DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.09.002

骨料粒径对中空平板陶瓷膜MBR膜污染特性的影响

田家宇[1]， 郭智洁[1]， 黄 睿[2]， 高珊珊[1]
（1. 河北工业大学 土木与交通学院，天津 300401；2. 广东粤海水务股份有限公司，广东 深圳 518021）

摘 要： 有机微滤膜在MBR中存在严重的膜污染问题，中空平板陶瓷膜融合了陶瓷材质和平板构型两大优势，在MBR中表现出较好的应用前景。为探究骨料粒径对中空平板陶瓷膜MBR膜污染特性的影响，以不同粒径（1~10 μm）的刚玉粉体为骨料，通过挤压成型法制备了一系列中空平板陶瓷膜。结果表明，随着骨料粒径的增大，膜的孔径、渗透性能和表面粗糙度均增加，但在较大孔径范围内（0.11~1.30 μm），MBR出水水质并未受到影响。采用5 μm刚玉制备的陶瓷膜的跨膜压差增长速率最低，且孔内膜污染阻力占比最小，展现出优异的抗污染性能。膜表面污染物分析结果显示，其在运行中所积累的多糖、蛋白质浓度最低，污染层厚度最小且较为疏松，这可能与污染层中微生物种群结构的改善有关。可见，对中空平板陶瓷膜的骨料粒径进行优化调控是提高其抗污染性能行之有效的方法。

关键词： 膜生物反应器； 陶瓷膜； 膜污染； 骨料粒径
中图分类号： TU992 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－4602（2024）09－0008－06

Effect of Aggregate Size on Membrane Fouling of Hollow Flat Ceramic Membrane in MBR

TIAN Jia-yu[1]， GUO Zhi-jie[1]， HUANG Rui[2]， GAO Shan-shan[1]
（1. *School of Civil and Transportation Engineering*, *Hebei University of Technology*, *Tianjin* 300401, *China*; 2. *Guangdong Water Co. Ltd.*, *Shenzhen* 518021, *China*）

Abstract: Polymeric microfiltration membrane has a serious problem of membrane fouling in MBR. Hollow flat ceramic membrane combines the advantages of ceramic material and flat configuration, and shows a strong application prospect in MBR. In order to investigate the effect of aggregate size on the fouling characteristics of hollow flat ceramic membrane in MBR, a series of membranes using corundum powder with different particle size (1-10 μm) as aggregate were prepared. The results showed that the pore size, permeability and surface roughness of the membrane increased with the increase of aggregate size, but the effluent quality of MBR was not affected in a large pore size range (0.11-1.30 μm). During the operation of MBR, the transmembrane pressure growth rate of ceramic membrane prepared by 5 μm corundum was the lowest, and the membrane fouling resistance in the pore was the lowest, showing excellent anti-fouling performance. The analysis results of membrane surface foulants showed that the

基金项目：国家自然科学基金资助项目（52370035）；河北省自然科学基金资助项目（E2023202064）；广东省重点领域研发计划项目（2022B0101090004）
通信作者：高珊珊 E-mail：gaoshanshan2018@126.com

concentration of polysaccharides and proteins accumulated in the operation was the lowest, and the thickness of the fouled layer was the smallest and loose, which might be related to the improvement of microbial population structure in the fouled layer. This study proves that optimizing the aggregate size of hollow flat ceramic membrane is an effective method to improve the anti-fouling performance of MBR.

Key words: membrane bioreactor; ceramic membrane; membrane fouling; aggregate size

与传统活性污泥法相比,膜生物反应器(MBR)因具有出水水质好、占地面积小、容积负荷大、剩余污泥量小等特点而受到业内人士的青睐[1]。然而,膜污染问题严重制约了MBR技术的进一步发展[2]。影响膜污染的因素包括膜本身性质、污泥特性、运行条件等,其中提高膜本身的抗污染性能是解决MBR膜污染问题的一个重要途径。

近年来,中空平板陶瓷膜在水处理行业得到了广泛关注,与有机纤维膜相比,平板陶瓷膜具有化学稳定性强、力学性能优、抗污染性能好、再生清洗方便等优点[3-4]。目前,氧化铝是中空平板陶瓷膜工业生产上应用最广泛的原材料,但氧化铝颗粒与活性污泥絮体之间具有较强的黏附势,导致其在MBR中仍会产生较为严重的膜污染[5]。课题组前期研究发现,利用刚玉粉体制备的中空平板陶瓷膜在MBR中表现出明显优于氧化铝陶瓷膜的抗污染性能[6]。然而,在相似孔径条件下,刚玉陶瓷膜的水渗透性能却显著低于氧化铝膜,可能与其不规则粉体外形导致的膜孔隙通透度降低有关。

有研究表明,提高膜的渗透性能也能够减小其污染潜势,而膜的渗透性能与膜的孔径直接相关[7]。因此,采用不同粒径的白刚玉粉体作为骨料制备一系列不同孔径和透水能力的中空平板陶瓷膜,探讨了膜孔径对刚玉陶瓷膜在MBR中膜污染行为的影响机理。研究成果可为高性能平板陶瓷膜的优化制备以及MBR的高效稳定运行提供参考。

1 材料和方法

1.1 膜的制备

中空平板陶瓷膜采用挤出成型法制备,选用5种不同粒径的白刚玉粉体作为陶瓷骨料(平均粒径分别为1、3、5、7、10 μm,均购自河南涛昂实业有限公司)。为方便后续分析,将所获得的平板陶瓷膜分别标记为C1、C3、C5、C7、C10。

1.2 表征与分析

采用贝士德孔径分析仪对膜孔径进行分析;采用原子力显微镜(AFM)分析膜表面粗糙度,扫描范围为10 μm×10 μm;采用固体表面Zeta电位仪对膜表面的Zeta电位进行分析;采用阿基米德排水法测量膜的孔隙率;采用伺服液压控制测试系统(Landmark370.5 MTS,美国)分析膜的抗折性能。

根据达西定律和串联阻力模型对膜污染阻力进行分析[8]。污染膜的总阻力(R_t)包括膜固有阻力(R_m)、膜孔内阻力(R_p)和滤饼层阻力(R_c)三部分。

采用激光共聚焦扫描显微镜(CLSM)对膜表面污染层进行显微成像分析,利用如表1所示的荧光染料对样品进行染色,放大倍数为200倍。

表1 4种主要污染物对应的染色剂和激发/发射波长

Tab.1 Four main foulants and their corresponding dyeing agent and excitation/emission wavelengths

染色剂	污染物	激发波长/nm	发射波长/nm
Calcofluwhite	β-多糖	405	410~460
Con-A	α-多糖	543	550~580
FITC	蛋白质	488	510~530
SYTO-63	核酸	633	650~700

为进一步分析膜表面污染物的组成,使用塑料刮刀小心地将膜表面污染物刮下并转移到一定体积的去离子水中,经过5 min的超声、振荡、离心(7 540 r/min)后,使用0.45 μm滤膜过滤上清液,用于测定多糖和蛋白质浓度。为了深入分析膜表面微生物的附着情况,从膜的污染层和污泥混合液中分别提取污泥样本进行Illumina MiSeq测序分析,16S rRNA基因测序扩增区域为V3-V4区,PCR扩增测序使用的引物为341F和805R。

1.3 MBR的设计与运行

为探究不同陶瓷膜样品的膜污染特性,构建了如图1所示的MBR反应器,5组膜均置于同一反应器中。反应器体积为10 L,运行通量为25 L/(m^2·h),HRT为8~9 h,SRT为60 d,DO为2~6 mg/L,MLSS为12 000 mg/L,膜有效面积为0.009 m^2,操作模式为运行8 min、间歇2 min,试验温度为(25±4) ℃。接

种污泥取自深圳市福田污水处理厂，进水采用人工配水，COD 为（400±50）mg/L，氨氮为（32.5±3.5）mg/L，总磷为（13±2）mg/L，使用碳酸氢钠调节进水 pH。在运行过程中，3 d 进行一次膜的物理清洗，当物理清洗无法恢复膜通量时，使用次氯酸钠（pH≈11.8）对膜进行化学浸泡清洗。

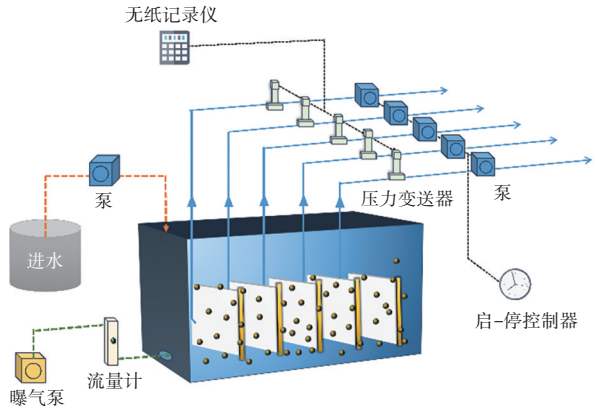

图 1　MBR 装置示意

Fig.1　Schematic diagram of MBR

2　结果和讨论

2.1　膜的基本性能表征

采用不同粒径的刚玉粉体制备中空平板陶瓷膜，烧结成型之后对膜的基本性能参数进行了测试表征，结果见表 2。随着刚玉粉体粒径由 1 μm 增加至 10 μm，膜的平均孔径呈现出线性增加的趋势，纯水通量也随之增大。

表 2　不同粒径陶瓷膜的性能

Tab.2　Characteristics of ceramic membranes with different particle sizes

项目	C1	C3	C5	C7	C10
孔径/μm	0.11	0.3	0.88	1.1	1.3
纯水通量/($L\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}\cdot kPa^{-1}$)	1.27	14.01	82.14	112.21	151.18
表面粗糙度/nm	181	224	232	338	452
孔隙率/%	30.84	39.94	48.04	49.53	49.85
Zeta 电位/mV	−134	−207	−313	−335	−376
抗折强度/MPa	47.16	39.81	27.74	24.94	18.6

C1 膜的孔隙率仅为 30.84%，C5、C7、C10 膜的孔隙率显著提升至 48%~50%，可能是大粒径粉体颗粒堆叠导致膜孔的连通性增强；相应地，陶瓷膜的机械强度呈现出逐渐下降的趋势，但 C7 膜的抗折强度仍可达到 25 MPa 左右，高于常规氧化铝陶瓷膜[9]。粗糙度是影响膜污染的关键因素[10]，研究中膜表面粗糙度随着白刚玉粒径的增加而增大，特别是 C7 和 C10 膜，粗糙度分别达到了 338 和 452 nm；同时，膜表面的 Zeta 电位会影响膜与污染物之间的静电作用，从而影响膜污染，所制备的膜表面 Zeta 电位也呈现出随着粉体粒径的增加而增大的趋势。

2.2　MBR 出水水质

将 5 种刚玉陶瓷膜置于同一反应器中进行 MBR 运行，每周检测一次进出水水质，对污染物的平均去除率如表 3 所示。各膜对 COD、氨氮、总磷的去除率基本稳定，膜间无明显差异。另外，各膜出水浊度均在 0.3 NTU 以下，表现出良好的截留能力。可见，在较大范围内膜孔径对平板陶瓷膜 MBR 净水效果影响不大。MBR 对总磷的去除率较低，主要原因是反应器为单级反应器，缺乏厌氧区。

表 3　不同陶瓷膜 MBR 的污染物去除率

Tab.3　Pollutants removal rate of MBR with different ceramic membranes　　%

项目	C1	C3	C5	C7	C10
COD	98.31	98.49	98.62	98.32	98.48
氨氮	96.23	96.76	96.94	96.90	96.72
总磷	42.15	42.79	44.49	41.01	41.75

2.3　膜污染分析

2.3.1　跨膜压差增长

MBR 运行期间，使用压力传感器测量不同陶瓷膜的跨膜压差（TMP）变化情况，结果如图 2 所示。在运行初期（0~14 d），各膜的 TMP 均呈现快速增长的趋势，可能是该阶段的活性污泥处于驯化期，性质尚不稳定。经过 5 次物理清洗之后，除 C1 膜仍保持较高的 TMP 值，其他膜的 TMP 增长速率均有所降低，特别是孔径为 0.88 μm 的 C5 膜，在经过较长的运行时间后 TMP 仍低于 30 kPa。

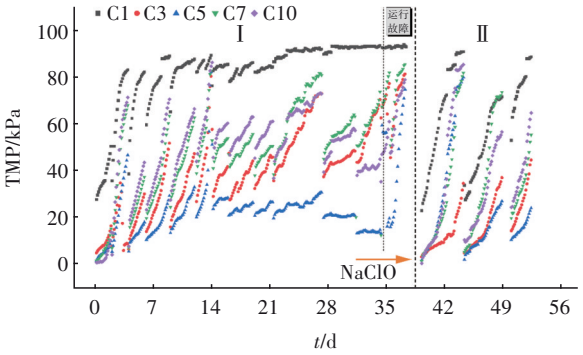

图 2　MBR 中 5 种膜的 TMP 变化规律

Fig.2　TMP development of five membranes in the MBR

在运行的第 35~38 天，反应器出现运行故障，导

致污泥性能恶化，各膜的TMP均出现较快的增长。第39天使用NaClO（pH≈11.8）对膜进行化学清洗，TMP值均得以有效恢复，说明刚玉材质平板陶瓷膜MBR的不可逆膜污染具有较强的可化学清洗性。整个运行期间，刚玉陶瓷膜的TMP增长速率基本遵循C1>C10>C7>C3>C5的顺序，可见与传统MBR膜孔径（0.1~0.2 μm）相比，孔径适度增大的刚玉陶瓷膜表现出更为优异的抗污染性能。

2.3.2　膜污染阻力

分两个阶段（1~14 d和15~28 d）对膜阻力进行了分析，每个阶段测量3次，平均阻力值见图3。

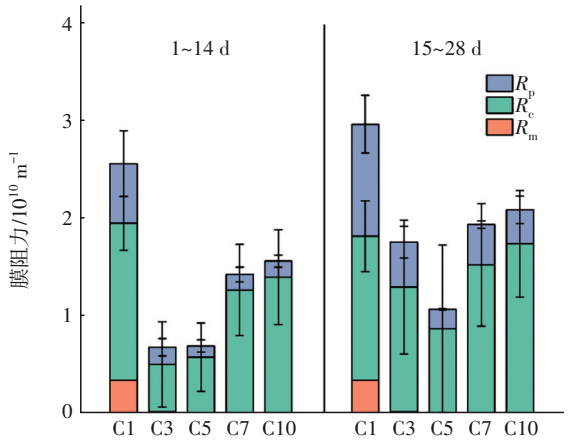

图3　不同运行阶段膜阻力的组成

Fig.3　Distribution of membrane resistance at different operating stages

在1~14 d，膜阻力主要来源于滤饼层阻力，膜孔阻力占比很小；在15~28 d，膜孔阻力占比增加，说明出现了不同程度的孔内污染，但滤饼层阻力仍是膜阻力的主要来源。令人意外的是，具有传统孔径的C1膜（0.11 μm）无论是滤饼层阻力还是膜孔阻力，均显著高于其他孔径膜，这可能是由于C1膜渗透性能最差，持续较高的TMP产生较大的抽吸力，导致滤饼层致密厚实，滤饼层内的胞外聚合物（EPS）等大分子物质也易于进入孔道内部造成膜孔堵塞。此外，孔径最大的C7和C10膜具有粗糙的膜表面，容易造成污染物黏附并形成致密的污染层，从而呈现出较大的滤饼层阻力，而膜孔阻力并没有因为污染物过度进入孔道内部而大幅度增加，这可能是由于MBR中膜的主要分离对象——污泥絮体通常具有数十微米的粒径，仍远大于膜孔径，而EPS等物质则可被膜表面滤饼层二次分离。中等孔径的C3和C5膜在运行初期膜孔阻力和滤饼层阻力都较小，而C3膜在运行后期污染阻力大幅增加，可能与C3膜较低的Zeta电位相关；与之相反，C5膜则一直保持较低的膜孔阻力和滤饼层阻力。

由表1可知，粗糙度和Zeta电位均随膜孔径的增加而逐渐增大，粗糙度和Zeta电位均最小的C1膜呈现出最严重的膜污染，粗糙度和Zeta电位均最大的C10膜也呈现出较重的膜污染，而孔径、粗糙度和Zeta电位均适中的C5膜展现出良好的抗污染潜力。可见，MBR的膜污染受到多种界面性质的共同影响，由试验结果推断膜孔径对膜污染起到主导作用。

2.3.3　膜表面污染物分析

图4为污染膜表面的激光共聚焦扫描显微镜（CLSM）图像。经荧光染料染色后，膜表面污染物的组成与分布情况清晰可见，其中C5膜表面β-多糖、α-多糖、蛋白质和核酸的荧光强度在5种膜中均为最低，且以β-多糖和核酸最为明显。多糖、蛋白质等生物大分子物质通常被认为是主要的有机膜污染组分，可在膜表面形成致密的凝胶层从而降低其渗透性能[1]。C5膜表面较低的生物大分子相对含量与其膜污染行为具有较高的一致性。

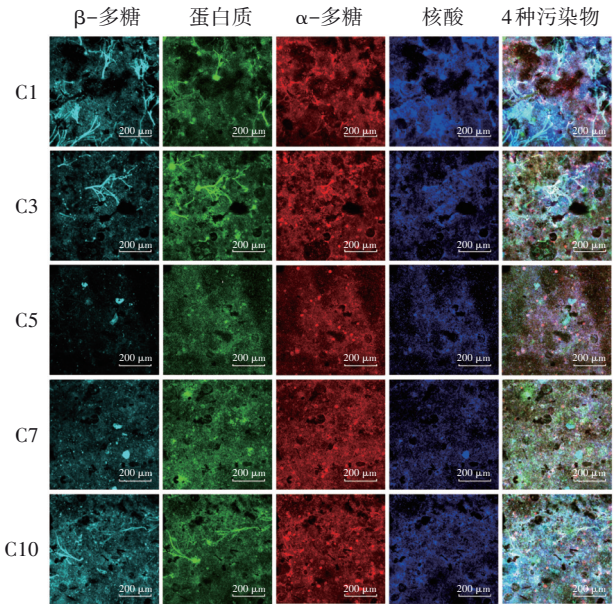

图4　污染后膜表面的激光共聚焦扫描显微镜图像（×200）

Fig.4　Confocal laser scanning microscope（CLSM）image of fouled membrane surface（×200）

为验证上述信息，萃取膜表面污染物，对多糖、蛋白质含量进行了定量分析，结果如图5所示。可以看出，C5膜表面的多糖和蛋白质含量明显低于其他膜，其他膜表面的多糖、蛋白质含量约为C5的1.5

倍，这再次证明了孔径适度的C5膜具有良好的抗污染性能。

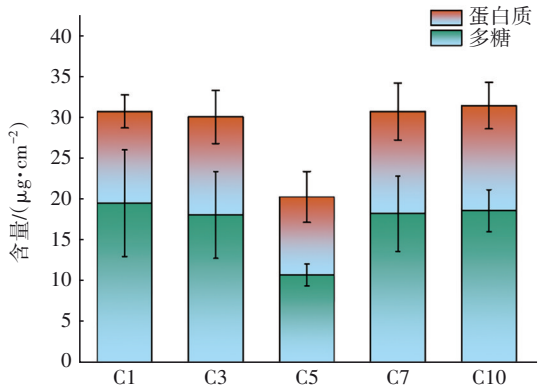

图 5　膜表面污染层多糖和蛋白质含量

Fig.5　Content of polysaccharides and proteins on the fouled membrane surface in MBR

图6为不同孔径刚玉陶瓷膜的SEM观测结果。a组为清洁膜的表面形貌，可见，随着刚玉粉体粒径的增大，膜表面微观结构逐渐由致密变得疏松，这与其渗透性能的提升密切相关。C5膜的孔隙分布仍较为均匀，但当粉体粒径进一步增大之后，C7和C10膜的骨料和孔径分布不均匀性显著加大。b组和c组为污染后膜的表面和断面照片，各膜表面均被一层污染物质所覆盖，其中，C1表面有一层厚实的连续污染层，随着膜孔径增加，污染层厚度逐渐降低，且从表面的裂隙可以判断污染层逐渐变得疏松，C5表面污染层厚度达到最小；之后随着孔径继续增加，污染层厚度逐渐增大，且致密性增强，膜表面污染层形态的变化与其在MBR中的膜污染行为具有良好的一致性。

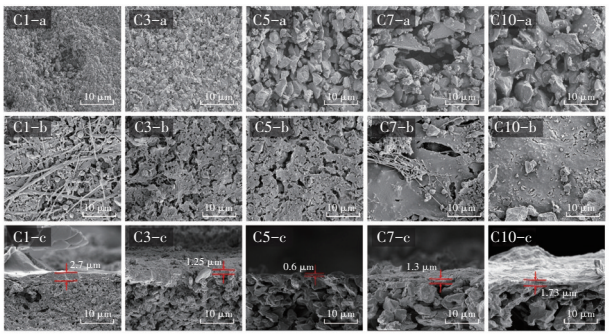

图6　清洁膜与污染后膜的扫描电子显微镜图像

Fig.6　SEM images of clean and fouled membranes

2.4　膜表面微生物群落分析

对膜表面污染层和污泥混合液（ML）中的微生物群落进行分析，结果如图7所示。

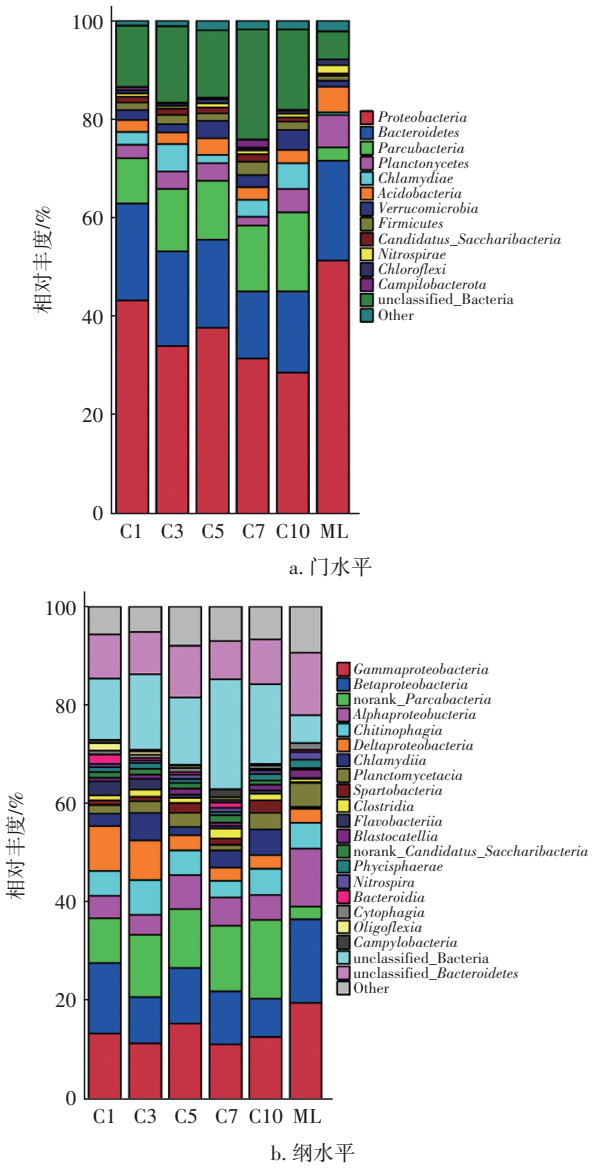

图 7　在门水平和纲水平上膜表面污染物及混合液中优势物种的相对丰度

Fig.7　Relative abundance of predominant groups on membranes and in mixed liquid at phyla and classes level

在门水平上，膜表面污染层中的优势菌门为变形菌门（*Proteobacteria*）、拟杆菌门（*Bacteroidetes*）和包菌门（*Parcubacteria*）。从纲水平来看，共识别了19个序列，主要有属于变形菌门的γ变形菌纲（*Gammaproteobacteria*）、β变形菌纲（*Betaproteobacteria*）、α变形菌纲（*Alphaproteobacteria*）和δ变形菌纲（*Deltaproteobacteria*），以及属于拟杆菌门的噬几丁质菌纲（*Chitinophagia*）。其中，γ变形菌和α变形菌有助于减轻膜污染[11]，而C5膜表面恰恰具有较高水平的γ变形菌和α变形菌。同时，噬几丁质菌纲被

证实是EPS和溶解性微生物产物的水解剂[12],C5膜表面也拥有较高含量的噬几丁质菌,这为C5膜表面具有较低的多糖和蛋白质浓度以及疏松的污染层结构提供了微生物学证据。以上结果也说明对刚玉陶瓷膜的孔径进行优化调控,不仅可通过提升其渗透性能来降低跨膜压差,还能够改善污染层中的微生物群落,进而强化其抗污染性能。

3 结论

① 随着白刚玉粉体粒径的增加,中空平板陶瓷膜的平均孔径、纯水通量、表面粗糙度和孔隙率增大,但MBR出水水质并未受到膜孔径的影响。

② 在MBR运行中,具有传统微滤膜孔径的C1膜(0.11 μm)表现出最严重的膜污染趋势,而膜孔适度增大的C5膜(0.88 μm)具有最强的抗污染能力,且孔内膜污染阻力占比最低。

③ MBR长时间运行后,C5膜表面积累的多糖、蛋白质等生物大分子含量显著低于其他孔径的刚玉陶瓷膜,且污染层厚度最小、疏松性最强,这可能是缘于其污染层中微生物群落结构的改善。

参考文献:

[1] DREWS A. Membrane fouling in membrane bioreactors—characterisation, contradictions, cause and cures [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 363 (1/2):1-28.

[2] GUO W S, NGO H H, LI J X. A mini-review on membrane fouling [J]. Bioresource Technology, 2012, 122:27-34.

[3] 俞沈晶,张亚超,洪芳. 陶瓷平板膜与PVDF中空纤维膜在MBR中的应用[J]. 中国给水排水,2020, 36(3): 80-85.
YU Shenjing, ZHANG Yachao, HONG Fang. Application of ceramic flat membrane and PVDF hollow fiber membrane in MBR process [J]. China Water & Wastewater,2020,36(3): 80-85(in Chinese).

[4] 侯琮语,李佳宾,付宛宜,等. 臭氧/陶瓷膜-活性炭组合工艺处理农村饮用水中试[J]. 中国给水排水, 2022, 38(8):38-45.
HOU Congyu, LI Jiabin, FU Wanyi, *et al*. A combined ozone/ceramic membrane and activated carbon process for rural drinking water treatment: a pilot study [J]. China Water & Wastewater,2022,38(8):38-45(in Chinese).

[5] KIMURA K, UCHIDA H. Intensive membrane cleaning for MBRs equipped with flat-sheet ceramic membranes: controlling negative effects of chemical reagents used for membrane cleaning [J]. Water Research, 2019, 150: 21-28.

[6] TIAN J, PAN H, BAI Z, *et al*. Alleviated membrane fouling of corundum ceramic membrane in MBR: as compared with alumina membrane [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10 (6): 108949.

[7] MIYOSHI T, YUASA K, ISHIGAMI T, *et al*. Effect of membrane polymeric materials on relationship between surface pore size and membrane fouling in membrane bioreactors [J]. Applied Surface Science, 2015, 330: 351-357.

[8] JI J, SAKUMA S, NI J, *et al*. Application of two anaerobic membrane bioreactors with different pore size membranes for municipal wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2020, 745:140903.

[9] 唐钰栋,薛友祥,赵世凯,等. 水处理用陶瓷平板膜制备[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39 (5):362-368.
TANG Yudong, XUE Youxiang, ZHAO Shikai, *et al*. Preparation of ceramic flat membrane for water treatment [J]. Advanced Ceramics, 2018, 39 (5): 362-368 (in Chinese).

[10] TSUYUHARA T, HANAMOTO Y, MIYOSHI T, *et al*. Influence of membrane properties on physically reversible and irreversible fouling in membrane bioreactors [J]. Water Science Technology, 2010, 61 (9):2235-2240.

[11] TAKIMOTO Y, HATAMOTO M, SOGA T, *et al*. Maintaining microbial diversity mitigates membrane fouling of an anoxic/oxic membrane bioreactor under starvation condition [J]. Science of the Total Environment,2021, 759:143474.

[12] SZABÓ E, LIÉBANA R, HERMANSSON M, *et al*. Microbial population dynamics and ecosystem functions of anoxic/aerobic granular sludge in sequencing batch reactors operated at different organic loading rates [J]. Frontiers in Microbiology,2017, 8:1-14.

作者简介:田家宇(1979-),男,河北廊坊人,工学博士,教授,研究方向为膜法水处理理论与技术、饮用水安全保障和污水资源化。

E-mail: Tjy800112@126.com

收稿日期:2023-12-30

修回日期:2024-01-11

(编辑:李德强)