

悬浮床光催化—膜分离反应器中膜污染的控制

杨群豪¹ 孟耀斌² 黄 霞² 钱 易²

(1. 佛山市供水总公司, 广东佛山 528000; 2. 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, 北京 100084)

摘要 悬浮床光催化—膜分离反应器中膜污染的主要因素是催化剂附着和有机物污染, 采用“水洗 + 碱洗”的方法可以使膜阻力降低到清洁膜的水平。“间歇水逆洗 + 膜下曝气”的方法可有效控制膜的污染。在逆洗周期/ 时间为 30min/ 2.5min, 水逆洗强度 $1.67 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, 膜下曝气强度 $4.17 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 的操作条件下, 膜过滤阻力上升速率为 $1.46 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词 悬浮床光催化—膜分离反应器 膜污染 洗膜 逆洗

Study on Membrane Fouling Control in a PCRMS

Yang Qunhao¹ Meng Yaobin² Huang Xia² Qian Yi²

(1. Foshan Water Supply General Company, Foshan 528000, China;
2. Depart. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua Univ. Beijing 100084, China)

Abstract This paper investigated the membrane fouling and its control during the continuous operation of a recently developed photocatalytic oxidation slurry reactor coupled with membrane separation. Membrane fouling was ascribed to catalyst entrapping and organic matters' adsorption. Water rinsing followed by NaClO alkaline rinsing was found effective to recover the permeability of membrane. Intermittent backwash aided by coarse bubbling under membrane module could effectively decrease membrane fouling rate. Under the operational conditions as filtration/ backwash intervals of 30min/ 2.5min, backwash flux of $1.67 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ and bubbling intensity under membrane module of $4.17 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, the increasing rate of membrane filtration resistance, which was used for evaluate membrane fouling rate, was $1.46 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Keywords photocatalytic oxidation slurry reactor coupled with membrane separation membrane fouling membrane cleaning backwash

1 悬浮床光催化—膜分离反应器简介

光催化氧化是一项具有广泛应用前景的水处理技术^[1], 近年来开发高效实用的光催化反应器的研究非常活跃^[2~6]。黄霞教授领导的课题组以光催化技术的实用化为目的, 将悬浆式反应体系, 低压汞灯光源和微滤膜分离技术相结合, 开发出了悬浮床光催化—膜分离反应器(Photo catalytic Slurry Reactor Coupled with Membrane Separation, PCRMS), 本文简称为光催化—膜反应器。反应器结构如图1所示。

反应器以低压汞灯为辐射光源。低压汞灯放在一端封闭的石英玻璃套管内, 再把石英套管放在水体中, 汞灯淹没在 TiO_2 悬浆液中, 光能可以得到充

分利用。

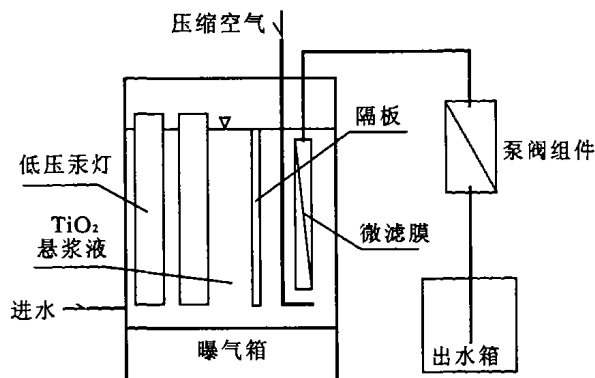


图1 悬浮床光催化—膜分离反应器试验流程

反应器的底部为曝气系统, 通过曝气使催化剂 TiO_2 悬浮在水体中。经处理后的水通过抽吸泵从

微滤膜抽出, 催化剂被膜截留而保留在反应器中。

2 催化剂的膜分离与膜污染

将光催化氧化技术应用于水处理面临的关键问题之一是催化剂的分离。本课题组创造性地提出采用微滤膜分离催化剂的方法, 试验采用日本三菱公司制造的中空纤维膜, 小试反应器膜孔径 $0.1\mu\text{m}$, 试验膜通量为 $0.6 \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ m/s}$; 中试反应器膜孔径 $0.4\mu\text{m}$, 膜通量为 $0.8 \sim 1.67 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 。在该试验条件下, 膜组件可以有效截留催化剂, 但膜污染较严重^[7~8]。在以光催化—膜分离反应器处理清华大学河水的连续运行中, 对膜过滤特性和膜污染进行了考察, 并探讨了膜污染的控制方法。

在连续运行中发现, 膜阻力上升的同时, 悬浊液中催化剂浓度衰减; 观察膜的表面也可以发现催化剂的附着。由此推断催化剂在膜表面的附着是使膜污染的主要因素之一。膜污染的其它因素是无机物污染和有机物污染^[7~8]。

本文用膜过滤阻力上升速率作为膜污染程度的评价指标。膜过滤阻力上升速率是指单位时间内膜阻力的上升量, 单位 $\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$, 以 K 表示。 K 越小, 膜污染越轻。

3 膜的清洗方法研究

本试验中, 膜的清洗方法包括清水漂洗和化学清洗。清水漂洗主要针对催化剂附着污染, 化学清洗则针对无机物污染和有机物污染。化学清洗又分为酸洗和碱洗。酸洗一般采用盐酸, 主要针对金属离子化合物等无机物污染; 碱洗可采用次氯酸钠溶液, 具有一定的氧化性, 主要针对有机物污染。

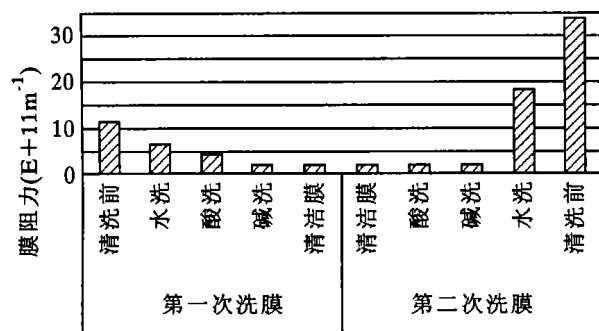


图2 两次洗阻力变化

本研究试验了不同的洗膜次序。第一次清洗在反应器以 $0.8 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 的膜通量运行四周, 膜过滤阻力上升到 $1.13 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 时进行。清洗方法为清水漂洗(洗净沾在膜表面的可见污染物)→酸洗(在 1% 盐酸中浸泡 12 小时)→碱洗(在 1% 次氯酸钠中浸泡 12

小时)。第二次清洗在第一次清洗之后进行, 反应器以 $1.67 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 的膜通量运行四周后进行, 此时膜过滤阻力上升到 $3.32 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。清洗次序则为清水漂洗→碱洗→酸洗, 各步清洗方法同第一次清洗。

两次清洗中的膜阻力变化如图 2 所示。可见, 两次清洗中清水漂洗均可使膜阻力下降一半左右; 无论是否经过酸洗, 再经碱洗都能使膜阻力下降到清洁膜水平。这说明该反应器中膜的污染主要是催化剂附着和有机物污染, 用“水洗+碱洗”的方法即可将膜面清洗干净, 酸洗似乎可以省略。

4 逆洗试验

4.1 逆洗法管路连接

逆洗法是一种物理方法, 即从膜的透过侧吹入气体或泵入液体, 使膜面的堆积物松动脱落从而除去的方法。气逆洗时, 将膜的出水口与压缩空气连接, 通入压缩空气, 实现气逆洗。水逆洗时, 将膜的出水管与抽吸泵的出水口连接, 抽吸泵的进口管与出水箱相联接。这样调换之后, 抽吸泵运转时, 水就从膜孔里面向外渗出, 从而实现水逆洗。

为了减少投资和方便控制, 利用两个常开电磁阀和两个常闭电磁阀, 使原有的膜抽吸管路具有水逆洗的功能。管路连接如图 3 所示。利用定时器控制电磁阀的开闭, 在抽吸泵连续运转的情况下, 既可以抽吸膜出水, 又可以实现膜的定时逆洗。

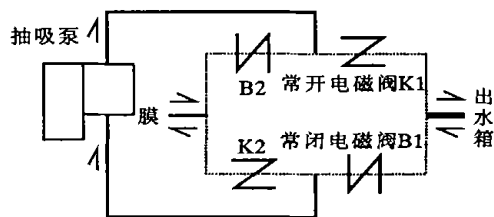


图3 逆洗泵阀组件

膜出水时, 所有电磁阀断电, 即常开电磁阀通路, 常闭电磁阀断路。膜出水→2#常开电磁阀→抽吸泵进口→抽吸泵出口→1#常开电磁阀→水箱;

膜逆洗时, 所有电磁阀通电, 即常开电磁阀断路, 常闭电磁阀通路。出水箱→1#常闭电磁阀→抽吸泵进口→抽吸泵出口→2#常闭电磁阀→膜逆洗。

4.2 逆洗法的试验过程

逆洗法控制膜污染的试验研究过程如表 1 所示。

1#~3#通过短期试验(15min~30min)考察了水逆洗和气逆洗对减轻膜污染的效果。4#至5#则考察了在不同的操作参数下, 水逆洗在长期连续运行时控制膜污染的效果。

4.3 逆洗效果与操作参数优化

1[#]~3[#]的短期试验表明,水逆洗和气逆洗对降低膜阻力和恢复催化剂浓度都具有较好的效果,但水逆洗效果更好。故在连续运行中采用水逆洗。

4[#]试验共两天,采用 10min/ 3min 的逆洗周期/时间,期间膜阻力在下降,说明逆洗可以有效控制膜污染。但此时实际出水量仅为 1500 ×(10 - 3 - 3)/ 10mL/ min = 36L/ h,达不到反应器的设计流量 75L/ h,说明逆洗时间太长,频率太高,影响了膜过滤的产水能力。

在此基础上,在 5[#]试验中,把逆洗周期/时间调整为 30min/ 2. 5min 运行,泵瞬时出水流量为

1500mL/ min,水逆洗强度 1.67×10^{-5} m/ s,膜下曝气强度 4.17×10^{-4} m/ s。此时反应器的出水量为 $1500 \times (30 - 2.5 - 2.5) / 30\text{mL/ min} = 75\text{L/ h}$,达到反应器的设计流量,对应 HRT 为 3h。5[#]阶段运行 18 天后,膜过滤阻力从 $0.35 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$ 上升到 $2.62 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$,膜过滤阻力上升速率为 $1.46 \times 10^6\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$,催化剂从 0.42 衰减为 0.322g/ L。对比未采用逆洗法时的膜过滤阻力上升速率 $5.20 \times 10^6\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$,无逆洗时的膜过滤阻力上升速率 K 是有逆洗时 K 的 3.5 倍。可见,水逆洗在控制膜污染、保持催化剂悬浮方面效果很明显。

表 1 逆洗法的试验过程与效果

序 号	试验前		试 验 方 法	效 果	
	膜阻力 (10^{12}m^{-1})	催化剂浓 度(mg/ L)		膜阻力 (10^{12}m^{-1})	催化剂浓 度(mg/ L)
1 [#]	2.12	0.233	膜抽吸泵倒向运行,即向膜内泵入逆洗水,流量 1800mL/ min,压力 0.02Mpa,逆洗时间 15min	1.50	0.328
2 [#]	1.50	0.328	在序号 1 基础上,从膜的透过侧吹入压缩空气,流量 0.2m ³ / h,气压 0.1MPa,运行时间 15min	1.23	0.322
3 [#]	1.23	0.332	在序号 2 基础上,膜抽吸泵倒向运行,即向膜内泵入逆洗水,流量 1500mL/ min,压力 0.02Mpa,逆洗时间 30min	0.80	0.395
4 [#]	0.80	0.395	连续试验,以逆洗周期/时间为 10min/ 3min 的方式运行,泵流量 15000mL/ min,压力 0.02MPa,膜下穿孔管间歇曝气,曝气与水逆洗同时进行,曝气量为 2m ³ / h。连续运行 2 天	0.36	0.390
5 [#]	0.35	0.420	方法同 4,逆洗周期/时间改为 30min/ 2.5min,连续运行 18 天	2.62	0.322

5 结 论

1) 悬浮床光催化—膜分离反应器中膜污染的主要因素是催化剂附着和有机物污染,采用“水洗 + 碱洗”的方法可以使膜阻力降低到清洁膜的水平。

2) “间歇水逆洗 + 膜下曝气”的方法可有效控制膜的污染。在逆洗周期/时间为 30min/ 2.5min,水逆洗强度 1.67×10^{-5} m/ s,膜下曝气强度 4.17×10^{-4} m/ s 的操作条件下,膜过滤阻力上升速率为 $1.46 \times 10^6\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$,大大低于无逆洗时的膜过滤阻力上升速率。

参考文献

1 Goswami D. Y. . A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes, J. SOLAR ENERGY ENGng. , 1997,119:101~107.

2 Ray A. K. , et. al. Development of a new photocatalytic reactor for water purification , CATAL YSIS TODAY,1998,40: 73~83.
3 孟耀斌,黄霞,钱易. 不同波段紫外光在 TiO₂ 悬浊液中的消光特点. 环境科学,2001. 2:46~50.
4 P Wyness, JF Klausner, DY Goswami, et al. Performance of non-concentrating solar photocatalytic oxidation reactors, part : flat plate configuration. Journal of Solar Energy Engineering, 1994, 116:2~7.
5 张彭义. 基于平板型反应器的光催化降解研究:[博士论文]. 北京:清华大学环境科学与工程系,1998,6.
6 Roland Goslich, Ralf Dillert, Detlef Bannemann. Solar water treatment: Principles and reactors. Water science and Technology, 1997,35(4) :137~148.
7 梁鹏. 膜-光催化降解浆式反应器的水力学及工艺性能研究:[毕业设计论文]. 北京:清华大学环境科学与工程系. 2000,6.
8 杨群豪. 膜-光催化降解浆式中试反应器的设计及其性能研究:[硕士学位论文]. 北京:清华大学环境科学与工程系,2001,5.

第一作者简介:杨群豪 1966 年 5 月出生,男,硕士,佛山市供水总公司工程师,研究方向为水处理设备。