

平板膜 – 生物反应器中膜的优选

王 盼, 吴志超, 王志伟*, 叶少帆, 王巧英

同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

摘要: 将膜特性与膜 – 生物反应器(MBR)运行状况相结合, 进行 3 种膜的优选. 对 3 种膜进行膜表面形态、孔径、孔隙率及水通量、临界通量的测定, 同时将其置于 MBR 中进行短期高通量连续恒流运行及长期低通量间歇恒流运行, 考察 2 种运行模式下的跨膜压差(TMP)平均增长率(Δp). 结果表明: 具有平整表面、最小孔径、高孔隙率、高水通量以及高临界通量的 A 膜在 MBR 长期运行中表现出最低的膜污染速率, 因此确定 A 膜为 3 种膜中的最优膜; 在优选具有工程适应性的膜时, 应采用长期间歇恒流运行的方法.

关键词: 膜优选; 膜特性; 膜 – 生物反应器; 污水处理

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2010)02-0210-05

Membrane Selection in a Flat-Sheet Membrane Bioreactor

WANG Pan, WU Zhi-chao, WANG Zhi-wei, YE Shao-fan, WANG Qiao-ying

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: In order to select proper membranes among three kinds of membranes for MBRs, the membrane characteristics together with their operational properties in MBRs were investigated. SEM images of top surface, pore size, porosity, and membrane flux of clean water and critical flux were tested. The average growth rate(Δp) of the TMP(trans-membrane pressure drop) was monitored through short-time high-flux continuous running and long-term low-flux intermittent running under constant-flux running operation in the MBR. Test results suggested that membrane A, with the lowest growth rate of membrane pollution in the long-term operation, had a smooth top surface, minimum pore size, high porosity, high water flux and critical flux. Therefore, membrane A was the best one of the three membranes. The long-term intermittent constant-flux running mode was considered as the better one to select the membrane for real applications.

Key words: membrane selection; membrane characteristics; membrane bioreactor; wastewater treatment

膜分离技术近几十年来发展迅速, 已经逐步应用到多个领域. 膜 – 生物反应器(MBR)是膜技术和污水生物处理技术相结合的污水处理新工艺, 由于其高效的固液分离作用, 出水水质好, 占地面积小、污泥产率低^[1-9], 已越来越受关注, 被广泛应用于污水处理中. 其中, 膜是整个反应器的核心部分. 目前, 装置设备已日趋完善, 竞争激烈的焦点集中在膜上^[10], 获得高通量且耐污染性能好的膜是 MBR 继续推广应用的重要前提. 因此, 在不同膜产品中

优选适用于污水处理的膜显得至关重要. 膜筛选的方法有死端过滤、错流过滤. 何义亮等用评价池(或称杯式超滤器)静态试验对膜材质进行选择, 主体料液与透过液运动方向相同, 经 30~60 min 过滤后比较膜通量, 该方法与膜的实际运行情况有较大差异, 难以反映稳定状态的情况^[11]; 王文标等^[11]采用错流过滤方式筛选膜材质, 主体料液与膜表面相切而流动, 0.03 MPa 下恒压过滤 4 h, 比较膜通量, 该方式虽然比死端过滤可信, 但是由于过滤时间短, 不能反映膜长期过滤后期的情况.

为了使筛选出的膜更具工程适应性, 该试验将膜特性与 MBR 运行状况结合, 在测知膜特性基础上, 长期运行一套 MBR 装置, 采用短期高通量连续恒流过滤及长期低通量间歇恒流过滤方式, 观察不同特性的膜组件稳定运行时跨膜压差变化情况, 以跨膜压差平均增长率(Δp)为考察指标^[12], 比较不

收稿日期: 2009-08-21 修订日期: 2009-09-14

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07316-002); 上海市科学技术委员会科研计划项目(08231200200)

作者简介: 王盼(1987-), 女, 山东泰安人, wangpan8755@126.com.

* 责任作者, 王志伟(1980-), 男, 河南商丘人, 讲师, 博士, 主要从事水污染控制工程研究, zwwang@tongji.edu.cn

同特性膜在 MBR 中运行状况的差别,选出最优膜。

1 材料与方法

1.1 试验装置

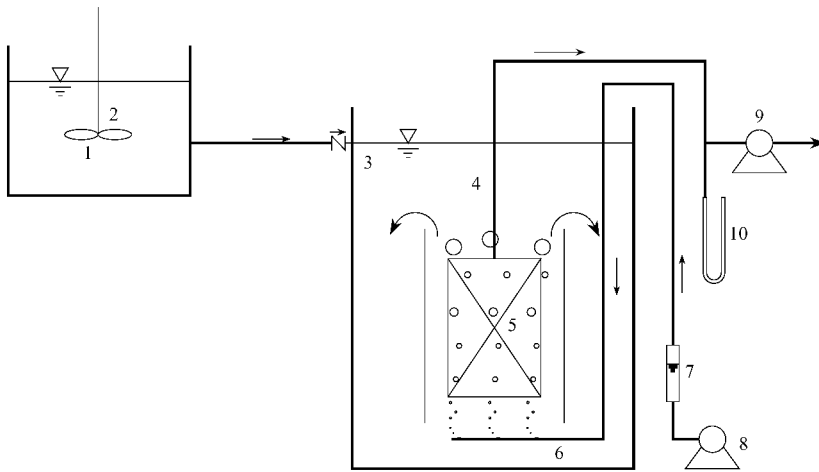
试验采用一体式平板膜-生物反应器(MBR),其工艺流程如图1所示。

MBR有效容积68.4 L,用挡板将其分成升流区和降流区,升流区与降流区面积比为1:2。反应器升流区内同时放置3片不同性质的膜组件,编号分别为A、B和C。单片膜的有效过滤面积均为0.175 m²。膜组件底部曝气管的孔径约为1 mm,曝气量的大小通过气体流量计调节控制。贮液罐内的水经过进水泵提升进入反应器,通过进水槽的溢流和止回

阀保证反应器内的水位恒定,水力停留时间为4.9 h。

在试验运行过程中,短期试验采用连续抽吸方式,长期试验采取抽吸10 min,停2 min的方式,恒流运行,跨膜压差(TMP)通过水银压力计读数记录。

试验运行前,膜生物反应器在经过了1个月的驯化培养期后,膜放入生物反应器中正常运行。反应器污泥龄控制为20 d,pH为6.5~7.5, $\rho(\text{DO})$ 为1~2 mg/L, $\rho(\text{MLSS})$ 稳定在6 000~7 000 mg/L, $\rho(\text{VSS})/\rho(\text{SS})$ 为0.87~0.94,试验阶段系统COD_{Cr}去除率稳定在94%左右。



1—配水槽;2—搅拌机;3—止回阀;4—好氧膜生物反应器;5—膜组件;6—曝气管;
7—气体流量计;8—鼓风机;9—出水泵;10—水银压力计

图1 试验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental process

1.2 试验用水及接种污泥

小试试验接种污泥取自上海曲阳水质净化厂好

氧池活性污泥,初始 $\rho(\text{MLSS})$ 为3 000 mg/L。试验用水采用模拟生活污水的人工配水,具体水质见表1。

表1 人工配水成分及质量浓度

Table 1 Composition and mass concentration of synthetic wastewater

$\rho(\text{mg/L})$						
葡萄糖	氯化铵	磷酸二氢钾	碳酸氢钠	硫酸锰	氯化铁	硫酸镁
450	15	5	200	5	2	2

1.3 分析方法

1.3.1 膜的表面形态及孔径的测定

采用 Philips 公司生产的 XL30 环境扫描电子显微镜(Environment Scanning Electronic Microscopy, ESEM)对膜表面的微观特征进行观察,通过电镜照片直接计算测定膜表面平均孔径。

1.3.2 孔隙率测定

采用干、湿质量差法^[13]测定膜的孔隙率:取一

定面积的膜,测定膜厚度、湿膜质量和干膜质量,按下式计算膜孔隙率(ε):

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_2)/\rho_{\text{水}}}{A \cdot D} \times 100\%$$

式中 m_1 为湿膜质量, g; m_2 为干膜质量, g; A 为膜面积, cm²; D 为膜厚度, cm。

1.3.3 水通量测定

选取3种不同性质的膜,剪取直径为3 cm的圆

形膜片,放入自制过滤器中,首先在 0.15 MPa 下预压 30 min 至水通量基本稳定,然后在 0.1 MPa 下测量. 每个样品测量 3 次,取平均值^[14]. 水通量计算如下:

$$J = V / (S \cdot t)$$

式中, J 为 0.1 MPa 下膜的水通量, $L / (m^2 \cdot h)$; V 为 t 时间内透过膜的水的体积, L ; S 为水透过的膜面积, m^2 ; t 为测量的时间, h .

1.3.4 临界通量的测定

考虑试验的可操作性,采用通量阶梯式增法测定临界通量^[15],该试验初始启动通量选择 $21 L / (m^2 \cdot h)$,间隔时间选择 15 min,通量阶梯递增量为 $3 L / (m^2 \cdot h)$,以水银压力计记录压差,若在测定时间段内压力变化小于 1 mm,则认为不变化;压力变化超过 1 mm,则定为不稳定^[16]. 测得临界通量曲线见图 2,其中 TMP 为跨膜压差;试验条件见表 2. 试验的主要水质分析项目均采用《水和废水监测分析方法》进行^[17].

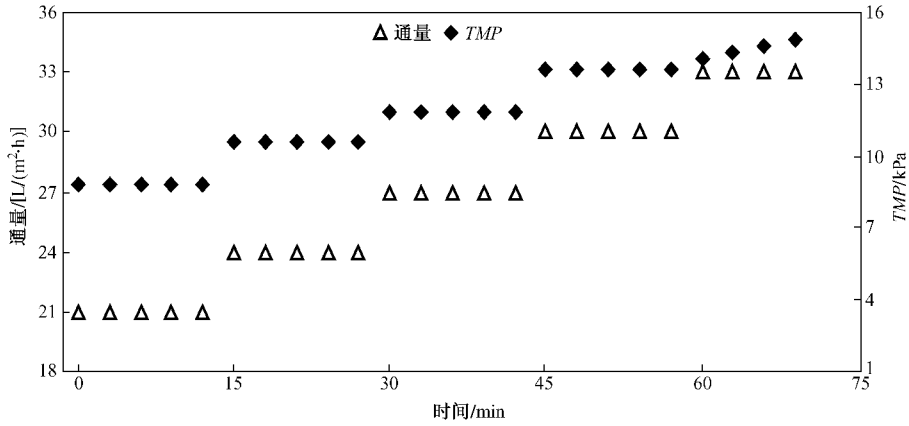


图 2 A 膜临界通量测定结果

Fig. 2 Diagram of critical flux determination of membrane A

表 2 试验条件

Table 2 Conditions of experimental sludge

温度/℃	$\rho(\text{DO}) / (\text{mg/L})$	$\rho(\text{MLSS}) / (\text{mg/L})$	黏度/ $(\text{Pa} \cdot \text{s})$	曝气量/ (m^3/h)	滤液 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) / (\text{mg/L})$
23.7	0.64	6 151	2.3	1.6	117.4

1.3.5 跨膜压差平均增长率的测定

某一运行期间膜跨膜压差平均增长率 (Δp) :

$$\Delta p = (TMP_2 - TMP_1) / T$$

式中, TMP_1 为运行起始的跨膜压差, kPa ; TMP_2 为运行终点的跨膜压差, kPa ; T 为运行周期, d .

2 结果与讨论

2.1 膜特性测量结果与比较

2.1.1 膜的表面形态及孔径

A 膜, B 膜和 C 膜的电镜扫描照片见图 3, 其平均孔径分别为 0.03 , 0.06 和 $0.10 \mu\text{m}$. 从图 3 可以

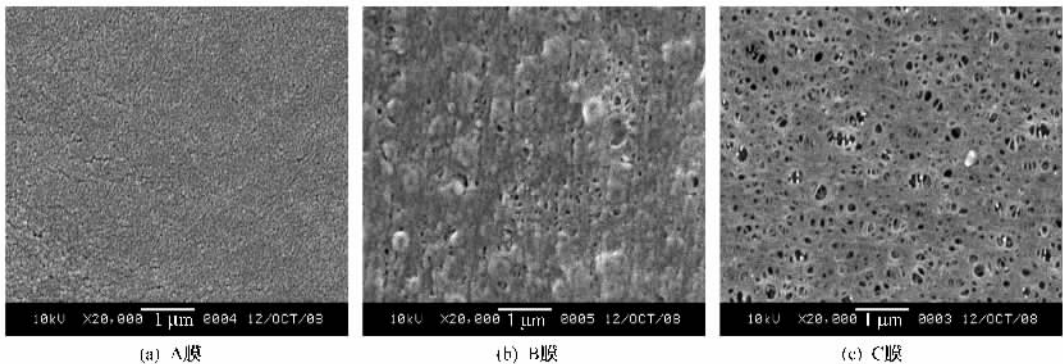


图 3 3 种膜表面扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of top surface of three membranes

看到, A 膜表面十分平整, 表面孔发达, 呈圆形表面孔结构^[18], 孔径最小且孔分布十分均匀; B 膜表面最粗糙, 表面开孔率最低, 且分布不均匀; 而 C 膜相对于 B 膜表面较光滑, 相互交联形成网络状孔结构^[18], 且孔径最大, 但孔径分布不是很均匀。

2.1.2 孔隙率及水通量测试结果

3 种膜的孔隙率及水通量见表 3。由表 3 可以看到, A 膜和 C 膜具有相近的孔隙率及水通量, 但 A 膜较优; 而 B 膜的孔隙率及水通量则远小于其他 2 种膜。

表 3 3 种膜的孔隙率及水通量

Table 3 Porosity and water flux of three membranes

项目	A 膜	B 膜	C 膜
孔隙率/%	64	44	60
水通量/[L/(m ² ·h)]	1 650	380	1 100

2.1.3 3 种膜的临界通量

影响临界通量的因素很多, 如混合液性质、膜本身性质、膜组件形式、操作条件和反应器构型等^[19-21]。该试验控制反应器的构型、膜组件形式、混合液性质相同, 在同样的操作条件下, 测试 3 种膜的临界通量, 结果见表 4。由表 4 可以看到, 在该试验条件下, B 膜的临界通量明显小于 A 膜和 C 膜。

表 4 3 种膜的临界通量

Table 4 Critical flux of three membranes

膜编号	A	B	C
临界通量/[L/(m ² ·h)]	30 ~ 33	21 ~ 24	30 ~ 33

2.2 MBR 运行状况测量结果与比较

2.2.1 短期高通量连续恒流运行结果与比较

图 4 为 3 种膜以 30 L/(m²·h) 的通量在 275 min 内连续抽吸运行的跨膜压差变化情况。由图 4 可以看到, 3 种膜跨膜压差增长趋势类似, 且相同通量下 B 膜的跨膜压差始终最高, A 膜次之, C 膜最低。

2.2.2 长期低通量间歇恒流运行结果与比较

3 种膜在反应器的运行压力变化趋势如图 5 所示。图 5 中, 短期试验后, 3 种膜经物理清洗后以相同通量[20 L/(m²·h)]稳定运行 11 d, I 位置是由于装置机械故障导致反应器非正常运行, 在此之前可观察到 B 膜和 C 膜的污染趋势相似, 而 A 膜则明显低于 B 膜和 C 膜; II 位置是 3 种膜在 $\rho(\text{有效氯})$ 为 500 mg/L 的次氯酸钠溶液中浸泡 2 h 后装置重新正常运行。从图 5 可以看到, 通过化学清洗, C 膜的

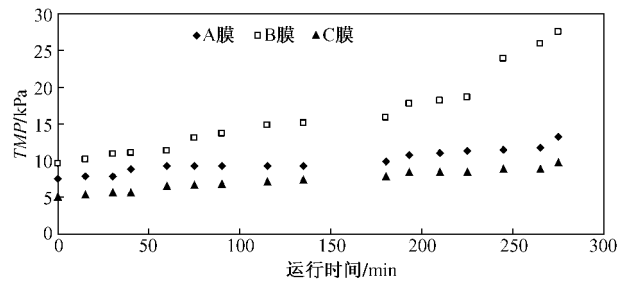


图 4 短期运行 3 种膜的跨膜压差变化情况

Fig. 4 Variations of the *TMP* of three membranes in the short-time operation

初始启动 *TMP* 最大, 通量恢复最差, 其次为 B 膜, A 膜启动 *TMP* 最低, 恢复最好。恢复运行后, A 膜的 *TMP* 增长仍然很慢, 而 B 膜和 C 膜分别在 30 和 40 d 通量出现衰减, A 膜直到 50 d 后由于温度下降导致污染趋势骤增^[22]。

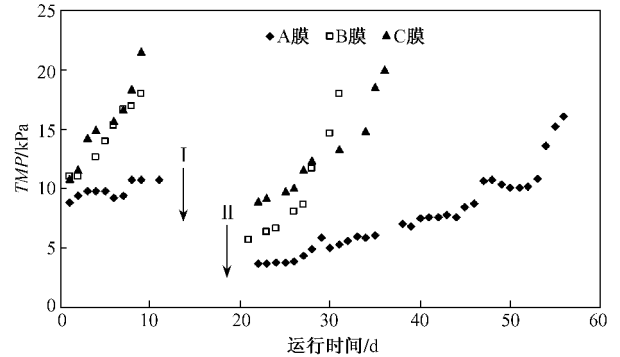


图 5 长期运行 3 种膜的跨膜压差变化情况

Fig. 5 Variations of the *TMP* of three membranes in the long-term operation

为了更好地比较膜在 MBR 中的运行性能, 表 5 列出了 3 种膜的跨膜压差平均增长率 (Δp)。

表 5 3 种膜的跨膜压差平均增长率

Table 5 The average growth rate of the *TMP* of three membranes

工况	Δp /(kPa/d)		
	A 膜	B 膜	C 膜
短期运行	36.7	104.6	28.8
长期运行	0.3	1.1	0.7

由表 5 可以看到, 2 种工况下, B 膜的 Δp 均为最大, 短期运行时 C 膜表现出最小的污染速率, 但是长期运行过程中的 Δp 却高于 A 膜。这是因为短期运行只是反映短时间内某污泥性质下膜的污染情况, 污染物在膜表面及孔内的累积作用时间短, 并不能完全表征其对不同特性膜污染的长期效应, 且在

反应器的长期运行过程中,可能会产生更多的污染物种类及数量,从而对不同特性的膜污染造成不同贡献,而长期运行会避免以上缺点.因此,笔者认为采用短期高通量连续运行的方式优选具有工程适应性的膜不一定可靠,而长期间歇运行更能反映实际工程情况,结果更具可信性,故 A 膜污染增长趋势小于 C 膜.

由上述试验结果可以得出 3 种膜中, A 膜表面最光滑,表面孔分布均匀且平均孔径最小,但是具有最高的孔隙率及水通量,临界通量较高, MBR 中相同通量恒流运行时,虽然其在短期连续运行时初始启动 TMP 和 Δp 均高于 C 膜,但是在长期间歇运行中却表现出 Δp 最低,且清洗后通量恢复情况最好,运行周期最长,为 3 种膜中性能最优膜.

C 膜亦具有高临界通量、较高孔隙率及水通量、表面孔径最大且呈网络孔分布等特点,但是其孔径分布不均匀,虽然初始启动 TMP 最小,短期运行时 Δp 也最小,这是由于其表面孔径大且孔隙率高,相同通量下启动 TMP 最低,但是相同条件化学清洗之后其启动 TMP 最高,表明其清洗恢复率差,这可能是由于其孔的网络分布存在多层过滤功能,污染物一旦进入孔的内部,清除就比较困难,导致通量恢复差,但同时也是其污染速率缓慢的原因.另外, C 膜长期运行中的 Δp 又高于 A 膜,故认为其性能逊于 A 膜. B 膜表面最粗糙,表面开孔率低且成孔不均匀,具有最低的水通量、孔隙率及临界通量,虽然其清洗恢复率较好,但在 MBR 中不论短期还是长期运行中均表现为跨膜压差平均增长率最大,故 3 种膜中 B 膜最差.

3 结论

a. 通过对 A、B 和 C 3 种膜的膜特性与对应的膜-生物反应器的运行情况的比较可知,膜孔径分布越均匀,平均孔径越小,孔隙率、水通量与临界通量越高, MBR 中跨膜压差增长越慢.

b. 在 3 种膜中,确定具有最小平均孔径、最大孔隙率及水通量、高临界通量以及长期 MBR 运行中最小跨膜压差平均增长率的 A 膜为最优膜.

c. A 膜不仅在膜特性的测试及 MBR 运行情况上最佳,而且通过化学清洗过程能够得到最佳的通量恢复,因此选择 A 膜为后续试验用膜.

d. 长期间歇运行更能反映工程实际情况,故优选具有工程适应性膜时选用长期间歇恒流运行的方法.

参考文献(References):

- [1] 黄霞,桂萍,范晓军,等.膜生物反应器废水处理工艺的研究进展[J].环境科学研究,1998,11(1):40-44.
- [2] VISVANATHAN C, BENAÏM R, PARAMESHWARAN K. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment[J]. Crit Rev Environ Sci Technol 2000, 30(1):1-48.
- [3] COTE P, BUISSON H, PRADERIE M. Immersed membranes activated sludge process applied to the treatment of municipal wastewater[J]. Water Sci Technol, 1998, 38(4/5):437-442.
- [4] DAVIES W J, LE M S, HEATH C R. Intensified activated sludge process with submerged membrane microfiltration[J]. Water Sci Technol, 1998, 38(4/5):421-428.
- [5] ENGELHARDT N, FIRK W, WARNKEN W. Integration of membrane filtration into the activated sludge process in municipal wastewater treatment[J]. Water Sci Technol, 1998, 38(4/5):429-436.
- [6] THOMAS H, JUDD S, MURRER J. Fouling characteristics of membrane filtration in membrane bioreactors[J]. Membr Technol 2000, 122(4):10-13.
- [7] 谢元华,徐成海,朱彤.金属膜生物反应器处理生活污水膜污染的影响因素[J].环境科学研究,2009,22(4):473-477.
- [8] 冀世锋,高春梅,奚旦立,等.膜生物反应器中生物铁对活性污泥性能的影响[J].环境科学研究,2009,22(6):707-712.
- [9] 朱彤,王云德,谢元华,等.浸没板式 MBR 处理生活污水造成膜堵塞的关键因素[J].环境科学研究,2007,20(2):41-45.
- [10] YANG Z, PENG X F, CHEN M Y, et al. Intralayer flow in fouling layer on membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287(2):280-286.
- [11] 王文标,吴志超,刘鸿霞,等.平板膜生物反应器中超滤膜筛选的研究[J].工业水处理,2007,27(6):52-54.
- [12] 王毅,王龙耀,邢卫红.操作条件及膜材质对膜生物反应器的影响[J].南京工业大学学报,2008,30(2):6-10.
- [13] 朱长乐.膜科学与技术[M].2版.北京:高等教育出版社,2004:110.
- [14] 左丹英.溶液相转化法制备 PVDF 微孔膜过程中的孔结构控制及性能研究[D].杭州:浙江大学,2005:58.
- [15] DEFRENCE L, JAFFERIN M Y. Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 152(2):203-210.
- [16] LE-CLECH P, JEFFERSON B, CHANG I S, et al. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor[J]. Membr Sci, 2003, 227(2):81-93.
- [17] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].2版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [18] NGUYEN T D, MATSUURA T, SOURIRAJAN S. Effect of nonsolvent additives on the pore size and the pore size distribution of aromatic polyamide RO membranes[J]. Chem Eng Commun, 1987, 54(1):17-36.
- [19] 华娟,吴志超,刘江峰,等.影响一体式平板膜生物反应器临界通量的因素[J].膜科学与技术,2007,27(6):13-16.
- [20] 姚金苗,王湛,梁艳莉,等.超、微滤过程中临界通量的研究进展[J].膜科学与技术,2008,28(2):69-72.
- [21] BACCCHIN P, AIMAR P, FIELD R W. Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1/2):42-69.
- [22] 彭跃莲,刘忠洲.膜生物反应器中影响膜透率的几个因素[J].水处理技术,2000,26(6):326-332.