

| 水处理科学与技术·典藏版 11 |

膜法水处理工艺膜污染 机理与控制技术

黄 霞 文湘华 著



科学出版社

水处理科学与技术·典藏版 11

膜法水处理工艺膜污染机理 与控制技术

黄霞 文湘华 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书全面介绍膜法水处理工艺,重点介绍膜生物反应器中的膜污染机理与控制技术。全书共6章,第1章主要介绍膜技术分类与特点、膜技术在水处理领域中的应用、膜污染的概念与分类、膜污染模型以及膜材料与膜污染表征方法,为本书其他章节的基础。第2~6章分别介绍膜生物反应器膜污染过程特征、膜生物反应器混合液特性与膜污染潜势、膜生物反应器膜污染控制技术及其机理、二级出水臭氧-微滤工艺膜污染及其控制机理以及膜法给水处理工艺膜污染特征与清洗。

本书可供水处理领域科研人员、工程技术人员以及本科生、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

水处理科学与技术:典藏版/曲久辉,任南琪,彭永臻,等编著.—北京:科学出版社,2017.1

ISBN 978-7-03-051235-2

I. ①水… II. ①曲… ②任… ③彭… III. ①水处理 IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 305492 号

责任编辑:杨震 刘冉 / 责任校对:张小霞

责任印制:肖兴 / 封面设计:黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2017年1月第一版 开本:720×1000 1/16

2017年1月第一次印刷 印张:20 插页:2

字数:410 000

定价:3980.00元(全25册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

近年来,随着我国经济的快速发展、人口的增加以及人们生活水平的提高,工农业及生活用水量不断增加,与之相伴的污水排放量也与日俱增,由水污染和水资源短缺引发的水资源危机日益严重,已严重制约我国社会和经济的可持续发展。开展污水处理和水再生利用是解决水资源危机的有效对策之一。膜分离技术由于具有高效稳定、过程简单、易于控制等特点,在水处理中的应用受到广泛关注。其与生物反应器有机结合形成的膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)技术,由于具有出水水质优良稳定、装置占地面积小、剩余污泥产量低等优点,被誉为 21 世纪最具发展前途的水处理新技术,在全球范围受到广泛关注。

MBR 的研究始于 20 世纪 60 年代后期的美国。40 多年来,在众多科研人员和工程技术人员持续不懈的努力下,MBR 无论是在基础研究还是工程应用方面都取得了长足进步,越来越广泛地应用于各类污水处理与回用领域。我国有关 MBR 的研究始于 20 世纪 90 年代后期,与国外研究相比,虽然起步较晚,但得到了十分迅速的发展和推广应用。据不完全统计,截至 2011 年底,我国的 MBR 总处理能力已超过 200 万吨/日,成为世界上 MBR 研究和推广应用最为活跃的国家之一。

作者及其研究团队在钱易院士的率先倡导下,自 20 世纪末以来一直致力于 MBR 在水处理中的工作机理与应用研究,是国内最早开展 MBR 研究的团队之一。十多年来,主要针对 MBR 的构型及膜组件、新型 MBR 工艺及其处理各类污水的特性、膜污染机理与控制技术、工程应用等开展了系统研究。在国内外期刊上发表了研究论文 130 余篇,授权发明专利 10 项,多项技术获得实际应用,曾获国家科技进步奖二等奖、高等学校科技进步奖一等奖和自然科学奖一等奖、北京市科技进步奖三等奖各 1 次。

本书是我们 2012 年底出版《水处理膜生物反应器原理与应用》的姊妹篇,全面介绍膜法水处理工艺,重点是膜生物反应器中的膜污染机理与控制技术,主要内容是作者及其研究团队十多年来部分研究成果的总结。全书共 6 章,第 1 章主要介绍膜技术分类与特点、膜技术在水处理领域中的应用、膜污染概念与分类、膜污染模型以及膜材料与膜污染的主要表征方法,为本书其他章节的基础。第 2~6 章分别介绍膜生物反应器膜污染过程特征、膜生物反应器混合液特性与膜污染潜势、膜生物反应器膜污染控制技术及其机理、二级出水臭氧-微滤工艺膜污染及其控制机理以及膜法给水处理工艺膜污染特征与清洗。本书内容源于数十位研究生和博士后的研究工作,主要包括博士生(桂萍、刘锐、孟耀斌、莫罹、吴金玲、魏春海、陈健

华、朱洪涛、赵文涛、肖康、徐美兰、杨宁宁、莫颖慧)、硕士生(丁杭军、孙友峰、俞开昌、沈悦啸)、博士后(陈福泰、王勇、曹斌、崔志广、方瑶瑶、孙艳梅、朱宁伟),以及十多位本科生和外校联合培养的多名研究生(名字未一一列出)的工作。在此对所有做出贡献的人员表示衷心感谢!

本书的主要研究成果是在科技部“863”计划课题、国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金项目和重大国际合作项目、水体污染控制与治理科技重大专项课题等的支持下完成的,在此表示感谢!

本书可供水处理领域科研人员、工程技术人员以及本科生、研究生参考。希望对从事膜法水处理技术研究的读者有所帮助,以促进我国膜法水处理技术的健康和快速发展。由于作者水平有限,有关膜法水处理技术的研究也在不断发展之中,书中不免存在诸多不足和错误,敬请读者批评指正。

作者

2015年8月于清华园

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 膜分离技术分类与特点	1
1.1.1 膜分离技术分类	1
1.1.2 膜分离技术特点	2
1.2 膜技术在水处理领域中的应用	2
1.2.1 膜技术在给水领域中的应用	2
1.2.2 膜技术在废水领域中的应用	3
1.3 膜污染的概念与分类	5
1.3.1 膜污染概念	5
1.3.2 膜污染分类	6
1.4 Darcy 定律与膜污染模型	6
1.4.1 Darcy 定律和污染阻力	6
1.4.2 膜污染模型	7
1.5 膜材料与膜污染表征方法.....	11
1.5.1 膜材料表征方法	11
1.5.2 膜污染表征方法	16
第 2 章 膜生物反应器膜污染过程特征	29
2.1 MBR 小试装置中膜污染过程特征	29
2.1.1 工艺特征与运行条件的设置	29
2.1.2 跨膜压差的变化	30
2.1.3 各运行阶段膜污染特征分析	32
2.1.4 各运行阶段膜污染模式的探讨	40
2.2 MBR 实际工程中膜污染过程特征	42
2.2.1 工艺特征	42
2.2.2 跨膜压差的变化	42
2.2.3 各运行阶段膜污染特征分析	43
2.3 膜污染过程特征总结	47

第 3 章 膜生物反应器混合液特性与膜污染潜势	48
3.1 混合液性质的表征方法	48
3.1.1 混合液性质的分类	48
3.1.2 混合液部分理化性质的测定方法	49
3.1.3 混合液膜污染潜势的评价方法	52
3.1.4 上清液膜污染潜势的评价方法	52
3.2 MBR 运行过程中混合液性质的变化特征	53
3.2.1 工艺特征	53
3.2.2 混合液组成性质的变化特征	54
3.2.3 混合液结构性质的变化特征	57
3.2.4 混合液功能性质的变化特征	58
3.2.5 混合液生物学性质的变化特征	60
3.3 MBR 处理城市污水工程应用中混合液的理化特性	63
3.3.1 MBR 城市污水处理工程的基本概况及样品采集	63
3.3.2 混合液环境指标与污泥性质	65
3.3.3 上清液有机物的主要组成和浓度	67
3.3.4 上清液有机物的相对分子质量和亲疏水组成分布	68
3.3.5 上清液的荧光性质	69
3.3.6 与中小试研究的比较和讨论	72
3.4 MBR 混合液膜污染潜势及其主要影响因素	74
3.4.1 混合液样品来源及性质指标测定	74
3.4.2 混合液各项性质与膜污染潜势之间的关系	75
3.4.3 影响混合液膜污染潜势的主要因素识别	82
3.4.4 混合液膜污染潜势主要影响因素的回归分析	83
3.5 MBR 上清液膜污染潜势及优势污染物	83
3.5.1 上清液不同组分的分离	83
3.5.2 处理城市污水 MBR 上清液的膜污染潜势及优势污染物	84
3.5.3 处理焦化废水 MBR 上清液的膜污染潜势及优势污染物	89
3.5.4 处理城市污水 MBR 实际工程中上清液的膜污染潜势	95
第 4 章 膜生物反应器膜污染控制技术及其机理	97
4.1 投加混凝剂对混合液膜过滤性的调控效果	97
4.1.1 混凝剂种类与评价方法	97
4.1.2 混凝剂种类与投加量对混合液膜过滤性的影响	98
4.1.3 投加混凝剂改善混合液膜过滤性的机理	100
4.1.4 投加聚合硫酸铁对 MBR 长期运行中膜污染的控制	106

4.2 投加氧化剂对混合液膜过滤性的调控效果	116
4.2.1 评价方法	116
4.2.2 氧化剂种类与投加量对混合液膜过滤性的影响	117
4.2.3 投加氧化剂改善混合液膜过滤性的机理	118
4.2.4 投加臭氧对 MBR 长期运行中膜污染的控制	126
4.2.5 投加臭氧与投加聚合硫酸铁的比较	135
4.3 投加粉末活性炭对混合液膜过滤性的调控效果	135
4.3.1 评价方法	136
4.3.2 粉末活性炭投加量对临界通量的影响	136
4.3.3 连续运行时投加粉末活性炭对膜污染的影响	138
4.3.4 粉末活性炭作用机理分析	139
4.3.5 污泥比阻与混合液膜过滤性能的相关性	141
4.4 水动力学措施对泥饼层膜污染的控制	142
4.4.1 悬浮颗粒在膜表面的沉积条件	142
4.4.2 工艺特征与试验方法	143
4.4.3 膜间液体上升流速模型	145
4.4.4 运行条件对膜污染发展速度的影响	151
4.5 投加悬浮载体对泥饼层膜污染的控制	155
4.5.1 评价方法	155
4.5.2 悬浮载体对膜污染控制效果的初步考察	156
4.5.3 悬浮载体在 MBR 中的作用机理分析	158
4.5.4 悬浮载体适用条件的优化	161
4.5.5 悬浮载体对膜污染过程的理论分析	163
4.6 膜污染在线清洗	166
4.6.1 评价方法	166
4.6.2 长期运行中的膜污染特征	168
4.6.3 在线膜污染清洗措施的综合评价	174
4.6.4 在线化学清洗去除膜污染的作用机理分析	178
4.6.5 在线化学清洗对出水水质的短期影响	183
4.7 在线超声对膜污染的控制	183
4.7.1 工艺特征	184
4.7.2 在线超声对跨膜压差变化的影响	184
4.7.3 在线超声对膜污染层阻力构成和形貌的影响	185
4.7.4 在线超声对混合液性质的影响	187
4.7.5 在线超声对污染物去除效果的影响	191

4.8	各种膜污染控制方法的比较	192
第5章	二级出水臭氧-微滤工艺膜污染及其控制机理	194
5.1	二级出水水质特征	194
5.1.1	二级生物处理工艺及其出水特性概述	194
5.1.2	研究方法	195
5.1.3	溶解性有机物	196
5.1.4	悬浮颗粒物	205
5.1.5	细菌含量	207
5.2	二级出水直接膜过滤过程中膜污染特性	208
5.2.1	研究方法	208
5.2.2	二级出水及 EfOM 的微滤特性	211
5.2.3	EfOM 不同亲疏水性组分的微滤特性	214
5.2.4	SMP 及其模型组分的微滤特性	222
5.2.5	不同种类有机物在膜表面的污染特性	227
5.2.6	SMP/NOM 混合溶液中 SMP 的含量与其微滤膜污染的关系	230
5.2.7	有机物在微滤过程中形成膜污染的机理	231
5.3	二级出水臭氧-微滤过程中有机物污染特性	236
5.3.1	研究方法	236
5.3.2	预臭氧化对有机物溶液微滤特性的影响	239
5.3.3	EfOM 及其组分的预臭氧化	241
5.4	二级出水臭氧-微滤过程中颗粒物污染特性	253
5.4.1	研究方法	254
5.4.2	二级出水微滤过程中颗粒物污染	256
5.4.3	臭氧对颗粒物的作用及其在微滤中形成的污染的影响	262
5.5	臭氧-微滤工艺处理细菌悬浊液的研究	269
5.5.1	研究方法	270
5.5.2	大肠杆菌悬浊液的微滤特性	271
5.5.3	预臭氧化对大肠杆菌悬浊液微滤过程中膜污染的影响	272
5.5.4	臭氧对大肠杆菌的溶胞作用	274
5.5.5	臭氧化对细菌细胞表面特性的影响	276
5.6	处理二级出水的臭氧-微滤工艺参数预测模型研究	277
第6章	膜法给水处理工艺膜污染特征与清洗	279
6.1	混凝-微滤组合工艺膜污染特征与清洗	279
6.1.1	研究方法	279
6.1.2	连续运行过程中膜过滤性能的变化	280

6.1.3	操作条件对 C-MF 工艺膜过滤性能的影响	283
6.1.4	膜面污染物形貌分析	285
6.1.5	膜污染清洗	288
6.2	膜生物反应器组合工艺膜污染特征与清洗	293
6.2.1	研究方法	294
6.2.2	膜污染特征	295
6.2.3	膜污染清洗	298
参考文献		305
彩图		

第 1 章 概 述

1.1 膜分离技术分类与特点

1.1.1 膜分离技术分类

膜分离是指以具有选择透过功能的薄膜为分离介质,通过在膜两侧施加一种或多种推动力,使原料中的某些组分选择性地优先透过膜,从而达到混合物分离和产物提取、纯化、浓缩等目的的过程。原料中的溶质透过膜的现象一般叫做渗析;溶剂透过膜的现象叫做渗透。

膜分离过程有多种,不同的分离过程所采用的膜及施加的推动力也不同。根据推动力的不同,膜分离过程主要有以下几种:

(1) 基于压力差:如微滤(microfiltration, MF)、超滤(ultrafiltration, UF)、纳滤(nanofiltration, NF)与反渗透(reverse osmosis, RO)。当在膜两侧施加一定的压力差时,混合液中的一部分溶剂及小于膜孔径的组分透过膜,而微粒、大分子、盐等被截留下来,从而达到分离的目的。这四种膜分离过程的主要区别在于被分离物质的大小和所采用膜的结构和性能不同。微滤的分离范围为 $0.05\sim 10\ \mu\text{m}$,压力差为 $0.015\sim 0.1\ \text{MPa}$;超滤的分离范围为 $0.001\sim 0.05\ \mu\text{m}$,压力差为 $0.1\sim 1\ \text{MPa}$;反渗透常用于截留溶液中的盐或其他小分子物质,压力差与溶液中的溶质浓度有关,一般在 $2\sim 10\ \text{MPa}$;纳滤介于反渗透和超滤之间,脱盐率及操作压力通常比反渗透低,一般用于分离溶液中相对分子质量为几百至几千的物质。

(2) 基于浓度差:如扩散渗析(dialysis),是指利用离子交换膜将浓度不同的进料液和接受液隔开,在浓度差的推动力作用下,溶质从浓度高的一侧透过膜向浓度低的一侧扩散,当膜两侧的浓度达到平衡时,渗析过程停止进行。扩散渗析主要用于工业废水酸、碱回收,回收率可达 $70\%\sim 90\%$,但不能将它们浓缩。

(3) 基于电位差:如电渗析(electrodialysis, ED),是指在直流电场的作用下,利用阴、阳离子交换膜分别对溶液中阴、阳离子的选择透过性(即阳膜只允许阳离子通过,阴膜只允许阴离子通过),使溶液中的溶质与水分离的一种膜分离过程。电渗析主要用于脱盐,如苦咸水淡化、纯净水制备等,还可以利用电极反应,用于工业废水酸、碱和金属的回收。

(4) 基于渗透压:如正渗透(forward osmosis, FO),利用比盐水渗透压更高的溶液作为驱动液,使水自发地从盐水侧透过半渗透膜到达驱动液侧,结合易于循环

使用的驱动液,可用于海水脱盐。由于 FO 膜对水中的无机、有机物质均有良好的截留效果,正渗透还可用于污/废水净化。此外,由于在正渗透过程中不使用外加压力,因此可有效降低膜污染。

1.1.2 膜分离技术特点

与传统分离技术相比,膜分离技术具有以下特点:

- (1) 在膜分离过程中不发生相变,与其他方法相比,能耗较低;
- (2) 一般在常温下进行,特别适于对热敏感物质的处理,并且不消耗热能;
- (3) 一般不需要投加其他物质,不带入二次污染物质,不改变分离物质的性质,并节省原材料和化学药品;
- (4) 在膜分离过程中,分离和浓缩同时进行,可回收有价值的物质;
- (5) 分离装置简单,操作容易,运行稳定,易于实现自动化控制。

因此,膜分离技术除广泛用于海水和苦咸水淡化、纯水生产外,在饮用水净化、城市污水处理与利用以及各种工业废水处理与回收利用等领域的应用也得到广泛关注。

1.2 膜技术在水处理领域中的应用

1.2.1 膜技术在给水领域中的应用

膜分离技术应用于给水领域具有以下优点:

- (1) 出水水质稳定,受进水水质波动的影响小;
- (2) 出水生物稳定性好。由于膜可以完全截留微生物,保证了出水的卫生安全性,起到了消毒作用,与传统灭活病原菌的消毒方法(如氯消毒等)相比,提高了出水的生物稳定性;
- (3) 能够减少混凝剂和消毒剂投加量,减少消毒副产物的产生。目前消毒工艺仍以氯消毒为主,进入水体中的氯可能会与水中的一些有机物反应,生成三卤甲烷等消毒副产物,对人体健康造成不良影响。由于膜过滤能够截留水中的微生物,从而降低消毒加氯量;同时膜过滤可去除部分或全部有机物,这两方面的作用能够减少消毒副产物的产生。

膜技术应用于给水处理领域,分膜直接过滤和膜组合工艺两种形式。

1.2.1.1 膜直接过滤工艺

在膜直接过滤工艺中,RO 广泛用于海水及苦盐水的淡化、纯水和超纯水的制备,NF 常用于水的软化和去除有机物。一般来说,NF 对有机物的去除率很高:对

BOD 和 COD 的去除率可达 80% 以上,截留相对分子质量为 300~400/500 的 NF 膜对三卤甲烷生成潜力(trihalomethanes formation potential, THMFP)的去除率可达 90%。NF 对盐度的去除率为 50%~70%,对二价离子和硬度的去除率达 90%,因此适合处理低浊度、高硬度的原水。

UF 膜主要用于去除细菌、病毒、胶体和大分子有机物,能够截留水中的天然有机物(natural organic matter, NOM)。截留相对分子质量 < 1000 的 UF 膜可以用来去除色度,其对色度的去除率高达 95%,对 THMFP 的去除率可达 80%。MF 膜主要用于高浊度、低色度水的净化,可以去除悬浮物质、胶体和细菌等。

综上所述,高压 RO 和 NF 膜对污染物质的去除比较彻底,可有效地去除水中的细菌、病毒和有机污染物,但 RO 和 NF 膜成本较高、操作压力高、预处理要求也较高、易污染。低压 MF 和 UF 膜通量大、操作压力低、预处理要求低、成本低,但对小分子有机污染物的去除不够理想。可以将 MF 或 UF 膜与其他物理、化学、生物水处理技术相结合,形成膜组合工艺,来提高水中特定污染物质的去除效果。

1.2.1.2 膜组合工艺

将 MF 或 UF 膜与其他工艺组合,可以形成膜组合工艺。用于饮用水净化的膜组合工艺主要有以下几种类型:

- (1) 混凝→(沉淀)→膜分离→净化水;
- (2) 活性炭吸附→膜分离→净化水;
- (3) 曝气生物滤池→膜分离→净化水;
- (4) 臭氧→曝气生物滤池→膜分离→净化水;
- (5) 膜生物反应器(投加粉末活性炭)→净化水。

这些膜组合工艺可以强化对水中溶解性有机物、臭味物质等的去除。比如采用在线混凝-超滤组合工艺处理微污染地表水, COD_{Mn} 的平均去除率达到 33%,水质优于直接超滤工艺(崔俊华等, 2011);采用曝气生物滤池-超滤组合工艺处理含臭味物质的原水,可以使水中的致嗅物质 2-甲基异莰醇(2-methylisoborneol)和土臭素(geosmin)降低到我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)规定的浓度限值以下(杨宁宁, 2011)。

1.2.2 膜技术在废水领域中的应用

应用于废水领域的膜工艺主要包括:膜与生物处理组合工艺——膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)、二级处理出水膜过滤工艺、膜与物化方法组合工艺等。

1.2.2.1 膜生物反应器工艺

膜生物反应器工艺是膜分离与生物处理的组合工艺,是用膜组件代替传统活性污泥法中的二沉池,起到分离活性污泥混合液中的固体微生物和大分子溶解性物质的作用,通过膜的分离过滤,得到系统处理出水(黄霞和文湘华,2012)。根据膜组件的设置位置,MBR可分为外置式(分置式)和浸没式(一体式)两类,基本构型如图 1.1 所示。

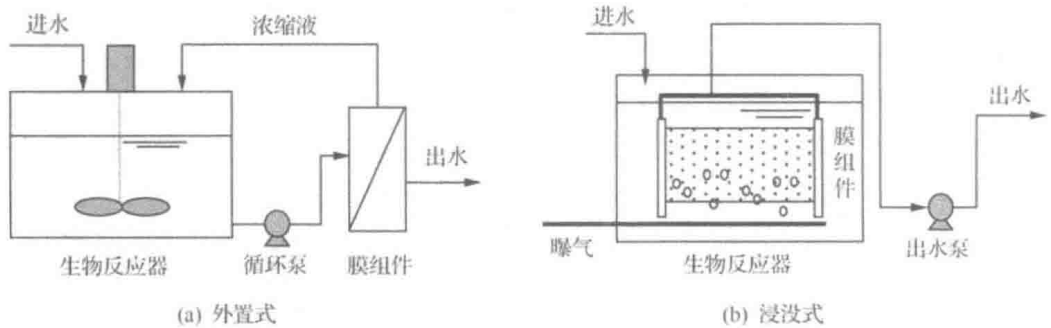


图 1.1 MBR 的分类

与其他污水处理工艺相比,MBR 具有以下优点:

- (1) 出水水质好且稳定,可以直接回用;
- (2) 生物反应器内能维持高浓度的微生物量,使处理装置容积负荷提高,占地面积大幅度减小;
- (3) 膜的截留可以延长增殖速度缓慢的微生物(如硝化细菌)在反应器中的停留时间,有利于提高系统硝化效率。同时,还可以延长一些降解难降解有机物的微生物在系统中的停留时间,有利于提高难降解有机物的降解效率;
- (4) 剩余污泥产量低,污泥处理费用少;
- (5) 易于实现自动控制,操作管理方便。

但是,MBR 也存在一些不足。主要表现在以下几个方面:

- (1) 膜造价较高,使得 MBR 的基建投资较高;
- (2) 容易出现膜污染,给操作管理带来不便,使运行费用提高。

1.2.2.2 二级处理出水膜过滤工艺

污水经二级生物处理后出水中仍然残留一定浓度的颗粒性物质和溶解性物质(朱洪涛,2009)。一般以 $0.45\ \mu\text{m}$ 作为溶解性物质和颗粒性物质的界限。颗粒性物质包括细菌、各类无机性颗粒物质等;溶解性物质包括微生物代谢产物等有机物、病毒和无机离子等。二级出水的水质一般不能满足再生水水质标准的要求。

当污水需要再生回用时,微滤或超滤膜可用于二级出水的深度处理,可有效去除颗粒性物质和部分大分子的溶解性有机物。

1.2.2.3 膜与物化方法组合工艺

膜与物化方法组合废水处理工艺主要有以下几种类型:

- (1) 混凝→膜分离→处理水;
- (2) 吸附→膜分离→处理水;
- (3) 臭氧催化氧化→膜分离→处理水;
- (4) 光催化氧化→膜分离→处理水。

在这些组合工艺中,由于膜对细小的颗粒物有良好的分离效果,吸附剂和催化剂可以采用粉末状的,这样可以促进反应器中的传质,提高处理效果。同时,膜分离可以有效截留粉末吸附剂和催化剂,防止流失。例如,孟耀斌(2001)提出了一种悬浮床光催化氧化-膜分离反应器,有效解决了粉末半导体光催化剂的流失问题,与固定化光催化反应器相比,污染物去除负荷高达6倍以上。

1.3 膜污染的概念与分类

1.3.1 膜污染概念

膜污染是指过滤液中的污泥絮体、胶体粒子、溶解性有机物或无机盐类,由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的在膜面上的吸附与沉积,或在膜孔内吸附造成膜孔径变小或堵塞,使水通过膜的阻力增加,过滤性下降,从而使膜通量下降或跨膜压差(transmembrane pressure, TMP)升高的现象(黄霞和文湘华, 2012)。

广义的膜污染主要包括浓差极化、膜孔堵塞以及表面沉积。

(1) 浓差极化:是指由于过滤过程的进行,水的渗透流动使得大分子物质和固态颗粒物质不断在膜表面积累,膜表面的溶质浓度高于料液主体浓度,在膜表面一定厚度层产生稳定的浓度梯度区。过滤开始,浓差极化也就开始;过滤停止,浓差极化现象也就自然消除。因此,浓差极化现象是可逆的。

(2) 膜孔堵塞:指污染物结晶、沉淀、吸附于膜孔内部,造成膜孔不同程度的堵塞,通常比较难以去除,一般认为是不可逆的。

(3) 表面沉积:指各种污染物在膜表面形成的附着层。附着层包括三类:泥饼层(活性污泥絮体沉积和微生物附着于膜表面形成)、凝胶层(溶解性大分子有机物发生浓差极化,因吸附或过饱和而沉积在膜表面形成)、无机污染层(溶解性无机物因过饱和沉积在膜表面形成)。疏松的泥饼层可以通过曝气等水力清洗去除,一般

认为是可逆的;但如果膜污染发展到一定程度,泥饼层被压实而变得致密,使反应器本身的曝气作用无法将其进行去除时,则成为不可逆污染。凝胶层和无机污染层需要经过碱洗或酸洗等化学清洗才能去除,一般认为是不可逆的。

1.3.2 膜污染分类

膜污染是膜和污染物在一定条件下相互作用的结果,因此,按污染物的形态、清洗可恢复性、污染物质的性质等,膜污染有不同的分类方法(黄霞和文湘华,2012):

(1) 按污染物的形态分,分为膜孔堵塞、膜表面凝胶层、滤饼层以及漂浮物缠绕污染等。膜孔堵塞污染主要由混合液中的小分子有机物和无机物质由于吸附等所引起;膜表面凝胶层污染主要由混合液中的大分子有机物质由于吸附或截留沉积在膜表面所引起;泥饼层污染主要由颗粒物质在凝胶层上的沉积所引起;漂浮物污染主要由污水中的纤维状物质,如头发、纸屑等缠绕膜丝所造成。

(2) 按污染的清洗可恢复性,分为可逆污染(或称为暂时污染)、不可逆污染(或称为长期污染)、不可恢复污染(或称为永久污染)。可逆污染是指通过物理清洗可以去除的污染,一般指膜表面沉积的泥饼层,通过强化曝气或水反冲洗等物理手段可以被去除;不可逆污染是相对于可逆污染而言,指物理清洗手段不能有效去除的、需要通过化学药剂清洗才能去除的污染,一般指膜表面凝胶层和膜孔堵塞污染;不可恢复污染是指用任何清洗手段都无法去除的污染,直接影响膜的寿命。

(3) 对污染物的性质,按物质大小分,有溶解性(小分子、大分子)、胶体、颗粒物、漂浮物等;按成分分,有无机物(金属、非金属)、有机物(如多糖、蛋白、腐殖酸)等;按来源分,有随原污水带入的未降解物质(如油类、难降解有机物等)、微生物代谢产物等。

1.4 Darcy 定律与膜污染模型

1.4.1 Darcy 定律和污染阻力

Darcy 定律是描述流体流过多孔介质的基础公式,最早由 Henry Darcy 基于水历经沙床的试验结果而得出。当应用于膜过滤领域时(膜也是多孔介质),Darcy 定律可以表达为:

$$J = \frac{p}{\mu(R_m + R_f)} \quad (1.1)$$

其中, J 为膜通量, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; p 为过滤压差,即跨膜压差, Pa ; μ 为透过液黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; R_m 为膜固有阻力, m^{-1} ; R_f 为膜污染阻力, m^{-1} 。

膜污染所造成的污染阻力可以通过 Darcy 定律获得。变形后可得污染阻力表

达式:

$$R_f = \frac{p}{\mu J} - R_m \quad (1.2)$$

R_f 又可以分为滤饼层阻力、凝胶层阻力以及膜孔内部的堵塞/吸附阻力,可分别通过测定清除膜表面滤饼层/凝胶层前后的清水阻力并计算得到。

1.4.2 膜污染模型

膜污染过程通常可以用四种模型进行描述(Hermia, 1982),如图 1.2 所示。

(1) 完全堵塞污染模型(complete blocking model):假设膜孔被污染物完全堵塞,造成单位面积膜孔数目减少。堵塞是单层的,污染物之间没有重叠。

(2) 标准堵塞污染模型(standard blocking model):假设膜孔内部被污染物不断附着,造成膜孔内部体积的减少,该体积的减少与滤过液体积成正比。

(3) 混合堵塞污染模型(intermediate blocking model):类似于完全堵塞污染模型,但不受单层堵塞假设的限制。

(4) 滤饼过滤污染模型(cake filtration model):适用于描述较大颗粒或污染物在膜表面附着、沉积形成滤饼层污染的情形。

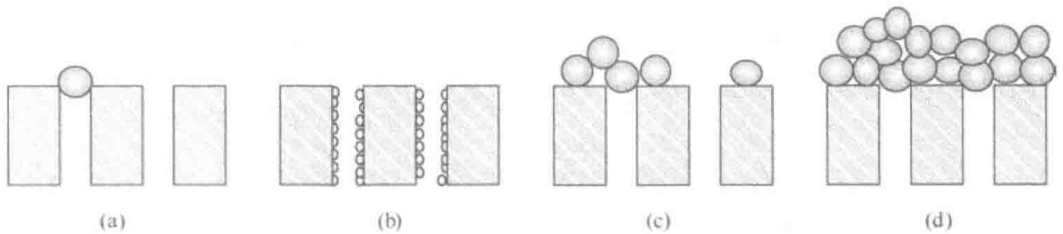


图 1.2 膜污染模型

(a) 完全堵塞污染模型; (b) 标准堵塞污染模型; (c) 混合堵塞污染模型; (d) 滤饼过滤污染模型

1.4.2.1 完全堵塞污染模型

该模型假设膜的一部分孔隙在过滤过程中完全被颗粒或大分子物质所堵塞,造成膜的有效过滤面积减小。如假设清洁状态时膜的有效过滤面积为 A_0 , 过滤任意时刻膜的有效过滤面积为 A , 随过滤流量 Q 的增加, A 将成比例地下降, 即

$$\frac{dA}{dt} = -\sigma Q \quad (1.3)$$

其中, $\sigma(\text{m}^{-1})$ 是一个与过滤料液性质有关的参数, 表示了膜污染的潜在趋势。

A 可由下式表示:

$$A = A_0 - \sigma V \quad (1.4)$$