

处理垃圾渗滤液的纳滤膜元件损坏诊断及修复

田黎黎, 蔡斌, 周俊, 高新, 欧阳鹏
(湖南军信环保股份有限公司, 湖南长沙 410007)

摘要: 长沙市固体废弃物处理场的渗滤液处理分厂出现了纳滤膜压力上涨快、膜两端压差高、化学清洗频繁等生产难题,通过外观检测、有机物截留率检测和探针测试,发现该膜进水端第一节膜元件质量增加了6.67%,对有机物的截留率为87.03%,清液出水偏黄。取污染物检测分析,发现是微生物滋生所产生的生物黏泥,表明该厂膜元件存在严重的微生物污染和一定程度的不可逆氧化损坏。通过投加非氧化性杀菌剂,有效抑制了微生物的繁殖,同时经聚酰亚胺修复剂对纳滤膜进一步修复后,该膜对有机物的截留率提高到了92.73%,出水清澈。

关键词: 纳滤膜; 垃圾渗滤液; 微生物污染; 物理损坏; 氧化损坏

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)21-0104-04

Damage Diagnosis and Repair of Nanofiltration Membrane Element Treating Leachate

TIAN Li-li, CAI Bin, ZHOU Jun, GAO Xin, OUYANG Peng
(Hunan Junxin Environmental Protection Co. Ltd., Changsha 410007, China)

Abstract: The nanofiltration membrane integrated unit in the leachate treatment of the solid waste treatment plant in Changsha City has experienced production problems such as fast increasing pressure, high pressure difference across the membrane, and frequent chemical cleaning. Visual examinations, organic matter retention test, and probe test were implemented. The results showed that the weight of the first membrane element increased by 6.67%, the rejection rate of organic matter was 87.03%, and the effluent was yellowish. Analysis of the pollutant revealed that the pollutant was biological slime produced by the microorganism. The results showed serious microbial contaminations and a certain degree of irreversible oxidative damage. Dosing nonoxidative fungicides effectively inhibited the propagation of bacteria. Meanwhile, the nanofiltration membrane was repaired with a polyimide repair agent. The retention rate increased to 92.73%, and the effluent was clear.

Key words: nanofiltration membrane; leachate; microbial contamination; physical damage; oxidative damage

纳滤膜拥有介于反渗透膜和超滤膜之间的截留分子量,对无机盐的截留率随盐的种类和浓度而改变^[1],本体带有电荷性,同时具有溶解扩散效应,因此在很低的压力下仍对二价或多价离子及相对分子量介于200~500之间的有机物具有较高的截留率^[2,3]。目前,纳滤膜技术广泛应用于饮用水制

备、工业废水和渗滤液处理、生物成分浓缩和提纯、石油开采和提炼等领域^[4-8]。尽管纳滤膜技术在水处理行业应用广泛,但膜的微生物污染、物理损坏和不可逆的氧化损坏等问题依然相当严重^[9-13]。笔者针对长沙市固体废弃物处理场渗滤液处理分厂的纳滤膜进行诊断和修复研究,以解决该厂纳滤膜元

件压力上涨快、清液产率低、膜两端压差高和化学清洗频繁等难题,同时也旨在为进一步提高纳滤膜运行稳定性、研究抗微生物污染纳滤膜提供参考。

1 试验部分

1.1 试验材料与仪器

雷磁 PHS-25 型 COD 消解仪、比色皿、损坏的纳滤膜元件、空心探针、聚酰亚胺修复剂。

1.2 分析指标及方法

COD:膜元件进、出水含有少量氯离子及其他还原性离子,会干扰 COD 的测定,为准确判定水质状况,使用回流法测定 COD。

有机物截留率(η):首先检测进、出水的 COD 含量,然后通过公式 $\eta = 1 - \text{COD}_{\text{出水}} / \text{COD}_{\text{进水}}$ 确定。

色度:采用稀释倍数法检测。

探针测试:把空心探针插入整个膜元件的产水中心管道,引出产水,分段取样检测,计算分段膜对有机物的截留率,即可确认产水在中心管内的分布。

2 检测与分析

2.1 主要设计参数

该厂采用“外置式 MBR + NF/RO”深度处理工艺处理高氨氮渗滤液,其中超滤膜选用 PVDF 材质、错流过滤的管式膜,孔径为 1 ~ 50 nm,运行通量为 68 L/(m² · h),超滤产水水质满足 SDI(淤泥密度指数) ≤ 2、浊度 ≤ 0.2 NTU。超滤清液经纳滤进水泵送至纳滤集成装置,纳滤膜选用陶瓷 NF-270 型的聚酰胺卷式复合膜,孔径 > 1 nm,设计处理量为 600 m³/d,清液产率为 85%,膜通量为 16.9 L/(m² · h),总膜面积为 1 258 m²,设计运行压力为 0.5 ~ 1.5 MPa,2 年的使用寿命,化学清洗频率为每月 1 次,单套纳滤装置共有压力容器 6 支,每支压力容器有 6 个膜元件,出水水质满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)中生活垃圾填埋场水污染物排放标准。

2.2 纳滤膜机组运行情况

该纳滤膜机组实际运行压力为 0.7 ~ 1.2 MPa,清液产率为 85%,出水偏黄,膜前后端压差增长率约为 0.039 MPa/d,每 8 d 进行一次化学清洗。纳滤膜在第 1 ~ 8 天的跨膜压差分别为 0.718、0.764、0.801、0.842、0.892、0.927、0.966、0.989 MPa。

2.3 膜元件检测与分析

2.3.1 外观检测

首先把该膜元件拆卸、晒干、称重,结果显示进

水端第一节膜元件质量为 15.68 kg,与出厂质量 14.70 kg 相比,增加了 6.67%;同时,该膜元件网格冲出现象严重,网格冲出约 8.5 mm,膜元件受到超过其可承受的压力冲击,说明该膜可能存在有机物或微生物污染和物理损坏。

2.3.2 有机物截留率及色度检测

对该膜机组进行有机物截留率和色度评价,保持清液产率为 85%,取膜机组的进、出水水样检测 COD 含量和色度,连续检测 3 d,结果显示该膜元件对有机物的截留率为 87.03%,清液出水色度为 8 倍。对比新膜(有机物截留率为 93.84%、色度为 2 倍),对有机物的截留率下降了 6.81%、色度增加了 6 倍,说明膜元件可能存在氧化和其他损坏。

2.3.3 探针测试

为了确定纳滤膜元件是否存在因机械损坏或化学损坏而导致的渗漏或不正当操作而导致的背压现象,并确定膜元件物理泄漏点的具体位置,实施探针测试。中心管探测结果显示,靠近进水端的出水明显变黄、有机物含量高,说明膜元件存在明显的物理损坏。

2.3.4 污染物检测分析

取纳滤膜表面的污染物先后经 550、950 °C 灼烧,检测有机物、碳酸盐和铁含量。结果表明,污染物主要由有机物构成(有机物含量约为 73%),为微生物滋生所产生的生物黏泥,同时含有极少量的碳酸盐垢(含量约为 8%),进一步确定该膜存在严重的微生物污染。

3 结果与讨论

3.1 非氧化性杀菌剂试验

将非氧化性杀菌剂投加到纳滤膜机组,杀菌剂浓度控制为 7.46 mg/L。在投加非氧化性杀菌剂前后,分别统计纳滤膜机组连续运行 8 d 后的跨膜压差上涨幅度。结果表明,同一机组在投加非氧化性杀菌剂后,跨膜压差上涨幅度降低了 0.031 MPa/d。可知,投加非氧化性杀菌剂能起到缓解膜压力快速上涨的作用。原因分析:投加杀菌剂前,微生物进入膜后滋生繁殖,同时超滤产水含有 600 ~ 900 mg/L COD 为微生物的繁殖提供能量,随着微生物的快速繁殖和死亡,产生了生物黏泥,进而堵塞了膜表面通道;投加杀菌剂后,杀菌剂能抑制微生物的繁殖,从而有效抑制了生物黏泥的形成,进而起到缓解膜压力快速上涨和减少化学清洗频率的作用。

3.2 聚酰亚胺修复试验

配制浓度为0.2%的修复剂溶液,用柠檬酸调节pH值为2,手动控制清洗循环压力为正常运行压力的1.1倍,稳定后清洗40 min,循环结束后正常开机运行,取样检测膜修复前后对有机物的截留率及出水色度,结果见表1。可以看出,纳滤膜经聚酰亚胺修复后,对有机物的截留率提高了5.7%,色度提高了4倍,但比新膜稍差。

表1 纳滤膜修复前后对有机物的截留率及出水色度

Tab.1 Rejection rate of organic matter and effluent color before and after NF membrane repair

项 目	有机物截留率/%	色度/倍
新膜	93.84	2
修复前	87.03	8
修复后	92.73	4

注: 修复前数据是修复前3 d的平均值;修复后数据是修复后连续运行30 d的平均值。

膜机组修复后连续运行30 d的数据见图1。

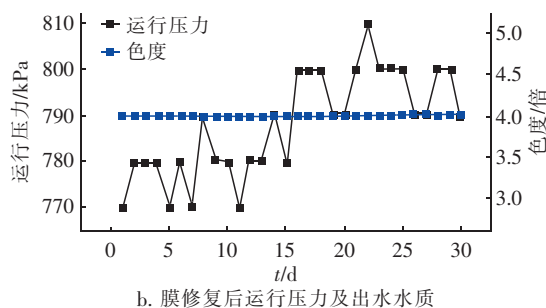
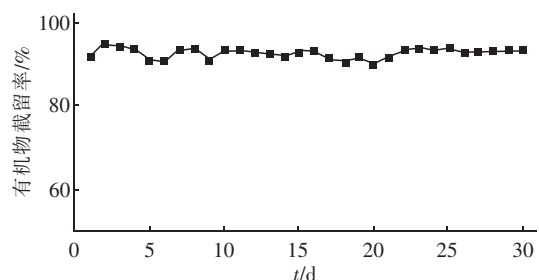


图1 膜机组修复后连续运行30 d的稳定性试验结果

Fig.1 Stability test results of continuous operation for 30 d after membrane repair

从图1可以看出,纳滤膜经聚酰亚胺修复后,对有机物的截留率和出水水质稳定,且运行压力上涨缓慢,同样起到了缓解膜压力快速上涨和减少化学清洗频率的作用。原因分析:聚酰亚胺是一种含有氨基亲水基团且易成膜分子,同时该厂的纳滤膜是聚酰胺材质的复合膜,氧化后表现出羧基官能团特

性^[14],因此聚酰亚胺利用氢键的吸引力附着在纳滤膜表面,从而提高膜的截留性能。因氢键牢固稳定,因此膜修复后,不影响膜的运行稳定性。

4 结论

针对长沙市固体废弃物处理场渗滤液处理分厂的纳滤膜集成机组异常现象,在诊断研究纳滤膜的过程中,通过一系列的定性、定量检测分析,确定该膜运行异常是由微生物污染和一定程度不可逆氧化损坏引起的。为此,提出了投加杀菌剂和膜修复剂修复的可行性方案,起到了缓解膜压力快速上涨和减少化学清洗频率的作用,出水水质清澈,降低了运行和维护成本,提高了膜的使用寿命和运行稳定性。该方案只能暂时缓解该厂实际出现的问题,并不能完全使膜恢复到最佳性能状态,但也为进一步提高纳滤膜运行稳定性和抗微生物污染纳滤膜的研究提供了方向。

参考文献:

- [1] 王晓琳,涂丛慧,周波,等. 纳滤膜孔结构、荷电性质、分离机理及电动力学性质研究进展[J]. 膜科学与技术, 2011,31(3):127-134.
Wang Xiaolin, Tu Conghui, Zhou Bo, et al. The researches on the pore structure, charge property, separation mechanism and electrokinetic phenomena of nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2011,31(3):127-134(in Chinese).
- [2] Lin J Y, Ye W Y, Zeng H M, et al. Fractionation of direct dyes and salts in aqueous solution using loose nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2015,477:183-193.
- [3] Mohammad A W, Teow Y H, Ang W L, et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. Desalination, 2015,356:226-254.
- [4] 赵新华,张亚雷,褚华强,等. 中空纤维纳滤膜在水处理中的应用研究综述[J]. 净水技术, 2017,36(1):14-21.
- [5] Zhao Xinhua, Zhang Yalei, Chu Huaqiang, et al. Overview of application research on water treatment with hollow fiber nanofiltration membrane[J]. Water Purification Technology, 2017,36(1):14-21(in Chinese).
- [5] 白祖国,彭文博,熊福军,等. 纳滤膜技术在咖啡提取物浓缩中的应用[J]. 湖北农业科学, 2017,56(13):2516-2518.
- Bai Zuguo, Peng Wenbo, Xiong Fujun, et al. Application

- of concentration of morphine extraction solution by nanofiltration membrane technology [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2017, 56(13): 2516 – 2518 (in Chinese).
- [6] 范益群, 漆虹. 陶瓷纳滤膜制备与应用研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1786 – 1793.
Fan Yiqun, Qi Hong. Research progress of ceramic nanofiltration membranes [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(6): 1786 – 1793 (in Chinese).
- [7] 王胜智, 吴克宏, 张跃峰, 等. 纳滤膜技术及其应用[J]. 能源研究与信息, 2005, 21(2): 106 – 111.
Wang Shengzhi, Wu Kehong, Zhang Yuefeng, *et al.* Nanofiltration-membrane technique and its application [J]. Energy Research and Information, 2005, 21(2): 106 – 111 (in Chinese).
- [8] 孙鹏. 膜技术在水处理行业中的应用研究[J]. 盐科学与化工, 2017, 46(2): 1 – 4.
Sun Peng. Application of membrane separation technique in the field of water treatment [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2017, 46(2): 1 – 4 (in Chinese).
- [9] 魏源送, 王健行, 岳增刚, 等. 纳滤膜技术在废水深度处理中的膜污染及控制研究进展[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 1 – 10.
Wei Yuansong, Wang Jianxing, Yue Zenggang, *et al.* Fouling and control of nanofiltration membrane in the advanced treatment of wastewater: An overview [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(1): 1 – 10 (in Chinese).
- [10] 蔡志奇, 梁松苗. 抗氧化复合反渗透膜的制备及其在强氧化环境下结构与性能研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(1): 20 – 24.
Cai Zhiqi, Liang Songmiao. Preparation of antioxidative composite reverse osmosis membranes and characterization of their structures and performance with strong oxidants [J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(1): 20 – 24 (in Chinese).
- [11] 姜宝鑫, 杨庆峰. 反渗透膜生物污染的研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1554 – 1561.
Jiang Baoxin, Yang Qingfeng. Research advances in biofouling of reverse osmosis membrane [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8): 1554 – 1561 (in Chinese).
- [12] 罗敏, 王占生, 侯立安. 纳滤膜污染的分析与机理研究[J]. 水处理技术, 1998, 24(6): 318 – 323.
Luo Min, Wang Zhansheng, Hou Li'an. Study on the identification and mechanism of the nanofiltration membrane fouling [J]. Technology of Water Treatment, 1998, 24(6): 318 – 323 (in Chinese).
- [13] 陈健华, 黄霞. 纳滤膜过滤 MBR 出水的污染原因与清洗方法[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2481 – 2487.
Chen Jianhua, Huang Xia. Fouling reasons and cleaning methods of nanofiltration membrane filtrated with the effluent of membrane bioreactor [J]. Environmental Science, 2008, 29(9): 2481 – 2487 (in Chinese).
- [14] 董冰岩. 聚酰胺反渗透复合膜的氯化降解及其修复的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
Dong Bingyan. Study on the Surface Chlorination and Rejuvenation of the Aromatic Polyamide Thin-film Composite Reverse Osmosis Membrane [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci – Tech University, 2015 (in Chinese).



作者简介: 田黎黎(1990 –), 男, 湖南邵阳人, 大学本科, 工程师, 从事渗滤液处理研究工作。

E – mail: 315918657@ qq. com

收稿日期: 2018 – 04 – 12