

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 L/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 $4.0 \sim 8.0 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,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)01-0160-06

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

SHEN Ju-li, XU You-yi, 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 $4.0 \sim 8.0 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ under the operating conditions that temperature was 22~26℃, the mixed liquor suspended solids (MLSS) concentration was 7 500~10 500 mg/L, aeration intensity was 200 L/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状中空纤维膜-生物反应器,其膜组件一端自由,在

曝气的作用下有一定的振幅和活动空间,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.

收稿日期:2008-01-11;修订日期:2008-03-23

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: shenjuli@126.com

* 通讯联系人, E-mail: opl-yyxu@zju.edu.cn

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).

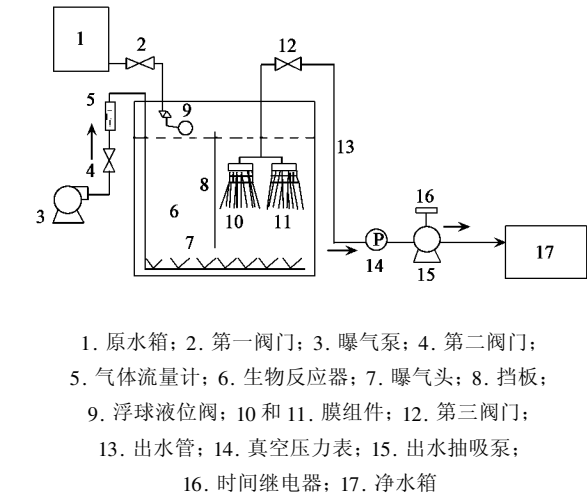


图 1 具有自由端的梳状中空纤维膜-生物反应器工艺流程

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上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 m^2 .

1.3 实验用污水

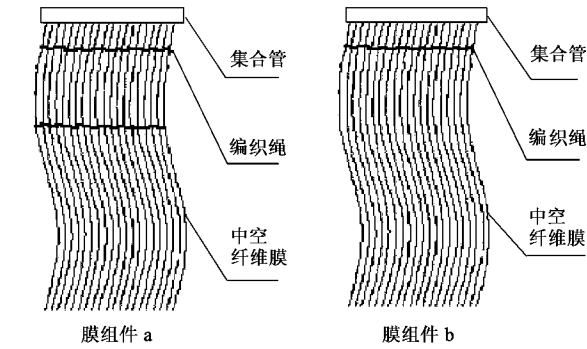


图 2 膜组件 a 和 b 的结构示意
Fig.2 Structures of membrane module a and b

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 压力 /kPa	水力停 留时间 (HRT)/h	污泥龄 (SRT) /d	污泥浓度 (MLSS) / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	溶解氧 (DO) / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	温度 / $^{\circ}\text{C}$
20 ~ 50	8 ~ 10	30	7 500 ~ 17 500	0.5 ~ 2.5	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_c 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

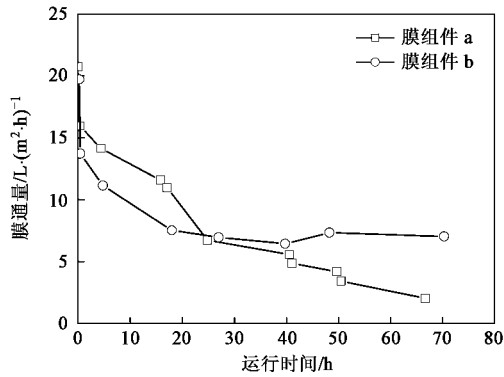


图 3 膜组件构型对膜通量的影响

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 L/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 NTU).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.

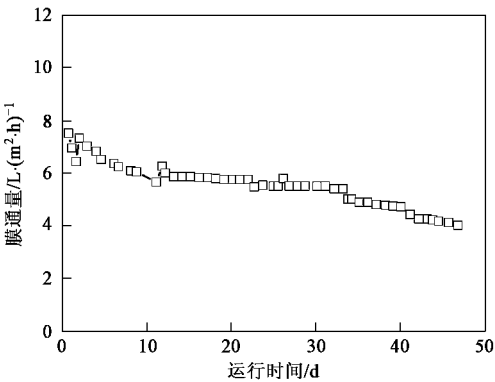


图 4 含膜组件 b 的 MBR 长期运行时膜通量的变化

Fig.4 Permeate flux of the MBR with membrane module b during the long-term running

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 L/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.

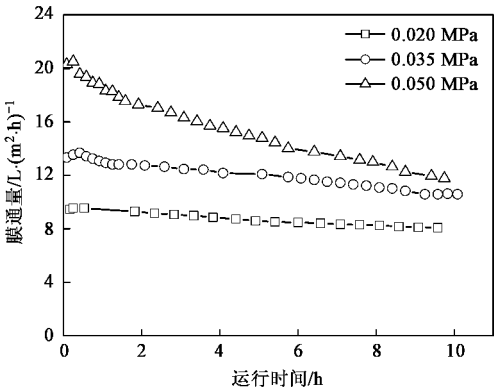


图 5 抽吸压力对含膜组件 b 的 MBR 的膜通量影响

Fig.5 Effect of suction pressure on permeate flux of the MBR with membrane module b

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·(m²·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 $\pm$ 300 mg/L, 抽停时间比为 9 min/1 min), 结果如图 6 所示.

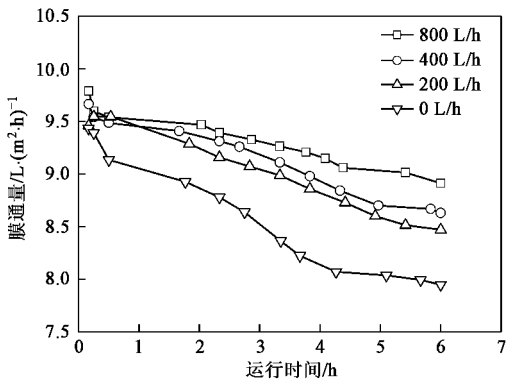


图 6 曝气量对含膜组件 b 的 MBR 的膜通量影响

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 L/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 L/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 $\pm$ 300 mg/L, 曝气量为 200 L/h), 结果如图 7 所示.

结果表明,间歇运行的膜通量下降速度明显慢

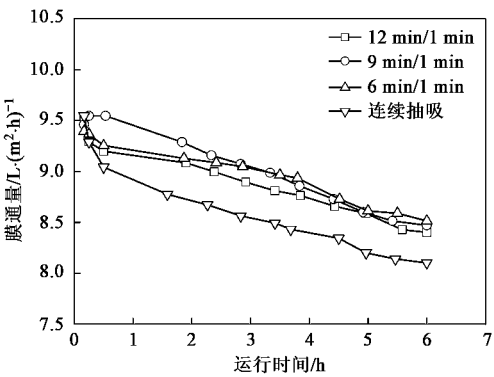


图 7 抽停时间比对含膜组件 b 的 MBR 的膜通量影响

Fig. 7 Effect of suction time/ suspended time ratio on permeate flux of the MBR with membrane module b

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,但当 MLSS 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.

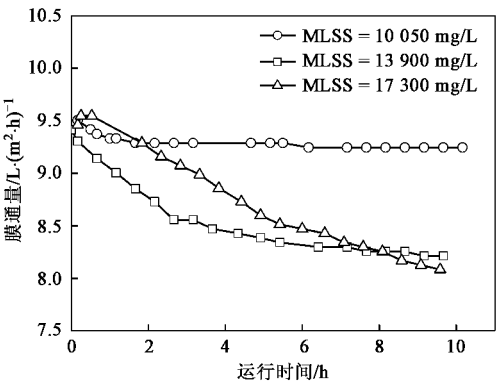


图 8 污泥浓度对含膜组件 b 的 MBR 的膜通量影响
Fig.8 Effect of MLSS concentration on permeate flux of the MBR with membrane module b

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 = $J/J_0 \times 100\%$, 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 L/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

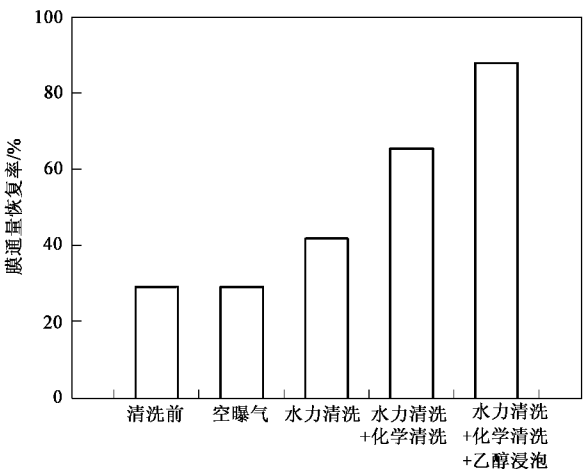


图 9 不同清洗方法对膜通量的恢复效果
Fig.9 Permeate flux recovery after cleaning of several different cleaning methods

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 20 000 倍).

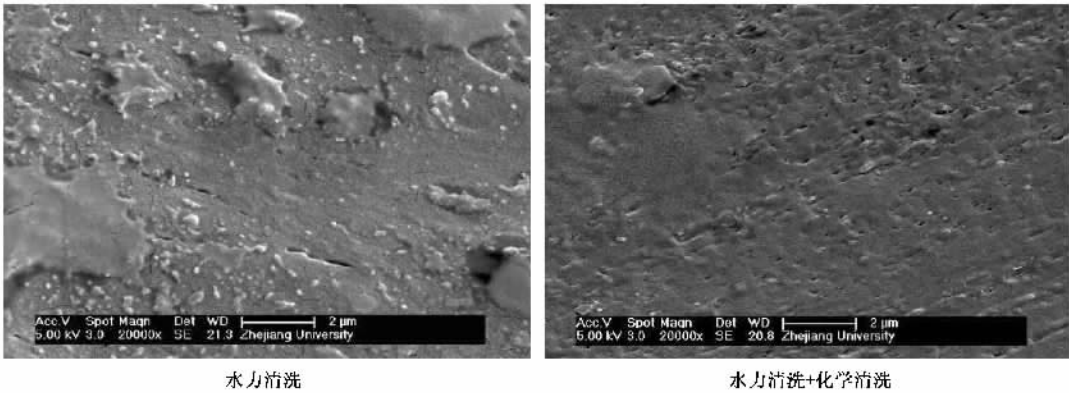


图 10 膜组件 b 清洗后膜的外表面扫描电镜照片

Fig.10 SEM images of the membrane surface of membrane module b after cleaning

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 $4.0 \sim 8.0 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,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 $\leq 0.035 \text{ MPa}$.

(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] 高从堦. 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.
- [7] Yamamoto K, Hiasa M, Mahmood T. Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated 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, 琚荏, 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.