

技术总结

响应面法优化超滤组合工艺的整体运行参数

范功端^{1,2}, 郑小梅¹, 苏昭越¹, 魏忠庆², 许仁星¹, 彭慧萍¹, 罗劲¹

(1. 福州大学 土木工程学院, 福建 福州 350116; 2. 福州城建设计研究院有限公司, 福建 福州 350001)

摘要: 超滤技术的膜污染问题已成为制约其推广应用的关键, 针对这一现状, 提出对超滤组合工艺的整体参数进行系统性、科学性的优化。构建了混凝沉淀-膜前预加氯-超滤一体化工艺装置并开展中试, 通过单因素分析考察了混凝单元(速度梯度)和膜前预加氯(NaClO 投率)对膜污染的影响, 提出了最大可工作通量这一概念, 并针对膜比通量(SF)衰减速率采用响应面法对各单元的工艺参数进行了整体优化。结果表明, 当混合絮凝池中机械搅拌转速为 40 r/min 时, 膜组件的最大可工作通量达到峰值; 在混凝沉淀后、超滤前设置预加氯装置是不可取的, 会降低膜的最大可工作通量。通过因素的优化分析、回归方程的预测, 得到的最优参数值如下: 机械搅拌器的转速为 40 r/min , 膜前 NaClO 投率为零, 膜的运行通量为 $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在此条件下, SF 衰减速率最小, 为 $48.58 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{MPa})$, 重复验证值为 $47.37 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{MPa})$, 试验值和预测值较吻合。由此可见, 响应面分析法可科学地优化组合工艺的整体运行参数。

关键词: 超滤; 组合工艺; 混凝; 预氯化; 膜污染; 响应面分析

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)03-0042-06

Optimization of Operational Parameters of Ultrafiltration Combined Process Using Response Surface Methodology

FAN Gong-duan^{1,2}, ZHENG Xiao-mei¹, SU Zhao-yue¹, WEI Zhong-qing²,
XU Ren-xing¹, PENG Hui-ping¹, LUO Jin¹

(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 2. Fuzhou City
Construction Design and Research Institute Co. Ltd., Fuzhou 350001, China)

Abstract: Irreversible membrane fouling has been the major impediment in the application of UF technology; therefore, systematic and scientific optimization of general operational parameters of the hybrid process based on ultrafiltration (UF) was proposed to solve this issue. A device integrating coagulation-sedimentation, pre-chlorination, and UF was developed, and a pilot-plant test was carried out to treat water from the Minjiang River. Impacts of the velocity gradient of the coagulation unit and the dosage of NaClO on the membrane fouling were assessed in single factor experiments; in addition, the concept of “maximum feasible flux” was proposed. Thereafter, in each processing unit of the combined process, the decay rate of the membrane specific flux (SF) in each filtration cycle was optimized using

基金项目: 福建省住房和城乡建设系统科学技术项目(2014-K-05、2016-K-42); 国家自然科学基金资助项目(51778146、51308123); 中国博士后科学基金资助项目(2014M561856)

the response surface methodology (RSM). The results showed that the maximum feasible flux of the UF module was achieved under an agitator rotational velocity of 40 r/min in the coagulation unit. The usage of the pre-chlorination unit between the coagulation unit and the UF unit was unsuitable in the proposed process. Through the optimization analysis of each factor and the prediction of the regression equation, the optimized parameters of agitator rotational velocity, NaClO dosage and operating flux were 40 r/min, 0 and 100 L/(m² · h). Under this condition, the SF decay rate reached the minimum during a single filtration, with a predicted value of 48.58 L/(h · m⁵ · MPa), and was verified at 47.37 L/(h · m⁵ · MPa). RSM was proved to successfully optimize general operation parameters in integrated processes.

Key words: ultrafiltration; combined process; coagulation; pre-chlorination; membrane fouling; response surface methodology

超滤是以静压差为推动力、以机械筛分原理为基础的膜分离技术之一。与传统的水处理工艺相比,该技术能够高效截留悬浮物、胶体和微生物^[1],同时具有工作压力低、运行管理方便和占地面积小等优点^[2],因此,目前在饮用水处理领域应用越来越广泛。然而,由于膜前污染物造成的膜污染问题已经成为了制约超滤技术推广应用的一个重要因素。因此,开发超滤与其他工艺相结合的合理组合形式,有助于提高出水水质、缓解膜污染。常见的与超滤组合的工艺如混凝、氧化和吸附等目前已有大量的报道^[3],但少有针对组合工艺中各单元的参数进行系统性和科学性调控优化,以使膜污染最小化的相关研究。

因此,笔者在混凝沉淀后、超滤单元前增设预加氯装置,通过组合工艺对闽江水进行处理,考察了混凝单元(速度梯度)和膜前预加氯(NaClO投率)对膜污染的影响,并根据实际运行经验,提出了最大可工作通量的概念以更直观地描述膜污染。针对单位周期膜比通量(SF)衰减速率,设计并开展了响应面试验,分别对混凝速度梯度、膜前NaClO投加量和超滤膜运行通量进行了优化,获得了最低的SF衰减速率,旨在为以超滤为核心的组合工艺在闽江地区的推广应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 混凝沉淀-膜前预加氯-超滤一体化工艺

试验中通过管式静态混合器向原水投加聚氯化铝(PACl),经过絮凝池充分反应后,进入斜管沉淀池进行泥水分离,上清液投加NaClO后进入超滤膜组件进行处理。试验装置如图1所示。

选用中空纤维PES内压膜开展中试,其平均孔径为20 nm,采用死端过滤,恒通量,膜壳尺寸为

Ø220 mm × 1 537 mm,膜的切割分子质量为150 ku,膜的接触角和有效膜面积分别为44°和55 m²。膜组件的产水周期为15 min,清洗方式为先反冲再正冲,设计膜通量为60 ~ 120 L/(m² · h),运行压力为0.1 ~ 0.3 MPa,跨膜压差(TMP)为0.01 ~ 0.10 MPa,维护性清洗方式为酸碱交错化学加强清洗(CEB),清洗周期为24 h。

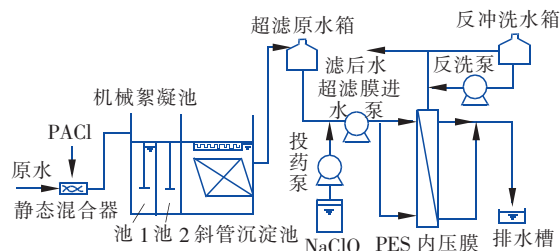


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of test device

絮凝沉淀池的总流量为10 m³/h。混凝剂选用PACl,投加量为4 mg/L(前期试验所得,以Al计)。在机械絮凝池中的反应时间为25 min。絮凝反应池被分为大小相同的两格(池1和池2),二者均配有机械搅拌器,且池1搅拌桨的旋转半径:池2搅拌桨的旋转半径为2:1。机械搅拌机功率的计算见式(1),可知池1与池2的搅拌电机的功率之比为64:1,即池1能够拥有更大的速度梯度。

$$P = \sum_{i=1}^n \frac{C_D \rho}{8} L \omega^3 (r_{i+1}^4 - r_i^4) \quad (1)$$

式中, P 为机械搅拌机功率,W; n 为同一半径反向上的搅拌桨数; C_D 为流阻系数; ρ 为水的密度,kg/m³; L 为搅拌桨长度,m; ω 为旋转角速度,r/s; r_i 为搅拌桨的内缘旋转半径,m; r_{i+1} 为搅拌桨的外缘旋转半径,m。

1.2 最大可工作通量

在错流过滤系统中,超滤膜组件的最大可工作通量指的是临界通量。研究表明,一旦膜通量超过了临界点,可逆膜污染就变成了不可逆^[4]。在死端过滤系统中,根据实际运行经验,提出了求取超滤膜最大工作通量的方法,如图2所示。

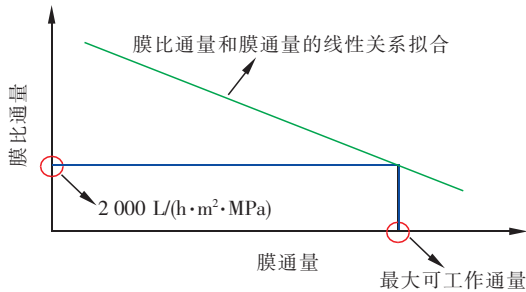


图2 最大可工作通量计算原理

Fig. 2 Principle of maximum feasible flux

由图2可知,在实际运行过程中,单位周期内SF的平均值随着膜通量的增加呈线性递减趋势(相关系数 R^2 为0.995 0~0.999 4)。而一旦SF降低到2 000 L/(h·m²·MPa),单位周期内TMP呈现大幅度增长趋势,膜污染严重,不得不停机进行化学清洗。在此试验中,类似于求取临界通量的通量阶梯法^[5,6],膜通量从60 L/(m²·h)开始以10 L/(m²·h)为单位梯度逐步增加到200 L/(m²·h),运行周期为15 min,并对SF和膜通量的线性关系进行拟合。根据拟合的方程计算出SF为2 000 L/(h·m²·MPa)时的膜通量,即认为是超滤膜的最大可工作通量。

1.3 SF和SF衰减速率的计算

试验过程中,对膜组件运行的基础参数TMP、膜运行通量和SF进行了监测和计算。SF,也称渗透率,是膜过滤阻力的倒数。SF和单位周期内的SF衰减速率[记为 σ , L/(h·m⁵·MPa)]的计算见式(2)~(4)。

$$SF = \frac{Q}{A \cdot TMP \cdot TCF} \quad (2)$$

$$TCF = (1855 - 55.96T_{\text{reference}} + 0.6533 \times T_{\text{reference}}^2) / (1855 - 55.96T_{\text{measured}} + 0.6533T_{\text{measured}}^2) \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{\Delta SF}{\Delta V} \quad (4)$$

式中, Q 为产水流量,m³/h; A 为有效膜面积,

m²;TCF为温度校正因子; $T_{\text{reference}}$ 为参照的标准温度(20℃),℃; T_{measured} 为实测温度,℃; ΔSF 为运行过程中SF的变化量,L/(h·m²·MPa); ΔV 为运行中的产水体积,m³。

1.4 原水水质

试验原水水质:浊度为8.6~64.5 NTU,COD_{Mn}为1.37~3.01 mg/L,UV₂₅₄为0.039~0.049 cm⁻¹,TDS为42.0~56.5 mg/L,pH值为6.80~7.58,碱度为20.3~27.2 mgCaCO₃/L,硬度为28.2~32.0 mgCaCO₃/L。

1.5 试验方法

试验分别针对混凝机械搅拌转速[转化为 G 值,按式(5)计算,见表1]以及膜前端NaClO投率开展了单因素试验。设置一系列膜前端混凝机械搅拌的速度梯度,确定最佳混凝机械搅拌转速后,在沉淀之后、膜组件之前设置NaClO投加点,为使不同浓度梯度的NaClO对一体化工艺的影响更显著,设置了大范围的NaClO投率梯度,即0~8 mg/L,递增步长恒定为2 mg/L。

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu}} \quad (5)$$

式中, G 为絮凝池的平均速度梯度,s⁻¹; P 为特定转速下的机械搅拌机功率,W/m³; μ 为水的绝对粘度,Pa·s。

表1 絮凝池1和絮凝池2的 G 值设定

Tab. 1 G values in coagulation tanks 1 and 2 s⁻¹

项目	机械搅拌转速/(r·min ⁻¹)				
	0	20	30	40	50
池1	0	503.8	551.9	596.1	637.3
池2	0	63.0	69.0	74.5	79.7

依据三因素三水平的中心组合设计,采用Design Expert Software Version 8.0.6进行Box-Behnken试验设计,设计试验数(run)为17个(包括5个重复的中心试验点)。选取的三个影响因素分别为机械絮凝池的搅拌机转速(x_1)、膜前加氯单元的NaClO投率(x_2)和超滤单元的膜运行通量(x_3)。以膜污染程度的指示性指标 σ 为考核指标。

1.6 检测项目与方法

浊度:浊度仪;COD_{Mn}:酸性高锰酸钾滴定法;UV₂₅₄:紫外-可见分光光度计;pH值和TDS:便携式pH/电导率/TDS测定仪;碱度:电位滴定法;硬度:电感耦合等离子体发射光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 混凝单元机械搅拌转速

考察了膜组件的最大可工作通量大小及单位周期内超滤膜的 TMP 增长斜率。试验结果表明,当前端混凝机械搅拌转速为 40 r/min 时,膜的最大可工作通量达到峰值,可以达到 $357 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,且此时随着过滤时间的延长,TMP 的增长也最为缓慢(见图3)。可见,采用混凝-沉淀-超滤工艺处理闽江水时,控制膜前端机械搅拌转速,能够有效降低膜污染风险,提高膜的使用寿命。此外还可以看出,一个运行周期内的膜污染情况可以在一定程度上体现系统最大可工作通量的相对大小。

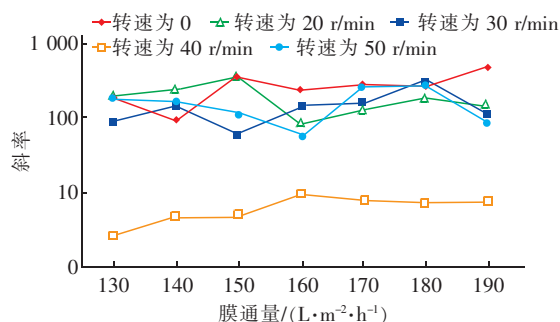


图3 混凝机械搅拌转速对单位周期内 TMP 增长斜率的影响

Fig. 3 Effects of agitator rotational velocity on R_{TMP} in a single filtration cycle

当前端混凝机械搅拌转速为 40 r/min 时,膜对 COD_{Mn} 的去除率最大,为 53.7% (见图4)。

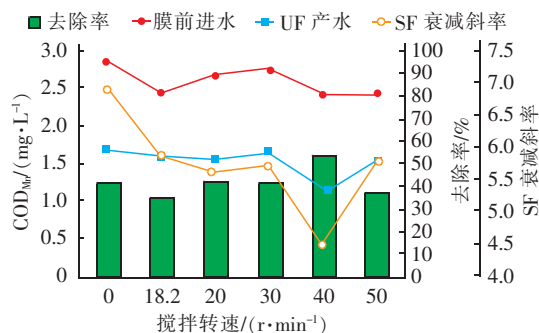


图4 搅拌转速对膜去除 COD_{Mn} 效果及 SF 衰减斜率的影响

Fig. 4 Effect of agitator rotational velocity on COD_{Mn} removal by UF and SF attenuation slope

从图4可以看出,膜出水 COD_{Mn} 含量与 SF 衰减斜率的相关性较大。分析认为,膜出水的 COD_{Mn} 越小,说明越多的有机物被混凝沉淀或被滤饼层去除或截留,可穿透膜的有机物越少,若有机物在穿透膜的过程中进入膜孔,则容易造成膜污染^[7]。而控制

膜前端搅拌转速为 40 r/min 左右时,絮体在超滤膜表面形成的滤饼层能够有效降低有机物穿透膜孔造成的膜污染,因而出水有机物含量越少,膜受到的污染程度就越小。

2.2 膜前 NaClO 投率的影响

图5为 NaClO 投率对最大可工作通量的影响。

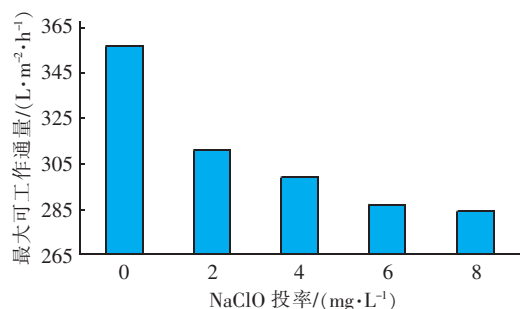


图5 NaClO 投率对最大可工作通量的影响

Fig. 5 Effects of NaClO dosage on maximum feasible flux of UF

从图5可以看出,NaClO 的投率越大,膜的最大可工作通量就越低。NaClO 的投加会降低超滤膜的最大可工作通量,主要是因为 NaClO 具有氧化性,首先会破坏滤饼层的保护层,此外还可能将大分子长链有机物分解成短链小分子有机物,这些有机物进入膜孔,造成膜污染,降低了超滤膜的最大可工作通量。

当固定搅拌转速为 40 r/min、NaClO 投率为 1 mg/L、膜通量为 $85 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,膜对 COD_{Mn} 的去除率与 σ 呈正相关关系,相关系数达 0.844 6。因此 NaClO 的投加在一定程度上破坏了滤饼层结构,使超滤膜失去了“保护层”,因此膜对有机物的截留率越大,膜受到的污染就越严重,造成 σ 越大。

2.3 响应面试验

2.3.1 试验设计

如前所述,当搅拌转速为 40 r/min 时最大可工作通量最大,膜污染最小,因而搅拌转速(A)的范围取 30 ~ 50 r/min。膜前 NaClO 的投加会破坏滤饼层,并加剧膜污染,此外,NaClO 投加过多也会产生消毒副产物,因此 NaClO 的投率(B)设置的范围较小,为 0 ~ 2 mg/L。根据膜设备技术手册,试验期间原水水质推荐的膜通量为 $80 \sim 85 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,本试验将该范围略微扩大,膜通量(C)取 70 ~ 100 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

对整体工艺运行工况的考核指标取 σ ,根据影

响因素和考核指标的选取,响应面试验设计及结果见表2。

表2 响应面试验设计及结果

Tab.2 Experimental design and results of response surface methodology

run	A/ ($r \cdot \min^{-1}$)	B/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	C/ ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	$\sigma/(\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1})$	
				实测值	预测值
1	40	0	70	51.74	54.12
2	40	2	70	68.85	66.43
3	30	1	100	96.31	97.87
4	40	2	100	61.34	60.25
5	40	1	85	73.46	71.75
6	50	1	70	108.77	107.21
7	30	2	85	105.03	105.19
8	50	2	85	96.68	97.02
9	30	1	70	89.10	87.71
10	50	0	85	96.21	96.05
11	40	1	85	70.85	71.75
12	50	1	100	83.31	84.70
13	40	1	85	73.74	71.75
14	40	1	85	71.91	71.75
15	40	0	100	49.80	47.94
16	40	1	85	68.80	71.75
17	30	0	85	81.89	81.55

2.3.2 考核指标 σ

利用表2建立全模型回归方程,详见式(6)。

$$\begin{aligned} \sigma = & 98.25084 - 18.80331x_1 + 46.44735x_2 + \\ & 7.73768x_3 - 0.56665x_1x_2 - \\ & 0.054448x_1x_3 - 0.042804x_2x_3 + \\ & 0.30195x_1^2 - 6.99416x_2^2 - 0.033663x_3^2 \end{aligned} \quad (6)$$

对上述回归方程进行方差分析,结果表明 $P < 0.0001$,说明该模型显著性高。根据 F 值对各模型项进行显著性排序,其显著性影响因素由强到弱依次是: $B > C > A$ 。二次项中显著性影响因素由强到弱依次是: $A^2 > AC, C^2 > B^2 > AB > BC$ 。该模型的失拟项不显著,且决定系数 $R^2 = 0.9930$,表明预测值和实测值的相关性良好;校正决定系数为 0.9841 ,表明 98.41% 的试验数据的变异性可应用此回归模型来解释。另外,显著模型项为: B, C, AB, AC, A^2, B^2 与 C^2 。

膜运行通量取中间值 $85 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,膜前端混凝机械搅拌转速与 NaClO 投率对 σ 的影响见图

6。

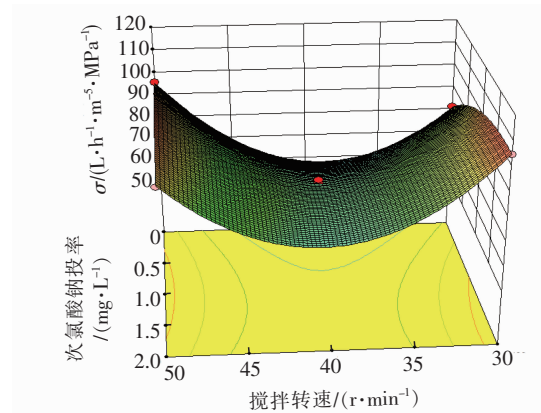


图6 混凝机械搅拌转速与 NaClO 投率对 σ 的影响

Fig.6 Effects of agitator rotational velocity and NaClO dosage on σ

NaClO 投率取中间值 $1 \text{ mg}/\text{L}$ 时,膜前端混凝机械搅拌转速与膜运行通量对 σ 的影响见图7。

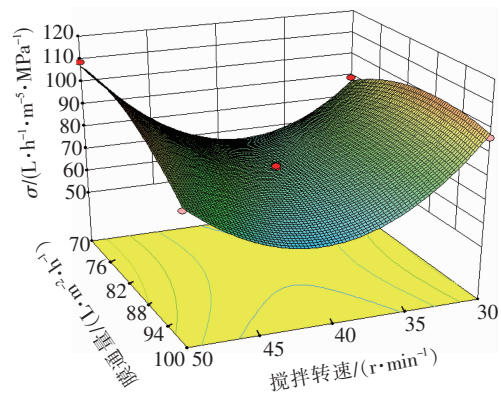


图7 混凝机械搅拌转速与膜运行通量对 σ 的影响

Fig.7 Effects of agitator rotational velocity and operating flux on σ

由图6、7可知,当膜通量为 $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 NaClO 投率为零时, SF 衰减速率最慢,同时对 UV_{254} 的去除率也最高。注意到搅拌转速在 $37 \sim 42 \text{ r}/\text{min}$ 之间时 SF 衰减速率最慢,由于 $40 \text{ r}/\text{min}$ 时膜的最大可工作通量达到峰值,可见 σ 与最大可工作通量有一定关系。另外,当 σ 取最低点时,对 COD_{Mn} 的去除率却较低,仅为 36.4% 左右,可见,净水效果和减缓膜污染存在一定矛盾,需要根据实际情况均衡考虑合适的工况。通过工艺改进,可在膜前端增加去除有机物的单元(如活性炭、生物法等),从而有效降低膜前有机物含量,能够达到同时提高有机物去除率并缓解膜污染的目的。

综上所述, σ 最低的条件如下:机械絮凝池的搅拌转速为40 r/min,膜运行通量为 $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, NaClO 投率为零,此条件下 σ 为 $48.58 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{MPa})$,重复验证值为 $47.37 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{MPa})$,试验值和预测值较吻合。优化后的 σ 较优化前[平均为 $71.75 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{MPa})$]降低了32.3%。

3 结论

① 对于混凝沉淀-膜前预加氯-超滤一体化工艺,通过合理控制混凝单元机械搅拌转速,絮体在超滤膜表面形成的滤饼层能够有效降低有机物穿透膜孔造成的膜污染,提高膜的最大可工作通量。

② 膜前 NaClO 的投加会降低超滤膜的最大可工作通量,破坏滤饼层,增加膜直接与污染物接触的风险,此时进水有机物含量越大,膜对有机物截留越多,污染越严重。

③ 响应面分析法可用于科学地优化组合工艺的整体运行参数。

④ 混凝沉淀-膜前预加氯-超滤工艺的净水效果和减缓膜污染存在一定矛盾,需要根据实际情况均衡考虑合适的运行工况,并对工艺进行合理改造。

参考文献:

- [1] 范功端,苏昭越,魏忠庆,等. 以超滤为核心的组合工艺处理微污染原水的研究进展[J]. 市政技术,2016,34(1):109-113.
- [2] Kimura K,Hane Y,Watanabe Y,*et al.* Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water[J]. Water Res,2004,38(14/15):3431-3441.
- [3] Chen Y,Tu Y,Bai Y G,*et al.* Combined adsorption/ultrafiltration of secondary effluents using powdered zeolites[J]. Chem Eng Technol,2015,39(2):285-292.

- [4] Youravong W,Lewis M J,Grandison A S. Critical flux in ultrafiltration of skimmed milk[J]. Food and Bioproducts Processing,2003,81(4):303-308.
- [5] Clech P L,Jefferson B,Chang I S,*et al.* Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor[J]. J Membr Sci,2003,227(1/2):81-93.
- [6] Diez V,Ezquerria D,Cabezas J L,*et al.* A modified method for evaluation of critical flux,fouling rate and *in situ* determination of resistance and compressibility in MBR under different fouling conditions[J]. J Membr Sci,2014,453:1-11.
- [7] Fu X Y,Maruyama T,Sotani T,*et al.* Effect of surface morphology on membrane fouling by humic acid with the use of cellulose acetate butyrate hollow fiber membranes[J]. J Membr Sci,2008,320(1/2):483-491.



作者简介:范功端(1984-),男,福建福州人,博士,副教授,主要研究方向为水处理理论与技术。

E-mail:fgdfz@fzu.edu.cn

收稿日期:2017-07-22

节约用水 造福人类 利在当代 功在千秋