

文章编号: 1007 - 8924(2004)03 - 032 - 04

UF 处理生活污水过程中的膜污染和膜清洗研究

孙德栋 张启修

(中南大学冶金分离科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用多种化学清洗剂对 UF 处理生活污水过程中被污染的 UF 膜进行了清洗研究, 初步分析了产生膜污染的因素. 结果表明, 在被污染的膜上, 有机物和无机盐垢相互覆盖, 用次氯酸钠和酸交替清洗膜可以获得较好的清洗效果.

关键词: 膜污染; 清洗; UF

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A

在膜分离技术应用中, 尽管选择了较合适的膜和适宜的操作条件, 但在运行过程中, 还会出现膜的透水量随运行时间增长而下降的现象, 产生膜污染^[1]. 膜污染指料液中的某些组分在膜表面或膜孔中沉积导致通量下降^[2], 一旦料液与膜接触, 膜污染即开始^[3]. 超滤装置在运行过程中, 膜表面会被它截留的各种杂质所覆盖, 膜孔也会被更细小的杂质堵塞而使其分离性能下降. 原水预处理质量的好坏, 只能解决膜被污染速度的快慢问题, 而无法从根本上解决膜污染. 因此必须采取一定的清洗方法, 去除膜面或膜孔内污染物. 常用的清洗方法有机械清洗、化学清洗以及机械、超声波和化学清洗的综合技术^[4].

1 试验部分

1.1 试验装置

1) 小型平膜超滤试验装置: 所用的平膜试验装置和 RS50UF 小型平膜均由美国海德能公司驻北京办事处提供. RS50UF 平膜的材质为聚偏氟乙烯, 切割分子量为 15×10^4 . 经测量, 小型平膜的有效面积为 $6.07 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, 装置示意如图 1 所示. 过滤时, 调节压力为 0.1 MPa, 阀 V-1、V-4 开, 阀 V-2、V-3 关; 纯水反洗和化学试剂反洗时, 调节压力为 0.2 MPa, 阀 V-1、V-4 关, 阀 V-2、V-3 开; 出水通量采用容积法测定.

2) 浊度仪: HF Scientific Inc. DRT - 15CE.

3) pH 计: ORION model 410A.

4) 电子恒速搅拌器: SENCO S212 系列.

5) 砂滤柱: 自制.

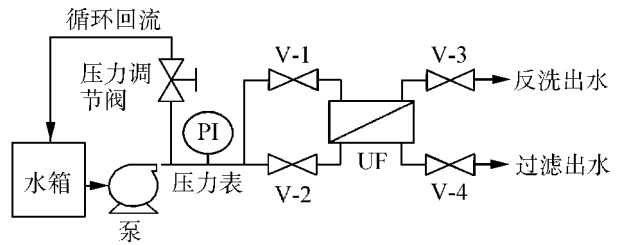


图 1 小型平膜超滤试验装置示意图

1.2 试验方法

试验流程为原水 → 混凝 → 砂滤 → 超滤.

某厂生活污水站的出水经混凝砂滤后再超滤, 其出水水质列于表 1.

每次试验时, 用一张新膜, 以死端过滤的方式, 共进行 5 次, 每个过滤周期的时间为 20 min, 测量不同时刻的出水通量. 前 4 次过滤在每次结束后, 用纯水反洗 30 s; 第 4 次过滤在纯水反洗后, 用化学试剂反洗 1.0 min, 然后关闭所有阀门浸泡膜 30 min. 浸泡后, 再用纯水反洗 1.0 min, 之后进行第 5 次即化学清洗后的过滤, 测量不同时刻的出水通量. 洗涤液温度为室温(下同).

2 结果与讨论

2.1 NaClO 清洗的效果

UF 膜能够截留细菌、病毒, 当 UF 以死端过滤

收稿日期: 2002 - 10 - 21; 修改稿收到日期: 2003 - 06 - 30

作者简介: 孙德栋(1970 -), 男, 辽宁省大连市人, 博士生, 从事膜技术处理废水的研究.

表 1 某厂生活污水站出水水质

项 目	实 测 值
浊度/ (NTU)	6.5
COD _{Cr} / (mg L ⁻¹)	31.7
SS/ (mg L ⁻¹)	18
TP/ (mg L ⁻¹)	2.2
硫化物(以 S 计)/ (mg L ⁻¹)	1.4
pH	7.14
细菌总数/ (cfu mL ⁻¹)	3.4 × 10 ³
大肠菌数/ (个 L ⁻¹)	> 230

方式运行时,细菌、病毒会完全沉积于膜表面或膜孔中,使出水通量下降。NaClO 可以灭菌消毒,试验所用的 NaClO 游离氯浓度为 500 mg/L, pH 为 12.0, 试验结果见图 2。

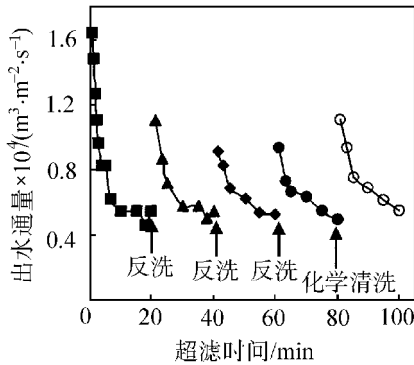
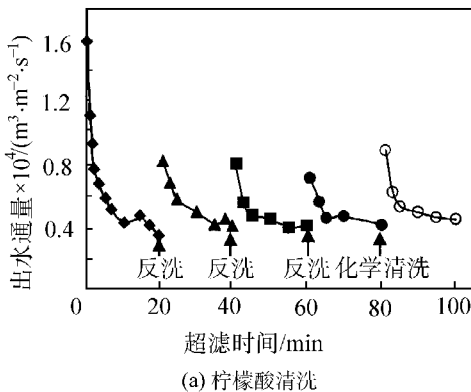
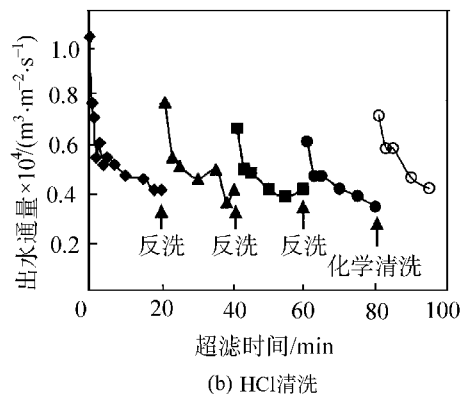


图 2 NaClO 清洗的效果

—第一过滤周期; —第二过滤周期; —第三过滤周期;
—第四过滤周期; —药洗后过滤



(a) 柠檬酸清洗



(b) HCl 清洗

图 3 酸清洗效果

—第一过滤周期; —第二过滤周期; —第三过滤周期; —第四过滤周期; —药洗后过滤

清洗效果,应将它们结合起来使用。为此试验了 500 mg/L NaClO 和 1% HCl 交替清洗膜、500 mg/L NaClO 和 5% 柠檬酸交替清洗膜、500 mg/L NaClO 和体积分数 1% HNO₃ 交替清洗膜、500 mg/L

从图 2 中可以看出,每个过滤周期结束用纯水反洗后,出水通量得到了部分恢复,但每次恢复的情况不同,有逐渐衰减的趋势。在每个周期中,随着过滤的进行,膜出水通量起初迅速下降,之后下降幅度趋缓,这是由于膜表面形成一层滤饼层,使膜通量趋于稳定^[5]。用 NaClO 清洗浸泡膜后,膜出水通量增加,过滤情况基本与第二过滤周期类似。纯水反洗只能冲走膜表面或膜孔中易松动的污染物,而 NaClO 可以溶解去除密实于膜表面或膜孔中的有机物(包括细菌、病毒等,下同)。因此用 NaClO 清洗浸泡膜后,膜出水通量增加得较明显。

2.2 酸洗的效果

在超滤中, Ca²⁺、Mg²⁺ 之类的二价离子会通过大分子链之间的架桥作用形成沉淀^[6],沉积于膜孔或表面,形成盐垢。对于结垢来说,膜本身的结构没有发生变化,通过适当的清洗处理,可以使膜的性能全部或部分得到恢复^[7]。试验了体积分数 1% HCl 溶液和质量分数 5% 柠檬酸溶液洗膜的效果,结果见图 3。由图 3 可见,用室温下的 HCl、柠檬酸溶液浸泡膜 30 min 后,膜出水通量得到了部分恢复,过滤情况基本与第二次过滤周期相同,这表明酸溶液溶解掉了膜上的部分无机盐垢,从而使出水通量有了一定的增加。

2.3 NaClO 和酸交替清洗膜的效果

生活污水中的有机物和无机盐均是堵膜的重要因素,所以单独使用 NaClO 或酸洗不能获得最佳的

NaClO 和质量分数 2% 草酸交替清洗膜的效果,试验结果见图 4。

从图 4 可见,化学清洗后,出水通量有了显著增加。在只用 NaClO 或酸洗膜的试验中,药洗后的过

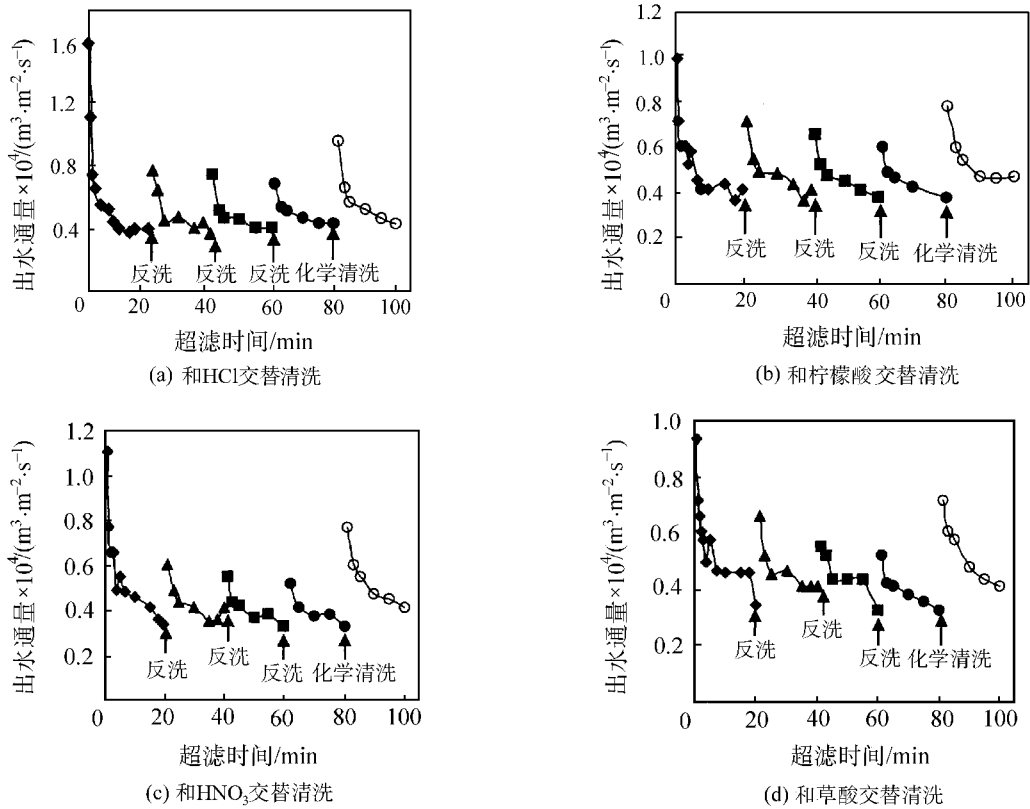


图4 NaClO和酸交替清洗的效果

—第一过滤周期; —第二过滤周期; —第三过滤周期; —第四过滤周期; —药洗后过滤

滤情况基本与第二过滤周期类似,而用 NaClO 和酸交替洗膜后的过滤情况好于第二过滤周期.这是因为 NaClO 去除了部分有机物,而酸溶液溶解掉了部分无机盐垢,它们共同作用的结果使出水通量有了较明显的增加.

2.4 清洗膜过程中酸溶和络合作用的比较

为了查明酸溶和络合的作用在洗膜过程中哪个更有效,进行了以下试验:用室温下的质量分数为 0.5% EDTA 溶液、pH 为 12.08 的 0.5% EDTA 溶液、500 mg/L NaClO 溶液、830 mg/L NaClO 溶液、0.5% EDTA 溶液、1% HCl 溶液依次浸泡一张已污染的膜 30 min,结果见表 2.从表 2 中可见,这张膜污染得很严重,依次用 0.5% EDTA 溶液、加碱的 EDTA 溶液、500 mg/L NaClO 溶液浸泡 30 min 洗膜均没有效果.提高 NaClO 溶液的浓度,洗膜后,纯水透过量略有增加.再用 0.5% EDTA 清洗膜,纯水透过量又有所增加.由此可以推测出,膜上的污染物可能是有机物和无机盐相互覆盖,所以一开始用 EDTA 溶液洗膜没有效果.当用高浓度的 NaClO 溶液清洗膜时,纯水透过量略有增加,说明有机物被洗

表2 络合剂、酸溶液清洗膜的效果比较

操作顺序	清洗剂	浸泡时间/min	纯水透过量/mL (0.1 MPa, 30 s 值)
1	0.5% EDTA (pH = 4.52)	30	4.0
2	0.5% EDTA (pH = 12.08)	30	4.0
3	500 mg/L NaClO	30	4.0
4	830 mg/L NaClO	30	5.0
5	0.5% EDTA (pH = 4.52)	30	6.0
6	1% HCl	30	8.0
药洗前纯水透过量 (0.1 MPa, 30 s 值)			4.0

下来一些;再用 0.5% EDTA 清洗膜,纯水透过量又有所增加,这是 EDTA 络合无机盐的结果,最后用 HCl 清洗膜,纯水透过量相对地增加得较多,表明 HCl 溶解去除了无机盐.因此,酸溶和络合的作用相比较,前者的作用似乎更明显.

2.5 NaOH和 NaClO 清洗效果的比较

因为 NaClO 中含有 NaOH,所以对 pH 值相同

的 NaClO 和 NaOH 的洗膜能力进行了比较. 用小型平膜超滤试验装置对混凝砂滤后的生活污水进行四个周期的过滤, 然后依次用室温下的 HNO₃、NaOH、HNO₃、NaClO、HNO₃ 反洗 30 s、浸泡 30 min, 测量药洗后纯水透过量, 试验结果见表 3.

表 3 NaOH 和 NaClO 清洗效果的比较

操作顺序	清洗剂	浸泡时间/ min	纯水透过量/ mL (0.1 MPa, 30 s 值)
1	1 % HNO ₃	30	8.5
2	NaOH, pH = 11.0	30	9.0
3	NaOH, pH = 12.16	30	10.5
4	1 % HNO ₃	30	10.5
5	NaClO, pH = 12.0	30	16.0
6	1 % HNO ₃	30	17.0
药洗前纯水透过量 (0.1 MPa, 30 s 值)			8.5

从表 3 中可以看出, 一开始用酸洗膜没有效果, 纯水透过量没有变化, 这有可能是膜上的无机盐垢被有机物覆盖, 因此用酸洗膜没有效果. 随后的 NaOH 洗膜, 随着 NaOH 溶液 pH 值的升高, 纯水透过量缓慢增加, 这表明有一部分有机物被洗下来. 这时再用 1 % HNO₃ 溶液浸泡洗膜, 仍然没有效果; 然后再用 pH 值为 12.0 的 NaClO 洗膜, 可以看出纯水透过量增加得很明显, 说明 NaClO 清洗膜的效果比 NaOH 溶液更有效. 最后再用 HNO₃ 洗膜, 纯水透过量又有所增加, 表明无机盐被洗脱下来, 这也证明了最初用酸洗膜没有效果的推测, 即膜上的无机盐垢

被有机物覆盖.

3 结论

1) UF 膜处理生活污水时, 污水中的有机物(包括微生物、细菌等)和无机盐是形成膜垢的重要因素, 形成的膜垢是有机物和无机盐相互覆盖物.

2) 单独使用 NaClO、NaOH 或酸洗膜得不到最佳的效果, 而将它们结合起来清洗膜, 会把堵膜的有机污染物(包括微生物、细菌等)和盐垢充分地洗脱下来, 效果较好.

致谢: 本研究得到海德能公司驻北京办事处徐平先生的大力帮助, 在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] 时 钧, 袁 权, 高从堦. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 176.
- [2] 刘茉娥, 吴礼光, 朱常乐. 膜分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 212.
- [3] 刘忠洲, 续曙光, 李锁定. 微滤、超滤过程中的膜污染与清洗[J]. 水处理技术, 1997, 23(4): 187 - 193.
- [4] 王 萍, 朱宛华. 膜污染与清洗[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2001, 24(2): 230 - 233.
- [5] 宋 航, 付 超, 石炎福. 微滤过程阻力分析及过滤速率[J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(4): 315 - 322.
- [6] 刘茉娥, 陈欢林, 柴 红, 等. 膜分离技术应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 36.
- [7] 郑 成. 膜的污染及其防治[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(2): 5 - 14.

Study on membrane fouling and cleaning in ultrafiltration treatment for the domestic wastewater

SUN Dedong, ZHANG Qixiu

(School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The chemical cleaning of UF membrane in treatment for the domestic wastewater was studied. The effects on membrane fouling was analysed. The results showed that the organic and inorganic matters were covered each other in the fouled membrane, the cleaning with NaClO and acid in turn had good effect.

Key words: membrane fouling; cleaning; ultrafiltration