

• 施工、材料与设备 •

膜生物反应器中膜的堵塞与清洗的机理研究^{*}

邹联沛 王宝贞 张捍民

提要 对一体式膜生物反应器处理生活污水进行了研究。当进水 COD 在 336~808mg/L 时, COD 的去除率最高可达 99%; 当进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在 15.87~35.13mg/L 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率最高可达 100%。较详细地论述了纤维丝间污泥的淤积、膜表面凝胶层的形成、膜表面垢的形成三种膜污染的基本类型。认为膜清洗的先后顺序应为先用自来水冲洗, 后用 0.033% 的次氯酸钠浸泡 12h, 自来水冲洗, 最后用 0.33% 硫酸浸泡 6h, 自来水冲洗。并且考察了三种方式清洗后膜通量的恢复情况, 即用清水冲洗可使通量恢复 11%; 用 0.033% 的次氯酸钠浸泡, 自来水冲洗后通量恢复 23%; 用 0.33% 硫酸浸泡, 自来水冲洗后通量恢复 31%。在此基础上提出膜生物反应器的三种运行方式。

关键词 膜生物反应器 中空纤维膜 堵塞 清洗 运行方式

0 前言

膜生物反应器是由膜组件和生物反应器构成的, 正是因为用膜对污泥混合液进行固液分离, 才使得 HRT 与 SRT 完全彻底的分离。它可使反应器中维持很高的 MLSS 浓度和很长的 SRT 时间, 所以反应器的效率相当高, 这样便提高了单位体积的有机负荷, 从而可减少占地面积。由于膜的隔离作用, 使得生长速度很慢的硝化细菌得以在反应器中积累, 且随着 MLSS 的逐渐提高硝化细菌数量不断增加, 这样反应器中硝化能力很强。并且膜出水可以不含细菌、病毒、寄生虫卵等。出水浊度很低, 完全符合三级处理标准, 出水可直接回用于市政绿化、工业冷却水等。

1 试验装置及运行效果

1.1 试验装置(见图 1)

图 1 中空纤维膜材质为聚砜, 膜孔径为 $0.34\mu\text{m}$, 膜组件长度为 0.5m, 膜的表面积为 1m^2 , 反应器的温度由养鱼用的加热器调温至 25°C , 反应器的液位由液位平衡箱中的浮球阀进行控制, 可同步保持出水流量与进水流量平衡。本装置采用微孔曝气器进行曝气, 曝气量可由空气流量计进行调节。出水动力由净水头差 H 提供。新膜放入反应器后用玻璃制水射器抽吸出水。然后调整 H 使出水流量为 $60\text{mL}/\text{min}$, 此时 H 为 54cm 左右。由于反应

器体积(液面处)为 18L, 所以水力停留时间为 5h。试验期间不排泥。

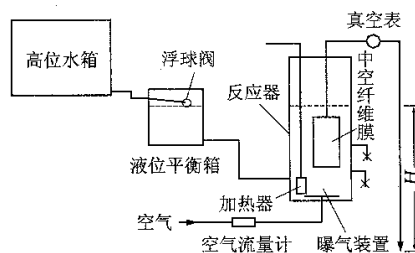


图 1 试验装置

1.2 试验配水

试验用水采用人工配水, 由淀粉、蔗糖、氯化铵、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、食用碱等配制而成, COD 在 336~808mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 在 15.87~35.13mg/L, 总磷为 2.47~5.1mg/L。

1.3 运行效果

本试验从 1999 年 10 月 20 日开始启动运行, 先是在反应器中进行闷曝, 间歇排水, 并且用蛋白胨、牛肉膏、氯化钠配水在培养箱中进行细菌培养, 然后倒入反应器中, 如此间歇运行 7 天后, 用一旧膜进行连续出水运行, 出水通量为 $30\text{mL}/\text{min}$, 运行 8 天后于 11 月 4 日换入新的中空纤维膜运行, 出水通量调至 $60\text{mL}/\text{min}$ 。11 月 4 日开始进行测定, COD 的去除率如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 反应器运行 15 天后于 11 月 4 日出水 COD 就较低了, 为 $48\text{mg}/\text{L}$, 去除率为

^{*} 国家九五科技攻关项目(96-909-01-02-04)

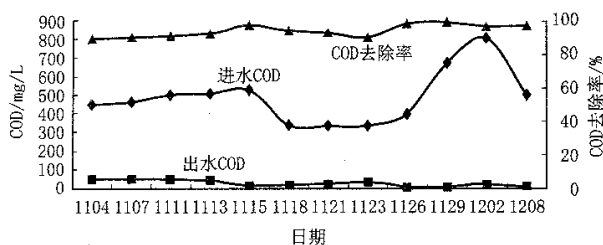


图2 膜生物反应器对 COD 的去除效果

89.3%。11月15日~12月8日的24天时间内出水COD很低,最高也就32mg/L,去除率为91%,最低可达4mg/L,去除率高达99%。

$\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果如图3, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除刚开始时很低,在11月11日时出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为2mg/L,去除率为82%。11月13日至12月8日的26天时间内出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 都很低,最高为1.7mg/L,去除率为90%,最低为0,去除率为100%。说明整个系统运行稳定后,COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率都很高。

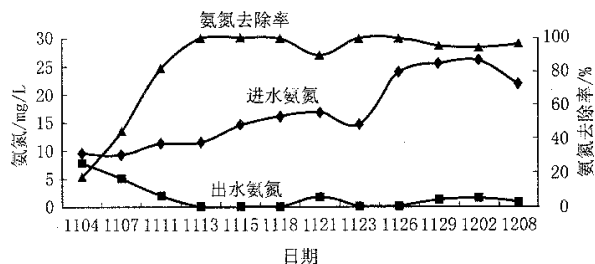


图3 膜生物反应器对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

2 膜的堵塞及清洗

2.1 纤维束中污泥的淤积及其清洗

新膜从11月4日起放入反应器中,为使出水流量为60mL/min,所需净水头差为54cm,运行到第10天,通量即开始下降,为保持恒定的60mL/min出水通量,则每隔几日调整净水头差H,12月8日时通量已下降很多,此时出水的净水头差为110cm。并且此时若继续加大净水头差,虽能使通量调至60mL/min,但在此高度下稳定运行时间很短,一天内通量就有下降,所以只好将膜取出。在取出膜之前将出水高度调为54cm(为新膜刚放入时高度)测得的通量为18mL/min,为原通量的30%。取出膜后,发现膜纤维丝间有不少污泥存在,特别是纤维束中部以上至出水孔间的纤维束内部淤积大量的污泥,且最外围的纤维丝表面也有污泥覆盖,即在其表面形成了

生物膜。怀疑膜的堵塞与污泥淤积及膜表面形成的生物膜有关。取出膜后用自来水冲洗,洗去膜间淤泥及纤维丝表面的部分生物膜,然后将膜放入反应器中,在54cm净水头差下测得通量为24.6mL/min。膜通量增加了11%。如图4所示。

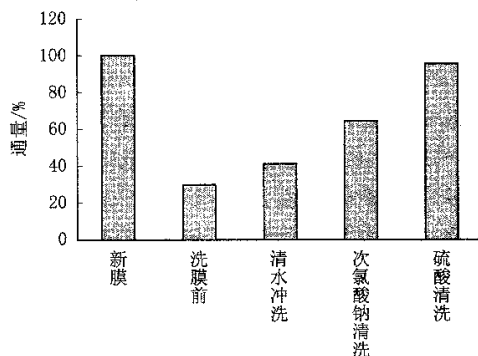


图4 膜通量恢复情况

膜通量下降的原因之一是因为纤维丝间淤积了大量的污泥,使得水分到达纤维丝表面要经过很厚的污泥层,阻力加大而导致通量下降,加之纤维丝表面的生物膜使得膜表面的有效孔径变小,从而使通量下降。

2.2 有机物对膜面的堵塞及其清洗

将膜用自来水冲洗后,发现膜表面仍有可见的生物膜存在,特别是内部的纤维丝表面呈黑色,这是因为缺氧下污泥厌氧呼吸而使膜污染的结果,若只用自来水冲洗很难洗去。因此用0.033%的次氯酸钠浸泡12h,然后用自来水冲洗,发现纤维丝表面的黑色物质及生物膜彻底消失。将膜放入反应器中,在54cm的净水头差下测得通量为38.4mL/min。次氯酸钠浸泡自来水冲洗可使通量增加23%。如图4所示。

有机物对膜面堵塞有很多原因(1)纤维表面形成的生物膜堵塞膜表面(2)纤维束内部由于缺氧污泥厌氧呼吸而使得膜表面积一层黑色物质(3)细菌胞外聚合物(EPS)的逐渐提高对膜表面造成污染。EPS的提高使得在膜表面形成凝胶层而使通量下降^[1]。Yasutoshi S等^[2]认为由于膜的截留作用,混合液中溶解性有机物会在膜表面积造成浓差极化现象。Hideki Harach等^[3]认为膜表面凝胶层的形成不是反应器内悬浮固体造成的,而是混合液中

溶解性有机物造成的(4)膜面堵塞的主要物质为微生物正常代谢产生的粘性多糖类物质、粘性多肽分子和蛋白质分子等,含有活性基团的大分子物质可能与金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等相互作用而在膜表面形成凝胶层⁴¹。

2.3 无机物对膜表面的堵塞及其清洗

用 0.033% 的次氯酸钠清洗发现膜表面仍有红褐色物质存在,次氯酸钠清洗并不能将其去除,疑其为无机物污染所致。用 0.33% 硫酸浸泡,在 10min 左右就可发现膜迅速地变白了,浸泡 6h 后,取出膜,用清水冲洗,放入反应器中,在 54cm 的净水头差下测得通量为 57mL/min,即通量又增加了 31%。如图 4 所示。对当天用来冲洗膜的自来水测定硬度和总铁分别为 118mg/L 和 0.095mg/L。用 0.33% 硫酸浸泡膜时的水量为 15L,经沉淀后测得硬度和总铁分别为 380mg/L 和 300.42mg/L。也就是在 1 m^2 的膜上积累的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 分别达 3 930mg 和 4 504.88mg,说明本试验使通量下降的主要原因是无机物污染。分析认为膜上 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的积累是来源于自来水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,且以垢的形式堵塞膜表面。而铁的来源应是铁制水箱的腐蚀而产生的氧化铁及自来水中的铁,它们以 Fe_2O_3 的形式在膜上积累,因为反应器中曝气时能将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 且 pH 值一般在 7 左右。此试验若先用硫酸清洗后再用次氯酸钠清洗对通量的恢复也许不同,这有待于进一步研究。

3 减缓膜堵塞的运行方式

(1)根据以上的分析,为了减缓中空纤维膜的堵塞,延长运行周期,应对膜组件的构造进行改造,最好中空纤维不要成束设计,应将中空纤维排成几层使之呈平板状,两端用一竖管接纤维丝的出水孔,形成一种单片状,然后将这种单片状膜构成一种矩形膜组件,单片状膜间应有一定的距离,避免污泥的淤积,从而也避免了淤积的污泥缺氧下厌氧呼吸产生的黑色物质对膜表面的堵塞。并且在矩形膜组件的下面设置曝气装置,这样便能很好地防止污泥在纤维丝间淤积。

(2)由于无机盐如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 对膜也存

在堵塞作用,所以建议对进水进行化学沉淀预处理,即调 pH 值使成碱性,从而使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 以氢氧化物的形式去除。

(3)在运行过程中,一天有几次空曝气及用出水进行反冲也能减缓膜堵塞。

4 结论

(1)一体式中空纤维膜生物反应器出水水质好,出水水质稳定,对 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率高,完全可以回用于城市绿化、工业冷却水等。

(2)膜堵塞常见的有三种形式。即污泥在纤维丝间的淤积,膜表面形成的生物膜及溶解性有机物在膜表面形成的凝胶层使得膜堵塞;无机盐 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等对膜表面的堵塞。

(3)对膜的清洗顺序为:先用自来水冲洗,去除纤维丝间淤泥,通量可恢复 11%,然后用 0.033% 的次氯酸钠浸泡 12h,自来水冲洗,通量可以恢复 23%,最后用 0.33% 的硫酸浸泡 6h,自来水冲洗,通量可以恢复 31%。

(4)为防止污泥在纤维丝间淤积,膜应制成板块状,然后组装成矩形,且底部曝气;为防止无机物对膜表面的堵塞,特别是硬度大,含铁量高的污水应对其进行化学沉淀预处理,运行时还可进行空曝气,这些都有效地防止膜堵塞,延长膜的清洗周期。

参考文献

- 1 H Nagaoka et al. Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. Wat sci Tech, 1996, 34(9):165~172
- 2 Yasutoshi S et al. Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. Wat Res, 1996, 30(10):2385~2392
- 3 Hideki Harada et al. Application of anaerobic-UF membrane reactor for treatment of a wastewater containing high strength particulate organics. Wat Sci Tech, 1996, 30(12):307~319
- 4 Tardieu E, Grasmick V et al. Fouling Mechanisms in Mechanisms in Membrane Bioreactors Applied to Wastewater Treatment. Budapest presented paper for 7th World Filtration Congress, 1996-05-20-23

△作者通讯处:150090 哈尔滨建筑大学 793[#]信箱

电话:(0451)6282108(O)

收稿日期:2000-1-24