

MBR、MCR 处理微污染水的膜污染比较

郝爱玲, 张光辉, 张颖, 顾平

(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 膜污染是影响膜反应器稳定运行的重要原因之一,为此考察了膜生物反应器(MBR)和膜混凝反应器(MCR)处理微污染地表水时的运行状况,并对膜比通量的变化进行了比较,发现 MBR 的膜污染情况比 MCR 的严重。MCR 和 MBR 的膜组件经物理、化学清洗后膜比通量分别恢复至新膜比通量的 99.7% 和 76.9%,物理清洗对此的贡献较大。经分析发现,MCR 中无机污染占优势,主要污染元素是 Fe;MBR 中微生物和有机物是膜污染的主要组成,而无机污染物则主要是铁盐和磷酸盐。

关键词: 微污染原水; MBR; MCR; 膜比通量; 膜污染

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2004)07-0049-05

Comparison of Membrane Fouling Between Membrane Bio-reactor (MBR) and Membrane Coagulation Reactor (MCR) for Micro-polluted Raw Water Treatment

HAO Ai-ling, ZHANG Guang-hui, ZHANG Ying, GU Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Operation of MBR and MCR for micro-polluted surface water treatment was investigated, and it was found by comparing the variation of membrane specific flux (SF) that membrane fouling of MBR is more serious than that of MCR. After physical and chemical cleaning of membrane, the membrane specific flux for MCR and MBR is recovered respectively to 99.7% and 76.9% of pure water specific flux, and physical cleaning makes more contribution to it. Analysis shows that element iron is the dominant foulant in MCR. While in MBR the composition of foulants comes mainly from microorganism and organic matters, and iron salts and phosphate are the main inorganic foulants.

Key words: micro-polluted raw water; MBR; MCR; membrane specific flux; membrane fouling

基于微滤工艺研究开发的反应器有两种:膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)和膜混凝反应器(membrane coagulation reactor, MCR)。MBR 是活性污泥法和膜分离技术的结合,而 MCR 是混凝和膜分离技术的结合。从技术角度来讲,MCR 具有较高

的机动性,适用于野战和应急给水;MBR 则能够有效地去除氨氮,对有机物的去除率也较高,且无需投加药剂,适用于固定场合且源水有机污染较严重、氨氮含量较高的情况。尽管 MBR 和 MCR 的适用范围不同,但处理微污染地表水时均可获得良好的出水

水质,具有代替常规工艺潜力。

不过膜污染及伴随的膜通量衰减问题仍然是实际运行经济性的限制因素。笔者在 MCR 运转 70 d、MBR 运转 130 d 的基础上,比较了它们的膜比通量变化情况以及物理、化学清洗方法对膜比通量的恢复效果,并通过对洗脱液成分的分析考察了 MCR 和 MBR 的膜污染组成。

1 试验装置与方法

1.1 工艺流程及参数

MCR 和 MBR 的工艺流程如图 1 所示。两种反应器中都投加了粉末活性炭(PAC),在强化对水中污染物去除的同时延缓了膜污染。

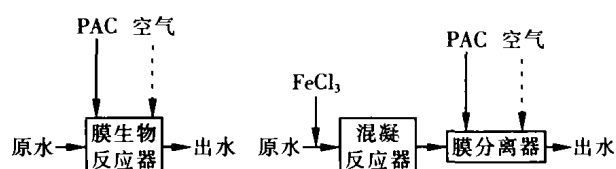


图 1 MBR 和 MCR 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of MBR and MCR

MBR 和 MCR 均采用出水 8 min、停 2 min 的方式间歇出水。中空纤维膜组件的材质为聚偏氟乙烯

(PVDF),膜孔径为 0.22 μm 。两工艺的参数见表 1。

表 1 装置的工艺参数

Tab. 1 Parameters of experimental setup

反应器	流量(L/h)	HRT(min)	气水比	膜面积(m^2)	泥龄(d)
MBR	150	120	20:1	15	30
MCR	500	52	15:1	30	

1.2 原水水质及运行情况

MBR 共运行 130 d(24 h/d),累计处理水量接近 400 m^3 ,其原水属于地表水环境质量标准(GB 3838—2002)规定的Ⅳ、Ⅴ类水($\text{COD}_{\text{Mn}}=6\sim15\text{ mg/L}$)及劣Ⅴ类水($\text{COD}_{\text{Mn}}>15\text{ mg/L}$);MCR 共运行 70 d(5~7 h/d),累计处理水量为 172.2 m^3 ,根据原水水质和药剂投量其运行分三个阶段,第一阶段的原水是明渠水,属于地面水环境质量标准(GB 3838—2002)规定的Ⅱ类水($\text{COD}_{\text{Mn}}\leq4\text{ mg/L}$);第二、三阶段的原水是湖水,属于Ⅴ类($\text{COD}_{\text{Mn}}=10\sim15\text{ mg/L}$)及劣Ⅴ类水。原水水质及投药量见表 2。

1.3 分析项目及方法

Ca、Mg、Fe:原子吸收分光光度法; UV_{254} 、 UV_{410} :TU-1800 紫外/可见分光光度计; PO_4^{3-} :离子色谱法。

表 2 原水水质及投药量

Tab. 2 Quality of raw water and dosage

反应器	水温($^{\circ}\text{C}$)	浊度(NTU)	COD_{Mn} (mg/L)	pH	氨氮(mg/L)	FeCl_3 (mg/L)	PAC(mg/L)
MBR	9.5~23.0	3.5~51.6	9.01~27.26	7.22~8.63	2.48~17.79		10
MCR	第一阶段	21.0~29.0	1.9~3.1	1.80~3.68		10	20
	第二阶段	5.2~17.5	12.5~36.6	12.82~26.78	8.00~9.04	6.76~9.70	30
	第三阶段	1.9~5.7	12.6~18.2	12.71~16.54	8.02~8.33	7.05~8.69	120

注: 第一阶段由于受现场试验条件的限制而没有监测 pH 值和氨氮值。

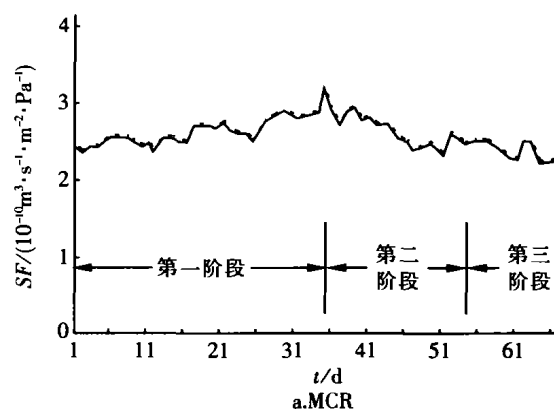
2 结果与分析

2.1 膜比通量的变化

膜比通量(SF)的变化能间接反映膜阻力的变化和膜污染情况。试验中 MCR 和 MBR 的膜比通量随运行时间的变化情况如图 2 所示。在运行的第一阶段 MCR 的膜比通量略有增加,这是由于原水水质较好且膜表面未形成滤饼层所致,并且膜浸泡在水中也导致了膜孔膨胀,使出水流量增大;MBR 的膜比通量则随运行时间的延长而大幅度下降。

实际上 MBR 运转 24 h/d,而 MCR 仅工作 5~7 h/d,即 MBR 和 MCR 的“工作强度”是不同的,这必然会对 SF 产生不同的影响,但这一情况在以运行

天数为横坐标的图 2 中却没有反映出来。另外,图 2 也无法体现膜面积对 SF 衰减速率的影响。为此考察了单位膜面积的累计处理水量与 SF 的关系,并以 K 值表示单位处理水量的 SF 降低值,结果见图 3。



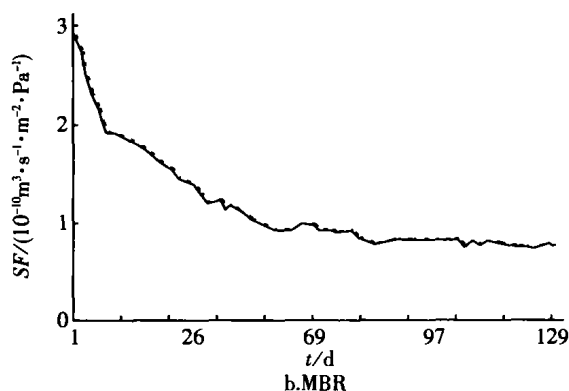


图2 膜比通量随运行时间的变化

Fig. 2 Membrane Specific flux vs operation time

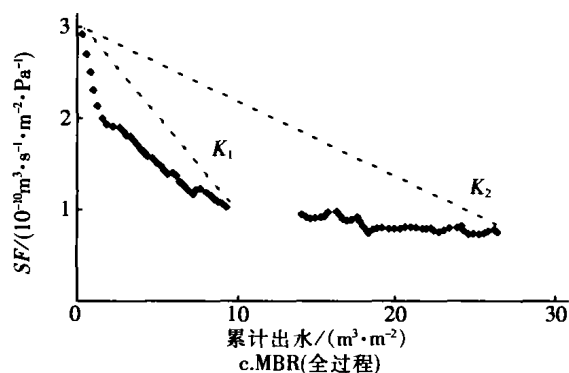
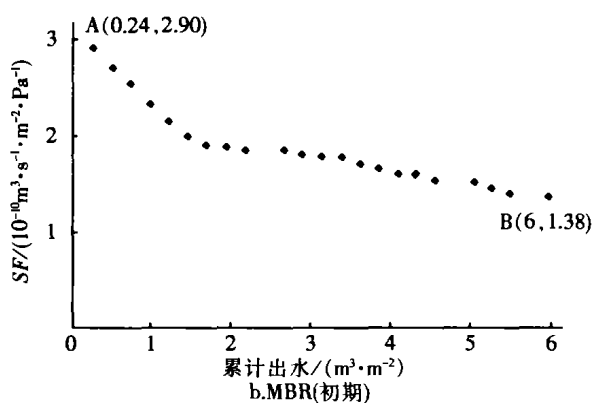
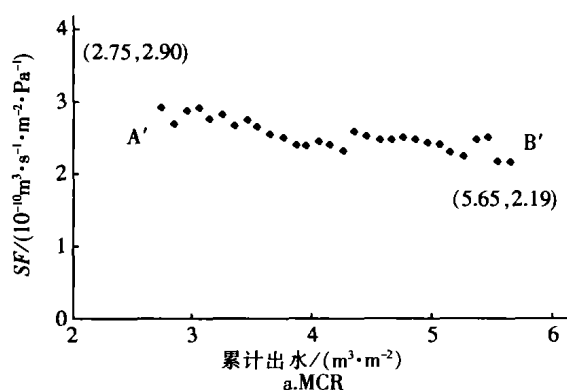


图3 SF随单位膜面积累计出水量的变化

Fig. 3 Specific flux vs accumulative permeate quantity per unit membrane surface area

图3a选取了MCR运行的第二和第三阶段(这两阶段的原水水质与MBR的相近),至此单位膜面积累计处理水量约为 6 m^3 ;图3b选取了MBR运行的初期,这段时间内单位膜面积的累计处理水量也约为 6 m^3 ;图3c选取了MBR运行的全过程(中断的部分是由于故障而未能取值所造成)。

从图2和图3a所反映的MCR中SF值较为稳定的情况可以推测MCR在继续运转的情况下依然能较好地控制膜面污染状况,仍可保持较高的膜通量。

由图3通过计算可知 $K_{AB} = 0.264$ 、 $K_{A'B'} = 0.245$,这表明在处理同等水量(对应相同的膜面积)时MBR比MCR的膜通量降低得快,膜阻力增加得多,即MBR比MCR更易被污染。由于 K_{AB} 仅比 $K_{A'B'}$ 大8%,因此可知MBR的污染并不很严重。

从图3c可以看出,随着单位膜面积累计出水量的增加则SF曲线趋于平缓,所对应的K值也越来越小($K_1 = 0.208$, $K_2 = 0.081$)。这说明MBR虽然在运行初期膜污染较为严重,但是随着反应器的继续运行则膜污染状况可以得到改善,使SF维持在一定的水平,从而可以实现最终的长期稳定运行。

经分析,MBR的膜比通量先大幅下降后趋于平稳的原因可能是:运行初期,原水中粒度与膜孔径接近的污染物堵塞了膜孔,粒度大于膜孔径的则被膜截留,从而形成膜污染并出现滤饼层,导致膜阻力增大,膜比通量迅速下降;同时,曝气使膜分离器中形成了气液两相流,使PAC均匀分散到水中,滤饼层结构变得松散且不易加厚,故膜阻力增长得比较缓慢,比通量的下降速率也就比较稳定了。在稳定运行后,膜表面滤饼层处于一种动态稳定状态^[1],膜阻力变化较小,相应的SF值也趋于恒定。

运行70 d后,MCR的膜比通量降为新膜比通量的74.6%,而MBR运行130 d后膜比通量则降至初始值的27.8%。MBR内膜通量降低较快是MBR与MCR相比的一个不足之处,笔者推测微生物污染是造成其膜通量衰减的一个重要原因^[1]。同时,MBR对腐殖酸类难生物降解物质的去除更多的是依赖于膜的截留及膜面滤饼层、凝胶层的吸附,而在MCR中腐殖酸则吸附于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体上,减少了其在膜表面及膜孔内的吸附、富集^[2]。可以推测,对于由腐殖酸造成的膜污染来说MBR比MCR严重。

综上所述,向 MCR 中投加混凝剂有助于延缓膜污染,而与之相比,MBR 主要依靠生物作用去除污染物,但同时也造成了较为严重的膜污染。

2.2 污染膜的观察

在 MCR、MBR 分别运行 70、130 d 后将各自的膜组件从反应器中取出,观察发现:MCR 中的膜组件表面呈黑色,滤饼层结构松散,未发现膜纤维大量粘连的状况。原因是投加 PAC 后,污染物与 PAC 结合在一起被吸附到膜表面,有的 PAC 甚至成为污染物的核心,导致污泥絮体增大、粘性降低,从而改变了滤饼层的性质^[3]。而 MBR 中的膜组件表面被厚厚的滤饼层所覆盖,膜纤维大量粘连,远离曝气的那部分这一现象尤其明显,推测是由于曝气不均匀造成滤饼层得不到及时更新而变得更加致密所致。该滤饼层摸上去手感腻滑,呈棕黑色,但部分附泥较少的地方呈绿色。

2.3 膜的清洗

对 MBR 和 MCR 中污染的膜组件均进行了三步物理、化学清洗,MCR 的清洗步骤为:自来水冲洗—0.02% 的盐酸溶液浸泡 12 h—0.5% 的 NaClO 溶液浸泡 12 h;MBR 的清洗步骤为:自来水冲洗—0.3% 的盐酸溶液浸泡 12 h—0.4% 的 NaClO 溶液浸泡 12 h。

经过自来水清洗后,MCR 中膜组件上的滤饼层很快脱落,膜表面未发现黑色污泥和红褐色 Fe(OH)₃ 沉淀,并且纤维分散性能良好,纤维内部无泥柱形成,其颜色、光泽与新膜相差不大。而 MBR 中膜组件滤饼层的洗脱相对不易,纤维内部有泥柱形成,采用人工搓洗膜纤维方可去除。清洗后膜表面的颜色、光泽与新膜相差不大,但清洗之前观察到的附着在膜表面的绿色垢类物质未能去除。对物理清洗前后膜组件的观察表明,物理清洗主要是去除了膜表面的滤饼层。

在各清洗步骤后测定了膜的清水比通量,并用膜清水比通量的恢复(SF/SF_0)和各步骤恢复的膜通量占总的清洗可恢复膜通量的百分比(以 η 表示)来表征膜清洗的效果,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,经过第一步的物理清洗后 MCR 和 MBR 的膜比通量分别恢复了 15.4% 和 25.0%,占各自总的清洗可恢复膜通量的 65.3% 和 50.9%。可见,物理清洗对 MCR 和 MBR 的膜比通量恢复均有很大贡献,MCR 尤其如此。对 MCR 的膜组件而

言,HCl 酸洗比 NaClO 清洗恢复了更多的膜比通量,而 MBR 的则恰恰相反。由于不同的化学清洗对污染物的去除各有侧重,故可推知 MCR 及 MBR 中的污染物组成也有所相同。

表 3 各清洗步骤后膜通量的恢复

Tab. 3 Recovery of membrane specific flux after washing %

项目	污染膜	物理清洗	酸洗	弱氧化剂清洗
MCR	SF/SF_0	74.6	91.0	97.8
	η		65.3	27.1
MBR	SF/SF_0	27.8	52.8	56.7
	η		50.9	7.9

经清洗后 MCR 的膜比通量恢复到新膜的 99.7%,而 MBR 只恢复到了 76.9%。可以推测,MBR 的膜组件上存在更多的不可逆膜污染,估计其中的大部分为微生物污染^[1]。还须指出的是,在考虑清洗后膜通量恢复的同时还应兼顾恢复后的通量所能维持的时间,也就是说,应该用长时间稳定的膜清水通量的恢复来评价膜的清洗效果。

2.4 洗脱液成分分析

试验中还对各清洗步骤后的洗脱液成分进行了测定。有研究表明:稀酸热溶液可以溶出凝胶层中结合在有机物大分子间的无机金属离子(如 Fe²⁺ 等),从而将凝胶层部分从膜表面洗脱,其通透能力得以恢复^[1]。由于盐酸酸洗可以去除膜表面及膜孔内的无机物,所以对酸性洗脱液进行了无机阳离子成分分析。为便于比较,将所得的各含量扣除了空白,并折算成处理单位体积水时在单位膜面积上沉积的污染量。具体结果如表 4 所示。

表 4 酸性洗脱液成分

Tab. 4 composition of acid eluent

反应器	Ca	Mg	Fe
MCR	0.065	0.052	0.427
MBR	0.184	0.035	0.277

由表 4 可知,对 MBR 和 MCR 而言,无机污染元素均以 Fe 为主,这与莫罹等^[4]的试验结果有所不同。MBR 膜组件上的钙元素污染量几乎为 MCR 的 3 倍,镁元素污染则相对少很多。

有研究表明,在 MBR 中无机污染物可以与微生物一同沉积并吸附在膜表面,形成粘附性很强、限制膜通量的凝胶层^[2]。例如,Kwang-Ho Choo^[5]就证实了在 MBR 中 MgNH₄·PO₄·6H₂O 是重要的无机

污染物,可与细菌等一并沉积、吸附在膜表面,造成膜污染。试验发现,在 MBR 的酸性洗脱液中存在较多的 PO_4^{3-} (见表 5),故可以推测磷酸盐沉淀也是造成膜污染的重要无机污染物质。

表 5 MBR 膜组件的洗脱液成分分析

Tab. 5 Composition analysis of acid eluent from membrane module

项目	空白	HCl 洗脱液	NaClO 洗脱液
$UV_{254} (\text{cm}^{-1})$	0.062	0.117	2.009
$UV_{410} (\text{cm}^{-1})$	0.006	0.004	0.022
$\text{PO}_4^{3-} [\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{m}^3)]$	0.000	0.082	0.019

从表 5 还可以看出,与盐酸酸洗相比 NaClO 溶液清洗去除了更多的 UV_{254} 和 UV_{410} 。由于 UV_{254} 和 UV_{410} 同腐殖酸等有机污染物质有一定的相关性^[6],所以推测采用 NaClO 进行膜清洗可以去除膜表面及膜孔内的有机物,对防止微生物在膜内表面的滋生和减轻膜污染非常有效,这与莫罹等^[4]的试验结果一致。由于应用 NaClO 对膜进行化学清洗时会导致出水中可提取有机卤化物 (Extractable Organic Halogens, EOX) 的浓度升高,所以当需要频繁化学清洗时应引起重视^[7]。

综上所述,对于 MCR 来说膜表面及膜孔内的无机物污染比有机物污染更严重,而在 MBR 中由微生物、溶解性有机物造成的膜污染更为严重。

3 结论

① 采用 MBR 和 MCR 处理微污染地表水的过程中产生了膜污染,造成了膜通量的衰减。运行 70 d 后 MCR 的膜比通量降至新膜比通量的 74.6%, MBR 经 130 d 的运行后膜比通量降至初始值的

27.8%,膜污染状况比 MCR 的严重。

② 通过对各膜组件进行物理化学清洗,可使 MCR、MBR 的膜比通量分别恢复至新膜的 99.7% 和 76.9%, MBR 中膜的不可逆污染较 MCR 的严重。物理清洗去除了膜面滤饼层,是恢复膜通量的有效手段;化学清洗中,盐酸酸洗比 NaClO 清洗更利于 MCR 膜通量的恢复,而 MBR 的情况则恰恰相反。

③ MCR 中的膜污染主要是无机污染,污染元素主要是 Fe;在 MBR 中无机污染物多为铁盐和磷酸盐,但有机污染和生物污染是主要的膜污染。

参考文献:

- [1] 顾国维,何义亮.膜生物反应器——在污水处理中的研究和应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] Stephenson T. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment[M]. London: IWA Publishing, 2000.
- [3] 罗虹,顾平,杨造燕.投加粉末活性炭对膜阻力的影响研究[J].中国给水排水,2001,17(2):1-4.
- [4] 莫罹,黄霞,吴金玲,等.混凝—微滤膜净水工艺的膜污染特征及其清洗[J].中国环境科学,2002,22(3):258-262.
- [5] Kwang-Ho Choo, Chung-Hak Lee. Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor[J]. Wat Res, 1996, 30(8):1771-1780.
- [6] 王占生,刘文君.微污染水源饮用水处理[M].北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [7] 张颖,顾平,邓晓钦.膜生物反应器在污水处理中的应用进展[J].中国给水排水,2002,18(4):90-92.

E-mail: water_stone@twmail.tju.cn

收稿日期:2004-01-05

· 工程信息 ·

山东省枣庄市供水工程

该工程位于枣庄市薛城区潘庄,建设内容包括微山湖取水、输水、净水厂、配水四部分,处理规模: $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,取水泵站占地面积: 0.8 hm^2 ,净水厂占地面积: 9.9 hm^2 ,输水干管全长: 5.8 km ,总投资额: 1 703 万美元。该项目投产后,全部投资财务内部收益率为 10.02%,财务净现值为 2 092 万元人民币,投资利税率为 17%,投资利润率为 11.43%,投资回收期为 16.56 年(含建设期 2 年)。建设单位:山东省枣庄市薛城区计划局。

(山东省济南市二机床集团公司环保分公司 崔炳勇 供稿)