

五孔支撑纤维膜在MBR运行中的特性研究

Study on Operating Characteristics of Five-Bore Fiber Membrane in MBR Process

许海超, 马春燕*, 吴 瑶, 李 茵
(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要: 实验室自行研发的PVDF/PMMA/TPU共混体系的五孔支撑膜具有高强度耐冲击的特点, 在一定程度上改善了传统中空纤维膜的断丝情况。将选择典型的、具有代表性的MBR工艺流程, 采用自主研发的五孔膜制成帘式组件, 用于处理经水解酸化后的印染废水。实验讨论了水力停留时间, 曝气强度和污泥浓度对于出水水质的影响, 最后确定最优的操作条件为: MBR的水力停留时间为20 h, 曝气强度为 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 污泥浓度为 $4\,500 \text{ mg/L}$ 。

关键词: 五孔膜; 膜生物反应器 (MBR); 运行条件; 印染废水

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Abstract: The five-bore fiber blends with PVDF/PMMA/TPU, which developed by our laboratory, has the characteristics of high intensity and impact resistance. To some extent, the five-bore fiber was found to improve the situation that traditional hollow fiber membrane is easily broken. Typical and representative MBR process were used in the experiment with the self-made five-bore fiber shade type membrane module to treat the dyeing wastewater after the process of hydrolysis acidification. Effects of hydraulic retention time, aeration intensity and sludge concentration on the effluent water quality were discussed in the article, and finally the optimal operating conditions were determined, which the MBR hydraulic retention time was 20h, aeration intensity was $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, the sludge concentration was 4500 mg/L .

Key words: Five-Bore Fiber; Membrane Bioreactor; Operating Condition; Dyeing Wastewater

CLC number: X703.1

膜生物反应器(MBR)是一种把膜分离技术与生物反应器相结合的新型污水处理技术,它主要的原理是用膜组件代替了传统活性污泥法中的二沉池^[1],这使得它具有出水水质好、传质效率高,可有效去除氨氮,污泥产率低、操作简便、容易实现自动化控制、占地面积小等特点,特别适合于难降解废水的处理,使废水最终达到排放的标准。但是,中空纤维在高曝气强度、高压负荷下,膜组件容易出现断丝的现象,使得膜的过滤效果明显下降,不得不更换新膜,这些难题都限制了MBR的推广和实际应用。

为了获得具有更牢固和高强度的膜纤维,

Kanegafuchi和梁炜等^[2-4]采用调节膜材料及制备工艺或在制备中加入纳米氧化物的方法,李凭力等^[5,6]通过加入涤纶纤维增强层等来增加纤维的强度,但是这些方法都存在各种缺陷。经过研究,国内外一些公司开发了多孔中空膜,即在一个纤维中有多个小管,小管之间由许多高透水性的泡沫组成支撑结构。德国Inge公司生产出的蜂窝状改性聚醚砜七孔膜^[7,8],而北京中水源膜技术有限公司于2009年首次报道了用聚氯乙烯合金七孔膜MBR运用于屠宰废水中试的工程实例^[9]。通过两个实例都发现了多孔膜具有更高强度和更高通量,不易变形且有更好的耐污染性,稳

收稿日期: 2012-01-28

基金项目: 上海市自然科学基金项目资助 (11ZR1400800)

作者简介: 许海超 (1987-), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制工程。

*通讯作者: machunyan@dhu.edu.cn

定性好等。

本课题组自行研发的PVDF/PMMA/TPU共混体系的五孔支撑纤维膜（下文简称五孔膜）由于膜中间的支撑结构，使中空纤维膜具备了高强度，耐冲击的特点，有效减少了膜组件中的断丝，延长了膜的使用寿命，降低了运行成本。但是五孔膜MBR工艺处理印染废水的运行条件和出水水质并不清楚。因此，本实验用自主研发的五孔膜制成浸没式MBR，用于处理经水解酸化后的印染废水。研究MBR系统中水力停留时间，曝气强度和污泥浓度对于出水水质的影响，确定最优的操作条件，为后续的膜污染研究做铺垫。

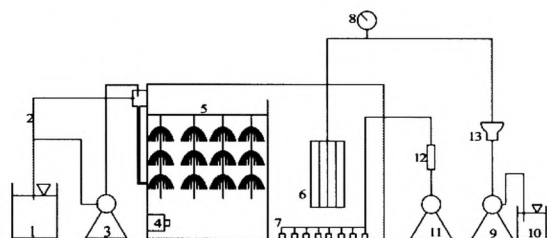
1 实验部分

1.1 实验水质

模拟印染废水中好氧有机物（ COD_Cr 计）:N:P质量比约为100:5:1。进水水质有盐类、染料、淀粉和PVA（模拟浆料），整个系统进水 COD_Cr 为900~1 200 mg/L，进水色度300~500，pH值在7左右，经水解酸化后进入MBR系统的进水 COD_Cr 为700~1 000 mg/L，进水色度40~180，pH值在7左右。

1.2 实验装置

整个系统由水解酸化池和膜生物反应器组成，水解酸化池的有效体积为90 L，MBR池的长宽高规格为40 cm × 40 cm × 50 cm，帘式膜组件的有效膜面积为1 m²。MBR池下设有穿孔曝气管，水解酸化池中还装填了复合型弹性纤维填料，在水解酸化池底部安装了两台小型的潜水泵起搅拌作用，实验装置见图1。



1.原水 2.溢流管 3.计量泵 4.潜水推流器 5.组合填料 6.五孔膜帘式组件 7.曝气头 8.真空表 9.恒流泵 10.出水 11.空气泵 12.流量计 13.循环开关

图1 实验装置示意图

本实验中膜组件为自制的PVDF/PMMA/TPU共混五孔膜帘式组件，其中五孔支撑膜见图2。

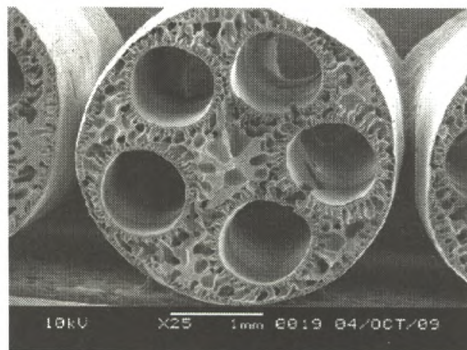


图2 五孔膜的横截面

自制的五孔膜有一定的不对称性，其较薄的膜面和中间指状结构的支撑层能使膜有很好的水通量，同时还能增加膜的强度，而靠近内壁的海绵体结构能很好的截留住物质。

实验采用微电脑时控开关（即循环开关）控制恒流泵，进行间歇式运行，并设定开停比为10:2（即运行10 min，停止2 min）；运行压力为0.015 MPa。

1.3 分析方法

COD_Cr （mg/L）采用重铬酸钾法（GB11914-89），色度（倍）采用稀释倍数法。

2 结果与讨论

接种污泥取自城市污水处理厂二沉池回流污泥，悬浮污泥浓度在6 000 mg/L左右。驯化35 d后，水解酸化池的 COD_Cr 低于1 000 mg/L，去除率稳定在25%左右，整个系统 COD_Cr 去除率基本稳定在80%以上，色度去除率稳定在80%左右，则认为此时系统驯化成功。

2.1 水力停留时间

水力停留时间(HRT)对于传统的活性污泥法来说，是一个比较重要的工艺控制参数，常常被工程设计人员用作确定生物反应器有效容积的主要参数，因为它在很大程度上决定了污水被处理的程度。

2.1.1 对 COD_Cr 的考察 MBR的HRT为25 h，20 h，15 h，10 h时，分别运行5 d得到的MBR系统上清液以及膜分离出水的 COD_Cr ，见图3。

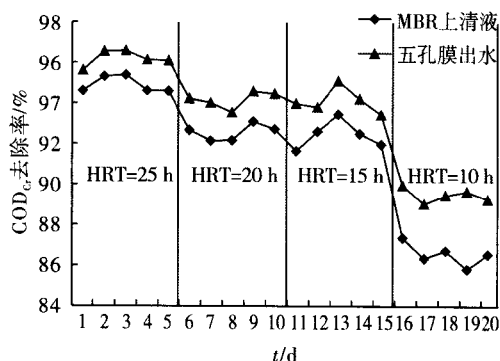


图3 不同HRT下系统MBR上清液及五孔膜出水COD_{Cr}去除率

从图3可以看出,当MBR水力停留时间分别为25 h、20 h、15 h、10 h时,MBR上清液及五孔膜出水COD_{Cr}去除率随着HRT的缩短逐渐减小,当HRT为10 h时膜出水COD_{Cr}去除率为88%左右,而当HRT为20 h以上时,去除率能达到92%以上。因此适当提高HRT能较好的控制出水COD_{Cr}。但继续增大HRT至25 h时对COD_{Cr}去除的提高也不大,造成这种现象的原因可能是:原水中淀粉贡献了大部分COD_{Cr},而淀粉的可生化性相对来说较高,经过水解酸化工艺段,长链分子被打断,而到了好氧MBR工艺段,淀粉几乎完全矿化掉了,而这个过程一定的停留时间就足够,继续增加意义不大。

MBR上清液COD_{Cr}的变化规律与五孔膜过滤出水相一致,说明在MBR系统中对有机物的去除以生物降解作用为主。而五孔膜出水COD_{Cr}略低于上清液则表明自制的五孔膜对于有机物具有较好的截留效果。

2.1.2 对色度去除率的考察 本实验所用的染料主要为活性红X-3B和活性艳蓝X-BR。不同HRT下,MBR上清液与五孔膜出水的色度与原水比较得到的去除率变化,见图4。

从图4可以看出色度的去除主要由微生物降解完成,五孔膜对色度的截留效果不大。

HRT对色度的影响较大,当HRT为25 h时,去除率达到90%以上,当水解酸化HRT为10 h时,色度的去除率仅为40%~50%左右。

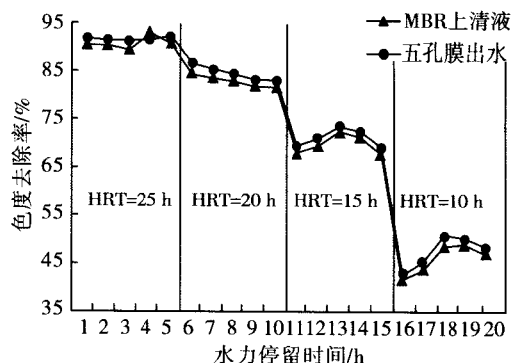


图4 不同HRT下系统MBR上清液及五孔膜出水色度去除率

由图3,图4可知,增加HRT能提高通过COD_{Cr}和色度的去除率,但增加HRT就意味着处理相同水量的情况下必须增大系统装置体积,因此,综合分析其利弊,认为对于五孔膜MBR的水力停留时间控制在20 h较优。

2.2 曝气强度

在膜生物反应器中,曝气强度影响着泥水混合液在膜面的循环剪切力的大小,大的曝气有利于悬浮物从膜面的脱落,能减缓悬浮固体在膜面的污染;但是曝气过大的却可能会引起膜断裂,同时使污泥形态恶化、泥水混合液可过滤性变差。另外,过大的曝气会使膜表面的泥饼层变薄,进而影响出水水质。

2.2.1 对COD_{Cr}的考察 实验分析选取曝气强度为 $1.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 和 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,各自运行12 d,HRT为20 h的条件下得到的五孔膜出水的COD_{Cr}去除率,见图5。

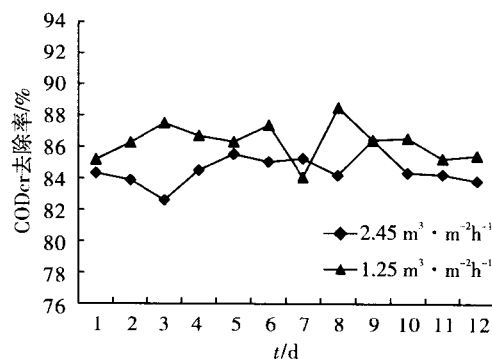


图5 不同曝气强度下系统的COD_{Cr}去除率

由图5可以看出,当曝气强度为 $1.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 和 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 时,COD_{Cr}去除效果变化不是很明显。这是因为对有机物的去除主要依靠MBR系

统中的生物降解作用和膜对大分子有机物的截留作用,短时间内连续高强度的曝气方式对有机物去除效果的影响不大。但仔细对比发现曝气强度为 $1.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 时MBR池 COD_{Cr} 去除率还是略高于 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 主要原因可能为:持续的高强度曝气影响了微生物的代谢活动,使反应器内积累的SMP浓度较高,同时连续的高强度曝气提高了膜面错流流速并加快了膜表面沉积层的脱落,从而减弱了膜的截留作用,因此导致了曝气强度为 $1.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 的出水水质稍好于反应器曝气强度为 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 的出水水质。

2.2.2 对于色度去除率的考察 曝气强度分别为 $1.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 与 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 情况下, 五孔膜出水的色度去除率, 见图6。

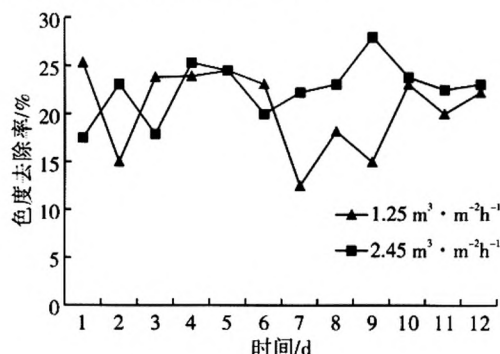


图6 不同曝气强度下系统的色度去除率

从图6可以看出, 曝气强度对色度的去除影响不明显。在MBR中, 曝气强度为 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 时的色度去除率略微高于 $1.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 的色度去除率。本实验系统对废水的色度不能完全去除,这是因为染料中的发色基团主要在水解酸化阶段被打破,从而起脱色作用,而好氧阶段色度的去除效果并不明显。

曝气强度对于COD和色度的去除的影响均不明显,但较大的曝气强度能冲刷膜丝,减缓膜污染。所以确定曝气强度为 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

2.3 污泥浓度

污泥质量浓度 (mixed liquor suspended solids; MLSS) 不仅直接影响着它的生物处理效果,还影响膜组件的产水量,所以是膜生物反应器的一个重要的工艺参数,。

为了观察不同污泥浓度对系统运行的影

响,实验使污泥浓度从较低的起点开始增长。由于温度和营养适宜,污泥增长速度较快,污泥浓度随着泥龄的延长而逐渐增大。20 d左右当污泥浓度达到一定程度后,由于营养的贫乏而导致污泥泥量的减少,污泥浓度逐渐达到稳定状态,保持在 $5\,500 \text{ mg/L}$ 左右。

随着反应器运行时间的增加,出水水质逐渐变好,不同污泥浓度下的 COD_{Cr} 的去除率见图7。

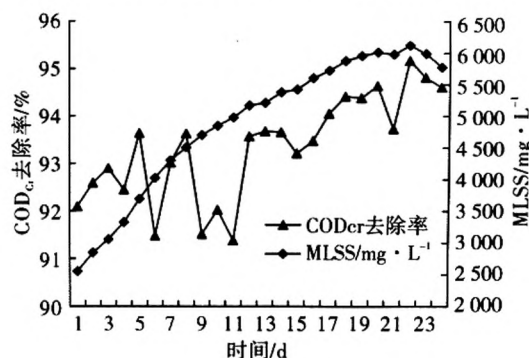


图7 不同MLSS下系统的 COD_{Cr} 去除率

实验表明,当污泥浓度在 $2\,500 \sim 4\,000 \text{ mg/L}$ 时, COD_{Cr} 的去除率会随污泥浓度有一定的波动。当MLSS达到 $4\,500 \text{ mg/L}$ 以上时,系统 COD_{Cr} 的去除率稳定在93%以上。这一结果说明,MLSS在 $4\,500 \sim 6\,500 \text{ mg/L}$ 的浓度范围内变化对出水影响不很明显。因此,在膜生物反应器系统中,不必过于追求高的污泥浓度,污泥浓度的增加会导致膜污染的加剧和膜透水率的降低。因此,最终确定系统运行的MLSS为 $4\,500 \text{ mg/L}$ 。

3 结论

(1) 水力停留时间对于出水COD和色度影响较大,较短的HRT不利于对 COD_{Cr} 的降解;而过长水力停留时间,并不能明显增加降解效果,反而增加了运行时间,增大了基建投资和运行管理费用。所以综合考虑,确定最优的MBR的水力停留时间应控制在20 h。

(2) 曝气强度对于COD和色度的去除的影响均不明显,但较大的曝气强度能冲刷膜丝,减缓膜污染,所以确定曝气强度为 $2.45 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

(3) MLSS在 $4\,500 \sim 6\,500 \text{ mg/L}$ 的浓度范围

(下转第44页)

处理水平^[4]。有效地开展典型工业固体废物的综合利用及安全处置技术的筛选及推广,是目前的工作重点,力求通过有效的管理、切实可行的工程技术示范,积极推进典型工业固体废物的资源化及无害化进程。要开展粉煤灰、煤矸石等制建材项目;要推进污泥处理处置项目;要鼓励工业固体废物能源回收项目,如粉煤灰作为生物质能源的一种添加剂、煤矸石发电等。

3.7 开展典型行业工业固体废物污染防治

沈阳市的工业产业模式长期以来一直延续着传统工业为主导的发展模式和方向,工业产业的适应能力和调节机制较差,长期缺少必要的刺激和开发。虽然,近年来沈阳市的整体产业模式发生了一定的变化,正在逐步适应社会发展的趋势和环境,但速度缓慢、步幅偏小。正是这样一种现状的影响,使长期以来沈阳市的工业固体废物的产生量变化趋势没有得到明显的改善,工业固体废物中的重要的、典型的废物种类单一。根据这一实际情况,在“十二五”期间,可以考虑以典型工业固体废物产生行业为重点,下大力气改变重点行业的不良趋势或减少其不利因素。通过抓住重点提高,以点带面的提高,进一步确保沈阳市在“十二五”期间工业固体废物领域综合能力的提高。

3.8 强化对历史遗留工业固体废物的环境风险评估

加强工业固体废物堆存场的安全管理和风险控制,完善堆存场的生态修复机制,对历史遗留的工业固体废物进行深入调查,评估其现实及潜

在的环境风险,并建立起清单,根据其环境分析,按照优先程序对历史遗留的固体废物进行无害化处置。同时加强工业固体废物堆存场的规范化建设,以及堆存场的安全评估,对于无法利用的工业固体废物,要积极开展无害化技术的开发及推广,最大限度减少最终需要处置的废物量,将环境影响降至最低。

4 结语

随着社会经济的迅速发展和人们生活水平的不断提高,固体废物的种类和数量必然日益增多,随之而来的环境压力也会越来越大。固体废物管理是环境保护的重要内容,其管理水平的高低能够体现一个城市或地区的社会经济发展水平和文明程度,关系到人民群众的生活质量,并影响城市的投资环境和总体形象。“十二五”期间,正值沈阳市创建国家生态城市 and 全国环境样板城的关键时刻,固体废物污染防治是亟待解决的重点问题,完善工业固体废物管理体系,提高工业固体废物的综合利用率,解决工业固体废物历史遗留问题,对于创建工作有着重要的推动作用。

参考文献

- [1]刘 阳.固废管理中的问题与建议[J].环境保护科学, 2001, 27(2): 26-27.
- [2]沈阳市统计局.沈阳统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2006-2010.
- [3]张文俊.乌鲁木齐市工业固体废物资源化现状、趋势及建议[J]. 再生资源与循环经济, 2011, 4(7):25-28.
- [4]中国环境保护产业协会固体废物处理利用委员会.我国工业固体废物污染治理行业发展综述[J]. 中国环保产业, 2010, (11): 18-20.
- [4]梁 炜,李 健生,孙秀云,等.纳米-Al₂O₃/PVDF中空纤维的结构研究[J].水处理技术,2004,30(4):199-201.
- [5]李凭力,刘 杰,解利昕,等.高强度复合型PVDF中空纤维膜的制备研究(I)铸膜液条件对膜性能的影响[J].膜科学与技术, 2008,28(5):33-37.
- [6]李凭力,刘 杰,解利昕,等.高强度复合型PVDF中空纤维膜的制备研究(II)凝固浴及纤维数对膜性能的影响[J].膜科学与技术,2008,28(6):38-43.
- [7]Gille D, Czolkoss W. Ultrafiltration with multi-bore membranes as seawater pre-treatment[J]. Desalination, 2005,182(1-3): 301-307.
- [8]Bu-Rashid KA, Czolkoss W. Pilot Tests of Multibore UF Membrane at Addur SWRO Desalination Plant, Bahrain[J]. Desalination, 2007, 203(1-3), 229-242.
- [9]北京中水源膜技术有限公司.聚氟乙烯合金七孔膜用于污水处理的实践[J].中国环保产业, 2009,11.
- [1]Howell J A.Future of membranes and membrane reactors in green technologies and for water reuse[J].Desalination,2004,162(10):1-11.
- [2]Kanegafuchi Chem IND Co Ltd. Production of hollow fiber membrane of polysulfone having high strength and high flux[P]. JP 3196823, 1991-08-28.
- [3]Kanegafuchi Chem IND Co Ltd. Manufacture of porous polysulfone hollow fiber membrane having high strength[P]. JP 4260424, 1992-09-16.

(上接第29页)

内变化对出水影响不很明显。当MLSS达到4 500 mg/L以上时,系统COD_{Cr}的去除率稳定在93%以上,因此确定系统运行的MLSS为4 500 mg/L。

参考文献