

● 21世纪污水处理新技术

# 膜生物反应器

—— 污水处理与回用技术的研究和应用

MOSHENGWU FANYINGQI

Wushui Chuli Yu Huiyong Jishu De Yanjiu He Yingyong

主 编 毛庆泉 张传义

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

21 世纪污水处理新技术

# 膜生物反应器

——污水处理与回用技术的研究和应用

主 编 毛庆泉 张传义  
副主编 冯 腾 李 峰 冯传波 陈贵阳  
朱玉琨 杨继贤 卜南波  
主 审 张雁秋

中国矿业大学出版社

## 内 容 提 要

本书介绍了膜生物反应器的基本知识,膜生物反应器的研究、应用及其发展趋势,膜生物反应器对生活污水和工业废水处理的效能,运行过程中膜污染的形成机理、影响因素及其控制措施,膜生物反应器中微生物反应动力学和水动力学模型,膜生物反应器工艺设计原则、依据与经济性分析及其在生活污水和工业废水处理与回用方面的工程实例。

本书内容系统而全面,理论研究和实际应用相结合,有较强的参考价值和实用价值,可供从事水与废水处理专业的研究人员、工程技术人员、管理人员以及高等院校的环境及相关专业的师生阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

膜生物反应器:污水处理与回用技术的研究和应用/  
毛庆泉,张传义主编. —徐州:中国矿业大学出版社,  
2006.12

ISBN 7 - 81107 - 424 - 9

I. 膜… II. ①毛…②张… III. 生物膜(污水处理)  
-反应器 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 122843 号

书 名 膜生物反应器——污水处理与回用技术的研究和应用  
主 编 毛庆泉 张传义  
责任编辑 杨传良  
责任校对 孙 景  
出版发行 中国矿业大学出版社  
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)  
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com  
排 版 中国矿业大学出版社排版中心  
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司  
经 销 新华书店  
开 本 787×1092 1/16 印张 17.75 字数 441 千字  
版次印次 2006 年 12 月第 1 版 2006 年 12 月第 1 次印刷  
定 价 36.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

## 前 言

水污染与水资源短缺是 21 世纪全世界面临的重大环境问题。污水再生利用是保护环境 and 解决水资源危机的重要途径之一。膜生物反应器技术以其优质的出水被认为是具有较好经济、社会、环境效益的节水技术而备受关注。目前该技术已经在生活污水处理与回用、建筑中水回用和高浓度工业废水处理与回用等方面得以成功应用。和传统污水生物处理技术相比,膜生物反应器(MBR)技术具有明显的优势:① 通过膜分离过程实现固液分离,提高生物反应器中活性污泥浓度和处理效率,强化了出水水质;在污水处理工艺中可以代替常规二级生物处理或者深度处理系统的二次沉淀、过滤等过程。② 处理工艺简单,占地面积小,运行稳定可靠,操作简便,等等,可用于各种高浓度工业废水的处理与回用、生活污水资源化工程和中水回用工程,可实现较好的治污节水、降低能耗的经济效益和环境效益。

在污水处理与回用技术领域,膜生物反应器的研究和应用呈现不断发展的态势,目前在我国 MBR 已逐步从实验室过渡到实际工程应用。尽管 MBR 技术还存在着高投资和高运行费用的问题,但随着膜制造技术的进步,膜组件性能的改善和制造成本的降低,MBR 的投资也会随着降低,此外,各种新型膜生物反应器的开发也使其运行成本大大降低。因此,从长远来看,膜生物反应器在水处理中的应用规模和应用范围必将越来越大。尤其是在水环境标准日益严格的今天,MBR 已显示出巨大的发展潜力,它将成为 21 世纪替代传统污水处理技术的有力竞争者。

本书以膜生物反应器的研究和应用现状为基础,同时参考了大量国内外文献和研究成果,力求使本书能够较为详实地反映该技术的最新应用和研究现状。全书内容分为 8 章,分别介绍了膜的基础知识;膜生物反应器技术研究现状及展望;膜生物反应器对生活污水和工业废水的处理;膜污染的形成与防治;膜生物反应器动力学模型;膜生物反应器工艺设计与经济性分析和膜生物反应器污水处理与回用工程实例。

本书由中国矿业大学、兖州矿业集团合作编写而成。参加本书编写工作的人员有:毛庆泉、张传义、杨继贤共同编写第 1 章、第 2 章、第 4 章及附录;冯腾、冯传波、陈贵阳共同编写第 5 章、第 6 章;李峰、朱玉琨、卜南波共同编写第 7 章、第 8 章;张传义、袁丽梅合编第 3 章;全书由毛庆泉、张传义统稿。中国矿业大学张雁秋教授对全书进行了审定。在编写过程中,清华大学黄霞教授针对本书重点内容安排与编写上提出了一些宝贵的意见和建议,在此表示衷心的感谢;在资料收集、文字整理、图表编辑方面,蒋波、高彦林、王强、周欣承担了大量繁琐的工作,在此一并表示感谢!

由于编者学术水平和经验有限,加之时间仓促,疏漏和错误之处在所难免,敬请读者、同仁批评指正。

编 者

2006 年 9 月

## 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
<b>1.1 膜的基础知识</b> .....	2
1.1.1 膜的定义 .....	2
1.1.2 膜的材料和分类 .....	2
1.1.3 膜组件类型 .....	4
1.1.4 MBR 膜材料及制备 .....	8
1.1.5 膜工艺过程基础 .....	13
<b>1.2 水资源危机与污水资源化技术</b> .....	17
1.2.1 水资源危机 .....	17
1.2.2 污水处理与资源化技术 .....	19
<b>1.3 MBR 在污水处理与资源化中的应用</b> .....	23
<b>2 MBR 技术研究现状及展望</b> .....	25
<b>2.1 MBR 技术简介</b> .....	25
2.1.1 MBR 技术原理 .....	25
2.1.2 MBR 技术的特点 .....	26
2.1.3 膜生物反应器分类 .....	28
<b>2.2 MBR 技术在国内外研究和应用现状</b> .....	31
2.2.1 MBR 在国外的研究和应用现状 .....	31
2.2.2 MBR 在国内的研究和应用现状 .....	35
<b>2.3 商业化 MBR 技术公司</b> .....	38
2.3.1 国外 MBR 技术公司 .....	38
2.3.2 国内 MBR 技术公司 .....	41
<b>2.4 MBR 应用过程中的技术难点</b> .....	42
<b>2.5 MBR 技术前景展望</b> .....	43
2.5.1 膜生物反应器工艺今后的研究重点 .....	43
2.5.2 膜生物反应器工艺在我国的应用展望 .....	43
<b>3 MBR 对生活污水的处理</b> .....	45
<b>3.1 MBR 对生活污水中有机物的去除</b> .....	45
3.1.1 MBR 对有机污染物的去除途径 .....	45
3.1.2 MBR 与传统活性污泥法的对比 .....	46
3.1.3 单一反应器 MBR 对有机物的去除 .....	50

3.1.4	A/O 式 MBR 对有机物的去除	53
3.1.5	复合式 MBR 对有机物的去除	55
3.1.6	动态膜生物反应器对有机物的去除	60
3.2	MBR 对氮的去除	64
3.2.1	MBR 脱氮原理及其工艺	64
3.2.2	A/O 阶段 MBR 脱氮工艺	68
3.2.3	A/O 程序 MBR 脱氮工艺	71
3.2.4	新的脱氮理念在 MBR 脱氮工艺中的应用	73
3.3	MBR 对磷的去除	81
3.3.1	MBR 除磷原理及其工艺	81
3.3.2	MBR 化学除磷	82
3.3.3	MBR 生物除磷	84
3.4	MBR 对病毒的去 除特性	87
4	膜生物反应器对工业废水的处理	90
4.1	MBR 处理印染废水	90
4.1.1	一体式 MBR 对染料废水的处理	90
4.1.2	分置式 MBR 对染料废水的处理	95
4.2	MBR 处理造纸工业废水	96
4.2.1	好氧 MBR 对造纸废水的处理	97
4.2.2	两相厌氧 MBR 处理造纸废水	99
4.3	MBR 处理石化工业废水	104
4.3.1	MBR 处理石油化工废水	104
4.3.2	MBR 处理炼油污水	107
4.4	MBR 处理食品工业废水	110
4.4.1	MBR 处理啤酒废水	111
4.4.2	MBR 处理酱油生产废水	116
4.4.3	MBR 处理有机食品废水	120
4.5	MBR 处理制药工业废水	122
4.5.1	一体式 MBR 处理青霉素生产废水	123
4.5.2	分离式 MBR 处理制药废水	126
4.5.3	萃取式 MBR 处理制药废水	127
4.6	MBR 处理垃圾渗滤液	127
4.6.1	系统对有机物的去除	128
4.6.2	系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除	131
4.6.3	系统对 TN 的去除	134
4.7	MBR 处理医院污水	135

<b>5 膜污染的形成与防治</b> .....	140
5.1 膜污染定义和分类 .....	140
5.1.1 膜污染定义 .....	140
5.1.2 膜污染分类 .....	140
5.2 膜污染形成机理 .....	142
5.3 影响膜污染的主要因素 .....	147
5.3.1 膜的特性及结构 .....	147
5.3.2 操作条件 .....	148
5.3.3 混合液特性 .....	151
5.4 膜污染的数学表达 .....	160
5.4.1 膜孔堵塞模型 .....	160
5.4.2 膜面沉积模型 .....	161
5.4.3 局部临界通量模型 .....	163
5.5 膜污染的防治 .....	164
5.5.1 全过程控制膜污染的概念 .....	164
5.5.2 膜材料及膜组件的优化 .....	164
5.5.3 混合液过滤特性改善 .....	165
5.5.4 操作条件的优化 .....	168
5.5.5 膜污染的清洗 .....	169
5.5.6 膜污染控制技术的展望 .....	174
<b>6 MBR 动力学模型</b> .....	175
6.1 MBR 有机物去除动力学模型 .....	175
6.1.1 模型的建立 .....	175
6.1.2 模型的讨论 .....	176
6.1.3 模型的应用 .....	177
6.2 MBR 中污泥增长动力学模型 .....	180
6.2.1 模型的建立 .....	180
6.2.2 模型的验证及动力学常数的求解 .....	181
6.2.3 MBR 零污泥产量理论与实践 .....	185
6.2.4 一体式 MBR 污泥零排放微生物学机理分析 .....	187
6.3 MBR 水动力学模型 .....	188
6.3.1 膜间液体错流速度模型 .....	188
6.3.2 中空纤维膜丝中气液两相流模型 .....	191

<b>7 MBR 工艺设计及经济性分析</b> .....	197
7.1 MBR 技术工艺设计 .....	197
7.1.1 MBR 工艺设计原则及依据 .....	197
7.1.2 MBR 工艺设计及操作参数选择 .....	198
7.1.3 MBR 处理污水的典型流程及设计实例 .....	206
7.2 MBR 技术经济性分析 .....	212
7.2.1 MBR 污水处理与回用工艺的经济性评价 .....	213
7.2.2 MBR 技术经济分析 .....	216
<b>8 MBR 污水处理与回用工程实例</b> .....	224
8.1 MBR 应用于生活污水处理的工程实例 .....	224
8.1.1 膜天膜生活污水处理工程 .....	224
8.1.2 液中膜在生态厕所脱氮循环水中的应用 .....	226
8.1.3 Kubota 膜用于英国 Porlock 市政废水的处理 .....	229
8.1.4 Zenon Gem MBR 用于 SBR 工艺的改造工程 .....	230
8.1.5 SUR MBR 用于宾馆污水回用工程 .....	231
8.1.6 密云县再生水厂 .....	234
8.2 MBR 在工业废水处理中的应用实例 .....	235
8.2.1 食品废水 MBR 处理工程 .....	235
8.2.2 羊毛洗涤废水回收工程 .....	238
8.2.3 垃圾渗滤液 MBR 处理工程 .....	241
8.2.4 制药发酵废水 MBR 处理工程 .....	244
8.2.5 医院污水 MBR 处理工程 .....	247
8.2.6 MBR 用于含油废水的处理 .....	250
8.2.7 某石化企业污水处理 MBR 改造工程 .....	252
<b>附录:中空纤维膜(SUR 系列)使用指南</b> .....	255
<b>参考文献</b> .....	263



# 1 绪 论

18 世纪末,法国的 Abbe Nollet 发现水能自然地扩散到装有酒精溶液的猪膀胱内,首次揭示了膜分离现象。1864 Traube 成功地研制出亚铁氰化铜膜,这是人类历史上的第一片人造膜。回顾膜分离技术的发展历史,首先出现的是 MF 和 UF,此后是 ED,接着出现 RO,最后出现的是 NF。UF 概念由 Schmidt 于 1861 年提出,1936 年 Ferry 对 UF 做了详细介绍,由美国的 Amicon 公司首先进行了商品化生产。Zsigmondy 于 1918 年提出商品微滤膜的制造法,1925 年德国 Sartorius 公司成为第一个生产 MF 膜的厂家。目前,全世界 MF 膜的生产在所有合成膜中居第一位。1940 年 Meyer 等人论述了电渗析原理,1950 年试制出具有高选择性的阴阳离子膜,奠定了 ED 技术的实用化及商业化基础。为了从海水和苦咸水中获得廉价的淡水,1953 年美国的 Reid 提出了反渗透研究方案。1960 年美国的 Sourirajan 和 Loeb 研制出新的不对称膜,从此,RO 作为经济的淡化技术进入了实用和装置的研制阶段。20 世纪 70 年代末,Cadotte 开始研究 NF—300 膜,即为研究纳滤膜的开始。之后,NF 发展得很快,膜组件于 20 世纪 80 年代中期商品化。

自从 1960 年 Loeb 和 Sourirajan 成功开发不对称合成膜以来,人们对膜分离过程应用于水和污水处理的兴趣不断增加,特别是现在,这些膜分离技术在国际上已成为研究、开发以及大规模应用的热点课题。20 世纪 70 年代初期开始用 RO 法处理电镀污水,首先用于镀镍污水的回收处理,此后又应用于处理镀铬、镀铜、镀锌等漂洗水以及混合电镀污水。1965 年英国首先发表了用半透膜处理电泳涂料污水的专利。此后美国 P. P. G 公司提出用 UF 和 RO 的组合技术处理电泳涂料污水,并且实现了工业化。1972~1975 年 Porter 等人用动态膜进行了染色污水处理和再利用实验,1983 年 L. Tinghuis 等人发表了用 RO 法处理染料溶液的研究结果。1969 年美国的 Smith 首先报道了活性污泥法和 UF 结合处理城市污水的方法。1972 年 Shelf 等人开始了膜生物反应器的研究,近年已进入实用阶段。近 20 年来,膜分离技术先后在含油、脱脂废水、纤维工业废水、造纸工业废水、放射性废水和高层建筑废水等各类污水处理中得到了广泛的应用。一些新型的膜法污水处理技术(如膜蒸馏、液膜、膜生物反应器、控制释放膜、膜相和膜萃取等)逐一问世,尤其是 NF 技术在污水处理中的应用研究已成为热点。另外,许多集成膜技术也大量地应用于污水处理,如膜法与化学反应集成、膜法与蒸发单元集成、膜法与离子交换单元集成以及 RO—高压 RO 和 NF 集成等。

近年来,随着膜生产技术的提高和生产成本的降低,膜分离技术在污水处理领域中的应用,特别是与生物反应器相组合的膜生物反应器作为一种新型高效污水处理技术在国内外受到了广泛关注。利用膜生物反应器进行生活污水处理是将水及生物降解的物质分离出去,而将微生物留在污水处理池中。和其他水处理方法相比,膜生物反应器污水处理技术可以大大节约水资源,节约能源,节省设备和运行费用,减少设备占地,避免二次污染,有着很大的环境效益、社会效益和经济效益。可以预计,21 世纪膜分离技术和其他技术的集成技

术将对污水处理的发展产生深远的影响。

## 1.1 膜的基础知识

### 1.1.1 膜的定义

目前,膜还没有一个精确、完整的定义。广义的“膜”是指分隔两相界面,并以特定的形式限制和传递各种化学物质,其厚度可以从几微米(甚至到  $0.1 \mu\text{m}$ )到几毫米。它可以是均相的或非均相的;对称型的或非对称型的;固体的或液体的;中性的或荷电性的;膜的传递过程是主动的或被动的;动力可以是压力差  $\Delta p$ 、浓度差  $\Delta c$  或电位差  $\Delta \varphi$ 。

膜可以看作是一种材料,这种材料能让某种物质比其他物质更容易通过。简单地说,膜是分隔开两种流体的一个薄的阻挡层。这个阻挡层阻止了两种流体间的水力学流动,因此,它们通过膜的传递是借助于吸着作用及扩散作用。膜的这种性质奠定了膜分离的基础。当选择或者设计膜分离系统用于污水中的组分分离时,我们最关心的也正是膜的这种性质,而目前这类用途也越来越多。膜在很多流程中被用来去除水中的固体或溶解性污染物,而允许“纯净”的水通过它。描述传递速率的膜性能是膜的渗透性。在一些流程中膜可以被用来传输气体,如无泡供氧膜生物反应器;在一些流程中膜可以被用来从污水中萃取污染物质,如萃取膜生物反应器。

### 1.1.2 膜的材料和分类

制膜工艺的主要目标是生产这样一种材料:具有足够的机械强度,能维持高的通量,还要具有高的选择性。后两个特性的要求是互为矛盾的,因为具有高选择性的膜通常只能具有较小的孔径,这种膜本身水力阻力就大(或者说膜通量低)。膜孔的密度增大,膜通量也增大,表明材料的孔隙率越高越好。膜的整体阻力与其厚度成正比。还有膜孔径尺寸分布越宽,膜的选择度越差。因此任何膜的最佳物理结构都应当是:膜材料的厚度要薄,孔径尺寸分布要窄,表面孔隙率要高。

可用作膜的材料种类繁多。它们在化学成分和物理结构上均变化较大,但是最重要的特性是它们如何实现物质分离。膜分离过程处理原料的性质将决定应用哪种类型的膜,而根据污染物尺寸(污染物是指原料中物质分子或颗粒),图 1-1 给出了应用膜类型的范围和它们应用的领域。

膜分离技术的成功应用主要表现为污染物的浓度和分离或脱除率。反渗透、电渗析和纳滤等过程可以从水中去除离子,电渗析是通过电驱动力,而不是施加于膜上的压力来实现膜的渗透。多孔膜是通过物理作用实现分离的(即通过筛分作用),因而其概念上接近于通常的过滤过程。超滤可以去除胶体和溶解性大分子物质,所以其去除溶液中物质的能力常常用以相对分子量为单位的截留分子量(MWCO)来定义,而非颗粒的实际大小。微滤只能去除悬浮物质,通常最小颗粒的尺寸在  $0.05 \mu\text{m}$  左右。在某种程度上,这种分类变得模糊不清。如应用微滤脱除微生物时,发现微滤膜能去除比膜孔径小的颗粒,这种现象是由于膜与溶质间的相互作用导致膜的表观致密引起的。MBR 中的多孔膜截留了悬浮固体物质(主要是微生物絮体),使之保留于反应器中并产生澄清的出水。

根据膜材料的组成,通常将膜分为有机膜(聚合物)和无机膜(陶瓷和金属)两类。这些材料构成的膜的物理结构根据材料的固有性质和处理工艺的不同而不同。通常,压力驱动工艺的膜材料趋向于各向异性,它们只在某一个方向上具有对称性,所以随着膜深度的增

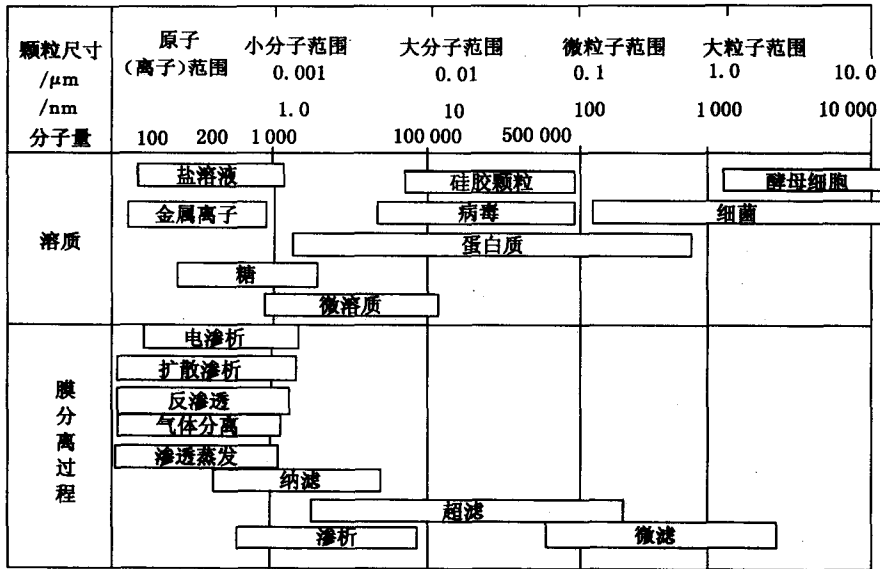


图 1-1 膜分离过程及其应用领域

加,其孔径也随之变化。也只有膜的最表层具有实际意义的渗透选择性,其余部分只是起机械支撑作用。不同的膜材料具有不同的化学稳定性、热稳定性、机械性能和亲疏水性能。对于不同的分离体系,利用不同材料制备的分离膜可以取得较好的效果。目前,已有数十种材料用于制备分离膜,膜材料和类型见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 膜 材 料

有机材料	纤维素类	二醋酸纤维素,三醋酸纤维,醋酸丙酸纤维素,硝酸纤维素等
	聚酰胺类	尼龙-66,芳香聚酰胺,反向聚酰胺酰胺等
	芳香杂环类	聚哌啶酰胺,聚酰亚胺,聚苯并咪唑,聚苯并咪唑酮等
	聚砜类	聚砜,聚醚砜,磺化聚醚砜等
	聚烯烃类	聚乙烯,聚丙烯,聚丙烯腈,聚乙烯醇,聚丙烯酸等
	硅橡胶类	聚二甲基硅氧烷,聚散甲基硅烷丙炔,聚乙烯基三甲硅烷
	含氟聚合物	聚全氟磺酸,聚偏氟乙烯,聚四氟乙烯等
	其他	聚碳酸酯,聚电解质
无机材料	陶瓷	氧化铝,氧化硅,氧化锆等
	玻璃	硼酸盐玻璃
	金属	铝,钨,银等

表 1-2 膜材料的类型

膜	结构(孔径)	制作过程	应用领域
陶瓷膜	0.1~10 μm	细粉的压制、烧结	MF、气体分离、同位素的分离

续表 1-2

膜	结构(孔径)	制作过程	应用领域
拉伸膜	0.1~10 $\mu\text{m}$	结晶、拉伸	有害物质的过滤、医疗、消毒
浸蚀聚合物膜	0.5~10 $\mu\text{m}$	辐射、酸蚀	分析化学、医疗、消毒
对称微孔膜	0.05~5 $\mu\text{m}$	相转化	消毒、渗析、膜蒸馏
非对称微孔膜	1~10 nm	相转化、蒸发	UF、NF、气体分离
复合非对称微孔膜	1~5 nm	将薄膜压在支撑层上	UF、NF、气体分离
离子交换膜	带有正负电荷的介质	多聚物材料的功能化	ED

纤维素类是应用最早,也是应用最多的膜材料,它主要用于反渗透膜、纳滤膜、超滤膜、微滤膜、透析膜中,在气体分离膜和渗透蒸发膜中也有应用。由于在较高温度、酸性和碱性条件下纤维素类膜易水解,也易被许多微生物分解,所以纤维素类膜的耐久性较差。芳香聚酰胺和杂环类材料主要是通过聚合制备复合反渗透膜,其膜的性能优于纤维素类膜。聚酰亚胺是近年开发应用的耐高温、抗化学试剂的优良膜材料,目前已用于反渗透膜、超滤膜、气体分离膜的制备。聚砜类是反渗透膜、超滤膜、微滤膜和气体分离膜的重要材料。聚丙烯是微滤膜的常用材料。硅橡胶类、聚烯烃、聚乙烯醇、尼龙、聚碳酸酯、聚丙烯和含氟聚合物多用作气体分离膜和渗透汽化膜的材料。无机膜材料具有耐高温、耐强酸强碱和有机溶剂、耐微生物腐蚀、机械强度高等优点,因此,无机膜在水处理领域应用的主要方向就是废水处理,尤其是一些环境苛刻的工业废水的处理。目前玻璃已被用于制备中空纤维形式的反渗透膜和超滤膜。陶瓷与金属用于制备超滤膜和微滤膜。

根据膜材料的不同和膜孔径分布的精确度的差异,膜的造价变化相当大。例如无机膜,它是通过在预制好的有孔材料上用细粉材料压制和烧结处理后得到的。这一处理过程非常昂贵,特别是生产厚度均匀、孔径分布范围窄的膜时尤其如此。用钛和(或)锆生产的微滤或者超滤膜造价可能超过1000英镑/ $\text{m}^2$ 。与此对应的是结构简单的均质多聚物膜,它们采用对部分结晶的片膜进行垂直于微晶方向拉伸的方法来得到,这可以借助于纤维助剂的帮助来实现,例如借助显微镜下才能看到的微珠等,以此来促进孔的形成。这些微孔膜材料的生产价格低于10英镑/ $\text{m}^2$ ,但是在其膜通量、孔的均匀性和机械强度等方面均受到限制。

### 1.1.3 膜组件类型

膜组件的几何形状,或者说它形成的方式,是决定整个工艺性能的关键。另外需要实际考虑的是单片膜本身组成膜组件的方式。单片膜组件的最佳几何形状,或者说其构型,应具有以下特点:①膜面积与膜组件的体积比高;②进料侧具有高的湍流度以促进传质效果;③单位产水量能耗低;④单位膜面积造价低;⑤方便清洗的设计;⑥设计上允许模块组装。

这些特点中有些是互相矛盾的,例如提高湍流度就会引起能耗增加。还有,只有在相对膜面积低的情况下直接对膜的机械清洗才有可能,因为单元体积内的膜能够接近才行。生产一种狭窄流道的组件从而得到高的膜面积与膜组件的体积比是可能的,但是这样也会影响清洗方式和湍流度的提高。

工业应用中通常需要较大面积的膜。安装膜的最小单元被称为膜组件。膜组件的设计有很多种形式,它们均根据两种膜构型设计:①平板膜;②管式膜。板框式和卷式膜组件

使用平板膜,管式、毛细管和中空纤维膜组件均使用管式膜。下面对这几种构型的膜组件作以简要介绍。

### (1) 板框式膜组件

板框式膜组件是历史上最早将平板膜直接加以使用的一种超滤和反渗透系统。膜、多孔膜支撑材料以及形成料液流道的空间和两端重叠压紧在一起,料液是有料液边空间引入膜面,所有板框式膜组件应在单位体积中提供大的膜面积,类似于化工单元操作设备——板框式压滤机。它们的区别在于板框式压滤机的过滤介质是帆布、棉饼,而这里所用的是分离膜。由于处理对象及其对料液的要求不同,板框式膜组件的结构设计与板框式压滤机不尽相同,其基本部件是:平板膜、支撑盘、间隔盘(图 1-2)。图 1-3 为板框式膜组件流道示意图。

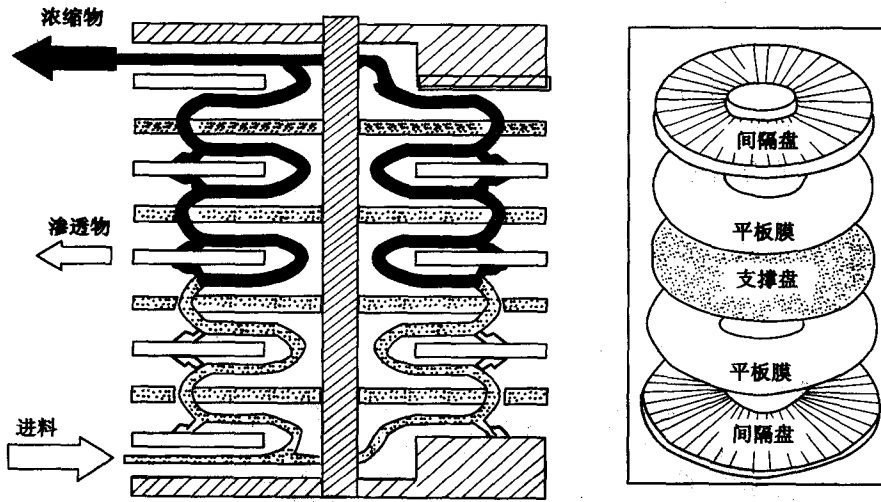


图 1-2 板框式膜组件构造示意图(DDS 公司,RO 型)

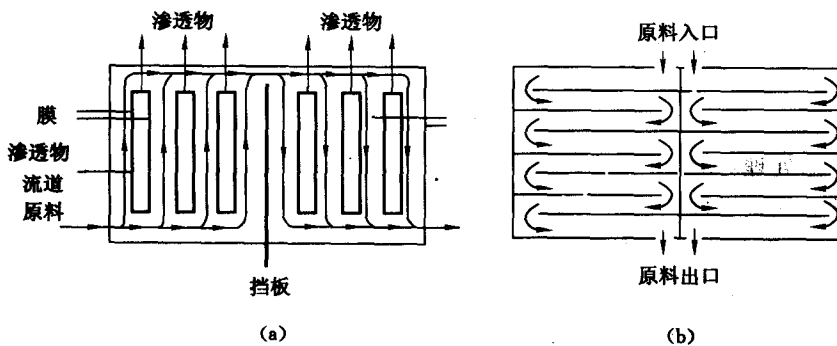


图 1-3 板框式膜组件流道示意图

板框式膜组件的突出优点是操作灵活,其主要特点有:① 可以简单地增加膜的层数实现增大处理量,组装简单、坚固,对压力变动和现场作业的可靠性较大;② 每两片膜之间的渗透物都是被单独地引出来的,可以通过关闭个别膜对来消除操作中的故障,而不必使整个组件停止运行。板框式膜组件的投资费用和运行费用都比管式膜组件低。其缺点是:① 板

框式膜组件中需要个别密封的数目太多,因此装置越大对各零部件的加工精度要求也就越高,尽管组件结构简单,但成本较高;② 装填密度仅能达到  $100\sim 400\text{ m}^2/\text{m}^3$ 。通常这种膜组件与管式膜组件相比,控制浓度极化比较困难,特别是溶液中含大量悬浮固体时,可能会使料液流道堵塞。在板框式膜组件中通常要拆开或机械清洗膜,而且比管式膜组件需要更多的次数。

板式超滤膜是最原始的一种膜结构,由于占地面积大,能耗高,逐步被市场所淘汰,主要用于大颗粒物质的分离。

(2) 卷式膜组件

卷式膜组件是由美国 Gulf General Atomic 公司于 1964 年研制成功的,是目前反渗透、超滤等分离过程中最重要的膜组件形式。卷式膜的设计原本专用于水的脱盐处理,但其紧凑的设计、低廉的价格已吸引了其他行业。经过许多试验和失败后,重新设计的元件已经可以用于许多工业行业,如医药生化行业、精细化工行业、纸浆和造纸行业、高纯水以及一些高温和极端 pH 值的场合。

如图 1-4 所示,在分离过程中原料溶液从端面进入,轴向流过膜组件,而渗透物在多孔支撑层中沿螺旋路线流进收集管。盐水隔网不仅提供原水的通道,而且兼有湍流促进器的作用。隔网的大小、形状均会影响水流状态。

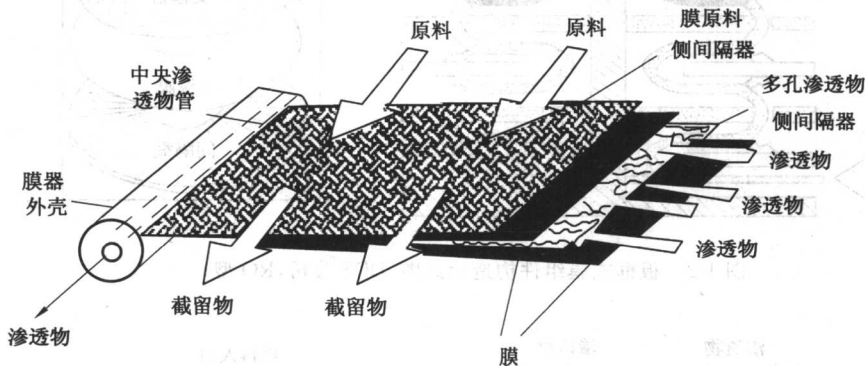


图 1-4 卷式膜组件的构造示意图

对于不同的处理对象,可对卷式膜组件的结构作相应的改进。例如针对高积污性废水处理而设计的卷式膜组件在结构上做了以下几个方面的改进:① 对整个膜组件用无缝包装代替唇形密封,可以避免存在静水区,从而减少形成生物污垢的可能性;② 改变间隔板的形状,增加厚度。为了达到较高的回收率,通常将多个组件安装在一个耐压管中。由于螺旋卷式膜组件的结构简单、造价低廉、装填密度较高(可达  $1\ 000\text{ m}^2/\text{m}^3$ ),同时还具有一定的抗污染性,所以尽管它也有明显的缺点(如不易清洗),但还是取得了很大的成功。日前卷式膜在反渗透领域占据膜市场的主导地位(市场份额高达 75%左右)。

(3) 管式膜组件

管式膜组件首先用于反渗透系统。它是由圆管式的膜及膜的支撑体构成(不包括毛细管膜和中空纤维膜)。由于膜本身的强度不高,因此在压力下工作时需要具有良好透水性和高强度的材料来支撑。当膜处于支撑管的内壁或外壁时,分别构成了内压管式和外压管式

膜组件。多数场合下分离皮层在膜的内侧,管状膜直径在 6~24 mm 之间。陶瓷管式膜多采用一种特殊的蜂窝结构,在这种结构中,陶瓷载体中开有若干个孔,用溶胶—凝胶法在这些管的内表面制备分离皮层。

如图 1-5 所示,料液通过管内,渗透物穿过膜,然后从外套环隙中渗出。有的组件中滤液不能透过支撑管,则需在支撑管和膜之间安装一层很薄的多孔纤维网。这种纤维网不会阻碍滤液向支撑管上紧密排布的钻孔眼的横向传递,同时还为膜在钻孔眼范围内提供必需的支撑作用。根据管状膜多少,管式膜组件可分为单管式和列管式两种。在列管式组件中膜的组合形式有串联式和并联式两种。

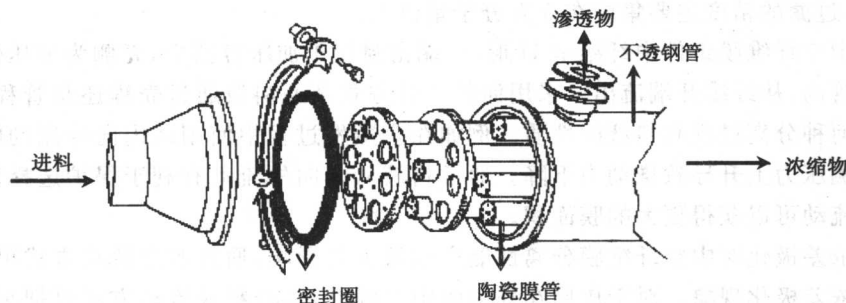


图 1-5 管式膜结构示意图

管式膜组件的主要优点是能有效地控制浓差极化,大范围地调节料液的流速,膜生成污垢后容易清洗。而在反渗透系统中,管式膜组件已在很大程度上被中空纤维和螺旋式组件所代替,这是因为它的投资和运行费用都高。但是在超滤系统中,管式膜组件一直在使用着,这主要是由于管式系统对料液中的悬浮物具有一定承受能力,它很容易用海绵球清洗而无需拆开设备。

圆管式超滤器的主要特点是进料流路截面积大,预处理要求低,对污染的膜表面可用药品化学清洗和海绵球机械擦洗,特别适用于果汁和工业废水处理。管式膜装填密度不高( $< 300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ),设备的投资费用高,占地面积大,主要用于超微滤系统中。

#### (4) 毛细管膜组件

毛细管膜组件的结构类似于管式膜。膜的孔径较小(0.5~6 mm),能承受高压,故不用支撑管。通常将很多的毛细管安装在一个组件中。毛细管膜的自由端一般用环氧树脂、聚氨酯和硅橡胶等封装。如图 1-6 所示,毛细管式膜组件的运行方式有两种:① 料液流经毛细管管内,在毛细管外侧收集渗透物;② 原料液从毛细管外侧进入组件,渗透物从毛细管管

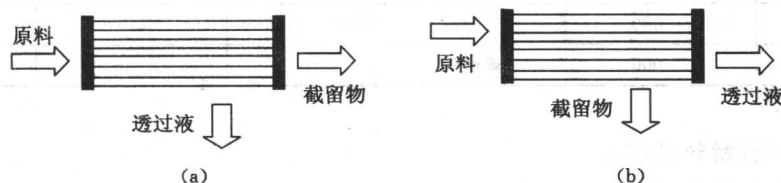


图 1-6 毛细管膜组件工作示意图

(a) 从内向外流动;(b) 从外向内流动

内流出。这两种方式的选择取决于具体应用场合。

毛细管膜组件装填密度较大( $600\sim 1\ 200\ \text{m}^2/\text{m}^3$ ),制造费用低,但压缩强度较小,在多数情况下料液的流动为层流。目前用于超滤、渗析、渗透汽化等过程。

#### (5) 中空纤维膜组件

中空纤维膜组件与毛细管膜组件的形式相同,只是孔径大小不同而已。通常中空纤维的外径约  $40\sim 250\ \mu\text{m}$ ,外径与内径之比为  $2\sim 4$ 。

中国的中空纤维膜是起步最早、运用较成熟的膜结构,广泛用于水处理。由于国内长期无序的竞争,中空纤维膜技术的更新受到了抑制,产品过于单一。膜的水通量太低,切割分子量不准确,过滤的精度主要集中在 5 万分子量以上。

大多数中空纤维膜组件中纤维呈 U 形,一端密封置于加压容器中,壳侧为加压侧,渗透物进入纤维管内,从纤维开端流出。采用何种封装方式及原料液通过壳程还是管程取决于组件被用于何种分离过程和料液的性质。例如在全蒸发过程中使用从内向外流动的方式,以避免渗透侧压力上升导致推动力下降。通常料液从内向外流动有利于保护选择性皮层,而从外向内流动可以获得更大的膜面积。

污染和浓差极化对中空纤维膜分离性能产生很大的影响,通过改变流动方式可以改善膜的污染和浓差极化现象。对于皮层在外侧的中空纤维,根据料液流动方式可把组件分为三种:① 轴流式;② 放射流式;③ 纤维卷筒式。后两种组件中料液相对于中空纤维作横向流动,这种流动强化了边界层的传质过程。

中空纤维最主要的优点是装填密度很高,可达  $16\ 000\sim 30\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ ,对反渗透、气体分离、膜接触器、液膜等单位面积渗透通量很小的过程是非常有利的。但它也有许多缺点:① 清洗困难,只能采用化学清洗;② 中空纤维膜一旦损坏无法更换;③ 液体在管内流动时阻力很大,导致压力损失较大。

表 1-3 为中空纤维成型产品,应用时应根据料液的情况加以选择。

表 1-3 部分中空纤维膜组件规格型号

型 号	切割分子量	膜材质	型 号	切割分子量	膜材质
PVA—10	1 000	复合—膜	PAN—300	30 000	聚丙烯腈
PES—20	2 000	聚醚砜	PAN—500	50 000	聚丙烯腈
PES—40	4 000	聚醚砜	PAN—700	70 000	聚丙烯腈
PES—100	10 000	聚醚砜	PVDF—500	50 000	聚偏氟乙烯
PES—200	20 000	聚醚砜	PVDF—700	70 000	聚偏氟乙烯
PES—300	30 000	聚醚砜	PVDF—1000	100 000	聚偏氟乙烯
PES—500	50 000	聚醚砜	PVDF—1400	140 000	聚偏氟乙烯
PES—700	70 000	聚醚砜			

### 1.1.4 MBR 膜材料及制备

#### 1.1.4.1 MBR 膜材料及类型

在 MBR 的应用中,膜材料和膜组件形式的选择与研制是由减少膜污染或者相关问题的需求决定的。膜污染的性质和程度取决于进水性质和膜分离系统的某些特性。在通常的



压力驱动过程中,后者主要包括膜材料本身、膜单元代表性的线性尺度(即流道高度或者管径)、特定的渗透速率(或者膜通量)、在膜溶液界面上占主导地位的水动力学条件等。

从整体构造上来看,MBR是由膜组件和生物反应器两部分组成。根据这两部分操作单元自身的多样性,膜生物反应器也必然有多种类型。膜生物反应器的基本分类见表1-4。

表 1-4 MBR 的基本分类

内容	分类
膜组件	管式、板框式、中空纤维
膜材料	有机膜、无机膜
压力驱动形式	外压式、抽吸式
生物反应器	好氧、厌氧
膜组件与生物反应器的组合方式	分置式、一体式(浸没式)

在 MBR 工艺中,超滤、微滤膜分离的对象是活性污泥混合液。活性污泥混合液主要包括活性污泥和被处理的污水,而活性污泥是由各种胶体、絮状物和微生物(绝大部分是各种细菌)组成。膜组件长期过滤活性污泥混合液时,污染物不断地在膜表面沉积,细菌不断地向膜内部繁殖,使其生成的代谢产物在膜孔中沉淀,进而引起膜孔堵塞,使膜的通量下降,膜寿命缩短,工艺运行费用增加。

一般而言,决定膜过滤效果的主要因素是膜的孔径及孔隙率,而选择什么样的膜材料并不是关键。但是在 MBR 工艺中膜材料种类却强烈地影响其耐污染性,解决膜污染问题的最主要的途径是找到耐污染的膜材料或者是对膜进行改性。所调研的近期文献中有关 MBR 所用滤膜及组件的情况如表 1-5 所示。从近期国内外 MBR 研究情况来看(文献的抽取有随机性),滤膜大都为较小孔径的微滤膜,或截留较大分子量的超滤膜,孔径范围为 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ ;材质主要是疏水性的聚烯烃和亲水性的聚砜、纤维素等,还有一些无机膜。疏水性的聚烯烃一般做成中空纤维式膜组件,而亲水性的聚砜、纤维素膜一般做成平板式膜组件。

表 1-5 不同研究单位所用 MBR 滤膜及组件形式

应用地	滤膜孔或切割分量	滤膜材质	组件类型	膜面积/ $\text{m}^2$	使用形式	供应商
清华大学	0.1 $\mu\text{m}$	聚丙烯	中空纤维	0.4	浸没式	浙江大学
清华大学	0.45 $\mu\text{m}$	ZrO <sub>2</sub>	管式	0.28	分置式	法 TECH—SET
清华大学	0.1 $\mu\text{m}$	聚乙烯	中空纤维	4.0	浸没式	日本三菱公司
同济大学	0.065 mm	聚丙烯	中空纤维	2.0	浸没式	百事德公司
大连理工大学	MW30 000	聚丙烯	中空纤维	4.0	浸没式	
哈尔滨工业大学	0.34 $\mu\text{m}$	聚砜	中空纤维	1.0	浸没式	
中国矿业大学	0.22 $\mu\text{m}$	PVDF	中空纤维	1.0	浸没式	天津膜天膜
新加坡	0.4 $\mu\text{m}$	聚烯烃	平板式	0.1	浸没式	Nitto Denko
韩国	0.1 $\mu\text{m}$	聚乙烯	中空纤维	0.5	浸没式	日 Rayon 公司
加拿大	超滤膜		管式	2.0	分置式	ZENON 公司