

浸没式中空纤维膜污染控制措施比较

刘玉君 丁忠伟* 刘丽英 牛秦肃 马润宇

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 针对浸没式中空纤维膜微滤过程中颗粒物污染膜的情况, 提出采用鼓泡、反冲洗以及鼓泡和反向脉冲清洗联合使用的方法和措施来减缓或消除膜污染。实验结果表明, 鼓泡的作用在于减少膜表面颗粒物的堆积, 在鼓泡气量为 300 mL/min 的条件下, 鼓泡可以使滤饼阻力减少到原来的 40%。而周期性的反冲洗, 如每过滤 10 min 反冲洗 4 min 条件下, 使得膜内部污染阻力下降到不带反冲洗条件下的 1/3。反向脉冲清洗(每过滤 10 min 反向脉冲清洗 30 s)和鼓泡(气量为 160 mL/min)的联合使用是本系统的最优膜污染控制方法, 可以使滤饼阻力和膜内部污染阻力分别降低到没有任何膜污染控制措施下的 10% 和 20%。

关键词: 微滤; 浸没式中空纤维膜; 鼓泡; 反冲洗; 阻力分析

中图分类号: TQ028.8

引言

微滤技术主要用于从悬浮液中去掉粒径范围为 0.1 ~ 10 μm 的颗粒。基于微滤, 近 10 年来浸没式中空纤维膜生物反应器由于其装填密度小、效率高、成本和操作费用低等优点被广泛用于污水处理中^[1-2]。然而, 膜污染却是膜生物反应器应用中亟待解决的关键问题。因此, 有必要采取膜污染控制措施减缓膜表面以及膜孔内的颗粒污染。

目前, 一些水力学强化措施, 如鼓泡、反冲洗、反向脉冲清洗等已成为膜生物反应器中的研究热点。采取向料液中鼓入气泡的方法, 让气体作为第二相流过膜表面, 以此两相流加强膜表面的剪切作用, 可以有效地解决膜表面由于颗粒物堆积所造成的膜污染问题, 有效提高跨膜通量。Cui 等^[3]系统地研究了鼓泡对膜生物反应器中各种类型膜组件, 如平板膜、卷式膜等膜表面剪切作用产生的机理并且报道了鼓泡应用于膜生物反应器的最新研究进展。Ps-och 等^[4]的研究结果表明, 反冲洗可以有效地抑制错流微滤过程中因膜孔的堵塞而造成的膜内部污染, 当处于最佳反冲洗操作条件时, 跨膜净通量是没

有反冲洗操作的 4 倍。Schoeberl 等^[5]报道了用管式聚合物膜超滤染料废水实验过程中, 使用反向脉冲清洗可以使跨膜通量提高 100 倍。从以上对比可以看出, 反向脉冲清洗在 3 种污染控制措施中具有一定的效果。Lee 等^[6]和 Defrance 等^[7]分别利用平板膜和卷式膜研究微滤过程中的阻力, 结果表明滤饼阻力是膜污染的主要因素。而 Bouhabila 等^[8-9]通过研究则认为膜孔堵塞是膜污染的主导因素。尽管微滤过程中的阻力分析研究已经进行到一定程度, 然而对于浸没式中空纤维膜组件微滤过程的阻力分析国内外文献还鲜为报道。

本文将鼓泡和反向脉冲清洗联合应用于浸没式中空纤维膜组件微滤过程的膜污染控制中, 并对不同膜污染控制措施进行了阻力分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

本文采用的浸没式膜组件中包含 12 根聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜丝, 膜表面平均孔径为 0.2 μm , 膜丝内外径分别为 0.30 mm 和 0.70 mm。组件内膜丝的有效长度为 200 mm。膜丝底端封胶固定于组件底座, 滤液从膜丝顶端出口处流出。实验中所用料液为安琪酵母公司生产的干酵母溶解于去离子水中配制而成。经过纯水实验, 测得清洁膜阻 $R_m = 4.429 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 。

1.2 实验装置

微滤实验装置流程如图 1 所示, 膜组件 11 置于

收稿日期: 2009-03-18

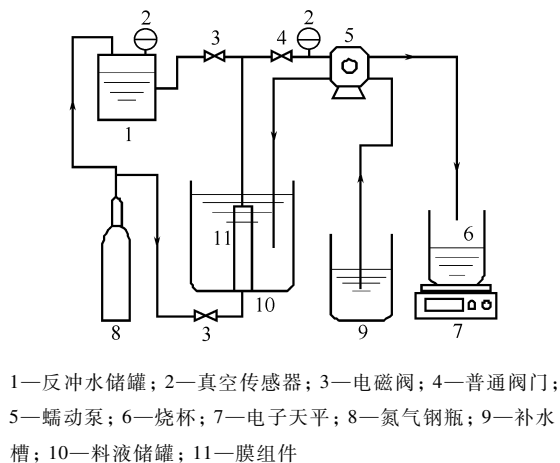
基金项目: 国家“973”计划(2003CD1570)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn

料液储罐 10 中,当进行过滤实验时,将阀门 4 打开,阀的下游有一蠕动泵 5(保定兰格蠕动泵公司 BT00-600M)抽真空,使得滤液以恒定的流量流出,进入烧杯 6,烧杯放在电子天平 7(上海奥豪斯国际贸易有限公司)上称重,据此可以算出中空纤维膜的跨膜通量。为了保持溶液浓度恒定,设置一盛有清水的补水槽 9,过滤进行的同时清水以同样的流量进入料液储罐中。气体从氮气钢瓶 8 流出,一路从膜组件底部进入系统,进行鼓泡;另一路进入反冲洗液储罐 1 中,使其具有一定的压力。当进行反向脉冲洗时,阀门 4 关闭。电磁阀 3 以一定的频率开启使得反冲洗水从储罐 1 进入膜组件,对膜进行清洗。当进行反冲洗时,蠕动泵液体流动方向改变,将已经得到的滤液反向打入膜组件,对其进行清洗,一般反冲洗要持续几 min。2 为真空传感器(合肥皖科电子有限公司 WNK801),分别用来测量反冲水储罐中操作压力和滤液管路内的真空度。各测量仪表与一计算机数据采集系统相连,实验过程中该系统以一定的时间间隔来自动读取和记录数据。



1—反冲水储罐; 2—真空传感器; 3—电磁阀; 4—普通阀门;
5—蠕动泵; 6—烧杯; 7—电子天平; 8—氮气钢瓶; 9—补水
槽; 10—料液储罐; 11—膜组件

图 1 微滤实验装置流程

Fig. 1 Schematic illustration of the microfiltration experimental set-up

1.3 分析方法

由滤饼过滤理论,可得

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \quad (1)$$

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_t} = \frac{\Delta p}{\mu (R_m + R_i + R_c)} \quad (2)$$

其中: R_m 为清洁膜自身的阻力; R_i 为由于膜孔堵塞而造成的膜内部污染阻力; R_c 为膜表面滤饼形成的阻力^[3]。 J_0 为纯水透水通量, J 为微滤时的透水通量 [$\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$]; μ 为水的动力粘滞系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;

Δp 为膜两侧的压差,即微滤的推动力, Pa ; R_t 为微滤过程的总阻力, m^{-1} 。

由纯水微滤实验和(1)式计算得到膜阻 R_m ,而微滤的总阻力 R_t 可以由实验结束时的跨膜压差和透水通量而计算得到。微滤实验结束后,将膜表面堆积的滤饼冲洗掉,将此膜再次进行纯水微滤实验,此时跨膜压差则反映了膜阻和膜孔内部污染阻力之和,即 $R_{m1} = R_m + R_i$,滤饼阻力 $R_c = R_t - R_{m1}$,膜内部污染阻力 $R_i = R_{m1} - R_m$ 。

2 结果与讨论

2.1 鼓泡对微滤的强化作用

鼓泡强化微滤的效果如图 2 所示,实验通量为 $60 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。在实验开始后 30 min 跨膜压差随时间增长有无鼓泡均较快,但 30 min 后鼓泡条件下随着气速的增加跨膜压差增长速度减慢。这主要是因为鼓泡引入两相流后,气泡尾流在膜表面产生剪切作用。气泡尾流区的体积和气泡的尺寸成正比^[10]。当气液流动呈大气泡流动时,较大气泡产生的较大尾流区更有利于抑制膜污染的发展。这时,颗粒向膜表面对流传递作用减弱,而气泡尾流的剪切作用使得膜表面滤饼颗粒反向运输作用增强。

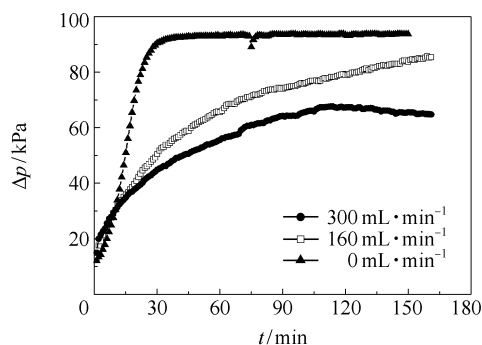


图 2 气速对跨膜压差随时间的变化关系的影响

Fig. 2 Effect of gas flow rate on the filtrate transmembrane pressure during gas bubbling filtration

2.2 反冲洗对微滤的强化作用

图 3 为不同反冲洗实验条件下跨膜压差随时间的变化关系。此组实验除了最后一组均无鼓泡。与图 2 类似,对于没有任何减缓颗粒污染措施的恒通量连续操作,跨膜压差在实验开始的最初一段时间快速增长,30 min 后跨膜压差几乎不变。而在进行每 10 min 对膜反冲洗 1, 2 和 4 min 的对比实验后发现,反冲洗作用的存在使得跨膜压差总是处于较低水平;而且反冲洗时间越长,跨膜压差越低。这是因

为反冲洗水将膜孔及膜表面的滤饼颗粒去除, 较为清洁的膜进入下一过滤周期, 而且反冲洗持续时间越长, 反冲洗水量越大, 膜被清洗得越干净。因此, 跨膜压差不会增长到较高水平。

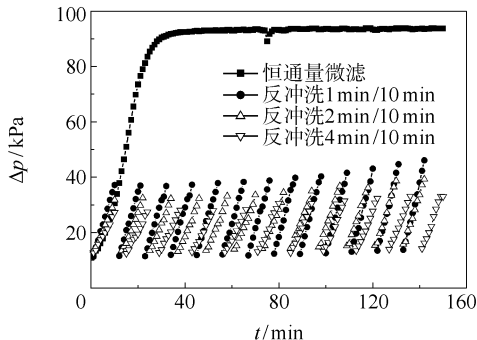


图 3 不同反冲洗条件下跨膜压差随时间变化关系

Fig. 3 Variation of the transmembrane pressure under various conditions

2.3 鼓泡和反向脉冲清洗的联合膜污染控制作用

图 4 中反向脉冲清洗的有效时间仅为 5s, 而对微滤的强化作用则十分明显。在研究的操作条件下, 可以认为反向脉冲清洗减少了膜孔堵塞阻力 R_i , 而瞬间反向压力脉冲具有的较强震动作用使堆积在膜表面的滤饼脱落, 减少了滤饼阻力 R_c 。快速反向的脉冲液体使颗粒离开膜表面, 这可能是减缓膜孔堵塞和滤饼形成的主要原因。然而, 鼓泡对于滤饼的去除作用更为明显, 因此, 将鼓泡和反向脉冲清洗联合使用微滤效果极佳。

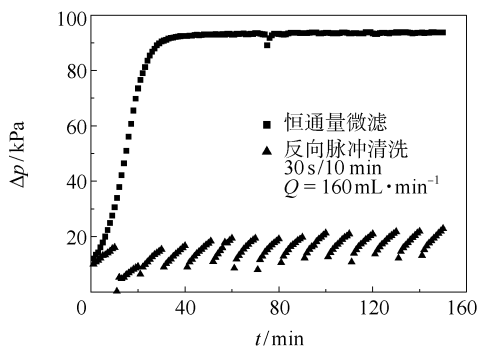


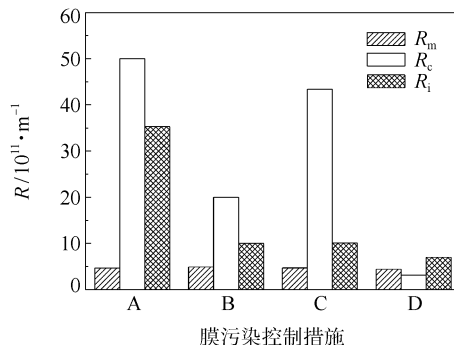
图 4 鼓泡和反向脉冲清洗联合作用下跨膜压差随时间的变化关系

Fig. 4 Variation of the transmembrane pressure under bubbling and backpulsing

2.4 不同膜污染控制措施下的阻力分析

图 5 分别为只进行微滤过程和各带有膜污染控制措施下微滤过程在过滤通量为 $60 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 进行了 150 min 后的阻力分布情况。从图 5 可以看出, 没

有任何膜污染控制措施时, 滤饼阻力和膜内部污染阻力均较大, 二者分别占总阻力的 55.60% 和 39.22%, 这说明滤饼阻力是本微滤过程的主要阻力。



A—无; B—鼓泡气量 $300 \text{ mL}/\text{min}$; C—每过滤 10 min 反冲洗 4 min; D—鼓泡气量 $160 \text{ mL}/\text{min}$, 同时每过滤 10 min 反向脉冲清洗 30 s

图 5 不同膜污染控制措施下各阻力值

Fig. 5 Resistances under different membrane fouling controlling conditions

当鼓泡气量为 $300 \text{ mL}/\text{min}$ 时, 滤饼阻力 R_c 值约为恒通量连续操作的 $2/5$ 。可见, 鼓泡对于减少滤饼阻力十分显著。此外, 鼓泡也有效地减少了膜内部污染阻力, 使其减少了 $2/3$ 。

当进行反冲洗实验时, 即在每过滤 10 min 反冲洗 4 min 的操作条件下, R_i 和 R_c 数值上均减少, 其中 R_i 值仅约为恒通量连续操作时的 $1/3$, 而 R_c 却仅仅下降了 $1/10$ 。可见, 反冲洗对于减少膜孔内部污染阻力有很好的效果。

当鼓泡气量在 $160 \text{ mL}/\text{min}$ 时, 同时每隔 10 min 反向脉冲清洗 30 s, 即采取鼓泡和反向脉冲清洗联合控制膜污染的措施。由图 5 可知, R_c 值和 R_i 值分别约为恒通量连续操作时的 $1/10$ 和 $1/5$ 。这可能因为气泡尾流的扰动使得粒径小于膜孔径的那部分颗粒很少一部分进入膜孔, 而进入膜孔的少部分细粒在反向脉冲清洗时也被驱出膜孔。此外, 气泡的存在使得滤饼很难长期存在。因此, R_i 值和 R_c 值会大幅度下降。因此, 鼓泡和反向脉冲清洗联合使用时, 膜污染程度最轻。

3 结论

滤饼阻力是本系统微滤过程中的主要阻力。鼓泡可以有效地减小滤饼阻力, 在气量为 $300 \text{ mL}/\text{min}$ 时, 滤饼阻力可以减少约 60%。周期性反冲洗 (每过滤 10 min 反冲洗 4 min) 可以使膜内部污染阻力减

少约 2/3。鼓泡和反向脉冲清洗的联合强化作用则是本微滤系统的最佳强化措施。

参考文献:

- [1] Wu J L, Le-Clech P, Stuetz R M, et al. Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 324(1/2): 26–32.
- [2] Psoch C, Schiewer S. Dimensionless numbers for the analysis of air sparging aimed to reduce fouling in tubular membranes of a membrane bioreactor[J]. *Desalination*, 2006, 197(1/2/3): 9–22.
- [3] Cui Z F, Chang S, Fane A G. The use of gas bubbling to enhance membrane processes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 221(1/2): 1–35.
- [4] Psoch C, Schiewer S. Long-term flux improvement by air sparging and backflushing for a MBR, and modeling permeability decline[J]. *Desalination*, 2008, 230(1/2/3): 193–204.
- [5] Schoeberl P, Brik M, Bertoni M, et al. Optimization of operational parameters for a submerged membrane bioreactor treating dyehouse wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 44(1): 61–68.
- [6] Lee W, Kang S, Shin H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 216(1/2): 217–227.
- [7] Defrance L, Jaffrin M Y, Gupta B, et al. Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 73(2): 105–112.
- [8] Bouhabila E H, Aïm R B, Buisson H. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling: Application to wastewater treatment[J]. *Desalination*, 1998, 118(1/2/3): 315–322.
- [9] Bouhabila E H, Aïm R B, Buisson H. Fouling characterisation in membrane bioreactors[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 22/23(1): 123–132.
- [10] Mayer M, Braun R, Fuchs W. Comparison of various aeration devices for air sparging in crossflow membrane filtration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 277(1/2): 258–269.

A comparison of several hydrodynamic methods for alleviating fouling in submerged hollow fiber membrane filtration

LIU YuJun DING ZhongWei LIU LiYing NIU QinSu MA RunYu

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This study is aimed at improving the particle fouled submerged hollow fiber membrane microfiltration process by employing several methods to alleviate or eliminate membrane fouling. The total resistance in microfiltration can be classified into clean membrane resistance R_m , cake resistance R_c and membrane internal fouling resistance R_i . It was found that gas bubbling is helpful in reducing particle deposition on the membrane surface, e. g. R_c was only 40% of that without bubbling when the gas flow rate was 300 mL/min. Periodic backwashing could mainly mitigate internal fouling of the membrane, e. g. under conditions of 4 min backwashing for every 10 min filtration, R_i was 33% of that without backwashing. The combination of backpulsing (30 s backpulsing for every 10 min filtration) and gas bubbling (with a gas flow rate of 160 mL/min) was found to be the optimal strategy for this submerged microfiltration system; under these conditions the values of R_c and R_i were just 10% and 20% of the corresponding values without employing any membrane fouling controlling method.

Key words: microfiltration; submerged hollow fiber membrane; gas bubbling; backwash; resistance analysis