

混凝/膜过滤过程中泥饼层对膜污染的影响研究

宫 徽, 金正宇, 王凯军

(清华大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 混凝/膜过滤过程可以分离、浓缩污水中有机物,有望实现生活污水的直接处理。但混凝/膜过滤过程中形成的化学泥饼层对膜污染的影响复杂。通过超滤杯过滤试验,证实了混凝/膜过滤过程中形成的化学泥饼层可以提高膜通量,并能增强有机物截留效果,减缓膜的不可逆污染。在泥饼层过滤模式下,四次过滤后膜通量能够恢复到初始通量的85%,这对设计有自动水力清洗设备的膜混凝反应器的长期运行具有现实意义。

关键词: 混凝/膜过滤; 污水浓缩; 泥饼层; 膜污染

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2014)11-0081-05

Effect of Cake Layer on Membrane Fouling in Coagulation/Membrane Filtration Process

GONG Hui, JIN Zheng-yu, WANG Kai-jun

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Coagulation/membrane filtration process could directly treat domestic sewage by separating and concentrating pollutants. The effect of cake layer formed in coagulation/membrane filtration process on membrane fouling was complex. The ultrafiltration cell test proved that the cake layer could improve membrane flux, enhance rejection rate of organic compounds and alleviate the irreversible membrane fouling. In cake layer filtering mode, membrane flux could be restored to 85% of the initial flux after four filtration cycles, which had practical significance for the long operation of coagulation/membrane reactor with automatic hydraulic cleaning equipment.

Key words: coagulation/membrane filtration; sewage concentration; cake layer; membrane fouling

混凝吸附过程可以实现膜污染的控制,膜工艺与混凝吸附过程的简单结合已经得到实际应用^[1-2]。因此,摒弃生物絮凝过程,结合化学混凝的膜分离过程有望实现生活污水的直接物化处理,利用膜过滤过程直接浓缩和处理污水的新型膜技术是潜在研究点^[3]。

膜污染过程不仅与过滤料液性质相关,还与过

滤模式相关。混凝吸附过程中产生的化学污泥絮体会在膜表面形成泥饼层,进而对膜过滤过程产生复杂影响^[4]。目前对于泥饼层对膜污染影响的认识并不一致。在MBR中,一般认为膜污染阻力主要来自泥饼层,控制泥饼层形成是膜污染控制的主要手段^[5-7]。然而,Mark等提出具有吸附能力的泥饼层可作为预过滤层,吸附过滤料液中的大分子物质,避

基金项目: 环保公益性行业科研专项(201209053-4); 清华大学自主科研计划项目(20121087922)

免其进入膜孔内部而造成不可逆污染; Arora 等对酵母菌和蛋白质的混合液进行过滤,发现悬浮酵母菌的存在抑制了牛血清蛋白引起的膜污染^[8]; Liu 等提出脱氮颗粒污泥形成的泥饼层可对膜起到预过滤保护作用^[9]; Cai 等还发现,具有吸附功能的泥饼层可形成微颗粒过滤过程,减缓地表水膜过滤过程中的膜污染^[10]。鉴于此,笔者通过死端过滤试验,考察了混凝/膜过滤过程中化学泥饼层对膜通量和截留效果的影响,并对混凝絮体与泥饼层的性质做了初步探讨。

1 材料和方法

1.1 生活污水水质

试验所用生活污水取自北京肖家河污水厂初沉池出水,基本性质如下:浊度为 101 ~ 188 NTU、COD 为 231 ~ 300 mg/L、TP 为 6 ~ 12 mg/L、TN 为 50 ~ 60 mg/L、pH 值为 7.84 ~ 8.03。

1.2 超滤杯死端过滤试验

通过开展超滤杯死端过滤试验,考察生活污水在混凝/膜过滤过程中形成的泥饼层对膜污染的影响。超滤杯死端过滤试验装置自行搭建,见图 1。

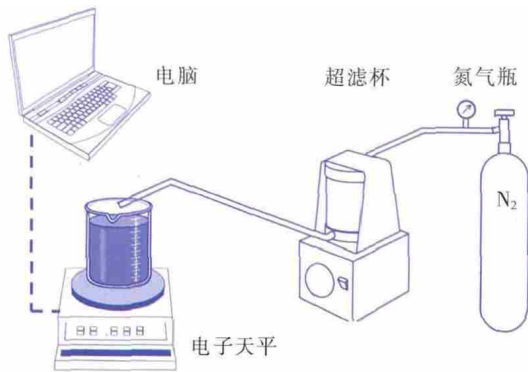


图 1 超滤杯试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of dead-end filtration cell

超滤杯(型号为 Stirred Cell 8400,直径为 76 mm,体积为 400 mL)与氮气瓶相连,由氮气提供稳定压力。超滤杯过滤出水收集在烧杯中,烧杯置于电子天平上。通过与电子天平相连的电脑实时记录累积出水质量,数据经处理后获得相应膜过滤通量。试验用膜为亲水性 PVDF 微滤膜,膜孔径为 0.22 μm,有效过滤面积为 45.4 cm²。

1.3 试验步骤

超滤杯试验分批次在四种模式(见图 2)下进行,每批过滤试验都使用全新型片。全新型片使用前在超纯水中浸泡至少 2 h,并在 10 kPa 下过滤超

纯水至少 200 mL 直到通量稳定。试验在室温 [(20 ± 2) °C] 下进行。在各个批次试验的单个过滤结束后,使用超纯水小心冲刷整个膜片,将泥饼层全部冲刷掉。泥饼层清洗结束后,再在 10 kPa 下过滤超纯水至少 200 mL 直到通量稳定,此时获得的通量记为膜清洗后清水通量。

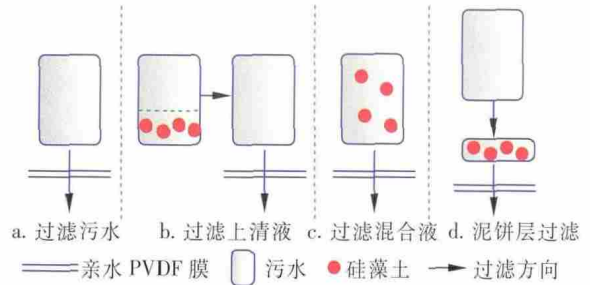


图 2 四种过滤模式示意

Fig. 2 Schematic diagram of four filtration models

四种模式的过滤条件一致,压力恒定为 10 kPa。过滤结束并清洗泥饼层后再次过滤,每种模式重复过滤五次。四种过滤模式的操作过程不同,模式一:直接过滤污水 100 mL;模式二:生活污水经过硅藻土混凝吸附处理,静置后取上清液 100 mL 过滤;模式三:取投加等量硅藻土的生活污水混合液 100 mL 直接进行过滤;模式四:生活污水投加等量硅藻土进行混凝吸附处理,静置后取下层 10 mL 混凝沉淀浓液过滤,在膜表面形成均匀泥饼层,之后在 10 kPa 下取上清液 90 mL 过滤。新膜和形成泥饼层后的膜外观见图 3。

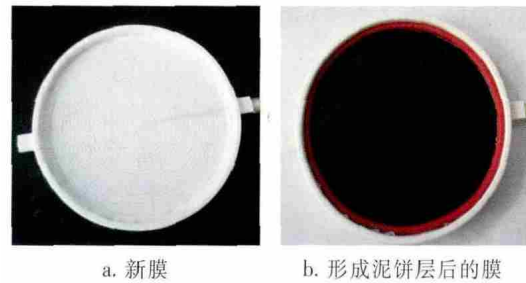


图 3 新膜和形成泥饼层后的膜外观

Fig. 3 Membrane before and after cake layer formation

不同模式下的硅藻土混凝吸附条件均一致,具体步骤如下:在污水中投加硅藻土 5 g/L,快速(500 r/min)搅拌 20 min,之后慢速(100 r/min)搅拌 10 min。硅藻土混凝吸附试验前后测定原水和上清液的 COD 和浊度,并计算去除率。

1.4 分析方法

目前关于膜阻力的划分并没有统一的方

法^[11,12]。本文依据能否通过水力清洗方式恢复初始通量而将膜阻力 R_t 划分为膜自身阻力 R_m 、膜内部吸附污染阻力 R_f 和泥饼层污染阻力 R_c 。三部分污染阻力与膜通量的相关关系如下:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f + R_c)} \quad (1)$$

其中 R 代表膜阻力, m^{-1} ; J 代表膜过滤通量, m/s ; μ 代表滤液粘度, $Pa \cdot s$; P 代表压力, Pa 。各部分阻力的计算公式如下:

$$\begin{cases} R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_0} \\ R_f = \frac{\Delta P}{\mu J_2} - R_m \\ R_c = \frac{\Delta P}{\mu J_1} - R_m - R_f \end{cases} \quad (2)$$

式中 J_0 表示初始膜通量, J_n 表示第 n 次清洗后获得的清水通量。污泥比阻 α 是表示污泥过滤特性的综合指标, 与泥饼层阻力以及泥饼层单位面积的沉积质量相关^[13], 其计算公式如下:

$$R_c = \frac{\alpha \times M}{A_m} = \frac{\alpha V C_b}{A_m} \quad (3)$$

其中 α 代表污泥比阻, m/mg ; M 代表单位膜面积上泥饼质量, mg ; V 代表滤液的体积, L ; C_b 代表滤液中悬浮物浓度, mg/L ; A_m 代表膜过滤面积, m^2 。

COD 采用微回流消解比色法测定; TSS 采用重量法测定; pH 值使用 HACH Sension1 pH 测定仪测定; 粒径分布使用 Mastersizer 2000 测定, 分形维数采用粒径拟合法获得; 浊度使用便携式浊度仪测定。

2 结果与讨论

2.1 不同过滤模式下泥饼层对膜通量的影响

比较前三种过滤模式, 微滤膜直接过滤污水时, 膜通量下降最快, 同时在过滤结束时通量最低; 过滤上清液时次之; 过滤混合液时通量下降较慢, 过滤结束时通量相对最高。前三种过滤模式下膜污染程度

排序为: 直接过滤污水 > 过滤上清液 > 过滤混合液。

污水中的溶解性有机物、胶体以及颗粒态物质都会引起膜阻力上升, 进而导致膜通量下降。混凝吸附过程通过对膜污染物的去除可减缓膜污染的程度。经过硅藻土混凝吸附处理后, 污水中胶体以及悬浮态物质发生聚集, 同时一部分溶解性有机物得到吸附去除。通过硅藻土混凝吸附后, 对 COD 和浊度的去除率分别达到 59.1% 和 57.3%, 从而减缓膜通量下降速度, 使得在过滤上清液模式下的膜通量下降较慢。

进一步比较过滤上清液和混合液时的通量变化, 可以看到在混合液过滤过程中形成的泥饼层能起到进一步减缓膜污染、提高膜通量的作用。这可能是过滤过程中化学混凝污泥形成的泥饼层起到了预过滤作用, 从而提高了膜通量。为了验证这一点, 预先在微滤膜表面形成泥饼层, 进而过滤相同体积的污水, 进行泥饼层过滤试验, 结果如图 4 所示, 可以看出, 通量达到稳定后维持了较长时间, 证实了混凝/膜过滤过程中形成的泥饼层具有截留膜污染物、防止膜污染物进入膜孔的预过滤作用。其中预先在膜表面形成泥饼层对膜污染的控制作用更为明显。

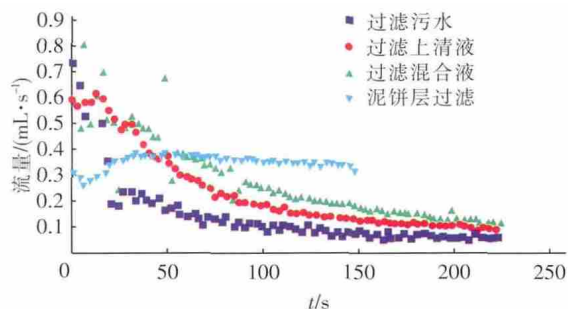


图 4 四种过滤模式下膜通量变化
Fig. 4 Flux in four filtration models

2.2 混凝/膜过滤过程中阻力分布

经过计算, 得到四种过滤模式下的膜阻力分布情况, 如表 1 所示。

表 1 四种过滤模式下的膜阻力分布

Tab. 1 Resistance distribution in four filtration models

项 目	R_m/m^{-1}	$R_m: R_t/\%$	R_f/m^{-1}	$R_f: R_t/\%$	R_c/m^{-1}	$R_c: R_t/\%$	R_t/m^{-1}	$\alpha/(m \cdot kg^{-1})$
模式一	7.71E+10	4.28	1.37E+11	7.62	1.59E+12	88.10	1.8E+12	1.80E+14
模式二	6.72E+10	10.31	1.30E+11	19.87	4.55E+11	69.82	6.52E+11	1.03E+14
模式三	7.06E+10	12.77	4.64E+10	8.39	4.36E+11	78.85	5.53E+11	1.48E+11
模式四	7.05E+10	70.37	1.44E+10	14.42	1.52E+10	15.21	1.00E+11	5.16E+09

比较直接过滤污水和过滤上清液两种过滤模式, 其 R_f 值接近, 说明造成膜不可逆污染的物质无

法通过硅藻土有效去除, 而直接过滤污水时形成的 R_c 远大于过滤上清液时的数值, 说明混凝吸附过程

去除了一部分膜可逆污染物。在泥饼层存在的混合液过滤模式下, R_f 值大大降低, 说明泥饼层通过预过滤的保护作用, 避免了大量不可逆污染物进入膜孔内部, 降低了膜不可逆污染阻力, 这有助于水力清洗条件下膜通量的恢复和膜材料寿命的延长; 而滤饼层引起的 R_c 绝对值并不高, 基本与过滤上清液时的数值相当, 意味着泥饼层的存在不会大幅度提高膜过滤的能耗。在泥饼层过滤模式下, R_f 进一步降低, 说明预先形成的泥饼层对膜的预过滤保护作用更强, 同时泥饼层本身阻力的绝对值也相对较小。

同时可以看到, 四种过滤模式下的污泥比阻大小关系为: 直接过滤 > 过滤上清液 > 过滤混合液 > 泥饼层过滤, 说明化学污泥絮体形成的泥饼层相对疏松多孔, 阻力较小。MBR 中形成的泥饼层的污泥比阻一般在 10^{14} m/kg 数量级, 脱水污泥的污泥比阻一般在 10^{11} m/kg 数量级, 而本试验中由预先过滤形成的泥饼层污泥比阻为 5.16×10^9 m/kg, 远远低于活性污泥比阻。而在过滤混合液过程中形成的泥饼层污泥比阻有所上升, 这是由于泥饼层在形成过程中, 混合液中胶体有机物等物质与絮体被膜孔截留和吸附引起的。

2.3 泥饼层对有机物截留效果的影响

经过静态的硅藻土混凝吸附过程, 对 COD 的去除率为 59.1%, 出水 COD 为 107.9 mg/L。而混凝后再经过微滤膜过滤, 出水 COD 浓度下降到 68.1 mg/L, 去除率达到 74.2%, 此时的 COD 去除率基本与直接微滤过滤污水(出水 COD 为 68.5 mg/L, 去除率为 74.1%) 时相当, 说明混凝吸附去除的有机物同时可以被微滤膜截留, 而絮凝过程对可以通过微滤膜的小分子物质的去除效果甚微。

而在泥饼层存在的情况下, 有机物的截留率升高。过滤混合液和泥饼层过滤模式下的出水 COD 分别为 38 和 23.7 mg/L, 去除率分别为 85.6% 和 91%。可见, 泥饼层过滤模式下截留效果最好。

2.4 泥饼层对膜通量恢复效果的影响

膜通量恢复程度通过 nRT 来表征, $nRT = J_n / J_0^{[14]}$ 。其中 n 为循环试验次数, J_n 为第 n 次试验膜清洗后的通量, J_0 为初始膜通量。在四种过滤模式下, 分别循环重复进行了四次相同的过滤过程, 即 n 最大为 4。 nRT 代表膜清洗后恢复效果。结果表明, 在直接过滤污水和过滤上清液模式下, 膜恢复通量不断降低, 四次过滤后仅为初始通量的 20% ~

30%; 而在泥饼层过滤模式下, 四次过滤后膜通量依然恢复到初始通量的 85%。泥饼层的存在减少了小分子物质进入膜孔内形成不可逆污染的机会, 起到了预过滤的效果, 说明在相对长期膜过滤过程中, 泥饼层过滤有助于维持经反复膜水力清洗后通量的稳定, 这对实际膜混凝反应器的长期运行具有指导意义。

2.5 絮体性质对泥饼层的影响

在混合液过滤模式下测定溶液中粒径分布, 结果如图 5 所示, 混合液中 $D_{50} = 21 \mu\text{m}$, 粒度分布比较集中。

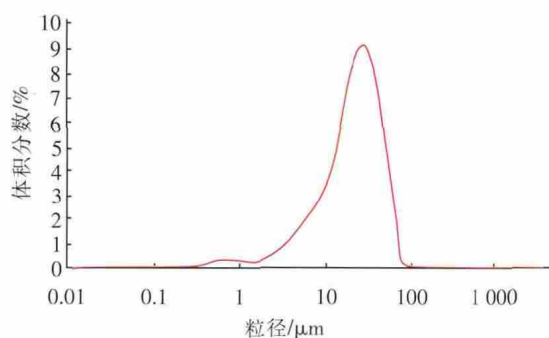


图5 混合液粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of mixed liquor

在膜过滤过程中, 泥饼层的阻力一般占主导地位。泥饼层阻力大小与絮体本身的结构相关。具体来讲, 絮体结构决定了泥饼层的内部和外部孔隙度以及压缩强度等。分形维数可以在整体上表征絮体的结构特征。本文使用 Mastersizer 公司提供的光散射法测定絮体分形维数。在 MBR 中, 典型活性污泥的分形维数为 1.6 ~ 2.2, 通过投加混凝剂, 可以提高活性污泥絮体粒径, 进而降低絮体分形维数。纪婧在 MBR 中投加 100 ~ 1 000 mg/L 硫酸铝、氯化铁和聚合氯化铝后, 絮体分形维数稳定在 2 左右^[2]。本试验经过混凝吸附后混合液分形维数为 2.09。与 MBR 活性污泥泥饼层相比, 形成硅藻土化学混凝吸附泥饼层的絮体粒径大, 强度高, 可压缩性差, 使得泥饼层过滤性能较好。

3 结论

① 硅藻土混凝吸附过程可以去除一部分膜可逆污染物, 但无法去除膜不可逆污染物。混凝膜过滤过程可以有效提高膜通量, 在泥饼层过滤模式下效果更为明显。

② 混凝/膜过滤过程可以提高有机物截留率。在过滤混合液和泥饼层过滤模式下, 有机物截留率

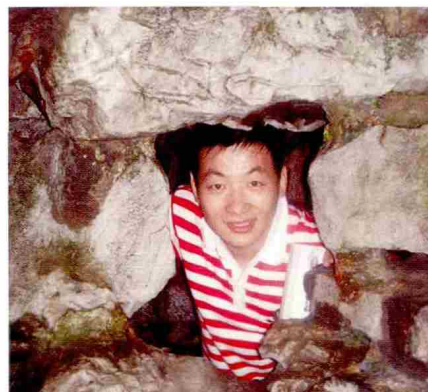
分别提高到 85.6% 和 91%。

③ 化学絮体泥饼层的存在能够通过预过滤的保护作用,减少小分子污染物进入膜孔内部的机会,进而改善膜的不可逆污染,从而延长膜寿命。在泥饼层过滤模式下,四次过滤后膜通量能够恢复到初始通量的 85%。对设计有自动水力清洗设备的膜混凝反应器的长期运行具有现实意义。

④ 化学絮体泥饼层的预过滤性质与混凝絮体的性质相关。硅藻土形成的混凝絮体 $D_{50} = 21 \mu\text{m}$,分形维数为 2.09,与 MBR 中形成的活性污泥相比,絮体粒径相对较大,强度相对较高,可压缩性较差,使得泥饼层过滤性能较好。

参考文献:

- [1] 詹俊英,董秉直,冯晶. 混凝改善超滤膜过滤性能的研究[J]. 给水排水, 2008, 34(3): 21-25.
- [2] 纪婧. 絮凝剂对减缓膜-生物反应器膜污染速率的效果和机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [3] Ramona G, Green M, Semiat R *et al.* Low strength gray water characterization and treatment by direct membrane filtration[J]. Desalination, 2004, 170(3): 241-250.
- [4] Zhang H M, Gao J F, Jiang T *et al.* A novel approach to evaluate the permeability of cake layer during cross-flow filtration in the flocculants added membrane bioreactors[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(24): 11121-11131.
- [5] Lee J, Ahn W Y, Lee C H. Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor[J]. Water Res, 2001, 35(10): 2435-2445.
- [6] Chu L B, Li S. Filtration capability and operational characteristics of dynamic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment[J]. Sep Purif Technol, 2006, 51(2): 173-179.
- [7] Wang X M, Li X Y, Huang X. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): characterisation of the sludge cake and its high filtration resistance[J]. Sep Purif Technol, 2007, 52(3): 439-445.
- [8] Arora N, Davis R H. Yeast cake layers as secondary membranes in dead-end microfiltration of bovine serum albumin[J]. J Membr Sci, 1994, 92(3): 247-256.
- [9] Liu Y J, Sun D D. Membrane fouling mechanism in dead-end microfiltration of denitrifying granular sludge mixed liquors developed in SBRs at different calcium concentrations[J]. J Membr Sci, 2012, 396(3): 74-82.
- [10] Cai Z X, Benjamin M M. NOM fractionation and fouling of low-pressure membranes in microgranular adsorptive filtration[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(20): 8935-8940.
- [11] 罗虹, 顾平, 杨造燕. 投加粉末活性炭对膜阻力的影响研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(2): 1-4.
- [12] 王志伟, 吴志超, 顾国维, 等. 厌氧膜生物反应器膜污染特性研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(1): 11-14.
- [13] McCarthy A A, Walsh P K, Foley G. Experimental techniques for quantifying the cake mass, the cake and membrane resistances and the specific cake resistance during crossflow filtration of microbial suspensions[J]. J Membr Sci, 2002, 201(1/2): 31-45.
- [14] Hashino M, Hirami K, Katagiri T *et al.* Effects of three natural organic matter types on cellulose acetate butyrate microfiltration membrane fouling[J]. J Membr Sci, 2011, 379(1/2): 233-238.



作者简介: 宫徽(1987-), 男, 山东潍坊人, 博士研究生, 主要研究方向为污水处理及资源化利用、膜法海水淡化。

E-mail: kbghko@gmail.com

收稿日期: 2013-12-23