

膜生物反应器在污水处理中的研究进展

赵英¹, 白晓琴¹, 高飞亚², 顾平¹

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中国市政工程华北设计研究院, 天津 300074)

摘要: 介绍了 2004 年 6 月在韩国汉城召开的“水环境—膜技术国际会议”(IWA Specialty Conference on Water Environment—Membrane Technology) 情况及膜生物反应器在污水处理中的大规模应用, 详述了膜污染防治和膜通量维持的措施以及膜污染的原因等, 总结了近年来膜生物反应器在污水处理中的研究进展。

关键词: 污水处理; 膜生物反应器; 膜污染

中图分类号: TU991.41 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2004)12-0033-04

New Development of Membrane Bioreactor in Waste water Treatment

ZHAO Ying¹, BAI Xiao-qin¹, GAO Fei-ya², GU Ping¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. North China Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin 300074, China)

Abstract: Introduction was given to the IWA Specialty Conference on Water Environment - Membrane Technology held at Seoul, Korea in June, 2004. New development of membrane bioreactor in wastewater treatment was reviewed, including its full-scale application, the reasons for membrane fouling, and the measures for its control and maintenance of membrane flux. The new development of membrane bioreactor used in wastewater treatment was summed up.

Key words: wastewater treatment; membrane bioreactor; membrane fouling

2004 年 6 月 7 日—10 日, 国际水协会 (IWA) 在韩国汉城召开了“水环境—膜技术国际会议”(IWA Specialty Conference on Water Environment—Membrane Technology), 会议就膜技术在污水处理中的最新进展进行了广泛的交流。

1 MBR 在污水处理中的应用

MBR 采用膜技术取代常规活性污泥法中的二沉池, 具有出水水质好、基建费用低、占地面积小等优点, 现已大规模用于污水处理。日本 Kubota 公司于 2003 年 5 月建成了第 1 000 座浸没式 MBR 污水处理厂, 加拿大 Zenon 公司的 MBR 工艺污水处理规模也从 1993 年的小于 1 000 m³/d 发展到现在的 150 × 10⁴ m³/d。

污水排放标准的日趋严格促使传统污水处理厂

进一步改造, MBR 在污水处理厂的升级改造中具有明显的优势。意大利 Brescia 市的 Verziano 污水处理厂建于 1980 年—1992 年, 该厂具有三个独立的处理系统, 其中 A、C 系统处理量为 2.4 × 10⁴ m³/d, B 系统处理量为 1.2 × 10⁴ m³/d。1999 年经技术经济分析, 该厂采用 Zenon 浸没式中空纤维膜组件把系统 B 改造成处理能力为 4.2 × 10⁴ m³/d 的 MBR, 于 2002 年 10 月投入使用 (MLSS 浓度高达 8~10 g/L), 不仅减少了 50% 的占地, 并且出水水质明显优于原工艺。可见, 就处理生活污水或城市污水而言, MBR 技术已趋成熟。

新加坡于 2003 年 3 月在 Bedok 污水再生厂建成了三套处理量为 300 m³/d 的 MBR。分别采用了 0.4 μm 的平板膜、0.4 μm 及 0.035 μm 的中空纤维膜, 其

出水水质达到或超过传统二级出水与 UF 的组合工艺,其中 TOC 比组合工艺低 2 mg/L;通过 GC-MS 和 HPLC 研究发现二者痕量有机污染物相当,且能耗低于 1 (kW h)/m³。

MBR 在对含油污水的处理中也有应用。美国于 2003 年上半年建成了 189 m³/d 的分置式 MBR,专门处理来自清洗运油船舶的含油废水,该系统在 MLSS 浓度约为 10 g/L、DO > 2 mg/L 的条件下运行,出水 BOD、TSS、氨氮、油脂及金属含量均达到排放标准。

2 膜污染与形成原因

膜污染是膜技术应用中所面临的一个重要问题。德国的 B. Lesjean 等人平行运行了前置反硝化和后置反硝化两套体积为 2 m³ 的 MBR 处理城市污水^[1]。通过分光光度法和尺寸排阻色谱法(Size Exclusion Chromatography)研究活性污泥中的溶解性及胶体有机物,发现由微生物产生的胞外聚合物 EPS (Extracellular Polymeric Substances) 中的多糖、蛋白质及有机胶体是引起膜污染的主要物质,SRT 为 8 d 的膜污染速率与多糖浓度呈线性相关。

韩国 Jinwoo Cho 等人采用日本 Yuasa 公司生产的亲水性聚乙烯平板膜考察了浸没式 MBR 中 EPS 对膜污染的影响^[2]。EPS 分为污泥絮体内 EPS 及可溶性 EPS。研究发现,污泥絮体内 EPS 与膜污染密切相关,它影响污泥絮体的特性,使絮体变得大而致密,从而使滤饼层特性发生变化,导致膜操作压力 TMP (Transmembrane Pressure) 增大。可溶性 EPS 主要来源于细胞自溶和活性污泥的释放,这些物质大多为不可或难于生物降解的。研究者把泥水混合液离心并用 0.45 μm 的膜过滤后测定 DOC 来表示可溶性 EPS,发现其对膜污染贡献不大。

英国 Folasade Fawehinmi 等人通过在恒温下同时运行四套 0.000 5 m³ 厌氧 MBR 研究了 EPS、溶解性微生物产物 SMP (Soluble Microbial Products) 及操作条件对膜污染的影响^[3]。该试验采用的是荷兰生产的孔径为 2 μm 的管式聚砜膜,有效膜面积为 0.001 m²。研究发现,膜污染分为快速污染和缓慢污染两个阶段。快速污染主要是由微生物细胞及生物固体在膜表面的沉积引起。EPS 浓度越大则沉积在膜表面的细胞越多,膜污染速率就会加快。而在慢速污染阶段,TMP 随 SMP 呈线性增加,表明 SMP 是慢速污染阶段的主要污染物。此外,污染速率还受基质

成分及温度的影响,当温度从 30 降至 20 时,污染速率急剧上升。

日本 Q. T. T. Thuy 等在利用 MBR 处理含酚废水时也发现,EPS 对膜污染起重要作用^[4]。该系统有机负荷为 1.80 ~ 5.76 kgCOD/(m³·d),苯酚、2,4-二氯酚、TOC 及 COD 的去除率高达 98.99%。在这个过程中,污泥絮体内 EPS 中的蛋白质与碳水化合物之比对污泥沉降性能及膜污染有重要影响。随着运行时间的延长,混合液中蛋白质和碳水化合物增加,从而使溶解性 EPS 逐渐上升,且碳水化合物增长率大于蛋白质。由于碳水化合物比蛋白质易于降解,因此溶解性 EPS 中的蛋白质也是影响膜污染的重要物质。

王勇等人研究了丝状菌对膜污染的影响^[5],发现 MBR 长时间运行后会发生丝状菌膨胀现象,从而使污泥沉降性能变差,SVI 值升高。当 SVI 值 < 100 mL/g 时污泥絮体与少量的丝状菌紧密结合,当 SVI > 120 mL/g 后丝状菌的繁殖占主导地位。随着 SVI 升高,TMP 急剧上升:在没有发生丝状菌膨胀时,TMP 达到 60 kPa 的时间为 11 ~ 19 d;若发生膨胀,2 ~ 6 d 的 TMP 即达到 60 kPa。

3 降低膜污染的措施

3.1 优化操作条件

在这次会议上,临界通量的概念得到越来越多的重视。临界通量是指在确定操作条件下恒通量过滤中存在一个临界值,当膜通量大于这个值时 TMP 迅速上升,膜污染急剧发展;当膜通量小于这个值时,膜污染不发生或者发展非常缓慢。临界通量和水力操作条件、膜分离操作模式、料液性质以及膜本身性质有关,一般采用通量阶式递增法进行测定。许多研究者均认为,膜组件在临界通量以下运行可大大延缓膜污染。例如,比利时的 Tao Jiang 等人在 SRT 为 22 ~ 25 d、MLSS 浓度为 10 ~ 12 g/L、气水比约为 30 的中试规模 MBR 污水处理厂确定临界通量为 25 L/(m²·h)。在此通量下运行,不仅可以降低滤饼层阻力,而且可通过反洗去除可逆污染,一旦超过此值,反洗作用就微弱很多。

此外,间歇抽吸也是延缓膜污染的有效手段。新加坡的 Zhang Jinsong 等人选择连续出水与出水/间歇时间分别为 10 min/45 s、10 min/30 s、10 min/15 s 四种模式研究了不同的停抽时间对延缓膜污染的影响^[6]。结果表明,连续出水时 TMP 随着时间的增长

速率明显高于间歇出水,且 10 min/30 s 效果要优于其他几种模式。之后,又比较了将出水/间歇时间比固定在 20:1 的几种模式的效果,结果发现:30 min/1.5 min 效果最好,说明较长的间歇时间是有利于降低膜污染的;但选用 60 min/3 min 模式时,由于长时间抽吸后污染层已经变得非常紧密,导致 TMP 随时间的增长速率急剧增加。作者建议应根据不同的进水性质选择合适的间歇时间。而曹斌等人认为曝气只能减少沉积在膜表面的生物体(即可逆污染),由于溶解性物质进入膜孔道引起的堵塞和膜表面的凝胶层大部分属于不可逆污染,因此在恒流出水时,长时间停抽并不能有效控制膜污染。选择 10 min 抽吸,3 min、5 min 停抽进行试验,也证明了 10 min/3 min 的模式要优于 10 min/5 min。

3.2 预处理及投加絮凝剂

韩国 Ick Tae Yeom 等人通过平行运行三套分置式 MBR 处理污水,研究了预处理对聚乙烯平板 MF 膜污染的影响^[7],发现对进入反应器的污泥进行臭氧处理可有效降低膜污染,其中一套无预处理,另外两套分别用 0.2 g NaOH/g MLSS 和 0.1 g O₃/g MLSS 进行预处理。结果发现,未进行任何处理的反应器在运行 51 d 后即遭到严重的膜污染,而以碱作预处理的系统也仅维持了 105 d。但是用 O₃ 进行预处理的系统,即使在运行 200 d 后(MLSS 浓度高达 50 g/L) TMP 仅有 1 333 Pa。

美国 Seong-Hoon Yoon 等人研制了 MPE50 聚合物,可有效延缓膜污染^[8]。在中试规模的平板浸没式 MBR 中投加 400 mg/L 的 MPE50 后,一天之内 TMP 没有明显增加,而未投加 MPE50 的反应器,膜在几个小时内就遭到严重污染。MPE50 现已应用于韩国汉城 MBR 污水处理厂。该厂使用的是平板膜,投加 MPE50 后,在减少 20% 膜面积的情况下处理水量增加了 33%。

张颖等采用预膜与投加絮凝剂相结合的方法,在长达 253 d 的试验中取得了良好的效果^[9]。预膜的方法是:在膜投入使用前,预先过滤由 NaOH 和 FeCl₃ 制成的 Fe(OH)₃ 悬浮液,在膜表面均匀覆盖一层 Fe(OH)₃,使引起膜污染的物质无法进入膜内部,从而大大减缓了膜污染。在运行过程中,一旦上清液的 COD 较高则向反应器中投加 20~60 mg/L 的 Fe(),如运行至 203 d 时投加了 20 mg/L 的 Fe(),则上清液 COD 就从 129.83 mg/L 降至 50.11

mg/L,比通量亦有小幅度增加,且铁盐的投加并没有对微生物活性产生不良影响。

3.3 反洗

美国 C. Psoch 等人研究发现,空气喷射和水力反洗联合的办法可有效减缓膜污染^[10]。空气喷射用于降低膜表面的外部污染,而水力反洗可有效降低内部污染。气压根据曝气速度相应改变,反洗压力控制在 250 kPa。两者联合后,在 MLSS 浓度为 3~9 g/L 的情况下,8 d 后通量是未采取措施的 3 倍。

3.4 膜材料的改进及优化膜组件

膜材料、孔径及膜面亲疏水性都在一定程度上影响膜污染的速率。MBR 中常用的膜材料有聚砜、聚丙烯脂、聚偏氟乙烯、聚烯烃类等。英国 S.J. Judd 等人在相同的情况下比较了陶瓷膜和聚合膜的特性^[11],发现通量在 60 L/(m²·h) 下,陶瓷膜无污染现象;当通量提升至 300 L/(m²·h) 后,膜污染仍旧比较缓慢,而聚合膜随着通量的增加,膜污染呈指数规律增长。而且,无机膜机械性能好、寿命长、易拆卸清洗,但陶瓷膜制造成本高,限制了它的使用。

膜组件的特性,如膜丝的松紧度、长度和直径对膜的过滤性能亦有影响。澳大利亚的 Felicia Wicaksana 等人分别研究了这三者对膜临界通量的影响^[12],发现松紧度(框架长度/膜丝长度)从 95% 增至 100% 时,临界通量从 30 L/(m²·h) 降至 22 L/(m²·h)。松的膜丝在气泡的作用下,运动会加剧,因此在相同的通量下沉积在膜表面的颗粒减少,从而降低了膜污染。然而应该指出松紧度并非越小越好,当松紧度减小时膜丝运动的幅度会增加,膜被破坏的可能性亦会增加,特别是对机械强度差的膜。对外径分别为 0.65、1.00、2.70 mm 的膜组件的研究表明,外径越大则临界通量越小,三者 TMP 随时间的增长率之比为 11.41:5,而且通过 50 cm 和 70 cm 长度的纤维对比,发现纤维越长则临界通量越高。

此外,膜组件的纤维填充密度对膜污染也有很大的影响。填充密度不同则膜丝间的水力作用及几何作用(即滤饼层间的相互作用)不同。填充密度越大则无剪切力作用的“死区”越大,从而加剧膜污染。新加坡的 Yeo. A 等人通过小试发现,在低错流速度下(0.02 m/s)填充密度为 44% 和 28% 的通量比单根膜分别减少了 25% 及 10%。可见,膜组件优化设计也是延缓膜污染的有效途径。

4 结语

在这次会议上,反映了一些值得关注的动向: MBR 已实现了大规模商业应用;膜制造技术的改进使膜通量有大幅度提高;临界通量的概念已被越来越多的研究者接受,并已应用于实际工程中;投加 PAC 和铁盐可以改善出水水质,同时也可减缓膜污染;反洗可有效减缓膜污染;间歇抽吸是减缓膜污染的有效方法;关于膜污染成因的探讨对于控制膜污染有很大帮助。

参考文献:

- [1] Lesjean B, Rosenberger S. Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [2] Jinwoo Cho, Kyung Guen Song, Hojoon Yun, *et al.* Quantitative analysis of biological effect on membrane fouling in submerged membrane bioreactor [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [3] Folasade Fawehinmi, Piet Lens, Tom Stephenson, *et al.* The influence of operating conditions on extracellular polymeric substances (EPS), soluble microbial products (SMP) and bio-fouling in anaerobic membrane bioreactors [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [4] Thuy Q T T, Visvanathan C. Treatment of inhibitory phenolic compounds in membrane bioreactor [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [5] Wang Yong, Huang Xia, Sun Yujiao, *et al.* Influence of filamentous bulking on membrane fouling in membrane bioreactor [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [6] Zhang Jinsong, Chua H C, Li H, *et al.* Fouling control in submerged membrane bioreactors with intermittent permeation [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [7] Ick Tae Yeom, Ki Ryong Lee, Young Gyun Choi, *et al.* Evaluation of a membrane bioreactor system coupled with sludge pretreatment for aerobic sludge digestion [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [8] Seong-Hoon Yoon, John H. Collins, Deepak Musale, *et al.* Application of membrane performance enhancer (MPE) for full scale membrane bioreactors [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [9] Zhang Y, Bu D, Liu C G, *et al.* Study on retarding membrane fouling by ferric salts dosing in membrane bioreactors [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [10] Psoch C, Schiewer S. Anti-fouling application of air sparging and backflushing for MBR [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [11] Judd S J, Robinson T, Holdner J, *et al.* Impact of membrane material on membrane bioreactor [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.
- [12] Filicia Wicaksana, Fane A G, Chen V. The relationship between critical flux and fiber movement induced by bubbling in a submerged hollow fiber system [A]. IWA Specialty Conference: Water Environment Membrane Technology [C]. Seoul: Seoul National University, 2004.

电话: (022) 27405059

E-mail: yingzhao77@163.com

收稿日期: 2004 - 07 - 28

·工程信息·

河南省新乡市新城区给水管网工程

敷设给水管线长 64.17 km,管径: DN200 ~ DN300 (UPVC 管)、DN400 ~ DN600 (球墨铸铁管)、DN600 ~ DN1200 (承插玻璃夹砂管),投资额: 6156 万元,资金来源: 国债 + 自筹。建设单位: 新乡市自来水公司。

(江西省宜春市供水公司 钟波 供稿)