

第二版

膜生物反应器

——在污水处理中的研究和应用

邵嘉慧

何义亮

顾国维

编著

MOSHENGWU FANYINGQI



化学工业出版社

第二版

膜生物反应器

——在污水处理中的研究和应用

邵嘉慧 何义亮 顾国维 编著

MOSHENGWU FANYINGQI



化学工业出版社

· 北京 ·

前 言

以活性污泥法为代表的生物处理工艺长期以来在生活污水和工业废水的处理中发挥了重要作用。但是活性污泥处理工艺也存在某些问题，其中比较突出的问题有：泥水分离效果有限，出水中常含有相当量的悬浮固体，浊度和化学需氧量偏高；会产生大量的剩余污泥；污泥膨胀会导致出水水质恶化；水力停留时间（HRT）和污泥停留时间（SRT）相互制约等。针对活性污泥法存在的问题，一种将膜分离技术与活性污泥法有机结合的新型高效污水处理工艺——膜生物反应器（Membrane Bioreactor，简称 MBR）应运而生。MBR 通过膜组件的高效分离作用彻底分离泥水，从而使出水水质得到优化，出水可直接回用。另外，由于膜分离，反应器内的污泥浓度得到提高，SRT 的延长有利于污泥中增殖缓慢的特殊菌（如硝化菌等）的增加，使生物反应器功能得到扩大，营养物和微生物比率的降低可减少剩余污泥的产量。MBR 还有设备占地面积小，便于自动控制的优点。MBR 的这些特点提升了活性污泥处理工艺的功能。

在目前全球面对的经济高速发展、水环境恶化、水资源短缺的严峻大环境下，膜生物反应器因其集合众多优点，近年来得到很大的发展。具体来说，各国政府相继出台更多和更为严格的关于城镇污水和工业废水的排放标准；政府对污水处理，尤其是水回用新技术进行大力支持和激励；膜制备成本不断下降及新型膜组件的不断开发；越来越多的膜生物反应器在实际工程中被成功应用。这些条件共同推动近年来膜生物反应器市场的持续高速增长。我国膜生物反应器的研究起步虽然较晚，但发展十分迅速。尤其是近十多年来我国学者对 MBR 污水处理工艺研究非常活跃。许多高等院校、科研院所和公司企业等单位对 MBR 污水处理工艺开展了大量的研究，取得了令人瞩目的成绩。有关 MBR 在我国的研究、应用和进展在黄霞等最近发表的综述文章《膜-生物反应器在我国的研究与应用新进展》里有详尽的论述。为了有效地比较我国和国际上其他国家 MBR 的发展状况，本书中的第 2 章对该综述文章进行了详细的引述。

自本书 2002 年一版问世以来，受到许多读者和同行的支持和鼓励。近十年来，膜生物反应器技术快速发展，其应用范围愈加广泛、应用实例快速增加、处理规模进一步增大，对膜生物反应器技术本身和膜污染机理的认识更加深刻，因此，有必要进行再版发行。

此次再版在前版的基础上，同时参考了近年来大量国内外文献和研究成果，结合对这些文献和成果的理解，以及我们的研究成果，由上海交通大学邵嘉慧、何义亮和同济大学顾国维合作编写而成。再版增加了第 5 章膜生物反应器在新领域中的应用和第 8 章膜生物反应器的工艺设计与经济性分析，各章也都不同程度地增加了新的内容，并与原

版内容进行整合。同时，删去了一版的第4章。顾国维、邵嘉慧、何义亮编写第1、2章；何义亮、邵嘉慧、齐唯编写第3、6章；李春杰、邵嘉慧、何义亮编写第4、7章；邵嘉慧、何义亮编写第5、8章；李咏梅、邵嘉慧、张树国编写第9章。邵嘉慧、何义亮和顾国维总体负责。本书内容力求系统全面，将理论研究与实际应用相结合，反映国内外膜生物反应器技术的最新研究成果和发展方向，本书参考的国内外文献已在书后的参考文献中列出，限于时间，如有遗漏，敬请谅解。

本书的出版得到国家科学技术部高技术研究发展计划（863计划）项目“溴酸盐形成控制及消减技术研究”（编号2006AA06Z307）以及水专项“东江上游污染系统控制技术集成与工程示范”（编号2009ZX07211-002）课题的资助，同时感谢项目依托单位中国科学院生态环境研究中心等的支持！上海交通大学学生白红伟、侯娟、宋宏臣、谢章旺、戴沁宜等在本书的文献收集、文字整理和图表编辑等方面，也付出了辛勤的工作，在此一并感谢！

由于时间有限，疏漏之处在所难免。欢迎读者和同行对本书指正。

编著者

2012年1月

第一版前言

膜生物反应器的研究和开发只有近三十年的历史，真正应用只有十多年。它是废水生物处理技术和膜分离技术有机结合的一项新技术。以膜技术的高效分离作用取代活性污泥法中的二次沉淀池，达到了原来二次沉淀池无法比拟的泥水分离和污泥浓缩效果。从而可以大幅度提高生物反应器中的混合液浓度，使泥龄增长、剩余污泥量减少、出水水质显著提高，特别是对悬浮固体、病原细菌和病毒的去除尤为显著。合格的膜生物反应器出水无须消毒，即可达到相关的卫生标准。该技术处理生活污水，出水可达杂用水标准，为缺水地区的水资源重复利用提供了可靠的新方法。随着水价的上升，很有应用前景。对含油和生物难降解等工业废水处理也取得了很好的效果。总之，膜生物反应器具有一定的特色，并在国内外逐步推广使用。

目前膜材料的价格还偏高，因而投资较大，运行费用也较高。这些问题要结合膜材料的研制、膜生物反应器的深化研究和开发，逐步完善，不断创新，使该技术更具竞争力。

本书以大量的国内外文献为基础，并结合我们的研究成果，由同济大学和上海交通大学合作编写而成。由顾国维、张树国编写第1章，何义亮、齐唯编写第2、5章，李春杰、顾国维、何义亮编写第3、4、6章，李咏梅、张树国编写第7章。顾国维、何义亮负责主编。

限于水平和时间，错误在所难免，敬请读者指正。

顾国维 何义亮

2002年2月2日

目 录

第 1 章 膜生物反应器的基本原理	1
1.1 膜技术	1
1.1.1 膜和膜分离的定义	1
1.1.2 膜的结构和分类	2
1.1.3 膜的制备方法 (相转化法)	4
1.1.4 膜分离工艺的基本原理	5
1.1.5 膜组件	8
1.1.6 膜系统设计	11
1.2 生物处理技术	11
1.2.1 生物处理的基本原理	11
1.2.2 微生物简述	12
1.2.3 生物处理工艺	13
1.3 膜生物反应器技术	14
1.3.1 MBR 的特点	14
1.3.2 MBR 的三种工艺类型	15
第 2 章 膜生物反应器的研究进展	18
2.1 膜生物反应器发展的背景	18
2.2 膜生物反应器的历史与现状	19
2.2.1 国外膜生物反应器的历史与现状	19
2.2.2 国内膜生物反应器的历史与现状	29
2.3 膜生物反应器的市场现状	35
2.4 膜生物反应器应用中存在的问题	35
2.5 膜生物反应器的发展趋势	36
2.5.1 膜生物反应器的应用展望	36
2.5.2 膜生物反应器未来的研究重点	37
第 3 章 膜生物反应器对生活污水中污染物的去除特性	38
3.1 MBR 对生活污水中有机物的去除特性	38
3.1.1 MBR 对生活污水中有机物的去除效果及其特点	38
3.1.2 MBR 中膜对生活污水中有机物去除的强化机理	39
3.2 MBR 对氮的去除特性	40
3.2.1 MBR 脱氮原理及工艺概述	40
3.2.2 建立在传统硝化反硝化之上的两级脱氮 MBR 工艺	41
3.2.3 建立在传统硝化反硝化之上的单级脱氮 MBR 工艺	43

3.2.4	MBR 同时硝化反硝化脱氮	54
3.2.5	MBR 短程硝化反硝化脱氮	54
3.3	MBR 对磷的去除特性	56
3.3.1	MBR 中的生物法除磷	56
3.3.2	MBR 中的化学法除磷	59
3.4	MBR 同步脱氮除磷的特性	60
3.4.1	A/O 程序 MBR 脱氮除磷工艺	60
3.4.2	A/O MBR 脱氮除磷工艺	62
3.4.3	A ² /O MBR 脱氮除磷工艺	63
3.5	MBR 对细菌和病毒的去除特性	66
第 4 章	膜生物反应器对工业废水的处理	69
4.1	MBR 对含油废水的处理	69
4.1.1	MBR 处理炼油污水	69
4.1.2	高效 MBR 处理采油污水	70
4.2	MBR 对化工废水的处理	72
4.3	MBR 对焦化废水的处理	73
4.3.1	试验概况	73
4.3.2	系统对有机物的去除特性	74
4.3.3	硝化	76
4.3.4	反硝化	80
4.4	MBR 对食品废水的处理	83
4.4.1	浸没式 MBR 处理啤酒废水	83
4.4.2	一体式 MBR 处理豆制品加工废水	85
4.4.3	MBR 处理酱油废水	86
4.4.4	厌氧 MBR 处理高浓度食品废水	87
4.5	MBR 对畜禽养殖废水的处理	89
4.5.1	MBR 对猪场废水的处理	90
4.5.2	好氧颗粒污泥 MBR 处理畜禽废水	92
4.6	MBR 对医院污水的处理	92
4.7	MBR 对印染纺织废水的处理	93
4.8	MBR 对造纸废水的处理	95
4.9	MBR 对制药废水的处理	96
4.9.1	MBR 处理青霉素废水	96
4.9.2	UASB-好氧 MBR 组合工艺处理抗生素废水	97
4.10	MBR 处理垃圾渗滤液	99
第 5 章	膜生物反应器在新领域中的应用	101
5.1	MBR 用于饮用水源水中硝酸盐的去除	101
5.1.1	萃取膜生物反应器	102

5.1.2	离子交换膜生物反应器	103
5.1.3	气体传递膜生物反应器	103
5.1.4	压力驱动膜生物反应器	104
5.1.5	组合系统	107
5.1.6	用于饮用水源水中硝酸盐去除的各类 MBR 构型的优缺点比较	108
5.2	MBR 用于水中微量污染物的去除	109
第 6 章	膜生物反应器的动力学模型	112
6.1	MBR 中污泥形成的动力学模型	112
6.1.1	动力学模型的建立	112
6.1.2	动力学常数 Y 、 K_d 、 K_s 和 V_{max} 的确定	114
6.2	MBR 中有机物去除的动力学研究	116
6.2.1	动力学模型的建立	116
6.2.2	模型的验证	117
6.2.3	利用模型控制 MBR 的运行	120
6.2.4	总结	122
6.3	ASM1-SMP 混合模型 (活性污泥 1 号-溶解性微生物产物混合模型)	122
6.3.1	ASM 模型和 SMP 模型	122
6.3.2	ASM1-SMP 混合模型	126
第 7 章	膜生物反应器的污染防治研究	139
7.1	MBR 中膜污染现象及其过程的表达	139
7.1.1	膜污染现象及其表征	139
7.1.2	膜污染过程的数学表达	141
7.1.3	膜污染过程的实验研究	145
7.1.4	膜污染的形成机理	147
7.2	膜污染的影响因素	151
7.2.1	膜特性	151
7.2.2	原料液及污泥特性	156
7.2.3	操作条件	166
7.3	膜污染的防治	169
7.3.1	膜污染的控制	169
7.3.2	膜污染的清洗	173
第 8 章	膜生物反应器的工艺设计与经济性分析	177
8.1	MBR 的工艺设计	177
8.1.1	MBR 工艺参数确定和处理系统设计	177
8.1.2	MBR 污水处理工艺设计举例	187
8.2	MBR 的经济性分析	193
8.2.1	经济性分析方法总述	193

8.2.2 经济分析举例	195
第9章 膜生物反应器的工程应用实例	203
9.1 国内外 MBR 商业化公司及技术	203
9.1.1 国外 MBR 商业化公司及技术	203
9.1.2 国内 MBR 商业化公司及技术	218
9.2 MBR 在生活污水处理及其回用中的应用实例	219
9.2.1 Kubota MBR 技术用于 Porlock 城市污水的处理	219
9.2.2 Zenon 环境公司 ZeeWeed®500c 用于 Kaarst 市政污水的处理	220
9.2.3 混凝气浮-好氧 MBR 工艺处理大型超市废水	221
9.2.4 气浮-曝气生物滤池-MBR 处理洗浴废水回用	222
9.2.5 天津清华德人环境工程有限公司的生活污水的处理及回用	223
9.2.6 同济大学规划建筑设计研究总院设计的市政污水处理厂扩建及再生水回用 工程	225
9.3 MBR 在工业废水处理中的应用实例	226
9.3.1 Toray MBR 系统用于富士照相纸生产废水的处理	226
9.3.2 德国 Wehrle 环境 MBR 系统用于垃圾填埋渗滤液的处理	227
9.3.3 接触氧化-MBR 工艺用于制药废水的处理	228
9.3.4 厌氧-好氧 MBR 用于炼油污水的处理及回用	229
9.3.5 MBR 用于医院污水的处理及回用	230
参考文献	232

第 1 章 膜生物反应器的基本原理

1.1 膜技术

1.1.1 膜和膜分离的定义

目前，膜还没有一个统一的定义。比较权威的定义为：膜是两相之间的一个具有选择透过性的薄层屏障，如图 1-1 所示。膜分离是指在某种驱动力的作用下，利用膜的选择透过性能，达到分离或提纯混合物中离子、分子以及某些微粒的过程。这种推动力可以是压力差 (Δp)、浓度差 (Δc)、温度差 (ΔT) 或电位差 (ΔU)。与常规分离方法相比，膜分离具有能耗低、单级分离效率高、过程简单、不污染环境、经济性较好、没有相变、可在常温下连续操作、可直接放大等特点。膜分离是解决当代能源、资源和环境等问题的重要高新技术，并将对 21 世纪的工业技术改造产生深远的影响。各种主要水处理膜过程的分类及其基本特征见表 1-1。

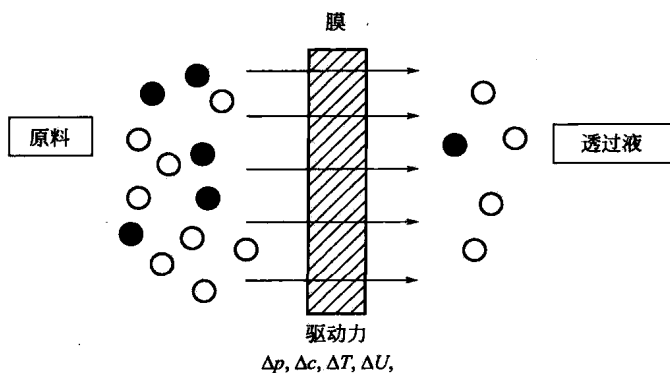


图 1-1 膜的定义

表 1-1 各种主要水处理膜过程的分类及其基本特征

膜过程	分离体系 ^①		推动力	分离机理	渗透物	截留物	膜结构
	相 1	相 2					
微滤	L	L	压力差(0.01~0.2MPa)	筛分	水、溶剂溶解物	悬浮物、颗粒、纤维和细菌(0.01~10 μ m)	对称和不对称多孔膜
超滤	L	L	压力差(0.1~0.5MPa)	筛分	水、溶剂、离子和小分子(相对分子质量<1000)	生化制品、胶体和大分子(相对分子质量 1000~300000)	具有皮层的多孔膜
纳滤	L	L	压力差(0.5~2.5MPa)	筛分+溶解/扩散	水和溶剂(相对分子质量<200)	溶质、二价盐、糖和染料(相对分子质量 200~1000)	致密不对称膜和复合膜
反渗透	L	L	压力差(1.0~10.0MPa)	溶解/扩散	水和溶剂	全部悬浮物、溶质和盐	致密不对称膜和复合膜
电渗析	L	L	电位差	离子交换	电解离子	非解离和大分子物质	离子交换膜
渗析	L	L	浓度差	扩散	离子、低分子量有机质、酸和碱	相对分子质量大于1000的溶解物和悬浮物	不对称膜和离子交换膜

续表

膜过程	分离体系 ^①		推动力	分离机理	渗透物	截留物	膜结构
	相 1	相 2					
渗透蒸发	L	G	分压差	溶解/扩散	溶质或溶剂(易渗透组分的蒸气)	溶质或溶剂(难渗透组分的液体)	复合膜和均质膜
膜蒸馏	L	L	温度差	气-液平衡	溶质或溶剂(易汽化与渗透的组分)	溶质或溶剂(难汽化与渗透的组分)	多孔膜
气体分离	G	G	压力差(1.0~10.0MPa), 浓度差(分压差)	溶解/扩散	易渗透的气体和蒸气	难渗透的气体和蒸气	复合膜和均质膜
液膜	L	L	化学反应与浓度差	反应促进和扩散传递	电解质离子	非电解质离子	载体膜
膜接触器	L	L	浓度差	分配系数	易扩散与渗透的物质	难扩散与渗透的物质	多孔膜和无孔膜
	G	L	浓度差(分压差)				
	L	G	浓度差(分压差)				

① 分离体系中 L 表示液相, G 表示气相或蒸气。

1.1.2 膜的结构和分类

可以将膜按不同标准进行分类。

根据膜材料的组成, 可将膜分为有机膜和无机膜。目前, 已有数十种材料用于制备分离膜, 具体见表 1-2。纤维素是自然界广泛存在的天然资源, 纤维素及其衍生物作为膜材料已有相当长的历史, 在膜工业中起着举足轻重的作用。主要用于渗透膜、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。纤维素类膜在较高温度、酸性和碱性条件下膜易水解, 且易被许多微生物分解, 所以耐久性较差。芳香聚酰胺和杂环类材料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气化膜的材料。无机膜材料可以克服有机膜材料的某些缺陷, 如化学稳定性好, 适用 pH 值范围广, 热稳定性高, 耐压性能好, 力学性能优异, 水通量大, 不易堵塞, 寿命长, 易清洗。但是由于其制造成本高昂、运行能耗高, 在目前的应用中仍不占主导地位。玻璃被用于制备中空纤维形式的反渗透膜和超滤膜。陶瓷与金属多用于制备超滤膜和微滤膜。膜生物反应器常用膜为微滤和超滤膜。微滤膜常用聚合物材料有: 聚碳酸酯、纤维素酯、聚偏二氟乙烯、聚砜、聚四氟乙烯、聚醚酰亚胺、聚丙烯、聚醚醚酮和聚酰胺。超滤膜常用聚合物材料有: 聚砜、聚醚砜、(脂肪) 聚酰胺、聚丙烯腈 (PAN)、聚偏氟乙烯、纤维素酯、聚醚醚酮、聚酰亚胺和聚醚酰胺。

表 1-2 膜材料的分类

有机材料	纤维素类	二醋酸纤维素, 三醋酸纤维素, 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, 芳香聚酰胺酰肼等
	芳香杂环类	聚哌嗪酰胺, 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, 聚三甲基硅烷丙炔, 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、钽、银等

根据膜的形态结构,可将膜分为对称(均质)膜和不对称膜。对称膜是指各向性质相同的膜,厚度一般在 $10\sim 200\mu\text{m}$ 之间。这类膜的通量一般较小,主要用于电渗析和气体分离。不对称膜的出现和发展使膜过程进入大规模工业应用。不对称膜一般由厚度 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 的致密皮层和 $50\sim 100\mu\text{m}$ 厚的多孔支撑层构成。由于起分离作用的皮层致密且厚度很小,所以它同时具有高的选择性和高的渗透速率的优点,是使用最广泛的一种分离膜。不对称复合膜中的皮层和支撑层是由不同的聚合物材料制成的,因此可以针对不同的要求分别进行优化,使膜整体性能达到最优。

根据膜孔径的大小,可将膜分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜。这四类膜的分类及其对应的分离物质的大小和压差范围如图 1-2 所示。

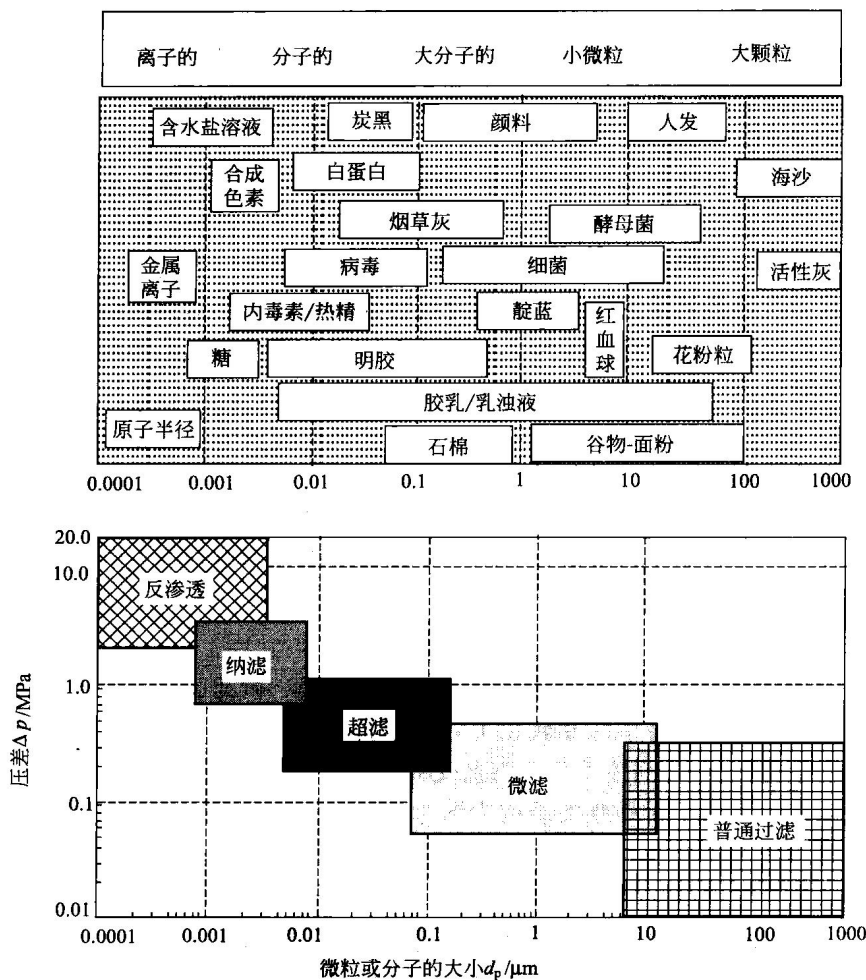


图 1-2 四种常用膜的分类及其对应的分离物质的大小和压差范围

根据膜的分离机理,可将膜分为多孔膜、无孔膜和载体膜。如表 2-1 所示,多孔膜在处理溶液时根据颗粒大小进行分离,主要用于超滤和微滤。无孔膜利用分离体系中各组分溶解度或扩散系数的差异进行分离,主要用于气体分离、透析、蒸气渗透等过程。载体膜是通过载体分子对某一组分高度专一的亲和力来实现不同组分间的分离的,通过膜的组分可以是气体、液体、离子或非离子。

根据膜的几何形状,可将膜分为平板式、管式、毛细管式和中空纤维式。在实验室或工

业规模的生产中,膜都被制成一定形式的组件作为膜分离装置的分离单元。在工业上应用并实现商品化的膜组件主要有平板式、管式、卷式和中空纤维式,因此,相应的膜也有以上几种形式。管式和中空纤维式的差别主要是直径不同:直径 $>10\text{mm}$ 的为管式膜;直径 $<0.5\text{mm}$ 的为中空纤维膜。具体的对膜组件形式的论述见1.1.5节。

根据膜的荷电性,可将膜分为中性膜和荷电膜,其中荷电膜又可分为荷正电膜(阳离子型)与荷负电膜(阴离子型)。荷电膜最初用于电渗析,近年来逐渐在超滤、微滤、反渗透中采用。在超滤、微滤过程中采用荷电膜,可以利用同性电荷的排斥作用来降低膜的污染,使膜表面的凝胶层疏松,这样既可延长膜的使用和清洗周期,又能延长膜的寿命;同时利用同性电荷的排斥作用,增加对特征污染物的去除。

根据膜材料的亲疏水性,可将膜分为亲水性膜和疏水性膜。通常认为亲水性膜较疏水性膜更耐污染。因此,人们常采用有机化学反应、化学氧化、等离子处理和接枝等膜表面改性方法来获得亲水性更强的、耐污染、使用寿命更长的膜。

1.1.3 膜的制备方法(相转化法)

材料本身决定了可以选用的制膜方法、所能得到的膜的形态及所能适用的分离原理。目前用于制备分离膜的方法很多,水处理工业中常用的高分子材料膜是通过相转化法制备成的不对称膜,本节将仅对相转化法做简单的介绍。

相转化过程指由溶剂体系为连续相的聚合物溶液转变成聚合物为连续相的溶胀的三维大分子网络式凝胶的过程。根据产生不相容因素的方法,可将相转化法细分为干法、湿法、热凝胶法和聚合物辅助倒相法。

1.1.3.1 干法

干法又称为完全蒸发沉淀,是相转化法中最古老的一种方法。这种方法将聚合物溶解在一个溶剂与非溶剂的混合物中,通过挥发溶剂使溶液中聚合物与非溶剂的含量上升,最终导致聚合物沉淀成膜。通常,干法成膜时经过5个宏观步骤,即溶剂挥发、凝胶过程、凝胶收缩、毛细孔形成和膜干燥过程。

1.1.3.2 湿法

目前绝大部分的超滤膜、部分反渗透膜、气体分离膜、微滤膜以及许多复合膜的基膜都是采用湿相转化法制备的。在湿法相转化工艺中铸膜液部分蒸发后,浸入一个非溶剂凝胶化浴内,在凝胶浴中溶剂-造孔剂体系与非溶剂交换。

通常,由湿法制备的不对称膜的结构为图1-3所示3层结构:表面活性层、过渡层和多孔支撑层。当铸膜液与凝胶液相互接触时,根据非溶剂与铸膜液中聚合物、溶剂及添加剂相互作用的不同会引发瞬时液-液分层或延迟液-液分层,进而产生多孔的或致密的皮层。

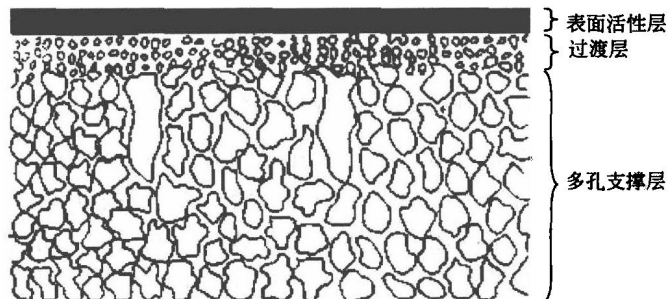


图 1-3 湿法不对称膜的 3 层结构示意图

若铸膜液表面发生延迟分相形成致密皮层, 它会严重阻碍皮层下面的溶剂与非溶剂的扩散交换, 导致聚合物的沉淀速率下降, 在皮层下部形成愈来愈大的微胞, 凝聚后形成海绵状的。若铸膜液表面发生瞬时分相形成多孔皮层, 溶剂与非溶剂可通过孔进行交换, 孔口成为指状的生长点。膜母体的收缩使指状增大, 这种增大是通过生长着的指底形成的聚合物沉淀推到底边而实现的。指与指之间的铸膜液被沉淀的聚合物保护了起来, 形成海绵状结构。处于典型的指状和海绵状结构之间的膜的断面是指状过渡到海绵状, 原因在于从膜表面到底部聚合物的凝胶速率是逐渐降低的, 虽然指状结构被引起, 但未扩展到膜。目前, 有三种典型的多孔支撑层膜结构: 指状、海绵状和类针状。但常见的为指状和海绵状膜结构, 如图 1-4 所示。

通常由湿法制备可得到 3 种几何形式的膜: 平板膜、管式膜和中空纤维膜。

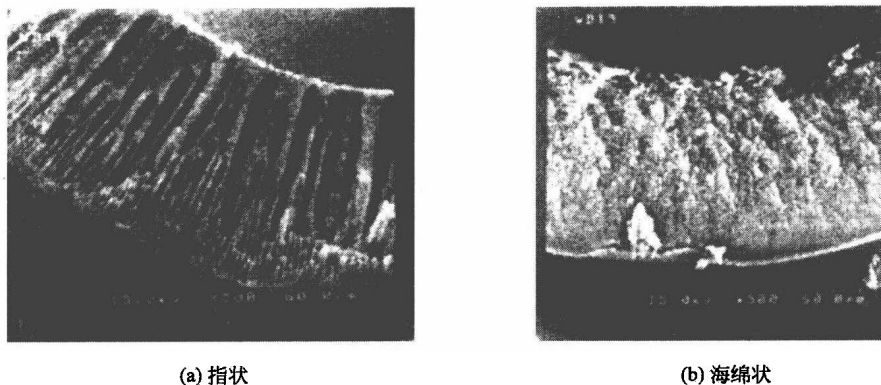


图 1-4 聚醚酰胺膜的指状和海绵状结构

1.1.3.3 热凝胶法

这种方法适用于聚合物在溶液中的溶解度受温度变化比较大的铸膜液体系。整个过程为加热配制的均相制膜液流延成膜后, 然后冷却, 液膜发生沉淀、分相, 温度进一步降低, 沉淀分相进一步进行, 最终膜孔内的体积主要决定于制膜液的初始组成, 孔的大小分布基本取决于冷却速度, 通常冷却速度快的得到的膜孔径较小。热凝胶法的适用面很广, 既可用于极性聚合物, 又可用于非极性聚合物。

1.1.3.4 聚合物辅助倒相法

聚合物辅助倒相 (PAPI) 法是利用含有一种溶剂和两种物理互溶的聚合物溶液浇铸成一种具有互穿聚合物网络结构的膜。在溶剂完全或部分挥发之后, 将聚合物互连网络中的一种聚合物溶去, 在淋洗后留下的不溶解网络是微孔 PAPI 膜。通常 PAPI 膜没有皮层, 各相同性, 孔径分布较窄, 具有中等孔隙率 (大约 50%), 力学性能优异。

1.1.4 膜分离工艺的基本原理

1.1.4.1 膜通量和渗透系数

膜通量 (J) 是指单位时间、单位膜面积上通过的物质的量。SI 单位为 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 或简化为 m/s , 在实际应用 (包括水处理) 中也常用非 SI 单位 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (LMH)。在膜分离过程中, 影响膜通量的因素主要有: 传质推动力, 膜的阻力, 膜料液侧的流动情况 (边界层阻力) 及膜的污染、清洗情况。

对于超滤和微滤膜的纯水通量 (J_w), 当假设膜中的水通道是一系列平行的圆柱孔时, 通常可以通过 Poiseuille 模型来计算, 公式如下:

$$J_w = \frac{r^2 \Delta p}{8\mu\delta_m} \quad (1-1)$$

式中, r 是膜孔半径; Δp 是跨膜压差; μ 是溶液黏度; δ_m 是膜厚度。

膜的渗透系数 L_p 如式 (1-2) 所示, 表示单位压力、单位时间、单位膜面积上通过的物质的量, 即单位压力条件下的膜通量。 L_p 是评价膜性能的主要参数之一。

$$L_p = \frac{J}{\Delta p} \quad (1-2)$$

也有不少研究者将溶液黏度的影响考虑进 L_p , 而将 L_p 定义为 $L_p = \mu J / \Delta p$, 此时 L_p 的国际单位为 m。膜阻力 R_m 即为 L_p 的倒数。

1.1.4.2 截留率

如图 1-5 所示, 进料液进入膜组件后被膜分成两股组分不同的物流, 其中透过膜的一股物流称为透过液, 被膜截留的一股物流称为截留液。膜的截留率用来表征膜的分离性能, 包括表观/实测截留率 (R_{obs}) 和真实/本征截留率 (R_{act})。表观截留率定义为:

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_p}{c_b} \quad (1-3)$$

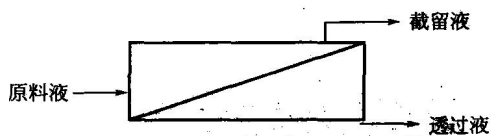


图 1-5 膜分离过程示意图

式中, c_b 和 c_p 分别表示原料液和透过液的溶质浓度, 可以直接测定。在进行膜分离操作时, 由于一部分或全部溶质被膜截留, 使得膜表面溶质的浓度 (c_m) 高于原料液主体浓度。膜的真实截留率定义为:

$$R_{act} = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad (1-4)$$

膜表面浓度 c_m 不能直接测定, 必须借助模型来计算。

1.1.4.3 膜分离中的溶质传递

膜分离必须通过力的作用才能发生。膜分离的推动力可以是膜两侧的压力差、电位差、温度差或浓度差。

在膜分离过程中, 溶质的传递存在两种机理, 一种是对流传递, 另一种是分子扩散传递。与此相对应存在两种通量, 即主体通量和扩散通量。溶质通过某一截面的总通量为这两种通量的和。

在压力驱动膜过程中物质的主体通量的推动力是膜两侧的压力差, 溶剂在膜两侧压力差的作用下通过膜, 从而形成物料向膜传递的主体流动。在溶剂向膜表面流动的同时, 其中的溶质也随溶剂向膜表面传递, 溶质的这种流动就是主体流动。溶质除了这种主体流动外还有反向扩散和正向扩散, 其中正向扩散将造成膜的截留率降低, 这是人们所不希望的, 而溶质的反向扩散是实现膜分离目的所必需的。

1.1.4.4 浓差极化和膜污染

在实际的压力驱动分离膜过程中, 膜通量通常随着时间的推移而减少, 溶质的截留率也有所改变。造成这种现象的主要原因是浓差极化和膜污染。

(1) 浓差极化 在压力驱动膜分离过程中, 料液中的溶剂可自由透过膜, 而溶质被膜截留。这样溶剂的流动不断将溶质带到膜表面, 使溶质在膜表面积累, 其浓度 c_m 逐渐高于溶质在料液主体中的浓度 c_b 。在该浓度梯度的作用下, 溶质会由膜表面向料液主体中反向扩散流动。经过一段时间后, 当主体中以对流方式传递到膜表面的溶质的量与膜表面以扩散方式返回料液主体的溶质的量相等时, 浓度分布达到一个相对稳定的状态, 在边界层 δ 中形成

一个垂直于膜方向的由流体主体到膜表面浓度逐渐升高的浓度分布,如图1-6所示。相应于浓度差 $c_m - c_b$ 的边界层 δ ,称为浓差极化边界层,这种现象称为浓差极化(Concentration Polarization)。在边界层外,料液主体的浓度为 c_b ,并且各处浓度相等;在边界层内,随着到膜表面距离的减小,溶质的浓度逐渐上升,在膜表面达到最大值 c_m 。

在稳定状态下,单位时间内、单位膜面积的溶质透过量等于以对流方式传递到膜表面的溶质的量减去由膜表面扩散返回料液主体的溶质的量。即:

$$Jc + D \frac{dc}{dx} = Jc_p \quad (1-5)$$

边界条件为:

$$x=0 \text{ 时, } c=c_m$$

$$x=\delta \text{ 时, } c=c_b$$

将式(1-5)积分,则

$$\ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \frac{J\delta}{D}$$

或

$$\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \exp\left(\frac{J\delta}{D}\right) \quad (1-6)$$

扩散系数 D 与边界层厚度 δ 之比定义为传质系数 k , 即 D/δ 。采用真实截留率的定义式(1-4), 上式变成:

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{act} + (1 - R_{act}) \exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (1-7)$$

当溶质被膜完全截留时 ($c_p=0$, $R_{act}=1$), 式(1-7)变为:

$$\frac{c_m}{c_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (1-8)$$

这是浓差极化的基本方程,以简单的形式表明了与浓差极化相关的两个参数(通量 J 和传质系数 k)。式中, c_m/c_b 为浓差极化比,其值越大,对膜的分离过程越不利。因为 c_b 及 c_p 比较容易测得,而 c_m 的测定是非常困难的,所以浓差极化比只能靠式(1-8)右端的 J 和 k 来确定。对特定的膜和一定的操作条件而言, J 比较容易测量,因此计算的关键就在于正确估算 k 值。 k 与膜面的流动条件有关,可以运用有关传质准数关联式来计算,也可通过试验确定。Zeman 和 Zydney (1996) 中有详细的关于 k 值是如何确定并给出了关联式。

浓差极化现象产生的不良影响可具体表现为:

a. 溶质截留率可能下降。由于膜表面处溶质浓度增高,溶质的实测截留率会低于真实截留率。当溶质为盐等低分子量物质时表现如此。

b. 溶质截留率可能升高。当混合溶液中有大分子量溶质存在时尤其会出现这种情况,此时的浓差极化对选择性有显著的影响。被完全截留的分子量大的溶质在膜表面会形成一层动态膜,从而使得分子量较小的溶质的截留率升高。

c. 膜通量降低。

浓差极化现象可能会导致许多严重的问题,对膜通量和分离性能产生不良的影响。那如何

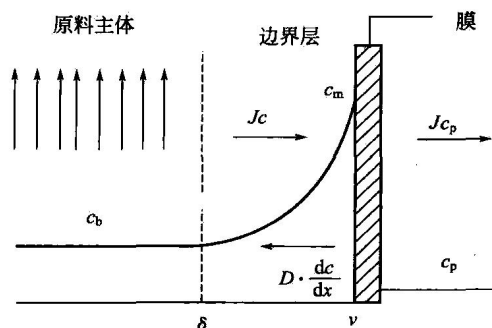


图1-6 浓差极化引起的稳态条件下的浓度分布

减少浓差极化现象呢？这可从提高传质系数 k 来实现。 k 受膜表面流体力学状况的影响，主要取决于溶质扩散系数、料液流速以及膜组件的构型。通常可以通过改变操作条件和优化膜组件设计达到减少浓差极化现象的目的。具体的方法有改变组件结构（如振动式膜组件、旋转盘式膜组件），加入紊流器，料液横切流向膜表面，料液脉冲流动，形成螺旋流和提高流速等。

(2) 膜污染 膜污染是指在膜过滤过程中，溶液中的溶质与膜发生物理化学相互作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附、沉积，造成膜孔径变小或堵塞，导致膜的渗透通量下降和分离特性发生变化的现象。从污染物性质来划分可分为有机（大分子和生物物质等），无机（金属氧化物和钙盐等）和颗粒污染。从污染物的位置来划分，膜污染分为膜表面附着层污染、膜孔堵塞和膜孔内堵塞。分离过程中，通量衰减的准确值对过程设计是必需的，可以通过阻力串联等模型来描述。

浓差极化和膜污染都会导致膜通量的下降和溶质截留率的改变。但是浓差极化和膜污染有着本质的区别。浓差极化是只在膜分离过程中产生的，是由于溶质传递受限造成的可逆的边界层现象，可通过膜组件的设计和操作条件的优化来控制，即通过增加膜表面的反向扩散来达到浓差极化的最大化的减少。而膜污染是由于溶质和膜之间的物理、化学作用引起的，增加溶质的传递并不能达到控制膜污染的目的。膜污染和浓差极化有时难以区分。不少研究者认为膜过滤初期通量的快速降低是由浓差极化造成的，之后主要由膜污染引起的。其实，这并不正确。膜污染也可能在极短的时间内发生。

膜污染现象非常复杂，其机理目前尚不完全清楚。宏观上来讲，膜污染的形成主要受三方面的影响：膜的性质、料液的性质和操作条件，这三方面相互影响，相互制约。膜污染是制约膜技术商业化应用发展的主要障碍之一。因此，有关膜生物反应器中的膜污染成因，机理、预防和清洗等方面的问题将在第7章进行单独的论述。

1.1.5 膜组件

为了便于工业化生产和安装，提高膜的工作效率，在单位体积内实现最大的膜面积，通常将膜以某种形式组装在一个基本单元设备内，在一定的驱动力的作用下，完成混合液中各组分的分离，这类装置称为膜组件。工业上常用的膜组件形式主要有四种：板框式、卷式、管式和中空纤维式，其中前两者使用平板膜。膜分离过程的核心部件是膜组件。对于膜组件，除了要求对膜提供足够的机械支撑，保持流道通畅，内部没有死角，能耗低，有利于降低膜组件内部压力外，还必须考虑到尽可能高的装填密度、造价低廉、方便清洗、便于拆换等要求。

对四种膜组件各有的特点和适用条件，现概述如下。

1.1.5.1 板框式

板框式是膜分离中最早出现的一种膜组件形式，类似于化工单元操作设备——板框式过滤机。基本部件有平板膜、支撑盘和间隔盘。这三部件相互交替、重叠、压紧，组装在一起制成板框式膜组件（图1-7）。

板框式膜组件的突出优点是操作灵活，组装简单、坚固。另外，膜的维护、清洗、更换比较容易。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、密封较复杂；②装填密度较小（仅能达到 $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ）。

1.1.5.2 卷式

卷式膜组件是用平板膜密封成信封状膜袋，在两个膜袋之间衬以网状间隔材料，然后紧密地卷绕在一根多孔管上而形成膜卷，再装入圆柱状压力容器中，构成膜组件（图1-8）。