

PAC-MBR 组合工艺中膜污染及清洗方法的研究

迪莉拜尔 苏力坦 莫 罹 黄 霞

提要 对粉末活性炭-膜生物反应器(PAC-MBR)组合工艺处理微污染水源水过程中的膜污染进行了分析,并对膜清洗方法进行了研究。扫描电镜观察表明,由活性炭、活性污泥等相互粘结形成的凝胶层是膜外表面的主要污染物,而膜内表面污染不明显。采用曝气清洗、超声波清洗、NaClO 碱洗、HCl 酸洗可有效地使污染膜的通透性能最终恢复到 95 %以上。其中超声波清洗可使膜比通量恢复 54 %,碱洗可进一步恢复 38 %。各级洗脱液分子量分布测定结果表明:曝气洗脱液中分子量大于 20 000 的有机物约占 70 %;而超声波主要去除的是分子量小于 4 000 的有机物;碱洗脱液去除的 UV₂₅₄ 占化学清洗总量的 92 %。通过清洗效果分析,有机污染是造成膜污染的主要原因。

关键词 PAC-MBR 组合工艺 膜污染 清洗方法 膜过滤性能

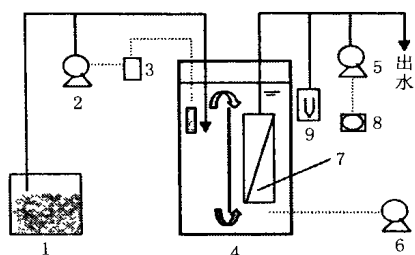
膜分离技术由于其具有设备紧凑、占地面积小、污染物去除率高、出水水质稳定及易于自动控制等优点,近年来在电子、化工、医药、食品、环境等许多行业中得到日益广泛的应用。膜法水处理技术的研究也受到越来越广泛的关注。然而,膜污染始终是制约膜分离技术实际应用的主要因素之一^[1]。因此研究膜污染的原因,寻求减少膜污染,快速恢复膜比通量的方法和对策是推广膜分离技术的关键所在。

本文就粉末活性炭-膜生物反应器(PAC-MBR)组合工艺处理微污染水源水过程中膜污染机理和清洗方法进行研究。

1 试验装置与方法

1.1 试验工艺流程

本试验所用 PAC-MBR 组合工艺流程见图 1。



1 原水箱 2 进水泵 3 液位控制器 4 膜-生物反应器
5 出水口 6 鼓风机 7 膜组件 8 时间控制器 9 压差计

图1 PAC-MBR 组合工艺流程

微滤膜为日本三菱公司生产的聚乙烯中空纤维膜,孔径为 0.1 μm ,膜丝内径为 0.27 mm,外径为

0.42 mm,膜面积为 0.4 m^2 ,直接置入膜生物反应器中。生物反应器内同时添加一定量的粉末活性炭(粒度 100 目)。

原水由进水泵打入生物反应器中,经过生物降解与活性炭吸附,在抽吸泵作用下经膜过滤后出水。膜组件采用间歇方式运行,即抽吸 15 min,停抽 2.5 min,由时间控制器控制。鼓风机通过设置在膜组件底部的穿孔管连续曝气,以提供微生物降解有机物所需的氧量,并在膜表面形成剪切流,减轻污泥在膜表面的沉积。液位控制器根据反应器内液位,控制进水泵,使水位保持恒定。

1.2 试验原水

试验原水采用自配水模拟天然微污染水源水,配水包括腐殖质、耗氧有机物、无机粘土和无机离子等四个主要组分。自配水质见表 1,其中 UV₂₅₄ 为紫外光在 254 nm 下的吸光度,采用紫外分光光度计(UV - 2401PC 日本岛津)测定,比色皿光程长度为 1 cm。其他水质指标按标准法测定。

1.3 污染膜的微观特征分析

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)对污染膜内外表面的微观特征进行了观察。采用场发射扫描电镜(JSM - 6310F) FESEM - 能谱仪 EDS(link ISIS EDS(oxford))进一步对膜表面的特征污染物质进行了分析。

表 1 试验配水水质

水质指标	水温/	浊度/ NTU	OC/ mg/ L
平均值	22	6.15	4.83
最小值~最大值	15~29	1.5~10.8	2.3~7.35
水质指标	UV ₂₅₄	NH ₃ -N/ mg/ L	pH
平均值	0.09	6.69	6.9
最小值~最大值	0.02~0.16	0.68~12.69	6.5~7.3

2 试验结果与讨论

2.1 膜污染外观特征

利用 PAC-MBR 工艺处理微污染水源水,运行一段时间后污染膜组件的照片见图 2a。

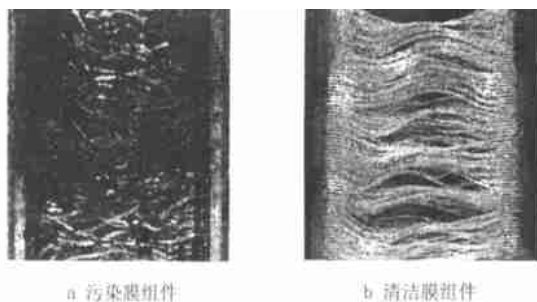


图 2 污染膜与清洁膜组件

由图 2a 中可以看到,与清洁膜组件(图 2b)相比,污染膜组件的膜面上和膜丝间有许多较厚的黑色和深褐色的粘稠状大块污泥,膜丝部分粘在一起;而膜丝下部及中间污泥较少,分析原因是由于反应器运行时膜组件底部的曝气冲刷比较充分的缘故。

将污染后的膜丝进一步用扫描电镜(SEM)观察,结果见图 3。发现污染膜外表面完全被一层较厚的污染层所覆盖,活性炭、颗粒物、活性污泥等悬浮物质、微生物相互粘连、沉积在膜丝外表面,形成非常致密的凝胶层(见图 3a)。凝胶层外附着的微生物较多,包括球菌、杆菌和丝状菌(见图 3b)。从膜丝内表面的 SEM 照片来看,由于膜生物反应器去除了水中大部分有机物,使膜出水中残留的可供微生物滋生的有机物浓度降低,故膜污染不严重(见图 3c)。

从图 3a 的照片来看,污染层上还分布有很多大小不一的白点,估计是无机元素形成的沉积物。利用 FESEM-EDS 对上述物质进行了成份分析,结果见图 4。图 4 表明这些污染物质是无机垢体,主要是 Ca,其次是 Mg。认为主要来源于配水所用自

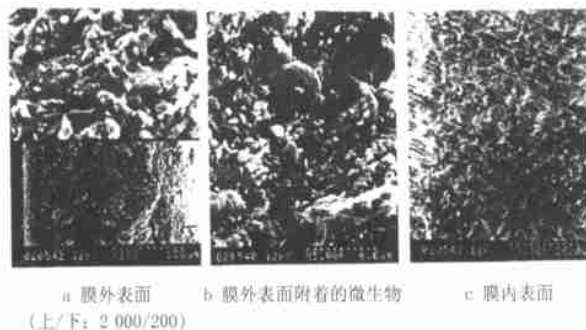


图 3 污染膜丝的 SEM 照片

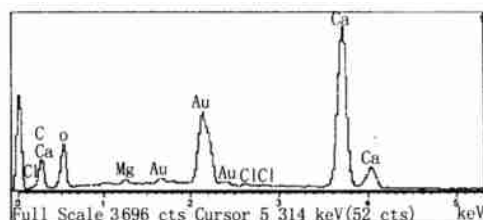


图 4 污染膜外表面结垢物质的 FESEM-EDS 分析

来水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。很多研究结果表明,在膜过滤过程中 Ca 元素对膜污染起重要作用,一方面 Ca 盐溶解度小,容易在膜面发生浓差极化而沉淀析出,如 CaCO_3 , CaSO_4 ;另一方面, Ca 会改变水中许多污染物质的存在形态而影响膜污染^[2]。

2.2 膜污染的清洗

2.2.1 清洗方法

膜污染的清洗包括: 物理清洗:水冲洗、曝气清洗和超声波清洗; 化学清洗:次氯酸钠碱洗和盐酸酸洗。

本文首先比较了各清洗方法不同组合方式的清洗效果,在优选的组合清洗方法的基础上考察了各级清洗方法的适宜清洗时间。

2.2.2 不同组合清洗方式清洗效果的比较

在 PAC-MBR 组合工艺运行 15 d 后,对污染的膜组件进行了清洗,比较了三种不同组合清洗方式的清洗效果。方式 1:水冲洗 → 曝气清洗 → NaClO 清洗 → HCl 清洗 → 超声波清洗;方式 2:水冲洗 → 曝气清洗 → 超声波清洗 → NaClO 清洗 → HCl 清洗;方式 3:曝气清洗 → 超声波清洗 → NaClO 清洗 → HCl 清洗。

本试验中采用的水冲洗时间是 1 h。曝气清洗是将生物反应器内注入清水,连续曝气 24 h(曝气量

维持在 0.4 m³/h)。超声波清洗采用超声波探头直接接触膜组件进行清洗,清洗时间 30 min。NaClO 碱洗采用 0.3 % 的溶液清洗 24 h。HCl 酸洗采用 3 % 的溶液清洗 1 h。三种方式的清洗效果比较见图 5。

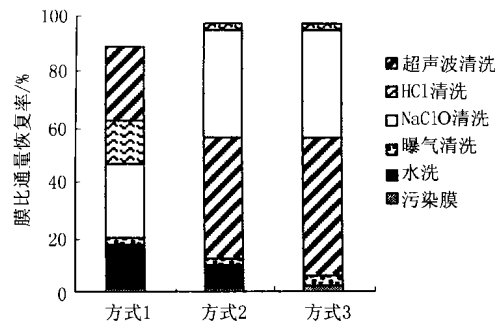


图 5 不同组合清洗方式清洗效果的比较

清洗效果的表征,用膜比通量恢复率 γ 来表示,可按按下式计算:

$$\gamma = \frac{K}{K_0} \times 100 \%$$

式中 K ——清洗后膜比通量 ($K = J/P$, 单位过滤压力下的膜通量);
 K_0 ——清洁膜比通量。

从图 5 中可以看出,在运行 15 天后,膜污染已较为严重,膜比通量降到清洁膜的 5 % 以下。对比不同的清洗方法,水冲洗对膜通量恢复作用较好,主要是由于投加 PAC 后,污泥絮体更易互相吸附、聚集而体积更大,因而其在膜表面形成的泥饼层比较疏松,因此易于被水冲刷清除。从三组试验的清洗效果来看,曝气清洗的效果不显著,对膜比通量的恢复作用较小,说明曝气可去除的膜面污染物已在连续运行过程中得到了充分的清除。而超声波清洗在三组试验中均表现出较好的清洗效果,在第三组清洗方式中,可使膜比通量恢复 54 %。由于超声波能在清洗溶液中形成极大的扰动,并伴有强大的冲击波和微射流,能与污染膜充分接触和作用,较常规的物理清洗方法效果更好^[3]。由此看来,在给水管分离过程中,超声波清洗可代替一部分碱洗来清除膜面污染层中难以为常规物理清洗所清除的污染物。次氯酸钠碱洗的清洗效果也十分明显,在第三组清洗方式中,可使膜比通量在超声波清洗的基础上进一步恢复 38 %。由于碱洗主要去除的是由有机污

染物形成的凝胶层,因此由上述清洗结果分析凝胶层污染、有机污染是引起膜阻力上升和膜污染的主要原因。

对比三组清洗方式,方式 3 的清洗效果最好,膜比通量的恢复率为 98 %;方式 2 的效果次之,为 97 %;方式 1 的效果最差,为 88 %。因此建议采用方式 3 的清洗方式。采用方式 3 还可节约用水和减少废水排放量。

2.2.3 不同清洗时间对清洗效果的影响

在确定方式 3 的清洗方法后,进一步考察了各级清洗中不同清洗时间对清洗效果的影响。

各级清洗后,通过清水通量试验,测定膜比通量 K 。根据 K 的大小来考察清洗效果,结果见表 2。

表 2 各级清洗中清洗时间对清洗效果的影响

清洗步骤	曝气清洗		超声波清洗		NaClO 清洗		HCl 清洗	
	时间/h	K	时间/min	K	时间/h	K	时间/h	K
1	2	0.16	10	2.92	6	7.39	1	8.04
2	4	0.16	20	3.97	12	7.40	2	7.90
3	6	0.17	30	4.22	18	7.80	3	7.49
4	8	0.17	40	4.20	24	7.22	4	7.47
5	24	0.27						

注: K 单位为 $L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$ 。

由表 2 可知,在曝气清洗中,曝气清洗时间在前 8 h 内清洗效果相差不大。当曝气清洗时间增长到 24 h 时其清洗作用才得以发挥。在超声波清洗中,清洗时间在 30 min 时效果较佳,延长清洗时间对膜比通量的进一步恢复没有作用。NaClO 清洗时,清洗 6 ~ 24 h 膜比通量的恢复无显著变化。从 HCl 清洗效果来看,清洗 1 h 效果较好。

2.3 清洗液中溶解性有机物分子量分布

采用滤膜法测定了各级清洗液中溶解性有机物分子量分布(以 UV_{254} 表示),结果见图 6。

结果表明:曝气洗脱液中分子量 > 20 000 的有机物较多,约占 70 %。超声波洗脱液中分子量 < 4 000 的小分子有机物占多数,约在 60 % 左右。NaClO 洗脱液中各级分子量分布相差不大。通过 NaClO 洗脱液去除的 UV_{254} 占化学洗脱液可清洗总量的 92 %。结合图 5 中的清洗效果可知:大分子量的有机物由于活性炭的吸附作用沉积在膜表面,可由曝气去除,而小分子的可溶性有机物成为造成凝

德国排水管道状况介绍

唐建国 曹 飞 全洪福 单志和 王健华

提要 介绍了德国对排水管道设施状况,结构性病害的调查及对病害的修复整治情况。特别是德国为了减少初期雨水、合流制系统雨季超过截流倍数进入河道的雨污混合水,建设了大量的各类雨水池,这些雨水池的设置对保护河道水质起到了十分重要的作用。此外还介绍了德国目前排水管道高压冲洗疏通的情况。

关键词 排水管道 分流 合流 检查井 雨水池 清洗 德国

1 基本情况

1984 年德国污水技术联合会(ATV-DVWK)开始对德国境内的排水管道状况进行调查。调查的目的是为了掌握排水管道的状况、了解排水管道方面的投资需求。从 1987 年开始每 4 年对排水管道设施进行一次调查和统计,从 1995 年开始每 3 年进行一次调查和统计。

目前德国人口 8 204 万,国土面积 356 954 km²。表 1 是德国排水管道设施最新的调查结果,以下就有关结果进行说明。

1.1 纳管率

德国污水纳管率平均为 93.2%。实际上原西德在 1987 年污水纳管率已达 93%,德国重新统一后,污水纳管率曾降至 90%以下,到 1998 年又重新恢复到 93%以上。

1.2 排水体制

在德国北部排水体制以分流制为主,南部则以合流制为主。有意思的是:有人曾以合流管道占 50%为界,横穿德国画了一条线,称之为“合流水赤道线”。1990 年德国平均合流制管道占 67%,1998

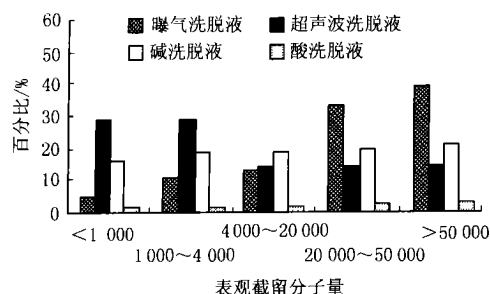


图 6 各级清洗液溶解性有机物分子量分布

胶层污染和膜孔堵塞的主要污染物,可在超声波、化学药洗强化清洗过程中去除。

3 结论

(1) SEM 观察表明,由活性炭、活性污泥等相互粘结形成的凝胶层是膜外表面的主要污染物。膜面无机污染物主要来自自来水中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 形成的垢体。膜内表面污染不明显。

(2) 采用曝气清洗、超声波清洗、NaClO 碱洗、HCl 酸洗可有效地使污染膜的通透性能恢复。其中

超声波清洗可使膜比通量恢复 54%,碱洗可使其进一步恢复 38%,膜比通量最终可恢复至 95%以上。通过清洗效果分析,有机污染是造成膜污染的主要原因。

(3) 曝气清洗可去除分子量 > 20 000 的有机物,而超声波清洗对分子量 < 4 000 的有机物去除效果较好。

参考文献

- 1 Sheikholeslami R. Fouling mitigation in membrane processes. Desalination, 1999, 123(1): 45 ~ 53
- 2 Schafer A I, Schwicker U, et al. Microfiltration of colloids and natural organic matter. Journal of Membrane Science, 2000, 171: 151 ~ 172
- 3 莫耀. 微滤膜组合工艺处理微污染水源水的特性研究. [学位论文]. 北京:清华大学环境科学与工程系, 2002

○作者通讯处:100084 清华大学环境科学与工程系
环境模拟与污染控制国家重点实验室
电话:(0991)4841280
收稿日期:2002-12-3

ABSTRACTS

Study on Fouling and Cleaning of Membrane in PAC Combined MBR *Dilber Sultan et al* (1)

Abstract: Membrane fouling and cleaning methods in the PAC (powdered activated carbon) combined MBR (membrane bioreactor) applied to purify slightly-polluted raw water were investigated. By SEM (Scanning Electronic Microscope) observation, it was found that the membrane fouling on the exterior surface was mainly attributive to the gel layer consisted of PAC, activated sludge and so on, while the inner membrane surface has been little fouled. Combined cleaning including extended aeration, ultrasonic cleaning, rinses by 0.3 % NaClO solution and 2 % HCl solution could recover membrane permeability over 95 %. Especially ultrasonic cleaning and NaClO rinse were found to be effective for recovering membrane permeability by 54 % and 38 % respectively. From the measurement of molecular weight distributions of extracted liquid in each cleaning step, it was found that the aerated liquid had 70 % organics whose molecular weight exceeded 20 000, and ultrasonic cleaning mainly removed the organics with molecular weight lower than 4 000. Organic matters were presumed to be mainly responsible for the membrane fouling.

Brief on German Sewage System *Tang Jianguo et al* (4)

Abstract: On the basis of special investigation on urban sewerage facilities, the comprehensive presentation on the recent status of Germany sewage system is presented in this paper. A great deal of problems will be included, from general information to failure avoidance related to the structure damages of sewerage lines. The German experiences on rainwater diverting into natural rivers in case when the flux in the combined sewer exceeded the preset intercepting threshold, is very suggested, for this rainwater retardant reservoirs have to be constructed to reduce the initial stormy-runoff, these are very important to protect the natural water ways. Also we paid attentions to pressured flushing, it has been widely used for sewer line purging and seems very high effective.

Study on Sludge Discharge Control Modes of Waterworks Sedimentation Tank in Northeast China *Cui Fuyi et al* (10)

Abstract: There are many ways to control the sludge extracting and removing from sedimentation tank, undoubtedly these play important role in performance of waterworks. This study on sludge discharge control modes is conducted on the basis of technical and economical investigation of practical operating records of two waterworks in Northeast China and on-site full-scale experiment, and aimed to optimize the systematic performance of the waterworks. We observed, the cost of sludge discharge was approximate 4 % to the alterable operation cost of the waterworks and the characteristic rule of the discharged water from the sedimentation tank might be influenced by the local raw water quality. The duration of sludge discharge will be determined by the turbidity of the raw water. Consequently it is proposed to establish a model of sludge discharge duration to turbidity of raw water, and by this way the sludge removal operation will be controlled under a simple and very visualized pattern.

Rain Water Utilization and Ecological Residential Quarter *Li Junqi et al* (14)

Abstract: Development of so-called green ecological residential sub-districts might be one of the most important efforts to improve the environmental and ecological quality in urban area, therefore the higher level demands to rainwater system will be needed. The strategy, critical technology and approach of this system are put forward in this paper. Some key problems, such as the water balance analysis, calculation methods for storage and infiltration facilities etc, are discussed. Also a case study was illustrated.

New Rain Water Drainage System: a New Field of Perfect Urban Hydrographic and Ecological System

..... *Wang Ziwen et al* (17)

Abstract: The existing municipal water and wastewater system is becoming weak more and more for the increasing hydrological, ecological and environmental problems such as flood, land subsidence, water pollution and water resource shortage. Numerous new developments in water and wastewater field have been proposed domestically and abroad for perfect, especially on dealing with stormy water drainage. As successful examples wide used in developed states the MS system in Germany and the permeable run-off reservoir system in U K are remarkable. These new systems can reduce the storm-water runoff, which has been increased by urbanization, slow down the peak flow and have great contribution to the urban disaster abatement. At the same time the groundwater is refilled and the further land subsiding is avoided. By infiltration through the soil layer, water quality of the run-off is improved, and the enhanced water might be reused. Thus, both the problems of water pollution and water shortage have been solved in certain level. New water supply and drainage systems provide wide market for the geo-synthetics.

Technological Design and Operation of Large Booster Pump Station *Yuan Yongqin* (21)

Abstract: The high-capacity booster pump station for water conveyance used to be designed as in-line relay to keep on the water head. By this way it will be smaller space requirement and low investment. To design a large pump station of this kind is not easy, because the working status seems determined by various factors. A pumping station working in wide spheres of discharge and delivery lift has been designed with just allocation of technological performance and equipment. Now it is serving for the water diverting engineering to Guangzhou City satisfactorily.