具有自由端的梳状中空纤维膜 生物反应器中的膜污 染控制研究

沈菊李,徐又一*,张欣欣,朱宝库

(浙江大学高分子科学与工程系,杭州 310027)

摘要:采用具有自由端的梳状中空纤维膜-生物反应器处理污水,考察了其膜污染控制性能.结果发现,如果将膜污染定义为恒 压操作下的膜通量下降,膜组件 b 比膜组件 a 易获得更大的膜通量,具有更优异的抗污染效果.含膜组件 b 的 MBR 在温度为 22~ 26℃, 污泥浓度为7 500~ 10 500 mg/L, 曝气量为 200 I/h, 抽停时间比为 9 min/1 min, 压力为 0.02 MPa 的条件下连续运行 47 d, 膜通量维持在40~80L•(m²•h)⁻¹, 其间不需要任何水力或化学清洗.由于这种膜组件易充分发挥曝气的作用.不易污染. 因而所需曝气量较小,并且当抽停时间比从 12 min/1 min 变化到 6 min/1 min, 膜通量差别不大. 对膜的清洗试验表明, 水力清洗 + 化学清洗+ 乙醇浸泡是最有效的清洗方法.水力清洗+ 化学清洗后.较之水力清洗.中空纤维膜表面上的胶团数目和面积 大大减少,膜孔变得更加清晰,

关键词:具有自由端的梳状中空纤维膜-生物反应器:膜污染:膜通量 中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009) 0E0160-06

Membrane Fouling Control in a Free-End Comb-Like Hollow Fiber Membrane **Bioreactor**

SHEN Ju-li, XU You-vi, ZHANG Xin-xin, ZHU Bao-ku

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A free-end comb like hollow fiber membrane bioreactor was applied to treat wastewater. The results clearly showed that membrane fouling, defined as permeate flux decline, was greatly influenced by membrane module configuration. The permeate flux decline was much less for module b, demonstrating the superiority of module b over module a. Its permeate flux could be maintained in the range of 4.0 to 8.0 $L^{\bullet}(m^{2} \cdot h)^{-1}$ under the operating conditions that temperature was 22-26°C, the mixed liquor suspended solids (MLSS) concentration was 7 500 10 500 mg/L, aeration intensity was 200 I/h, suction time suspended time ratio was 9 min 1 min and suction pressure was 0.02 MPa. As this novel kind of membrane module resulted in high air scouring efficiency, relatively low aeration intensity was needed for the MBR maintenance. In addition, the permeate flux varied a little when suction time/ suspended time ratio changed from 12 min/1 min to 6 min/1 min. The performances of several different cleaning methods were tested and the results indicated that water cleaning + chemical cleaning + ethanol soaking had the best cleaning efficiency. SEM images clearly showed that the membrane surface became cleaner and the membrane holes became more visible after water cleaning + chemical cleaning, compared with water cleaning solely.

Key words: a free-end comb-like hollow fiber membrane bioreactor; membrane fouling; membrane permeate flux

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR) 以 膜技术的高效分离作用取代活性污泥法中的二次沉 淀池,因其出水水质好、固液分离效率高、耐冲击负 荷、结构简单等优点,近年来在废水处理和回用方面 已成热点[1].虽然 MBR 有着良好的应用前景,但是 随着运行时间的延长, 各种污染物累积在膜孔内部 及膜表面,造成膜污染,膜通量下降,使其在废水处 理方面的应用受到了一定的限制. 对于 MBR 的膜污 染控制技术,人们对膜分离操作条件、污泥混合液特 性、膜污染后的清洗、膜材料的改性及膜组件构型优 化等方面进行了研究,但目前在膜组件构型优化方 面的研究相对较少^[2~4].

徐又一等[5] 开发了一种新型的具有自由端的梳

曝气的作用下有较大的振幅和活动空间,具有膜组 件不易污染、膜丝清洗方便、出水效率高且稳定、能 耗低等优点.

本研究主要分析了这种具有自由端的梳状中空 纤维膜组件的新型 MBR 在处理污水时的膜污染控 制性能,以及透膜压力、曝气量、抽停时间比、污泥浓 度等对膜通量的影响,考察了不同清洗方法对膜通 量的恢复效果以及对膜表面形貌的影响.

- 基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB615705) 作者简介:沈菊李(1969~),女,博士,工程师,主要研究方向为高分
- 子膜材料, E-mail: shenjulihb@126.com

通讯联系人, E-mail: opłyxu@ zju. edu. cn 加速。All rights reserved. http://www.cnki.net 状中空纤维膜,生物反应器,其膜组件一端自由,在 ublishing House.

收稿日期: 2008-01-11;修订日期: 2008-03-23

- 1 材料与方法
- 1.1 实验装置

实验装置见图 1, 主要由膜组件、生物反应器及 物料输送系统 3部分组成. 生物反应器有效容积 90 L. 污水从进水箱进入生物反应器, 经微生物生化反 应, 在自吸泵的抽吸作用下经膜出水, 自吸泵由时间 继电器自动控制开停. 由曝气泵经安装在反应器底 部的曝气头向反应器内提供空气, 曝气量由转子流 量计计量及调节. 曝气头上方设具有自由端的梳状 中空纤维膜组件(2个).



原水箱: 2. 第一阀门; 3 曝气泵; 4. 第二阀门;
 气体流量计; 6. 生物反应器; 7. 曝气头; 8. 挡板;
 浮球液位阀; 10和 11. 膜组件; 12 第三阀门;
 13 出水管; 14. 真空压力表; 15. 出水抽吸泵;
 16. 时间继电器; 17. 净水箱

图 1 具有自由端的梳状中空纤维膜-生物 反应器工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of the free end comb-like hollow fiber membrane bioreactor

具有自由端的梳状中空纤维膜组件包括一端封 闭、一端开口的中空纤维微滤膜以及集合管.开口端 粘结在集合管上,采用硬胶对中空纤维膜根部进行 封端浇铸,使用软胶进行二次浇铸.封闭端是自由 端.在靠近集合管的中空纤维膜之间用编织绳加以 一道或一道以上的编织.如图2所示,本实验所使用 的具有自由端的梳状中空纤维膜组件有2种,膜组 件 a 使用两道编织绳,膜组件 b 使用一道编织绳.二 者的第一道编织绳均距膜组件上端的集合管约 4 cm,膜组件 a 中第二道编织绳距集合管约 8 cm.

1.2 实验用膜

本实验采用的聚丙烯中空纤维微滤膜由杭州浙 大凯华膜技术有限公司提供,其平均孔径为 0.1~ 0.2 µm.一个具有自由端的梳状中空纤维膜组件的 有效膜面积为 0.35 m².



图 2 膜组件 a 和 b 的结构示意

Fig. 2 Structures of membrane module a and b

实验用模拟污水由奶粉、葡萄糖、尿素、磷酸二 氢钾等配制而成, COD 为 200~500 mg/L, C/N/P 约 100/5/1.

1.4 实验方法

本实验取杭州中策啤酒有限公司污水处理站污 泥浓缩池污泥进行曝气培养,3周后开始运行,实验 主要工艺参数见表1.分析项目及方法:COD采用重 铬酸钾法(GB 11914-89);浊度采用浊度仪(WTW-Turb555IR);膜通量采用体积法.

用荷兰 FEI, SIRion200 型场发射扫描电镜观察 水力清洗和化学清洗后的中空纤维膜的表面形貌.

表1 具有自由端的梳状中空纤维膜生物反应器的主要工艺参数 Table 1 Process parameters of the free-end comb-like

hollow fiber membrane bioreactor

抽吸	水力停	污泥龄	污泥浓度	溶解氧	汨由
压力	留时间	(SRT)	(MLSS)	(DO)	這反
/ kPa	(HRT)/h	/ d	$/ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	/mg• L ^{- 1}	/ C
20~ 50	8~ 10	30	7 500~ 17 500	0.5~25	22~ 26

2 结果与讨论

2.1 膜组件构型对膜通量的影响

对于 MBR, 在恒压操作下, 膜污染可以定义为 膜通量下降, 它是由膜本身的阻力 R_m、混合液中的 胶体和颗粒在膜孔内粘附和堵塞形成的膜阻力 R_p 以及污泥颗粒在膜表面堆积成滤饼层形成的膜阻力 R_e 共同作用而引起的^[3].

首先研究了膜组件构型对膜通量的影响.由图 3可以看出膜组件 b 比膜组件 a 易获得更大的膜通 量,具有更优异的抗污染效果.虽然二者都是具有自 由端的梳状中空纤维膜组件,但膜组件 b 比膜组件 a 具有更松散的结构,增大了中空纤维膜丝的灵活 性,更易充分利用曝气产生的气泡的剪切作用,使之

1.3 实验用污水。



图 3 膜组件构型对膜通量的影响 Fig. 3 Effect of membrane module configuration on permeate flux of the MBR system

在不增加能耗的情况下增强了对曝气的响应程度, 阻碍滤饼层的形成,活性污泥难于附着在膜表面上, 且使已附着的污染物易于从膜表面脱离,更利于减 轻膜污染,增大膜通量^[4,6].因此,本试验的其余部 分系采用膜组件 b 进行研究.

如图 4 所示, 在温度为 22~ 26℃, 污泥浓度为 7 500~ 10 500 mg/L, 曝气量为 200 I/h(此时气水比 约为 30 1), 抽停时间比为 9 min/1 min, 压力为 0.02 MPa 的条件下含膜组件 b 的 MBR 连续运行 47 d, 其 膜通量维持在 4.0~ 8.0 L•(m²•h)⁻¹, 出水 COD< 20 mg/L, 去除率> 95%, 出水浊度一直保持较低水平(< 0.2 NIU).在上述条件下连续运行的 47 d 期间, 没有 对膜组件 b 进行任何水力或化学清洗, 证明此种具有 自由端的梳状中空纤维膜-生物反应器可以长期维持 较高的膜通量, 具有较好的膜污染控制性能.





ina Academic Journal Electronic Publi

2.2 操作条件对膜通量的影响

2.2.1 抽吸压力

在抽吸压力分别为 0.020、0.035 和 0.050 MPa (此时 MLSS= 17 000 mg/L ±300 mg/L, 曝气量为 200 I/h, 抽停时间比为9 min/1 min)的条件下,使用膜组 件 b 的 MBR 运行 10 h, 膜通量衰减趋势如图 5 所示.



由图 5 可知、当抽吸压力为 0.020 MPa 时,运行 10 h, 膜通量由 9.5 L•(m²•h)⁻¹ 变为 8.1 L•(m²•h)⁻¹;当抽吸压力为 0.035 MPa 时,运行 10 h, 膜通量由 13.3 L•(m²•h)⁻¹ 变为 10.6 L•(m²•h)⁻¹;当抽吸压力为 0.050 MPa 时,运行 10 h, 膜通量由 20.3 L•(m²•h)⁻¹ 变为 11.8 $L^{\bullet}(m^{2} \cdot h)^{-1}$.可以看出,抽吸压力越大,膜通量越大 但下降速度越快. 随着运行时间的增加. 在一定抽吸 压力范围内,膜通量大小将逐渐接近,这与2个因素 有关:滤饼层厚度和滤饼层的压实程度.随着透膜压 力的增加而导致的膜通量的增加使更多的污染物传 递堆积到滤饼层上;而且流动产生的曳力在高抽吸 压力下使滤饼层更易被压实而增加透膜阻力^[3].从 膜通量与抽吸压力的变化关系考虑,在一定抽吸压 力范围内,低压操作有利于缓解膜通量的衰减,能够 逐渐达到或接近高压操作下的膜通量,并降低能耗. 因此本试验较适宜的抽吸压力是 ≤0.035 MPa. 一些 研究^[7,8] 也表明抽吸压力是 MBR 中的膜污染控制的 关键因素.

2.2.2 曝气量

在一个典型的 MBR 中, 膜组件底部的曝气是经 常使用的方便的水力条件, 用于膜污染的控制和减 轻^[6].可以通过增加曝气量来加快 MBR 内污泥混合 液的循环速率, 提高膜表面的剪切力, 使污染物不容 易附着在膜表面, 同时也加速膜表面污染物的脱离. 对于这种新型的具有自由端的梳状中空纤维膜生物反应器,考察了曝气量对膜污染的影响(此时抽吸压力为 0.020 MPa, MLSS= 17 000 mg/L ±300 mg/L, 抽停时间比为9 min/1 min),结果如图 6 所示.





Fig. 6 Effect of aeration intensity on permeate $flux \ of the \ MBR \ with \ membrane \ module \ b$

当曝气量为 0 L/h 时, 发现此时膜通量下降最 快, 膜污染最为严重. 当曝气量分别为 200, 400 和 800 L/h, 膜通量下降均比较平稳. 曝气量为 400 L/h 和 800 L/h时的膜通量比 200 L/h时有所增加, 但是并 不明显. 这可能是因为本实验所使用的具有自由端 的梳状中空纤维膜组件易充分发挥曝气的作用, 当 曝气量为 200 I/h时, 即可使膜丝的运动区域大大增 加, 当继续增加曝气量时, 膜丝的运动区域增加非常 有限^[4]. 此外, 随着曝气量的增加, DO 增大, 高达 3.5~4.0 mg/L, 易使有机物分解过快, 微生物缺乏 营养, 结构松散, 污泥浓度不易稳定; 错流产生的机 械剪切力增大, 使活性污泥颗粒减小, 易损坏中空纤 维; 增加能耗^[3,9]. 综合各方面因素考虑, 认为在本 实验条件下, 合适的曝气量为 200 I/h.

2.2.3 抽停时间比

很多研究报道了间歇运行是控制 MBR 中的膜 污染的一种可行措施^[3 10].这可能是由于 MBR 在自 吸泵产生的负压下出水,停抽时膜组件内负压突然 消失,因负压而停止在膜表面的污染物质会从膜表 面脱离,并被水流带走;而且在没有压力梯度的情况 下,曝气的影响得到增强,更易于污染物的脱除.对 于这种新型的具有自由端的梳状中空纤维膜 生物 反应器,亦考察了抽停时间比对膜污染的影响(此时 抽吸压力为 0.020 MPa, MLSS = 17 000 mg/L ±300 mg/L,曝气量为 200 I/h),结果如图 7 所示.





于连续运行.随着抽停时间比的逐渐减小,运行中空 曝气比例增加,延长了循环流在膜表面产生剪切力 的作用时间,更有利于缓解膜污染^[3,9].值得注意的 是,当抽停时间比从 12 min/1 min 变化到 6 min/1 min,含膜组件 b 的 MBR 的膜通量差别不大.这可能 也是由于此种具有自由端的梳状中空纤维膜组件易 充分发挥曝气的作用,不易污染的缘故.考虑到抽停 时间比降低,产水量(效率)下降;且频繁的启动泵, 对泵的损耗较大;此外,泵启动瞬间浓差极化趋于无 穷大,过于频繁的启动容易造成污染物的积累,同时 对膜的损耗也大.因此,在本研究的实验条件下,合 适的抽停时间比为 12 min/1 min~ 9 min/1 min. 2.2.4 污泥浓度

通常认为活性污泥浓度对于膜污染有重要影响, 当然 MLSS 浓度直接关系到膜出水质量, 一般要求高于5 000 mg/L. 一些研究认为对于 MBR, 随着 MLSS 浓度的增加, 混合液的黏度也增大, 使膜堵塞 严重, 膜孔隙率降低, 从而使过滤阻力变大, 膜压差 上升, 膜污染也随之增加, 能耗增加, 运行费用提高^[11]. 但是也有一些研究认为除非 MLSS 达到很高的浓度, 否则 MLSS 和膜污染之间没有必然的联系, 即认为存在临界 MLSS 浓度. Yamamoto 等^[7]发现, 当 MLSS 高达30 000~40 000 mg/L时, 膜通量迅速下降. Hong 等^[3] 则发现, 当 MLSS 在3 600~8 400 mg/L时, 膜通量没有变化.

在抽吸压力为 0.020 MPa, 抽停时间比为 9 min/ 1 min, 曝气量为 200 L/h的条件下, 考察了污泥浓度 对于这种新型的具有自由端的梳状中空纤维膜 生 物反应器的膜污染的影响, 实验结果如图 8 所示.可 以发现, 当 MLSS= 10 050 mg/L时, 膜通量下降缓慢,

◎ 结果表明,间歇运行的膜通量下降速度明显慢ubis 但当 MISS 为13 900和17 300 mg/L时,膜通量下降非

常迅速. 表明这种新型 MBR 对于 MLSS 浓度的变化 也比较敏感, 临界 MLSS 浓度在10 050~13 900 mg/L 之间.



图 8 污泥浓度对含膜组件 b 的 MBR 的膜通量影响 Fig. 8 Effect of MLSS concentration on permeate flux of the MBR with membrane module b

2.3 不同清洗方法对膜通量的恢复效果

采用4种方法对污染的膜组件进行清洗:空曝 气,水力清洗,水力清洗+化学清洗,水力清洗+化 学清洗+乙醇浸泡.

图9 所示为不同清洗方法对膜通量的恢复效 果. 膜通量的恢复比例= *J*/*J*₀×100%,其中 *J* 为膜 清洗后在 MBR 中的膜通量,*J*₀ 为新膜清洗前在 MBR 中的膜通量. 操作条件为抽吸压力 0.020 MPa, MLSS= 17 000 mg/L ±300 mg/L, 抽停时间比为 9 min/ 1 min, 曝气量 200 I/h.

张传义等^[12] 使用帘式聚氯乙烯中空纤维膜组 件处理生活废水,发现 5 h 的空曝气可使膜过滤压 差下降 31.4%,显示空曝气对膜污染起到一定的清 除作用.但本实验中进行曝气量高达 800 L/h的空曝 气 19 h 后,发现空曝气对于膜通量恢复和膜污染的 清除没有任何效果.这可以解释为空曝气增大了膜



several different cleaning methods

丝的振幅和运动区域, 使膜表面受到了更强有力的 冲刷. 但是本实验所用的具有自由端的梳状中空纤 维膜组件 b 本身在运行时, 对曝气的响应程度已经 很大, 才保持了较好的膜污染控制效果. 当再次增大 曝气强度时, 膜丝的振幅和运动区域在此基础上增 加有限, 因而空曝气对膜污染的清除没有作用, 膜通 量也没有得到某种程度的恢复.

如图9 可知,水力清洗,水力清洗+化学清洗, 水力清洗+化学清洗+乙醇浸泡3种清洗方法对膜 通量的恢复分别为42.0%、65.6%和88.0%.由此可 见,水力清洗+化学清洗+乙醇浸泡是最有效的清 洗方法.水力清洗+化学清洗后,可以将膜表面和膜 孔内的污染物去除,恢复大部分的膜通量.乙醇浸泡 后增大了PP中空纤维膜的亲水性,使膜通量得到进 一步恢复.

图 10 为水力清洗和水力清洗+ 化学清洗后的 膜外表面的扫描电镜照片(放大 20000倍).



水力清洗

水力清洗+化学清洗

图 10 膜组件 b 清洗后膜的外表面扫描电镜照片

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由扫描电镜照片观察到,经过水力清洗的中空 纤维膜表面上,可去除部分表面污染物和凝胶层,但 是仍存在胶团,膜孔部分可见.经过水力清洗+化学 清洗后,较之水力清洗,中空纤维膜表面上的胶团数 目和面积大大减少,膜孔变得更加清晰.

3 结论

(1) 对于本试验所采用的具有自由端的梳状中 空纤维膜-生物反应器, 膜组件 b 比膜组件 a 具有更 松散的结构, 易获得更大的膜通量, 具有更优异的抗 污染效果. 含膜组件 b 的 MBR 在 0.02 MPa 抽吸压 力下 连续 运行 47 d, 膜通量 维持 在 4.0~ 8.0 $L^{\bullet}(m^{2} \cdot h)^{-1}$, 其间不需要任何水力或化学清洗.

(2) 对于这种 MBR, 较适宜的抽吸压力是≤0.035 MPa.

(3) 由于这种膜组件易充分发挥曝气的作用, 不易污染,因而所需曝气量较小,并且当抽停时间比 从12 min/1 min 变化到 6 min/1 min,膜通量差别 不大.

(4) 这种 MBR 对于 MLSS 浓度的变化也比较敏感, 临界 MLSS 浓度在10 050~13 900 mg/L之间.

(5) 对膜的清洗试验表明,水力清洗+化学清洗+乙醇浸泡是最有效的清洗方法.水力清洗+化 学清洗后,较之水力清洗,中空纤维膜表面上的胶团 数目和面积大大减少,膜孔变得更加清晰. 参考文献:

[1] 高从 .水处理中的膜生物反应器简介[J].水处理技术,

2002, 28(1): 60-62.

- [2] 杜启云. 一种帘式膜组件[P]. 中国发明专利: CN 1843973A, 2006-10-11.
- [3] Hong S P, Bae T H, Tak T M, *et al.* Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactor [J]. Desalination, 2002, 143: 219-228.
- [4] Wicaksana F, Fane A G, Chen V. Fiber movement induced by bubbling using submerged hollow fiber membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 271: 186-195.
- [5] 徐又一,沈菊李,张欣欣,等.一种具有自由端的梳状中空 纤维 膜生物反应器 [P].中国发明专利:申请号 200710068031.0,2007-04-13.
- [6] Ueda T, Hata K, Kikuoka Y, *et al.* Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor [J]. Water Research, 1997, **31**(3): 489-494.
- Yamamoto K, Hiasa M, Mahmood T. Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an actived sludge aeration tank [J].
 Water Science Technology, 1989, 21: 43-54.
- [8] Field R W, Wu D, Howell J A, et al. Critical flux concept for microfiltration fouling [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 100: 259-272.
- [9] 吴桂萍,杜春慧,徐又一.内置转盘式膜 生物反应器处理污水的工艺条件研究[J].环境科学,2006,27(11):2217-2221.
- [10] 刘锐,黄霞,王志强,等.一体式膜生物反应器的水动力学 特性[J].环境科学,2000,21(5):47-50.
- [11] 由昆,傅金祥,琚苒,等. MBR 中 MLSS 的变化对处理效果的 影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2006,22(5): 825-828.
- [12] 张传义,黄霞,王丽萍,等.长期运行条件下膜,生物反应器
 的污染特性[J].水处理技术,2005,31(5):42-45.