(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103043777 A
(43)申请公布日 2013.04.17

(21)申请号 201210525050.2

(22)申请日 2012.12.07

(71)申请人 同济大学
地址 200092 上海市杨浦区四平路 1239 号

(72)发明人 夏四清 徐晓茵 梁郡 沈双 徐岑

(74)专利代理机构 上海德昭知识产权代理有限公司 31204
代理人 陈龙梅

(51)Int.Cl.
C02F 3/00(2006.01)
C02F 3/34(2006.01)
C02F 103/06(2006.01)

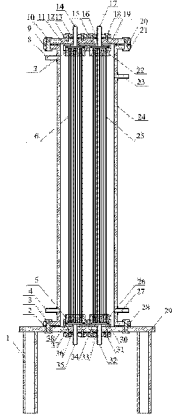
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54)发明名称

以二氧化碳为碳源的回流式氢基质生物膜反应器

(57)摘要

本发明涉及一种以二氧化碳为碳源的回流式氢基质生物膜反应器。包括上端有出水口(8)和回流口(23),下端有进水口(27)和放空口(4)的反应器筒体(24)内有通H_2的1#膜组件和通CO_2的2#膜组件;组成膜组件的膜丝为市售的PVDF中空纤维膜,外径1.0-3.0mm,内径0.5-1.5mm,膜孔径0.01-0.4μm。本发明结构合理,处理效果好,CO_2可为贫营养地下水提供碳源和稳定环境pH值;膜法曝气促进气体在水相中溶解,提高气体利用率,避免传统曝气法中CO_2溢出和浪费;回流系统使反应器内部处于完全混合状态,利于污染物的去除;上下两端通气避免了沿程阻力带来的气体扩散不均匀和利用率低的不足;膜的清洗无需拆卸膜组件即可完成。本发明可有效处理地下水中氧化性污染物。



CN 103043777 A

1. 一种以二氧化碳为碳源的回流式氢基质生物膜反应器，包括反应器筒体（24），以及其上部的出水口（8）和回流口（23），下部的放空口（4）和进水口（27），顶端的上端法兰（21），通过上螺栓（10）将法兰盖（20）和上端法兰（21）固定在一起；反应器筒体（24）底端设有下端法兰（28），通过固定螺栓（3）将下端法兰（28）与法兰底座（29）固定在一起；法兰底座（29）和支架（1）固定焊接为一个整体，其特征是：反应器筒体（24）内设有内部通 H_2 的 1# 膜组件和内部通 CO_2 的 2# 膜组件；

其中 1# 膜组件由 1# 膜组件膜丝（6）、顶端的 1# 膜组件上端外螺纹套筒（7）、上端氢气防漏垫圈（11）和上端氢气管内螺纹套筒（14），底端的 1# 膜组件下端外螺纹套筒（5）、下端氢气防漏垫圈（38）和下端氢气管内螺纹套筒（35）组成；下端氢气管内螺纹套筒（35）贯穿法兰底座（29）与氢气管连接，上端氢气管内螺纹套筒（14）贯穿法兰盖（20）与氢气管连接；

2# 膜组件由 2# 膜组件膜丝（25）、顶端的 2# 膜组件上端外螺纹套筒（22）、上端二氧化碳防漏垫圈（19）和上端二氧化碳管内螺纹套筒（17）、底端的 2# 膜组件下端外螺纹套筒（26）、下端二氧化碳防漏垫圈（30）和下端二氧化碳管内螺纹套筒（32）组成；下端二氧化碳管内螺纹套筒（32）贯穿法兰底座（29）与二氧化碳管连接，上端二氧化碳管内螺纹套筒（17）贯穿法兰盖（20）与二氧化碳管连接；

上述 1# 膜组件膜丝（6）和 2# 膜组件膜丝（25）均采用市售的 PVDF 中空纤维膜，外径 1.0-3.0mm，内径 0.5-1.5mm，膜孔径 0.01-0.4μm。

以二氧化碳为碳源的回流式氢基质生物膜反应器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以二氧化碳为碳源的回流式氢基质生物膜反应器，具体是采用二氧化碳为无机碳源，利用氢自养菌生物膜对污染水进行净化处理的回流式氢基质生物膜反应器，属于环境工程和市政工程的地下水中氧化性污染物质的处理技术领域。

背景技术

[0002] 在我国的不少地区地下水的氧化性污染物质污染相当严重，这些氧化性物质主要包括离子化合物如硝酸盐、硫酸盐、溴酸盐等，氧化态重金属和挥发性有机物质如氯仿、对硝基氯苯等。

[0003] 氢基质生物膜技术是一种自养生物还原方法，具有清洁、无残留、利用率高、成本低廉、无须后续生物稳定性处理等优点，适用于有机碳源缺乏的地下水处理。该技术采用氢气作为电子供体，中空纤维膜作为生物膜载体。氢气从中空纤维膜内部通过无泡扩散方式扩散到膜外，被膜表面的微生物利用；同时，氧化性物质被还原而达到净水目的，如硝酸盐被彻底还原为无毒的氮气，溴酸盐被还原成低毒的溴离子。

[0004] 目前氢基质生物膜反应器在我国的使用在实验室研究较多，如申请号200810202126.1，该专利筒体内底有水下搅拌器，下部有与内壁固结的固定支架装置，内部有通过纤维膜密封胶将两端的中空纤维膜和膜组件端头套筒固结并密封的可拆卸中空纤维膜组件，膜组件端头套筒通过内螺纹紧固套筒分别与底端的膜组件支架和顶端与法兰盖固结的膜组件固定件连接，法兰盖上有氢气管接头。氢气可经由膜组件端头套筒进入中空纤维膜内部并以无泡扩散的方式扩散到膜丝外表面。通过长期的运行实践，上述专利中的氢基质生物膜反应器运行稳定，处理效果良好，但存在以下五个问题需要进一步改进：

[0005] 1）氢自养还原菌在还原氧化性污染物时会产生一定的OH^-，使溶液pH值持续升高，不仅影响出水水质，甚至超出氢自养还原菌的适宜生长范围，对微生物活动造成抑制。上述专利采用在进水中加入浓度约0.004M的磷酸盐缓冲对的方法维持反应器pH值稳定，但磷酸盐在反应过程中不能降解，引入了二次污染，同时高浓度的磷酸盐缓冲盐易与地下水中硬度离子结合成沉淀；

[0006] 2）地下水中缺少氢自养还原菌生长必需的无机碳源，上述专利采用投加$NaHCO_3$作为无机碳源，在处理硬度较大的地下水时，若反应器pH值偏大，易形成$CaCO_3$沉淀附着在膜丝表面，造成中空纤维膜的钙化，对氢气和污染物的传质不利，影响出水水质；

[0007] 3）上述专利中反应器内液体的完全混合状态由装置底部的磁力搅拌器实现，虽然一定程度上节省了能耗，但混合效果欠佳，且不利于反应器的进一步扩大设计，限制了其在实际工程应用中的推广；

[0008] 4）上述专利受到底端磁力搅拌器的限制，中空纤维膜组件顶端通氢气，底端密封，氢气在传输过程中受到沿程阻力影响扩散不均，导致膜丝表面生物膜顶端较厚，底端较薄，氢气利用效率低；

[0009] 5）上述专利无反冲洗设计，洗膜时需将反应器完全拆卸才可将膜组件取出，操作

不便且易损伤膜组件。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种利用二氧化碳为碳源的回流式氢基质生物膜反应器。该反应器处理效果好，气体利用率高，膜的清洗无需拆卸膜组件即可完成。

[0011] 为达上述目的，本发明利用膜曝气方法通入 CO_2 气体，CO_2 溶于水后产生的 H_2CO_3 可中和氧化性污染物，还原过程中产生的 OH^- 生成 HCO_3^-，HCO_3^- 可作为氢自养还原菌生长必需的无机碳源被其利用。通过调节 CO_2 分压可调节反应器内溶液 pH 值在氢自养还原菌适宜生长的范围内，并有效控制 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子的沉淀。该反应器采用回流式搅拌，通过高速回流使反应器内溶液混合均匀，当生物膜过厚时，可通过高速反冲洗进行洗膜。该装置的中空纤维膜组件采用两端通气（H_2、CO_2）的方式，补偿了气体传输过程中的沿程阻力，使气体分压在膜丝内部更均匀。综上所述，该装置具有挂膜容易，无需添加缓冲盐，气体利用率高，污染物去除效率高，膜组件易于清洗的特点，解决了基于氢基质的生物膜反应器因氢气利用效率低、需额外投加缓冲盐和碳源以及过厚生物膜不易清洗等限制其推广应用的问题。

[0012] 本发明的技术方案如下：包括反应器筒体，以及其上部的出水口和回流口，下部的放空口和进水口，顶端的上端法兰，通过上螺栓将法兰盖和上端法兰固定在一起；反应器筒体底端设有下端法兰，通过固定螺栓将下端法兰与法兰底座固定在一起；法兰底座和支架固定焊接为一个整体，其特征是：其中 1# 膜组件由 1# 膜组件膜丝、顶端的 1# 膜组件上端外螺纹套筒、上端氢气防漏垫圈和上端氢气管内螺纹套筒，底端的 1# 膜组件下端外螺纹套筒、下端氢气防漏垫圈和下端氢气管内螺纹套筒组成；下端氢气管内螺纹套筒贯穿法兰底座与氢气管连接，上端氢气管内螺纹套筒贯穿法兰盖与氢气管连接；

[0013] 2# 膜组件由 2# 膜组件膜丝、顶端的 2# 膜组件上端外螺纹套筒、上端二氧化碳防漏垫圈和上端二氧化碳管内螺纹套筒、底端的 2# 膜组件下端外螺纹套筒、下端二氧化碳防漏垫圈和下端二氧化碳管内螺纹套筒组成；下端二氧化碳管内螺纹套筒贯穿法兰底座与二氧化碳管连接，上端二氧化碳管内螺纹套筒贯穿法兰盖与二氧化碳管连接；

[0014] 上述 1# 膜组件膜丝和 2# 膜组件膜丝均采用市售的 PVDF 中空纤维膜，外径 1.0-3.0mm，内径 0.5-1.5mm，膜孔径 0.01-0.4μm。

[0015] 与现有技术比较本发明具有如下效果和优点

[0016] 1. 由于本发明反应器筒体内设有内部通 H_2 的 1# 膜组件和内部通 CO_2 的 2# 膜组件，利用中空纤维膜曝二氧化碳（CO_2）取代传统的外加碳酸氢钠（$NaHCO_3$）方式为氢自养还原菌生长提供必需的无机碳源；通过合理控制 CO_2 分压，中和氧化性污染物降解过程中产生的氢氧根（OH^-），使反应器内 pH 值控制在适宜氢自养还原菌生长的范围内，同时避免高硬度实际地下水处理过程中硬度离子的沉淀，因此，应用 CO_2 可同时实现为贫营养地下水提供碳源和稳定环境 pH 值的要求。

[0017] 2. 由于本发明反应器筒体上部略低于出水口处设回流口，通过回流管与下部的进水管连接，在正常运行或洗膜时，回流速度可分别满足使筒体内溶液混合均匀或有效冲刷膜表面的需要。

[0018] 3. 由于本发明反应器通过无泡扩散膜曝气方法使 CO_2 进入反应器，增大气相与水相的接触面积，促进其在水相中的溶解，避免传统曝气方法中 CO_2 气体的溢出和浪费，使 CO_2

的利用率得到提高。

[0019] 4. 由于本发明反应器用高速回流取代专利 200810202126.1 中的磁力搅拌器，使混合更均匀；同时，使用磁力搅拌器限定了反应器的体积范围，改用高速回流后，可对反应器进行扩大设计，提高污染物的负荷。

[0020] 5. 本发明的两束中空纤维膜组件上下两段均可通气，避免了沿程阻力造成的气体不均匀扩散，使膜丝表面的微生物更均匀地生长。

[0021] 6. 当反应器运行一段时间后，膜丝外表面生物膜过厚时需要进行洗膜。本发明可采用高速回流对膜面进行冲洗，洗膜时进水管改接清水，开启进水泵和回流泵，并将其转速在原有基础上适当增加，简单易行，无需将反应器拆开，降低了膜组件受损的风险，有利于反应器的后期维护。

[0022] 7. 由于本发明反应器筒体上端略低于出水口处设有回流口，与进水口通过回流泵连接；回流速度为进水流速的 50-150 倍；通过回流使反应器内溶液混合均匀，取代传统的磁力搅拌器，利于反应器的进一步扩大设计。

[0023] 8. 本反应器采用两个膜组件（1# 和 2#）：1# 膜组件上下两端均连接氢气管内螺纹套筒；膜组件外螺纹套筒底部铺设氢气防漏垫圈，氢气管内螺纹套筒通过螺纹与之固定在一起；膜组件上下两端的氢气管内螺纹套筒可分别连接氢气管，实现两端通氢气；2# 膜组件亦通过上述方法实现两端通二氧化碳；两端通气的技术可补偿气体传输过程中的沿程阻力，使生物膜更均匀地生长。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明的反应器主视图

[0025] 图 2 为本发明的反应器顶视图

[0026] 图 3 为本发明的工艺流程图

[0027] 图中：

[0028] 1- 支架；2- 下端法兰垫圈；3- 下螺栓；4- 放空口；5-1# 膜组件下端外螺纹套筒；6-1# 膜组件膜丝；7-1# 膜组件上端外螺纹套筒；8- 出水口；9- 上端法兰垫圈；10- 上螺栓；11- 上端氢气防漏垫圈；12- 上端氢气管固定片；13- 上端氢气管固定垫圈；14- 上端氢气管内螺纹套筒；15- 上端二氧化碳管固定片；16- 上端二氧化碳管固定垫圈；17- 上端二氧化碳管内螺纹套筒；18- 上螺钉；19—上端二氧化碳防漏垫圈；20—法兰盖；21—上端法兰；22—2# 膜组件上端外螺纹套筒；23—回流口；24—反应器筒体；25—2# 膜组件膜丝；26—2# 膜组件下端外螺纹套筒；27—进水口；28—下端法兰；29—法兰底座；30—下端二氧化碳防漏垫圈；31—下螺钉；32—下端二氧化碳管内螺纹套筒；33—下端二氧化碳管固定垫圈；34—下端二氧化碳管固定片；35—下端氢气管内螺纹套筒；36—下端氢气管固定垫圈；37—下端氢气管固定片；38—下端氢气防漏垫圈。

具体实施方式

[0029] 首先进行反应器筒体的制作，反应器筒体 24 和上端法兰 21、下端法兰 28 均由有机玻璃材料制成并通过焊接工艺连为一个整体，法兰底座 29 和支架 1 也采用焊接的工艺连接在一起。随后在反应器筒体 24 的相应位置打孔，并焊接短管分别作为出水口 8、进水口 27、

回流口 23 和放空口 4。

[0030] 然后依次进行 1# 和 2# 膜组件的组装。1# 膜组件内部通 H_2，由上端氢气管内螺纹套筒 14、下端氢气管内螺纹套筒 35、上端氢气防漏垫圈 11、下端氢气防漏垫圈 38、1# 膜组件上端外螺纹套筒 7、1# 膜组件下端外螺纹套筒 5 和 1# 膜组件膜丝 6 组成。1# 膜组件膜丝 6 采用市售的 PVDF 中空纤维膜，外径 1.0-3.0mm，内径 0.5-1.5mm，膜孔径 0.01-0.4μm。1# 膜组件有 100-200 根中空纤维膜，中空纤维膜的两段分别套入 1# 膜组件上端外螺纹套筒 7 和 1# 膜组件下端外螺纹套筒 5，并确定两段间距和反应器筒体 24 高度相匹配。然后用环氧树脂胶填充 1# 膜组件膜丝 6 的两端与相对应膜组件外螺纹套筒之间的空隙，保证膜丝与套筒粘结牢固且无缝隙，同时每根中空纤维膜膜丝两端开口不密封。这样，氢气可进入中空纤维膜膜丝内部，再由表面的膜孔扩散到膜外。在膜组件外螺纹套筒底部铺设氢气防漏垫圈，氢气管内螺纹套筒通过螺纹与之固定在一起形成一个完整的膜组件。2# 膜组件内部通 CO_2，由上端二氧化碳管内螺纹套筒 17、下端二氧化碳管内螺纹套筒 32、上端二氧化碳防漏垫圈 19、下端二氧化碳防漏垫圈 30、2# 膜组件上端外螺纹套筒 22、2# 膜组件下端外螺纹套筒 26 和 2# 膜组件膜丝 25 组成。其材质、规格与组装方式与 1# 膜组件相同。

[0031] 最后进行反应器的组装，组装时首先把反应器筒体 24 与法兰底座 29 和支架 1 固定在一起，中间通过下端法兰垫圈 2 密封，并用固定螺栓 3 固定。分别将 1# 和 2# 膜组件竖直置于反应器筒体内，把下端氢气管内螺纹套筒 35 上的氢气管连接端和下端二氧化碳管内螺纹套筒 32 上的二氧化碳管连接端通过底座法兰 29 上的圆孔穿出于反应器外。在氢气管连接端上依次套入下端氢气管固定垫圈 36 和下端氢气管固定片 37，二氧化碳管连接端上依次套入下端二氧化碳固定垫圈 33 和下端二氧化碳固定片 34。用下螺钉 31 分别将下端氢气管固定片 37、下端二氧化碳固定片 34 和底座法兰 29 固定在一起。接下来在反应器筒体 24 顶端依次放上上端法兰垫圈 9 和法兰盖 20，并使 1# 和 2 膜组件中上端氢气管内螺纹套筒 14 的氢气管连接端和上端二氧化碳管内螺纹套筒 17 的二氧化碳管连接端通过法兰盖 20 中心点圆孔穿出反应器外。在氢气管连接端上依次套入上端氢气管固定垫圈 13 和上端氢气管固定片 12，二氧化碳管连接端上依次套入上端二氧化碳固定垫圈 16 和上端二氧化碳固定片 15。用上螺钉 18 将上端氢气管固定片 12、上端二氧化碳管固定片 15 和法兰盖 20 固定在一起。最后，用上螺栓 10 将法兰盖 20 和反应器筒体 24 固定在一起。反应器组装完成后按照图 3 所示方法把进水泵、回流泵、进水管、回流管、放空管、出水管、氢气管和二氧化碳管连接完整。

[0032] 工作原理和效果

[0033] 本发明装置运行时，H_2 和 CO_2 分别以一定压力通过气体管路进入 1# 和 2# 膜组件中空纤维膜膜丝内部，再通过膜丝表面的微孔以无泡扩散方式扩散至膜丝外部。CO_2 溶于水中形成 H_2CO_3，并中和氧化性污染物降解过程中产生的 OH^- 形成 HCO_3^-；氢气则作为电子供体被附着在膜丝表面的生物膜利用。含有硝酸盐等氧化性污染物的受污水由进水泵提供动力，经进水管从筒体底部进水口进入反应器，同时进水口 27 和回流口 23 由回流管连通，中间经回流泵提供动力，使得筒体内形成回流，使筒体内的水流呈完全混合流。氢气经膜孔扩散后，再由从生物膜的内部向外部扩散，同时水中的污染物质由生物膜外部向内部扩散，逆向扩散导可提高气体和底物的利用速率。微生物利用 HCO_3^- 作为无机碳源，以氧化性污染物为底物，利用氢气提供的电子将氧化性污染物还原成低毒或无毒的形态，还原产物或形成沉

淀被生物膜吸附，或回到水体中。净化后的水由顶部的出水口 8 溢流而出。

[0034] 生物膜生长过厚时，氢气传质将受到一定阻碍从而导致去除效果下降，同时，外层的老膜脱落后随出水排出影响出水水质。当上述情况发生时，可对反应器进行洗膜，洗膜时进水管改接清水，开启进水泵和回流泵，并将其转速在原有基础上调大，具体流速和冲洗时间视膜生长情况而定。

[0035] 本发明在受氧化性物质污染的地下水源处理中有着广泛的应用前景，如应用于含高硝酸盐的地下水，矿区地下水（重金属污染）、干洗行业废水（含氯仿类污染物）污染的地下水等。

[0036] 用本发明处理含有硝酸盐的地下水，处理水量 5.76L/d，硝酸盐浓度 10-20mgN/L。实验采用有效容积 3.46L，筒体内径 Φ100mm，高 500mm 的装置。中空纤维膜采用市售的外径 1.5mm，内径 0.85mm，膜孔径 0.1μm，单个膜组件共有 130 根中空纤维膜，反应器内共设两个膜组件，一束通 H_2，一束通 CO_2，总有效膜面积 5500cm^2。H_2 供气压力为 0.04Mpa，CO_2 供气压力为 0.05Mpa。驯化期接种城市污水处理厂缺氧池活性污泥，接种量约为 50mL(MLSS=3000mg/L)。接种污泥用灭菌注射器从放空管 4 打入反应器，将含有接种污泥的污水在反应器中循环 2d，使中空纤维膜表面形成初步生物膜。然后进行 40d 的硝酸盐驯化启动阶段。平均水力停留时间 14.4h。运行 10d 后，出水硝酸盐浓度稳定为零，pH 值控制在 7-7.5 内。

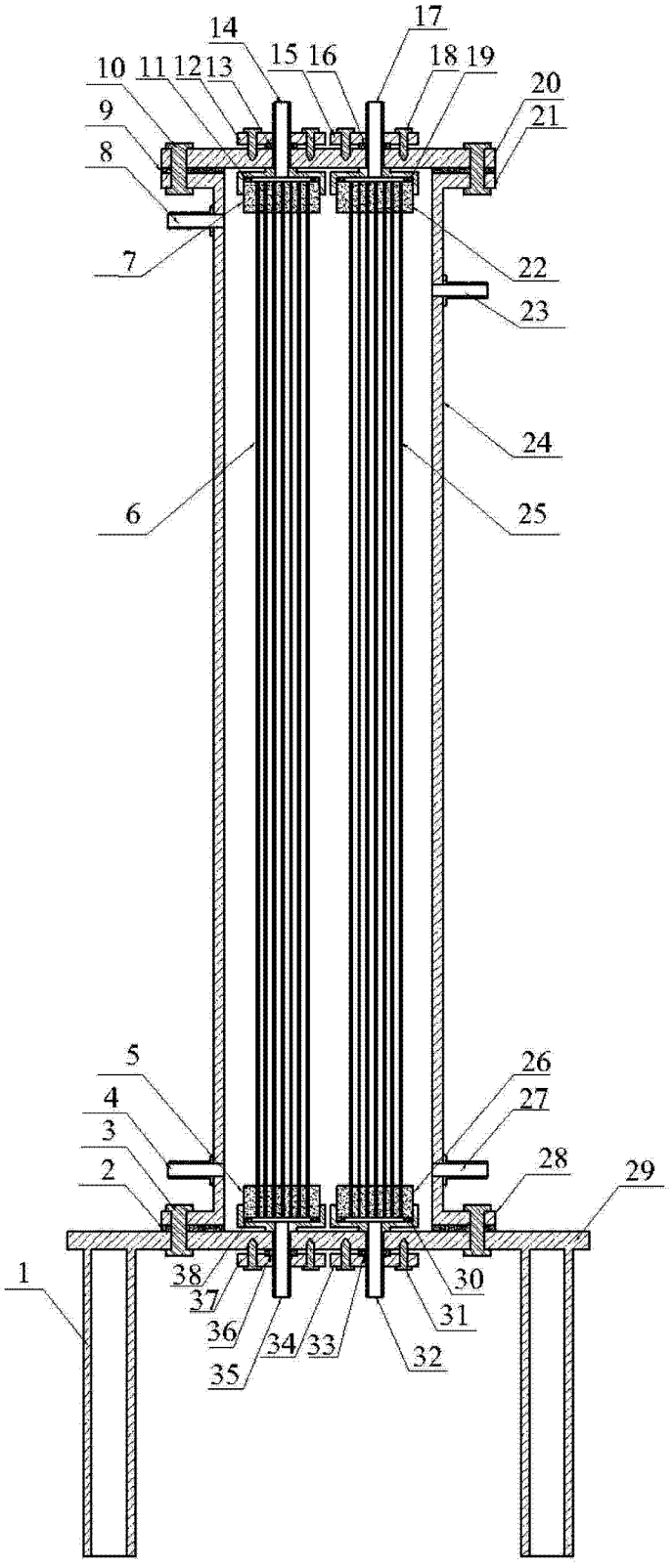

14
17
15
16
18
19
10
11
12
13
20
9
21
8
7
22
23
24
6
25
5
26
4
27
3
28
29
2
1
38
30
37
31
36
34
33
32
35

图 1

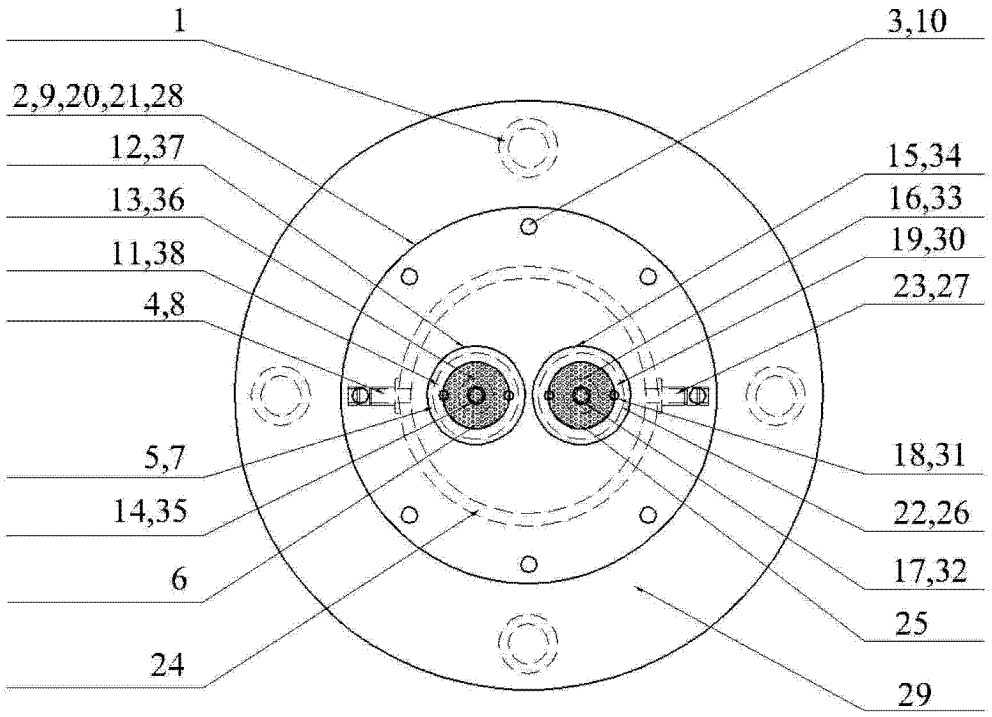

1
2,9,20,21,28
12,37
13,36
11,38
4,8
5,7
14,35
6
24
3,10
15,34
16,33
19,30
23,27
18,31
22,26
17,32
25
29

图 2

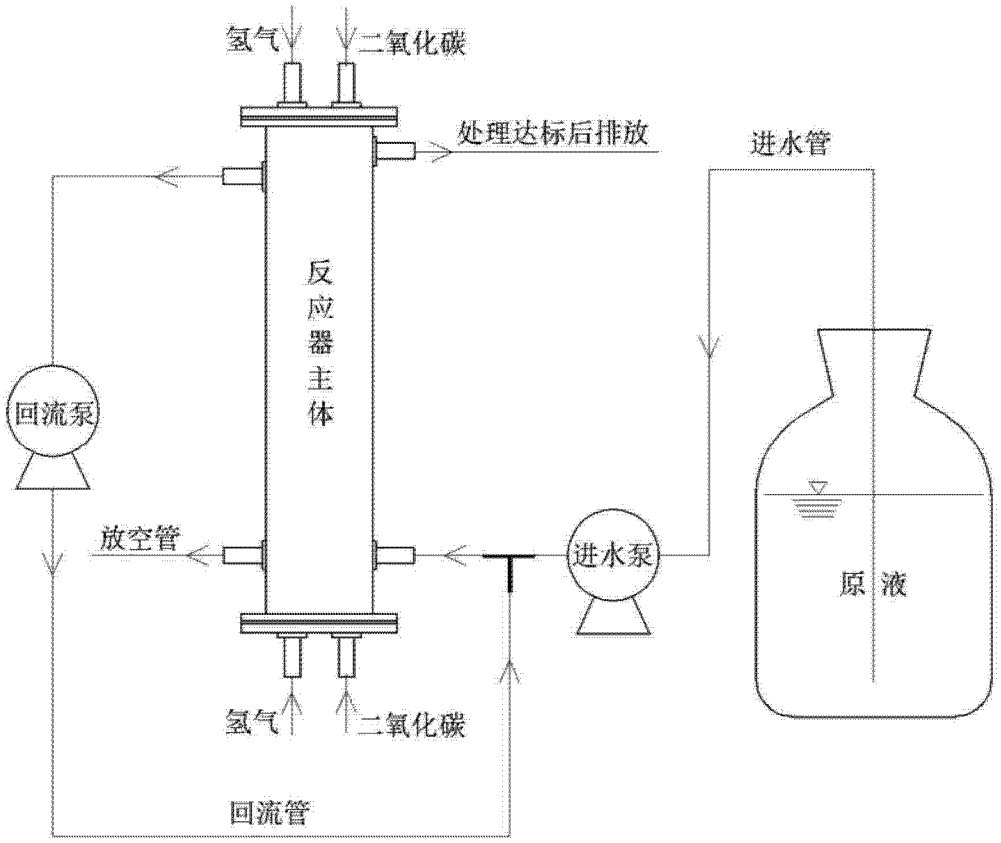

氢气
二氧化碳
处理达标后排放
进水管
反应器主体
回流泵
放空管
进水泵
原液
氢气
二氧化碳
回流管

图 3