

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2012.05.011

利用浸没式超滤膜处理热电厂冷却水的试验

浩长江^{1,3}, 操家顺^{1,2,3}

(1. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 3. 水资源高效利用与工程安全国家工程研究中心, 江苏 南京 210098)

摘要:依托角直污水处理厂再生水回用工程, 研究利用浸没式超滤膜处理热电厂冷却水回用作为印染工艺漂洗用水的可行性以及采用混凝沉淀预处理对超滤膜污染的影响。结果表明:①采用浸没式超滤膜处理电厂冷却水, 对浊度、总铁和 COD 的平均去除率分别为 98.2%、96.9% 和 43.2%, 出水水质稳定, 能够满足印染企业漂染用回用水的水质要求;②增加混凝沉淀的预处理程序, 对水体中污染物有很好的去除效果, 能减缓超滤膜表面的不可逆污染, 减少超滤膜的化学清洗次数, 改善超滤膜的过滤性能, 提高超滤膜的过滤通量。

关键词:浸没式超滤膜; 热电厂冷却水; 废水处理; 混凝沉淀; 膜污染

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-6933(2012)05-0052-05

Treatment of cogeneration plant cooling water by submerged ultrafiltration membrane

HAO Chang-jiang^{1,3}, CAO Jia-shun^{1,2,3}

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. Key Laboratory for Integrated Regulation and Resources Exploitation on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;
3. National Engineering Research Center of Water Resources Efficient Utilization and Engineering Safety, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: A water reclamation project was carried out in the Luzhi Wastewater Treatment Plant to study the feasibility of treatment of cogeneration plant cooling water by submerged ultrafiltration membranes for the reuse of dyeing water and the influence of coagulating sedimentation pre-processing on the ultrafiltration membrane pollution. The results show the following: (a) The removal rates of turbidity, total iron, and COD were 98.2%, 96.9%, and 43.2%, respectively, and the effluent of the submerged ultrafiltration membrane met the water quality requirements for the reuse of dyeing water. (b) Coagulating sedimentation pre-processing can effectively remove the pollutants in the water. It can alleviate the irreversible pollution on the surface of the ultrafiltration membrane, reduce the frequency of chemical cleaning, improve the filtration performance, and increase the filtration flux of the ultrafiltration membrane.

Key words: submerged ultrafiltration membrane; cogeneration plant cooling water; wastewater treatment; coagulating sedimentation; membrane fouling

印染行业是我国的用水大户, 每 100 m 织物耗水 1.5 ~ 4.0 t, 而我国是个缺水国家, 如此消耗淡水, 将严重制约经济社会的发展。为实现节能减排, 利用超滤膜进行废水回收利用已成为当今水处理界研究的热点之一^[1-2]。通常采用“混凝+砂滤”方式对热电厂冷却水进行回收利用后作为印染企业的漂

基金项目: 国家水体污染控制与治理重大科技专项(2008ZX07313-006); 2008 年度高等学校科技创新重大培育资金资助项目(708047); 江苏省太湖治理科研课题(TH2010201)

作者简介: 浩长江(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术。E-mail: wudi-xzy@163.com

洗用水,但对采用超滤膜处理热电厂冷却水作为印染企业漂洗用水的研究很少。

超滤是一种加压膜分离技术,利用压力活性膜在外界推动力(压力)作用下截留水中胶体、颗粒和分子量相对较高的物质。超滤膜表面的微孔筛选可截留分子量为 10 000 ~ 30 000 的物质,而水分子和分子量小于 300 ~ 500 的溶质则透过超滤膜。当水通过超滤膜后,水中所含有的大部分胶体和大量的有机物等被去除,从而使水得到净化。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验依托角直污水处理厂再生水回用工程开展同步中试研究。角直污水处理厂再生水回用工程以污水处理厂附近的角直热电厂冷却水作为原水,采用美能外压式中空纤维 SMM-1525 浸入式膜组件进行水处理,设计处理规模为 4 000 m³/d。再生水回用工程设计采用混凝沉淀+超滤工艺,但混凝沉淀工艺在实际中并未运行。再生水回用工程建成之后,可以满足角直污水处理厂周边印染企业的漂洗用水需求。同步开展的中试研究采用美能外压式中空纤维 SMM-1010 浸入式膜组件,水处理能力为 24 m³/d。角直污水处理厂再生水回用工程与中试研究所采用的超滤膜组件主要工艺参数对比见表 1。

由表 1 可见,两种型号的膜除了尺寸、膜面积和通量有所差别外,其材质和孔径等参数均相同。美能 SMM 系列超滤膜采用一种将水由外向内负压抽吸的设计结构,进水通道完全开放,适于处理高浊

度、高悬浮物与富含有机物的废水,对水质不稳定的进水亦有较强的抗冲击能力。超滤膜装置流程示意图见图 1。

热电厂冷却水经混凝沉淀池(实际运行中未加混凝剂)后进入超滤膜池,经超滤装置截留吸附后,出水进入清水池用于回用。超滤装置采用连续曝气方式运行,排泥周期为 2.5 h,超滤装置运行一个周期后投加次氯酸钠进行药洗清洁。中试研究的超滤膜装置运行方式与角直污水处理厂再生水回用工程完全相同。

1.2 试验用水

角直污水处理厂再生水回用工程和中试研究的进水水源均为角直热电厂冷却水,回用水的水质指标参照 GBT19923—2005《城市污水再生利用-工业用水水质》,具体水质指标见表 2。

表 2 热电厂冷却水水质指标

项 目	$\rho(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Fe})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{CaCO}_3)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	浊度/ NTU	pH	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
波动范围	17 ~ 32.5	0.66 ~ 2.01	153 ~ 182	15.1 ~ 35	7 ~ 8	560 ~ 602
平均值	20.5	1.35	165	23.5	7.4	580
回用标准	≤60	≤0.3	≤450	≤5	6.5 ~ 8.5	≤1500
水质	达标	超标	达标	超标	达标	达标

从表 2 可见,热电厂冷却水的 COD、总硬度和 pH 等指标均符合回用水要求,而总铁和浊度存在超标现象。

1.3 分析监测方法

本试验分析监测方法均采用国家规定的标准方法^[3],其中,浊度采用 HACH-2100Q 测定,总铁采用邻菲罗啉分光光度法测定,COD 采用重铬酸钾滴定

表 1 角直污水处理厂再生水回用工程与中试研究所采用的超滤膜组件主要工艺参数对比

超滤膜	膜材料	尺寸 (长×宽×高)/mm	集水管口	空气入口	有效膜面积/m ²	膜丝内径/ 外径/mm	孔径/ μm	通量/ (L · h ⁻¹)	过滤方式	黏结材料	集水管材料
SMM-1525 超滤膜	PVDF	571×45×1535	OD32 UPVC	OD20 UPVC	25	0.6/1.2	<0.1	250 ~ 1 250	外压	环氧树脂	ABS
SMM-1010 超滤膜	PVDF	571×45×815	OD32 UPVC	OD20 UPVC	10	0.6/1.2	<0.1	100 ~ 500	外压	环氧树脂	ABS

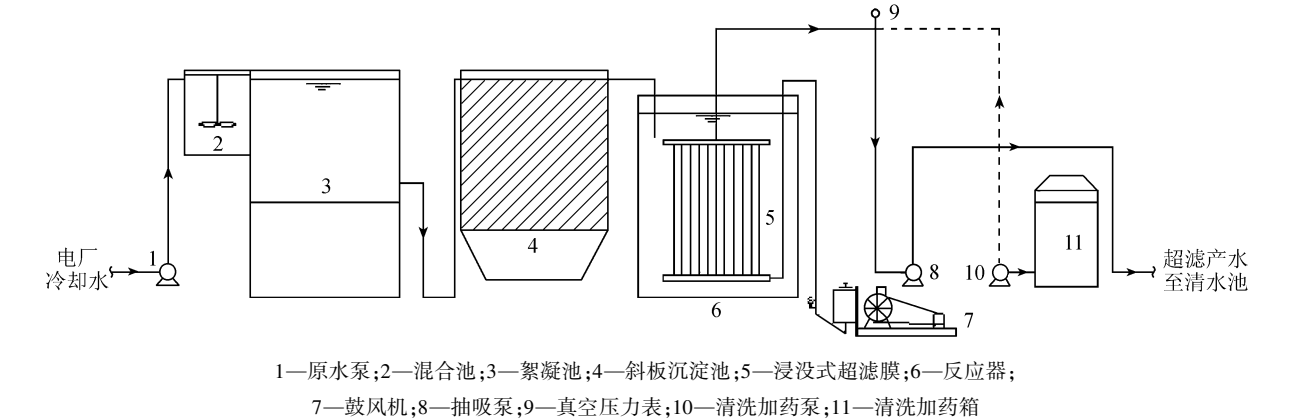


图 1 超滤膜装置示意图

法测定;总硬度采用 EDTA 滴定法测定,UV₂₅₄ 采用紫外分光光度计测定。

2 试验结果与讨论

2.1 超滤膜对污染物的去除效果

2.1.1 浊度去除效果

超滤过程是一物理筛分过程,能有效截留无机颗粒物及大分子有机物等胶体杂质^[4]。水体中浊度过高,容易增加超滤膜负荷,从而影响出水水质。超滤膜对浊度的去除效果见图 2。试验阶段超滤装置进水浊度为 15.1~35.0 NTU,出水浊度为 0.18~0.61 NTU,浊度平均去除率高达 98.2%。这说明超滤装置对浊度具有良好的去除效果,是截留悬浮颗粒和胶体的有效屏障。

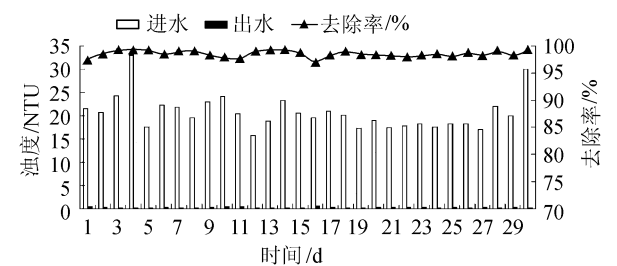


图 2 超滤膜对浊度的去除效果

2.1.2 总铁去除效果

超滤装置能够去除水体中呈胶体或者悬浮物性质的铁,但不能去除水中离子态的铁。水体中悬浮态或胶体态的铁容易攀附在超滤膜表面,造成超滤膜污染。超滤装置对总铁的去除效果见图 3。试验阶段超滤装置进水中的总铁质量浓度为 0.66~2.01 mg/L,出水中的总铁质量浓度为 0~0.13 mg/L,平均去除率为 96.9%。这也说明进水中的总铁主要以悬浮态和胶体状态存在。出水中总铁质量浓度均小于 0.3 mg/L,满足印染漂洗用水的水质要求。

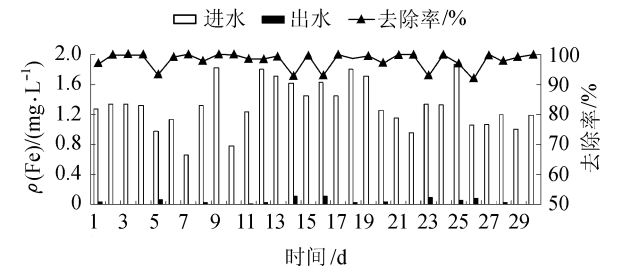


图 3 超滤膜对总铁的去除效果

2.1.3 COD 去除效果

超滤装置对有机物的去除主要依靠截留吸附等作用,去除效果与膜孔径有很大关系。试验阶段超滤装置对 COD 的处理效果见图 4。进水中 COD 质量浓度为 17.0~32.5 mg/L,出水中 COD 质量浓度为 9.2~15.2 mg/L,平均去除率为 43.2%。可见,

超滤装置对 COD 的去除率并不高。原因是水体中的大部分有机物能溶解于水,并且有机物分子量较小,难以被超滤膜截留。但超滤出水中 COD 质量浓度低于印染漂洗用水水质指标,可满足回用要求。

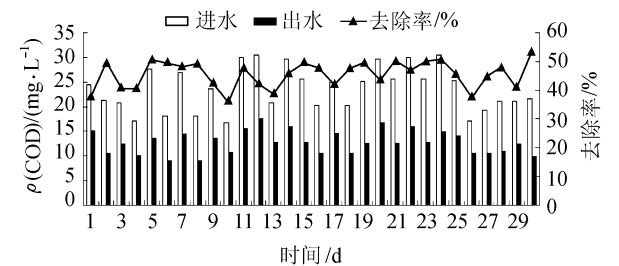


图 4 超滤膜对 COD 的去除效果

2.2 混凝沉淀与超滤膜污染

应用超滤技术时,被处理原料液中的微粒胶体离子和溶质分子等与超滤膜存在物理化学作用和机械作用而吸附或沉积在超滤膜表面或超滤膜孔内,使超滤膜孔径变小或堵塞,从而形成膜污染^[5]。如果超滤膜装置的进水水质较差,运行一段时间后,膜污染会比较严重。为缓解超滤膜被污染程度,需要对进水进行一定的预处理。张艳等^[6]采用混凝沉淀-浸没式超滤膜中试装置处理河水,结果表明,超滤出水的浊度小于 0.1 NTU, $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}}) = 0.8 \sim 1.09 \text{ mg/L}$ 。董秉直等^[7]的研究表明,采用混凝进行超滤预处理,可以减缓超滤膜通量的下降。而 Carroll^[8]的试验表明,混凝去除造成超滤膜污染的主要物质(中性亲水性物质)的效果比较差,它不能防止膜污染,只能减缓膜污染。为了研究混凝沉淀对超滤膜污染的影响,笔者对采用混凝沉淀预处理的中试超滤膜装置与无混凝沉淀预处理环节的角直污水处理厂再生水回用工程进行对比研究。

2.2.1 污染物去除效果

水体中的有机物是造成超滤膜污染的主要因素^[9-10]。UV₂₅₄ 值反映的是水中天然存在的腐殖质类大分子有机物以及含 C=C 双键和 C=C 双键的芳香族化合物的多少,能够作为水体中总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)以及三卤甲烷(THMs)的前驱物(THMFP)等指标的替代参数^[11]。水体中含有的腐殖酸类大分子物质会堵塞膜孔,形成滤饼层,造成膜的不可逆污染^[12]。混凝沉淀对水中污染物的去除,主要通过压缩微颗粒表面双电层、降低 ζ 电位、电中和等化学过程以及架桥、网捕、吸附等物理化学过程,将水中的悬浮物、胶体和可絮凝的其他物质凝聚成“絮团”,再通过沉淀作用将污染物除去。

试验用混凝剂为聚合氯化铝(PAC),主要试验设备有混合池、絮凝池、沉淀池、搅拌机等。混合池尺寸是(260×260×650)mm,絮凝池尺寸是(690×690

×1000)mm。混凝沉淀对冷却水中污染物的去除效果见图 5。

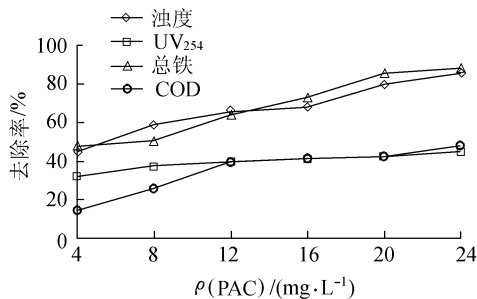


图 5 不同质量浓度的 PAC 投加量对水体中污染物的去除效果

由图 5 可见,随着投加的混凝剂质量浓度增加,混凝沉淀对浊度和铁的去除率逐渐增高。当混凝剂质量浓度为 8 mg/L 时,能够保证浊度在 10 NTU 以下;混凝剂质量浓度为 12 mg/L 时,对浊度、总铁、UV₂₅₄ 以及 COD 的去除率分别能够达到 64.3%、64%、40% 和 40%;混凝剂质量浓度超过 12 mg/L 时,混凝对 UV₂₅₄ 和 COD 的去除率曲线则趋于平缓。混凝沉淀对 COD、UV₂₅₄ 去除率虽然只有 40%,但鉴于进水中 COD 的质量浓度并不高,40% 的去除率已经能够满足超滤装置的要求,可以减少超滤膜的负荷。混凝沉淀对水中污染物的去除效果表明,混凝沉淀可以去除水体引起膜污染的腐殖酸等大分子物质,减缓超滤膜的不可逆污染,减少超滤膜的化学清洗次数^[13]。

2.2.2 超滤膜通量的变化

为了研究超滤膜通量随时间的变化规律,本研究对比了直接过膜与 PAC 前处理+过膜两种方式的膜通量变化情况,见图 6。超滤装置在 0.03 MPa 压力下初始膜通量为 J_0 ,运行一段时间后超滤装置的膜通量为 J 。 J/J_0 表示比膜通量,比膜通量变化情况见图 6。

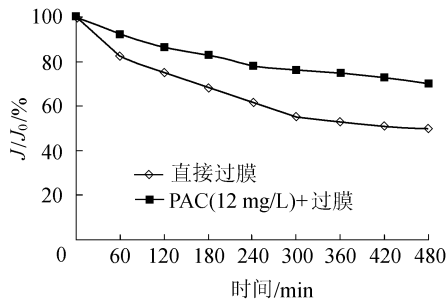


图 6 直接过膜与 PAC 前处理+过膜两种方式的比膜通量变化情况

由图 6 可以看出,超滤装置若直接进水,比膜通量在运行 1h 后迅速下降到原膜通量的 80%,2h 后下降到原来的 75%,8h 后下降到原来的 50%,这时需要进行化学加药清洗。投加 12 mg/L PAC 进行预

处理的超滤膜,在过滤周期结束时,超滤膜的膜通量只下降到 70%。这是因为水中造成膜污染的胶体和大分子物质通过混凝作用得以去除,使得在膜表面形成的滤饼层较稀松。可见混凝能有效改变超滤膜表面滤饼层性质,减轻了超滤膜的过滤阻力^[14]。增加混凝沉淀预处理程序,可有效减少超滤膜污染,延长超滤膜的运行寿命。

2.2.3 超滤膜表面污染

为进一步分析膜表面污染情况,采用扫描电子显微镜(SEM),借助能谱扫描电镜技术对膜表面物质进行了扫描分析。图 7 是 SMM-1010 和 SMM-1525 超滤膜进行电镜扫描对比。其中,SMM-1010 超滤膜丝为经过投加 12 mg/L PAC 进行预处理的超滤膜膜丝,SMM-1525 则是未经任何预处理超滤膜膜丝。

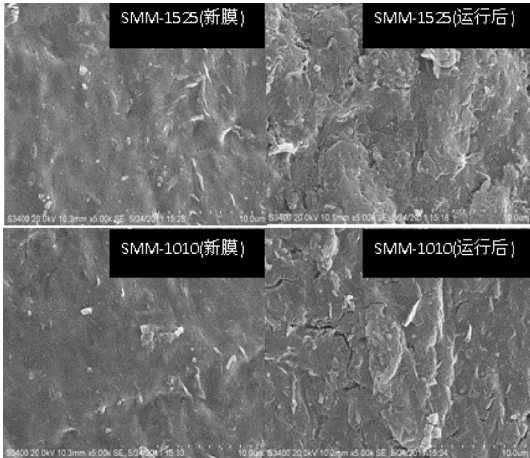


图 7 扫描电镜对比

由图 7 可见,两种膜的新膜表面均十分干净,将运行后的 SMM-1010 超滤膜和 SMM-1525 超滤膜进行对比发现,SMM-1525 超滤膜污染更为严重,已形成一层滤饼层,而 SMM-1010 超滤膜表面的滤饼层较稀松,污染较轻。Jucker 等^[15-16]的研究报道表明,腐殖酸的疏水性比富里酸强,在膜过滤过程中,腐殖酸由于对膜的吸附能力较大而使得膜通量下降的幅度更大,污染更严重。而由图 5 已知,混凝对腐殖酸等大分子有近 40% 去除率,这说明混凝能够有效去除造成超滤膜污染的物质,减轻超滤膜的负担。

膜表面元素分析对比如图 8 所示。

通过能谱扫描电镜对膜表面元素分析可以看出,原水直接过膜的膜表面在运行后会有一些钙离子、铁离子和硅离子的沉积,同时由于氧元素的存在,可以推测这些无机元素可能会以碳酸盐、硅酸盐、氢氧化物或氧化物的形式沉积在膜表面。而经过混凝沉淀预处理后的膜表面上,这些无机离子含量及种类变少,无机离子造成的污染减轻,从而延长超滤膜的运行寿命。

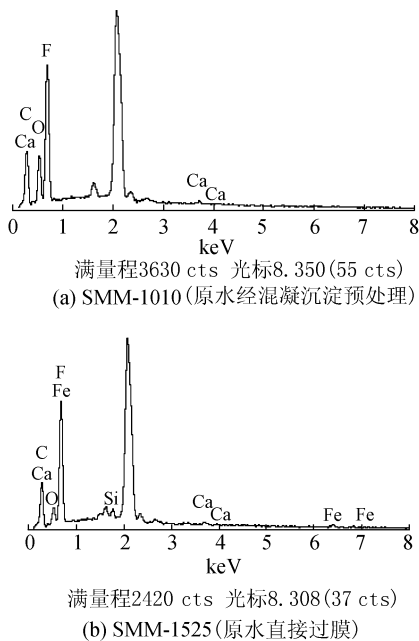


图 8 能谱扫描电镜元素分析对比

3 结 论

a. 采用浸没式超滤膜处理电厂冷却水,对浊度、总铁和 COD 的平均去除率分别为 98.2%、96.9% 和 43.2%,出水水质稳定,能够满足印染企业漂染用回用水的水质要求。

b. 增加混凝沉淀的预处理程序,对水体中污染物有很好的去除效果,能够改善超滤膜的过滤性能,提高超滤膜的过滤通量。电镜扫描以及膜表面元素分析也发现,经过混凝沉淀的超滤膜受污染较轻,混凝沉淀能够缓解超滤膜表面的污染。

参考文献:

[1] 黄福昌,詹健.超滤膜的过滤性能影响及其应用研究进展[J].江西化工,2009(4):23-26.

[2] 李佳.再生水回用于电厂循环冷却水的工艺研究[D].长安:长安大学,2010:4-7.

[3] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.

[4] 许振良.膜法水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2001.

[5] TRAN T,BOLTO B,GRAY S,et al. An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant[J]. Water Research,2007,41(17):3915-3923.

[6] 张艳,李圭白.混凝沉淀-浸没式超滤膜处理东江水的中试研究[J].中国给水排水,2009,25(11):37-39.

[7] 董秉直,杨伟帅,刘峥,等.不同混凝剂改善超滤膜通量的效果[J].给水排水,2009,35(12):12-17.

[8] CARROLL T,KING S,GRAY S R,et al. The fouling of microfiltration membrane by NOM after coagulation

treatment[J]. Water Research,2000,34(11):2861-2868.

[9] LAINE J M,CAMPOS C,BAUDIN I,et al. Understanding membrane fouling: a review of over a decade of research[J]. Wat Sci Tech: Water Supply,2003,3(5/6):155-164.

[10] AWWA Membrane Technology Research Committee. Recent advances and research needs in membrane fouling[J]. Journal of AWWA,2005,97(8):79-89.

[11] 蒋绍阶,刘宗源. UV_{254} 作为水处理中有机物控制指标的意义[J].重庆建筑大学学报,2002,24(2):61-65.

[12] KATSOUFIDOU K,YIANTSIS S. G.,KARABELAS A J. An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery[J]. Desalination,2008,220:214-227.

[13] CAMPINAS M,ROSA M J. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems[J]. Water research,2010,44:1636-1644.

[14] DONG Bing-zhi,CHEN Yan,GAO Nai-yun,et al. Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane[J]. Journal of Environmental Sciences,2007,19(3):278-283.

[15] JUCKER C,CLARK M M. Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science,1994,97:37-52.

[16] SCHAFER A I,SCHWICKER U. Microfiltration of colloids and natural organic matter[J]. Journal of Membrane Science,2000,171:151-172.

(收稿日期:2011-10-13 编辑:彭桃英)

(上接第 33 页)

[2] 凌万沛,李亚农.东江水库有机物(BOD_5 ,DO)变化预测研究[J].中国水电,1986(S1):56-61.

[3] 李怀恩.分层型水库的溶解氧模型发展概括[J].人民长江,1988(5):16-20.

[4] 雒文生,谈戈.三峡水库香溪河库湾水质预测[J].水电能源科学,2000,18(4):46-48.

[5] 申满斌,陈永灿,刘昭伟,等.岸边排放污染物浓度场三维浑水水质模型研究[J].水力发电学报,2005,4(3):93-98.

[6] 郭磊,高学平,张晨,等.北大港水库水质模拟及分析[J].长江流域资源与环境,2007,16(1):11-16.

[7] 黄国如,芮孝芳.官厅水库水质模型研究[J].水科学进展,1999,10(1):20-24.

[8] 李锦秀,廖文根,黄真理.三峡水库整体一维水质数学模拟研究[J].水利学报,2002(12):7-17.

[9] 江春波,李凯,李苹,等.长江三峡库区污染混合区的有限元模拟[J].清华大学学报:自然科学版,2004,44(6):808-811.

(收稿日期:2011-09-02 编辑:彭桃英)