

无纺布膜生物反应器膜污染分析及其控制技术

李 艳¹, 陈伟楠², 王 灿¹, 高 欣³, 季 民¹

(¹天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; ²天津市市政工程设计研究院, 天津 300051; ³格兰富水泵(上海)有限公司, 上海 200336)

摘 要: 利用自行开发的无纺布膜生物反应器 (NWMBR) 处理洗浴废水。结果表明, 在有机负荷 0.64 kgCOD/(m³·d)、污泥浓度 5 g/L、水力停留时间 6.3 h 和膜通量 13 L/(m²·h) 条件下, 出水可始终稳定在 COD<20 mg/L, BOD₅<3 mg/L, LAS<0.3 mg/L, NH₃-N<0.5 mg/L 以及浊度<0.5 NTU。在 13 L/(m²·h) 通量下膜表面形成松散的泥饼层, 反应器稳定运行约 50 天后泥饼层泥量达到 9.3 g/m² 时导致膜污染的发生; 当通量升至 18 L/(m²·h) 时迅速形成密实的泥饼层导致膜污染。经过分析发现, 膜表面污染物主要由亲水有机物、羧酸类、多糖类、蛋白质类等有机物质组成, 也存在少量的由 Na、Ca、Si、Al 等元素形成的无机污染。采用次氯酸钠反冲式清洗, 可使无纺布膜的清水通量恢复率达 98%, 膜平均孔径可从 8.25 μm 恢复至 47.2 μm。

关键词: 膜生物反应器; 无纺布; 洗浴废水; 膜污染

中图分类号: X 505

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2013)07-1695-06

DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2013.07.041

Analysis and control measures of membrane pollution using non-woven membrane bioreactor

LI Yan¹, CHEN Weinan², WANG Can¹, GAO Xin³, JI Min¹

(¹School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; ²Tianjin Municipal Engineering Design & Research Institute, Tianjin 300051, China; ³Grundfos Pumps (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200336, China)

Abstract: A non-woven membrane bioreactor (NWMBR) was established to treat bathing wastewater. The experimental results showed that COD, BOD₅, LAS, NH₃-N and turbidity in effluent were less than 20 mg/L, 3 mg/L, 0.3mg/L, 0.5 mg/L and 0.5 NTU, respectively under conditions of the loading=0.64 kgCOD/(m³·d), MLSS=5 g/L, HTR=6.3 h and membrane flux=13 L/(m²·h). A loose cake layer formed with the weight of 9.3 g/m² after NWMBR stable run fifty days at 13 L/(m²·h) conditions. A dense cake layer consisting of carboxylic acid, proteins, polysaccharides and inorganic crystalline formed under the condition of membrane flux=18 L/(m²·h). Various chemical reagents and cleaning methods were examined to prevent membrane fouling. And the backwash style using sodium hypochlorite performed better than other reagents in the prevention of membrane fouling. This method could recover 98% water flux and restore the average pore size from 8.25 μm to 47.2 μm.

Key words: membrane bioreactor; non-woven membrane; bathing wastewater; membrane fouling

膜生物反应器 (membrane bioreactor, MBR) 是一种将膜分离技术和传统活性污泥法相结合的水处理工艺, 由于其出水水质好、工艺集中、污泥产率低以及便于管理等优点而被逐渐应用于污水处理

收稿日期: 2013-01-18; 修订日期: 2013-02-13。

基金项目: 国家水体控制与治理科技重大项目 (2012ZX07203-004-42)。

第一作者: 李艳 (1988—), 女, 硕士研究生。联系人: 王灿, 博士, 讲师, 研究方向为污水的处理技术。E-mail wangcan@tju.edu.cn。

和回用中^[1-3]。然而,膜生物反应器的关键部件膜材料成本高、更换费用大,使得其处理成本增加,在一定程度上限制了它的应用与发展^[5]。

近年来,国内外学者广泛开展了新型廉价膜材料的开发与研究工作。其中,无纺布作为一种新型的过滤介质,已引起了广泛的关注。前期研究结果表明,利用无纺布代替传统有机膜材料的膜生物反应器处理各类废水,在处理效果以及延缓膜污染发生上都取得了一定的成果^[6]。此外,无纺布膜孔径较大,分离过程中膜的初始通量大,在较低的压力下,不仅泥水分离效率高,还能有效地降低能源消耗以及反应器运行费用^[7]。目前,对无纺布膜污染机理的研究较为广泛与深入,但对膜的过滤特性及膜污染控制技术仍需要进一步的研究与探索。

本文作者以洗浴废水为研究对象,选择廉价的涤纶无纺布作为膜过滤材料,并建立无纺布膜生物反应器,开展反应器运行性能、膜污染控制等方面的研究,为无纺布膜生物反应器的应用提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 试验装置及操作条件

自制恒流一体式无纺布膜生物反应器(non-woven membrane bioreactor, NWMBR),见图 1。反应器采用全自动控制,进水由液位控制器控制,当液位低于液位探头时原水由进水泵抽入好氧池内,经好氧池处理后由出水泵从无纺布膜内抽出,出水泵由自动控制箱控制,间歇出水(泵开启

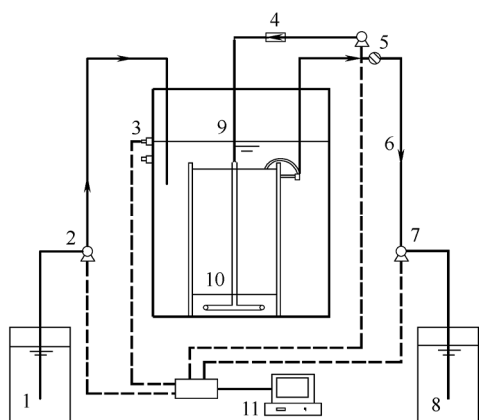


图 1 一体式无纺布膜生物反应器系统

1—进水池; 2—进水泵; 3—液位控制器; 4—流量计; 5—空气泵;
6—真空表; 7—出水泵; 8—出水池; 9—好氧池; 10—无纺布膜组件;
11—控制系统

5 min, 关闭 1 min)。好氧池尺寸 330 mm×160 mm×620 mm, 有效体积 27 L, 池内放置 4 片无纺布膜, 膜间距为 15 mm, 并在膜板之间以及膜板与膜组件边壁之间设置 5 条平行于膜板的曝气支管。

1.2 试验用水和膜材料

试验用水为校园浴池排出的实际洗浴废水, COD 为 120~210 mg/L, BOD₅ 为 35~120 mg/L, LAS 为 5~25 mg/L, 氨氮为 15~40 mg/L, 浊度为 150~220 NTU。材料采用涤纶无纺布膜(上海滤布滤网公司), 单片膜面积 0.1 m², 膜平均孔径 48.1 μm, 接触角 120°。

1.3 分析方法

COD、BOD₅、LAS、氨氮和浊度分别采用重铬酸钾法(HJ/T 399—2007)、稀释法(HJ505—2009)、亚甲蓝分光光度法(GB/T 7494—87)、纳氏试剂法和分光光度法(GB/T 5750—2006); 无纺布膜表面微观形貌观察采用场发射扫描电子显微镜, 膜孔孔径分布采用压汞仪; 膜污染物的化学组成测定及元素组成分析分别采用傅里叶变换红外光谱仪和 X 射线元素分析能谱仪。

1.4 膜污染的清洗

清洗药剂选用 0.3%NaOCl、0.3%NaOH 和 0.4%HCl。

将无纺布膜分别浸泡于 3 种不同的药剂中 12 h, 期间每隔 2 h 对膜的清水通量进行测定。此外, 采用酸、碱和次氯酸钠联合的方式进行清洗, 将膜置于酸、碱中浸泡 12 h 后用清水将其表面酸、碱洗净, 后浸泡在 0.3%次氯酸钠中并间隔 2 h 取样测定膜的清水通量。

利用确定的最佳清洗药剂对浸泡式清洗和反冲式清洗进行对比。①浸泡式, 将无纺布膜浸泡于清洗剂中 12 h, 期间每隔 2 h 对膜的清水通量进行测定。②反冲式, 将清洗剂以反洗液的形式打入无纺布膜内, 反洗 20 min, 反洗液留在膜内, 浸泡 100 min, 后对膜清水通量进行测定, 此后重复上述步骤 6 次, 共计清洗 12 h。

2 结果与讨论

2.1 NWMBR 对洗浴废水的处理性能

无纺布膜生物反应器在好氧池初始污泥浓度 5g/L、膜通量 10~18 L/(m²·h)、水力停留时间(HRT) 4.5~8.1 h、曝气量 3.3~6 L/min 的条件下连续运行 127 天。结果表明, 在较短的 HRT(6.3 h)、膜通量为 13 L/(m²·h)、有机负荷为 0.64 kgCOD/(m³·d)、

曝气量 4.3 L/min 条件下,出水可始终稳定在 $\text{COD}<20\text{ mg/L}$, $\text{BOD}_5<3\text{ mg/L}$, $\text{LAS}<0.3\text{ mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N}<0.5\text{ mg/L}$, 浊度 $<0.5\text{ NTU}$ 。因此,应用 NWMBR 处理洗浴废水,出水可达到《城市污水再生利用城市杂用水水质》标准。

2.2 NWMBR 膜过滤特性分析

反应器连续运行 127 天,经历 4 个阶段,每个阶段结束时对膜组件进行离线水力清洗,运行过程中膜通量及过膜压差的变化见图 2。

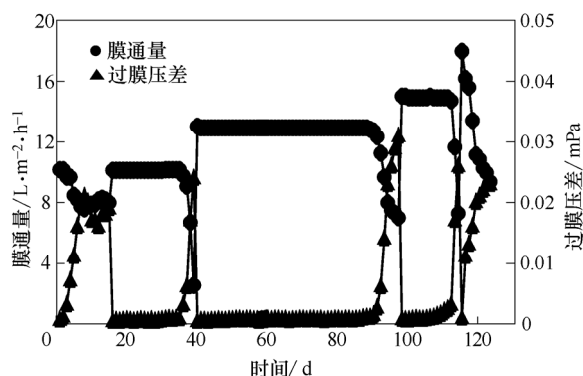


图 2 反应器运行过程中膜通量及过膜压差的变化

如图 2 所示,初期膜孔堵塞引起泥饼层的快速沉积,导致反应器运行不稳定;清洗后再次投入使用发现反应器能够稳定运行,但是随着膜通量的不同,稳定时间也各不相同。在膜通量为 $13\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的条件下,无纺布膜生物反应器稳定运行 50 天,然而在其后的 7 天内过膜压差由 0.006 mPa 升至 0.03 mPa ,膜通量降至 $6.9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,过膜压差的明显上升以及膜通量的显著减小,说明发生了膜污染。各阶段膜污染发生时膜表面泥饼层泥量及 EPS 浓度的变化见图 3。

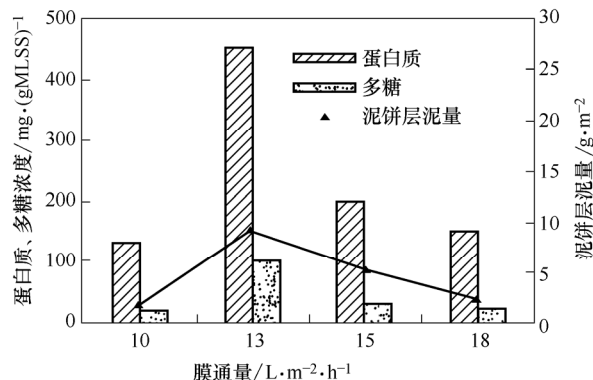


图 3 膜污染发生时膜表面泥饼层泥量及 EPS 浓度的变化

图 3 表明,在 $13\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的通量下,泥饼层泥量最大, EPS 浓度最高,却并未快速引起膜污染,且稳定时间最长。对该通量下膜表面形成的泥饼层进行扫描电子显微镜图像采集,发现膜表面形成结构松散的丝状菌层。无纺布膜表面的交联纤维结构有利于丝状菌层的形成,丝状菌层使得此时的泥饼层密实性差,并可作为预过滤层将 EPS 等污染物截留,延缓膜污染的发生。当通量增加到 $18\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 后会导致浓差极化的增加、泥饼层的加速沉积,从而快速形成一层薄而致密的泥饼层,该泥饼层完全将无纺布膜的多孔纤维结构覆盖,使膜的透过性严重下降、膜通量迅速衰减,导致膜污染发生。

2.3 NWMBR 膜污染物分析

试验中反应器采用恒流式操作,经过一段时间的运行后,由于无纺布膜孔径较大,膜污染物易沉积于膜纤维间的膜孔中,膜孔很快堵塞,造成过滤面积的减小以及泥饼层的生成,膜表面形成的泥饼层是导致膜污染发生的主要原因。膜污染的发生将导致过膜压差的不断升高以及膜通量的显著下降,从而使得无纺布膜的透水性降低^[8]。此外,在较高的过膜压差下,无纺布纤维会发生变形或损坏,从而造成膜使用寿命的降低。

通过 X 射线元素分析能谱仪对膜污染物中元素组成进行分析^[9],其结果如表 1 和图 4 所示。从表 1 可知,该膜污染物中以 C、O、N 等有机元素为主要元素,表明有机污染是引起无纺布膜通量衰减的主要原因。此外,也存在少量的 Na、Al、Si、Ca 等无机元素,说明在反应器运行过程中洗浴废水或活性污泥混合液中存在的无机元素在浓差极化的作用下,慢慢在膜表面形成结晶或盐垢,从而形成少量的无机污染,但从无机元素的含量上来看,无机污染物的总量较小,对膜的影响有限。因此,对于无纺布膜的污染仍是以有机污染为主。

表 1 膜污染物主要元素组成及含量

元素种类	质量分数/%	原子分数/%
C	60.21	67.19
N	7.76	7.42
O	28.22	23.64
Ca	0.98	0.33
Na	0.51	0.30
Al	0.74	0.37
Si	1.57	0.75

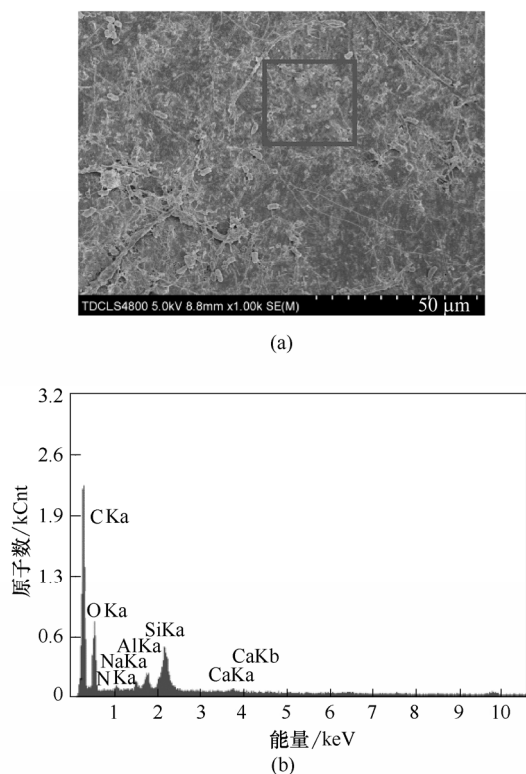


图4 膜污染物 X 射线能谱

此外, 利用红外光谱对无纺布膜污染物的组成进行分析, 见图 5。从谱图中可看出, 膜污染物中含有多种有机物特征官能团: 在 3311 cm^{-1} 及 1059 cm^{-1} 附近的吸收峰分别是亲水性有机物的特征基团 O—H 键和 C—O 键, 在 2927 cm^{-1} 及 1630 cm^{-1} 附近则是憎水酸的特征基团脂肪族 C—H 键及羧酸阴离子 COO^- , 这表明亲水性有机物以及羧酸类物质存在于膜污染物中。此外, 膜污染有机物中的 C—O 键 (1059 cm^{-1})、 N—H 键 (1540 cm^{-1}) 等是多糖类物质的特征基团, 酰胺 N—H 键 (1540 cm^{-1}) 及 COO^- 键 (1630 cm^{-1}) 等是蛋白质类物质的特征基团, 这表明多糖类、蛋白质类物质也大量存在于膜污染物中。因此, 亲水有机物、羧酸类物质的积累、微生物的滋生以及多糖、蛋白质等代谢产物的吸附是无纺布膜污染物中的主要物质。

2.4 无纺布膜污染清洗方法研究

对于 NWMBR 工艺而言, 膜污染的发生严重影响膜组件的运行及膜材料的使用寿命。因此, 寻找适当的膜污染控制方法及膜污染的清洗方法, 是能否将该工艺应用于实际的关键。

通常, 膜清洗方式包括物理清洗和化学清洗, 物理清洗通常采用曝气、清水反冲等; 化学清洗主要包括酸洗、碱洗、氧化剂清洗等^[10-11]。参考传统

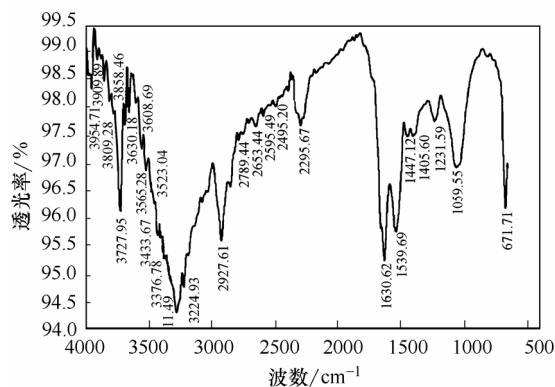


图5 膜污染物红外光谱图

MBR 的膜清洗方式, 根据无纺布材料特性, 当膜污染发生时, 采用离线水力和化学清洗相结合的方式对膜进行清洗, 本试验中水力清洗后膜的清水通量 (1 m 水头压力下测得) 可由 $2\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 恢复至 $200\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 这一数值相较未使用的膜清水通量 $558\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 相差较大, 为使膜通量恢复, 化学清洗必不可少, 因此本试验对适合于无纺布的化学清洗药剂及清洗方式进行了比较。

2.4.1 化学清洗药剂的选择

分别考察 5 种化学清洗药剂对无纺布膜的清洗效果, 如图 6 所示。结果表明, 单独酸洗与碱洗的清洗效果较差, 其恢复率只能达约 40%, 而对于单独次氯酸钠清洗, 经过 6 h 的浸泡, 其通量恢复率即可达 75%, 经过 12 h 后可达到 81%。此外, 发现酸洗与次氯酸钠清洗配合对无纺布膜通量的恢复效果虽然略高于单独次氯酸钠清洗, 但两者的差距很小。另外, 单独次氯酸钠清洗无需进行酸洗过程, 所需药剂量少, 清洗时间短, 使得单独次氯酸钠清洗的效率、成本低, 更适合实际工程应用。因此, 选择单独次氯酸钠作为无纺布膜化学清洗的最佳药剂。

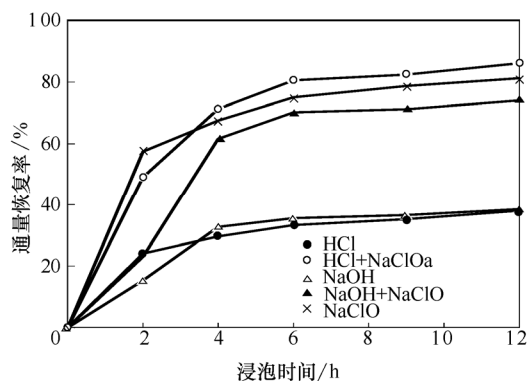


图6 不同药剂清洗后膜清水通量恢复率

2.4.2 膜清洗方式的选择

无纺布膜的化学清洗方式有浸泡式和反冲式两种^[12]。通过对浸泡式清洗及反冲式清洗的清水通量恢复效果的对比, 确定无纺布膜的化学清洗方法。单独次氯酸钠浸泡式清洗和反冲式清洗的清洗效果见图7。

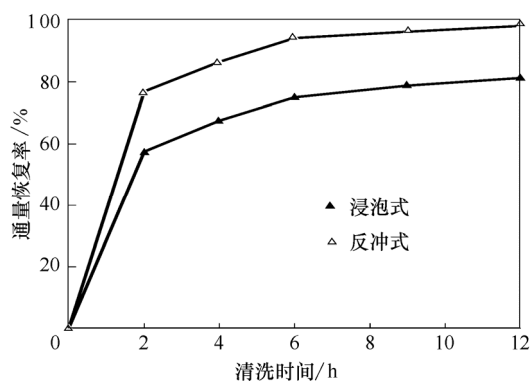


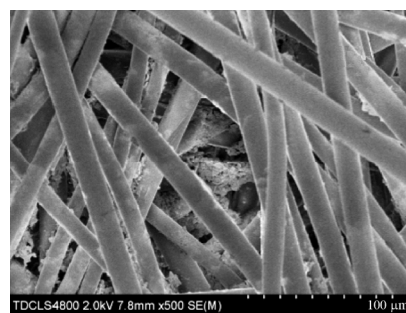
图7 浸泡式和反冲式清洗后膜清水通量恢复率

图7表明, 反冲式清洗对清水通量的恢复效果明显高于浸泡式清洗。清洗2 h后, 反冲式清洗的通量恢复率已达到77%, 而此时浸泡式清洗的通量恢复率仅为58%, 二者差距明显。随着清洗时间的延长, 二者通量恢复率均逐渐增加, 但差距仍然非常明显, 经过12 h的清洗后, 反冲式恢复率达到98%, 而浸泡式只有81%。

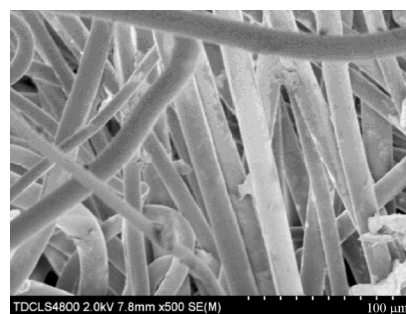
由于反冲过程是清洗液从膜内流向膜外的过程, 在此过程中清洗液与膜孔中的污染物质接触更好; 此外, 随着清洗液的流出过程, 膜污染物也可被水流从膜内部带出膜外, 因此该法清洗效果更好。图8是单独次氯酸钠反冲式清洗及单独次氯酸钠浸泡式清洗后无纺布膜内部的扫描电子显微镜照片, 从图中可发现, 经过单独次氯酸钠浸泡式清洗后无纺布膜内部仍有少量污染物质残留, 而经过单独次氯酸钠反冲式清洗后无纺布膜内部可被清洗干净。因此, 单独次氯酸钠反冲式清洗用药量少、通量恢复率高及对膜内清洗得更加彻底, 是适合于无纺布膜化学清洗的最佳方法。

2.4.3 膜清洗前后膜特性分析

反应器运行全过程结束后, 对无纺布膜进行离线化学清洗, 见图9。图9(a)是清洗前膜孔照片, 由图中可以清楚地看到大量的颗粒物、微生物等膜污染物沉积在膜孔中间, 从图9(b)可以看出经过化学清洗的无纺布膜基本可以恢复其原本相互交联的

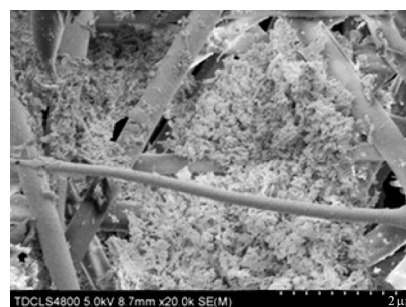


(a) 浸泡式×500

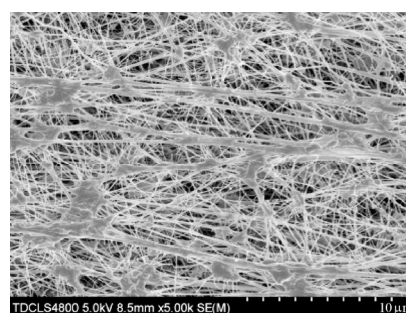


(b) 反冲式×500

图8 浸泡式及反冲式清洗后膜内部照片



(a) 清洗前×20000



(b) 清洗后×5000

图9 清洗前后膜 SEM 照片

网状纤维结构。

对于无纺布而言, 由于其孔径大、孔径分布范围广, 随着反应器的运行, 膜孔很快堵塞, 进而引起泥饼层生成, 导致严重的膜污染, 因此通过化学

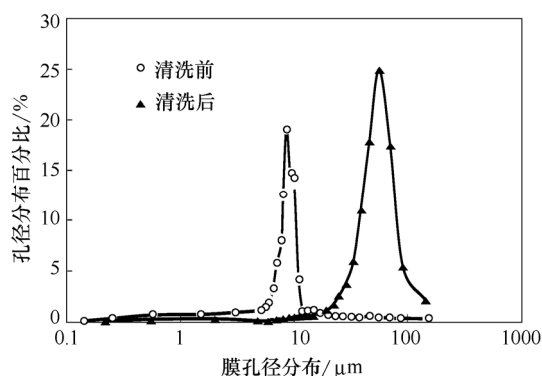


图 10 膜清洗前后膜孔径分布

清洗恢复其膜孔径显得尤其重要。因此利用压汞仪对清洗前后无纺布膜孔径分布进行测定, 见图 10。由图 10 可知, 随着反应器的连续运行, 无纺布膜孔径逐渐下降, 至全过程结束时, 膜平均孔径由未使用时的平均孔径 $48.1 \mu\text{m}$ 下降至 $8.25 \mu\text{m}$, 但是经过次氯酸钠反冲式清洗后的膜平均孔径可恢复至 $47.2 \mu\text{m}$ 。

3 结 论

(1) 无纺布膜生物反应器在不同的膜通量下, 能够稳定运行的时间不同。在 $13 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 通量下, 形成的泥饼层泥量最大、EPS 浓度最高, 且稳定运行时间最长。

(2) 膜污染物质主要是以 C、O、N 等有机元素组成的多糖类、蛋白质类物质为主, 同时也存在少量的由 Na、Ca、Si、Al 等元素形成的无机污染。

(3) 利用水力清洗的方式, 膜的清水通量可由清洗前的 $2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 恢复到 $200 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 单独次氯

酸钠反冲洗是适合于无纺布膜化学清洗的最佳方式, 通过上述方法可使无纺布膜清水通量恢复率达到 98%, 膜平均孔径可恢复至 $47.2 \mu\text{m}$ 。

参 考 文 献

- [1] 谢付兵, 买文宁, 杨峰. 膜生物反应器处理小区污水条件的优化[J]. 化工进展, 2008, 27 (5): 791-792.
- [2] 杜婧茹, 李魁晓, 周军, 等. 膜生物反应器处理城市污水的后续次氯酸钠消毒研究[J]. 环境科学, 2011, 32 (8): 2292-2296.
- [3] 李伟博, 洪俊明. 两种膜生物反应器工艺在养殖废水处理中的运行效果[J]. 化工进展, 2012, 31 (12): 2791-1792.
- [4] Vyrides I, Stuckey D C. Saline sewage treatment using a submerged anaerobic membrane reactor (SAMBR): Effects of activated carbon addition and biogas-sparging time[J]. *Water Research*, 2009, 43 (4): 933-942.
- [5] 尹娟, 洪俊明, 卢芳芳. 一体式自生动态膜生物反应器的运行特性[J]. 化工进展, 2010, 29 (6): 1009-1010.
- [6] Ren X H, Shon H K, Jang N J, et al. Novel membrane bioreactor (MBR) coupled with a nonwoven fabric filter for household wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2010, 44 (3): 751-760.
- [7] Kitao T, Nishida K, Ide T, et al. Performance of long-term operation of a filtration bioreactor with nonwoven fabric filter[J]. *Journal of Japan Swage Works Association*, 1998, 35 (425): 12-22.
- [8] Meng F G, Chae S R, Anja Drews, et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material[J]. *Water Research*, 2009, 43 (6): 1489-1512.
- [9] An Y, Wang Z W, Wang Z C, et al. Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155 (3): 709-715.
- [10] 陈斌, 王海峰, 吴明铂. 膜生物反应器中的膜污染及其再生[J]. 工业水处理, 2011, 31 (8): 16-19.
- [11] 傅敏, 郭强, 蒋贞贞. 一体式膜生物反应器膜污染研究[J]. 化学工程, 2010, 38 (1): 53-56.
- [12] 沈菊李, 徐又一, 张欣欣, 等. 具有自由端的梳状中空纤维膜-生物反应器中的膜污染控制研究[J]. 环境科学, 2009, 30 (1): 160-165.

· 产品信息 ·

高效节能 HWV 旋风磨

中德粉体工程技术的结晶——高效节能 HWV 旋风磨, 由国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司和国际著名粉体设备技术开发商德国霍伯尔工程公司联合开发成功, 已通过省级新产品鉴定, 被认定为浙江省高新技术产品。整机及其耐磨装置已获国家专利。

专家认为 HWV 旋风磨原理先进, 拥有独特的不拆机可调间隙功能, 粉碎区产生的强烈涡流有着很好的粉碎效果和干燥效果。在不拆机的情况下即可调节被粉碎物料的粒度和产量; 转子采用高硬度高强度材料; 设备处理风量大, 物料的分散效果好。该机的开发成功, 解决了热敏性、纤维性物料在常温下的超微粉碎同时进行干燥操作、表面改性的难

题, 其主要性能指标处于国内领先, 国际先进水平; 可替代进口, 而价格只要进口设备的八分之一。

该机可广泛适用于化工、染料、塑料、非金属矿、医药、饲料、食品等行业不同物料的超微粉碎, 是一种适合无机物、有机物粉碎的通用超微粉碎机, 尤其对聚乙烯醇、PVC、PE、纤维性物料等几乎所有热敏性物料和球形物料 (如金属镁等) 均能进行超微粉碎。是目前性能好、效率高、噪声低的环保节能型理想微粉设备。

咨询热线 0575-83105888、83100888、83185888、83183618
网址 www.zjfengli.com 邮箱 fengli@zjfengli.cn