

中空纤维膜无泡曝气氧传质性能试验研究

押玉荣^{1,2}, 张 娅^{1,2}, 王晓磊^{1,2}, 韩墨菲^{1,2}, 王伟燕^{1,2}, 安少锋^{1,2},
吴江渤^{1,2}, 李小亚^{1,2}, 王富民^{1,2}

(1. 嘉诚环保工程有限公司, 河北 石家庄 050031; 2. 河北省污水处理与资源化工程技术
研究中心, 河北 石家庄 050031)

摘 要: 为探究中空纤维膜无泡曝气技术水体充氧性能,使用聚四氟乙烯(PTFE)和聚丙烯(PP)两种材质的中空纤维膜组件,分别在曝气压强为2、4、6 kPa,曝气流量为18、36、54 L/h条件下进行清水曝气测试,并对两种中空纤维膜的氧传质系数、氧传质速率以及曝气效率等进行分析。结果表明,PTFE和PP两种中空纤维膜组件均能实现无泡曝气,且PP中空纤维膜组件的充氧效果相比PTFE组件要好;当曝气压强为4 kPa、曝气流量为36 L/h时,PTFE和PP膜组件的氧传质速率分别为0.326、0.550 g/(m²·h)。中空纤维膜无泡曝气技术具有操作压力小、氧传质速率高等特点,充氧效果优于传统曝气。

关键词: 中空纤维膜; 无泡曝气; 氧传质速率; 曝气效率

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)01-0074-06

Oxygen Mass Transfer Performance of Hollow Fiber Membrane with Bubble-free Aeration

YA Yu-rong^{1,2}, ZHANG Ya^{1,2}, WANG Xiao-lei^{1,2}, HAN Mo-fei^{1,2}, WANG Wei-yan^{1,2},
AN Shao-feng^{1,2}, WU Jiang-bo^{1,2}, LI Xiao-ya^{1,2}, WANG Fu-min^{1,2}

(1. Jiacheng Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Shijiazhuang 050031, China; 2.
Hebei Wastewater Treatment and Resource Engineering Technology Research Center, Shijiazhuang
050031, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) and polypropylene (PP) hollow fiber membrane modules were used to explore the oxygenation performance of bubble-free aeration in water body under the conditions of aeration pressure of 2 kPa, 4 kPa and 6 kPa and aeration flow rate of 18 L/h, 36 L/h and 54 L/h, and the oxygen mass transfer coefficient, oxygen mass transfer rate and aeration efficiency of the two hollow fiber membranes were analyzed by clean water aeration test. Both the PTFE and PP hollow fiber membrane modules could achieve bubble-free aeration, and the PP hollow fiber membrane modules had better oxygenation effect than that of the PTFE. Under the conditions of aeration pressure of 4 kPa and aeration flow rate of 36 L/h, the oxygen mass transfer rates of the PTFE and PP membrane modules were 0.326 g/(m²·h) and 0.550 g/(m²·h), respectively. Hollow fiber membrane aeration technology is characterized by low operating pressure and high oxygen mass transfer rate, and the aeration efficiency is better than that of the traditional aeration technology.

Key words: hollow fiber membrane; bubble-free aeration; oxygen mass transfer rate; aeration efficiency

曝气在污水好氧生物处理过程中起着至关重要的作用,该部分的运行费用在污水处理总运行费用中通常占有相当大的比例。因此,曝气系统效率的高低直接决定了污水处理的效果和能耗。传统曝气方式的氧利用率较低,并且能耗较高,运行成本较大。有文献表明^[1],典型的城市生活污水处理厂中,曝气费用占到总运行费用的60%~80%。这主要是由于传统曝气使用的曝气盘氧传质效率较低,浪费了大量能耗。针对此种情况,非常有必要寻求高能低耗的曝气设备及技术,并调整最佳工艺运行参数,在达到污水预期处理效果的基础上降低运行成本。

中空纤维膜无泡曝气技术是采用透气膜进行曝气供气的一种新技术^[2],该技术将加压空气或纯氧连续通入中空纤维膜内腔中,此过程中保持气体压力低于泡点,氧气以分子形式溶解扩散或者以微小气泡形式进入水体,可以获得较高的氧利用率。郑斐^[2]使用聚四氟乙烯(PTFE)膜与普通曝气头在相同压强条件下进行对比试验,结果表明PTFE膜氧传质系数约为普通曝气头的3倍。李骏^[1]使用聚丙烯(PP)中空纤维膜考察了气相因素等工艺参数对氧传质的影响,试验结果表明,氧传质速率随曝气压强的增大而增大。

上述学者均针对同一种中空纤维膜开展相关研究,并且未考察曝气流量对曝气效果的影响。目前市场上中空纤维膜的种类较多,材质不一,因此性能上存在较大差异。为了验证不同种类中空纤维膜的充氧效果,笔者探讨了不同曝气压强和曝气流量下PTFE中空纤维膜组件和PP中空纤维膜组件的清水充氧效果,对氧传质系数、氧传质速率、氧传质效率、曝气效率等反映曝气效果的各项参数进行定量分析,以确定最佳曝气条件,旨在为实际工程应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 材料与仪器

主要试验仪器:溶解氧仪(HACH-HQ40D)、电磁式空气压缩机(ACO-009)、玻璃转子流量计(LZB-4,0.025~0.25 m³/h; LZB-3,50~500 mL/min)、膜盒压力表(YE-100,0~60 kPa/0~10

kPa)。

其他试验材料:703硅橡胶、环氧树脂胶A/B组分、聚氨酯灌封胶A/B组分、ABS胶、氯化钴、无水亚硫酸钠。

帆布水池的有效容积为0.6 m³(1.0 m×1.0 m×0.6 m,反应器实际高度为0.7 m)。

1.2 膜材质的筛选与膜组件封装

中空纤维膜分为疏水膜和亲水膜,对于亲水性膜,微气泡在靠近气相的一侧形成,即膜壁微孔中水面向内凹,膜微孔内充满水,液膜层较厚,中空纤维膜内气体需要扩散通过这些水才能到达另一侧,所以气体通过膜壁微孔扩散进入水相时受到的液膜阻力较大,泡点压力较大;对于疏水性膜,中空纤维膜壁微孔中的水面向外凸,液膜层薄,气体通过膜壁微孔扩散进入水相时受到的液膜阻力较小,泡点压力较小^[1]。考虑上述因素,该试验选择具有强憎水性的PP膜和PTFE膜。PP膜和PTFE膜的内径分别为0.3、1.18 mm,外径分别为0.4、2.3 mm,孔径分别为0.15、1.5 μm,长度分别为75、48 cm,面积均为1.8 m²。

膜组件的具体封装步骤:①将中空纤维膜膜丝置于ABS供气管内,两端用703硅橡胶封住膜孔,静置数小时直到硅橡胶固化;②按环氧树脂胶A组分:B组分=2:1的比例进行混合,封住ABS管一端,静置固化;③按聚氨酯灌封胶A组分:B组分=1:2的比例进行混合,浇注在环氧树脂胶上部,静置固化;④ABS供气管另一端重复上述②和③操作;⑤用刀片将两端多余的环氧胶切去,再用ABS塑料胶将供气管上下两部分粘连在一起。

共封装3种形状的膜组件,分别为U型、柱状、帘式。经初步曝气测试发现,U型和柱状膜组件曝气不均匀,因此选用帘式膜组件进行曝气测试。采用贯通式供气方式^[2],即气体从一端进入中空纤维膜内腔,从另一端排出,该种供气方式可使中空纤维膜内水蒸气随剩余气体排出,减少传质阻力,提高氧传质速率。

1.3 试验方法

1.3.1 试验装置

将中空纤维膜组件悬挂于反应池中央,距反应

池底部约 10 cm,使用空气压缩机为中空纤维膜供气,进气管上安装气压表和流量计用于调节气体压强和流量,排气管路上安装调节阀,溶解氧探头悬挂于中空纤维膜正上方 20 cm 处,试验装置如图 1 所示。

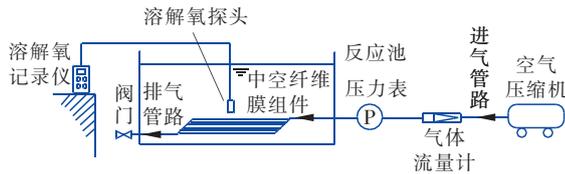


图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

1.3.2 清水脱氧

常温下,水中溶解氧浓度较高,因此测定中空纤维膜曝气效果时,需先将自来水进行脱氧处理。向水池中注入 0.6 m³ 的自来水,然后加入亚硫酸钠和氯化钴进行脱氧。其中氯化钴为催化剂,水中 Co²⁺ 浓度保持在 0.10~0.50 mg/L。亚硫酸钠的投加量按式(1)计算^[3]。

$$G = 7.88 \times V \times C \times K \quad (1)$$

式中: G 为亚硫酸钠投加量, g; V 为测试装置内水的体积, m³; C 为测试时水中溶解氧浓度, mg/L; K 为考虑到药剂中杂质等而设置的安全系数,可以取 1.20~1.50。

为避免脱氧剂投加过量而影响溶解氧浓度的准确性,水中的溶解氧浓度调至 0.5 mg/L 以下即可,并保证稳定时间 >2 min。脱氧完成之后,接通空压机电源,通过调节阀和流量计进行压力和气量调节,待各项条件稳定之后,打开溶解氧记录仪,记录频率为每 15 min 记录 1 次,记录时间为 8 h。通过绘制溶解氧变化曲线,计算氧传质速率等指标,以评定各中空纤维膜的曝气效果。

2 结果与讨论

2.1 泡点的测定

泡点是指在中空纤维膜表面形成第一个肉眼可见气泡时的气相操作压力,无泡曝气过程中需要将操作压力控制在泡点以内。因此,在进行曝气测试之前,应该先测试各膜组件的泡点。将膜组件平铺于反应器底部中央,关闭膜组件出气端阀门,调节进气端气体流量,以肉眼观察到中空纤维膜表面产生第一个气泡时的压力作为泡点,每组膜组件测试 3 次,取平均值。测试结果显示,PTFE 中空纤维膜组

件的泡点约为 6 kPa,PP 中空纤维膜组件的泡点约为 8 kPa。两组膜组件的泡点相差不大,为便于进行对比试验,本研究在低于两种膜材质泡点的相同压力下进行曝气。

2.2 压强对曝气效果的影响

在曝气流量为 36 L/h,即膜通量为 20 L/(m²·h) 条件下,考察压强对曝气效果的影响。曝气充氧过程属于氧传质过程,在氧由气相向液相传递过程中,阻力主要来源于液膜,液膜氧传质微分方程见式(2)^[3],将式(2)积分并整理得到式(3)。

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C_{\infty}^* - C) \quad (2)$$

$$\ln(C_{\infty}^* - C) = \ln(C_{\infty}^* - C_0) - K_{La} \cdot t \quad (3)$$

式中: C 为与曝气时间 t 相对应的水中溶解氧浓度, mg/L; t 为曝气时间, h; K_{La} 为曝气器测试点处的氧总传质系数, h⁻¹; C_{∞}^* 为时间趋于无限大,测试点达到稳定状态时饱和溶解氧的浓度, mg/L; C_0 为测试点在时刻为零时的溶解氧浓度, mg/L。

图 2 为不同压强条件下两组膜组件溶解氧浓度的变化。根据图 2 的数据,得到不同时刻的 $C_{\infty}^* - C$ 值,作 $\ln \frac{C_{\infty}^* - C_0}{C_{\infty}^* - C}$ 与 t 的函数关系曲线,则直线斜率即为 K_{La} ,如图 3 所示。

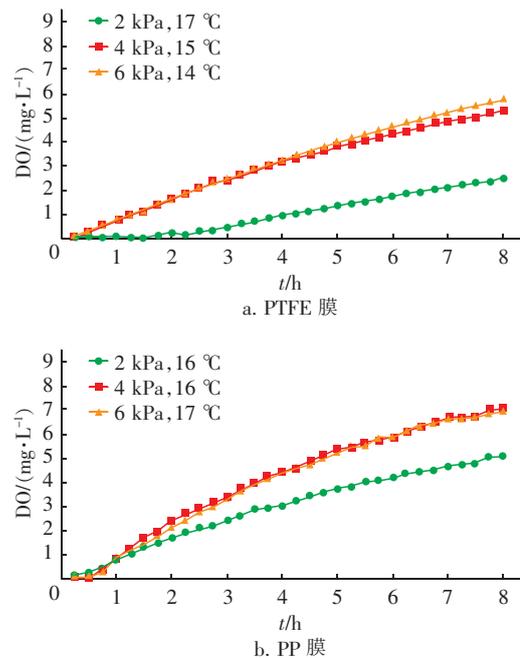


图 2 不同压强条件下两组膜组件溶解氧浓度的变化

Fig.2 Change of dissolved oxygen concentration of two membrane modules under different aeration pressures

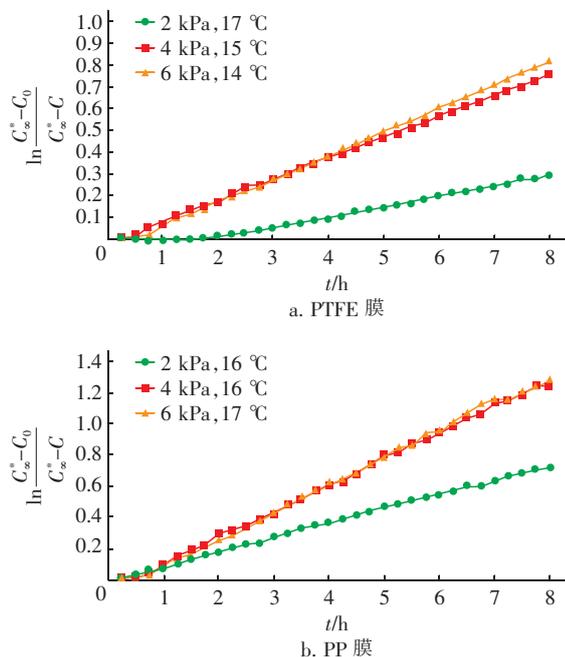


图3 不同压强条件下 $\ln \frac{C_{\infty}^* - C_0}{C_{\infty}^* - C}$ 与 t 的相关关系

Fig. 3 Relationship of $\ln \frac{C_{\infty}^* - C_0}{C_{\infty}^* - C}$ and t under different aeration pressures

由图2可知,随着压强的增加,溶解氧浓度整体呈上升趋势。在曝气时间为8 h,压强为2、4、6 kPa条件下,PTFE膜组件反应池内溶解氧浓度分别达到2.47、5.33、5.74 mg/L,PP膜组件反应池内溶解氧浓度分别达到5.11、7.02、6.97 mg/L。

从图3可以看出,当曝气压强为2、4、6 kPa时,PTFE膜组件的氧传质系数分别为0.048、0.097、0.106 h^{-1} ,PP膜组件的氧传质系数分别为0.093、0.167、0.179 h^{-1} 。根据氧传质系数,可以计算出氧传质速率,即单位时间内单位面积膜丝向水中传递的氧气质量。经计算,在曝气压强为2、4、6 kPa条件下,PTFE膜组件的氧传质速率分别为0.155、0.326、0.364 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,PP膜组件的氧传质速率分别为0.307、0.550、0.577 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。孙临泉^[4]使用的PP膜组件在压强为10 kPa时的氧传质速率为0.557 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,与本试验结果类似。

在曝气压强为2、4、6 kPa的条件下,PTFE膜组件的氧传质效率分别为2.77%、5.82%、6.51%,曝气效率分别为13.94、14.67、10.93 $\text{kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$;PP膜组件的氧传质效率分别为5.48%、9.83%、10.31%,曝气效率分别为27.60、24.78、17.32 $\text{kg}/$

($\text{kW} \cdot \text{h}$)。综上所述可以看出,曝气压强的大小对曝气效果有一定影响,在一定范围内,随着压强的增大,两组膜组件的氧传质速率均呈现上升的趋势。分析原因,当增大气相压力时,气相侧的氧分压越高,充氧推动力越大,充氧效果也越好^[5]。在相同压强条件下,PP膜组件的氧传质速率均高于PTFE膜组件,说明PP膜组件氧传递性能较好,当曝气压强为6 kPa时,两者的氧传质速率均达到最大,但此时曝气效率最低,这是因为压强越大,曝气过程中阻力的损失越大,从而增大曝气充氧过程中所耗理论功率,降低曝气效率^[6]。综合考虑上述因素,选择4 kPa为最佳曝气压强。

2.3 曝气流量对曝气效果的影响

在曝气压强为4 kPa条件下,考察曝气流量分别为18、36、54 L/h[对应的膜通量分别为10、20、30 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]时,PTFE膜组件和PP膜组件溶解氧浓度的变化,结果如图4所示。可以看出,在不同流量条件下,溶解氧浓度随着时间的延长均呈上升趋势。当曝气时间为8 h,曝气流量为18、36、54 L/h时,PP膜组件的溶解氧浓度分别为4.20、7.02、8.75 mg/L,PTFE膜组件溶解氧浓度分别为1.80、5.33、7.06 mg/L。

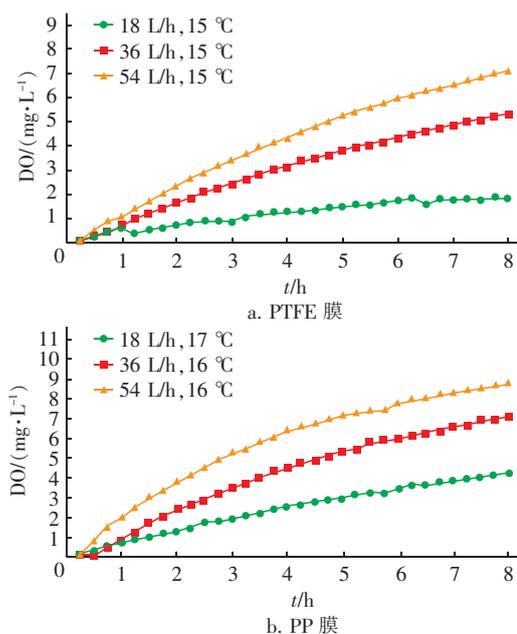


图4 不同曝气流量条件下两组膜组件溶解氧浓度的变化
Fig. 4 Change of dissolved oxygen concentration of two membrane modules under different aeration flow rates

图5为不同曝气流量条件下 $\ln \frac{C_{\infty}^* - C_0}{C_{\infty}^* - C}$ 与 t 的

函数关系曲线。可以看出,当曝气流量为 18、36、54 L/h 时,PTFE 膜组件的氧传质系数分别达到 0.025、0.097、0.155 h^{-1} ,PP 膜组件的氧传质系数分别为 0.073、0.167、0.260 h^{-1} 。根据氧传质系数可计算出氧传质速率,PTFE 膜组件的氧传质速率分别为 0.083、0.326、0.520 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,PP 膜组件的氧传质速率分别为 0.234、0.550、0.865 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;PTFE 膜组件的氧传质效率分别为 2.96%、5.82%、6.19%,PP 膜组件的氧传质效率分别为 8.36%、9.83%、10.30%;PTFE 膜组件的曝气效率分别为 7.45、14.68、15.60 $\text{kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$,PP 膜组件的曝气效率分别为 21.05、24.78、25.95 $\text{kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。

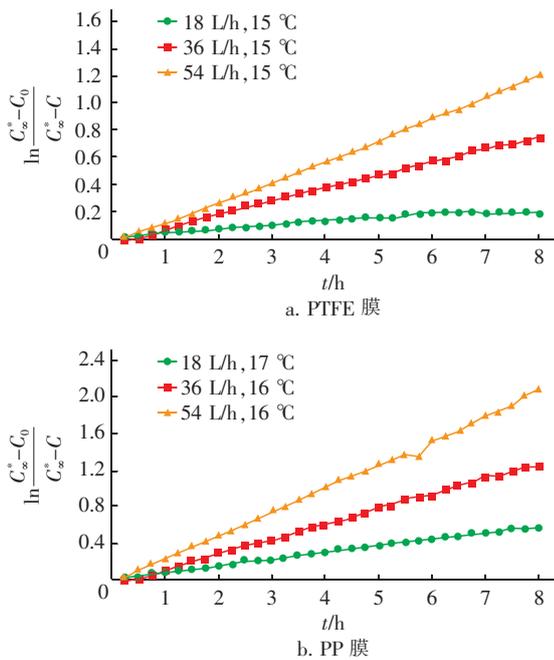


图5 不同曝气流量条件下 $\ln \frac{C_{\infty}^* - C_0}{C_{\infty}^* - C}$ 与 t 的相关关系

Fig. 5 Relationship of $\ln \frac{C_{\infty}^* - C_0}{C_{\infty}^* - C}$ and t under different aeration flow rates

综上所述,曝气流量的大小对曝气效果有直接影响,随着流量的增大,两组膜组件的氧传质速率均呈上升趋势。这是因为曝气流量增大,则减小了液膜厚度,从而减小了传质阻力,增大了氧传质系数;同时,气泡周围的溶液更新较快,有利于保持较大的氧亏,传质推动力大,有利于氧的传递^[7]。在相同流量条件下,PP 膜组件氧传质速率均高于 PTFE 膜组件,这说明 PP 膜组件氧传递性能较好。两者的氧传质速率与曝气流量呈线性增长关系,当曝气压

强为 54 L/h 时,两者的氧传质速率及曝气效率均最大,但此时两者的曝气效率较曝气流量为 36 L/h 的涨幅小,考虑到实际应用中的阻力损失等能耗问题,选择 36 L/h 为最佳曝气流量。

另外,为验证中空纤维膜无泡曝气的优越性,本试验使用普通圆盘曝气器在空气流量为 54 L/h、压强为 4 kPa 条件下进行充氧,试验结果表明,当曝气时间为 8 h 时,曝气盘溶解氧的浓度为 4.05 mg/L,低于 PTFE 膜组件和 PP 膜组件的溶解氧浓度。在该条件下,曝气盘的氧传质系数为 0.068 h^{-1} ,曝气效率为 6.57 $\text{kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$,低于同等条件下 PTFE 和 PP 膜组件的氧传质系数和曝气效率。该结果进一步表明,中空纤维膜无泡曝气具有较好的氧传质性能,远优于传统曝气。

3 结论

① 在一定曝气压强和流量条件下,PP 和 PTFE 两种中空纤维膜组件均能实现无泡曝气,充氧效果优于传统曝气;在相同曝气条件下,PP 中空纤维膜组件的充氧效果相比 PTFE 膜组件要好。

② 随着曝气压强和流量的增大,PP 和 PTFE 两种中空纤维膜组件的氧传质速率均呈上升趋势。

③ 综合考虑氧传质效率和曝气效率,选定两组膜组件的曝气压强为 4 kPa、曝气流量为 36 L/h 是最佳曝气条件,此时 PTFE 膜组件的氧传质系数和曝气效率分别为 0.097 h^{-1} 、14.68 $\text{kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$,PP 膜组件的氧传质系数和曝气效率则分别为 0.167 h^{-1} 、24.78 $\text{kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。

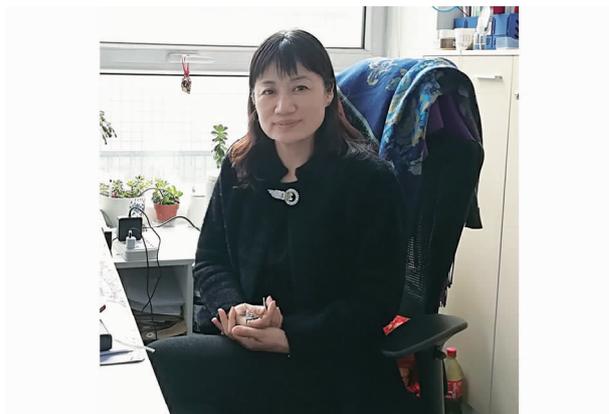
参考文献:

- [1] 李骏. 亲水型中空纤维膜式无泡充氧传递过程及其机理研究[D]. 杭州:浙江大学,2011.
Li Jun. Study on Transfer Processes and Mechanism of Hydrophilic Hollow Fiber Membranes for Bubbleless Aeration[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011 (in Chinese).
- [2] 郑斐. 无泡曝气膜生物反应器的初步研究[D]. 天津:天津大学,2004.
Zheng Fei. Preliminary Study on Membrane Aeration Biofilm Reactor[D]. Tianjin: Tianjin University, 2004 (in Chinese).
- [3] CJ/T 475—2015, 微孔曝气器清水氧传质性能测定[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
CJ/T 475 - 2015, Measurement of Oxygen Mass Transfer

- in Clean Water for Fine Bubble Diffuser[S]. Beijing: Standards Press of China,2015(in Chinese).
- [4] 孙临泉. MABR 技术在城市受污染河道修复中的应用研究[D]. 天津:天津大学,2015.
Sun Linquan. The Application of MABR Technology in the Ecological Restoration of Polluted Urban River[D]. Tianjin:Tianjin University,2015(in Chinese).
- [5] 周英豪,杨宏伟,王小侗,等. 疏水性中空纤维膜的臭氧曝气传质试验[J]. 净水技术,2013,32(5):77-81.
Zhou Yinghao, Yang Hongwei, Wang Xiaomao, *et al.* Experiment for mass transfer in ozone aeration with hydrophobic hollow fiber membrane [J]. Water Purification Technology, 2013, 32(5): 77 - 81 (in Chinese).
- [6] 侯莹,王暄,吕晓龙,等. 疏水性中空纤维微孔膜无泡曝气试验研究[J]. 中国给水排水,2011,27(13):100-102.
Hou Ying, Wang Xuan, Lü Xiaolong, *et al.* Study on bubbleless aeration of hydrophobic hollow fiber microporous membrane[J]. China Water & Wastewater, 2011,27(13):100-102(in Chinese).
- [7] 李小冬,齐鲁,刘国华,等. 通气量对微孔曝气器充氧

性能影响的中试研究[J]. 中国给水排水,2014,30(5):81-84.

Li Xiaodong, Qi Lu, Liu Guohua, *et al.* Impact of airflow rate on oxygen mass transfer in a pilot-scale fine bubble aeration system[J]. China Water & Wastewater,2014,30(5):81-84(in Chinese).



作者简介:押玉荣(1968-),女,河北保定人,本科,高级工程师,主要研究方向为废水处理技术。

E-mail: amyzhang_1990@163.com

收稿日期:2019-06-23

(上接第73页)

- [D]. 西安:西安建筑科技大学,2010.
Gong Yanfei. Binary Adsorption Equilibrium of Volatile Organic Compounds - Water Vapor Mixtures on Activated Carbon[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology,2010(in Chinese).
- [7] 王守滨. 活性炭吸附有机气体对其电阻率影响的研究[D]. 上海:复旦大学,2014.
Wang Shoubin. The Study of the Effect of Its Resistivity after the Activated Carbon Adsorbs Organic Gases[D]. Shanghai:Fudan University,2014(in Chinese).
- [8] 周剑峰,吴祖成. 不同条件对活性炭吸附挥发性有机物的影响[J]. 浙江大学学报:理学版,2013,40(2):201-206.
Zhou Jianfeng, Wu Zucheng. The study of effect of activated carbon adsorbing volatile organic compounds under different conditions [J]. Journal of Zhejiang University: Science Edition, 2013, 40(2):201-206(in

Chinese).



作者简介:张丽丽(1990-),女,江苏南京人,硕士,工程师,主要从事污水处理厂运行管理工作。

E-mail: meiyuanzhanglili@126.com

收稿日期:2019-06-10