水动力条件对 MBR 中超滤膜不可逆污染的影响

常海庆[1], 梁 恒[1], 贾瑞宝[2], 瞿芳术[1], 高 伟[3], 余华荣[1], 纪洪杰[4], 李圭白[1]

(1.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 150090 哈尔滨; 2.济南市供排水监测中心, 250021 济南; 3.住房和城乡建设部城乡规划管理中心, 100835 北京; 4.东营市自来水公司, 257091 山东 东营)

摘 要: 为考察 MBR 处理微污染水过程中水动力条件对超滤膜水力不可逆污染的影响,介绍了水力不可逆膜污染的计算方法,探讨曝气、反冲洗、通量、水温等运行参数的影响并进行优化.结果表明:间歇曝气时,曝气时间、强度及反冲洗时间的选取需考虑 MBR 的净水效能,实验条件下,2 min 的曝气时间是必需的,较优的曝气强度为 30~36 $m^3/(m^2 \cdot h)$;较长的反冲洗时间有利于控制膜的不可逆污染,反冲洗时间的确定尚需考虑超滤系统的产水率;过滤通量显著影响超滤膜的不可逆污染速率,PVDF、PVC 膜的过滤通量分别不应高于 31.5, 14.0 $L/(m^2 \cdot h)$,长期运行中膜污染的评价尚需考虑温度的影响.

关键词: 超滤膜;水力不可逆污染;曝气;反冲洗;通量;水温

中图分类号: TU991.2 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2014)12-0020-06

Effect of hydrodynamic conditions on hydraulically irreversible fouling of UF membrane in MBR

CHANG Haiqing[1], LIANG Heng[1], JIA Ruibao[2], QU Fangshu[1], GAO Wei[3], YU Huarong[1], JI Hongjie[4], LI Guibai[1]

(1.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), 150090 Harbin, China; 2.Ji'nan Water & Wastewater Monitoring Center, 250021 Ji'nan, China; 3. The Administration Center of Urban-Rural Planning, Ministry of Housing and Urban-Rural Development of P.R.China, 100835 Beijing, China; 4. Dongying Water Supply Company, 257091 Dongying, Shandong, China)

Abstract: To investigate the effect of hydrodynamic conditions on hydraulically irreversible fouling of UF membrane in MBR for treating micro-polluted water, the method of determination of hydraulically irreversible fouling of UF membrane was introduced, and the effects of aeration, backwashing, flux and temperature on irreversible fouling were discussed. The results showed that the pollutant removal of MBR should be taken into account when selecting the time and flow of aeration. The duration of 2 min was necessary during intermittent aeration, with the optimal aeration intensity of 30-36 $m^3/(m^2 \cdot h)$. Prolonged backwashing duration was found to control the hydraulically irreversible fouling. The production of UF membrane in MBR should also be considered when determining the proper backwashing duration. The permeate fluxes influenced the hydraulically irreversible fouling rate significantly, and the values of PVDF and PVC membranes should be no more than 31.5 and 14.0 $L/(m^2 \cdot h)$ to maintain the long-term stable operation. Meanwhile, the impact of temperature on irreversible fouling should be considered.

Keywords: ultrafiltration; hydraulically irreversible fouling; aeration; backwashing; flux; temperature

近年来,超滤-膜生物反应器(UF-MBR)技术应用于饮用水处理中[1-2], 膜污染成为面临的主要技术挑战,影响超滤膜的长期稳定运行.工程界将膜污染主要分为可逆污染和不可逆污染,可逆污染是指通过周期性的水力清洗可以恢复的污染,而不能恢复的部分则为水力不可逆污染.一方面,超滤膜的水力不可逆污染与运行通量、水力清洗效果直接相关,进而影响能耗和产水率[3];另一方面,不可逆污染可以通过化学清洗部分去除,

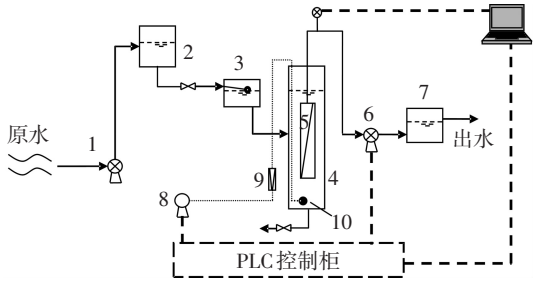
收稿日期: 2013-11-10.
基金项目: 国家水专项(2012ZX07404-003-004);山东省博士后创新项目(201203001).
作者简介: 常海庆(1987—),男,博士研究生;
李圭白(1931—),男,博士生导师,中国工程院院士.
通信作者: 梁 恒, hitliangheng@163.com.

但是在饮用水处理中，化学清洗的频率应降为最低甚至为零[4]，因为清洗废液的排放会产生环境问题，同时，频繁的化学清洗会影响膜寿命，进而增加运行成本.因此，水力不可逆污染的研究对超滤膜的应用具有重要意义，但是目前有关超滤膜不可逆污染程度参数的理解尚不充分.在饮用水处理领域，超滤膜不可逆污染的研究集中于污染物的识别及清洗方式的考察[4-10]，同时，由于不可逆污染的长期性，数周期的短期实验结果并不具有代表性.目前关于运行条件对 MBR 处理微污染水过程中超滤膜水力不可逆污染的影响鲜有报道.本文采用 MBR 处理微污染水，考察膜过滤通量、反冲洗时间及频率、曝气方式等运行参数对超滤膜的水力不可逆污染以及净水效能的影响，以期为研究超滤膜的水力不可逆污染以及超滤膜在水厂的应用提供技术支撑.

1　实　验

1.1　实验装置

实验在南水北调受水区某净水厂进行，装置如图 1 所示.采用两种商用中空纤维超滤膜，即 PVDF 超滤膜和改性 PVC 超滤膜，具体参数见表 1.未特别指出时实验中采用的超滤膜均为 PVDF 膜，当考察过滤通量以及水温影响时采用 PVC 超滤膜.膜组件直接浸没在反应器中.膜生物反应器采用圆柱状有机玻璃容器，尺寸为 ϕ3.6 cm×45 cm，有效容积为 360 mL.在运行初期一次性投入粉末活性炭(PAC)，形成膜粉末活性炭生物反应器(PAC-MBR)，PAC(木质，亚甲蓝吸附值 120 mg/g，200 目，烟台)质量浓度为 0.5 g/L.



1—原水泵；2—高位水箱；3—恒位水箱；4—超滤膜反应池；5—超滤膜组件；6—抽吸(反洗)泵；7—产(反洗)水箱；8—空气泵；9—气体流量计；10—空气扩散器

图 1　实验装置示意

原水通过恒位水箱进入反应器中，出水由蠕动泵(BT100-2J，保定兰格，中国)从膜组件抽出.在膜组件和抽吸泵之间设置压力传感器(PTP708，佛山赛普特，中国)及真空表，监测跨膜压差(p_{TM}).未特别说明，实验通量采用 22 L/(m^2 · h)，MBR 的运行方式通过可编程控制器控制，抽吸 8 min、停抽 2 min.在停止抽吸的最后阶段进行反冲洗，反冲洗通量为过滤通量的 2 倍，持续时间 0~2 min，可根据需要进行调节.由空气泵(ACO，浙江森森，中国)向反应器内曝气以提供溶解氧进行搅拌混合并清洗膜丝表面.实验考察了连续曝气和间歇曝气两种方式，后者在停止抽吸的最后阶段进行；曝气强度可在 0~60 m^3/(m^2 · h)调节(以膜池底面积计).

表 1　超滤膜物理参数

膜材质	内径/外径/mm	标称孔径/μm	有效膜面积/m^2	膜组件形式
PVDF	0.7/1.2	0.03	0.02	浸没式
PVC	0.85/1.45	0.01	0.02	浸没式

1.2　分析方法及水质特性

考察曝气方式和反冲洗对膜污染的影响时，每组实验运行至少 4 d；考察过滤通量的影响时，运行时间则在 20~40 d 不等.除水温和 pH 每天检测 1 次外，浑浊度、COD_{Mn}、UV_{254}、NH_3-N 和 MLSS 等指标每 2 d 检测 1 次.水温采用普通水银温度计直读法；pH 采用上海梅特勒-托利多仪器有限公司生产的实验室 pH 计测定；浑浊度采用德国 Turb550 浑浊度仪测定；NH_3-N 采用纳氏试剂分光光度计法测定；COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾法测定；UV_{254} 采用北京普析通用仪器公司生产的 T6 新世纪紫外分光光度计测定；MLSS 采用差重法.实验用水为微污染的水库水，水质参数见表 2.此外，混合液污泥浓度为 2 404 mg/L(介于 1 970~3 294)，污泥停留时间为 20 d.

表 2　原水水质特性

数值	水温/℃	pH	浑浊度/NTU	$\rho(NH_3-N)$/(mg · L^{-1})	COD_{Mn}/(mg · L^{-1})	UV_{254}/cm^{-1}
最大值	28.0	8.69	15.40	4.22	5.79	0.067
最小值	9.0	7.77	4.08	2.31	2.98	0.053
平均值	21.1	8.12	9.16	3.27	3.85	0.060

1.3　水力不可逆污染速率的确定

水力不可逆污染代表不能通过周期性水力反冲洗和擦洗去除的污染[7]，为了消除不同通量单位时间产水量的差异，采用单位膜面积的过滤体积 V_s (L/m^2)代替通常的时间单位[11]，即

$$V_s = J \times t . \qquad (1)$$

式中：J 为过滤通量，L/(m^2 · h)；t 为运行时间，h.

为了便于比较，任意温度(θ)的跨膜压差(p_{TM_θ})均校正至 20 ℃的数值[12]，即

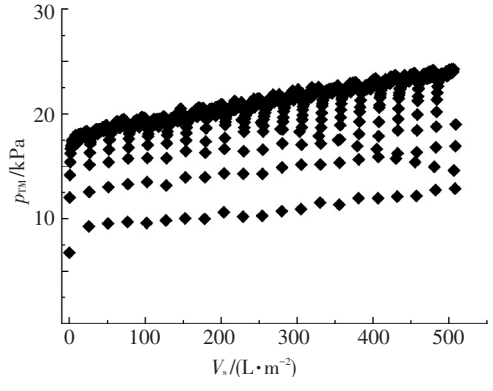
$$p_{\mathrm{TM20}} = p_{\mathrm{TM}_\theta}\left(\frac{\mu_{20}}{\mu_\theta}\right). \quad (2)$$

式中μ_{20}, μ_θ 分别为20 ℃和θ ℃时的黏度,Pa·s. 水的黏度可以通过下面的经验公式近似计算[12]:

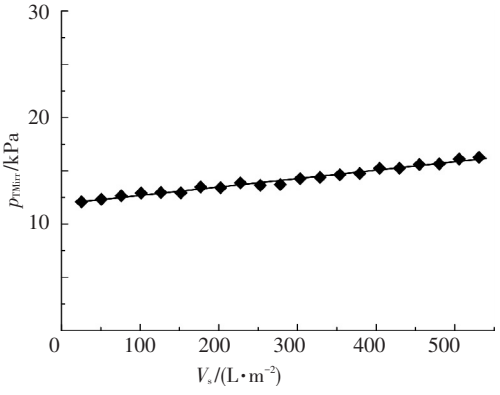
$$\mu_\theta = 1.784 - 0.057\,5\theta + 0.001\,1\theta^2 + 10^{-5}\theta^3. \quad (3)$$

图2给出计算水力不可逆污染速率的一个实例.由于本研究中每一超滤实验均采用恒通量的运行模式, V_s 随 t 线性增加.图2(a)为含有21个过滤周期过滤测试的跨膜压差变化, 图2(b)绘出了每一周期抽吸时跨膜压差,选取开始过滤的最初3个点(90 s)的平均值作为初始跨膜压差 $p_{\mathrm{TM_{irr}}}$ (以减少压力波动的影响).将每一过滤周期的初始跨膜压差对 V_s 作图,采用最小二乘法求解一元线性回归方程,所得斜率为不可逆污染速率,即

$$F_{\mathrm{irr}} = \mathrm{d}p_{\mathrm{TM_{irr}}}/\mathrm{d}V_s. \quad (4)$$



(a)跨膜压差变化



(b)水力不可逆污染

图2　水力不可逆污染速率计算实例

2　结果和讨论

2.1　曝气方式对不可逆污染及净水效能的影响

MBR运行中,曝气能耗占其运行费用的大部分,因此,如何优化运行条件以降低曝气能耗一直是水处理工程界追求的目标,也是研究的热点和难点[13-14].在水厂实际运行中,通常的做法是采用间歇曝气的方式,该部分着重考察间歇曝气时曝气方式对超滤膜不可逆污染的影响.

2.1.1　间歇曝气方式的影响

间歇曝气时采用的4种曝气方式见表3.图3为间歇曝气时,不同曝气方式下超滤膜的不可逆污染速率.可以看出,在10 min的循环时间段内,当曝气时间为1 min、曝气强度为18 m^3/(m^2·h)时,不可逆污染速率最大,为41 Pa·L^{-1}·m^2;当采用2 min的曝气时间以及36 m^3/(m^2·h)的曝气强度时,膜污染最轻,为33 Pa·L^{-1}·m^2;而曝气1 min、强度为36 m^3/(m^2·h)和曝气2 min、强度为18 m^3/(m^2·h)的不可逆污染速率介于两者之间,分别为37和34 Pa·L^{-1}·m^2.一般认为,较高的曝气强度下,气泡对膜丝的表面擦洗作用较剧烈,进而影响膜表面滤饼层的形成.但是,实验条件下,仅从超滤膜的水力不可逆污染速率看,曝气时间和曝气强度对不可逆膜污染的影响并没有显著差别;曝气时间或曝气强度加倍时,膜的不可逆污染速率下降得较少,即采用MBR处理微污染原水时,超滤膜的不可逆污染并不仅仅取决于曝气时间和强度.

表3　间歇曝气时曝气方式的组合

曝气方式	曝气时间/min	曝气强度/(m^3·m^{-2}·h^{-1})
A	1	18
B	1	36
C	2	18
D	2	36

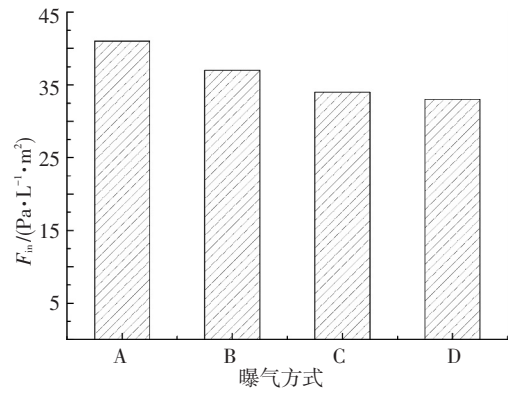


图3　间歇曝气时曝气方式对水力不可逆污染速率的影响

仅从膜污染的角度分析,由于污染速率相差不大,较短的曝气时间(1 min)和较低的曝气强度(18 m^3/(m^2·h))对运行成本的控制是有利的.另一方面,间歇曝气时,由于反应器中活性污泥的沉降,可能造成局部的供氧不足,抑制MBR中好氧微生物(如氨氧化细菌、亚硝酸盐氧化细菌)的活性,进而影响其净水效能.故对不同曝气方式下MBR对氨氮的去除效果进行了考察. 由图4可

知，当进水氨氮浓度为 2.31～4.22 mg/L 时，1 min 的曝气时间不能保证系统的除氨氮效果，出水氨氮高于《生活饮用水卫生标准》GB5749—2006 中规定的 0.5 mg/L 限值.因此，考虑到 MBR 对氨氮的去除效果，2 min 的曝气时间是必要的.

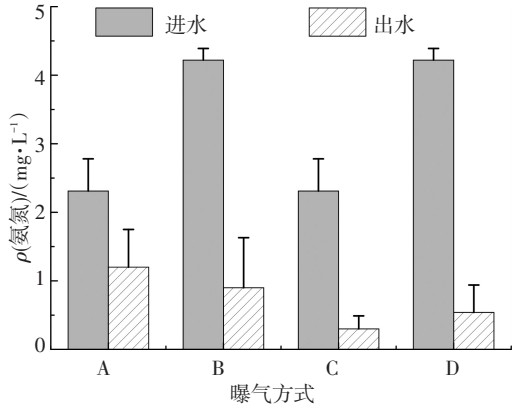


图 4　间歇曝气时曝气方式对 MBR 除氨氮效果的影响 (n=7)

2.1.2　曝气强度的影响

维持曝气时间为 2 min，不同曝气强度下 MBR 中超滤膜的不可逆污染速率见图 5.可以看出，MBR 中超滤膜的不可逆污染速率随曝气强度的增加而下降，当曝气强度为 6 $m^3/(m^2 \cdot h)$ 时，不可逆污染速率为 66 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$，曝气强度为 30，36，48 $m^3/(m^2 \cdot h)$ 时，不可逆污染速率分别为为 41，33，32 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$，当继续增加曝气强度至 60 $m^3/(m^2 \cdot h)$ 时，不可逆污染速率为 17 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$.因此，考虑到增加曝气对水力不可逆污染的降低并兼顾能耗的增加，实验条件下，较优的曝气强度为 30～36 $m^3/(m^2 \cdot h)$.

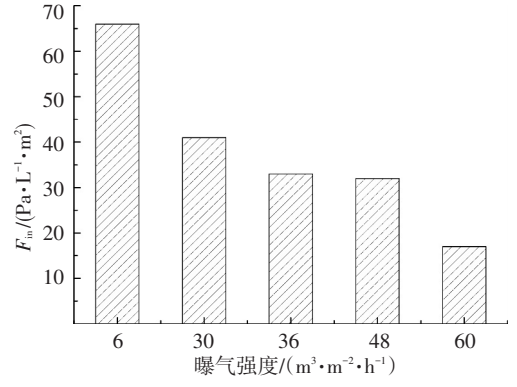


图 5　间歇曝气时曝气强度对水力不可逆污染速率的影响

2.2　水力反冲洗对不可逆污染及净水效能的影响

水力反冲洗是减缓超滤膜污染的重要手段[9]，反冲洗时间和冲洗强度均对膜污染产生影响，实际运行中，一般选取反冲洗通量为过滤通量的 2～3 倍.下面选取反冲洗通量为 2 倍的过滤通量，考察间歇及连续曝气时，水力反冲洗时间对不可逆膜污染的影响.

2.2.1　间隙曝气时反冲洗时间的影响

采用间歇曝气的运行方式，在抽吸停止时的 2 min 进行曝气，曝气强度为 36 $m^3/(m^2 \cdot h)$.由图 6 可以看出，反冲洗时间对膜的不可逆污染的控制效果明显，水力不可逆污染速率随着反冲洗时间的增加基本呈线性下降，反冲洗 10 s 时，污染速率为 12.2 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$，而反冲洗时间为 20，30，45 s 时，不可逆污染速率分别降为 7.8，5.6，3.2 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$，当反冲洗 1 min 时，不可逆污染速率仅为 1.6 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$.因此，间歇曝气时1 min的反冲洗时间是合适的.

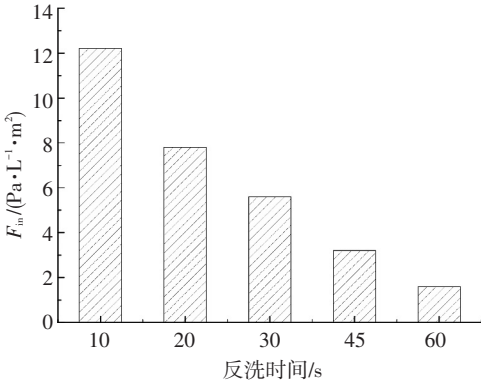


图 6　间歇曝气时反冲洗时间对不可逆污染速率的影响

间歇曝气时 MBR 系统的净水效能可能因好氧微生物活性的降低而恶化，故研究了间歇曝气(曝气时间 2 min/10 min)对不同反冲洗时间下 MBR 的除氨氮效果.图 7 显示了不同反冲洗时间下 MBR 进水和出水的氨氮质量浓度. 可以看出，MBR 系统可将进水中 3.16～4.11 mg/L 的氨氮很好地去除，出水中氨氮质量浓度低于 0.30 mg/L.可见，当进行水力反冲洗时(10～60 s)，间歇曝气不会对 MBR 系统的除氨氮效果产生不利影响.

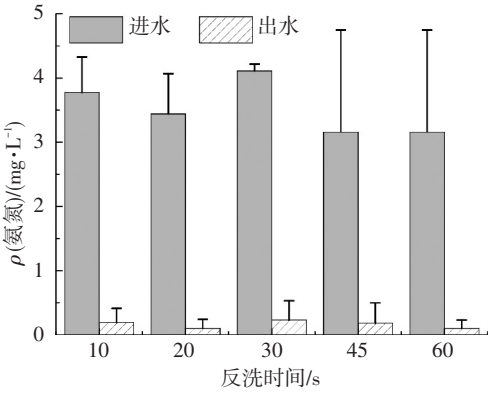


图 7　间歇曝气时反冲洗时间对 MBR 除氨氮效果的影响(n=5)

2.2.2　连续曝气时反冲洗时间的影响

连续曝气时反冲洗时间对水力不可逆污染速率的影响见图8.曝气强度采用36 $m^3/(m^2 \cdot h)$,可以看出,类似于间隙曝气,水力不可逆污染速率随着反冲洗时间的增长基本呈线性下降,从5 s的11.8 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$ 降到60 s的0.9 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$.可见,较长的反冲洗时间有利于控制膜的不可逆污染,实际运行中反冲洗时间的确定尚需考虑超滤膜的产水率.

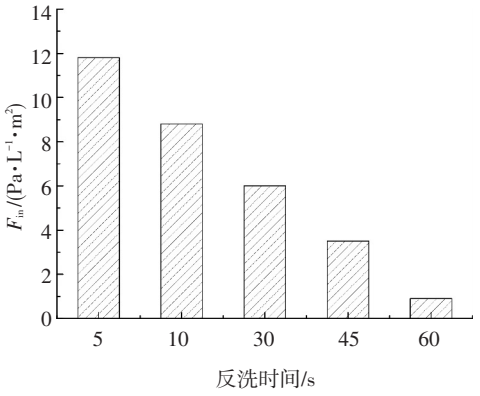


图8　连续曝气时反冲洗时间对不可逆污染速率的影响

同时,根据图6和图8可以看出,连续曝气时超滤膜的水力不可逆污染速率低于间隙曝气时,如当反冲洗时间为10和60 s时,连续曝气时不可逆污染速率分别为8.8和0.9 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$,而间隙曝气时则分别为12.2和1.6 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$.由于间歇曝气时MBR系统的除氨氮效果不会因反冲洗而恶化,连续曝气时反冲洗更不会对净水效能产生不利影响,故未对氨氮去除效果进行考察.

2.3　过滤通量对不可逆污染的影响

作为超滤膜运行的一项重要指标,过滤通量直接影响膜污染的程度,采用两种超滤膜考察过滤通量对MBR中超滤膜水力不可逆污染的影响.采用连续曝气的方式,曝气强度为18 $m^3/(m^2 \cdot h)$.

2.3.1　PVDF超滤膜的不可逆污染特性

实验期间水温为23~26 ℃,图9为不同通量下MBR中PVDF超滤膜的不可逆污染特性.可以看出,当通量为21.5和26.5 $L/(m^2 \cdot h)$时,水力不可逆污染速率十分轻微,仅为0.3~0.4 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$;而当通量达31.5 $L/(m^2 \cdot h)$时,不可逆污染速率显著增加,达2.6 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$.可以认为,实验条件下PVDF超滤膜的可持续通量介于26.5~31.5 $L/(m^2 \cdot h)$.

2.3.2　PVC超滤膜的不可逆污染特性

不同通量下的PVC超滤膜不可逆污染特性见图10.当通量为8.5及11.5 $L/(m^2 \cdot h)$时,PVC超滤膜的不可逆污染速率十分轻微,分别为0.4和0.6 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$,而当通量达14 $L/(m^2 \cdot h)$时,可以观察到较大的水力不可逆污染,为1.9 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$.因此,实验条件下,PVC超滤膜的可持续通量应不高于14.0 $L/(m^2 \cdot h)$.另外,由图9、10可以看出,PVC超滤膜的抗水力不可逆污染较PVDF超滤膜差.

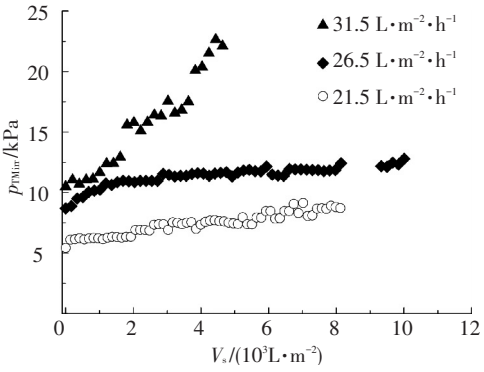


图9　通量对水力不可逆污染的影响(PVDF膜)

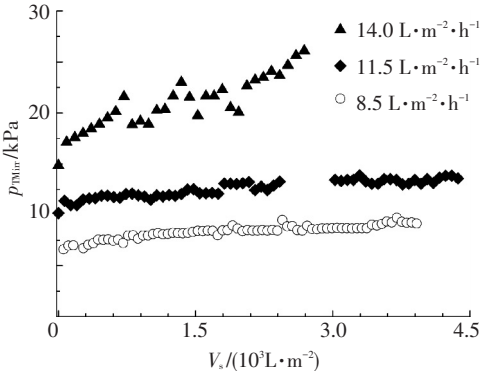
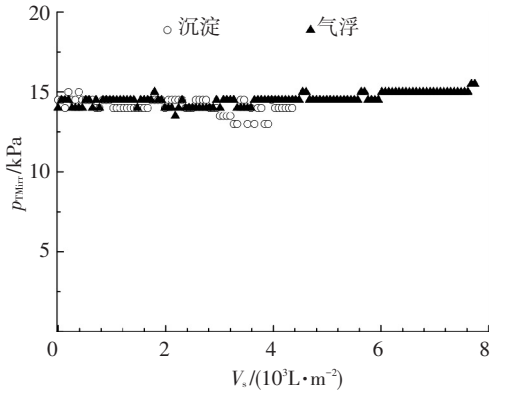


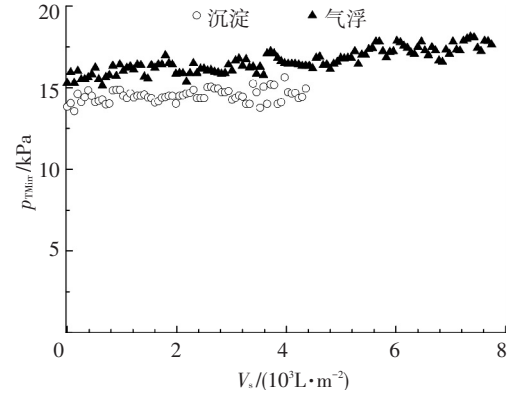
图10　通量对水力不可逆污染的影响(PVC膜)

2.4　水温对PVC超滤膜不可逆污染的影响

作为不易调控的运行参数,水温主要通过水黏度的改变进而影响超滤膜的污染特性.MBR中超滤膜采用PVC材质,过滤通量均采用10 $L/(m^2 \cdot h)$,连续曝气,曝气强度为18 $m^3/(m^2 \cdot h)$.该部分以混凝–沉淀、混凝–气浮等预处理技术与MBR联用净化微污染水源水,考察水温对超滤膜不可逆污染的影响.试验期间,沉淀及气浮出水水温分别为18.2~23.3和22.1~27.7 ℃,原始 p_{TM} 以及温度校正 p_{TM} 随过滤体积的变化如图11所示.由图11(a)可知,沉淀及气浮与MBR联用时,膜的不可逆污染极其轻微,基本实现了膜的零不可逆污染.然而,运行过程中,温度的升高(约5 ℃)抵消了 p_{TM} 的增加,因此考虑温度校正,如图11(b),MBR还是有轻微的水力不可逆污染(0.1~0.2 $Pa \cdot L^{-1} \cdot m^2$).



(a)原始 p_{TM}



(b)温度校正 p_{TM} (由文献[14]图 7 改进)

图 11　水温对 MBR 中 PVC 膜不可逆污染的影响

3　结　论

1)间歇曝气时,曝气时间及强度对超滤膜不可逆污染的影响差异不大. 为保证 MBR 对氨氮的去除效果,2 min 的曝气时间是必需的,实验条件下较优的曝气强度为 30~36 $m^3/(m^2 \cdot h)$.

2)反冲洗时间的选取需考虑 MBR 系统的净水效果,间歇曝气时 1 min 的反冲洗时间是适宜的;反冲洗时间的延长有利于控制膜的不可逆污染,实际运行中反冲洗时间的确定尚需考虑产水率.

3)为维持 MBR 中超滤膜的长期可持续运行,PVDF 膜和 PVC 膜的过滤通量分别不应高于 31.5 和 14.0 $L/(m^2 \cdot h)$.

4)水温通过水黏度的改变进而影响超滤膜的不可逆污染特性,评价超滤膜污染时需考虑温度的校正.

参考文献

[1] LI Xiaoyan, CHU Hiuping. Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies [J]. Water Research, 2003, 37(19): 4781-4791.

[2] TIAN Jiayu, CHEN Zhonglin, NAN Jun, et al. Integrative membrane coagulation adsorption bioreactor (MCABR) for enhanced organic matter removal in drinking water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 352(1/2): 205-212.

[3] CROZES G F, JACANGELO J G, ANSELME C, et al. Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124(1): 63-76.

[4] KIMURA K, HANE Y, WATANABE Y, et al. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water [J].Water Research,2004,38(14/15):3431-3441.

[5] KIMURA K, YAMAMURA H, WATANABE Y. Irreversible fouling in MF/UF membranes caused by natural organic matters (NOMs) isolated from different origins [J]. Separation Science and Technology,2006,41(7):1331-1344.

[6] YAMAMURA H K,KIMURA K,WATANABE Y. Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(19): 6789-6794.

[7] NGUYEN A H, TOBIASON J E, HOWE K J. Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment [J]. Water Research, 2011, 45(8): 2627-2637.

[8] PELDSZUS S, HALLE C, PEIRIS R H, et al. Reversible and irreversible low-pressure membrane foulants in drinking water treatment: identification by principal component analysis of fluorescence EEM and mitigation by biofiltration pretreatment [J]. Water Research, 2011, 45(16): 5161-5170.

[9] REMIZE P J, GUIGUI C, CABASSUD C. Evaluation of backwash efficiency, definition of remaining fouling and characterisation of its contribution in irreversible fouling: case of drinking water production by air-assisted ultra-filtration [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 355(1/2): 104-111.

[10] PEIRIS R H, JAKLEWICZ M, LEGGE R L. Assessing the role of feed water constituents in irreversible membrane fouling of pilot-scale ultrafiltration drinking water treatment systems[J]. Water Research, 2013, 47(10): 3364-3374.

[11] FIELD R W, PEARCE G K.Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 164(1/2): 38-44.

[12] US Environmental Protection Agency. Membrane filtration guidance manual [R]. [S.l.]: Office of Water, US Environmental Protection Agency, 2005.

[13] TIAN Jiayu, XU Yongpeng, CHEN Zhonglin, et al. Air bubbling for alleviating membrane fouling of immersed hollow-fiber membrane for ultrafiltration of river water [J]. Desalination, 2010, 260(1/2/3): 225-230.

[14] 常海庆,梁恒,高伟,等. 膜生物反应器与预处理联用净化微污染引黄水库水[J]. 哈尔滨工业大学学报,2012,44(12):25-31.

(**编辑**　刘　彤)