SMSBR 处理焦化废水的膜污染机理研究

作者: 李春杰1 耿琰2 周 琪2 顾国维2

简介: 在采用 SMSBR 处理焦化废水的过程中,通过对污泥进行终端过滤来反映膜污染机理,着重考察了过滤过程中的阻力分布,并通过标准堵塞过滤定律和沉积过滤定律来拟合膜过滤过程,从而确定了膜污染的控制因素。污泥的阻力分布试验表明,沉积层阻力占总阻力的 90%以上,并随压力的升高而增大,而内部污染阻力所占比例最小;污泥的终端过滤过程严格符合沉积过滤定律,即使在过滤初期也不受堵塞过滤的控制,这与阻力分布的结果相对应;污泥在终端过滤过程中膜的相对通量随过滤时间呈指数衰减趋势,并在几分钟内就达到相对稳定值,且低压对应较高的相对通量,但通量衰减指数和压力之间没有相关性;污泥的压密指数为0.7015。

关键字: SMSBR 焦化废水 膜污染机理 终端过滤

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-4602(2002)04-0005-05

Mechanism of Membrane Fouling in Coke Wastewater Treatment bySubmerged Membra ne Sequencing Batch Reactor

LI Chun jie1, GENG Yan2, ZHOU Qi2, GU Guo wei2

(1.School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

2.State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University,Shanghai 200092,China)

Abstract: In coke wastewater treatment by submerged membrane sequencing batch reactor



(SMSBR), the mechanism of membrane fouling was studied by means of dead-end filtration of activated sludge. The study focused on the resistance distribution in filtra tion and the use of standard blocking filtration law and cake filtration law to fit in with the membrane filtration, and thus determining the factors that control the membrane fouling. The test on resistance distribution showed that the cake resistance makes up over 90% of total resistance and is increased with the rising of pressure, while the internal fouling resistance has the least proportion. The dead-end filtration of sludge is in strict conformity with the cake filtration law and is not controlled by blocking filtration even in the initial filtration period. It corresponds to the resistance distribution. In dead-end filtration of sludge, the relative flux is in the tendency to the exponential decay along with f iltration time and achieves the relative stability index in a few minutes. Furthe rmore, the low pressure is in correspondence with the higher flux, however, there is no correlation between decay index of flux and pressure; the compressibility index of sludge is 0.7015. Keywords:SMSBR; coke wastewater; mechanism of membrane fouling; dead-end filtration

1 膜污染的表征

膜污染是用膜过滤过程中的污染阻力来表征的。根据达西(Darcy's law)方程:

 $J=\Delta P / \mu R \qquad (1)$

式中 J——膜通量, m/s

μ——透过液粘度, Pa·s

R——过滤总阻力, m-1

ΔP——膜两侧压差,Pa

在实际研究中由于所选用的膜和所过滤的料液特征不同,以及为了建立相应的模型,不同的研究者对膜污染阻力也有不同的理解 [1~4],归纳如下:

① 对于膜不完全截留

R=(Rm+Rp+Rf=Rm+Rp+Ref+Rif=Rm+Rc+Rif(2))

② 对于膜完全截留

求职招聘 | 学术论坛 行业分析 | 下载专区

R=Rm+Rp+Ref=Rm+Rc (3)

③ 根据水力清洗

R=Rm+Rf=Rm+Rrf+Rirf (4)

式中 Rm——清洁膜固有的阻力

Rp——凝胶极化阻力

Rf——污染阻力,为Ref与Rif之和

Ref——外部污染阻力

Rif——内部污染阻力

Rc——沉积阻力,为 Rp 与 Ref 之和

Rrf——可逆污染阻力(包括极化层阻力),能通过水力清洗消除

Rirf——(不可逆污染阻力,不能通过水力清洗消除

从以上可以看出对膜污染阻力的划分尚无定论,其中的内部污染是指小于膜孔的物质在 膜孔中的堵塞和吸附,外部污染是指固体物质通过物化作用与膜紧密结合所形成的沉积层, 凝胶极化阻力只有在膜过滤过程进行时才得以体现。由于凝胶极化阻力与外部污染阻力在试 验中难以准确区分,因此很多情况下将其合并作为沉积层阻力。式(2)、(3)中的膜污染是根 据污染发生的位置来划分的,而式(4)则是根据水力清洗的效果来划分。可见除了膜固有的 阻力外,其他阻力都可根据实际需要来描述。笔者认为,广义的膜污染阻力应该定义为除了 膜的固有阻力外的所有使通量衰减的过滤阻力[5]。根据污染发生的位置对各项污染阻力都 进行了分析测定,经比较得出了优势污染阻力。

式(2)、(3)中的 Rc 可进一步表述为:

 Rc=α·M=rc·δc
 (5)

 式中 α
 汚泥比阻, m/kg

 rc——污泥比阻, m-2

 M——沉积层密度, kg/m2

 δc——沉积层厚度, m

根据 Carman-Kozeny 公式:



$$\alpha = \frac{180(1-\varepsilon)^2}{\rho_{\rm p} d_{\rm p}^2 \varepsilon^3} = \frac{1}{P_{\rm h} \cdot \rho_{\rm p}} = \frac{r_{\rm c}}{\rho_{\rm p}} \quad (6)$$

式中 ε——沉积层孔隙率

ρp——沉积层颗粒体积质量, kg/m3

dp——沉积颗粒平均粒径,m

Ph——通过沉积层的水力透过性, m2

式中 mp——沉积层总干重, kg

Am——膜面积, m2

所以

$$R_{\nu} = r_{\nu} \cdot \hat{c}_{\nu} = \frac{180 \cdot (1 - \varepsilon)^2}{d_{\mu}^2 \cdot \varepsilon^3} \cdot \frac{m_{\nu}}{\rho_{\mu}(1 - \varepsilon)A_m} = \frac{180 \cdot (1 - \varepsilon)^2}{\rho_{\mu} d_{\nu}^2 \cdot \varepsilon^3} \cdot \frac{m_{\nu}}{(1 - \varepsilon)A_m} = cM$$
(8)

2 膜污染过程的数学表达

对于膜的不完全截留,膜污染包括膜孔的堵塞和膜面沉积层的形成;而对于膜的完 全截留,则只有膜面沉积层的形成。对于 MBR 而言,由于所过滤的活性污泥混合液是由不 同颗粒范围的物质组成,因此在污染过程中必然同时存在膜孔的堵塞和沉积层的形成,一般 的过程为:在过滤初期较短的时间内(几分钟)以膜孔的堵塞为主,之后为沉积层控制膜过滤。 笔者采用用于非牛顿流体的标准堵塞过滤定律和沉积过滤定律来表达恒压条件下的终端过 滤膜污染过程 [6]。

标准堵塞过滤定律:

$$KcV/2=(t/V)-(1/Q0)$$
 (9)



利用式(9)可以判断过滤过程是否受堵塞控制。

沉积过滤定律:

KcV/2=t/V-(1/Q0) (10)

利用式(10)可以判断过滤过程是否受沉积层的控制。

3 活性污泥的压密性

膜过滤活性污泥的过程中,细菌的胞外聚合物(EPS)已被大多数研究者确认为优势 污染物,这些物质使细菌相互粘连形成菌胶团,进而使膜过滤过程中污泥沉积层表现出可压 密性。污泥的压密使过滤阻力急剧升高,并形成不可逆的污染层且不能通过水力清洗去除。 因此,有必要通过确定污泥的压密性来考察膜污染的改善状况。

污泥的压密性通过压密指数(n)来衡量:

 $\alpha = \beta \cdot (\Delta P) n \qquad (11)$

式中 β——比例系数

ΔP——过滤压力, Pa

通过确定不同压力下的污泥比阻,作 $\ln \alpha$ 和 $\ln \Delta P$ 便可求得 n,其值为 0~1.0。根据式(6)确定 α 值很不方便,实际上 α 是通过式(10)所表示的沉积过滤定律确定的。

根据 1 / A·dV/df=J=ΔP/μ(Rm+Rc) (12)

为了方便求解α,将式(8)变形为:

$$R_{\phi} = aM = \frac{180(1-\epsilon)^2}{\rho_{\mu}d_{\mu}^2\epsilon^2} \cdot \frac{m_{\nu}}{(1-\epsilon)A_{\mu}} - \frac{180(1-\epsilon)}{\rho_{\mu}d_{\mu}^2\epsilon^3} \cdot \frac{m_{\nu}}{A_{\mu}} = e^{i\frac{M_{\nu}}{A_{\mu}}} = a^{i\frac{VC_{\mu}}{A_{\mu}}}$$
(13)

式中 V——滤液体积, m3

Cb——污泥浓度, kg/m3

α'——新定义的污泥比阻,以下仍以α来表示新定义的比阻

将式(13)中的 Rc 代入式(12),积分得到沉积过滤定律的完整表达式:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_{\rm m}}{\Delta P A_{\rm m}} + \left(\frac{\alpha C_{\rm b} \mu}{2A_{\rm m}^2 \Delta P}\right) V \tag{14}$$

因此图解 t/V~V,便可求得 α。

4 试验概况

- 4.1 试验装置
- 图 1 为用于考察膜污染机理的终端过滤装置。

终端过滤反应器是容积为 350mL 的有机玻璃杯式滤器,内设磁力搅拌桨,用于对膜的水力清洗;外加压力通过高压氮气提供;料液从顶部带旋钮的孔中加入;滤液流入电子天平上的容器中,通过检测重力的变化再折算为体积。膜为 PVDF 平板膜,其直径为 6.5 cm,膜面积为 0.00332m2,孔径与 SMSBR 工艺中所用中空纤维膜相似(为 0.1~0.2μm)。



4.2 试验方法

笔者一方面考察了膜通量和总阻力的变化情况,另一方面根据式(9)、(10)分别做 t~t/V 和 V~t/V 关系图来判断堵塞和沉积作用在膜污染过程中的控制情况。试验过程中先用清洁的膜对蒸馏水进行过滤测得初始通量,然后再对一定体积的污泥混合液进行过滤,从产生滤液开始每 15s 记取一次滤液质量,过滤时间在 40min 左右,由所测值可以计算出膜通量。

试验中为了便于比较膜通量,不仅需要避免不同膜片所带来的差异,而且需要考虑(不同阶段试验中)料液温度不同所带来的影响,为此需采用相对通量值。相对通量值定义为Jt/J0,其中Jt为t时刻的膜通量,J0为清洁膜的纯水通量,该比值扣除了由不同膜片以及不

同过滤温度所带来的差异,因此具有可比性。

4.3 阻力分布

根据式(2)对膜过滤活性污泥中的各项污染阻力进行了测定,过程如下:①在一定的压力下先用清洁膜对蒸馏水进行过滤,通过达西方程计算出膜固有阻力 Rm;②在相同压力下用该膜对活性污泥进行过滤(过滤过程中不搅拌),取最初过滤时(第15s)所得瞬时阻力为总阻力 R;③将活性污泥从过滤器中取出并加入等量蒸馏水,在不加压的情况下通过 磁力搅拌将膜清洗 5min,然后弃掉清洗液再加入等量的蒸馏水,在相同压力下进行过滤试验,所测得的阻力值从总阻力中扣除后即认为是凝胶极化阻力 Rp;④再将料液倒掉后取出膜,用脱脂棉擦去膜面沉积物后将膜重新装好,加入等量蒸馏水在相同压力下测过滤阻力,该阻力扣除膜固有的阻力即为内部污染阻力 Ri,而将该值从上次所测阻力中扣除即得外部污染阻力 Re。该测试过程可以通过图 2 来反映。



5 结果与分析

5 1 通量及阻力的变化

压力为100kPa下膜通量和总阻力变化见图3。



从图 3 看出, 膜通量在最初的几分钟内急剧衰减, 相应地过滤总阻力不断上升, 符 合式(1)膜通量和膜阻力的关系。 不同压力下膜相对通量的变化见图 4。



由图 4 可知: ①不论在何种压力下过滤,通量经过 2min 就急剧衰减至稳定值; ② 压力越低,相对通量值越高,在低压(60~100kPa)过滤时随着压力的升高,其稳定通量值下降,而在高压 140~180kPa 过滤下,随着压力的升高其稳定通量值基本相同。

图 4 中 Jt/J0 随过滤时间的衰减趋势可通过式(15)来表示:

Jt/J0=Atm (15) 式中 A——系数 m——通量衰减指数(为负值)

对图 4 中不同压力下的过滤曲线按上式进行回归,可得到 m 值(见表 1)。

表1 不同压力下的 m 值和相关系数



压力 (kPa)	60	100	140	180	220	
m	-0.5143	-0.508	-0.514	-0.4957	-0.5572	
R2	0.9570	0.9836	0.9756	0.9745	0.9855	

由表1看出,衰减系数随压力的变化规律较差。膜通量的变化规律需通过阻力分布 和污染过程的模拟来说明。

5.2 膜过滤阻力分布

膜过滤阻力分布见表 2

老	表 2 膜过滤阻力分布						
上 力 (kP a)	Rm	Rp	Ref	Rc(Rp+R ef)	Rif	R	
00	1.39E+1	1.63E+12(4.04E+10	1.67E+12	1.76E+1	1.83E+1	
	1(7.60)	89.23)	(2.21)	(91.44)	0(0.96)	2(100)	
1	1.15E+1	2.89E+(12	9.03E+10	2.98E+10	8.30E+0	3.10E+1	
	1(3.72)	(93.10))(2.91)	(2.91)	9(0.27)	2(100)	



注: 括号内为占总阻力的百分比(%)。

由表2可见, 膜过滤活性污泥的过程中, 最大的阻力来自凝胶极化阻力, 即沉积层 阻力占总阻力的 90%以上, 且压力越大其比例也越大; 而内部污染所占比例最小。可见, 膜过滤过程 中沉积层的形成是污染的主要来源。

5.3 膜污染过程的数学表达

通过考察不同压力下 t~t/V 和 V~t/V 关系,以确定标准堵塞过滤定律和沉积过滤定律对污染过程的控制作用,结果如图 5、6 所示。

由图 5 可知,在过滤最初的几分钟内 t~t/V 并不成直线关系,因此不符合堵塞过滤定 律,这与最初的预测不同。结合表 2 可知,尽管存在膜孔的堵塞,但在过滤初期并不受其控 制,而堵塞阻力与沉积阻力相比几乎可以忽略,因此沉积层的形成是控制膜过滤的主要污染 因素。从图 6 可以看出,不同压力下的膜过滤过程完全符合沉积过滤定律,通过式(10)或 式(14)进行拟合得到不同压力下的 V~t/V 表达式及其相关系数(R2)如表 3 所示 。





60	t/V=1 050 673 140 312.02 V+1 530 815.73	0 .999 4	
100	t/V=930 141 199 375.34V+2 201 821.04	0.999 6	~
140	t/V=800 040 597 031.33V+2 227 983.62	0.999 6	ST. E
180	t/V=744 923 225 536.51 V+2 914 479.01	0.999 2	
220	t/V=732 373 422 287.18 V+1 689 344.23	0.999 5	

5.4 污泥的压密性

由表 3 所得 V~t/V 表达式的斜率和相应膜过滤参数(Am=0.00332m2, μ=8.53×10-4 Pa·s, 污泥浓度 Cb=5.46 kg/m3)通过式(15)可求得不同压力下 的污泥比阻 α, 见表 4。

表4 不同压力下的污泥比阻 α							
压力 (kPa)	60	100	140	180	220		

α(m/kg)	3.023E+14	4.461E+14	5.371E+14	6.43E +14	7.727E+14
---------	-----------	-----------	-----------	--------------	-----------

由 lnα 和 lnΔP 关系图可求得污泥比阻 α 为 0.7015,见图 7。



6 结论

①污泥终端过滤的阻力分布表明,沉积层阻力占总阻力的 90%以上,并随压力的 升高而增大,而内部污染阻力所占比例最小。

②污泥的终端过滤过程严格符合沉积过滤定律,即便在过滤初期也不受堵塞过滤的控制,这与阻力分布的结果相对应。

③污泥在终端过滤过程中,膜的相对通量随过滤时间呈指数衰减趋势,并在几分钟内就达到相对稳定值,且低压对应较高的相对通量,但通量衰减指数和压力之间没有相关性。
④焦化污泥的压密指数为 0.7015。

参考文献:

[1] Choo K-H,Lee C-H.Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic b ioreactor [J] .Wat Res, 1996,30(8):1771-1780.

[2] G B Van den berg.Flux decline in ultrafiltration processs [J].Desali nation,1990,77:101-133.



[3] Robert H Davis.Modeling of fouling of crossflow microfiltration membranes [J] .Separation and Purification Methods, 1992,21(2):75-126.

[4] Hodgson P H.Cake resistance and solute rejection in bacterial microfiltration: the role of the extracelluar matrix [J] .Journal of Membrane Science, 19 93, 79:35-53.

[5] 李春杰.错流膜生物反应器水力清洗特性研究 [J].环境科学, 1999, 20(2):57-60.

[6] Hermia J.Constant pressure blocking filtration lawsapplication to powerlaw nonnewtonia fluids [J].Trans IchemE ,1982,60:183-187.

作者简介:李春杰(1971-),男,陕西米脂人,博士,上海交通大学讲师,主要从事 废水生物处理方面的研究。

电 话: (021)54742817 54745634

mailto:llchj@263.net