

MBR-RO 组合工艺污水回收中试研究

曹斌¹, 黄霞^{1*}, ATSUSHI Kitanaka², 杨瑜芳³

(1. 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联合实验室, 北京 100084; 2. 东丽工业株式会社水处理技术中心, 滋贺 520-0842; 3. 东丽纤维研究所(中国)有限公司, 上海 200023)

摘要:以 A²/O-MBR 为预处理工艺, 构建了 MBR-RO 组合系统并用于城市污水的直接处理与回收, 考察了 MBR 工艺作为 RO 预处理的可行性, 评价了 RO 膜的出水水质, 分析了不同操作条件对 RO 膜的渗透性能及膜污染的影响. 研究表明, RO 出水平均值为 TOC < 1.3 mg/L, NH₄⁺-N < 0.03 mg/L, TN < 0.1 mg/L, TP 未检出, 电导率和浊度分别小于 30 μ S/cm 和 0.12 NTU, MBR 出水中的无机离子已被 RO 完全截留, MBR-RO 系统具有很高的污染物降解能力和脱盐能力, 其出水水质可达饮用水水质标准. MBR 作为 RO 的预处理是完全可行的, 连续 6 个多月的运行中 RO 膜污染表现不严重.

关键词: MBR-RO 组合工艺; 反渗透; 生物污染; 污水回收

中图分类号: X799 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0915-05

Pilot Study on Combined MBR-RO Process for Wastewater Recovery

CAO Bin¹, HUANG Xia¹, ATSUSHI Kitanaka², YANG Yu-fang³

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Water Treatment Technology Center, Toray Industries Inc., Shiga 520-0842, Japan; 3. Toray Fibers & Textiles Research Laboratories (China) Co., Ltd., Shanghai 200023, China)

Abstract: The combined MBR-RO pilot system, using A²/O-MBR technology as a pre-treatment process, has been set up for the direct municipal wastewater treatment and recovery. The objective of this pilot study was to further investigate the feasibility of MBR system as a pretreatment process for RO permeation, estimate the MBR-RO process to produce high grade effluent, and evaluate the different pre-conditions affecting the RO permeability and bio-fouling. The results showed that the average RO permeate qualities were as TOC < 1.3 mg/L, NH₄⁺-N < 0.03 mg/L, TN < 0.1 mg/L and not detectable for TP, in terms of conductivity < 30 μ S/cm and turbidity < 0.12 NTU, and complete inorganic ions rejection could be achieved with the lowest concentration, thus the grade of RO effluent could meet the drinking water standard. MBR technology was suitable as a pre-treatment process for RO in the MBR-RO process and thus no severe RO bio-fouling occurred during the whole study period of 6 months.

Key words: combined MBR-RO process; reverse osmosis (RO); bio-fouling; wastewater recovery

由于人口的增加和工业污染的加剧, 全球性的水资源紧缺问题日趋突出, 科学保护和减少使用现有水源显得尤为重要, 污水资源化成为解决这一问题的有效途径之一.

高效、方便和经济的膜深度处理技术, 已在污水处理与回收中承担着越来越积极的作用. 其中反渗透(RO)或纳滤(NF)膜能够几乎去除水中全部溶解性物质和微生物等, 而产生优质回收(纯)水, 可满足工业用水和饮用水源补给水的需要^[1,2]. 作为污水处理的膜-生物反应器(MBR)工艺, 是微滤(MF)或超滤(UF)膜分离技术与传统活性污泥工艺有机结合而成的新型污水处理工艺, 它以出水水质好、结构紧凑和产泥率低等特点在污水处理及回用中发挥着越来越重要的作用^[3,4], 对污染物的去除率达 COD > 90%、BOD₅ > 95%、SS = 100%, 出水浊度小于 0.2 NTU, 可完全满足 RO 或 NF 对进水水质的要求^[5,6]. 将 MBR 作为 RO 或 NF 的预处理技术并与之结合构

成 MBR-RO(NF)组合工艺, 既可有效保证 RO 或 NF 膜的连续运行、控制膜污染^[7], 还可获得高质量的回收水.

国外的研究表明, MBR-RO 系统较 ASP(传统活性污泥法)-MF-RO 系统具有更强的 TOC、NH₄⁺-N 和硝酸盐等污染物去除能力, RO 膜的渗透通量可由 17 L/(m²·h)提高至 22 L/(m²·h)^[7-9]. 这说明 MBR 与 ASP-MF 相比对小分子物质和溶解性物质具有更好的去除率, 进而可有效控制 RO 的生物污染. 由于 RO 膜的完全截留作用, MBR-RO 系统对 THMs、HAAs、亚氯酸盐、硝酸盐和病毒及细菌等也具有很高的去除, 可满足饮用水水质的需求^[2,10]. 由此可见, MBR-RO 系统充分发挥了 MBR 工艺的高效生

收稿日期: 2007-04-06; 修订日期: 2007-05-17

作者简介: 曹斌(1965~), 男, 博士后, 主要研究方向为膜法水处理理论与技术, E-mail: bcao@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

物降解优势,又满足了 RO 对原水预处理的要求,为污水回收提供了一种新的选择途径^[11].

目前,国内鲜见采用 MBR-RO 组合工艺处理与回收污水的报道,本研究采用脱氮除磷的 A²/O-MBR 工艺与 RO 膜构建而成的 A²/O-MBR-RO 组合中试系统,结合国内城市污水水质特点分析了 MBR-RO 系统的处理效果,考察了 MBR 工艺作为 RO 过滤预处理的可行性和操作条件对 RO 过滤的影响,进而从整体上探索适合国内城市污水回收的 MBR-RO 技术途径.

1 材料与方法

1.1 MBR-RO 工艺流程

MBR-RO 中试装置位于北京市北小河污水处理厂内,其工艺流程如图 1 所示.试验用水取自该污水厂初沉池出水(其水质如表 1),经 MBR 工艺去除污水中的有机污染物和营养物,MBR 出水作为 RO 的供水水再经反渗透过滤后得到回收水.MBR 系统中的生物反应器采用 A²/O 强化生物脱氮除磷工艺,其操作条件和处理功效详见文献[5].



图 1 MBR-RO 中试装置流程

Fig.1 Schematic diagram of pilot combined MBR-RO process

表 1 MBR-RO 系统原水水质

Table 1 Raw water qualities of MBR-RO process			
指标	最大值	最小值	平均值
pH	7.81	7.26	
电导率/mS•cm ⁻¹	1.33	1.09	1.21
BOD ₅ /mg•L ⁻¹	205	70	131
COD/mg•L ⁻¹	476	110	310
NH ₄ ⁺ -N/mg•L ⁻¹	69	28	50
TN/mg•L ⁻¹	78	35	56
TP/mg•L ⁻¹	21.8	3.1	8.3
阴离子表面活性剂/mg•L ⁻¹	3.3	1.78	2.57

为考察不同的预处理条件对 RO 出水水质和膜污染的影响,采用了 2 组 RO 膜组件进行平行对比试验,其流程如图 2 所示.其中对于 RO-A 膜系统,MBR 出水经过 UV 处理后进入 RO 原水箱,而对于 RO-B 膜系统,MBR 出水则直接进入其原水箱,二者在不同的酸洗模式下进行过滤渗透得到回收水(Q_p),RO 组件一部分浓缩液(Q_{l2})回流至 RO 原水箱,另一部分(Q_{b1})直接排放(以 RO-A 组件为例).

1.2 RO 膜组件

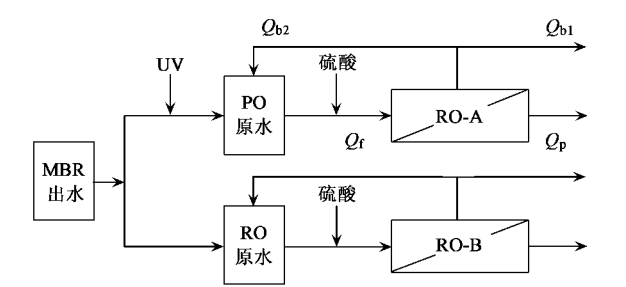


图 2 不同预处理条件下 RO 过滤对比试验流程

Fig.2 Schematic diagram of RO pilot processes under different pre-conditions

中试研究采用了 2 组相同的 RO 膜组件,该膜组件由日本东丽工业株式会社(Toray Industries Inc.)生产,其性能参数及特征如表 2 所示.

表 2 RO 膜组件性能参数及特征

Table 2 Specification of RO membrane unit	
指标	参数
构型	卷式 TM 型
膜材料	芳香族聚酰胺
膜面积/m ²	7
膜组件长度/m	1.016(40 inch)
膜组件直径/cm	20.1(8 inch)
渗透通量/m ³ •(m ² •d) ⁻¹	0.5
渗透压力(25℃)/MPa	<1.5

1.3 RO 操作条件

中试研究从 2005-08 下旬开始至 2006-03 初结束共 6 个多月的时间,试验期间 2 组 RO 系统 24 h 连续运行,自 2005-11-22 硫酸清洗由时间控制模式改变为 pH 控制模式,RO 过滤控制系统由 PLC 实现.试验的主要目的是考察不同的预处理条件对 RO 出水水质和膜污染控制的影响,其操作条件如表 3 所示.2 组 RO 组件的水回收率为 40%.

表 3 RO 中试系统的操作条件

Table 3 Target operating conditions of the RO pilot test			
指标	范围		备注
	RO-A	RO-B	
UV	有	无	
5%硫酸清洗 ¹⁾ /min•d ⁻¹	15	15	2005-11-22 前
5%硫酸清洗 ²⁾ (pH 模式)	pH 2~3	pH 3~4	2005-11-23 后
流量/m ³ •h ⁻¹	0.146	0.146	
浓水回流量 Q_{l2} /m ³ •h ⁻¹	0.981	0.981	
浓水排放量 Q_{b1} /m ³ •h ⁻¹	0.219	0.219	
操作压力/MPa	0.5~1.5	0.5~1.5	
回收率/%	40	40	

1)时间控制模式;2) pH 控制模式,达到设定值时即停止

根据图 2,由设定的回收率 R_c 和渗透通量 Q_p ,可计算浓缩液排放量 Q_{b1} (以 RO-A 为例).即:

$$R_c = \frac{Q_p}{Q_p + Q_{bl}} \tag{1}$$

当设定 R_c 后,可根据上式计算出 Q_{bl} ,则:

$$Q_{bl} = \frac{1 - R_c}{R_c} Q_p \tag{2}$$

2 结果与讨论

2.1 处理效果

2.1.1 电导率

图3显示了2组RO系统在不同的预处理条件下其出水的电导率值.可以看出,当MBR出水的平均电导率为917.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时,在第1阶段(2005-11-22前)预处理条件为UV+酸洗的RO-A系统膜出水的平均电导率为27.52 $\mu\text{S}/\text{cm}$,只有酸洗的RO-B系统膜出水的平均电导率为24.48 $\mu\text{S}/\text{cm}$;在第2阶段(2005-11-23后,下同),UV+ pH 2~3预处理条件的RO-A系统膜出水的平均电导率为17.54 $\mu\text{S}/\text{cm}$,而采用pH 3~4预处理条件的RO-B系统膜出水的平均电导率为17.68 $\mu\text{S}/\text{cm}$.由于RO膜对离子有很好的截留作用,在2个阶段过程中不同的预处理对出水的电导率没有产生明显的影响.

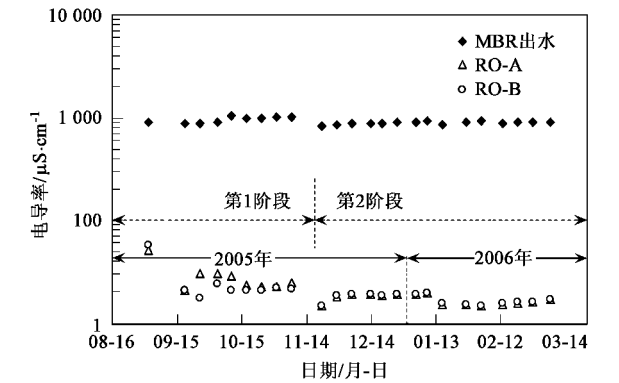


图3 RO系统出水电导率
Fig.3 Conductivity change of RO effluent

2.1.2 浊度

图4显示了2组RO系统在不同的预处理条件下其出水的浊度值.可以看出,当MBR出水平均浊度为0.173 NTU时,在第1阶段预处理条件为UV+酸洗的RO-A系统膜出水平均浊度为0.109 NTU,而只有酸洗的RO-B系统膜出水平均浊度为0.101 NTU;在第2阶段,UV+ pH 2~3预处理条件的RO-A系统膜出水的平均浊度0.104 NTU,而采用pH 3~4预处理条件的RO-B系统膜出水平均浊度为0.119 NTU.由于RO膜对浊度物质有很好的去除作用,二

者出水浊度值均小于0.12 NTU,在2个阶段过程中不同的预处理情况下出水浊度也无明显的差异.

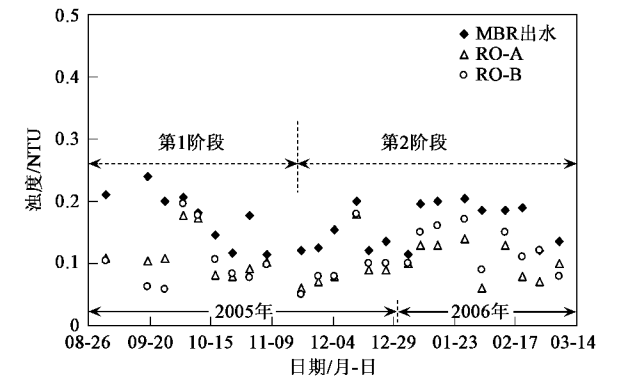


图4 RO系统出水浊度
Fig.4 Turbidity change of RO effluent

2.1.3 TOC

从第2阶段开始检测RO系统对TOC的去除效果,不同预处理条件下的RO系统对TOC的去除结果如图5所示.第2阶段中,在MBR出水TOC平均浓度为16.15 mg/L时,RO-A和RO-B系统出水的TOC平均浓度分别1.07 mg/L和1.29 mg/L.可以看出,RO系统对TOC的截留作用显著,有无UV预处理对其TOC去除影响并不大,二者无明显差异.

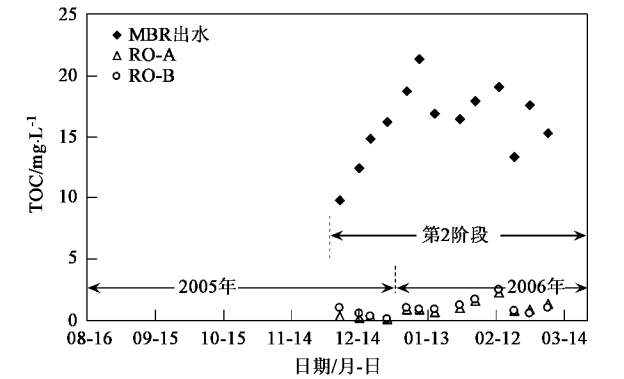


图5 RO系统出水TOC
Fig.5 TOC concentration change of RO effluent

2.1.4 SDI

SDI(silt density index)指污染密度指数,亦称污染指数(fouling index, FI),通常用于表征RO过滤水中胶体和颗粒物的含量,是反映RO和NF等膜分离过程有效运行的重要指标^[12],其计算式为:

$$SDI = \left(1 - \frac{t_0}{t_T} \right) \times \frac{100}{T} \tag{3}$$

式中, t_0 为初始时收集500 mL水样所需的时间(s); t_T 为经过 T 时刻后收集500 mL水样所需的时间

(s); T 为过滤时间(min),可取 5、10 或 15 min. 一般地,RO 和 NF 对原水 SDI 值要求 < 5 . 图 6 给出了试验期间 MBR 出水的 SDI 值变化,其 $SDI < 4$,可完全满足 RO 原水的要求,保证 RO 渗过过程的顺利进行,也说明 MBR 对浊度物质具有良好的去除作用.

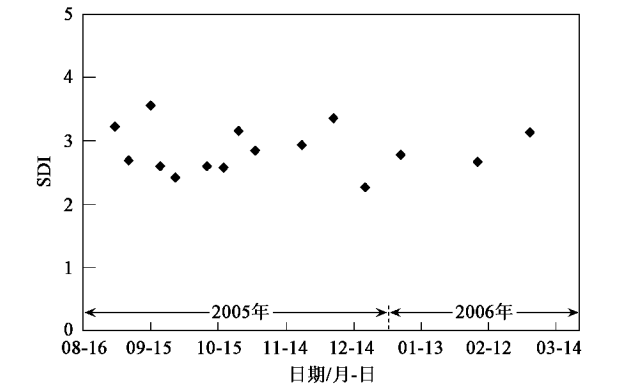


图 6 MBR 出水 SDI 值
Fig.6 SDI values of MBR effluent

2.2 出水水质

结合 RO 系统的 NH_4^+-N 、TN 以及 $PO_4^{3-}-P$ 、TP 等平均出水水质和其它指标水质的截留效果,2 组 RO 系统的平均出水水质与我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)比较如表 4(总硬度以下指标中,RO 水质为 RO-A 和 RO-B 的出水混合样,2 列 MBR 与 RO 出水水质分别于 2005-10-31 和 2006-01-16 认证检测).可以看出,2 组膜组件在其不同的运行阶段其出水水质无明显差异;RO 膜对污染物具有很强的截留能力,出水中绝大部分污染物均已被完全去除. RO 出水中离子浓度已相当低,表明 RO 膜的脱盐能力强.从检测指标看,RO 系统出水水质完全能够达到城市生活饮用水标准,也可满足工业超纯水的需要.

2.3 RO 膜的渗透性

RO 膜的渗透性可采用标准化的渗透系数来表示,即按 25℃标准水温来计算.则:

表 4 RO 系统的平均出水水质/ $mg \cdot L^{-1}$
Table 4 Average RO effluent qualities/ $mg \cdot L^{-1}$

指标	MBR 出水		RO-A 膜出水		RO-B 膜出水		《生活饮用水卫生标准》
			第 1 阶段	第 2 阶段	第 1 阶段	第 2 阶段	
pH	7~8		7~8	7~8	7~8	7~8	6.5~8.5
电导率/ $\mu S \cdot cm^{-1}$	917		27.52	17.54	24.48	17.68	
浊度/NTU	0.173		0.109	0.104	0.101	0.119	1
TOC	14.2			1.07		1.29	
NH_4^+-N	1.54		0.023	0.137	0.026	0.136	0.5
TN	16.7		0.93	0.99	1.10	0.82	
$PO_4^{3-}-P$	0.84		ND ¹⁾	ND	ND	ND	
TP	1.05		ND	ND	ND	ND	
总硬度(以 $CaCO_3$ 计) ²⁾	83.2	142.0	< 10	< 10			450
COD	14.4	21.2	ND	ND			3(高锰酸盐指数)
氯化物	156.2	201.8	< 0.01	0.62			250
硫酸盐	46.8	192.0	7.38	< 0.01			250
硝酸盐(以 N 计)	13.7	15.3	0.95	0.37			10
铝	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025			0.2
铁	< 0.03	0.037	< 0.03	< 0.03			0.3
钠	81.4	154.0	4.47	3.26			200
锰		0.053		< 0.02			0.1
钙	64.9	103.8	0.21	1.57			
镁		32.2		0.25			

1) ND 指未检出;2)总硬度以下指标为 2 组 RO 出水的混合样

渗透系数 $\beta = \frac{Q \times \nu}{P}$ (4)

式中, β 为渗透系数(25℃)[$L/(min \cdot MPa)$]; Q 为 RO 膜渗透流速(L/min); ν 为 25℃时水的粘度校正系数; P 为 RO 膜进水端和浓水端的平均压力

(MPa).渗透系数指示了 RO 膜的渗透特性,反映出膜污染的特征变化.

图 7 显示了 2 组 RO 组件在不同的预处理条件下其渗透性能的变化情况.在第 1 阶段,无论有无 UV 预处理其渗透系数均较稳定,且二者无明显差

异;第 2 阶段,随着运行时间的延长,不同的酸洗条件带来了渗透性能的一些差异,渗透系数的降低说明膜污染的发生与发展,pH 3~4 的酸洗控制条件要好于 pH 2~3.在 RO 污染中,水中胶体的稳定性和溶解性成分对膜面污染起着重要作用^[13],不同的预处理条件对二者在膜面沉积的控制效果存在差异.研究表明,RO 或 NF 膜面污染物主要成分是原水中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 等无机物和硅类的有机物在膜表面形成的沉积物,内层以有机物为主、外层则以无机物为主^[14].

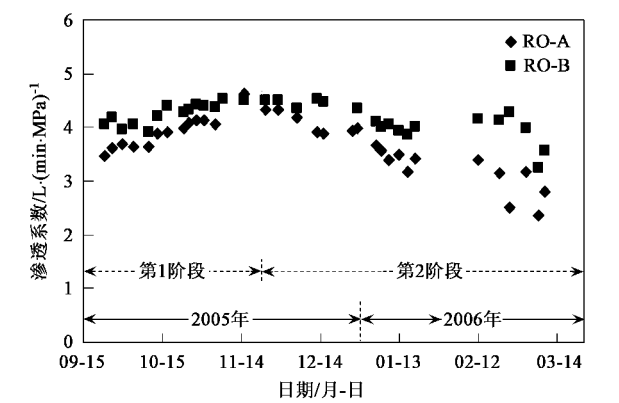


图 7 不同工况下 RO 膜的渗透系数(25℃)

Fig.7 RO permeation coefficient at different conditions

3 结论

- (1)经过生物强化脱氮除磷的 MBR-RO 工艺不但可去除污水中的有机物,还可去除营养物,其出水水质可达饮用水水质标准.
- (2)MBR 工艺用于 RO 膜过滤的预处理是完全可行的,连续 6 个多月的运行无严重的 RO 膜污染发生,因此采用硫酸酸洗等操作条件可有效控制 RO 膜污染.
- (3)针对国内城市污水水质特点,MBR-RO 组合工艺污水回收的技术途径是完全可行的.

参考文献:

[1] Ma H, Allen H E, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent [J]. *Water Res*, 2001, **35**(4):985-996.

[2] Anna M C, Robert C A, David M B. Evaluation of a MBR-RO system to produce high quality reuse water: Microbial control, DBP formation and nitrate[J]. *Water Res*, 2005, **39**:3982-3990.

[3] 林红军, 陆晓峰, 段伟, 等. 膜生物反应器中膜过滤特征及膜污染机理的研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(12): 2511-2517.

[4] 杨琦, 黄霞, 尚海涛, 等. 分置式膜-生物反应器凝胶层膜污染模型研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2344-2349.

[5] 曹斌, 黄霞, 北中 敦, 等. A²/O-膜生物反应器强化生物脱氮除磷中试研究[J]. *中国给水排水*, 2007, **23**(3):22-26.

[6] Yang W B, Cicek N, Ilg J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America[J]. *J Mem Sci*, 2006, **270**: 201-211.

[7] Qin J J, Kekre K A, Tao G H, *et al*. New option of MBR-RO process for production of NEWater from domestic sewage[J]. *J Mem Sci*, 2006, **272**: 70-77.

[8] Kruihof J C, Schippers J C, Kamp P C, *et al*. Integrated multi-objective membrane systems for surface water treatment: pretreatment of reverse osmosis by conventional treatment and ultrafiltration[J]. *Desalination*, 1998, **117**: 37-48.

[9] Gabelich C J, Yun T I, Coffey B M, *et al*. Pilot-scale testing of reverse osmosis using conventional treatment and microfiltration[J]. *Desalination*, 2003, **154**: 207-223.

[10] Karakulski K, Gryta M, Morawski A. Pilot plant studies on the removal of trihalomethanes by composite reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2001, **140**:227-234.

[11] Lozier J, Fernandez A. Using a membrane bioreactor/reverse osmosis system for indirect potable reuse[J]. *Water Sci Tech: Water Supply*, 2001, **5/6** (1):303-313.

[12] López-Ramírez J A, Coello-Oviedo M D, Quiroga-Alonso J M. Comparative studies of reverse osmosis membranes for wastewater reclamation[J]. *Desalination*, 2006, **191**:137-147.

[13] Yiantios S G, Karabelas A J. The effect of colloid stability on membrane fouling[J]. *Desalination*, 1998, **118**:143-152.

[14] Gwon E M, Yu M J, Oh H K, *et al*. Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater [J]. *Water Res*, 2003, **37**:2989-2997.