

玻璃纤维编织管覆膜改性及其动态膜生物反应器研究

袁栋栋, 樊耀波*, 徐国梁, 杨文静, 吴光夏, 董春松

(中国科学院生态环境研究中心水污染控制室, 北京 100085)

摘要:对玻璃纤维编织管进行了覆膜改性, 并依托于玻璃纤维编织管开发了一种新型的栅式膜组件及其动态膜生物反应器。研究表明, 覆膜改性前, 玻纤编织管动态膜组件的稳定通量仅为 $4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 跨膜压差为 0.02 MPa ; 覆膜改性后, 玻纤编织管动态膜组件的膜通量可达到 $16 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 跨膜压差为 0.01 MPa ; 经过水力清洗和碱洗后再次运行, 膜通量可达到 $17.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 而跨膜压差最低仅为 0.003 MPa 。覆膜膜液浓度为 1:4 时反应器在膜通量为 $14.29 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时稳定运行长达 51 d。按阻力增长速率计算, 膜通量可保持稳定运行 275 d 左右。同时出水效果良好, COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的处理效果平均值分别为 81.96% 和 83.66%, 其中动态膜的去除率分别为 21.01% 和 3.61%。此外, 覆膜改性的玻纤编织管估算价格约为 $40 \sim 60 \text{ 元}/\text{m}^2$, 低于传统有机膜。

关键词:玻纤编织管; 动态膜生物反应器; 覆膜改性; 膜组件; 膜通量; 跨膜压差; 膜清洗

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2332-10

Dynamic Membrane Bioreactor with Glass Fiber Tube Covered with Organic Membrane

YUAN Dong-dong, FAN Yao-bo, XU Guo-liang, YANG Wen-jing, WU Guang-xia, DONG Chun-song

(Department of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A novel grille form complex membrane module composed of glass fiber covered with organic membrane and the dynamic membrane bioreactor (DMBR) with this complex membrane were studied. The results showed that the flux of the dynamic membrane of glass fiber tube without covering with organic membrane solution was only $4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ at a trans-membrane pressure (TMP) of 0.02 MPa . After the modification of covering with the organic membrane solution, the complex dynamic membrane flux could reach to a level of $16 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ at a TMP of 0.01 MPa in operation, and after a hydraulic and chemical cleaning, the membrane flux was up to $17.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ at a lower TMP of 0.003 MPa . When the glass fiber tube was coated with a membrane solution with a concentration of 1:4 (membrane materials/solution in volume ratio), the flux of the complex membrane worked steadily at $14.29 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ more than 51 days, and according to calculation by TMP rising, the flux could maintain for almost 275 d. The average removal rates of COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ were 81.96% and 83.66% respectively by the DMBR, and that were 21.01% and 3.61% only by the complex dynamic membrane. Moreover, the cost of complex membrane was approximately $40\text{--}60 \text{ yuan}/\text{m}^2$, which was lower than the traditional organic membrane.

Key words: glass fiber; dynamic membrane bioreactor; the modification of covering with the organic membrane solution; membrane module; membrane flux; trans-membrane pressure; membrane cleaning

膜生物反应器(MBR)是活性污泥法和膜分离技术结合而成的一种新型的污水处理工艺^[1], 主要由生物处理单元和膜单元等构成。膜生物反应器技术具有出水水质好、污泥产率低和脱氮效果好等优点^[2], 自1969年由Smith首次用于处理城市污水^[3]以来, 该工艺已获得了长足的发展。据商业通信公司统计, MBR产值平均每年以10.9%的速度增长, 预计2010年总产值将达3.63亿美元, 同时每年新增1000座采用MBR工艺的污水处理厂, 高于其它工艺的增长速度(5.5%)。

然而, 膜及膜组件造价高、能耗高以及膜污染^[4]一直制约着该技术的大规模应用, 在此背景下, 动态膜作为一种利用膜污染来控制膜污染的方法得到研究和发展。动态膜是利用多孔载体过滤时, 滤液中的

微粒在各种机制的作用下, 在多孔载体表面形成的一层具有微滤或超滤性质的膜层, 也是通常意义的污染层, 由于这种膜层厚度随过滤过程动态变化, 故称为动态膜(dynamic membrane)或称为二次膜(secondary membrane)^[5]。动态膜由膜基材和成膜材料(成膜粒子)两部分组成。目前自生动态膜膜生物反应器中应用的膜基材主要包括筛网、工业滤布、无纺布和钢丝网^[6~11]等, 膜组件构型主要为平板状。

虽然自20世纪60年代后, 动态膜技术曾应用于反渗透特别是脱盐和用于纺织工业废水^[12]、染料

收稿日期: 2008-09-22; 修订日期: 2008-11-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z333)

作者简介: 袁栋栋(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: yuandd_0@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ybfan@rcees.ac.cn

的回收处理,在 20 世纪 90 年代后用于微滤的研究,但由于动态膜出水水质不稳定,通量下降快,将动态膜应用于动态膜生物反应器的技术还基本处在实验室研究阶段.为此,开发新型的动态膜材料以保持其高通量和系统稳定性,开发新型的动态膜生物反应器,进行新型的动态膜生物反应器的优化设计和操作参数探索和优化研究,推动动态膜生物反应器走向工业化应用是目前具有实用意义的课题.此外,常规的有机膜以石油产品为原料,随着石油资源的短缺和石油价格的持续高涨,以有机膜为主制成的膜元件、膜过滤设备及由这些设备制成的膜生物反应器的规模化推广应用将逐渐受到限制.

为探索解决以上膜生物反应器和动态膜生物反应器应用中存在的问题,本课题组研究了一种玻璃纤维编织管作为动态膜基材的管式动态膜材料和以此种动态膜材料构成的膜生物反应器.玻璃纤维管具有机械强度大、化学稳定性好、寿命长及价格低等特点,克服了传统有机膜消耗石油资源大、寿命短和价格高等缺点.但已开展的初步研究^[13]表明,直接用玻纤编织管作为动态膜基材,动态膜通量较小,难以有好的工业应用前景.为克服上述问题,本实验对玻纤编织管进行了表面覆膜改性研究,目的就是探讨玻纤编织管表面覆膜改性的可行性和工艺参数优化研究,并将其用于生活污水处理,分析其运行参数和处理效果,以为该技术的工程设计和应用提供依据.

1 材料与方法

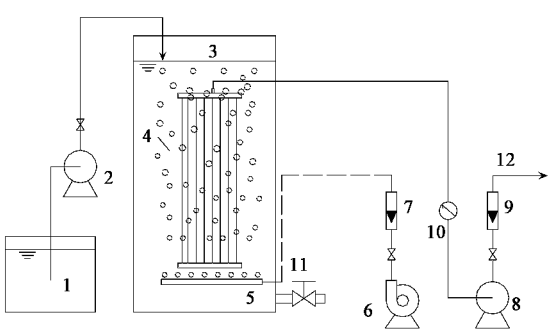
1.1 试验装置

实验系统主要由原水池、动态膜生物反应器(DMBR)和自控系统组成.实验装置及工艺流程如图 1 所示.

DMBR 的生化反应池为长方柱型,有效容积为 34.2 L,自控系统控制反应器的运行.反应器底部设有穿孔曝气管,曝气量 0.8 m³/h.反应器的进水用液位计控制,由潜水泵从原水池供给,进入生化反应池,依靠生化反应池的生化反应和动态膜分离性能来实现有机污染物的降解和高效的泥水分离;出水采用蠕动泵间歇操作(5 min 开/2 min 停)的方式.试验过程中除了采样外没有排泥.

1.2 动态膜基材和膜组件

试验中采用的膜基材为玻璃纤维编织管,将未进行表面改造的玻璃纤维编织管称为玻璃纤维原管.原管的内外径(d_i/d_o)分别为 4.5 mm 和 5.0 mm,

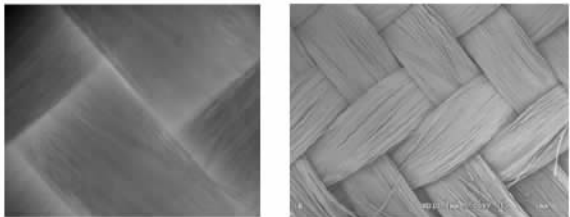


1. 原水箱; 2. 潜水泵; 3. 生化反应池; 4. 动态膜组件; 5. 穿孔曝气管; 6. 鼓风机; 7. 气体流量计; 8. 蠕动泵; 9. 液体流量计; 10. 真空压力表; 11. 排泥阀; 12. 出水

图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental system

玻璃纤维原管的光学显微镜和扫描电镜照片见图 2,经测算膜孔平均孔径约为 90 μm,孔隙率约为 5%.玻璃纤维原管价格低廉,约为 20~30 元/m².



玻璃纤维原管显微镜照片(×100) 玻璃纤维原管的SEM照片(×50)

图 2 玻纤编织原管照片

Fig.2 Picture of glass fiber tube

试验中采用的膜组件为本课题组开发的一种平板化的栅式膜组件(见图 3).该组件由集水管和 12 根玻纤编织管组成,有效膜面积为 0.105 m².这



图 3 膜组件照片

Fig.3 Picture of membrane module

种膜组件的膜丝松弛度很小,膜丝相对于组件本身无摆动现象,而是做整体上的小幅度振动,因而这种构型的膜组件不易折损,并大大改善了传统中空纤维膜组件存在的膜丝易断的缺点.可以看出,平板化的栅式膜组件兼具了中空纤维膜组件填充面积大和平板式膜组件强度高、寿命长的优点,且由于玻璃纤维编织管固阻力低,因此该类型的膜组件工作压力会低于传统有机膜生物反应器.

1.3 分析方法

1.3.1 污染物的去除率^[14]

DMBR 运行过程中,测试了进水、混合污泥上清液和出水的 COD 和氨氮,由此计算得到反应器对污染物的总去除率和动态膜对污染物质的去除率,计算公式如下:

$$\text{反应器的去除率} = \frac{c_0 - c_2}{c_0} \times 100\%$$

$$\text{动态膜的去除率} = \frac{c_1 - c_2}{c_0} \times 100\%$$

式中, c_0 为进水中污染物质的浓度; c_1 为上清液中污染物质的浓度,上清液为活性污泥混合液沉淀 1 h 所得; c_2 为出水中污染物质的浓度.

1.3.2 膜阻力的测定和比膜通量^[15-16]

试验过程采用恒流出水,跨膜压差会逐渐升高,导致压力升高的主要原因是膜污染.膜污染一般用膜过滤过程中污染阻力来表征.根据达西定律:

$$J = \Delta p / \mu R_t$$

$$R_t = (R_m + R_f) = (R_m + R_c + R_p)$$

式中, J 为膜通量, $\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$; Δp 为膜两侧的跨膜压差, Pa; μ 为混合液动力学黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; R_t 为总过滤阻力 (total resistance), m^{-1} ; R_m 为膜固有阻力 (intrinsic membrane resistance), m^{-1} ; R_f 为污染总阻力 (fouling resistance), m^{-1} ; R_c 为滤饼层阻力 (cake resistance), m^{-1} ; R_p 为膜孔阻塞和凝胶层污染等不可逆污染引起的阻力, m^{-1} .

此外,根据达西定律引入比膜通量的概念:

$$\text{比膜通量} = \frac{J}{\Delta p}$$

比膜通量越大,表示在固定的膜通量下,跨膜压差越小,动力消耗越小.

1.3.3 其它参数的测定及试验用水

其它运行参数包括 BOD_5 、浊度、MLSS、DO、pH、黏度等,分析项目采用的仪器及方法参见表 1.

试验用水取自中国科学院生态环境研究中心居民区的生活污水,水质指标见表 2.

表 1 试验测定方法及仪器

Table 1 Experimental methods and instruments	
测定指标	方法
COD	重铬酸钾法
BOD_5	Oxitop BOD 测定仪
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	纳氏试剂比色法
浊度	LP2000 浊度仪
MLSS	重量法
溶解氧(DO)	ORION A ⁺ 810 APLUS 溶氧仪
pH 值	pHB-4 型便携式 pH 计
黏度	NDJ-1 旋转式黏度计
活性污泥粒度	激光粒度仪
膜通量	计量法

表 2 试验污水水质

Table 2 Average water qualities of experimental wastewater			
污染物	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	参数	数值
COD	161.12 ~ 411.49	BOD_5/COD	0.33 ~ 0.41
BOD_5	40 ~ 140	pH	7.03 ~ 7.85
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	46 ~ 140		
TN	100 ~ 160		
TP	4 ~ 15		

2 结果与分析

2.1 玻璃纤维编织原管动态膜污水处理试验

2.1.1 反应器运行情况

最初试验使用玻璃纤维编织原管构成的动态膜生物反应器进行污水处理.活性污泥接种在氧化沟,接种浓度为 3.5 g/L,试验过程中污泥浓度为 3.5 ~ 5.0 g/L.由于接种初期污泥浓度低,絮体颗粒小,动态膜容易堵塞,同时为了考察反应器的极限通量,采用逐级增加通量的方法进行试验(竖线处为通量改变点).

由图 4 可以看出,膜通量从初始值 6 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 4 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 后基本稳定,这说明动态膜基本形成并稳定.由图 5 可知,在通量较小时,出水浊度 2d 左右即可降至 10 NTU 左右,随着反应器的运行,出水浊度更低,这说明玻纤原管动态膜对悬浮颗粒能有效截留.该过程跨膜压差为 0.02 MPa 左右,比膜通量分别为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$;提高蠕动泵的转速后,膜通量升至 8.16 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,但迅速下降,跨膜压差也逐渐升高至 0.038 MPa,运行不稳定.工程上应用的有机膜生物反应器处理生活污水时的运行压力一般低于 0.03 MPa,通量一般为 10 ~ 30 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这说明玻璃纤维原管直接作为动态膜基材应用于工程上没有大的优势,需要对玻璃纤维原管进行改性.

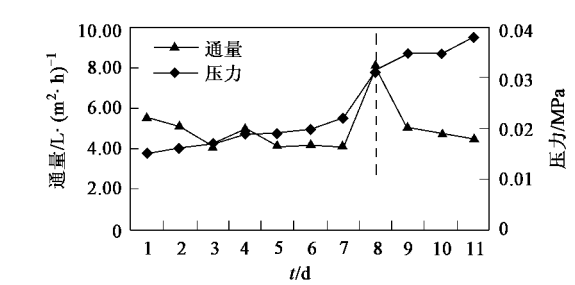


图 4 压力随通量的变化
Fig.4 Variation of TMP with membrane flux

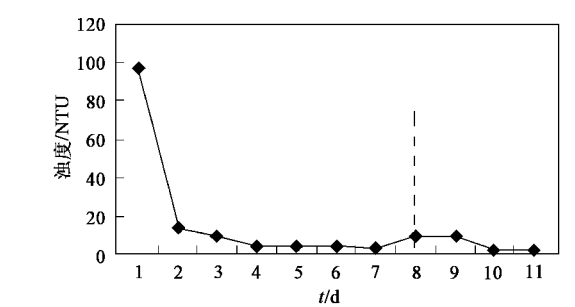


图 5 出水浊度的变化
Fig.5 Variation of effluent turbidity

2.1.2 COD 的去除效果

反应器进水 COD 浓度变化幅度较大,在 183.89 ~ 411.49 mg/L 之间,平均值为 261.82 mg/L. 由图 6 可以看出,动态膜出水 COD 浓度在 41.93 ~ 74.1 mg/L 之间,平均值 62.06 mg/L,DMBR 对 COD 的平均去除率为 75.13%. 这一实验结果表明,直接用玻璃纤维原管形成动态膜处理污水,DMBR 系统有较好的 COD 去除率,而且出水水质较稳定. 这说明用玻璃纤维原管形成的动态膜可以用于污水的处理,但其处理污水的效率尚有待提高.

2.2 玻璃纤维编织管覆膜改性及其动态膜污水处理

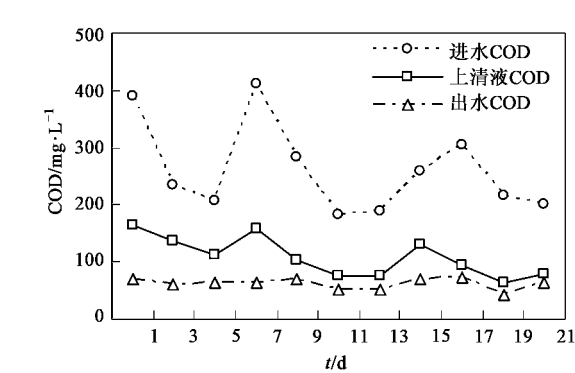


图 6 COD 的去除效果
Fig.6 Removal rate of COD

2.2.1 覆膜方法及玻纤编织管表面改性

由以上试验可知,使用玻璃纤维原管制成的动态膜组件应用于污水处理系统,膜通量低且不能长期稳定运行,因此尝试对玻纤套管进行表面改性. 基于提高套管的亲水性和孔隙率的目的,本试验选用在玻纤套管覆盖有机膜层的方法,按一定的比例(体积比)将亲水化的 PVDF 膜液和 DMAC(二甲基乙酰胺)混合,贮存在密封良好的容器内,并在 45℃ 下保存. 待两者混合均匀后,将玻璃纤维原管浸入,5 min 后将其放入去离子水中浸泡 2 h 以上即可.

本试验选择了 3 种纯膜液与溶液(溶液为纯膜液与 DMAC 的混合液)的体积比(即覆膜浓度,记为 r)进行试验,分别为 1:3、1:4 和 1:5,其 SEM 照片见图 7. 由电镜照片可知,覆膜浓度 r 分别为 1:3、1:4 和 1:5 时,经量取得知膜孔径平均值约为 1.5、5.7 μm ,基本满足成为动态膜所需的孔径大小的条件^[17]. 根据文献^[18]中的定义计算,相对于玻璃纤维原管,覆膜后有效过滤面的孔隙率变大,分别为 31.4%、21.8% 和 10.25%.

2.2.2 覆膜后膜组件造价

由覆膜后玻纤编织管的截面图[图 7(d)]可知,有机膜层的成膜厚度约为 10 ~ 30 μm 之间. 按照这个厚度计算,用该方法制造的膜组件每 m^2 需要膜液 20 ~ 60 mL,而本课题组传统的有机膜制造工艺则需要 500 mL 左右,可见这种工艺能大大减少膜液的用量,减少石油资源的使用,制造成本大大降低,总成本约为 40 ~ 60 元/ m^2 (传统有机膜膜组件造价一般为 150 ~ 450 元/ m^2),具体见表 3.

2.2.3 通量和跨膜压差变化

试验过程中污泥浓度为 3.50 ~ 7.62 g/L,曝气量为 0.8 m^3/h ,DO 为 2 ~ 3 mg/L,采用逐级提高膜通量的方法以探讨改性后的运行情况. 试验过程中膜通量变化见图 8.

覆膜后玻纤编织管的通量有明显提高,覆膜浓度为 1:5、1:4 和 1:3 时膜通量在 15.0、15.2 和 16.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时可稳定运行,对应的运行压力可稳定在 0.012、0.011 和 0.010 MPa,则比膜通量分别为 1.250×10^{-3} 、 1.382×10^{-3} 和 $1.60 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$;但通量达到一定值后,通量若继续提高便达到其临界通量,通量会迅速下降,同时压力提高且不再稳定(见图 9). 覆膜浓度为 1:5、1:4 和 1:3 的临界通量分别为 17.6、17.7 和 19.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

2.3 膜组件的清洗及再次运行

2.3.1 清洗效果及膜阻力分析

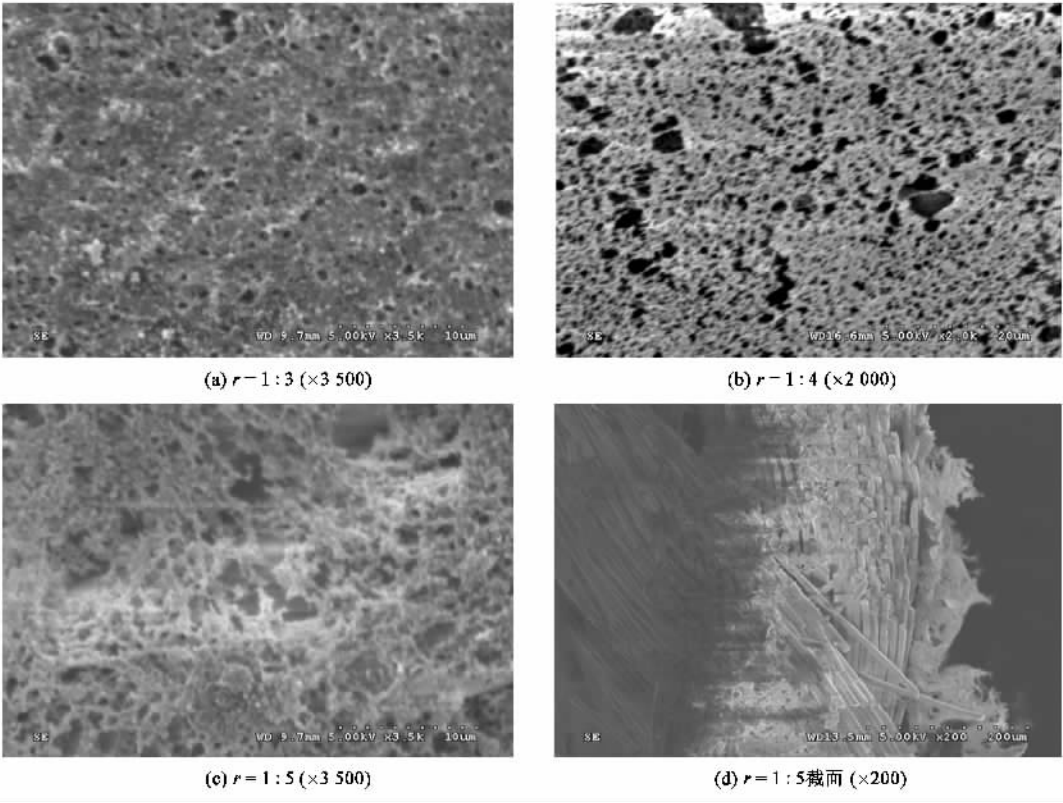


图 7 覆膜后玻纤编织管 SEM 照片

Fig.7 SEM pictures of glass fiber tube after covering membrane solution

表 3 覆膜后膜组件造价

Table 3 Cost of membrane module after covering membrane solution			
项目	玻璃纤维原管	PVDF 纯膜液	三通等配件
价格/元 $\cdot m^{-2}$	20 ~ 30	5 ~ 15	15

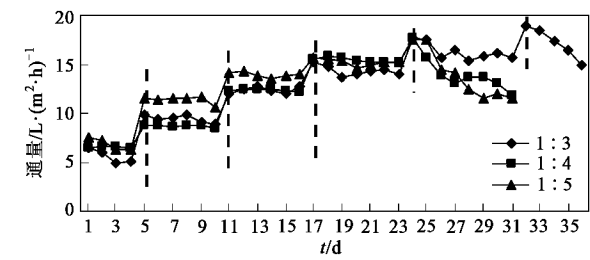


图 8 覆膜浓度对通量的影响

Fig.8 Impact of concentration of membrane solution on flux

当膜通量达到临界通量后,膜污染迅速加剧,形成了严重的污泥层污染、凝胶层污染和膜孔堵塞等,需要进行清洗.清洗方法为:清水中气水联合清洗 2 h(曝气量 $0.8 m^3/h$),然后采用有效氯浓度为 0.05% 的次氯酸钠清洗 3 h.由于运行时间不长,未对膜组件进行酸洗.清洗后各组件的电镜照片和阻力情况分别见图 10 和表 4.

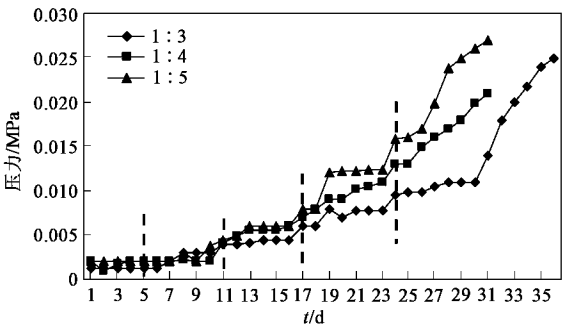


图 9 覆膜浓度对跨膜压差的影响

Fig.9 Impact of concentration of membrane solution on TMP

表 4 清洗前后膜阻力和膜阻力恢复率

项目	覆膜		
	1:3	1:4	1:5
固有阻力/ m^{-1}	$1.95E+10$	$1.77E+10$	$1.12E+10$
污染后总阻力/ m^{-1}	$1.53E+12$	$1.83E+12$	$2.03E+12$
污泥层阻力/ m^{-1}	$3.80E+11$	$4.00E+11$	$4.10E+11$
凝胶层和膜孔堵塞阻力/ m^{-1}	$1.13E+12$	$1.40E+12$	$1.60E+12$
膜阻力恢复率(气水联合清洗)/%	24.64	21.86	20.20
膜阻力恢复率(碱洗)/%	98.42	98.53	98.90

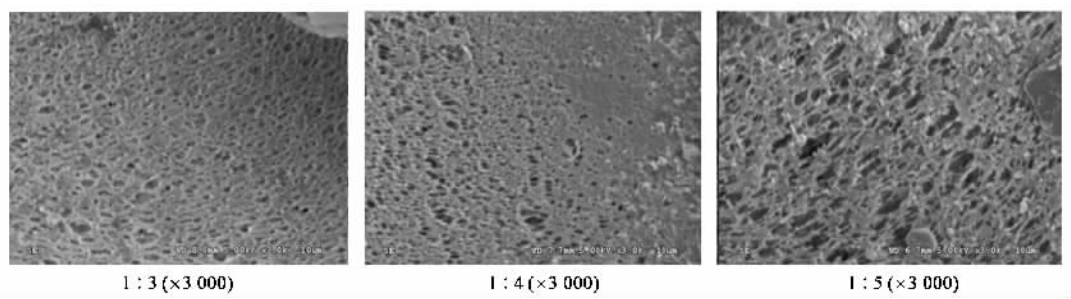


图 10 清洗后玻纤套管表面 SEM 照片

Fig.10 SEM pictures of glass fiber tube after cleaning

由表 4 可知,经覆膜改性的玻纤套管膜组件的固有阻力远远小于传统的中空纤维膜组件(数量级一般为 10^{12} m^{-1}),即克服固有阻力所需的动力大大减少,因而系统运行的能耗减少.随着覆膜浓度越高,污染后总阻力降低,即抗污染性越好,分析原因是膜液浓度越高,形成的膜孔越小,越不易堵塞,且覆膜后孔隙率增加,在膜通量一定的情况下,单个有效膜孔的膜通量(即流速)会大大降低,跨越膜层时的膜阻力会大大降低.分析总污染阻力的组成可知凝胶层和膜孔堵塞污染相对严重,覆膜浓度分别为 1:3、1:4 和 1:5 凝胶层和膜孔堵塞污染阻力占总阻力的比率分别为 73.86%、76.50%和 78.32%,这说明控制混合液中的 EPS、SMP 和粒径等对反应器的稳定运行至关重要.此外,由图 10 可知,清洗后膜孔清晰可见,即污染后的膜组件经清洗后膜阻力恢复率很好,均达到 98% 以上,这说明气水联合清洗并碱洗的方式是有效的.

2.3.2 化学清洗后运行情况

清洗后将膜组件放入反应器中运行,仍然采用逐级提高通量的方式运行.通量和压力变化情况见图 11 和图 12.

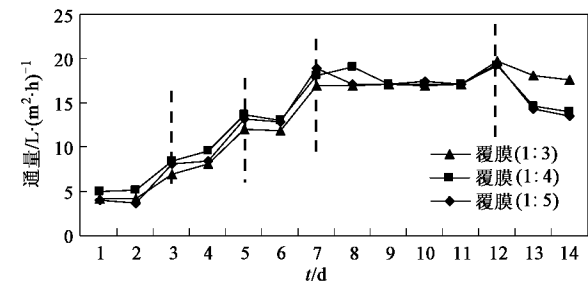


图 11 清洗后的膜通量情况

Fig.11 Membrane flux of the second running cycle

清洗后覆膜浓度分别为 1:3、1:4 和 1:5 的膜组件的膜通量均可达到 $17.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右,相应的运行压力分别为 0.003、0.005 和 0.001 0 MPa.可见膜

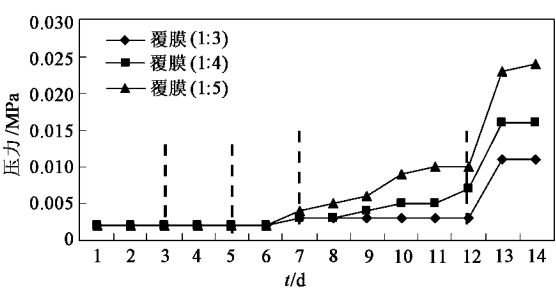


图 12 清洗后的跨膜压差情况

Fig.12 TMP of the second running cycle

清洗后,其稳定通量差别变小.分析原因是:由于剩余污染的存在,使得膜孔大小变均匀(见图 7 和图 10),膜阻力更加均匀,局部膜通量过大的现象会减小,使膜组件整体均处于亚临界通量下运行,故各膜组件间的稳定膜通量差别变小.但各覆膜浓度下的跨膜压差有所区别,这主要是与各自的孔隙率不同有关,孔隙率增加时单个膜孔的膜通量(即流速)降低,跨域膜层的膜阻力降低,因此覆膜浓度提高时跨膜压差降低.当膜通量分别达到 19.81 、 19.36 和 $19.27 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,膜通量不再稳定,跨膜压差迅速提高,这说明达到了临界通量.

2.4 覆膜玻纤编织管动态膜的长期运行效果

为了考察覆膜改性后玻纤编织管膜组件的系统稳定性,考虑膜通量、跨膜压差以及经济因素,选择覆膜浓度 $r = 1:4$ 的膜组件进行长期试验.试验过程中,溶解氧为 $2 \sim 3 \text{ mg/L}$,污泥浓度为 $5.5 \sim 6.89 \text{ g/L}$,黏度为 $1.85 \sim 2.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,污泥 COD 负荷为 $0.098 \text{ kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$.

2.4.1 通量和压力变化

试验初期,将膜通量保持在低水平 $5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 运行 3 d,以保证在膜丝表面形成良好的动态膜^[19].此后保持反应器在亚临界区运行,膜通量为 $14.29 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右,膜通量和运行压力见图 13 所示.从中可知,在 51 d 的恒通量运行过程中,反应器运行

基本稳定,跨膜压差缓慢增加到 0.006 MPa 后保持
稳定.跨膜压差的增加主要是由于活性污泥混合液

黏度由反应器开始运行时的 1.85 mPa·s增加至 2.3
mPa·s,而膜阻力基本未变.

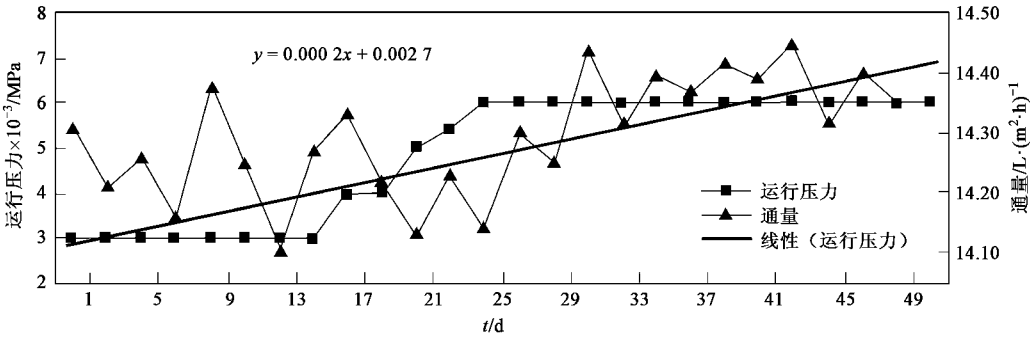


图 13 跨膜压差和通量随时间的变化情况
Fig. 13 Variation of TMP and membrane flux

2.4.2 反应器污水处理效果

反应器进水为中国科学院生态环境研究中心居
民区的生活污水,进水 COD 浓度为 161.12 ~ 289.16
mg/L,平均值为 210.63 mg/L;进水氨氮浓度为 55.67
~ 87.07 mg/L,平均值为 64.68 mg/L.图 14 和图 15
是覆膜改性后玻纤编织管动态膜生物反应器对
COD 和氨氮的去除情况.可以看出,出水 COD 浓度

为 25.0 ~ 54.0 mg/L,平均值为 37.12 mg/L,去除率平
均值为 81.96%,COD 的去除率低于传统的膜生物
反应器,但随着运转时间的延长,微生物对环境的适
应、驯化以及活性炭的加入(主要用以去除色度),去
除率会有所提高.出水氨氮浓度为 0.5 ~ 17.48
mg/L,平均值为 10.26 mg/L,去除率平均值为
83.66%,反应器运行 17 d 后出水氨氮即可降至 10

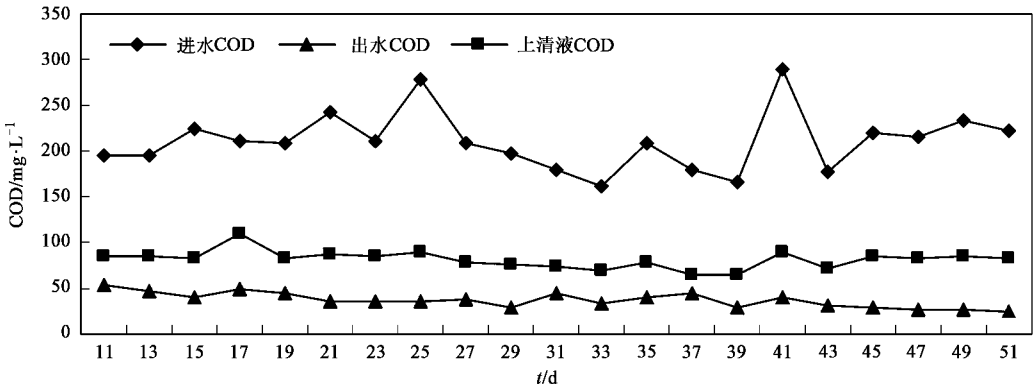


图 14 COD 去除效果
Fig. 14 Removal rate of COD

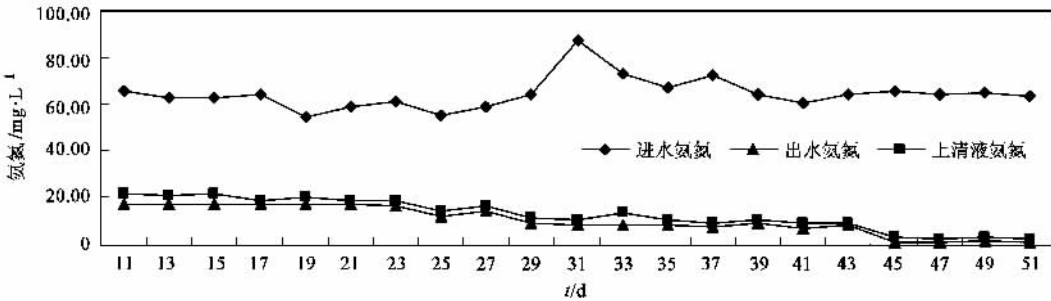


图 15 氨氮去除效果
Fig. 15 Removal rate of NH₄⁺-N

mg/L 以下. 反应器运行过程中除取样外不排泥, SRT 较长, 使得世代时间较长的硝化细菌能够大量生长繁殖, 因而氨氮去除效果良好. 反应器运行初期出水氨氮浓度较高 ($> 10 \text{ mg/L}$), 但随着反应器运转时间的延长, 出水氨氮浓度变小, 满足城市杂用水水质标准.

表 5 玻纤编织管改性前后的运行性能

Table 5 Performance of glass fiber tube before and after modification		
项目	覆膜前	浸膜后(1:4)
孔隙率/%	5	21.8
膜孔径/ μm	90	5
跨膜压差增长率(d_p/d_i)/ $\text{MPa}\cdot\text{d}^{-1}$	$y = 0.0011x + 0.0139$	
比膜通量/ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})^{-1}$	2.00×10^{-4}	2.37×10^{-3}
COD 去除率/%	75.13	81.96

Pollice 等^[20]综述了近期文献数据, 对于浸膜式工艺, 其亚临界区的跨膜压差增长率在 $0.1 \sim 10 \text{ Pa/h}$, 跨膜压差的缓慢增加是由于膜表面吸附胶体状或溶解性微生物代谢产物所致. 根据表 5, 玻纤编织管覆膜改性前后的跨膜压差增长率分别为 45.8 Pa/h 和 4.17 Pa/h ; 此外, 工程应用时运行压力一般低于 0.03 MPa , 根据跨膜压差增长率计算, 可知覆膜后膜组件可运行 275 d 左右, 而改性前仅可运行 14 d. 可见改性后系统运行稳定性会大大提高, 与其他学者对动态膜反应器的研究成果^[11, 19]相比具有巨大优势, 与传统的有机膜生物反应器相比亦具有可比性.

分析原因主要是覆膜后玻纤编织管表面覆上了厚度 $15 \mu\text{m}$ 左右的有机膜, 孔隙率大大增加, 即有效过水面积增加. 根据公式:

$$Q = J_p \times n_p \times S_p^{[21]}$$

式中, Q 为表观出水量; J_p 为单个膜孔的膜通量; n_p 为孔个数; S_p 为单个孔的开孔面积.

在表观出水量 Q 和表观膜面积相同时, 若孔隙率增加, 单个膜孔的通量则会减少, 维持在亚临界区域运行, 降低了凝胶层污染和污泥层的污染速度.

此外, 膜孔径大小对膜通量亦有较大影响, Shimizu 等^[22]研究了 MBR 中膜孔分布在 $0.01 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 的一系列膜的过滤性能, 发现 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的膜具有最大的通量; 膜孔孔径越大, 越易发生膜孔堵塞等不可逆污染, 水通量的衰减速度越快^[23]. 同时, 活性污泥混合液中存在小颗粒污泥和胶体粒子, 粒径范围在 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ 的颗粒控制着膜通量^[24].

本实验中采用的玻纤编织管动态膜生物反应器运行过程中活性污泥混合液的污泥粒径情况见图

3 讨论

3.1 覆膜前后玻纤编织管膜组件的运行性能

根据以上试验可知, 覆膜后玻纤编织管膜组件的运行性能大大提高, 见表 5 所示.

16, 可知体积分布率 $d_{0.1} = 15.573 \mu\text{m}$ 、 $d_{0.5} = 45.841 \mu\text{m}$. 覆膜后玻纤编织管膜孔孔径由 $90 \mu\text{m}$ 减小至 $5 \mu\text{m}$ 左右, 大部分活性絮体的粒径大于覆膜后的膜孔孔径, 膜孔堵塞概率大大降低, 反应器运行稳定性会大大提高.

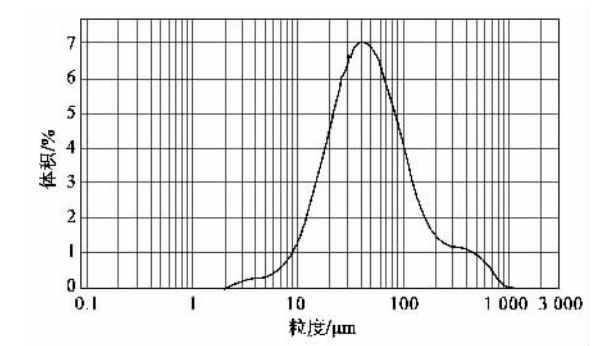


图 16 活性污泥混合液粒度分布

Fig.16 Particle size distribution of activated sludge

3.2 动态膜的作用

动态膜过滤的基本原理是在混合液通过基质膜进行过滤时, 基质膜表面会形成生物动态膜, 这层生物动态膜具备类似于传统微滤/超滤膜的作用, 其对有机物的去除机制主要有吸附、截留以及动态膜上微生物的降解作用^[25]. 因此, 动态膜形成是否良好对反应器的运行效果有重要影响.

由图 17 可知, 覆膜改性前后动态膜对 COD 的去除率分别为 19.24% 和 21.01% , 两者相差不大, 这说明玻纤编织管表面的有机膜层对 COD 的去除率影响不大, 其主要作用主要是提高系统运行的稳定性.

此外, 动态膜对氨氮基本没有截留作用, 动态膜的去除率为 3.61% , 这主要是由于氨氮为溶解性小分子, 可以透过动态膜层. 但是动态膜所起的作用主

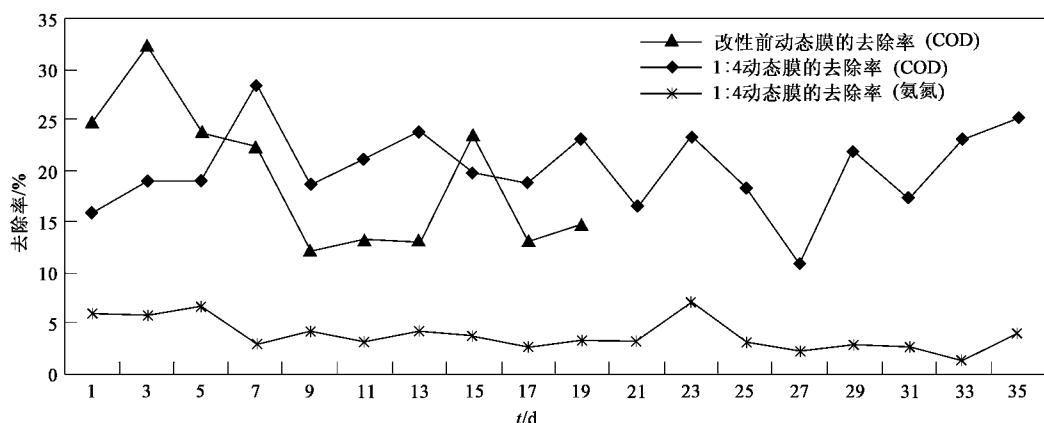


图 17 动态膜的去除率

Fig.17 Removal rate of dynamic membrane

要是截留活性污泥以使世代时间较长的硝化细菌大量繁殖生长,从而氨氮的去除率大大提高。

4 结论

(1) 在玻纤编织原管上形成动态膜的稳定通量仅为 $4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 压力为 0.02 MPa , 压力变化率约为 45.8 Pa/h , 比膜通量为 $2 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$; 而覆膜改性可以有效提高玻纤编织管动态膜的稳定通量。覆膜液浓度分别为 1:5、1:4 和 1:3 时, 稳定通量分别为 15.0 、 15.2 和 $16.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 压力为 0.012 、 0.011 和 0.010 MPa , 则比膜通量分别为 1.250×10^{-3} 、 1.382×10^{-3} 和 $1.60 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$, 即比膜通量随着覆膜浓度的增大而增加。

(2) 覆膜改性后的膜组件进行清洗后, 再次运行时仍可以稳定运行, 浸膜浓度分别为 1:3、1:4、1:5 时稳定通量均可达到 $17.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 稳定跨膜压差分别为 0.003 、 0.005 和 0.010 MPa 。

(3) 覆膜改性后的玻纤编织管动态膜系统稳定性大大提高, 当覆膜浓度为 1:4 时, 跨膜压差变化率为 4.17 Pa/h , 经按过膜压差增长的速度推算, 玻纤编织管动态膜生物反应器稳定运行或进行一次化学清洗的周期约为 275 d 左右。

(4) 覆膜改性后玻纤编织管膜组件对污水的处理效果较好, 稳定后出水 COD 浓度低于 50 mg/L , 氨氮浓度低于 10 mg/L 。

(5) 玻纤编织管膜组件为平板化栅式构型, 强度和填充面积高, 且膜组件造价低, 据估算覆膜改性后的造价为 $40 \sim 60 \text{ 元}/\text{m}^2$ 。

参考文献:

[1] 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器在污水处理中的研究与应用

[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 1-2.

- [2] Williams M D, Pirbazari M. Membrane bioreactor process for removing biodegradable organic matter from water[J]. Water Res, 2007, **41**(17):3880-3893.
- [3] Smith C V, Di Gregorio D, Talcott R M. The use of ultrafiltration membranes for activated sludge separation, Pro 24th Ind. [C]. Purdue University: Waste Conference, 1969. 1300-1310.
- [4] Rorda J H, vander Graaf J H. New parameter for monitoring fouling during ultrafiltration of WWTP effluent [J]. Water Sci Technol, 2001, **43**(10):241-248.
- [5] Kuberkar V T, Davis R H. Modeling of fouling reduction by secondary membranes [J]. J Membrane Sci, 2000, **168** (1-2):243-258.
- [6] 初里冰, 李书平. 动态膜生物反应器的过滤性能及运行特性研究[J]. 工业水处理, 2006, **26**(4):66-69.
- [7] Kiso Y, Jung Y J, Ichinari T, et al. Wastewater treatment performance of a filtration bio-reactor equipped with a mesh as a filter material [J]. Water Res, 2000, **34** (17):4143-4150.
- [8] Maghaddam M R A, Satoh H, Mino T. Effect of important operational parameters on performance of coarse pore filtration activated sludge process [J]. Water Sci Technol, 2002, **46**(9):229-236.
- [9] Seo G T, Moon B H, Lee T S, et al. Non-woven fabric filter separation activated sludge reactor for domestic wastewater reclamation [J]. Water Sci Technol, 2002, **47** (1):133-138.
- [10] Chu L B, Li S P. Filtration capability and operational characteristics of dynamic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment [J]. Sep Purif Technol, 2006, **51**(2):173-179.
- [11] 吴志超, 田陆梅, 王旭, 等. 动态膜-生物反应器处理城市污水的运行特性研究[J]. 环境污染与防治, 2008, **30**(5):47-50.
- [12] Groves G R, Buckley C A, Cox J M, et al. Dynamic membrane ultrafiltration and hyperfiltration for the treatment of industrial effluents for water reuse [J]. Desalination, 1983, **47** (1-3):305-312.
- [13] 董春松, 樊耀波, 李刚, 等. 新型管式动态膜生物反应器及处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(4):747-753.

- [14] 张建,邱宪锋,高宝玉,等.动态膜生物反应器中动态膜的作用和结构研究[J].环境科学,2007,28(1):147-151.
- [15] 罗虹,顾平,杨造燕.膜生物反应器内泥水混合液可过滤性的研究[J].城市环境与城市生态,2000,13(1):51-54.
- [16] 傅金祥,徐微,安娜,等.温度对IMBR膜过滤能量损失与膜污染的影响研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2005,21(2):142-145.
- [17] Zhou X H, Shi H C, C Q, *et al.* Function of self-forming dynamic membrane and biokinetic parameters' determination by microelectrode [J]. Water Res, 2008, 42(10-11):2369-2376.
- [18] 曾一鸣.膜生物反应器技术[M].北京:国防工业出版社,2007. 28-30.
- [19] Fan B, Huang X. Characteristics of self-forming dynamic membrane when coupled with bioreactor for domestic wastewater treatment [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36:5245-5241.
- [20] Pollice A, Brookes A, Jefferson B, *et al.* Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors-a review of recent literature [J]. Desalination, 2005, 174(3):221-230.
- [21] Ognier S, Wisniewski C, Grasmick A. Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept[J]. J Membrane Sci, 2004, 229(1-2): 171-177.
- [22] Shimizu Y, Rokudai M, Thoya S, *et al.* Effect of membrane resistance on filtration characteristics for methanogenic waste[J]. Kakaku Kogaku Ronbun, 1990, 16:45.
- [23] Le-Clech P, Jefferson B, Judd S J. Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor[J]. J Membrane Sci, 2003, 218(1-2):117-129.
- [24] Shimizu Y, Okuno Y I, Katsushi U, *et al.* Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment [J]. Water Res, 1996, 30(10): 2385-2392.
- [25] 罗鸿兵,刘晓玲,罗麟,等.我国动态膜技术在水处理中的研究进展[J].水处理技术,2008,5(34):1-7.