

医院污水污染膜的污染特征及清洗技术研究

李秀芬^{1,2,3}, 周强⁴, 陈春梅^{1,2,3}, 张林中⁴,
任月萍^{1,2,3}, 商海波⁴, 王新华^{1,2,3}

(1. 江南大学 环境科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122;
3. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009; 4. 江苏蓝天沛尔膜业有限公司, 江苏 宜兴 214200)

摘要: 医院污水水质水量变化大而且成分十分复杂, 含有大量病毒等有毒有害物质。膜生物反应器 (Membrane bioreactor, MBR) 技术已在工业废水领域得到广泛应用, 但膜污染始终是制约其稳定运行的关键问题之一。针对医院污水 MBR 处理工程的污染膜, 采用 x 射线能谱分析仪 (Energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX) 分析其表面元素组成, 确定最适清洗方案, 可为 MBR 技术的稳定运行提供有益参考。结果表明, 与其他季节相比, 秋季污染膜表面元素组成最为复杂, 为有机和无机交叉污染。室温条件下, 质量分数 0.5% 柠檬酸和质量分数 0.1% 次氯酸钠可分别有效清除污染膜表面的无机和有机污染物。关于清洗顺序, 先柠檬酸后次氯酸钠清洗的效果较佳, 柠檬酸去除无机物使得膜污染层变得疏松, 为后续次氯酸钠清洗创造了有利条件, 清洗膜的膜表面元素组成与新膜基本一致, 其孔隙率、平均孔径及接触角与新膜也相差不大, 分别为 0.858、0.104 μm 和 $(69.20 \pm 0.115)^\circ$ 。

关键词: 废水处理; 次氯酸钠; 污染物; 过滤性能

中图分类号: X 703 文章编号: 1673-1689(2019)04-0084-06 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.04.013

Properties of Fouled Membrane by Hospital Wastewater and Its Cleaning

LI Xiufen^{1,2,3}, ZHOU Qiang⁴, CHEN Chunmei^{1,2,3}, ZHANG Linzhong⁴,
REN Yueping^{1,2,3}, SHANG Haibo⁴, WANG Xinhua^{1,2,3}

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Cooperative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China; 4. Jiangsu Lantian Peier Membrane Co., Ltd., Yixing 214200, China)

Abstract: With a large amount of hazardous matter, such as virus, hospital wastewater experiences frequent variation in wastewater quality and quantity. Membrane bioreactor (MBR) technology has been extensively used in industrial wastewater treatment plants. However, membrane fouling always is one of key bottlenecks to obstacle the stable operation of MBR. Aimed at fouled membrane from

收稿日期: 2016-08-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400707); 江苏省科技支撑计划-社会发展项目(BE2014606); 江苏省“六大人才高峰”项目(2011-JNHB-004)。

作者简介: 李秀芬(1968—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为环境生物技术及污水资源化。E-mail: xfli@jiangnan.edu.cn

引用本文: 李秀芬, 周强, 陈春梅, 等. 医院污水污染膜的污染特征及清洗技术研究[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(04): 84-89.

hospital wastewater treatment plant, the optimal chemical cleaning strategy can be determined based on surface fouling element analysis using energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX). It is helpful for chemical cleaning of fouled membrane modules in wastewater treatment plant. The results showed that, compared with other seasons, the elements in/on fouled membrane surface in autumn season was most complicated, and organic elements were overlapped with inorganic. Under room temperature, organic and inorganic elements were effectively removed by 0.5% citric acid and 0.1% sodium hypochlorite, respectively. Concerning the cleaning order, the better method was firstly citric acid cleaning followed by sodium hypochlorite. The removal of inorganic elements by citric acid made fouling layer softer and was favorable for subsequent sodium hypochlorite cleaning. The element components of cleaned membrane surface were similar to those of new one. Also, the porosity rate, average pore size and contact angle of cleaned membrane with 0.858, 0.104 μm and $69.20 \pm 0.115^\circ$ was approximate to those of new one.

Keywords: wastewater treatment, sodium hypochlorite, pollutants, filterability

医院污水主要来自诊疗室、化验室、手术室、动物房、洗衣房、X线照相洗印、同位素治疗诊断及一些日常生活排水,与其他类型废水相比,不仅水质水量变化大而且成分十分复杂,除含有悬浮物(suspended solid, SS)、生物需氧量(biological oxygen demand, BOD)和化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)外,还含有大量的寄生虫卵、病毒、药物、诊断试剂和消毒剂等有毒有害物质,若直接排放,会对自然环境和人体健康造成极大危害^[1-3]。目前,我国医院废水处理设施的自动化程度较低,在处理过程中,管理人员无法避免与污水、污泥的接触,易造成病原体感染。江洪勇^[4]采用膜生物反应器(Membrane bioreactor, MBR)处理医院废水,发现其对病原微生物有较好的去除效果。然而,MBR工艺不可避免的膜污染问题阻碍了其长期稳定运行及进一步推广应用^[5-7]。化学清洗是解决膜污染问题的主要方法之一^[8-10],污染膜清洗可在一定程度上恢复膜通量及其过滤性能,延长膜的使用寿命,具有较为重要的实践价值^[11-12]。

针对医院污水 MBR 处理工程的污染膜,采用 X 射线能谱分析仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)分析其表面元素组成,据此选择清洗剂并进行清洗条件优化,确定最适清洗方案,综合评价清洗膜性能,旨在为 MBR 技术的稳定运行及进一步推广应用提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 污染膜来源

新膜及污染膜取自江苏蓝天沛尔膜业有限公司,其中,污染平板膜取自某医院污水处理工程,进水中 COD 为 150~260 mg/L, SS 为 20~80 mg/L, pH 为 7~8。MBR 采用恒通量运行,水力停留时间为 (10 ± 1) h。膜材质为聚偏氟乙烯(polyvinylidene-fluoride, PVDF),膜平均孔径为 0.104 μm ,肉眼观察,新膜表面呈白色,医院污水污染膜呈黄色,清水无法洗去,膜受到严重污染,大量的污染物质附着在膜表面及膜孔内,其数码照片如图 1 所示。为实验开展,将新膜及污染平板膜分别裁剪成若干有效过滤面积为 33.2 cm^2 圆形膜片,备用。

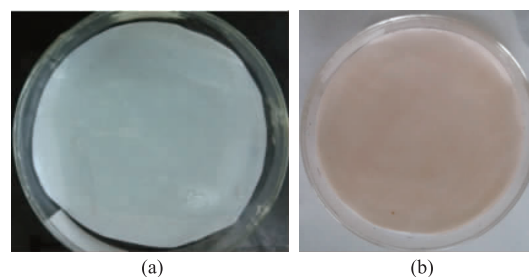


图 1 新膜及污染膜的数码照片

Fig. 1 Digital photos of new and fouled membranes

1.2 实验方法

取上述圆形污染膜片放入 500 mL 烧杯中,添加一定浓度的不同清洗剂进行静态化学清洗,分别研究清洗剂浓度、清洗温度及组合清洗条件对膜通

量恢复率的影响。

1.3 分析测试项目与方法

膜标准通量、通量相对恢复率、膜孔隙率和膜的平均孔径采用文献[13]的方法测定。接触角通过光化学接触角测量仪测定(型号为OCA-40)。清洗前后的膜片,采用去离子水缓慢冲洗并烘干后,送至华东理工大学分析测试中心进行EDX分析,获得EDX谱图。

2 结果与讨论

2.1 污染前后膜表面能谱分析

表1给出了医院污水污染膜表面元素的质量百分比。与新膜相比,4、7月和次年1月污染膜表面出现氧元素,质量百分比分别为4.06%、5.44%和8.30%,而10月除出现5.48%的氧元素外,还出现了

Al、Mn和Ca,相应质量百分比为0.30%、1.53%和0.42%,无机金属元素共2.25%。可见,4、7月和1月膜面污染物为有机物污染,而10月膜面污染物除有机污染物外,还含有少量无机污染物,此时,污染膜的膜通量衰减了66.7%。由于10月膜污染较为复杂,属有机和无机物交叉污染,因此,采用该污染膜进行后续化学清洗研究。

2.2 清洗剂类型对清洗效果的影响

针对膜表面无机污染物,常用的酸性清洗剂较多,其中,柠檬酸可溶解去除钙盐及金属氧化物等无机污染物(反应式1)^[14],也可使溶液pH降低,其质量分数0.5%溶液的pH值为1.98。图2给出了柠檬酸质量分数对清洗效果的影响。



表1 不同季节医院废水污染膜膜面元素组成

Table 1 Elements on fouled membrane by hospital wastewater in different seasons

元素	新膜	4月	7月	10月	次年1月
C	48.05	39.24	35.78	39.31	36.83
N	—	—	—	—	—
O	—	4.06	5.44	5.48	8.30
F	51.95	56.71	58.78	52.97	54.87
Al	—	—	—	0.30	—
Mn	—	—	—	1.53	—
Ca	—	—	—	0.42	—

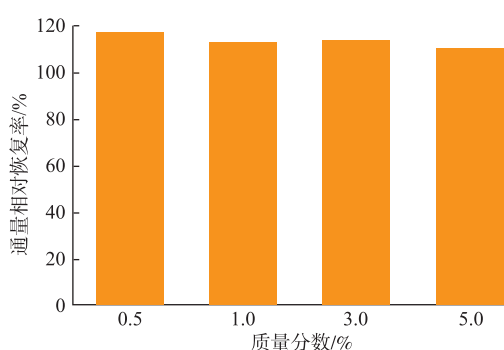


图2 柠檬酸质量分数对清洗效果的影响

Fig. 2 Influence of citric acid concentration on cleaning efficiency

可见,随柠檬酸质量分数升高,膜通量相对恢复率基本不变,质量分数0.5%柠檬酸溶液清洗时,膜通量为436.6 L/(m²·h);质量分数1%柠檬酸溶液清洗时,膜通量为417.3 L/(m²·h);质量分数3%柠檬酸溶液清洗时,膜通量为431.7 L/(m²·h);质量分

数5%柠檬酸溶液清洗时,膜通量为423.3 L/(m²·h)。可能是因为膜面无机污染物较少,质量分数为0.5%柠檬酸溶液即可满足清洗要求。

碱性清洗剂对膜表面有机污染物具有较好的溶解作用,其中最常用的碱洗剂是次氯酸钠,其溶解产生的活性氯特别适合膜孔污染的清除。首先,次氯酸钠溶液呈碱性,碱可和膜面脂肪类物质发生皂化反应,并与膜面蛋白质等有机污染物反应,通过反应生成可溶性物质,水解去除。其次,次氯酸钠杀菌效果明显,它溶于水产生的次氯酸分子较小,不带电荷,可渗入菌(病毒)体内进而杀死病原微生物。另外,生成次氯酸是漂白剂的有效成分,使次氯酸钠有一定的漂白功能,可使清洗膜恢复如新。图3给出了不同质量分数次氯酸钠的膜清洗效果。可见,使用不同质量分数的次氯酸钠溶液对污染膜进行清洗时,随次氯酸钠溶液质量分数升高,膜通量相对恢复率呈明显上升趋势,膜通量依次为1212.1、

1 374.9、1 393.0 L/(m²·h)和1 664.4 L/(m²·h)。同时,0.1%和0.3%次氯酸钠清洗后膜通量相差不大。陆隽^[15]研究了化学清洗对聚氯乙烯(Polyvinyl chloride,PVC)超滤膜的影响,0.5%和1%次氯酸钠浸泡污染膜后,有膜孔扩张现象,过高浓度的次氯酸钠对膜结构有一定影响。因此,本研究认为质量分数为0.1%的次氯酸钠较佳。

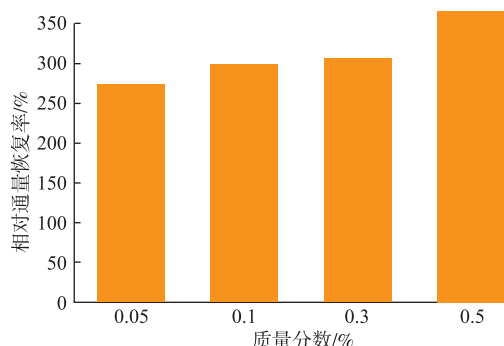


图3 次氯酸钠质量分数对清洗效果的影响

Fig. 3 Influence of NaClO concentration on cleaning efficiency

2.3 清洗温度对清洗效果的影响

温度可改变化学反应平衡、化学反应动力学及污染物与反应产物的溶解度,增加传质速率,使反应产物尽快扩散。同时,升高温度有助于膜孔扩张和孔内污物洗出,但温度过高则对膜造成一定程度的损害,图4给出了清洗温度(25、35℃和45℃)对膜通量相对恢复率的影响。可见,质量分数0.5%柠檬酸清洗时,随清洗温度升高,清洗通量恢复率呈下降趋势,依次为101%、93%和81%,室温(25℃)时清洗效果较好。质量分数0.1%次氯酸钠清洗时,随清洗温度升高,通量恢复率呈先下降后上升的趋势,出于经济考虑,质量分数0.1%次氯酸钠的较佳清洗温度也宜采用室温(25℃)。

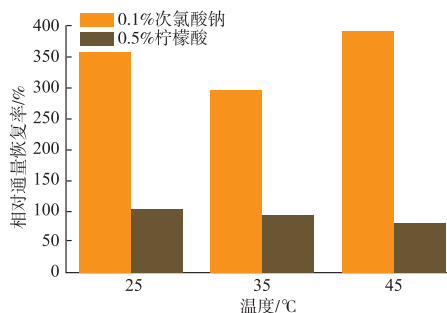


图4 清洗温度对清洗效果的影响

Fig. 4 Influence of cleaning temperature on cleaning efficiency

2.4 医院污水污染膜的组合清洗技术研究

表2给出了柠檬酸、次氯酸钠和超声的组合清洗方法,图5为组合清洗的清洗效果。可见,先酸洗后碱洗与先碱洗后酸洗的膜通量恢复率分别为314%及296%,先酸洗后碱洗的清洗效果优于先碱洗后酸洗。柠檬酸兼具无机物质的溶解及络合能力,这些物质的溶解及络合去除使膜表面污染层孔隙率增加,后续清洗剂与膜面污染物质的接触更加充分,进而加快清洗反应的速度,整体清洗效果得到提高。无论先酸洗后碱洗还是先碱洗后酸洗,增加超声清洗后,清洗效果均优于不加超声的清洗,说明超声辅助化学清洗有助于清洗效果的提高。

表2 柠檬酸、次氯酸钠与超声的组合清洗方案

Table 2 Composite cleaning strategies of citric acid, sodium hypochlorite and ultrasound

组合	组合 1	组合 2
1	柠檬酸	次氯酸钠
2	次氯酸钠	柠檬酸
3	柠檬酸(超声)	次氯酸钠(超声)
4	次氯酸钠(超声)	柠檬酸(超声)

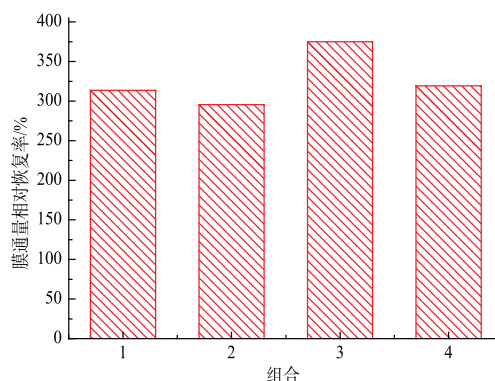


图5 组合清洗的清洗效果

Fig. 5 Cleaning efficiency of composite cleaning strategies

2.5 清洗膜性能分析

图6是清洗膜的EDX谱图,表3是膜表面污染物中元素的质量百分比。可以看出,清洗后膜面的污染物只有C、O和F元素,与清洗前污染膜的EDX谱图相比,大部分元素均被去除,表明清洗效果良好,污染物质得到很好的去除。表4为新膜、污染膜及清洗膜的孔隙率、平均孔径和接触角。对比可见,污染膜的平均孔径低于新膜及清洗膜,说明膜孔被污染物堵塞。而与新膜相比,清洗膜的孔隙率、平均孔径及接触角均相差不大,说明清洗效果良好。

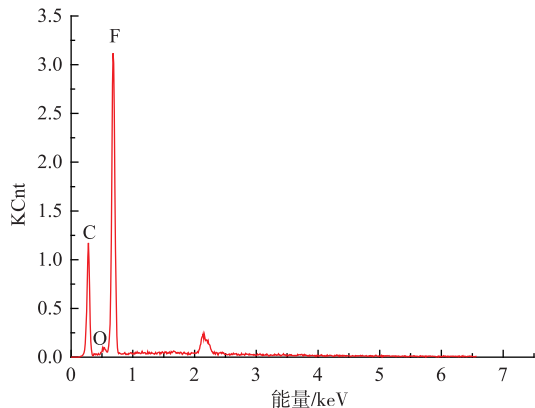


图 6 清洗膜的 EDX 谱图

Fig. 6 EDX spectra of cleaned membrane

表 3 清洗膜膜表面元素的质量百分比

Table 3 Percentage of elements on cleaned membrane surface

元素	质量百分比/%
C	38.47
O	2.37
F	48.09

表 4 新膜、污染膜和清洗膜的性能参数

Table 4 Parameters of new,fouled and cleaned membranes

参数	新膜	污染膜	清洗膜
孔隙率	0.822	0.771	0.858
平均孔径/ μm	0.104	0.041	0.104
接触角/ $^{\circ}$	65.01 ± 0.418	—	69.20 ± 0.115

3 结 语

医院污水 MBR 处理工程污染膜主要膜面污染物为有机物,含少量无机物,10 月膜污染较为复杂,属有机和无机物交叉污染。

EDX 分析表明,清洗后膜面的元素组成为 C、O 和 F,膜面污染物已被有效清除,清洗膜的孔隙率、平均孔径及接触角与新膜相差不大,分别为 0.858、0.104 μm 和 $(69.20\pm0.115)^{\circ}$,清洗效果良好。

参考文献:

[1] ZHOU Jian,WANG Sanfan,XUE Zhiqiang,et al. Disinfection of hospital wastewater by $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2$ anode [J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**,2014,8(10):4110-4114.(in Chinese)

[2] WANG Yunmei. Case study on modification of a communicable disease hospital[J]. **Technology of Water Treatment**,2016,42(3):125-127.(in Chinese)

[3] LI Chaoran. Study on constructed wetland to treat hospital wastewater[J]. **Water & Wastewater Engineering**,2010,36(11):86-88.(in Chinese)

[4] JIANG Hongyong. Case study on hospital wastewater treatment using membrane bioreactor[J]. **Resources Economization & Environment**,2013(3):67-68.(in Chinese)

[5] LE-CLECH P,CHEN V,FANE A G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment[J]. **Journal of Membrane Science**,2006,284(1/2):17-53.

[6] CHEN Chunmei,ZHANG Jun,LI Xiufen,et al. Effect of aeration intensity on the components of extracellular polymeric substances and their distribution in membrane bioreactor system[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2015,34(9):920-925.(in Chinese)

[7] DREWS A. Membrane fouling in membrane bioreactors-characterisation,contradictions,cause and cures[J]. **Journal of Membrane Science**,2010,363(1/2):1-28.

[8] SOFIA A,NG W J,ONE S L. Engineering design approaches for minimum fouling in submerged MBR[J]. **Desalination**,2004,160(1):67-74.

[9] LEE H,AMY G,CHO J,et al. Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter[J]. **Water Research**,2001,35(14):3301-3308.

[10] WANG Lili,SONG Wuchang. The research of the chemical cleaning technique for the membrane bioreactor[J]. **Water Science**

- & Engineering, 2008(1):68-70.(in Chinese)
- [11] ZHOU Yan, LI Ji, Lu Xiaomei, et al. Domestic wastewater treatment and membrane fouling control by an innovative MBR system combined with adsorption and rough-sedimentation[J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2013, 7(12):4648-4652.(in Chinese)
- [12] DING Hui, PENG Zhaoyang, LI Yi, et al. Treatment of oilfield produced water by inorganic ceramic membrane[J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2014, 7(4):1399-1404.(in Chinese)
- [13] CHEN Chunmei, LI Xiufen, LIU Chunyan, et al. Study on the composite cleaning technology of the membrane fouled by dyeing textile wastewater[J]. **Membrane Science and Technology**, 2015, 35(6):87-92.(in Chinese)
- [14] ZHAO Y, WU K, WANG Z, et al. Fouling and cleaning of membrane-a literature review[J]. **Journal of Environmental Sciences**, 2000, 12(2):116-126.
- [15] 陆隽. 化学清洗对中空纤维式 PVC 超滤膜性能的影响研究[D]. 广东:华南理工大学, 2012.

科技信息

欧盟修订源自南极磷虾的脂溶性提取物作为新型食品成分的磷脂含量

2019年1月24日,欧盟委员会发布法规(EU) 2019/108,根据欧洲议会和理事会关于新食品的法规(EU)2015/2283,修订欧盟委员会法规 (EU)2017/2470 中授权的新型食品联盟清单,将源自南极磷虾的脂溶性提取物 [lipid extract from Antarctic Krill (*Euphausia superba*)] 作为新型食品成分的磷脂含量修订为: $\geq 35\%$ 至 $< 60\%$ 。该法规在欧盟官方公报上公布后的第20日生效。

[信息来源]中华人民共和国海关总署. 欧盟修订源自南极磷虾的脂溶性提取物作为新型食品成分的磷脂含量[EB/OL]. (2019-1-29). <http://www.customs.gov.cn/>

欧盟 EFSA 确定大麻二酚(CBD)为新奇食品

欧洲食品安全局(EFSA)已将大麻二酚(CBD)重新分类为新奇食品,这意味着 CBD 及大麻衍生的食品补充剂在欧洲不能合法销售。该项规定适用于 CBD 提取物、CBD 作为食品成分所添加的产品(比如大麻籽油)。该项规定也适用于含 CBD 其它植物的提取物。合成 CBD 被视作新奇产品。

[信息来源]中华人民共和国海关总署. 欧盟 EFSA 确定大麻二酚(CBD)为新奇食品 [EB/OL]. (2019-2-3). <http://www.customs.gov.cn/>