为 60 mg/L,而另一个烧杯中则不投加氯化铁。在相同的曝气状态下,每 30 min 监测一次两个烧杯中上清液的 COD_{Cr},连续监测 9 h,观察氯化铁投加对生物降解作用的影响,特别是对 COD_{Cr}去除效果的影响。

由图 3 可见,原始混合液与投加 Fe(Ⅲ) 60

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

mg/L 的混合液的 COD_{Cr} 均随时间而降低,但投加氯化铁的混合液 COD_{Cr} 刚开始时降得很快,在最初半个小时内由 241.00 mg/L 降至94.57 mg/L,这一大幅度的降低可以归因为絮凝有效地去除了大量的有机物,之后 COD_{Cr} 则缓慢下降,最后基本稳定在 50～60 mg/L 左右;而未加入氯化铁的原始混合液 COD_{Cr} 下降趋势则一直比较缓慢,直到 5 h 以后才稳定在 100 mg/L 左右。

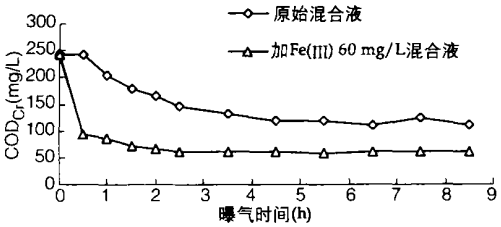

图 3 加氯化铁对混合液 COD_{Cr} 的影响图

这是因为,在混合液中加入氯化铁时,其水解形成 $Fe_n(OH)_m^{x+}$ 胶体,而 $Fe_n(OH)_m^{x+}$ 胶体通过絮凝作用使混合液中难降解的大分子有机物形成絮体,再通过沉淀作用去除。而未加入氯化铁的烧杯中,活性污泥中微生物只能去除那些易降解的有机物,而难降解的大分子有机物则在混合液中累积,难以有效地去除。所以,在试验进行 5 h 以后,两根曲线基本保持平行,而之间的差值就是由难降解的大分子有机物造成的。

2.2 膜生物反应器混合液 COD_{Cr} 与膜通量的变化

整个运行期间,膜生物反应器对生活污水的处理效果很好,出水浊度均低于 1 NTU,出水 COD_{Cr} 平均值为 9.89 mg/L,氨氮平均值为 0.40 mg/L,完全达到国家建设部生活杂用水水质标准(CJ 25.1 - 89)中的相应要求。

图 4 所示是混合液 COD_{Cr} 与膜通量之间的变化关系。

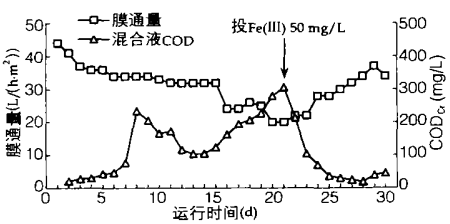

图 4 膜通量随混合液 CODCr 的变化曲线图

在运行的第 8 天,混合液 COD_{Cr} 突升,这是因为我们改变了原水配方,微生物未能及时适应的缘故,其后几天微生物逐步驯化,混合液 COD_{Cr} 随之降低;在第 14 天,微生物作用趋于稳定,混合液 COD_{Cr} 恢复了上升趋势,膜通量也有一个明显的下降。从整个运行阶段来看,混合液 COD_{Cr} 的累积趋势是十分明显的,在运行的第 21 天,混合液 COD_{Cr} 累计达到 306.37 mg/L,膜通量也降至 20 L/(h·m^2)。此时,根据烧杯试验得到的结论,我们向反应器中投入了 50 mg/L 的氯化铁(以 Fe(Ⅲ)计),之后几天,混合液 COD_{Cr} 明显降低,到第 28 天降至 19.50 mg/L,而随后又开始缓慢上升;而膜通量在投加氯化铁之后也相应恢复,在第 29 天升为 37 L/(h·m^2),此后开始下降。混合液 COD_{Cr} 的最低值与膜通量的最高值并不完全同时发生,这说明混合液 COD_{Cr} 变化对膜通量的影响有滞后性。投加氯化铁之后,对膜生物反应器的生物相活性没有可以观察到的影响,混合液中 pH 与氨氮均略有降低,而其后没有大幅度的变化。

3 结论

难降解的大分子有机物在膜生物反应器中的累积,是造成膜污染的主要因素之一,采用氯化铁絮凝法去除膜生物反应器混合液中难降解的大分子有机物,减轻膜污染取得了很好的效果,并得出以下结论。

3.1 氯化铁的投加可以有效降低混合液中 COD_{Cr} 和浊度,在本研究中其最佳投加量为 60 mg/L;

3.2 氯化铁的投加对微生物活性有一定影响,这可能是由于投加氯化铁造成 pH 过低,影响了生物的活性,但将其投加量控制在 60 mg/L 以下时,其影响是可以忽略的;

3.3 在实际运行的膜生物反应器中投加50 mg/L 氯化铁后,混合液 COD_{Cr} 值有明显下降,且膜通量得到了有效的恢复。

参考文献

[1] 顾国维,何义良. 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. 291 - 302.

[2] K- H. Choo, I- J. Kang, S- H. Yoon, H. Park, J- H. Kim, S. Adiya and C- H. Lee. Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors[J]. Water Science and Technology, 2000, 41(10 - 11): 363 - 371.

[3] 刘锐,黄霞,刘若鹏,等. 膜生物反应器和传统活性污泥工艺的比较[J]. 环境科学,2001,22(3): 20 - 24.

[4] 胡允良. 污泥上清液的有机物浓度及其生物降解性[J]. 上海环境科学,1998,17(8): 12 - 15.

[5] T. Carroll et al. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment[J]. Wat. Res., 2000, 34(11): 2861.

作者简介:布多(1972 -)男,藏族,西藏人,天津大学 2001 级硕士研究生,研究方向为水处理技术与污染控制,发表论文 3 篇。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net