

陶瓷膜生物反应器处理生活污水 膜污染机理的研究

杨文澜 李梅生 黄辉 黄进

(淮阴师范学院化学系江苏省低维材料化学重点实验室, 淮安 223300)

摘要 采用一个经典模型描述了陶瓷膜生物反应器处理生活污水过程中的通量衰减, 通过模型参数分析了膜的污染机理。分析结果表明, 孔径为 50、200 和 500 nm 的陶瓷膜主要由“部分孔堵塞”机理、“完全孔堵塞”机理和“部分孔堵塞”机理控制。实验表明, 孔径为 200 nm 的陶瓷膜较适用于陶瓷膜生物反应器体系。

关键词 陶瓷膜生物反应器 生活污水 膜污染

中图分类号 X703.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)07-0942-04

Study on membrane fouling mechanism of ceramic membrane bioreactor for domestic wastewater treatment

Yang Wenlan Li Meisheng Huang Hui Huang Jin

(Key Lab for Chemistry of Low-Dimensional Materials of Jiangsu Province, Department of Chemistry, Huaiyin Teacher College, Huaian 223300)

Abstract The observed flux decay of different pore size ceramic membrane was modeled using a classical differential equation used to describe domestic wastewater treatment with ceramic membrane bioreactor process. The results reveal that the separation processes of 50 nm, 200 nm and 500 nm ceramic tubular membranes are controlled by “intermediate blocking filtration”, “complete pore blocking” and “intermediate blocking filtration” mechanism respectively. Also the results show that the 200 nm ceramic membrane is more suitable for ceramic membrane bioreactor system.

Key words ceramic membrane bioreactor; domestic wastewater; membrane fouling

膜生物反应器(MBR)是20世纪60年代发展起来的一种新型高效的污水生化处理工艺。相对于传统的二级生物处理方法, MBR具有污泥浓度高、处理水质好、曝气效率高、占地面积小、耐水质水量冲击性强、无污泥膨胀之虞, 易于实现自动化, 操作管理简单等突出的优点^[1-4]。在国外, MBR已进入实用阶段, 如日本用其进行生活污水的处理, 净化水作为中水回用^[5]; 法国有人将其用于饮用水处理^[6,7]; 美国用MBR进行含油废水的处理^[8]; 英国用隔离式MBR进行有毒工业废水的处理等^[9,10]。

20世纪90年代后, 通量大、寿命长、易清洗、耐腐蚀的无机膜引入膜生物反应器技术, 为MBR的工业应用开辟了新途径^[3]。而陶瓷膜微滤技术是近年来国际上发展最迅速的高新技术之一, 已经在化工、环保、食品和医药等行业中显示出广阔的前景^[11]。

然而, 膜污染问题是这一过程中的关键性问题。活性污泥混合液是一个复杂的体系, 其内包含不溶性颗粒、胶体以及分子量从几百到几百万道尔顿的化合物, 在膜表面及膜孔内的污染物包括蛋白、固体

颗粒与碳水化合物。污染严重时能使膜通量下降80%以上^[12], 以至膜过程难以进行, 为此有必要对其污染机理进行深入研究。

1 理论基础

Ho等^[13]提出了一个联合“完全孔堵塞-滤饼”模型, 联合了2种污染机理, 很好地分析了蛋白过滤过程的污染机理, Palacio等^[14]又用它来分析二元体系的污染情况, 也得到了与实验较相符的结果。但这些基础研究只是仅仅局限于模拟体系, 对于许多复杂混合体系的微滤过程很难适用。

Barros等^[15]在研究菠萝汁超滤澄清膜污染机

基金项目:江苏省低维材料化学重点实验室资助项目(JSKC07054, JSKC07053);淮阴师范学院青年教师科研基金资助项目(07HSQN008)

收稿日期:2007-11-08; **修订日期:**2008-03-18

作者简介:杨文澜(1981~), 男, 讲师, 主要从事水污染控制的研究工作。E-mail: ywlhp3004@hytc.edu.cn

理时,引用了 Field 等^[16]修正的4个经典模型,联合了4种污染机理,得到了与实验比较吻合的结果。对模型参数分析发现,平均孔径为10 nm的 α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷膜是“完全孔堵塞”机理起主导作用,而聚砜中空纤维膜(100 kDa)是由“滤饼过滤”机理主导,同时也表明这一修正的经典模型为分析此类复杂的混合体系提供了一个很好的方法。

利用 Field 的修正模型以及系列阻力模型分析陶瓷膜生物反应器处理生活污水过程中的膜污染机理,同时也考察了膜的微观结构对膜分离性能以及渗透液浊度、COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的影响,为选择适合于陶瓷膜生物反应器体系的陶瓷膜提供一定的依据。

2 模型基础

Hérmia^[17]用4个经典的恒压过滤模型描述了这一过程,即完全孔堵塞、部分孔堵塞、滤饼过滤和孔内堵塞。但这4个经典的模型是在终端过滤的基础之上建立起来的,为了使之适用于错流过滤过程膜污染机理的分析,Field 等^[16]对这一模型进行了修正,同时将这4个数学模型联合成一个普通的微分方程,如下:

$$-\frac{dJ}{dt}(J^{n-2}) = k_n(J - J_{\text{lim}}) \quad (1)$$

其中: J 是渗透通量, t 为过滤时间, J_{lim} 为稳态通量; k_n 与 n 是模型参数,与污染机理有关,同时可以通过参数 n 值的估算来分析错流过滤过程中膜的污染机理,如下:

“完全孔堵塞”机理(complete pore blocking, $n = 2.0$)

当到达膜面的粒子及胶体是以封闭的方式堵塞膜孔时,称之为“完全孔堵塞”,此情况下的方程为^[18]:

$$J = J_{\text{lim}}(J_0 - J_{\text{lim}}) + e^{-k_2 t} \quad (2)$$

J_0 为膜初始通量($t = 0$)。

“孔内堵塞”机理(intermediate blocking filtration, $n = 1.5$; $J_{\text{lim}} = 0$)

这种机理是假设由于颗粒或大分子物质在膜孔道内沉积或者吸附而导致膜孔体积急剧下降,膜阻力也随着膜孔的收缩而急剧上升。当发生此种情况下的污染时,污染已经变得与流速无关,通量也达不到稳定值,直到 $J_{\text{lim}} = 0$ 。一般很少出现这种情况。方程为:

$$\frac{1}{J^{0.5}} = \frac{1}{J_0^{0.5}} + k_{1.5} t \quad (3)$$

其中: $k_{1.5} = \left(\frac{K_s'}{2}\right) A^{0.5}$, A 为膜面积, K_s' 具体解释可参考文献[15]。

“部分孔堵塞”也即“中间堵塞过滤”机理(par-

tial pore blocking, $n = 1.0$)

固体颗粒或者大分子物质是以架桥的形式堵塞膜孔,但不是完全堵塞。所得方程为:

$$k_1 t = \frac{1}{J_{\text{lim}} [\ln((J_0 - J_{\text{lim}})/J_0)(J/(J - J_{\text{lim}}))]} \quad (4)$$

“滤饼过滤”机理(cake filtration, $n = 0$)

滤饼过滤机理与完全孔堵塞机理有很大的差别,在这种情况下,粒子或者大分子物质不进入孔道,而是在膜面形成滤饼层。总阻力是由滤饼阻力和膜本身阻力两部分构成,并且假设膜本身阻力不变。方程如下:

$$k_0 t = \frac{1}{J_{\text{lim}}^2} \left[\ln\left(\frac{J}{J_0} \frac{J_0 - J_{\text{lim}}}{J - J_{\text{lim}}}\right) - J_{\text{lim}} \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0}\right) \right] \quad (5)$$

3 实验部分

3.1 实验材料及主要仪器

pH 用 PHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)测定,浊度采用 2100N Turbidimeter 型浊度仪(HACH)测量,粘度用 NDJ-1 旋转式粘度计(上海精密科学仪器厂)测定,氨氮与 COD 的分析按 GB3838-1988。特殊分析包括污泥的沉降比、生物相等,按环境微生物的标准方法测定。实验主要装置如图 1 所示。

3.2 实验用水

实验用水取自淮阴师范学院学生宿舍区生活污水,污水水质为:pH 6.5~7.5, COD 150~320 mg/L, SS 135~200 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 25~35 mg/L。

3.3 实验方案

实验中控制反应器内温度为 $28 \pm 2^\circ\text{C}$, MLSS 为 9 000 mg/L, DO 为 2 mg/L。

膜组件操作条件:过滤压差 0.10 MPa, 流速为 3.5 m/s。分别用平均孔径为 50、200 和 500 nm 的单管 ZrO_2 陶瓷膜($\phi 7 \text{ mm} \times 20 \text{ cm}$, 南京工业大学膜科学技术研究所)进行对比实验。膜组件为不锈钢材质,采用无毒无味的硅橡胶为密封垫圈。

4 结果与讨论

4.1 不同孔径膜的处理效果

为了选择合适的膜孔径,实验对3种孔径的陶瓷膜进行了考察,如图2所示。从中可看出,孔径为200 nm的膜稳态通量最大,由微滤筛分机理可知,膜孔径愈大,膜通量应愈大,但200 nm孔径的膜通量比500 nm的反而大,这可能是因为500 nm的膜因孔径较大,粒子易进入孔内,造成阻力增大,通量降低,从图2(c)和表1都可看出,孔内堵塞机理起作用的概率较大,导致阻力变大,膜通量变低。孔径

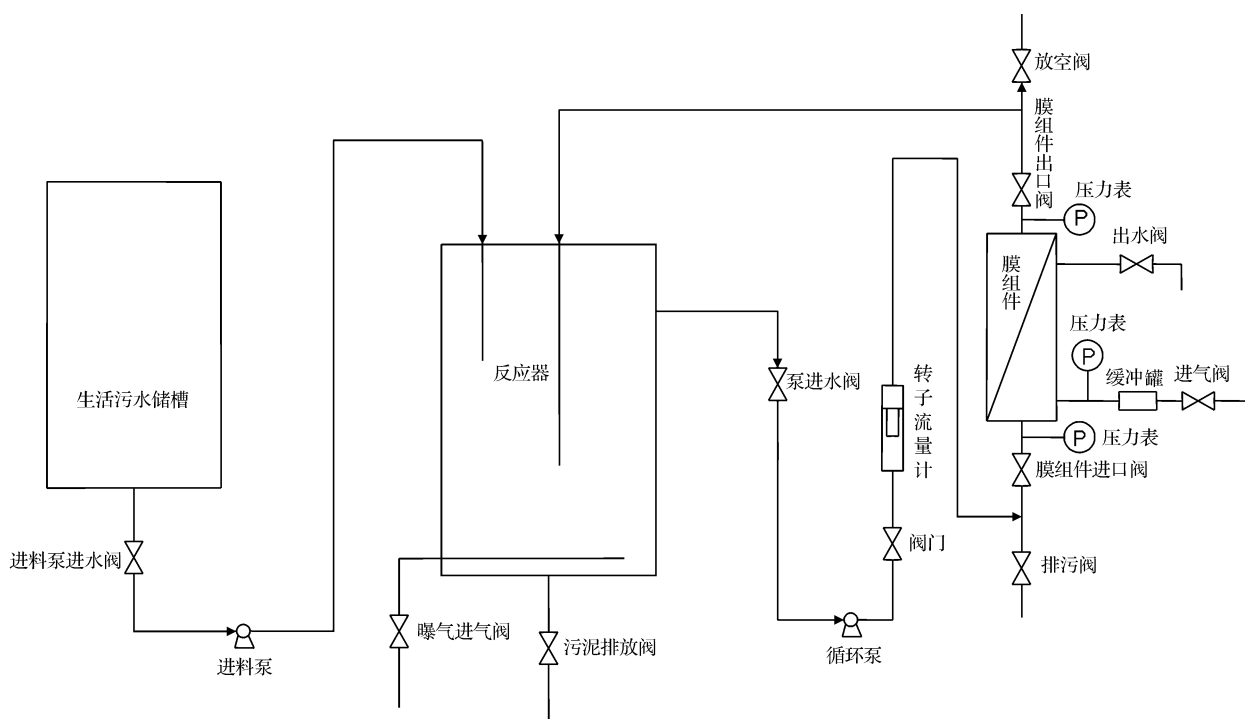


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of ceramic membrane bioreactor

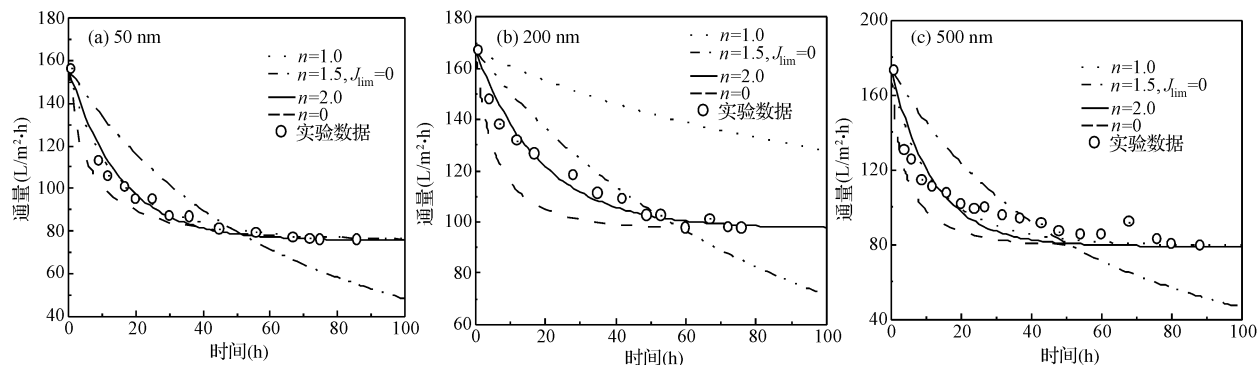


图2 通量衰减及拟合曲线图

Fig. 2 Flux decay and fitted by four models

为50、200和500 nm 3种膜的滤液浊度分别为1.20、1.96和2.15 NTU, COD分别为3.52、6.34和8.33 mg/L, 氨氮分别为0.25、0.48和0.67 mg/L, 相差不大, 都符合分离要求。因此孔径为200 nm的膜比较适合此体系。

4.2 膜污染机理分析

为了分析陶瓷膜生物反应器处理生活污水过程中的膜污染机理, 模型参数 k 和 n 将在Statistica 6.0中通过非线性回归优化程序来估计, 得到不同 n ($n=0, 1.0, 1.5, 2.0$) 值情况下的 k 值。污染机理参数 n 的分析则通过相关度 R 的大小来判断, R 值最大

时, 说明此种情况下的污染机理占主导地位。图2给出了3种陶瓷膜通量衰减及拟合曲线图, 表1为模型参数拟合结果以及相关系数 R 值。

从表1相关系数 R 值可看出, 孔径为50 nm的膜由于孔径较小, 过滤过程是由“部分孔堵塞”机理控制, 但从图2(a)可看出, “完全孔堵塞”机理也起一定的作用, 这可能是由于膜存在部分大孔, 一些微小颗粒和大分子物质被压入孔道内, 产生完全孔堵塞作用; 孔径为200 nm的膜, 从图2(b)及表1可看出, “完全孔堵塞”机理主导着过滤过程, 同时滤饼过滤机理也起一定的作用, 这可能是膜孔增大后,

表 1 模型参数拟合结果及相关度
Table 1 Fitting Values of model parameters and correlation coefficients

膜类型 (nm)	$n = 2.0$		$n = 1.5, J_{lim} = 0$		$n = 1.0$		$n = 0$	
	k_2	R	$k_{1.5}$	R	k_1	R	k_0	R
50	6.6×10^{-2}	0.9 717	6.4×10^{-4}	—	5.5×10^{-4}	0.9 823	7.2×10^{-6}	0.8 862
200	5.3×10^{-2}	0.9 685	4.1×10^{-4}	0.7 523	5.7×10^{-5}	—	7.6×10^{-6}	0.8 123
500	8.3×10^{-2}	0.9 337	7.1×10^{-4}	0.8 013	6.3×10^{-4}	0.9 546	1.1×10^{-5}	—

溶质大分子或粒子易被挤入膜孔内及周围而集聚于膜面,从而形成滤饼层;同理从表 1 可看出,“部分孔堵塞”机理主导着 500 nm 膜的过滤过程,这是由于当孔径进一步增大后,大分子物质被挤入膜孔周围,团聚而形成架桥,却不易在膜面附近形成滤饼层^[19],随着大分子物质进一步沉积,滤饼终会形成,从图 2(c)可看出滤饼过滤机理也起作用。

5 结 论

对于陶瓷膜生物反应器体系,孔径为 200 nm 膜不但通量较大,且出水的各项指标都符合要求,是比较适合陶瓷膜生物反应器体系的。

污染机理模型分析结果表明,平均孔径为 50 nm 膜主要是由“部分孔堵塞”机理控制,平均孔径为 200 nm 的陶瓷膜主要是由“完全孔堵塞”机理控制,而平均孔径为 500 nm 的陶瓷膜是“部分孔堵塞”机理占主导。

参 考 文 献

- [1] Brindle K., Stephenson T. The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewater. *Biotech and Bioeng.*, **1996**, 49: 601 ~ 610
- [2] Chaize S., Huyard A. Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment sludge production and modeling approach. *Wat. Sci. Tech.*, **1991**, 23(7): 1591 ~ 1600
- [3] Trove E., Urbain V., Manem J. Treatment of municipal wastewater by a membrane bioreactor: Results of a semi-industrial pilot-scale study. *Wat. Sci. Tech.*, **1994**, 30(4): 151 ~ 157
- [4] 邢传红, 钱易. 超滤膜-生物反应器处理生活污水及其水力学研究. *环境科学*, **1997**, 18(5): 19 ~ 22
- [5] 刘福谅, 韩式荆. 超滤技术在环境工程中的应用现状. *环境化学*, **1993**, 12(6): 496 ~ 499
- [6] Chang J., Manem J., Beavbien A. Membrane bioprocess for the denitrification of drinking water supplies. *Journal of Membrane Science*, **1993**, 80: 233 ~ 240
- [7] Chang J., Manem J., Beavbien A. Membrane bioprocess for the denitrification of potable water supplies. *Interfiltra Eu-Romembrane Conference, Paris*: **1992**
- [8] Knoblock M. D., Sutton P. M., Mishra P. N., *et al.* Membrane biological reactor system of treatment of oily wastewater. *Water Environmental Research*, **1993**, 66: 133 ~ 138
- [9] Freitas Dos Santos L. M., Livingston A. G., Novel membrane bioreactor for detoxification of VOC wastewater, biodegradation of 1, 2-dichloroethane. *Water Research*, **1995**, 19(1): 179 ~ 184
- [10] Livingston A. G. Extractive membrane bioreactors: A new process technology for detoxifying chemical industry wastewaters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1994**, 60: 117 ~ 123
- [11] Van Den Horst H. C., Hanemaaijer J. H. Cross-flow microfiltration in the food industry: State of the art. *Desalination*, **1990**, 77(3): 235 ~ 258
- [12] 刘昌胜, 邬行彦. 膜的污染及其清洗. *膜科学与技术*, **1996**, 16(2): 25 ~ 30
- [13] Ho Chia-Chi, Zydney Andrew L. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**, 232(12): 389 ~ 399
- [14] Palacio L., Ho C. C., Pradanos P., *et al.* Fouling with protein mixtures in microfiltration: BSA-lysozyme and BSA-pepsin. *J. Membr. Sci.*, **2003**, 222(9): 41 ~ 51
- [15] De Barros S. T. D., Andrade C. M. G., Mendesa E. S. *et al.* Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration. *J. Membr. Sci.*, **2003**, 215(4): 213 ~ 224
- [16] Field R. W., Wu D., Howell J. A., *et al.* Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Membr. Sci.*, **1995**, 100(4): 250 ~ 272
- [17] Hérnia J. Constant pressure blocking filtration laws. Applications to power-law non-Newtonian fluids. *Trans. Ichem. E*, **1982**, 60(5): 183 ~ 187
- [18] 李卫星. 面向中药水提液体系的陶瓷膜设计与应用. 南京: 南京工业大学, **2004**
- [19] Ousman M., Bennisar M. Determination of various hydraulic resistances during crossflow filtration of a starch grain suspension through inorganic membrane. *J. Membr. Sci.*, **1995**, 105(9): 1 ~ 10