

超滤系统在首钢污水回用处理中的应用

翟建文 徐平 谢春玲

日东电工集团美国海德能公司

引言

集成膜过程 IMS (Integrated Membrane Solution) 是将超滤与反渗透 (或纳滤) 相结合, 以抗污染能力强、性能优越的超滤单元代替了复杂的传统处理工艺。超滤出水没有细菌、悬浮物, 对 COD 也有一定的去除率。膜集成工艺有许多优点, 系统稳定、维护少、占地面积小、化学品用量少、流程简单、运行费用低。

新一代中空纤维超滤膜也称低压超滤。与传统超滤产品相比, 具有机械强度高、抗氧化、抗污染、高通量等明显特点。在运行工艺上, 采用了低压操作、反冲洗、气水冲洗及气水反冲等新技术, 使得超滤膜装置能够在污染倾向强的污水介质中保持稳定的性能, 超滤膜的使用范围因此扩展到了能够适应于多种复杂的介质环境, 扩展了反渗透技术的应用范围。新一代的超滤膜及其系统应用技术将膜技术带到了一个全新的时代, 彻底改变了膜法水处理技术必须依托于复杂、精细的预处理系统的形象, 使膜技术可以处理二级出水、三级出水以及多种原废水等许多复杂的水质体系。

在反渗透预处理应用方面, 国外在上世纪九十年代初开始中大规模采用微滤 (主要指 CMF), 超滤的工程实践稍晚一些。国内从 2000 年以后开始探讨在原水水质较差的反渗透工程中采用超滤预处理工艺。与微滤相比, 超滤具有分离精度高、出水水质好的优点, 而且内压式中空纤维超滤膜还有节能、装置结构紧凑、安装操作简单和造价相对较低等优势。Hydracap 是一种用于水处理的内压式中空纤维超滤膜产品, 在国外同类产品较早进入国内市场。超滤在国外主要应用于汲取地表水源的饮用水处理, 而国内市场对超滤的主要兴趣在于废水、地表水等高污染性水质的反渗透预处理。由于种种原因, 国内废水水质普遍较差, 水质的波动范围也比较大, 对于主要采取全量过滤模式的低压超滤系统的稳定运行具有一定的挑战性。

目前在首都钢铁公司正式投运的 Hydracap 超滤系统共有三套, 处理水质即有废水也有混有废水的地表水, 在超滤作为反渗透预处理应用方面具有一定代表性, 是国内同类项目中运行时间较长、规模较大的工程案例。由于国内外对于超滤在反渗透预处理、特别是废水回用工程中的应用的可进行参照的经验较少, 在工程基础理论研究方面尚未全面成熟, 需要在实践中不断总结提高。经过近两年的中试和工业运行, Hydracap 获取了大量宝贵的经验, 在国外工程应用研究的基础上, 形成了适应国内水质特点的设计和运行规则, 为超滤膜技术在我国的推广和应用做出了贡献。本文将介绍这三套装置的运行

状况，总结长期运行过程中积累的经验和发现的一些问题，重点介绍工艺优化现场实验研究的详细情况。

1 Hydracap 超滤技术介绍

中空超滤膜 HYDRAcap60 的结构示意图如图 1 所示。该组件结构类似于列管换热器，壳体外径 225mm，装有 13200 根中空膜丝。中空丝有效长度 1.5m（60 英寸），内径 0.8mm，外径 1.3mm。中空丝内表面为分离层，即为内压式中空超滤膜。

过滤时水在中空膜组件内的流动方式为内进外出，即给水经组件端面分布，同时进入各中空膜丝内部，沿中空丝管内流动，沿途经中空膜丝壁面透出，各中空丝外表面透出的产水汇集到中心管后流出膜组件。膜丝的材质为亲水性聚醚砜，耐污染、耐余氯、耐化学清洗。超滤膜的截留分子量为 15 万道尔顿，膜分离孔径约为 25nm，可有效去除微小颗粒、胶体、细菌和病毒等。该超滤膜对 $>1\mu\text{m}$ 的颗粒物的去除率为 10^6 ，比传统过滤器的过滤精度高，占地面积小。

内压式超滤膜组件虽然没有外压式组件的膜表面积大，但其构造使正、反洗效果更好，适用于处理浊度高的原水。串联水平放置的膜组件虽然可节省管道、阀门，但这种设计使过滤过程中沉积下来的污染物，难以在反洗中排出去，反洗效果无法保证，水通量衰减比垂直放置的膜组件多 15%。

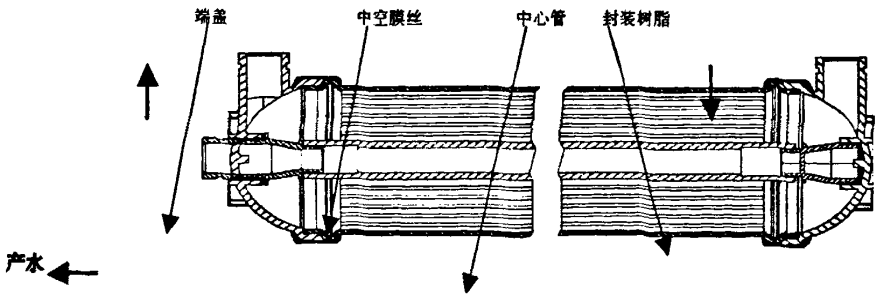


图1 HYDRAcap®结构示意图

超滤运行方式可采用全量过滤和错流过滤。全量过滤时进水 100%透过膜；当进水浊度过高时，可考虑用错流过滤方式：即一部分水透过膜成为产水，另一部分水在膜丝内侧流动，称为浓水。浓水可全部循环回到超滤进水中，也可以排放掉部分浓水，以免循环回路中浓水的浊度太高。经过一段时间（通常为 15~60 分钟）的过滤，随着颗粒物在膜内的沉积，超滤膜需进行周期反洗，以便冲掉膜内污染物，恢复超滤膜过滤性能。

反洗一般分为常规反洗和加药反洗（CEB）两种。在本次试验中，常规反洗分为正冲、反洗（底部反洗、顶部反洗）、再正冲三个步骤。正冲水采用超滤进水，反洗水采用超滤产水。CEB 加药反洗即在反洗水中注入一定量的次氯酸钠，对膜进行杀菌消毒和强化清洗。然后通过浸泡两分钟，加强反洗效果。

超滤膜的主要应用参数如下：

过滤水通量范围：60~145 l/m²/h

pH 耐受范围：2~13

化学清洗时最大余氯耐受度：250 mg/l

最高运行温度：40℃

最高运行压力：0.5 Mpa

最大透膜压差（TMP）：0.21Mpa

2 首钢公司正在运行的 Hydracap 超滤装置及其运行状况

从 2002 年下半年开始，再首钢公司陆续建造了 3 套采用 Hydracap60 超滤膜的水处理装置，装置基本情况见表 1。

设备位置	膜类型	膜组件数量	膜块单元数/ 单元组件数	设计产水量	进水类型	产水用途
动力厂	HydraCap60	60 支	4/15	200m3/h	废水	RO 进水
焦化厂	HydraCap60	28 支	2/14	100m3/h	地表水+废水	RO 进水
彩图厂	HydraCap60	16 支	2/8	30×2 m3/h	废水	RO 进水

进入超滤装置的废水是污水厂处理水。首钢污水厂的原水是典型的钢铁工业废水，来自炼铁、炼钢、焦化、煤气等工艺流程，还有少量的生活污水。主要的污染物是乳化油、重金属和生活污水污染物。除油工艺主要在各车间完成，进入污水厂的原水含油<5ppm。

首钢污水厂的处理工艺属于物化处理，基本流程如下：

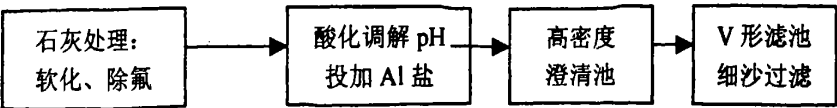


图 2 首钢污水厂工艺流程简图

2.1 焦化厂

设备投运时间：2003 年 4 月。

工作模式及设计通量：直流过滤，浓水排放 10%， $80\text{ l/m}^2\text{h}$ 。

原水：70—90%地表水+污水厂处理水。

预处理：聚合氯化铝混凝沉降，细砂过滤。

运行状况：前三个月运行通量 $85\text{ l/m}^2\text{h}$ ，未进行化学清洗。一直 24 小时连续运行，设备运行正常。

存在问题：投运半年后运行压力较高，跨膜压差在最高时可达 1.0bar。主要原因是化学清洗中无法进行通过膜的清洗循环（让清洗溶液部分透过超滤膜，以便于清洗膜孔内的污染物）。

2.2 动力厂

设备投运时间：两组分别于 2003 年 3 月。

工作模式及通量：直流过滤， $80\text{ l/m}^2\text{h}$ ，浓水排放 10%。

原水：污水厂出水，未经预处理。

预过滤：2003 年 5 月 23 日之前采用 $55\mu\text{m}$ 盘式过滤器，其后换为 $130\mu\text{m}$ 。

运行状况：24 小时连续运行。更换预过滤器之前，跨膜压差 $<0.6\text{bar}$ ，但有时预过滤器发生堵塞现象。更换过滤器之后，运行压力较高，化学清洗不能完全恢复膜初始通量。

存在问题：主要原因是化学清洗中无法进行通过膜的清洗循环。

2.3 彩图厂

设备投运时间：两组分别于 2003 年 8 月和 2004 年 3 月投运。

工作模式及通量：全量过滤， $80\text{ l/m}^2\text{h}$ 。

原水：污水厂出水，未经预处理。

预过滤： $55\mu\text{m}$ 盘式过滤器。

运行状况：运行跨膜压差 $<0.5\text{bar}$ ，没有投加任何絮凝剂。由于生产水量需求未达到设计负荷，装置日平均运行时间 <16 小时。该装置从未出现膜污染现象，可能与间歇运行有关。

3 工艺优化现场实验

为了对动力厂超滤装置及其运行工艺进行进一步的优化，解决运行压力增加较快和膜清洗周期较短的问题，从 2003 年 12 月开始在现场进行工艺优化实验研究。在中试装置上对原有运行工艺进行局部调整，24 小时连续运行考察调整效果，并寻找膜污染的原因和实质性减轻膜污染的途径。

3.1 实验

现场实验装置如图—3 所示，实验内容见表 2。

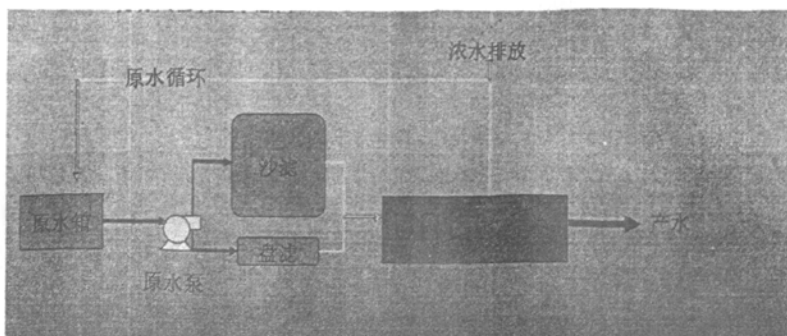


图3 实验装置示意图

表2 工艺优化现场实验内容

阶段	预处理	排水流量 m ³ /h	循环流量 m ³ /h	产水流量 m ³ /h
沙滤	沙滤	1.2	0.5	2.7-3.0
加药条件	盘滤	0	0	3.2-3.5
膜污染分析	盘滤	0	0	3.2-3.5
工艺条件确认	沙滤 盘滤	0	0	3.2-3.6

3.2 试验结果

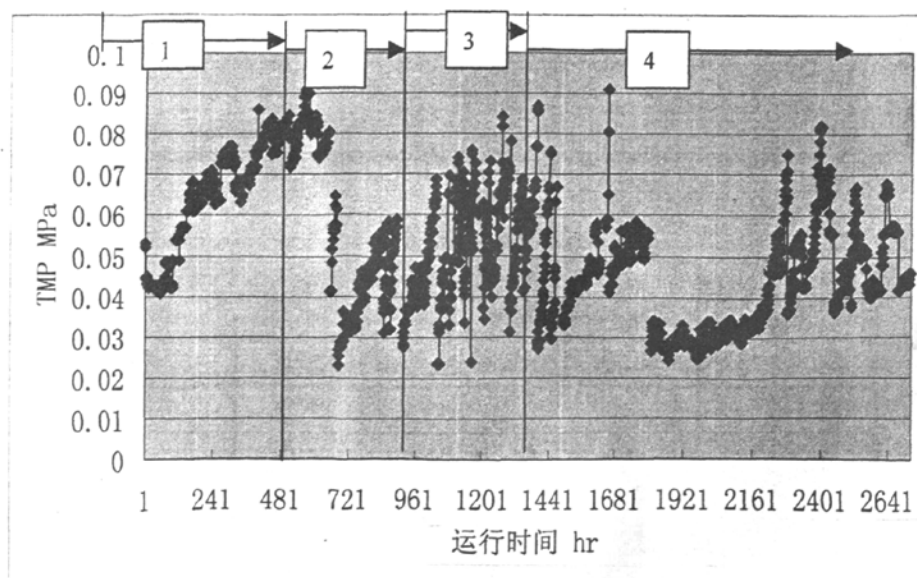


图4 跨膜压差变化情况

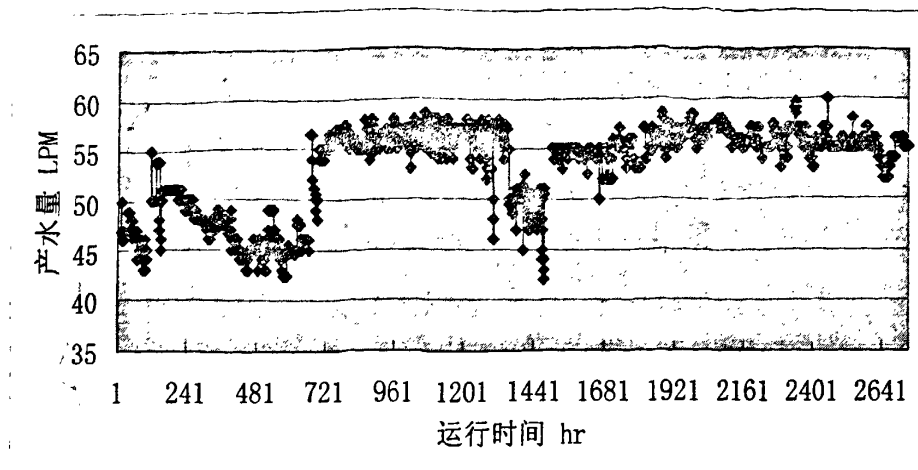


图 5 产量流量变化情况

从图 4 和图 5 可以看出：

1) 第一阶段

跨膜压差 (TMP) 一直较高，系统产量流量低于设计流量 55LPM (3.3m³/h)，说明沙滤预处理不能有效地解决膜污染问题，膜清洗效果较差。

2) 第二阶段

在超滤进水中投加三氯化铁复合絮凝剂后，反洗的方法能够有效抑止膜污染。在全量过滤模式下，TMP 在大部分时间里低于 0.06MPa，产水流量高于 55LPM (3.3m³/h)。通过碱性溶液 (pH12、NaClO200ppm) 及酸性溶液 (pH2) 加药反洗 (CEB) 能够快速有效清除膜污染。

3) 第三阶段

这一阶段试验装置的性能参数变化呈无规律变化，在对系统进行了标准化学清洗之后，无规律变化状况消释。说明春节停车期间微生物孳生对超滤膜的性能产水了较大影响。超滤膜的主要污染物可能是 Al 盐和其他金属化合物，进水的 pH 和温度对这些化合物的溶解度有较大影响，从而影响到膜的性能。

超滤前后浓度相差较大的离子还有 Au、Ca、Mg、Ga、As 等。

4) 第四阶段

无论采用沙滤预过滤还是盘滤预过滤，系统的性能参数都比较稳定。说明 2ppmFeCl₃+2ppm 粉末活性炭的加药方案能有效防止膜污染。3 月 4 日对系统进行了化学清洗，在清洗后的 20 多天中，TMP 一直处于 0.04MPa 以下。在 3 月 25 日之后，多次发生加药泵和搅拌机故障，导致粉末活性炭无法投加，系统的 TMP 急速上升，但

在加药恢复正常后, TMP 又回落到较低状态。

3.3 讨论

1) 化学清洗 (CIP) 和加药反洗

在本次试验的开始和中间进行了 4 次化学清洗, 前 3 次清洗后 TMP 只降到 0.05-0.06MPa, 但第四次却使 TMP 降到 0.03MPa。第四次与前三次的主要区别在于采用了海德能程序中规定的透膜清洗, 即在第二次清洗液循环时采用部分清洗液透过膜的过程, 而前三次只是使用表面清洗循环。

在 1 月 9 日开始第二阶段试验期间, 采用碱性溶液加药反洗能够快速清理膜污染, 降低 TMP, 恢复产水流量。CEB 的接触时间短, 没有清洗液循环过程, 但所起到作用比此前的 CIP 还要明显。

酸性溶液和碱性溶液都有清洗效果, 说明沉积在膜上的污染物具有酸碱两性。

2) 三氯化铁复合絮凝剂

三氯化铁复合絮凝剂能够有效抑止膜污染, 增强周期性反洗过程的清洗效率。三氯化铁是目前絮凝——超滤过程中最为常用的絮凝剂。据文献介绍, 氯化铁会在膜面上形成一层透水性良好的滤饼, 这层滤饼的厚度比原水中污染物形成的滤饼的厚度大, 但阻力要小的多。氯化铁滤饼可吸附污染物, 同时易于通过反洗过程洗脱。在不加氯化铁复合絮凝剂时 TMP 上升缓慢, 但反洗的效果也较差, 反洗前后的进水压力变化不大, 膜污染过程是一个缓慢的但逐渐增加的不可逆过程。

3) 污染物

根据第三阶段实验数据重复性差的情况, 以及结合 2003 年 3 月份连续水质检测的情况 (表 2), 铝盐絮凝残余成分污染膜的可能性较大。对比实验数据中 pH 值变化及通量和 TMP 变化的情况, 铝盐污染可以解释大部分实验现象。

与铝盐有关的现象有:

- 前期实验中出现的 TMP 自动下降的情况与当时的 pH 较高有关。
- 加酸反洗后 TMP 急剧上升。主要是铝离子在遇到呈酸性的膜后, 在膜孔中形成胶体, 造成膜的快速堵塞。
- 加碱反洗后 TMP 连续稳定几小时后才开始增长。铝胶体在遇到呈碱性的膜后, 重新溶解, 降低了阻力。
- 加入氯化铁, 实际上等于降低 pH 值。所以添加氯化铁会加快 TMP 的增长。
- 铝离子浓度和原水的 pH 值变化无常、无法预测, 铝污染也就没有规律可寻, 因此实验现象无法重复。

表 2 2003 年铝离子浓度监测记录 (mg/l)

3 月 9 日		3 月 10 日		2 月 27 日		3 月 13 日	
原水	产水	原水	产水	原水	产水	原水	产水
0.381	0.203	0.093	0.018	0.179	0.1	0.056	
		0.0774	0.0162	0.319	0.339		

表 3 2004 年铝离子检测记录 (mg/l)

2 月 19 日 18 点		2 月 20 日 9 点		2 月 20 日 15 点		2 月 21 日 11 点	
原水	产水	原水	产水	原水	产水	原水	产水
0.223	0.146	0.205	0.119	0.208	0.127	0.273	0.267

对反洗水和盘滤清洗水的滤膜片进行电子能谱分析,发现膜表面污染物元素构成比较明显的峰值与上述水质元素分析接近。只是铁峰比较高,应该是添加的氯化铁絮凝剂。另外一个比较明显的峰是硅,由于元素分析中只有阳离子,而硅一般反应为阴离子。

首钢污水厂出水为典型的钢铁工业废水,含有多种金属离子,铝、镓、金、硅等多种元素都会在超滤膜上形成积累。铝属于絮凝沉降处理工艺残余物,另外由于采用石灰软化法处理,在后续过滤澄清工序运行发生问题时,会有硫酸钙颗粒物问题。废水中的有机物和生物污染也是一个值得注意的问题,首先本身废水中含有少量的生活污水和含油废水,其次废水的处理过程虽然没有生物工艺,但其中的 COD 物质必然带来微生物的繁殖。所以完全解读废水的污染物是非常困难的,受到了我们所能采用的分析手段、精力、物力和项目本身的限制,而且废水的成分随季节、产品结构和污水厂运行状况的影响,没有长时间的连续检测、分析和现场实验,要准确地说明废水中污染物的成分、浓度以及在超滤过程中的污染性质非常困难。就目前为止,我们可以肯定的一点是铝、有机物(微生物)和其他悬浮物是超滤装置所要面对的污染物。本实验所面对的原水中污染物的情况是比较复杂的,铝离子是一个方面的原因,原水的水质变化也是一个重要的原因,2 月分发生的盘滤堵塞现象就是水质变化最明显的证据,盘滤堵塞一般也伴随着超滤 TMP 的急剧上升。另外温度的影响也不可低估,温度的变化可能影响到水中污染物的溶解度的变化,一些污染物在较低的温度下会析出形成膜污染,而在较高温度下则会溶解。

3.4 工艺优化实验结论

1) 在进水中连续投加三氯化铁复合絮凝剂可有效改善 UF 系统运行状态,保证超滤系统在 TMP0.6bar 以下稳定运行。

系统在 TMP0.6bar 以下稳定运行。

2) 原水中的污染物有有机物、两性无机物和其他悬浮物，原水水质的变化，如温度、悬浮物、絮凝后残余离子等的变化，对超滤系统有较大影响。

3) 酸性、碱性溶液加药反洗（CEB）有助于快速回复膜通量。

4) 超滤装置化学清洗系统（CIP）中缺乏透膜清洗循环，造成系统回复能力较差。

5) 超滤系统可采用全量过滤模式稳定运行。

6) 在来水水质基本正常时，砂滤预过滤和 100 微米盘滤预过滤对于超滤膜污染的作用相差不大。因此在大系统中不需要增加砂滤预过滤器。

4. 小结

1) 经过工艺优化，Hydracap 超滤装置对于钢铁废水可以获得满意的运行状态。

2) 废水水质复杂多变，需要通过现场中试充分了解可能的膜污染现象，找到有效克服污染的方法，获取工业装置优化工艺参数。

3) 絮凝系统是保证全量过滤超滤装置絮凝稳定的重要途径。