

MBR 在净水工艺中的膜污染特征及清洗

黄霞¹, 莫罹²

(1. 清华大学 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 建设部城市水资源中心, 北京 100007)

摘要: 采用悬浮生长型和两种附着生长型膜生物反应器(MBR)处理微污染源水,考察了各种 MBR 的膜污染特征及清洗情况。通过电镜观察污染膜表面,发现不同 MBR 的膜外表面污染特征不同,而膜内表面均无明显污染。对污染膜进行物理和化学清洗试验表明,常规物理清洗可使滤饼层大部分脱落,但对膜过滤性能的恢复效果较差;碱洗对膜过滤性能的恢复作用显著,有机污染对膜阻力的“贡献”最大。附着生长型 MBR 的污染膜表面粘性较大,常规物理清洗效果差,采用超声波清洗可使膜过滤性能恢复约 30%,与超声波结合的化学清洗效果优于常规化学清洗。对膜污染化学洗脱液成分的分析表明,MBR 中的膜污染与混凝—微滤膜组合工艺(C-MF)相比,有机污染物含量较高,Ca 元素含量较低,腐殖质组分略高。两种工艺条件下洗脱液中溶解性有机污染物均以小分子有机物为主;与 C-MF 相比,MBR 的膜污染洗脱液中大分子有机物增多,推测与反应器内微生物代谢产物的产生有关。

关键词: MBR; 给水处理; 膜污染; 清洗

中图分类号: TU991.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2003)05-0008-05

Characteristics of Membrane Fouling and Its Cleaning in Membrane Bioreactors for Water Purification

HUANG Xia¹, MO Li²

(1. State Key Joint Lab of ES/PC, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Urban Water Resources Center, Ministry of Construction, Beijing 100007, China)

Abstract: Suspended growth type and attached growth type Membrane Bioreactors (MBRs) were used to treat micro-polluted source water. Investigated was made on the characteristics of membrane fouling and its cleaning. The surface of fouled membrane was observed by means of SEM, and it was found that the fouling of exterior membrane surface varies with different types of MBR and the interior membrane surface has been little fouled. Physical and chemical cleaning was used to eliminate membrane fouling. The results showed that the conventional physical cleaning is able to remove most of cake layer, but has little effect on membrane permeability recovery. Alkaline cleaning is effective to recover the membrane permeability, and organic matter is the major component affecting the membrane fouling. The fouled membrane surface of attached growth type MBR is more sticky, and the conventional physical cleaning has little effect. Whereas ultrasonic cleaning is more effective to recover the membrane by about 30%, and the combination of ultrasonic with chemical cleaning is more effective

基金项目: 清华大学“985”重点科研项目(082100200)

than the conventional chemical cleaning. By making analysis on the component of chemical elutriate, it was showed that the foulants in MBR are characterized by containing more organic foulants, less content of element Ca, and slightly more humic organic matters, as compared with that in coagulation - MF combination process (C - MF). Most of soluble organic foulants is of low molecular weight both in MBR and C - MF process. In comparison with C - MF process, the foulants in MBR has higher molecular weight, and it was supposed to be related to microbial metabolic products in MBR.

Keywords: membrane bioreactor; water treatment; membrane fouling; cleaning

膜污染是影响膜技术实际应用的关键问题。国内外关于 MBR 用于污水处理时的膜污染的报道较多,但其用于给水处理时的相关研究还较少。由于 MBR 用于源水处理时,与膜接触的悬浮物质、有机物等的组成、浓度和性质都与 MBR 用于污水处理时的情形不同,运行操作条件也有所不同,因此膜污染特征也不尽相同,有必要考察 MBR 在净水工艺中的膜污染特征及清洗。

1 试验装置与方法

1.1 工艺流程

一体式 MBR 的工艺流程见参考文献[1]。微滤膜采用聚乙烯中空纤维膜,孔径为 $0.1\ \mu\text{m}$,膜面积为 $0.2\ \text{m}^2$ 。

采用人工配制的微污染源水进行试验。源水由进水泵打入 MBR,混合液在抽吸泵的作用下形成过滤出水。膜组件采用间歇方式运行,抽吸时间和停抽时间分别为 15 min 和 2.5 min。设置在膜组件下的穿孔管连续曝气以提供生物反应所需的氧气,并同时清除膜表面的部分污染物。

生物反应器按悬浮生长型和附着生长型(分别投加块状填料和 PAC)运行。悬浮生长型 MBR 连续运行约 4 个月、块状填料 - MBR(块状填料投量为 10%,体积比)和 PAC - MBR(PAC 投量为 $2\ 000\ \text{mg/L}$)连续运行 20 多天后,将污染膜组件取出,进行膜污染分析及清洗。

1.2 膜面污染特征分析

从污染后的膜组件截取一段污染膜丝,干燥后喷镀金膜,采用扫描电镜(HITACHI, S - 570)对污染膜的内、外表面进行了观察。

1.3 膜污染清洗方法

采用的物理清洗方法有清水过滤和连续曝气清洗,化学清洗方法包括盐酸酸洗和次氯酸钠碱洗^[1]。试验中发现 MBR 中的膜污染与混凝—微滤

膜组合工艺(C - MF)相比,粘性较大,两种常规物理清洗方法效果较差(尤其是对附着生长型 MBR 膜污染的清洗),因此采用超声波对膜进行了清洗。

1.4 对膜清洗效果的评价

采用膜比通量 $K = J/P$ (即单位过滤压差下的膜通量值)来表征膜过滤性能的高低。清洗后通过清水通量试验采用归一化膜比通量(定义为 K/K_0)来表征膜通透性能的恢复,其中 K_0 为新膜的膜比通量。

2 结果与讨论

2.1 膜面污染特征

悬浮生长型 MBR、块状填料 - MBR 和 PAC - MBR 连续运行后的污染膜外、内表面的电镜照片分别如图 1、2 所示。

由图 1 可见,悬浮生长型 MBR 的污染膜外表面为一层较厚滤饼层覆盖,颗粒物、悬浮物质和微生物相互粘连、沉积在膜丝外表面,微生物以球菌居多,彼此之间有较多菌丝、细丝相连。经曝气清洗后可见滤饼层下为一粘性凝胶层。投加块状填料和 PAC 的 MBR 中的污染膜外表面附着的微生物较悬浮生长型 MBR 少,这是因为在附着生长型 MBR 内微生物以附着态为主。块状填料 - MBR 的膜外表面为一层粘性的较薄污染层覆盖,颗粒物少,推测是由大分子有机物为主的物质在膜表面吸附而形成的凝胶污染层。PAC - MBR 的膜外表面粗糙,也被一层粘性凝胶层覆盖;与前两者不同,其污染层上沉积、附着有许多片状、粒状的较大块状物,推测可能是 PAC 碎颗粒,此外还有许多形状规则、有棱角的方形污染物,可能是无机结垢物质。利用场发射扫描电子显微镜及 X 射线能谱仪(FSEM - EDS)对上述特征污染物进行了成分分析,结果表明这些特征污染物是无机垢体,主要含 Ca,其次是 Mg,推测结垢物质以 CaCO_3 为主。

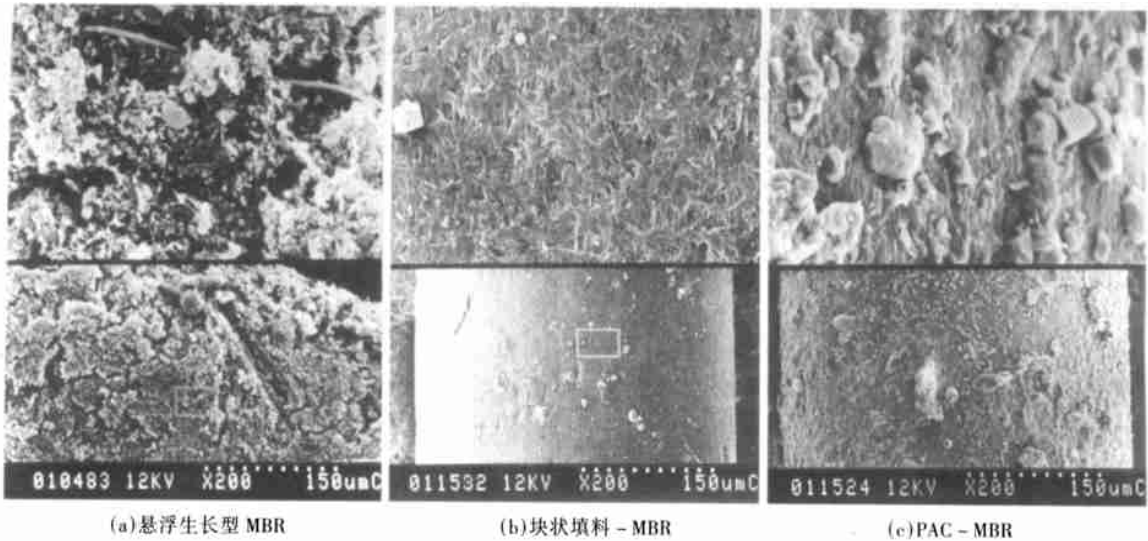


图1 MBR中污染膜的外表面(上/下图:2 000/200倍)

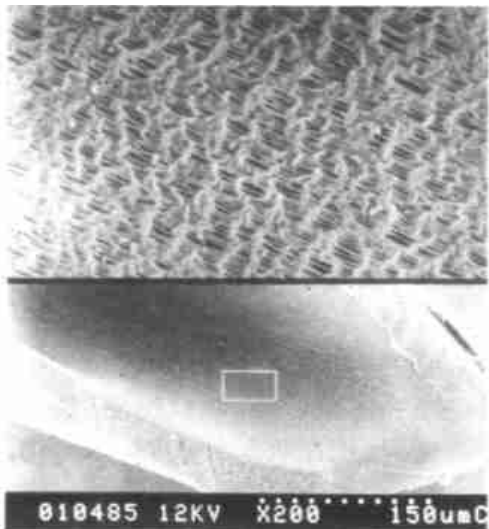


图2 悬浮生长型 MBR 污染膜的内表面
(上/下图:2 000/200倍)

由图2可知,悬浮生长型 MBR 的膜内表面无明显污染,同样发现块状填料 - MBR 和 PAC - MBR 中膜内表面也均无明显污染,这与膜直接过滤和 C - MF 工艺中膜内表面以微生物为主的污染特征显著不同。推测可能因为 MBR 对生物可利用的有机物去除率较高,从而减少了能到达膜组件内部、可供微生物生长的养料,使膜丝内表面出现微生物污染的可能性减少。

2.2 膜污染的清洗

2.2.1 悬浮生长型 MBR

对污染膜按如下步骤清洗:清水过滤、连续曝气、次氯酸钠碱洗和盐酸清洗,并通过 SEM 观察每

步清洗后膜外表面形貌的变化(见图3)。

由图3可见,物理清洗(清水过滤和曝气清洗)后膜外表面滤饼层大部分脱落,且膜丝外表面沿轴向两侧的形貌明显不同[图3(a)上半部分分别对形貌不同的两侧进行了放大]。由于一体式 MBR 在膜过滤和曝气清洗过程中,沿膜丝轴所处不同方向的膜丝各部分受力不同,因此会造成膜丝表面(沿轴不同方向)的膜污染分布不均。从图3(a)较清洁一侧膜丝的照片来看,物理清洗后膜表面仍分布有一层较薄的粘性凝胶层。

次氯酸钠碱洗后[图3(b)],膜丝大部分已清洗干净,膜孔清晰可见,仅留有一些点状污染物,清洗效果显著。膜外表面仍有(沿轴不同方向)清洗效果不同的现象。经盐酸酸洗后[图3(c)],膜丝表面残留的污染物进一步减少。

通过清水通量试验评价了经各步骤清洗后的膜过滤性能的恢复情况(如图4所示)。

由图4可见,连续运行后膜组件污染较为严重,膜比通量已降到新膜的5%以下。清水过滤和曝气清洗对膜过滤性能的恢复作用较小,说明物理清洗所清除的沉积于膜表面的由颗粒物、微生物体和悬浮物质所组成的滤饼层污染并不是造成膜阻力的主要因素。碱洗后膜比通量几乎完全恢复,说明凝胶层污染、有机污染是造成膜污染的主要原因。由于碱洗已使膜过滤性能完全恢复,故酸洗后的膜过滤性能与洗前相差不大。

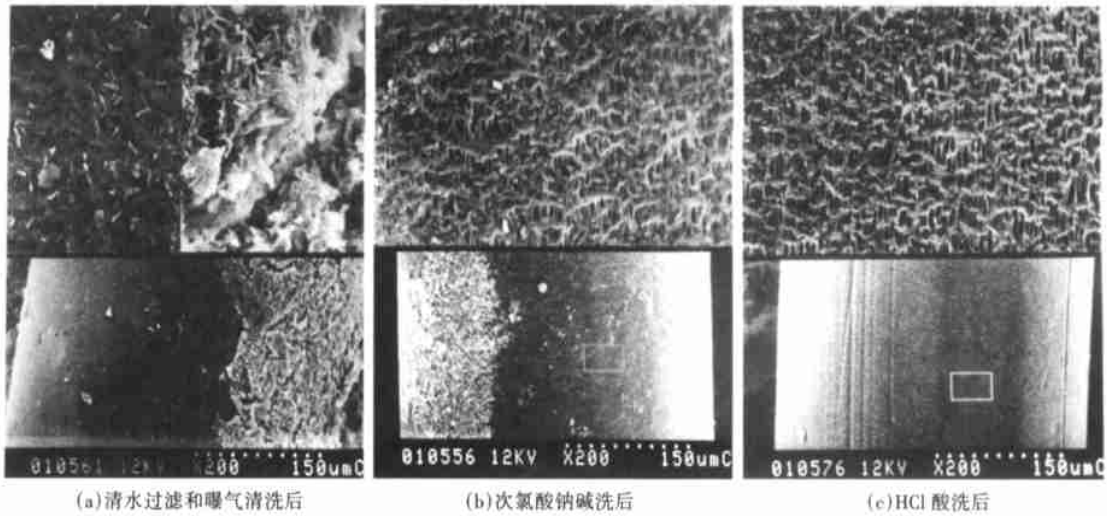


图3 悬浮生长型 MBR 中污染膜外表面清洗后的 SEM 照片(上/下图:2 000/ 200 倍)

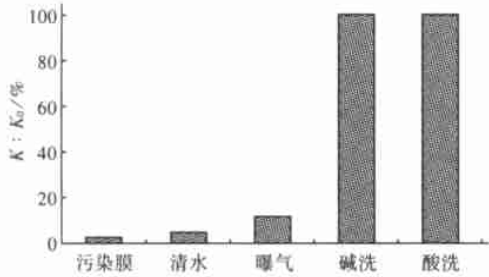


图4 悬浮生长型 MBR 经清洗后膜过滤性能的恢复

2.2.2 块状填料 - MBR

对块状填料 - MBR 中的污染膜进行清洗时,发现污染层粘性较大,常规物理清洗效果不明显,因此采用了以下两组清洗方法。清洗步骤如下:第一组,高压水冲洗(5 min)、曝气清洗、次氯酸钠碱洗和盐酸清洗;第二组,曝气清洗、超声波清洗(30 min)、次氯酸钠碱洗和盐酸清洗。两组清洗方法对膜过滤性能的恢复情况如图5所示。

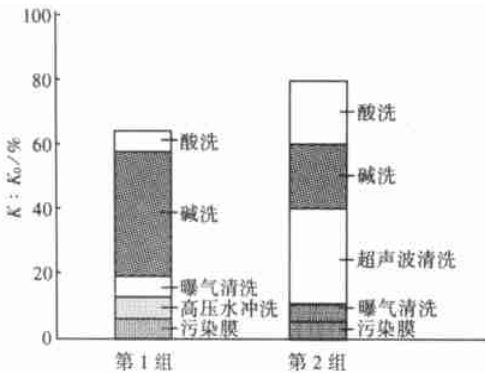


图5 块状填料 - MBR 经清洗后膜过滤性能的恢复

从图5可以看出,高压水冲洗和曝气清洗均对膜过滤性能的恢复作用较小,而超声波清洗作用较显著,可使膜比通量恢复约30%。将两组试验进行比较,发现超声波清洗后再碱洗对膜过滤性能的恢复作用较弱,说明超声波可代替部分碱洗来清除膜面污染层中难为常规物理清洗所清除的污染物。另一方面,采用超声波清洗后,清洗总效果提高了10%~15%。

2.2.3 PAC - MBR

根据上述试验结果,采用超声波清洗(120 min)次氯酸钠碱洗 盐酸酸洗 超声波化学清洗的步骤对 PAC - MBR 工艺中污染的膜进行清洗。经各步骤清洗后对膜过滤性能的恢复效果如图6所示。

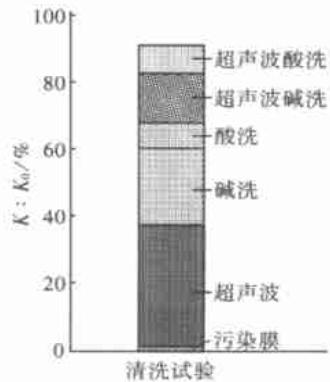


图6 PAC - MBR 经清洗后膜过滤性能的恢复

经超声波清洗后 K/ K₀ 恢复到30%。继续进行次氯酸钠碱洗和盐酸酸洗,对膜过滤性能的恢复有较大作用,但膜过滤性能并未完全恢复。进一步

将化学清洗与超声波相结合(称为超声波化学清洗)进行清洗(时间为2h),膜过滤性能在常规化学清洗基础上继续提高约20%,说明借助超声波在清洗液中所起的扰动作用,能使化学清洗剂发挥更大的清洗作用,且所需时间缩短。

2.3 化学洗脱液成分

物理清洗将膜表面沉积的滤饼层清除后,化学清洗的对象主要是膜表面的凝胶层、吸附层和水垢层。以悬浮生长型MBR为例,分析了化学清洗(碱洗和酸洗)洗脱液中的有机和无机成分(如表1所示),以深入了解膜表面污染物质的性质。

表1 污染膜化学洗脱液的组分

组 分	碱洗液	酸洗液
TOC(mg/m ²)	1 285.9	124.12
UV ₂₅₄ (l/m ²)	17.168	0.348
Ca ²⁺ (mg/m ²)	106.72	7 009.3
Mg ²⁺ (mg/m ²)	722.1	1 021.96
Fe ³⁺ (mg/m ²)	26.97	160.95
Al ³⁺ (mg/m ²)	30.16	18.56

由表1可见,碱洗可有效地清除微生物和有机污染物,酸洗可清除无机污染物^[1],无机成分以Ca元素为主。

将MBR化学洗脱液的污染物成分与C-MF工艺的结果^[1]进行了比较。与C-MF工艺相比,MBR中膜表面的有机污染物含量较高,可能与MBR内微生物的代谢产物有关;Ca元素含量较低,腐殖质组分略高,可能因为在C-MF工艺中腐殖质组分易与混凝剂作用形成矾花而被去除。

将化学洗脱液的pH值调至7,用滤膜过滤法测定了溶解性有机污染物的表观分子质量分布(以TOC为评价指标),并与C-MF工艺进行了比较(如图7所示)。

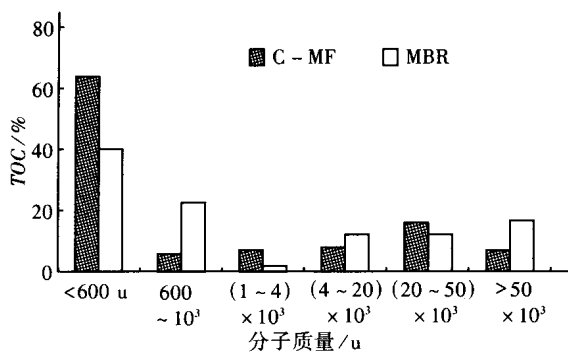


图7 MBR与C-MF工艺污染膜化学洗脱液表观分子质量分布的比较

由图7看出,两种工艺条件下膜面有机污染物均以小分子有机物为主,表观分子质量<1 000 u的占多数。与C-MF化学洗脱液的表观分子质量分布相比,MBR洗脱液中出现了较多的大分子有机污染物,推测与反应器内微生物代谢产物的产生有关。

3 结论

MBR型式不同,膜外表面也表现出不同的污染特征。悬浮生长型MBR膜表面滤饼层较厚、附着微生物较多,而附着生长型MBR膜表面为粘性凝胶层所覆盖。各种MBR的膜内表面基本无污染。

对悬浮生长型MBR的污染膜,物理清洗可使滤饼层大部分脱落,但对膜过滤性能的恢复效果较差;碱洗对膜过滤性能的恢复作用显著,有机污染对膜阻力的“贡献”最大。

附着生长型MBR的污染膜表面粘性较大,常规物理清洗效果差。采用超声波清洗能使膜通透性恢复约30%,与超声波结合的化学清洗效果优于常规化学清洗。

MBR中的膜污染与C-MF相比,有机污染物含量较高,Ca元素含量较低,腐殖质组分含量略高。两种工艺条件下膜面溶解性有机污染物均以小分子物质为主,MBR洗脱液中大分子有机污染物较C-MF增多,推测与反应器内微生物代谢产物的产生有关。

参考文献:

- [1] 莫耀,黄霞,吴金玲,等. 混凝—微滤膜组合净水工艺的膜污染特征及其清洗[J]. 中国环境科学,2002,22(3): 258-262.

作者简介:黄霞(1963-),女,四川乐山人,博士,教授,主要从事水污染控制技术与理论研究。

电话:(010)62772324

E-mail:moli@tsinghua.org.cn

xhuang@tsinghua.edu.cn

收稿日期:2002-12-29