

使用铁盐混凝方法延缓膜污染

张颖¹, 牛志广²

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 采用铁盐混凝方法延缓处理生活污水的膜生物反应器的膜污染. 确定了铁盐的投加量, 考察了铁盐投加对膜生物反应器中微生物的影响. 在实际运行的膜生物反应器中加入混凝剂三氯化铁(以铁计 20~60 mg/L), 且在曝气约 2 h 后排泥, 测得该膜生物反应器中的难降解有机物浓度降低, 同时膜通量有所恢复, 表明铁盐混凝方法可有效延缓膜污染.

关键词: 膜污染; 混凝; 三氯化铁; 膜生物反应器

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137 (2007) 09-1066-05

Mitigating Membrane Fouling by Coagulation

ZHANG Ying¹, NIU Zhi-guang²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China;

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

Abstract: A membrane bioreactor (MBR) treating domestic wastewater was operated to verify that coagulation can mitigate membrane fouling. The dosage of ferric salt was tested and the influence of ferric salt on the microorganisms' activity in the MBR was observed. Ferric chloride (20 — 60 mg/L as Fe(III)) was dosed into an operating MBR, and after aeration for about 2 hours, sludge was discharged as usual. At the end of the process, non-biodegradable organics in mixed liquor decreased and the specific flux of the membrane increased in the MBR. The result shows that coagulation, which can be used in the MBR process for treating wastewater, has great potential to mitigate membrane fouling.

Keywords: membrane fouling; coagulation; ferric chloride; membrane bioreactor

膜生物反应器工艺将活性污泥法与膜法分离有机结合, 大量研究证明, 膜生物反应器的出水水质良好, 可以直接回用^[1]. 然而膜污染问题却限制了膜生物反应器的大规模应用, 膜污染会造成膜通量的下降, 从而增加膜生物反应器的运行成本^[2]. 曝气^[3]、投加粉末活性炭^[4-5]、气和(或)水反洗^[6]以及化学清洗^[7]等措施已被用于控制膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)中的膜污染, 采用混凝作为预处理工艺缓解其他类型膜反应器的膜污染也有报道^[8], 但这些技术都还有待完善.

膜污染物的主要来源是混合液中的活性污泥, 而

活性污泥的组成是复杂而多变的, 其中包括微生物及其代谢产物、大分子有机物、小分子有机物、溶解性有机物以及固体颗粒. Tardieu 等人^[9]在研究好氧膜生物反应器过程中得出结论, 认为数量占优的微生物是导致膜污染的主要因素. 而 Choo 等人^[10]在研究厌氧消化液与膜通量的关系时发现, 微生物胶体在膜污染过程中起主要作用. 刘锐等人^[11]发现与传统活性污泥法相比, 膜生物反应器中的大分子有机物浓度明显较高. 笔者在以前的研究^[12]中也发现, 在一个长时间运行的处理生活污水的膜生物反应器中, 难降解有机物会在混合液中累积, 导致滤

收稿日期: 2006-11-09; 修回日期: 2007-05-30.

基金项目: 天津市科技攻关计划重大项目(05YFGDGX10000-2); 天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室开放课题(060533); 南开大学科研启动基金资助项目(J02017).

作者简介: 张颖(1977—), 女, 博士.

通讯作者: 张颖, zhangying@nankai.edu.cn.

饼层增厚并阻塞膜孔,从而缩短膜的使用寿命,而胡允良^[13]也得出了同样的结论.以上研究表明,去除膜生物反应器中的难降解有机物是延缓膜污染的一个可行方法.

因为生物降解和混凝可以去除不同分子量的有机物,有较好的互补作用^[14],而且笔者在前期的相关实验中发现铁盐的投加导致的膜污染很小,而且铁盐造成的膜污染属于可逆污染,可以得到很好的恢复^[15].因此,本研究中采用向膜生物反应器中投加适量的混凝剂三氯化铁的方法来去除大分子有机物,延缓膜污染.

1 实验方法

首先进行烧杯实验来确定不同浓度三氯化铁对膜生物反应器混合液上清液中 COD_{Cr} 的去除效果及其对生物活性的影响.从处理生活污水的膜生物反应器中取活性污泥混合液(原水水质参数见表1),向6个烧杯中各加入 800 mL (MLSS 约为 5 500 mg/L).再加入三氯化铁溶液,使得每个烧杯中 Fe³⁺ 的浓度依次为 0、20、40、60、80 和 100 mg/L,采用 DBJ-621 型六联定时变速搅拌机搅拌,20 min 后停止搅拌,再静置沉淀 30 min 后取上清液进行 COD_{Cr} 浓度、pH 值和浊度的监测,同时用光学显微镜对每个烧杯中的生物相(主要是原生动物与后生动物)进行观测,确定三氯化铁的投加量范围.在该投加量内,对 COD_{Cr} 有较高去除率而同时对微生物活性无明显影响.

表 1 膜生物反应器原水水质参数

Tab.1 Parameters of raw water quality in MBR

水温/°C	pH 值	浊度/NTU	COD _{Cr} / (mg · L ⁻¹)	氨氮 / (mg · L ⁻¹)
13.5	7.69	107.8	222.23	62.06

确定适合的三氯化铁投加量范围以后,取该投加量范围的最大值,进行了加入三氯化铁与未加入三氯化铁两种情况下混合液延时曝气对比实验,实验过程中对混合液上清液的 COD_{Cr} 浓度、pH 值和浊度进行了监测,并采用普通光学显微镜对生物相活性进行了观察.

在确定了铁盐的投加量,并验证了在铁盐投加量不大于 60 mg/L 的情况下其对微生物活性没有显著影响后,向两个正在运行的处理实际生活污水的膜生物反应器中分两次间歇投加了铁盐,铁盐投加后膜生物反应器仍按照正常工艺运行,并在约 2 h 后排泥,之后将混合液静置 30 min 后取其上清液测 COD_{Cr} 浓度,并测定水膜通量值.

2 结果与讨论

2.1 铁盐投加量的确定

烧杯实验结果如图 1 和图 2 所示.从图 1 可以发现,活性污泥混合液上清液中有机物的浓度和浊度均随着铁盐投加量的增加而降低;但是图 2 表明,随着铁盐投加量的增加,单位质量铁盐所去除的有机物的量是降低的,也就是说,随着铁盐投加量的增加,铁盐对于有机物的去除效率是降低的,那么在有机物去除率满足要求的情况下,应该选择较低的铁盐投加量,以提高工艺的经济性.

综合分析图 1 和图 2,在铁盐投加量为 60 mg/L 时,对于混合液中 COD_{Cr} 的去除有一个突变,再增加铁盐投加量对 COD_{Cr} 的去除效率显著降低.在铁盐投加量分别为 20 mg/L 和 40 mg/L 时,其单位投加量对于有机物的去除率较高,但其绝对去除量略低.在铁盐投加量分别为 80 mg/L 和 100 mg/L 时,其对混合液有机物的绝对去除量进一步增加,但其单位去除效率也进一步降低.因此,铁盐的投加量范围应该是 20~60 mg/L.

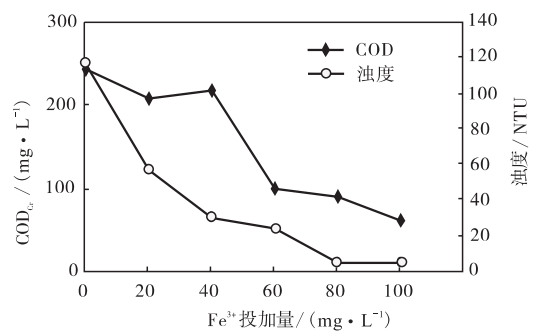


图 1 铁盐投加量对混合液有机物与浊度去除的影响

Fig.1 Influence of ferric salt dosage on organics and turbidity removal in mixed liquor

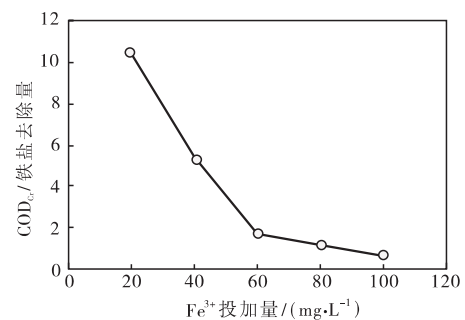


图 2 铁盐投加量对混合液有机物单位质量铁盐去除量的影响

Fig.2 Influence of ferric salt dosage on organics per ferric salt removal in mixed liquor

表 2 记录了不同铁盐投加量对活性污泥混合液 pH 值和微生物活性的影响. 可以发现, 铁盐的投加对混合液 pH 值的影响非常显著, 混合液 pH 值随着铁盐投加量的增加而降低. 当铁盐投加量为 60 mg/L 时, 混合液 pH 值降为 6.85, 已接近微生物适宜生存的 pH 值的下限 (pH=6.5), 此时鞭毛虫已经消失, 其他可观测到的微生物活动也变得较为迟缓; 当铁盐投加量进一步增加时, pH 值进一步降低, 已无法满足微生物的生存条件, 因此, 铁盐的最高投加量应不超过 60 mg/L.

表 2 铁盐投加量对混合液 pH 值和微生物活性的影响

Tab.2 Influence of ferric salt dosage on pH and microorganism's activities in mixed liquor

铁盐投加量/ (mg · L ⁻¹)	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、鞭毛虫和漫游虫等微生物, 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, 微生物活动较迟缓, 其活性稍减
60	6.85	与上相比, 微生物活动较迟缓, 其活性稍减
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

在确定了铁盐的投加量范围之后, 为了进一步印证在该范围内铁盐的投加不会对活性污泥的活性产生显著影响, 我们又进行了铁盐投加的对比实验.

2.2 验证铁盐投加量的对比实验

该实验从正在运行的处理实际生活污水的膜生物反应器中取活性污泥混合液各 800 mL, 分别放入两个 1000 mL 的烧杯中, 使用微孔曝气头进行延时曝气的实验, 以观察活性污泥对有机物的降解效果. 为了观察在最不利情况下铁盐对微生物的影响, 在其中一个烧杯内加入了 60 mg/L 的铁盐, 另一个烧杯则作为空白样进行对比, 实验情况如图 3 所示.

观察图 3 可以发现, 两个活性污泥系统在曝气 5 h 以后, 对有机物的去除已趋于稳定, 未投加铁盐的活性污泥系统去除的有机物量 (以 COD_{Cr} 计) 约为 120 mg/L, 而投加铁盐的活性污泥系统去除的有机物量约为 180 mg/L, 两者之间的差值为 60 mg/L, 其含义为在微生物对有机物的降解达到极限时铁盐所去除的有机物. 因此, 在 COD_{Cr} 值为 250 mg/L 的混合液中, 可以生物降解部分为 120 mg/L, 可以被混凝去除的部分为 60 mg/L, 二者均不能去除的部分为 70 mg/L.

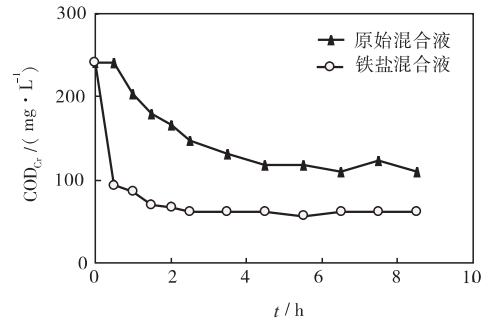


图 3 铁盐对混合液中有有机物去除量的影响

Fig.3 Influence of ferric salt on removal of organics in mixed liquor

进一步分析图 3, 在 0.5 h 时测得的两个系统中 COD_{Cr} 浓度之差为 150 mg/L, 这是在投加 60 mg/L 铁盐后实际去除的有机物量, 该值大于两个活性污泥系统趋于稳定后 (曝气 5 h 以后) COD_{Cr} 的差值 60 mg/L, 这说明加入 60 mg/L 铁盐后所去除的有机物中, 有一部分是可以由微生物降解来去除的, 而此时由于铁盐的投加量较大, 代替了本应由微生物完成的工作, 与微生物产生了竞争, 实际上未能充分发挥微生物的降解能力, 表明铁盐的投加过量. 此外, 即使认为铁盐对微生物的去除量为 150 mg/L, 微生物对于有机物的降解仍有 30 mg/L, 也就是说在铁盐投加量为 60 mg/L 的情况下, 微生物的活性仍然可以维持.

该实验进一步确定了铁盐投加量的范围为 20~60 mg/L, 而在实际应用中, 从经济角度考虑, 铁盐的投加量应取较小值.

2.3 在实际运行膜生物反应器中的铁盐投加实验

在确定了铁盐的投加量, 并验证了在铁盐投加量不大于 60 mg/L 的情况下对微生物活性没有显著影响后, 向实际运行的两个处理生活污水的膜生物反应器中分两次间歇投加了铁盐, 实验结果见图 4 和表 3.

在运行的第 21 d, 向两个反应器中同时加入铁盐 50 mg/L (以铁计). 加铁盐之前, 在膜生物反应器 A 中混合液 COD_{Cr} 浓度为 306.37 mg/L, 而此时原水的 COD_{Cr} 浓度仅为 198.44 mg/L, 加入铁盐后混合液 COD_{Cr} 浓度在随后几天中持续降低, 一直降至 19.50 mg/L, 同时膜生物反应器 A 的出水比通量也相应地从 0.95 LMH/kPa 升至 1.98 LMH/kPa. 在膜生物反应器 B 中的混合液 COD_{Cr} 浓度在投加铁盐之前为 196.70 mg/L, 投加后的情况与膜生物反应器 A 类似, 降至 11.84 mg/L, 膜生物反应器 B 的出水比通量也在随后的几天内从 0.92 LMH/kPa 升至 3.40 LMH/kPa.

在运行的第 114 d, 向两个反应器中同时加入 20 mg/L (以铁计). 加铁盐之前膜生物反应器 A 中的混合液 COD_{Cr} 浓度为 129.83 mg/L, 投加之后降至 50.11 mg/L,

表3 铁盐投加前后对混合液中 COD_{Cr} 的去除情况以及对出水膜通量的影响

Tab.3 Varieties of COD_{Cr} in mixed liquor and permeating flux before and after ferric salt dosing

投加时间/ 铁盐投加量	取样时间	COD _{Cr} / (mg · L ⁻¹)		SF/ (LMH · kPa ⁻¹)	
		A	B	A	B
21 d/ 50 mg · L ⁻¹	投加前	306.37	196.70	0.95	0.92
	投加后 (即时样)	214.11	149.70	1.39	1.45
	投加后 (第 8 天样)	19.50	11.84	1.98	3.40
114 d/ 20 mg · L ⁻¹	投加前	129.83	168.17	1.33	1.34
	投加后 (即时样)	50.11	30.59	1.77	1.45

注：混合液 COD_{Cr} 值是将混合液静置 30 min 后取上清液测得的。

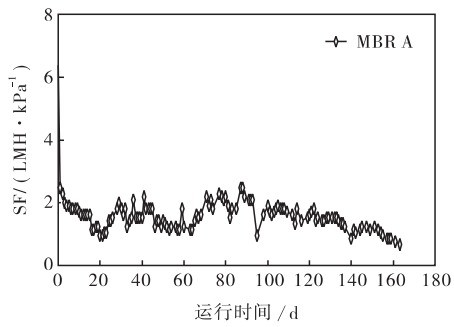
膜出水比通量也从 1.33 LMH/kPa 升至 1.77 LMH/kPa; 膜生物反应器 B 投加铁盐前后的混合液 COD_{Cr} 分别为 168.17 mg/L 和 30.59 mg/L, 膜出水比通量分别为 1.34 LMH/kPa 和 1.45 LMH/kPa. 在投加铁盐的过程中使用普通光学显微镜对于活性污泥中微生物的活性进行了监测, 没有发现微生物活性受到影响.

在第一次投加铁盐时, 膜生物反应器 A 中混合液的 COD_{Cr} 值降低了约 290 mg/L, 比烧杯实验中对应的值大, 这说明在实际运行的膜生物反应器中大分子难降解有机物在混合液中的比例是很大的, 如果能有效控制这部分有机物, 对于延缓膜污染是很有效的.

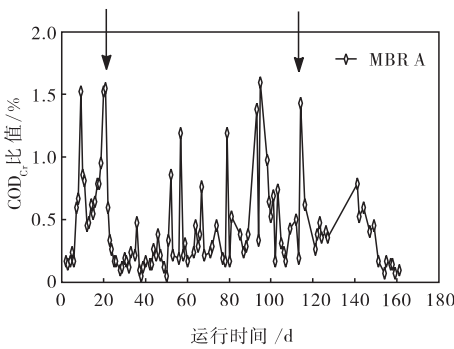
值得注意的是, 在投加铁盐后膜通量的恢复有滞后, 这是因为沉积在膜表面的大分子有机物与混合液中的大分子有机物处于一个动态平衡的过程, 当混合液中的大分子有机物浓度降低后, 通过浓差极化作用, 膜表面沉积的大分子有机物逐渐进入混合液中. 因此, 造成膜污染的大分子有机物的减少是一个逐渐达到平衡的过程, 而在这部分膜污染物逐渐减少的同时, 膜通量也逐渐得到恢复.

3 结 语

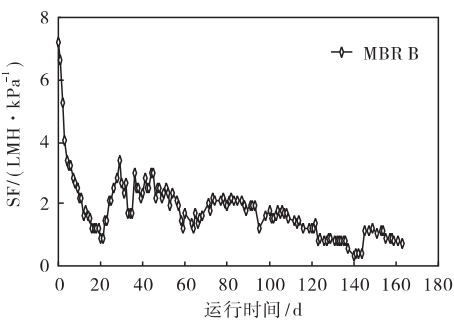
实验证明, 对于控制膜生物反应器中由于难降解有机物造成的膜污染, 综合考虑铁盐对于有机物的去除率及其对活性污泥中微生物活性的影响, 铁盐的投加量可以确定为 20~60 mg/L (对于典型的生活污水). 控制铁盐投加量在此范围内, 分几次向两个实际运行的膜生物反应器投加铁盐, 观察到混合液有机物浓度降低, 膜污染得到缓解, 膜通量有一



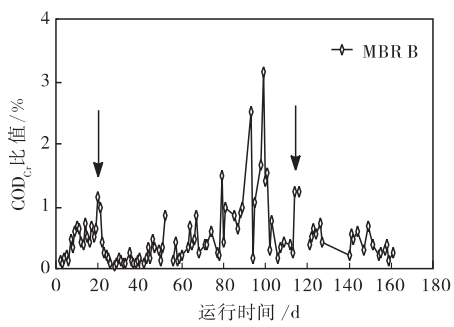
(a) MBR A



(b) MBR A



(c) MBR B



(d) MBR B

纵坐标表示混合液与原水的 COD_{Cr} 值之比, 用以表征混合液中 COD_{Cr} 去除情况

图 4 向实际运行的膜生物反应器中投加铁盐对混合液有机物浓度及膜通量的影响

Fig.4 Influence of ferric salt dosing in operating MBRs on the organics in mixed liquor and membrane flux

定程度的恢复.

参考文献:

- [1] van Dijk L, Roncken G C G. Membrane bioreactors for wastewater treatment: The state of the art and new developments [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35 (10): 35-41.
- [2] Stephenson T, Judd S, Jefferson B, et al. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment* [M]. London: IWA Publishing, 2000.
- [3] Kim J S, Lee C H, Chang I S. Effect of pump shear on the performance of a crossflow membrane bioreactor [J]. *Water Research*, 2001, 35 (9): 2137-2144.
- [4] Urbrain V, Benoit R, Manem L. Membrane bioreactor: A new treatment tool [J]. *AWWA*, 1996, 88 (5): 75-86.
- [5] Chang I S, Clech P L, Jefferson B, et al. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, 128 (11): 1018-1029.
- [6] Zoh K D, Stenstrom M K. Application of a membrane bioreactor for treating explosives process wastewater [J]. *Water Research*, 2002, 36 (4): 1018-1024.
- [7] Mohammadi T, Madaeni S S, Moghadam M K. Investigation of membrane fouling [J]. *Desalination*, 2003, 153 (1/2/3): 155-160.
- [8] 高 永, 董亚玲, 顾 平. 化学沉淀-微滤处理含铅废水 [J]. *膜科学与技术*, 2005, 25 (5): 40-44.
Gao Yong, Dong Yaling, Gu Ping. Chemical precipitation -microfiltration process for treatment of wastewater containing lead [J]. *Membrane Science and Technology*, 2005, 25 (5): 40-44 (in Chinese).
- [9] Tardieu E, Grasmick A, Geaugey V, et al. Hydrodynamic control of bioparticle deposition in an MBR applied to wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 147 (1): 1-12.
- [10] Choo K H, Kang I J, Yoon S H, et al. Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors [J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41 (10/11): 363-371.
- [11] 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.
Liu Rui, Huang Xia, Liu Ruopeng, et al. A comparison between a submerged membrane bioreactor and a conventional activated sludge process [J]. *Environmental Science*, 2001, 22 (3): 20-24 (in Chinese).
- [12] 张 颖, 顾 平. 膜生物反应器中有机物分子量分布特性 [J]. *水处理技术*, 2007, 33 (2): 18-20.
Zhang Ying, Gu Ping. Molecular weight distribution of organics in membrane bioreactor [J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33 (2): 18-20 (in Chinese).
- [13] 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.
Hu Yunliang. Organic matter concentration and biodegradation of liquid from sludge storage [J]. *Shanghai Environmental Science*, 1998, 17 (8): 12-15 (in Chinese).
- [14] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
Wang Zhansheng, Liu Wenjun. *Micro-Polluted Water Treatment for Drinking Purpose* [M]. Beijing: China Architectural Industry Press, 1999 (in Chinese).
- [15] 陈卫文. 混凝-微滤工艺处理含镉和含铬废水及膜污染的研究 [D]. 天津: 天津大学环境科学与工程学院, 2002.
Chen Weiwen. Coagulation-Microfiltration Process for the Treatment of Wastewater Containing Am and Chromium and Study of the Membrane Fouling [D]. Tianjin: School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, 2002 (in Chinese).