

一体式膜生物反应器出水方式对膜污染的影响

马莉¹, 堵国成¹, 陈坚^{1*}, 沈志松²

(1. 江南大学生物工程学院工业生物技术教育部重点实验室, 无锡 214036; 2. 江苏省微生物研究所, 无锡 214063)

摘要: 探讨了一体式膜生物反应器出水方式对膜污染的影响和采用 Flundlich 等温吸附方程来表征膜污染的可行性。在相同运行条件下, 实验测得真空抽吸-空气反吹、真空泵抽吸和自吸水泵抽吸 3 种出水方式的吸附曲线方程依次为 $2.59c_e^{1/0.957}$ 、 $7.415c_e^{1/1.369}$ 和 $7.10c_e^{1/1.015}$ 。试验结果表明, 膜生物反应器的出水方式对膜污染有明显的影响, 其中真空抽吸-空气反吹间隙运行方式引起的膜污染程度最轻。采用 Flundlich 等温吸附方程表征膜污染状况是可行的。

关键词: 膜生物反应器; 膜污染; 吸附; 出水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0085-04

Influence of Effluent Discharging Modes on Membrane Fouling in a Submerged Membrane Bioreactor

MA Li¹, DU Guocheng¹, CHEN Jian^{1*}, SHEN Zhisong²

(1. School of Biological Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Jiangsu Institute of Microbiology, Wuxi 214063, China)

Abstract: The influence of effluent discharging modes on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor was evaluated, and the feasibility of the characterization of membrane fouling using Flundlich isothermal adsorption equation was also explored in this paper. Under the same operation conditions, the adsorption equations of three discharging modes of vacuum pump drawing combined with air back-blowing, vacuum pump drawing and suck pump drawing were $2.59c_e^{1/0.957}$, $7.415c_e^{1/1.369}$ and $7.10c_e^{1/1.015}$. Experiment results showed that the effluent-discharging mode had a significant influence on membrane fouling in the submerged membrane bioreactor. Among three discharging modes, the membrane fouling degree in the mode of vacuum pump drawing combined with air back-blowing was the lightest. The experimental results also indicated that Flundlich isothermal adsorption equation is applicable in the characterization of membrane fouling.

Key words: membrane bioreactor; membrane fouling; adsorption; effluent discharging

膜生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)是高效膜分离技术和传统活性污泥法相结合的一种新型水处理工艺^[1~3], 具有处理效率高、出水水质好、活性污泥产量少、处理设施占地面积小等优点。但是, 作为膜技术固有缺陷的膜污染问题同样也存在于膜生物反应器之中。引起膜污染的因素是多方面的, 除了废水水质的原因外, 与膜材料、膜组件构型、生物反应器结构和工艺操作条件等都有关系^[4~6]。然而, 有关膜生物反应器出水方式对膜污染影响的研究报道还不多见。

目前, 膜生物反应器的出水主要有自吸水泵抽吸、真空抽吸和真空抽吸-空气反吹等方式。其中, 自吸水泵抽吸出水方式的应用最为广泛, 而真空抽吸-空气反吹这种出水方式还未见有实际应用的报道。本文主要探讨了一体式膜生物反应器 3 种出水方式对膜污染的影响, 并对采用膜表面吸附容量和吸附曲线来表征膜污染的可行性进行了试验分析。为膜污染的防治、延长膜的使用寿命、降低操作成本以及

膜生物反应器的推广应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置和工艺流程如图 1 所示。

试验装置如图 1 所示。好氧反应器总容积 8 L, 膜组件为杭州浙大凯华膜技术有限公司生产的中空纤维微滤膜, 膜材质为聚丙烯, 膜孔径为 0.1 μm , 膜面积为 0.5 m^2 。反应器的液位通过自动液位控制器与进水泵的连动来调节。由曝气泵提供的空气通过微孔曝气器进入水体, 为微生物提供氧的同时减少污泥在膜面的沉积。由自动程序控制器控制自吸泵、真空泵、空压机和曝气泵的启动和开启。

1.2 膜污染的表征和测量

收稿日期: 2003-03-31; 修订日期: 2003-06-11

基金项目: 科技部国际合作重点项目资助(2002DF000006)

作者简介: 马莉(1979~), 女, 工学硕士, 电话: 0510-5868439, e-mail: rosemarywx@yahoo.com.cn.

* 通讯联系人

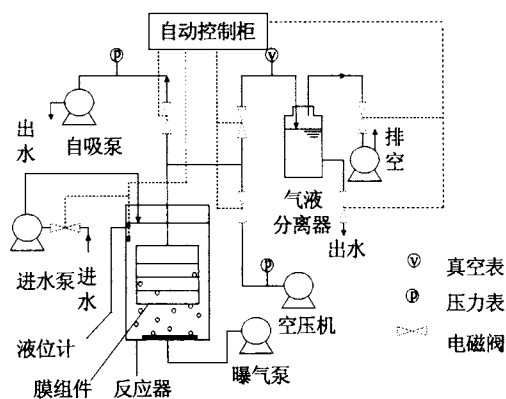


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Sketch map of apparatus

通常用于表征膜污染的参数和方法主要有: ①膜阻力: 用 Darcy 方程和相关实验数据计算膜阻力的变化^[1]; ②出水流量: 固定出水压力, 测定膜出水流量的变化^[7]; ③出水压力: 固定膜出水量, 测定膜出水压力的变化^[8]. 本文提出了采用测定吸附容量 X/A (单位膜面积 A 上污染物的吸附量 X) 的方法来表征膜污染.

在化学工程中, 常用 Flundlich 等温吸附方程^[9]来表征固体物质的吸附性能:

$$q_e = X/M = ac_e^{1/n} \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附容量, 即单位重量吸附剂所吸附的溶质的重量 (g/g), X 为吸附剂所吸附的溶质 (吸附质) 的重量 (g), M 为吸附剂重量 (g), a 和 $1/n$ 是与某些环境因素相关的常数, c_e 是吸附质在溶液中的平衡浓度.

在有关膜污染机理的研究中, 众多研究结果表明, 由于膜表面吸附力的作用, 污染物在膜表面和膜孔内的吸附和沉积是膜生物反应器中膜污染的主要成因^[10-12]. 被吸附物质主要有悬浮物 (微生物为主)、胶体和溶质, 其中大约 75% 是胶体物质^[5]. 因此, 采用 Flundlich 等温吸附方程来表征膜污染就更为直观和合理. 值得指出的是, 在化学工程中通常是把数个不同剂量的吸附剂放在相同浓度的吸附质中, 然后根据相应的 X/M 和 c_e 值来绘制吸附曲线^[9]. 在膜生物反应器中, 如果同样采用该方法来绘制吸附曲线就比较麻烦. 因此, 本文采用测定同一个膜组件在不同起始浓度吸附质中的吸附容量 X/A , 然后用一组 X/A 和 c_e 来绘制吸附曲线. 此处, A 为膜面积, 吸附容量 (X/A) 为吸附质在单位膜面积上的吸附量. 因此, (1) 式需要修改为:

$$q_e = X/A = ac_e^{1/n} \quad (2)$$

在有关膜污染的试验中, 通常直接采用活性污

泥或地表水中的黏土等胶体物质为吸附质. 这些天然的胶体吸附质重现性较差, 而本文使用标准浊度溶液 (六次甲基胺-硫酸胍聚合物) 为吸附质, 具有很好的重现性和可操作性, 尤其适宜于用来进行膜生物反应器设备和工艺操作参数的快速筛选.

1.3 分析方法

浊度用分光光度法测定, 测定方法和标准浊度溶液的配制见文献^[13];

1.4 操作方法

(1) 配置 4~5 个浊度在 50~400 NTU 的标准浊度溶液各 5 L, 按浊度由小到大的顺序, 依次置于膜生物反应器中进行试验, 膜组件必须浸没于溶液之中.

(2) 启动曝气装置, 连续曝气 5 min, 取样测定溶液的起始浊度值 Z_0 .

(3) 启动进出水自动控制系统, 按出水 10 min、间歇 5 min 的程序进行连续操作^[8]; 调节起始出水的流量约 50~60 mL/min 左右, 调节水温; 每隔一定时间取样测定反应器中溶液的浊度, 直到其浊度值在 1 h 内不再下降为止, 记录溶液的平衡浊度值 Z_e ; 在取样的同时也测量、记录出水流量.

(4) 计算吸附容量 X/A , 其中 X 为吸附量, A 为膜组件的面积, $X = (c_0 - c_e)V$, V 为溶液体积, c_0 和 c_e 分别为溶液的起始浓度和平衡浓度, 每 1 单位浊度相当于 13.75 mg/L 的浓度; 按 (2) 至 (4) 步骤, 分别测定浊度在 50~400 NTU 间 4~5 个不同起始点的膜吸附容量 X/A .

(5) 用 4~5 个不同起始浊度条件下的 X/A 和 c_e 值, 按 $\ln(X/A) - \ln c_e$ 作图, 根据图中直线的斜率和截距值, 计算出吸附方程 $X/A = ac_e^{1/n}$.

(6) 为保证测量的准确性, 每一种出水方式和空白实验都采用同一规格的新 (鲜) 膜组件进行试验. 同时经常检查液位控制器的工作状态是否正常, 严格保持液位的恒定. 每次取样前要把反应器器壁上附着的颗粒冲洗进反应器溶液之中.

2 试验结果

2.1 静止无出水条件下膜吸附容量研究

静止无出水是指生物反应器运转过程中始终无进水也无出水的状态, 此时无外力作用于膜面上. 按前述试验方法, 分别测定浊度在 50~400 NTU 间 4 个不同起始点的膜吸附容量 X/A . 测定结果列于表 1 和图 2.

表 1 无出水状态下吸附容量和进水浊度的关系¹⁾

Table 1 Relationship between adsorption capacity and the turbidity of influent without drawing								
起始浊度 Z_0 / NTU	起始浓度 c_0 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	平衡浊度 Z_e / NTU	平衡浓度 c_e / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	表观吸附 量 ²⁾ x / g	累积吸附量 X / g	吸附容量 X/A / $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	$\ln c_e$	$\ln(X/A)$
55.9	0.77	54.2	0.74	0.15	0.15	0.3	- 0.294	- 1.204
80	1.1	78.7	1.08	0.15	0.30	0.60	- 4.024	- 0.511
106	1.46	103.5	1.42	0.20	0.50	1.00	- 3.370	0
228.5	3.14	222.6	3.06	0.40	0.90	1.80	- 2.511	0.588
495	6.81	476.5	6.55	1.30	2.20	4.40	- 1.369	1.482

1) 反应器溶液温度为 12 ℃, $V=5 \text{ L}$, $A=0.5 \text{ m}^2$, 运行时间 4 h.
2) 表观吸附量 $x=(c_0-c_e)V$, 累积吸附量为该浊度下的表观吸附量加上前几个表观吸附量的总和.

2.2 自吸泵抽吸出水方式试验

设置 10 min 抽吸出水, 5 min 间歇的自动控制程序, 按前述方法测量膜的吸附容量(X/A), 试验结果见图 3.

2.3 真空泵抽吸出水方式试验

设置 10 min 真空抽吸出水, 5 min 间歇的自动控制程序, 按前述方法测量膜的吸附容量(X/A), 试验结果见图 4.

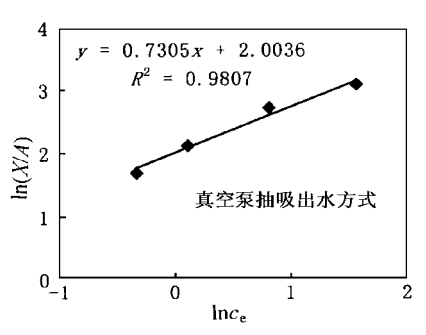
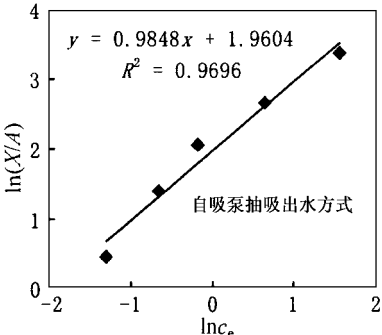
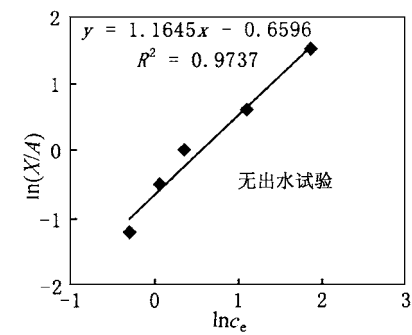


图 2 吸附容量与平衡浓度间的关系
Fig.2 Relationship between $\ln(X/A)$ and $\ln c_e$ in the mode of no drawing

图 3 吸附容量与平衡浓度间的关系
Fig.3 Relationship of $\ln(X/A)$ and $\ln c_e$ in the mode of suck pump drawing

图 4 吸附容量与平衡浓度间的关系
Fig.4 Relationship of $\ln(X/A)$ and $\ln c_e$ in the mode of vacuum pump drawing

2.4 真空抽吸-空气反吹出水方式试验

设置 10 min 真空抽吸出水, 5 min 空气反吹的自动控制程序, 按前述方法测量膜的吸附容量(X/A), 试验结果见图 5.

表 2 初始浊度约为 400 NTU 时 3 种出水方式下的出水浊度/ NTU
Table 2 Effluent turbidity of 3 drawing modes at $Z_0=400 \text{ NTU}$

出水方式	t/h			
	1	2	3	4
自吸泵抽水	≤ 4	≤ 4	≤ 4	≤ 4
真空泵抽水	≤ 4	≤ 4	≤ 4	≤ 4
真空泵-空气反吹	≤ 4	≤ 4	≤ 4	≤ 4

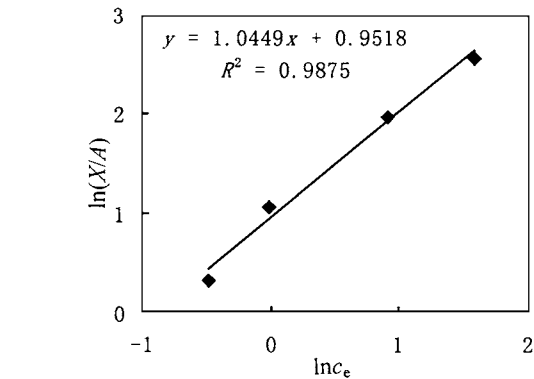


图 5 真空抽吸-空气反吹出水方式的吸附容量与平衡浓度间的关系
Fig.5 Relationship of $\ln(X/A)$ and $\ln c_e$ in the mode of vacuum pump drawing with air back-blowing

2.5 膜出水浊度

在测定膜吸附容量的同时, 对出水的浊度也进行了检测, 部分测定结果列于表 2.

3 讨论

3.1 吸附容量和吸附曲线

表 1 和图 2~5 是无出水、自吸水泵抽吸、真空泵抽吸和真空抽吸-空气反吹 4 种出水状态下, 膜吸附容量 $\ln(X/A)$ 与平衡浓度 $\ln c_e$ 之间的关系. 结果显示, 4 种出水状态的 $\ln(X/A)$ 与 $\ln c_e$ 间都有着良好的线形关系.

表 3 是根据图 2~5 中 $\ln(X/A)$ 与 $\ln c_e$ 间的关系, 用 Flundlich 等温吸附方程处理的 4 种出水状态下膜的吸附曲线方程. 假设平衡浊度 Z_e 都为 100 NTU(浓度为 $c_e=1.375 \text{ g/L}$), 4 种出水状态的吸附容量(X/A)分别是: 无出水 0.749 g/m^2 、真空抽吸-空气反吹 3.612 g/m^2 、真空泵抽吸 9.370 g/m^2 和自吸水泵抽吸 9.715 g/m^2 .

表 3 各种出水方式下的膜吸附曲线方程

Table 3 Membrane adsorption equations in different effluent drawing modes

出水方式	无出水	自吸水泵抽吸	真空抽吸	真空抽吸-空气反吹
吸附方程 $X/A = ac_e^{1/n}$	$0.517c_e^{1/0.858}$	$7.100c_e^{1/1.015}$	$7.415c_e^{1/1.369}$	$2.590c_e^{1/0.957}$

上述实验结果说明：①Flundlich 等温吸附方程能很好地适用于膜污染的表征。②外作用力加剧了膜的污染。真空抽吸-空气反吹、真空泵抽吸和自吸水泵抽吸 3 种出水状态的膜吸附容量分别要比无出水状态高 6.99、18.12 和 18.79 倍。显然，膜生物反应器出水时，真空泵或自吸水泵施加于膜面上的抽吸力，极大地加剧了膜的污染。③出水方式对膜的污染有明显的影响。在 3 种出水方式中，真空抽吸-空气反吹出水方式的膜污染程度最小，其吸附容量要比真空泵抽吸和自吸水泵抽吸方式分别小 2.59 倍和 2.69 倍，而真空泵抽吸和自吸水泵抽吸方式的吸附容量基本相同。空气反吹可以使吸附在膜表面和膜微孔内的部分污染物冲洗掉，减轻膜的污染。而在出水流量基本相同的条件下，真空泵和自吸水泵施加于膜面上的抽力应该是基本相同的，其吸附容量也应该基本相同。在本文中，自吸水泵抽吸的膜吸附容量比真空泵抽吸的略高些，其原因是前者的出水流量（约 60 mL/min）比后者（约 50 mL/min）要略大些。

3.2 表观吸附量与累积吸附量

本文 1.2 节中已说明，绘制膜等温吸附曲线的方法与绘制活性炭等温吸附曲线的方法有所不同。本文的方法是，测定同一膜组件在不同起始浓度吸附质中的吸附容量 X/A ，然后用一组 X/A 和 c_e 来绘制吸附曲线。因此，在测定不同起始浓度下的膜吸附量时，需要区分表观吸附量与累积吸附量之不同，如表 1 所示。当启用一个新膜组件时，膜表面无任何吸附质。因此在测定第 1 个起始浓度下的膜吸附量时，不必考虑膜表面吸附质的累积问题。但是，在测定第 2 个起始浓度下的膜吸附量时，膜表面在上一次运行中已经积累了一层吸附质。这一层吸附质的存在，减少了膜应有的吸附量。如果仅用 $(c_0 - c_e)$ 值来计算该起始浓度下的吸附量，所得结果就会偏小。显然应该把上一次运行中膜的吸附量叠加进本次的吸附量中，才是该起始浓度下的实际吸附量。因此，称 $x = (c_0 - c_e)$ 为表观吸附量，又称表观吸附量叠加前几次的吸附量 $X = (c_0 - c_e) + x_1 + x_2 + \dots + x_n$ 为累积吸附量。在计算某一起始浊度下的膜吸附容量时，应该使用累积吸附量 X 来进行计算。

3.3 出水水质

表 2 是初始浊度约为 400 NTU 时 3 种出水方

式下的出水水质，表中数据显示 3 种方式的出水的浊度全部小于 4 NTU（分析方法的最低检出限），当然，在其它较低起始浓度下的出水的浊度也都小于 4 NTU。这说明无论采用何种出水方式，都不会影响膜生物反应器的出水水质。

4 结论

(1) 膜生物反应器的出水方式对膜污染有明显的影响。在相同试验条件下，真空抽吸-空气反吹较真空泵抽吸和自吸水泵抽吸运行方式引起的膜污染程度轻。

(2) 试验结果表明，本文所提出的用 Flundlich 等温吸附方程 $(q_e = X/A = ac_e^{1/n})$ 来表征膜污染状况的方法是可行的，用标准浊度溶液来作为膜生物反应器中的模拟污染物也是可行的。该方法具有快速、简单、重复性好等优点，可用于膜生物反应器工艺操作参数、膜材料和组件结构参数的快速筛选。

(3) 上述结论，尚需要用实际生活污水和更大规模的生物反应器来进行更深入地研究。

参考文献：

[1] 顾国维. 膜生物反应器[M]. 北京：化学工业出版社，2002. 30~32.

[2] Cote P, D Thompson. Wastewater treatment using membranes: the North American experience[J]. Wat. Sci. Tech., 2000, 41(10-11): 209~215.

[3] 吕红, 等. 分体式膜-生物反应器在废水处理中的工艺条件[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 61~64.

[4] 许坚, 许振良. 膜生物反应器污水处理过程中膜生物污染的研究进展[J]. 水处理技术, 2002, 28(3): 125~128.

[5] Bouhabila E H, Aim R H, Buisson H. Fouling characterization in membrane bioreactors[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22-23: 123~132.

[6] 莫翟, 等. 混凝-微滤膜组合净水工艺中膜过滤特性及其影响因素[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 45~49.

[7] 杨磊, 王栋, 张静姝, 周集体, 等. 超滤膜生物反应器处理生活污水的试验研究[J]. 膜科学与技术, 1999, 19(3): 29~31.

[8] 桂萍, 黄霞, 钱易. 膜-生物反应器运行条件对过滤特性的影响[J]. 环境科学, 1999, 20(3): 38~41.

[9] 叶振华. 化学吸附分离过程[M]. 北京：中国石油化工出版社，1992. 46~48.

[10] Blanpain P, Hermia J, Lenoel M. Mechanisms governing permeate flux and protein rejection in the microfiltration of beer with a cyclopore[J]. J. Membr. Sci., 1993, 84: 37~51.

[11] Choo K H, Lee C H. Effect of anaerobic digestion broth composition on membrane permeability[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(9): 173.

[12] Chen V, Fane A G. Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation[J]. J. Membr. Sci., 1997, 125: 109~121.

[13] 国家环保局编. 水和废水分析监测方法(第三版)[M]. 北京：中国环境科学出版社，1989. 98~99.