

基于 PMP 中空纤维膜组件的膜曝气生物膜反应器性能研究

李文俊¹, 周 玥^{1, 2}, 胡鸿俊¹, 汪朝晖^{1, 2}, 汪效祖^{1, 2}, 崔朝亮^{1, 2*}

(1. 南京工业大学 化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816;

2. 南京工业大学 国家特种分离膜工程技术研究中心, 南京 211816)

摘要: 本研究对四种不同的聚4-甲基-1-戊烯(PMP)中空纤维膜进行气通量、泡点、拉伸强度等性能表征,其中M1、M2属于致密膜,M3、M4属于微孔膜,对四种膜进行了挂膜实验。选用了氧气通量最大、生物膜生长较快的M4中空纤维膜组件,分别研究了填充密度、曝气压力和水力停留时间对MABR处理性能的影响。研究表明,填充密度为 $100\text{ m}^2/\text{m}^3$ 、曝气压力为40 kPa、HRT为10 h时,系统达到最佳处理效果,处理量分别为 $11\text{ g COD}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.72\text{ g NH}_4^+-\text{N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

关键词: 膜曝气生物膜反应器; 聚4-甲基-1-戊烯; 中空纤维膜; 操作条件

中图分类号: TQ330.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0138-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.015

膜曝气生物反应器(membrane aerated biofilm reactor, MABR)作为一种创新型污水处理技术,实现了将传统生物膜法与新型气体传输膜技术有机结合^[1]。MABR中的高分子膜具有双重功能:一是作为生物膜载体,使微生物能够附着在膜表面;二是作为供氧介质,通过扩散作用将氧气直接输送至生物膜。在传统活性污泥工艺中,微生物对水中溶解氧(DO)的利用效率较低,整体氧气利用率不足20%^[2],且鼓风曝气能耗高,可占整体工艺能耗的70%^[3]。MABR的无泡曝气技术有效解决了这些问题,在无泡曝气条件下,氧气始终以分子态存在,传质效率的理论值可达100%^[4],曝气效率高达6~8 kg O₂/(kW·h),大幅降低了能耗。由于无气泡

产生,水体扰动减少,避免了大气污染,同时提高了处理效率^[5-6],且微生物系统中产生的氮气、N₂O等废气也可通过扩散作用传递到膜内排出。研究表明,氨氧化菌主导生物膜内N₂O的产生,而混合液中的N₂O主要由异养菌不完全反硝化产生^[7],由于N₂O的温室效应是CO₂的273倍,减少N₂O的生成对达成“双碳”目标具有重要意义。与传统悬浮生物系统和生物膜系统相比,MABR排放的N₂O显著减少^[8-9]。

MABR膜材料的选择对MABR的性能至关重要,其膜材料的研发与选择需遵循“透气不透水”的核心原则,通过选择性渗透气体(如氧气)同时阻隔液体(水)来实现高效传质与生物膜稳定附着,从而

收稿日期: 2025-05-26; 修改稿收到日期: 2025-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(22078146)

第一作者简介: 李文俊(2001-),男,江西抚州人,硕士研究生,主要研究方向为材料与化工。* 通讯作者, E-mail: zcui@njtech.edu.cn

引用本文: 李文俊,周 玥,胡鸿俊,等. 基于 PMP 中空纤维膜组件的膜曝气生物膜反应器性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(6): 138-147.

Citation: Li W J, Zhou Y, Hu H J, et al. Study on the performance of a PMP hollow fiber membrane module-based membrane aerated biofilm reactor[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 138-147.

有效预防膜污染。当前 MABR 技术领域的主流膜材料可归纳为三类:微孔膜、致密膜及复合膜^[10-11]。微孔膜是中空纤维膜中应用最广泛的一类,聚四氟乙烯(PTFE)是最先被应用于 MABR 的材料^[12]。不同膜材料制作的 MABR 组件对其性能的影响各异。曾庆楠等^[13]对比了聚偏氟乙烯(PVDF)和聚丙烯(PP)两种膜材料对 MABR 运行效能的影响,证明 PVDF 表现出更强的微生物附着能力,且化学需氧量(COD)和总氮(TN)的去除率也高于 PP。Li 等^[14]从微观角度,基于分子间作用力解释了微生物在膜表面的黏附行为,进而分析了微孔、致密度和复合膜对 MABR 硝化/反硝化菌分布和性能的影响。

MABR 的操作条件对废水处理性能也具有显著影响^[15-16]。Wei 等^[17]研究了进料流速、负荷率和 COD/TN 比等工艺参数对 TN 和 COD 去除效率的影响。Castrillo 等^[18]通过缩短两膜组件封头之间的距离来提高反应器的填充密度,结果表明在适当的填充密度下,可减少进料液从膜丝密度小处流过,使料液流过更多的膜丝,在反应器中混合更均匀,从而显著提高了硝化率和体积硝化率(VNR)。Arellano-García 等^[19]通过 12 个月连续运行实验,在水力停留时间(HRT)为 6 h、大气压曝气条件下验证了在低氧传质条件下,通过氨氧化菌(AOB)/亚硝酸盐氧化菌(NO)协同作用仍能实现高氨氮氧化速率 $[258 \text{ mg N}/(\text{L} \cdot \text{d})]$ 。Perez-Calleja 等^[20]提出了一种周期性曝气策略,证实了在氧气转移率(O₂TE) $> 97\%$ 的前提下,能够在短时间内显著提升平均氧传质速率和处理性能。众多学者的研究^[21-23]表明,通过间歇曝气能有效构建生物膜中的氧梯度环境,提升 MABR 的脱氮性能,并实现生物膜中低溶解氧的控制。

因 MABR 工艺高效及低能耗的特性,在处理高 COD 和高氨氮废水方面具有显著优势。然而,针对不同水质废水,MABR 的操作条件及长期运行的稳定性仍需深入研究。本研究对比了四种聚 4-甲基-1-戊烯(PMP)膜的性能后,选用了氧气通量高且微生物附着较快的 PMP 膜组件搭建 MABR 装置,处理模拟废水中的氨氮和 COD。并深入探讨了填充密度、曝气压力和水力停留时间对处理性能和处理能力的影响,从而推动 MABR 技术在废水处理中的应用,为传统污水治理提供新的改进方案、为环境治理做出贡献。

1 实验部分

1.1 主要原料

本实验所用膜为疏水性商品 PMP 中空纤维膜(江苏爱科膜高科技公司、美国 3M);氢氧化钠、七水合硫酸镁、磷酸二氢钾、碳酸氢钠、碳酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化铵、无水葡萄糖,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;实验用水均为去离子水。

1.2 主要设备及仪器

采用分光光度计(DR3900,美国 HACH)测定废水中的 COD 和氨氮浓度;采用 pH 计[FE28,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]测量废水的 pH 值;采用扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S4800,日立)观察膜的表面和断面结构;采用接触角测量仪(DropMeterA-100P,宁波海曙迈时检测科技公司)测定膜表面的纯水接触角;采用数显推拉力计(HP-30N,中国埃德堡)测量膜的拉伸强度和断裂伸长率;采用溶解氧测定仪器(RSS-511,上海雷磁)测量水中溶解氧浓度;采用自制的泡点测试装置和气体性能渗透装置测定中空纤维膜的泡点和气体渗透性能。

本研究中 MABR 的处理效果包括去除率、处理能力。根据式(1)计算得到 MABR 中各污染物的去除率($R, \%$):

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_i 为进水质量浓度,mg/L; C_e 为出水质量浓度,mg/L。

MABR 的处理能力(q_x)的计算公式如下:

$$q_x = \frac{(C_i - C_e) \times Q}{1000 \times A} \quad (2)$$

式中: q_x 为 MABR 各污染物的处理能力,g/(m²·d);A 为膜面积,m²;Q 为进水流量,L/d。

膜的断裂伸长率和拉伸强度计算如公式如下:

$$\epsilon = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

式中: σ 为拉伸强度,MPa; F 为拉力,N; A 为膜横截面积,m²; ϵ 为膜断裂伸长率,%; L_0 、 L_1 分别为膜断裂前后的长度,m。

单位膜面积上生物量计算公式如下:

$$\rho = m / (\pi r L) \tag{5}$$

式中： ρ 为单位膜面积的生物量， g/m^2 ； m 为生物膜质量， g ； r 为中空纤维膜的外径， m ； L 为所测量的中空纤维膜长度， m 。

1.3 MABR 实验装置

本实验采用的 MABR 小试装置为自行设计的膜曝气生物反应器，见图 1。该装置主要由进料罐、进料泵、反应池、膜组件、空气压缩机、减压阀、压力表及回流装置组成。

1) 反应池：反应池采用圆柱形亚克力板粘接而成，中间通过法兰连接，便于膜组件的装卸。反应器设有 4 个出水孔，用于不同填充密度的实验。在反应器底部装有未增塑聚氯乙烯管 (UPVC) 活接，用于连接膜组件以排出气体；底部左侧连接进料罐，通过调节蠕动泵转速控制进料流量。同时，对进料罐中的模拟废水进行曝气搅拌，以维持初始溶解氧浓度。在 MABR 运行过程中，生物膜的新陈代谢及表面胞外聚合物 (EPS) 脱落会形成沉淀物，沉积在底部，压缩反应器空间，缩短水力停留时间，降低废水处理效率。因此，在底部右侧设置了沉淀物排出孔，便于沉淀物的处理。

2) 膜组件：实验采用管式膜组件，均为 PMP 中空纤维膜，有效膜面积为 $0.18\ m^2$ 。

3) 流体流动：小试 MABR 装置采用蠕动泵进料。配制的模拟废水经蠕动泵泵入反应器，出水通过溢流作用从出水孔流出。空气压缩机压缩空气，为中空纤维膜表面的微生物提供氧气，通过减压阀调节压力，并用数字压力表实时显示曝气压力。通过两端贯通的膜组件，从反应器底部的排出孔排出。氧气从反应器上部向下排出，而进料则从底部向上扩散，有利于废水的处理。

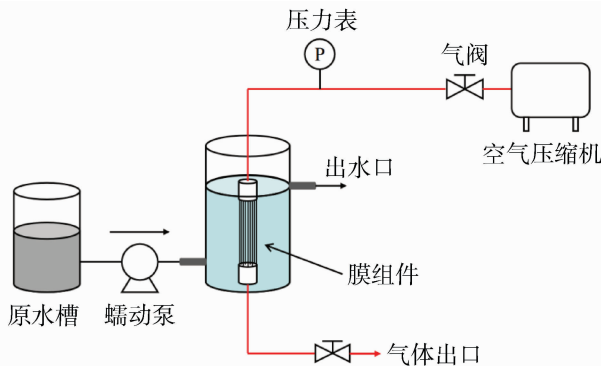


图 1 MABR 装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of MABR

2 结果与讨论

2.1 PMP 中空纤维膜性能表征

本研究选取了四种不同的 PMP 中空纤维膜。其中，M1 膜为 3M 公司生产，专用于体外膜肺氧合 (ECMO) 设备；M2~M4 膜为自制，采用绿色稀释剂通过热致相分离法制备，具有结构可调控、强度高等特点。对这四种膜的气通量、泡点、拉伸强度、断裂伸长率和接触角等性能进行了系统测定。

SEM 结果见图 2：M1 和 M2 膜表面未观察到明显微孔，其中 M1 膜表面较为光滑；M3 和 M4 气通量随表面孔径增大而增大；从断面结构观察，四种膜具有相似的断面结构，表面致密层是影响膜气通量的主要因素；M1 和 M2 膜表面均存在明显致密层。四种膜的气通量、泡点、拉伸强度、断裂伸长率检测结果见表 1。在 $0.1\ MPa$ 的压力下，测试了四种膜分别在通入氧气和氮气时的气体通量，结果表明：M1 的气体通量为 $10\ mL/(cm^2 \cdot min \cdot MPa)$

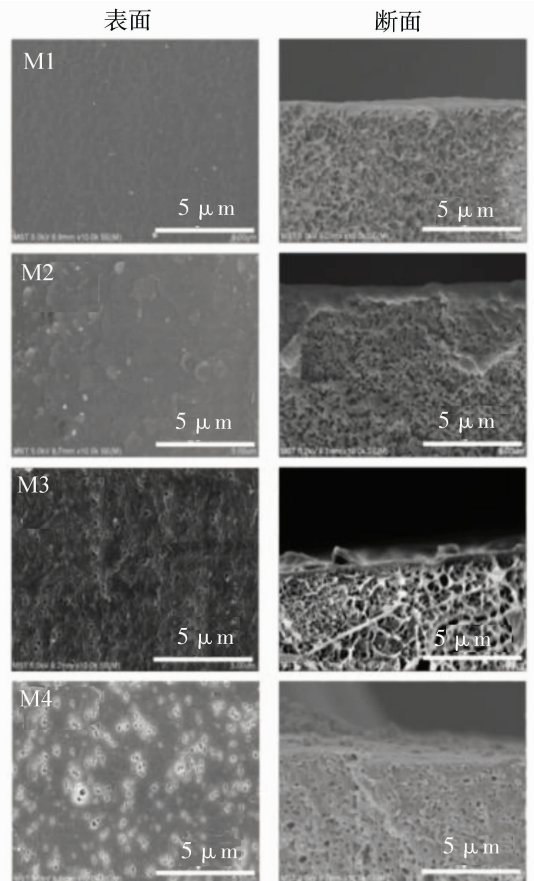


图 2 不同 PMP 中空纤维膜的电镜图

Fig. 2 SEM of different PMP hollow fiber membranes

左右,且氧气通量约为氮气通量的两倍;其余三种自制 PMP 膜的气通量分别在 20、50 和 150 mL/(cm² · min · MPa)左右。泡点是 MABR 无泡曝气的重要标准,目前商用的 MABR 曝气压力在 20~50 kPa。M1 的泡点最高,为 58 kPa,M2 由于较薄的致密层存在,泡点略高于其他两种膜。MABR 的工作场景是在污水中,水力冲击和污水中的杂质会对

膜造成损伤,需要膜具有良好的拉伸性能和断裂伸长率。四种膜的拉伸强度都在 5 MPa 左右,M2~M4 膜的断裂伸长率均达到了 600%以上,最高为 M3 的 1 302.1%。而 3M 的膜 M1 由于涂敷了表面致密层,降低了断裂伸长率,只有 175.5%。接触角测量结果见图 3,四种膜都是疏水膜,膜表面的接触角没有较大的差异。

表 1 PMP 中空纤维膜性能对比

Table 1 Performance comparison of PMP hollow fiber membranes

| 型号 | O ₂ 通量/(mL · cm ⁻² · min ⁻¹ · MPa ⁻¹) | N ₂ 通量/(mL · cm ⁻² · min ⁻¹ · MPa ⁻¹) | 泡点/kPa | 拉伸强度/MPa | 断裂伸长率/% |
|----|--|--|--------|----------|---------|
| M1 | 11.5±0.5 | 5.4±0.2 | 58±10 | 4.69 | 175.5 |
| M2 | 17.8±1.5 | 20.5±2.3 | 20±0.3 | 4.69 | 835.6 |
| M3 | 51.6±4.1 | 57.7±5.4 | 15±0.4 | 5.41 | 1 302.1 |
| M4 | 138.5±10.2 | 153.9±10.9 | 15±0.1 | 5.17 | 671.2 |

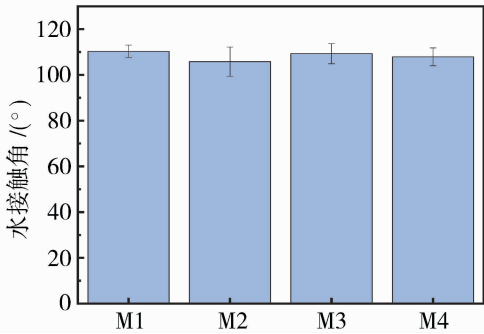


图 3 不同 PMP 中空纤维膜的水接触角
Fig. 3 Water contact angle of different PMP hollow fiber membranes

2.2 活性污泥活性的变化及挂膜实验

活性污泥培养采用类似于活性污泥法中好氧池污泥的培养方法。通过持续曝气增加反应器中的硝化细菌和好氧氨氧化细菌含量,有助于后续的微生物挂膜过程。对反应器中的污水进行不间断曝气,24 h 后关闭曝气,将上清液替换为模拟废水,每日重复此过程以提供微生物生长所需的养分。初始活性污泥质量浓度(MLSS)为 5.8 g/L,30 h 沉降比(SV₃₀)为 90%。经过两周的活性污泥培养,通过排出底部污泥降低沉降比,见图 4。7 d 后,SV₃₀降至 50%,污泥质量浓度降至 4.03 g/L。与 MBR 不同,MABR 不具备对活性污泥的截留作用,无法使污泥浓度缓慢增长,因此需要向反应器中补充活性污泥,并重复上述步骤。最终将沉降比控制在 45%,污泥质量浓度维持在 5.1 g/L。对培养结束后的活性污泥进行镜检观察,如图 5 所示,发现污泥整体呈现絮

状结构。通过显微镜可观察到大量独缩虫属(*Carchesium*)微生物,它们以聚居状态存在,通常在污泥培养状态良好时出现。同时,也检测到少量轮虫属(*Rotifera*)生物,这些生物在整个污泥培养过程中持续存在,但当其数量过多时会对污泥状态产生不利影响。

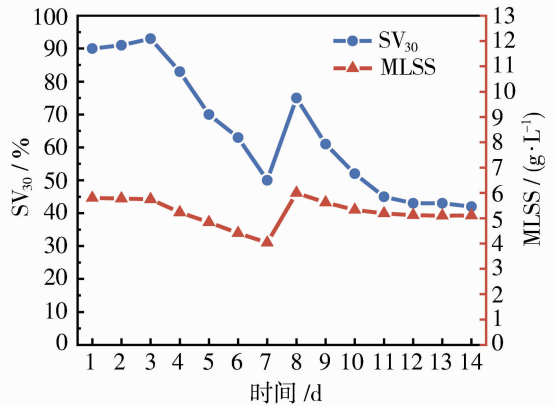


图 4 活性污泥驯化参数
Fig. 4 Activated sludge acclimation parameters

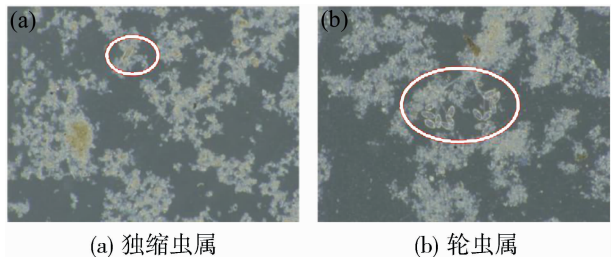


图 5 活性污泥镜检结果:(a)独缩虫属;(b)轮虫属
Fig. 5 Microscopic examination of activated sludge:
(a) *Carchesium*; (b) *Rotifera*

在反应器中,对持续进料的模拟废水(COD 浓度为 500 mg/L 左右,氨氮浓度为 40 mg/L 左右)进行了为期两周的连续处理,见图 6。每天记录进出水数据。实验结果表明,出水 COD 浓度稳定在

25 mg/L 左右,去除率达到 95%;出水氨氮浓度为 5.5 mg/L,去除率为 85%。出水 COD 和氨氮浓度波动较小,这表明培养后的活性污泥具有良好的处理效果。

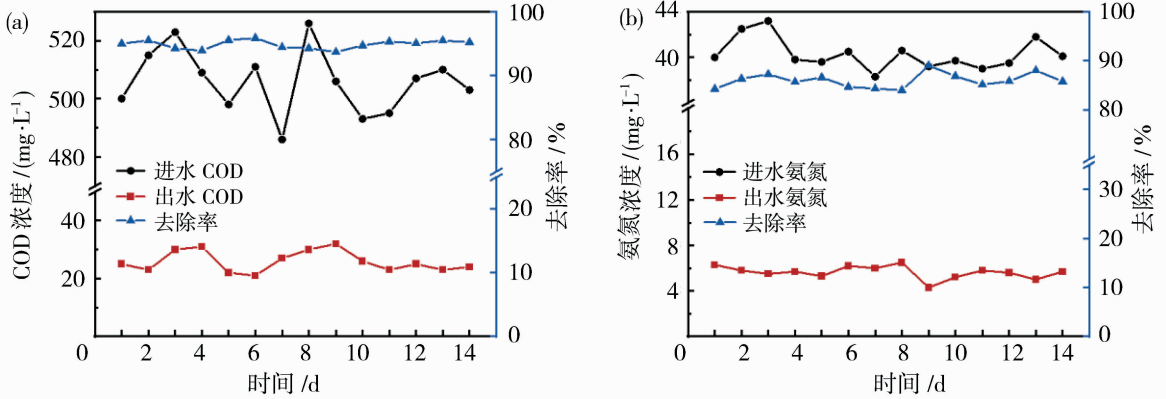


图 6 进出水 COD(a)和氨氮(b)浓度随运行时间的变化

Fig. 6 Variation of influent and effluent COD (a) and NH₄⁺-N (b) concentration with running time

表 2 展示了四种 PMP 中空纤维膜的外径和单位膜面积质量。由于制备工艺的差异,四种膜在外径和质量方面存在一定区别。其中,M1 和 M3 的外径较小,为 0.38 mm;M2 和 M4 的外径则为 0.40 mm。三种自制 PMP 中空纤维膜的质量变化不大,外径的增加仅略微提高了质量。作为商业膜的 M1,其单位膜面积质量最小,为(25.13±1.34) g/m²。

103.6) μm。作为商用膜的 M1,尽管其气体通量较低,但随着时间的推移,其生物膜厚度逐渐接近 M3。这一现象可归因于在 M1 透过的气体中氧气的占比较大。同时,其表面的致密层具有良好的生物相容性,从而提高了微生物在膜表面的附着量。

表 2 不同 PMP 膜的外径和单位膜面积质量

Table 2 External diameter and weight per unit surface area of membrane for different PMP membranes

| 型号 | 外径/mm | 单位膜面积质量/(g·m ⁻²) |
|----|-------|------------------------------|
| M1 | 0.38 | 25.13±1.34 |
| M2 | 0.40 | 31.67±0.64 |
| M3 | 0.38 | 29.75±3.12 |
| M4 | 0.40 | 30.29±2.98 |

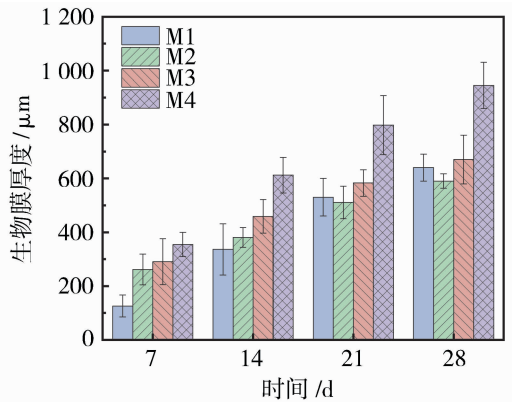


图 7 不同 PMP 膜生物膜厚度随时间的变化

Fig. 7 Variation of biofilm thickness of different PMP membranes with time

图 7 展示了四种膜组件生物膜厚度的变化情况。活性污泥培养 3 d 后,样品被转移至培养液中进行培养,并每周进行一次测试。初始曝气压力设定为 20 kPa,随着表面生物膜厚度的增加,在实验第 7 天调整至 40 kPa 并保持恒定。生物膜在初期表现出快速生长,这得益于充足的氧气供应和微生物来源。特别是在从活性污泥中取出后的 4 d 内,生物膜生长最为迅速。随着培养时间的延长,增长速度逐渐减缓并趋于稳定。四种膜的生物膜厚度整体上随着气通量的增加而增加。其中,气通量最高的 M4 在处理 28 d 后,生物膜厚度达到(945.7±

图 8 展示了不同 PMP 膜单位膜面积生物量随时间的变化趋势。整体而言,该趋势与生物膜厚度的变化相似。M4 的生物量在第 28 天达到(160.27±25.32) g/m²。虽然 M1 在生物膜厚度方面不及 M2 和 M3,但其生物量表现较好。这主要归因于 M1 自身质量较轻且表面致密层使生物膜黏附更加紧密,其生物膜密度明显高于其他两种膜。与生物

膜厚度相比,生物量的变化差异较小。随着生物膜厚度的增加,内层变得更加紧实,而外层因长期受污水冲刷而变得松散,生物膜厚度的增加主要为外层厌氧层的生长,从而导致了这一现象。基于以上数据,选择 M4 进行后续实验。

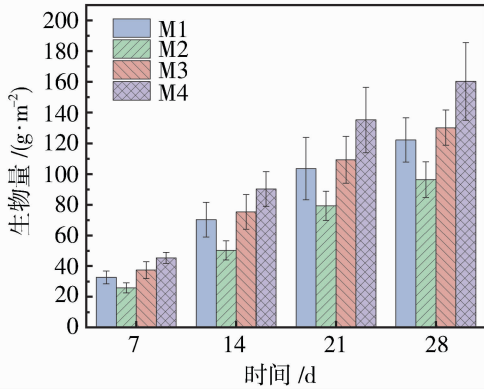


图 8 不同 PMP 膜单位膜面积生物量随时间的变化

Fig. 8 Variation of biomass per unit membrane area with time for different PMP membranes

2.3 填充密度对 MABR 处理效果的影响

经测试,水体初始的 DO 质量浓度为 6.8 mg/L 左右,初始 pH 为 7.6。通过控制反应器容积来改变填充密度,保持膜组件面积不变,实验采用四种不同的填充密度,分别为 Phase I (60 m²/m³)、Phase II (75 m²/m³)、Phase III (100 m²/m³) 和 Phase IV (150 m²/m³),每个周期为 14 d 连续进料。进水 COD 浓度范围为 (800 ± 20) mg/L,氨氮浓度范围为 (40 ± 2) mg/L,曝气压力为 40 kPa,维持 HRT 在 20 h。

图 9 和图 10 展示了不同填充密度下出水 COD 和氨氮浓度的变化趋势。氨氮和 COD 的处理效率随填充密度的增加呈现先上升后下降的趋势。在填充密度为 60 m²/m³ 时,COD 和氨氮的最高去除率分别为 66.29% 和 64.32%。较低的填充密度导致生物膜与废水的接触主要局限于膜组件周围,较慢的水流速无法充分混合废水,仅部分废水被微生物分解转化。随着填充密度的增加,COD 和氨氮的处理效果显著提升,出水最低浓度分别达到 103 mg/L 和 8.4 mg/L,去除率分别达到 86.90% 和 79.10%。在第二阶段,可以观察到膜组件需要通过弯曲才能完全浸入废水中;第三阶段,膜组件进一步压缩了反应器的剩余空间,污水从底部进入后能够充分与膜上的微生物接触,通过层层处理进一步提高了处理效果。在第三阶段,氨氮处理效率呈现缓慢上升趋势

势,但两周的实验时间尚不足以使其达到稳定状态,因此进一步的实验可能会获得更优的结果。进入第四阶段后,填充密度提升了 50%,达到 150 m²/m³。为了将组件完全安装到位,必须通过挤压中空纤维膜来实现。初期,填充密度的增加确实提高了脱氮效率。然而,随着处理时间的延长,挤压操作导致大量表面厌氧菌流失;同时,生物膜表面的胶状 EPS 层发生脱落,并在反应器中堆积,这显著增加了废水中有机物和氨氮向生物膜内部传质的阻力,最终导致处理效率急剧下降。

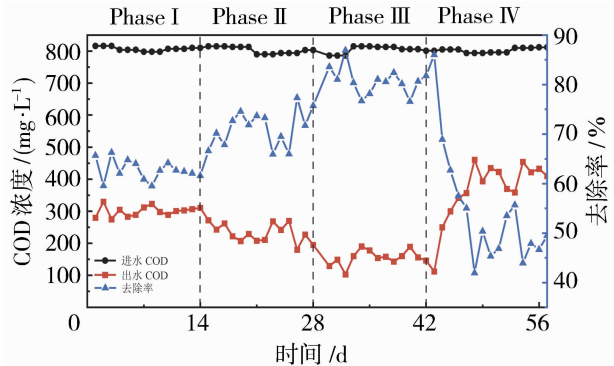


图 9 不同填充密度下出水 COD 浓度变化

Fig. 9 Variation of effluent COD concentration under different filling density

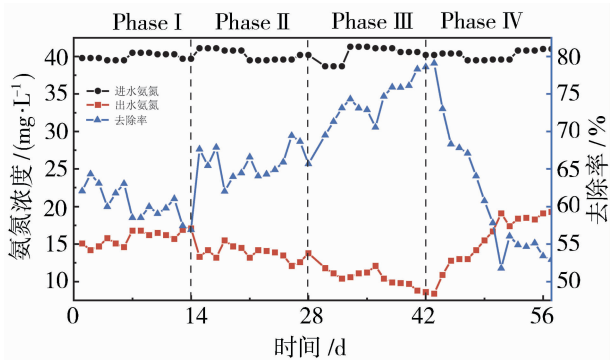


图 10 不同填充密度下出水氨氮浓度变化

Fig. 10 Variation of effluent NH₄⁺-N concentration under different filling density

针对不同填充密度下微生物的脱碳除氮能力进行了计算,结果如图 11 所示。整体趋势与 COD 和氨氮的去除效率相似。当填充密度为 100 m²/m³ 时,处理量达到最大值,分别为 8.196 g COD/(m²·d) 和 0.382 g NH₄⁺-N/(m²·d)。在第三阶段进行更长时间的运行可进一步提升处理能力。基于对废水处理性能的考察,选用填充密度为 100 m²/m³ 进行后续实验。

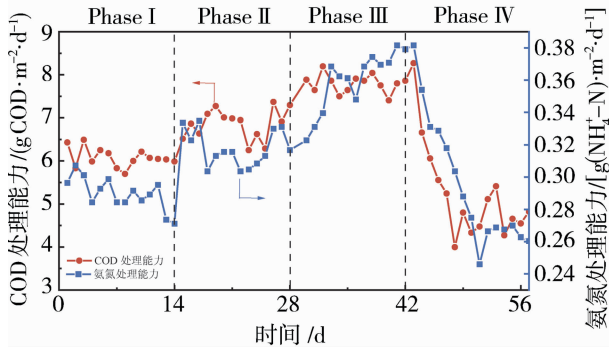


图 11 不同填充密度下 COD 和氨氮的处理能力
Fig. 11 Treatment capacity of COD and NH_4^+-N under different filling density

2.4 曝气压力对 MABR 处理效果的影响

在水中加入无水亚硫酸钠和氯化钴，去除水中多余的溶解氧，使水中 DO 浓度降为 0，并开始曝气。测量膜组件在曝气压力分别为 20 kPa、30 kPa、40 kPa 时溶解氧浓度随时间的变化，在曝气 1 h 后，测得溶解氧质量浓度分别为 3 mg/L、4 mg/L、5 mg/L 左右，而在曝气 10 h 后的溶解氧质量浓度均为 6 mg/L 左右。后通过控制减压阀调节曝气压力，保持其他参数不变，四个阶段的曝气压力分别设置为 Phase I (20 kPa)、Phase II (30 kPa)、Phase III (40 kPa) 和 Phase IV (50 kPa)，每个周期为 14 d 连续进料。曝气压力直接影响 MABR 的处理效果，增加曝气压力有利于提高生物膜内层的溶氧量，增加好氧层的厚度，从而提升氨氮降解效率^[24]。图 12 和图 13 分别展示了不同曝气压力下 COD 和氨氮的去除效率。实验结果表明，COD 和氨氮的去除率均与曝气压力呈正相关，随着压力升高而增加。在前三个阶段，COD 去除率从最低的 40.88% 提升至 73.06%，氨氮去除率从最低的 46.73% 提升至最高的 75.55%。然而，在第四阶段曝气压力为 50 kPa 时，废水处理效率显著减缓，最高去除率分别为 75.18% 和 78.26%，说明进一步增加曝气压力并未带来处理效果的明显改善。将膜组件取出后，发现膜表面部分生物膜脱落。膜表面孔的不均匀性导致气泡大小不一，在低曝气压力下，生物膜的黏附力足以承受气泡产生的表面张力；但随着曝气压力升高，气泡持续冲击膜表面，导致表面孔较大的区域出现生物膜脱落。此外，过高的曝气压力破坏了生物膜结构，溶解氧浓度过高抑制了反硝化反应，使其成为主要的控制因素^[25]。

不同曝气压力下的 COD 和氨氮处理能力如图

14 所示。COD 处理能力从 5.23 g COD/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$) 提升至 9.50 g COD/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$)，提高了 81.64%；氨氮处理能力从 0.30 g $\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 提升至 0.50 g $\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，提高了 66.67%，表明废水处理效率显著提升。然而，过高的曝气压力会破坏生物膜，降低膜面积利用率，因此确定最佳曝气压力为 40 kPa。

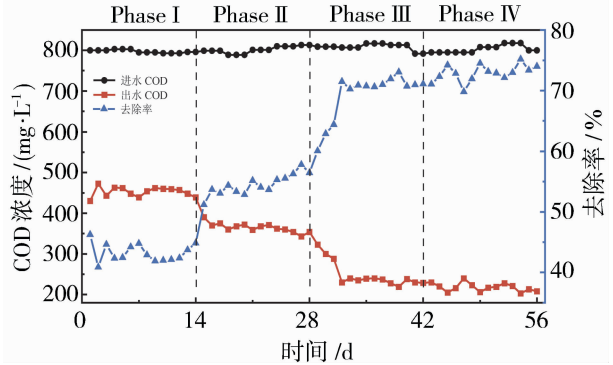


图 12 不同曝气压力下出水 COD 浓度变化
Fig. 12 Variation of effluent COD concentration under different bubble pressures

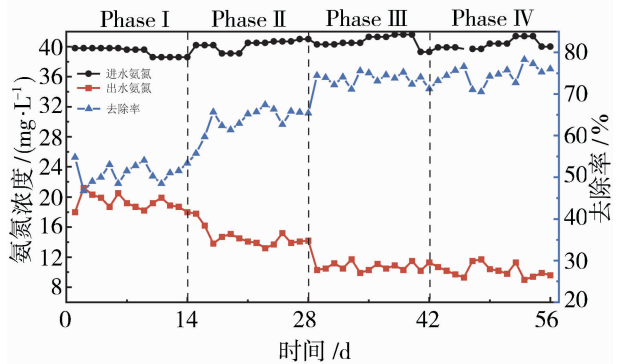


图 13 不同曝气压力下出水氨氮浓度变化
Fig. 13 Variation of effluent NH_4^+-N concentration under different bubble pressures

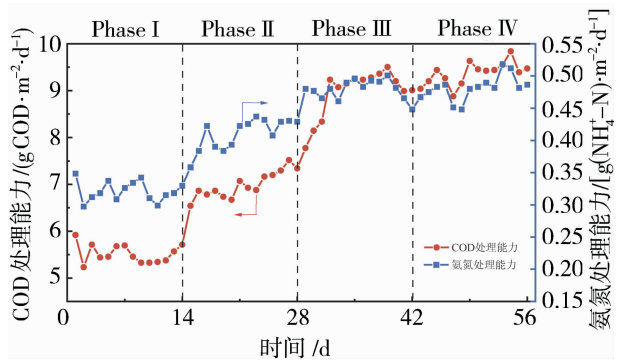


图 14 不同曝气压力下 COD 和氨氮的处理能力
Fig. 14 Treatment capacity of COD and NH_4^+-N under different bubble pressures

2.5 水力停留时间对 MABR 处理效果的影响

通过控制进料流量调节水力停留时间,保持填充密度等其他条件不变,采用四种不同的 HRT,分别为 Phase I (10 h)、Phase II (15 h)、Phase III (20 h)和 Phase IV (30 h),每个周期为 14 d 连续进料。图 15 和图 16 展示了不同水力停留时间(HRT)下出水 COD 和氨氮浓度的变化。COD 处理效率随 HRT 的增加先升高后降低,而氨氮处理效率则持续下降。每个阶段的出水均能迅速稳定,体现了生物膜的稳定性。在第一阶段,当 HRT 为 10 h 时,COD 去除率最高仅为 58.45%;与之相反,出水氨氮浓度达到最低值 8.7 mg/L,去除率为 78.73%。实验过程中未专门配制溶液以中和反应器的 pH,而是通过在进料中添加碳酸钠和碳酸氢钠来调节反应器中的 pH,使进料 pH 维持在 8.8 左右。在较短的 HRT 下,水解酸化反应产生的酸性物质能被中和,使反应器内 pH 维持在好氧硝化菌适宜的生存范围内,从而提高了氨氮的处理能力,同时由于好氧菌分布在生物膜内层,在较快的流速下有利于氨氮向生物膜内层传质,从而在第一阶段氨氮的去除率较高。在第二阶段和第三阶段,HRT 分别为 15 h 和 20 h 时,COD 处理效率快速提升,最高可达 85.98%,出水 COD 浓度也可降至 112 mg/L。COD 处理效果的提升可归因于反硝化菌的生长及处理效能的增加。反硝化菌可在 pH 5.5~9.5 之间生长,最适宜区间为 6.6~7.4;HRT 的增加进一步降低了水中 pH,达到 COD 处理的峰值。有机物的大量分解、水体环境的变化及厌氧层生物膜变厚等因素,使氨氮的处理效率缓慢降低。在第四阶段,当 HRT 为 30 h 时,HRT 的大幅增加使水中有机

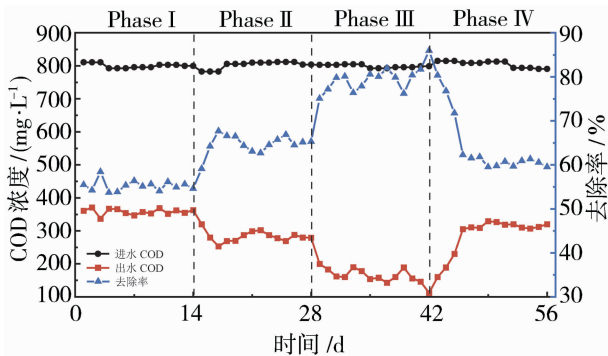


图 15 不同水力停留时间下出水 COD 浓度变化
Fig. 15 Variation of effluent COD concentration under different HRT

酸积累,使生物膜中微生物活性受到抑制,出水 COD 浓度迅速上升至 320 mg/L,处理效率也降至 60%,氨氮的处理效率也变得不稳定。

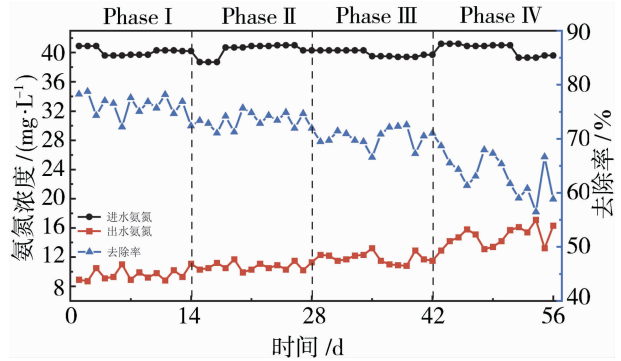


图 16 不同水力停留时间下出水氨氮浓度变化
Fig. 16 Variation of effluent NH_4^+-N concentration under different HRT

不同水力停留时间下的 COD 和氨氮处理能力如图 17 所示。HRT 的改变导致各阶段处理量差异显著,废水的处理能力呈阶梯式下降。在 10 h 的 HRT 下,处理量保持在 $11 \text{ g COD}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.72 \text{ g NH}_4^+-\text{N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。尽管 COD 的去除率低于 60%,但系统表现出优异的除氮性能。此外,在处理相同数量的氨氮时,系统节省了碳源消耗,降低了成本。因此,从处理效率来看 10 h 为本实验最佳水力停留时间。

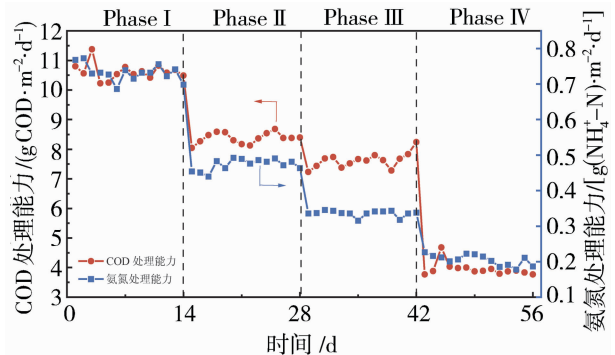


图 17 不同水力停留时间下 COD 和氨氮的处理能力
Fig. 17 Treatment capacity of COD and NH_4^+-N under different HRT

3 结论

本研究对商品 PMP 膜及其他三种自制的 PMP 中空纤维膜进行了一系列表征及测试。其中,M1 的气体通量约为 $10 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{MPa})$,其他三种自制 PMP 膜的气体通量分别为 20、50 和 $150 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{MPa})$ 。SEM 结果显示:M1

和 M2 的表面有明显的致密层,且 M1 的表面较为光滑。M3 和 M4 气体通量随着表面孔径的增大而增大,四种膜的断面结构相似。

对四种 PMP 中空纤维膜进行了挂膜实验。实验结果表明,M4 由于其较大的气体通量,在处理 28 d 后,生物膜厚度可达 $(945.7 \pm 103.6) \mu\text{m}$,单位膜面积生物量为 $(160.27 \pm 25.32) \text{g}/\text{m}^2$,远远高于其他三种膜。商用的 M1 尽管其气体通量较低,但这两项数据已接近 M3,由于其表面层的生物相容性和更高的氧气通量占比,内层好氧层的黏附更加紧密,生物膜密度较高。后续选用 M4 进行了一系列 MABR 实验,研究了填充密度、曝气压力和 HRT 等因素对 MABR 处理效果的影响。

1) 填充密度为 $100 \text{m}^2/\text{m}^3$ 时,出水 COD 和氨氮浓度最低,分别为 $103 \text{mg}/\text{L}$ 和 $8.4 \text{mg}/\text{L}$,去除率分别达到 86.90% 和 79.10% ,处理量分别为 $8.196 \text{g COD}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.382 \text{g NH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。然而,填充密度的进一步增加导致厌氧菌大量损失,处理效率急剧下降。

2) 在曝气压力为 40kPa 的条件下,COD 去除率从最低的 40.88% 提升至 73.06% ,增加了 32.18 个百分点;氨氮去除率从 46.73% 提升至 75.55% ,增加了 28.82 个百分点。当曝气压力升至 50kPa 时,膜表面孔的不均匀性导致气泡大小不一,持续冲击膜表面,造成生物膜在较大孔径区域脱落。

3) 当 HRT 为 10h 时,COD 去除率最高仅为 58.45% ;然而,出水氨氮浓度达到最低值 $8.7 \text{mg}/\text{L}$,去除率为 78.73% 。处理量分别为 $11 \text{g COD}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.72 \text{g NH}_4^+ - \text{N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。较短的 HRT 有助于中和有机物水解酸化产生的酸性物质,使反应器内 pH 值维持在好氧硝化菌适宜生存的范围,同时较快的流速可促进氨氮传质,从而提高了氨氮的处理能力。适当增加 HRT 能降低出水 COD 的浓度,但是过高的 HRT 导致有机酸积累,抑制微生物活性,使处理效率降低。

参考文献:

[1] Lan M, Li M, Liu J, *et al.* Coal chemical reverse osmosis concentrate treatment by membrane-aerated biofilm reactor system[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 270: 120-128.

[2] Rosso D, Stenstrom M K, Larson L E. Aeration of large-scale municipal wastewater treatment plants: state

of the art[J]. *Water Sci Technol*, 2008, 57(7): 973-978.

[3] Casey E, Glennon B, Hamer G. Oxygen mass transfer characteristics in a membrane-aerated biofilm reactor [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1999, 62(2): 183-192.

[4] Brindle K, Stephenson T, Semmens M J. Pilot-plant treatment of a high-strength brewery wastewater using a membrane-aeration bioreactor [J]. *Water Environ Res*, 1999, 71(6): 1197-1204.

[5] Li T, Bai R, Ohandja D G, *et al.* Biodegradation of acetonitrile by adapted biofilm in a membrane-aerated biofilm reactor[J]. *Biodegradation*, 2009, 20(4): 569-580.

[6] Tian H L, Zhang H M, Li P, *et al.* Treatment of pharmaceutical wastewater for reuse by coupled membrane-aerated biofilm reactor (MABR) system[J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(85): 69829-69838.

[7] Uri-Carreño N, Nielsen P H, Gernaey K V, *et al.* Nitrous oxide emissions from two full-scale membrane-aerated biofilm reactors[J]. *Sci Total Environ*, 2024, 908: 168030.

[8] He H Q, Daigger G T. The hybrid MABR process achieves intensified nitrogen removal while N_2O emissions remain low [J]. *Water Res*, 2023, 244: 120458.

[9] Kinh T C, Riya S, Hosomi M, *et al.* Identification of hotspots for NO and N_2O production and consumption in counter- and co-diffusion biofilms for simultaneous nitrification and denitrification[J]. *Bioresour Technol*, 2017, 245(PA): 318-324.

[10] He H Q, Wagner B M, Carlson A L, *et al.* Recent progress using membrane aerated biofilm reactors for wastewater treatment[J]. *Water Sci Technol*, 2021, 84(9): 2131-2157.

[11] Nick L, Arifur R, Audra M, *et al.* Performance of a lab-scale membrane aerated biofilm reactor treating nitrogen dominant space-based wastewater through simultaneous nitrification-denitrification[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, 9(1): 104644.

[12] Yeh S J, Jenkins C R. Pure oxygen fixed film reactor [J]. *J Environ Eng Div*, 1978, 104(4): 611-623.

[13] 曾庆楠, 吴云, 张宏伟, 等. 膜材料对膜曝气生物膜反应器性能影响的比较[J]. *化工学报*, 2016, 67(4): 1483-1489.

[14] Li J, Yan W, Zheng S, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of impacts of microporous, dense and composite membranes on nitrifier/denitrifier

- distribution and performance of MABRs[J]. *Chem Eng J*, 2025, 505: 159175.
- [15] Hu L, Liu B, Li B, *et al.* Investigation of membrane-aerated biofilm reactor (MABR) for the treatment of crude oil wastewater from offshore oil platforms[J]. *Desalin Water Treat*, 2014, 57(9): 3861-3870.
- [16] Li Y, Zhang K. Pilot scale treatment of polluted surface waters using membrane-aerated biofilm reactor (MABR)[J]. *Biotechnol Biotechnol Eq*, 2017, 32(2): 376-386.
- [17] Wei X, Li B A, Zhao S, *et al.* COD and nitrogen removal in facilitated transfer membrane-aerated biofilm reactor (FT-MABR)[J]. *J Membr Sci*, 2011, 389: 257-264.
- [18] Castrillo M, Díez-Montero R, Esteban-García A, *et al.* Mass transfer enhancement and improved nitrification in MABR through specific membrane configuration[J]. *Water Res*, 2019, 152: 1-11.
- [19] Arellano-García L, Mendiola-Chávez M, Velázquez-Fernández J B. Nitrification of an anaerobic filter effluent in a flat sheet membrane aerated biofilm reactor[J]. *Biochem Eng J*, 2024, 201: 109121.
- [20] Perez-Calleja P, Aybar M, Picioreanu C, *et al.* Periodic venting of MABR lumen allows high removal rates and high gas-transfer efficiencies[J]. *Water Res*, 2017, 121: 349-360.
- [21] Ma Y J, Pisciotta A, Veras A D L C, *et al.* Intermittent aeration to regulate microbial activities in membrane-aerated biofilm reactors: Energy-efficient nitrogen removal and low nitrous oxide emission[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133630.
- [22] Tal E, Philipsen M H, Carlos D, *et al.* Exploring the effects of intermittent aeration on the performance of nitrifying membrane-aerated biofilm reactors[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 891: 164329.
- [23] Ukaigwe S, Zhang Y D, Liu Y. Establishing stable nitritation in MABR through aeration control[J]. *J Environ Eng*, 2024, 150(4): 04024005.
- [24] Downing L S, Nerenberg R. Effect of oxygen gradients on the activity and microbial community structure of a nitrifying, membrane-aerated biofilm [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2008, 101(6): 1193-1204.
- [25] Tian H L, Zhao J Y, Zhang H Y, *et al.* Bacterial community shift along with the changes in operational conditions in a membrane-aerated biofilm reactor[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2015, 99(7): 3279-3290.

Study on the performance of a PMP hollow fiber membrane module-based membrane aerated biofilm reactor

LI Wenjun¹, ZHOU Yue^{1, 2}, HU Hongjun¹, WANG Zhaohui^{1, 2},
WANG Xiaozu^{1, 2}, CUI Chaoliang^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. National Engineering Research Center for Special Separation Membrane, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: This study characterized the performance of four different poly(4-methyl-1-pentene) (PMP) hollow fiber membranes, including gas flux, bubble point and tensile strength, and conducted biofilm colonization experiments. The M4 hollow fiber membrane module, which demonstrated the maximum oxygen flux and favorable biofilm growth was selected. Subsequent experiments investigated the effects of various process parameters on the treatment performance of this module. Subsequently, the influences of packing density, aeration pressure and HRT on the MABR treatment performance were systematically examined. The results indicated that under optimal conditions — a packing density of 100 m²/m³, an aeration pressure of 40 kPa, and an HRT of 10 h — the system achieved peak treatment efficiency, with handling capacity of 11 g COD/(m² · d) and 0.72 g NH₄⁺-N/(m² · d).

Key words: membrane aerated biofilm reactor; poly(4-methyl-1-pentene); hollow fiber membrane; operating conditions