

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 65/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480026495.X

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100438956C

[22] 申请日 2004.9.27

[21] 申请号 200480026495.X

[30] 优先权

[32] 2003.9.30 [33] FR [31] 0311452

[86] 国际申请 PCT/FR2004/002437 2004.9.27

[87] 国际公布 WO2005/032698 法 2005.4.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.14

[73] 专利权人 底格里蒙公司

地址 法国马尔迈松

[72] 发明人 C·朗格莱

[56] 参考文献

DE4325937A1 1995.2.9

JP8215681A 1996.8.27

CN1407911A 2003.4.2

US6197203B1 2001.3.6

JP2002191942A 2002.7.10

膜生物反应器中膜的堵塞与清洗的机理研究. 邹联沛, 王宝贞, 张捍民. 给水排水, 第 26 卷第 9 期. 2000

审查员 王 刚

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

避免过滤膜堵塞的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于防止或减少过滤膜堵塞的方法, 该过滤膜尤其在处理流出液如废水时使用, 其特征在于它包括向待过滤的流出液中添加天然有机吸附剂, 所述天然有机吸附剂用于捕获堵塞过滤膜的分子和颗粒。

1. 一种用于防止或减少过滤膜堵塞的方法，该过滤膜在处理流出液时使用，该方法的特征在于它包括向待过滤的流出液中添加平均干物质浓度低于或等于 2g/l 的生物絮凝物，所述生物絮凝物用于捕获堵塞过滤膜的分子和颗粒。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述流出液由废水组成。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在於所述生物絮凝物由来自膜过滤装置上游的生物污泥组成。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在於所述生物絮凝物由来自不同处理站上游的生物污泥组成。

5. 权利要求 4 的方法，其特征在於所述污泥可注入到用于由淡水、微咸水或海水生产饮用水的物理化学可饮用化处理站中。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在於生物絮凝物被直接引入到过滤槽中。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在於生物絮凝物在过滤膜之前被引入到待过滤的流出液中。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在於连续供应生物絮凝物。

9. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在於间歇式供应生物絮凝物。

避免过滤膜堵塞的方法

本发明涉及改进过滤膜性能的方法，所述过滤膜用于处理流出液，尤其是富含有机物的废水，如二次废水。本发明方法的目的是防止这些膜的堵塞。

对于本领域技术人员来说，已知微滤膜、超滤膜、纳滤膜或反渗透膜容易因各种物质而引起堵塞，这些物质是：悬浮物、有机物、生物有机物(细菌、藻类)。这些物质的识别以及堵塞机理是在文献中描述的众多研究工作的主题。

这些物质大量存在于例如常规废水处理系统的流出液中，从而使得这些流出液具有特别堵塞的特征，导致膜上的过滤难以进行。

对于本领域技术人员来说，过滤膜的工业应用以及所处理流出液(尤其是富含堵塞物质的二次废水)的特别堵塞的特性通过下面将回顾的限制性和高成本的操作工序来体现。

1/补救(curative)措施：涉及到化学洗涤操作工序，当膜被堵塞时旨在恢复膜的性能。这些化学洗涤方案在试剂及其计量的选择方面以及在使用频率方面越来越具有侵害性，从而损害了膜的使用寿命并强烈地影响处理的经济性：试剂成本及其处理(排出)、由此导致的生产停工的成本、以及环境的影响。

和/或：

2/预防措施：除了优化膜上游的处理系统以外，为了更好地控制膜的堵塞，常常使用最后的修整(finition)预处理(额外的预处理)。这些预防措施通过文献中描述和以下回顾的下述处理来体现：

预氯化：这涉及到添加含量范围为 1-10mg/l 的次氯酸钠。这个方案在文献中常常被描述为在超滤膜和微滤膜的上游，用以控制生物堵塞。在这个方面，可以提及以下的相关出版物，它们公开了这种技术的工业应用：

P. Cote 等, 2001, Immersed membrane ultrafiltration for tertiary treatment of sewage effluent (用于污水三级处理的浸渍膜超滤作用), Proc. IWA Congress Wastewater Reclamation and reuse, 2001 年 9 月, Tel Aviv, Israel;

Van Houtte E. & Verbauwhe J., 2003, Re-use of wastewater effluent for indirect production of drinking water in Flanders, Belgium (用于比利时佛兰德斯饮用水的间接生产的废水流出液的再利用), Proc. AWWA Congress of Atlanta, 2003;

Gullet 等, 2003, Advanced wastewater treatment and water reclamation using membrane filtration in Charlotte, North America (在北美夏洛特市的使用膜过滤的高级废水处理和水再生), Proc. AWWA Congress of Atlanta, 2003.

这个可选方案尤其具有下述缺陷:

- 取决于所使用的膜类型而产生的氧化副产物不可能在膜上保留。在这种情况下则在处理过的水中出现氧化副产物, 并且它们的除去需要麻烦且高成本的后处理(反渗透, 吸附等);

- 当氧化剂的残留含量与接受的介质或者处理过的水的再利用类型不相容时或者与不耐氧化剂的膜的第二阶段不相容时(使用例如复合聚酰胺膜的 UF 或 MF 和反渗透组合的情况), 需要对过滤的流出液进行脱氯步骤。

定量添加氯胺: 当膜的组成与氯不相容(不耐氧化剂的膜)时, 一种替代预氯化的方案是定量添加氯胺。这种替代方案在文献中描述为在聚丙烯微滤膜的上游, 或者更常用地, 在反渗透膜的上游。

微凝结: 第二种替代预氯化技术的方案在于在用于处理的流出液在膜上流过之前, 将微剂量的凝结剂注入到该流出液中, 以便控制膜的堵塞, 其中该凝结剂使悬浮的胶态物质去稳定。这项技术在 EP-A-1239943 中进行了描述。

下述文献公开了二次废水处理的工业应用:

Van Gottberg 等, 2003, World's largest membrane-based water

reuse project(世界上最大的基于膜的水再利用工程), Proc. AWWA Congress of Atlanta 2003;

Wilf M. & Alt S., 2000, Application of low fouling RO membrane element for reclamation of municipal wastewater(低结垢 RO 膜部件在城市废水再生中的应用), Proc. IWA Congress Membrane Drinking and Industrial Water Production, 2000 年 10 月, 法国巴黎;

而且在下述文献中公开了海水处理的应用:

Brehant A. 等, 2002, Assessment of ultrafiltration as a pretreatment of reverse osmosis membrane for surface seawater desalination(作为表面海水脱盐的反渗透膜预处理的超滤作用的评估), Proc. Conference on Membrane in Drinking Water and Industrial Water Production, Mulheim an der Ruhr, 2002 年 9 月 22-26 日, pp775-784;

D. Vial 等, 2002, Seawater RO pre-treatment with 0.1 μ m Microza®(采用 0.1 μ m Microza®的海水 RO 预处理), Proc. 5th Annual IDS Conference on Pre-treatment and post-treatment Technologies in desalination, Haifa, Israel, 2002 年 12 月 3-4 日, pp65-71;

D. Vial 和 Doussau G., 2002, The use of ultrafiltration membranes as seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes(在反渗透膜之前作为海水预处理的超滤膜的用途), Desalination, 153, 141-47.

这种技术方案尤其具有下述缺点:

- 化学污泥的产生及其管理(处理或排出);
- 基于金属氢氧化物的堵塞, 需要采用洗涤操作工序和特定的试剂。

一般来说, 以上所述的所有技术方案带来了与以下各项有关的成本:

- 购买化学试剂;
- 原地管理并保存化学试剂;
- 膜与化学试剂的接触, 该化学试剂根据操作条件而对膜的使用寿命产生影响;
- 生成污染排放物需要处理, 这会危害处理系统的环境特征。

鉴于目前用于防止或者至少减少过滤膜堵塞的技术的上述缺点, 本发明提出一种有效地减少或消除这种堵塞的方法, 这种方法同时提高膜的液压性能, 同时省去在膜上游的化学试剂的预防性添加, 并且同时降低试剂的补救性 (curatif) 使用 (化学洗涤)。

因此, 本发明涉及一种用于防止或减少过滤膜堵塞的方法, 该过滤膜尤其在处理流出液如废水时使用, 该方法的特征在于它包括向待过滤的流出液中添加天然有机吸附剂, 所述天然有机吸附剂用于捕获堵塞过滤膜的分子和颗粒。

根据本发明方法的一个优选实施方案, 所述吸附剂由平均干物质浓度低于或等于 2g/l 的生物絮凝物组成, 在涉及到生物净化站的情况下, 这种生物絮凝物可以由来自膜过滤装置上游的生物污泥组成。根据另一实施方案, 生物絮凝物可以由来自不同处理站的生物污泥组成, 这种污泥例如可注入到用于由淡水、微咸水或海水生产饮用水的物理化学可饮用化处理 (potabilisation) 站中。

根据本发明, 当涉及到浸渍膜过滤系统时, 生物絮凝物可被直接引入到过滤槽中, 或者当涉及到封闭式 (en carter) 过滤系统时, 生物絮凝物在其进入到膜中之前被引入到待过滤的流出液中。该生物絮凝物的供应可以连续或者间歇式进行。

现在已经出人意料地发现, 生物絮凝物捕获堵塞膜的颗粒和分子, 并在其表面上形成保护层, 尽管在文献中这种絮凝物被认为具有高度堵塞的特征。因此该方法的特征在于适合于改进膜的性能并且省去了在膜上游的上述任何化学修整预处理。

因此, 根据本发明的方法, 导致流出液具有堵塞特征的物质通过

吸附、吸收和絮凝捕获而被转移到生物絮凝物上，从而防止其与膜直接接触。如上所述，生物絮凝物还在膜表面上形成保护层。

本发明确保膜堵塞的优化控制，从而使得能够减少再生阶段(化学洗涤)化学试剂的使用。

众所周知，该生物絮凝物是在采用生物处理步骤的废水处理站中自然产生的。其存在和管理因此是常规废水处理装置总体的一部分。因此，在三级处理中生物絮凝物的再利用不会引起站中物流的任何改变。

此外，在充气膜的情况下，在膜附近向生物絮凝物提供氧具有下述的附加优点：

- 有助于稳定生物絮凝物，并且
- 如果这种生物絮凝物被再循环到生物反应器中，则有助于减少其在上游处理系统中的偶然膨胀。

根据以下给出的说明，并参考所附的附图，本发明的其它特征和优点将变得显而易见，其中附图阐述了 2 个实施例，但它们并不是限制性的。在附图中：

- 图 1 所示为应用到浸渍膜过滤系统的本发明方法的一个实施例的示意图，和

- 图 2 也是一个示意图，它示出了应用于封闭式过滤系统的实施例。

在这两个实施例中，加入到流出液中并且用于捕获堵塞膜的分子和颗粒的天然有机吸附剂由生物污泥组成。

参考图 1 可以看出，在这个实施例中，连续或间歇式供应的生物絮凝物被引入到膜浸渍在其中的滤槽中。在图 2 所示的实施例中，也可连续或间歇式供应的生物絮凝物在引入到膜中之前被直接引入到待过滤的流出物中。

为了说明本发明所提供的优点和技术效果，下面提供以上所述方法的实施例，以及作为对比的现有技术的实施例。

所涉及的是来自重力澄清的活性污泥类型的净化处理站的城市废

水流出液的超滤处理试验。该二次流出液的组成如下所述：

总 COD（化学需氧量）：40mg O₂/l

BOD₅（培养五天后的生化需氧量）：7mg O₂/l

SM（干物质）：10 ± 5mg/l

TOC（总有机碳）：6mg C/l。

在商业过滤膜上的过滤试验结果如下所述：

对于不存在预处理并且为 1 的归一化过滤流量来说，已知类型的商业膜非常快地被堵塞，归一化渗透率在小于 10 小时内下降超过 55%，从而证明需要以上所述的修整预处理。

在相同的流量条件下，使用预氯化类型的修整预处理起到了控制膜结垢的作用。在此情况下，归一化渗透率在 30 天运行时间内下降 40%。这种结垢是可接受的，并且示出了采用目前技术可获得的结果。

通过使用如上表征的本发明方法，亦即，通过使膜与平均干物质浓度为 1.8g/l 的生物絮凝物在膜附近接触，可以发现膜的堵塞非常显著地下降。膜的归一化渗透率在 30 天的运行时间内仅仅下降 25%，同时过滤流量增加 10%。

在这种情况下，采用本发明方法起到了降低膜堵塞的作用，同时将其液压性能提高几乎 10%，并且在膜上游不加入化学试剂。这些结果可以延缓化学再生操作工序的实施。

本发明因此具有许多优点，其中包括：

- 省去了在膜上游的化学试剂的预防性使用，因此省去了因其购买和使用而带来的成本；
- 减少了再生阶段的试剂的补救性使用，因此减少了因其购买和使用而带来的成本；
- 通过减少膜暴露于侵害性化学物质而延长膜使用寿命；
- 不产生氧化副产物；
- 省去了过滤的流出液的任何脱氯后处理；
- 不产生物理化学污泥；
- 由于以上各项的原因，处理系统的环境影响得以改善。

而且，在其中上游包括生物处理步骤的处理系统的情况下：

- 未专门生产与这个修整预处理相关的生物污泥，
- 而且，最后，再利用在处理装置中自然产生的生物絮凝物。

显然，本发明并不限于所提及的例举的实施方案，而是包括它的所有可能的变通方案。

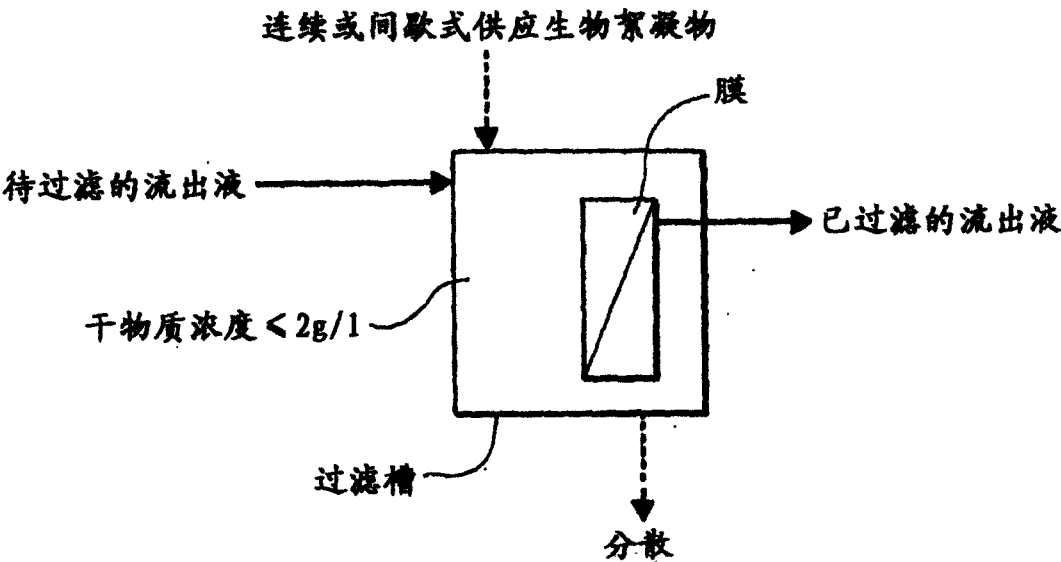


图1

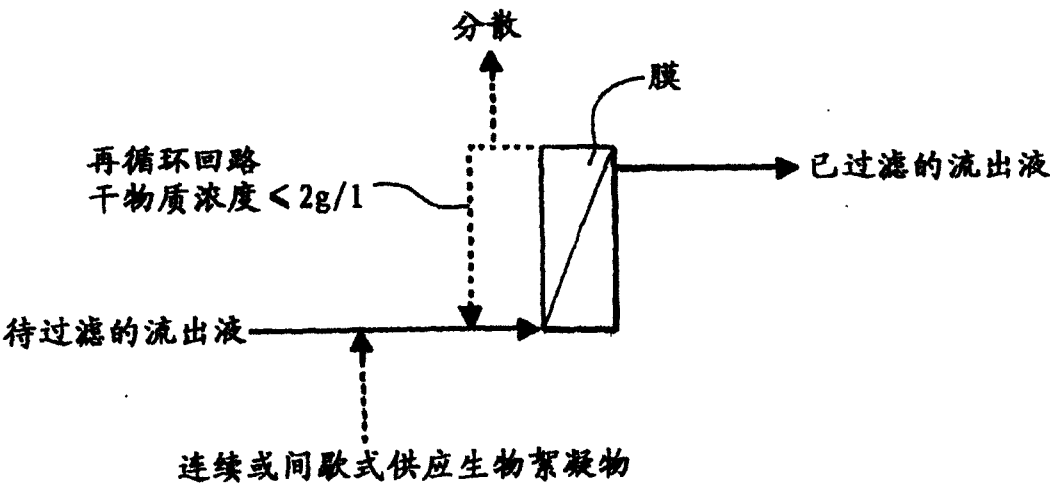


图2