

压力式 PVDF 中空纤维膜组件在钢铁废水回用中的应用

秦正宇

(北京赛诺膜技术有限公司,北京 100000)

摘要:采用赛诺公司压力式聚偏氟乙烯中空纤维膜组件 SMT600 - P50 对首钢迁钢公司的污水进行深度处理。通过对系统的运行数据采集分析表明,该系统运行稳定,SDI15 值小于 2.0,浊度小于 0.05,跨膜压差在 25 ~ 50kPa,运行 6 个月后进行化学清洗,清洗后可恢复至初始状态。对 TOC 的去除率可以达到 60% 以上,有效地保护后续反渗透系统的运行,延长了膜的使用寿命。

关键词:中空纤维膜组件;超滤;钢铁厂;污水回用

中图分类号:X78

钢铁工业是我国工业发展的基础产业,但同时也是用水大户和废水排放大户。我国属于水资源短缺的国家,因此实现钢铁工业废水资源化、提高水的循环越来越受到重视。近年来,将膜分离技术和传统的处理工艺结合的膜集成技术被用于钢铁工业废水的回用,它有效地解决了污水回用的深度处理,对钢铁工业的发展起着重要作用。

1 Tips 法中空纤维膜组件的特点

赛诺公司是国内首家采用热致相分离法(Tips)大规模工业化生产 PVDF 中空纤维膜组件的公司,制备的 Tips 法中空纤维膜组件具有高强

度,高通量,耐氧化性,耐酸碱性等优异的性能^[1]。图 1 给出了中空纤维膜的扫描电镜图,可以看出膜的孔径均一,开孔率高,整个断面为均一的海绵体结构。

采用此中空纤维膜过滤的聚苯乙烯微球混合水溶液,采用的聚苯乙烯微球的外径为 0.1 μ m,测得其去除率可以达到 99% 以上,说明中空纤维膜具有较好的截留性能^[2],图 2 给出了污染物截留效果以及清洗后通量恢复的效果图,可以看出,经过清洗后,膜恢复到初始模样,说明膜具有较好的抗污染性。并且中空纤维膜的通量衰减速度慢,每次化学清洗可以 100% 的恢复到初始通量。

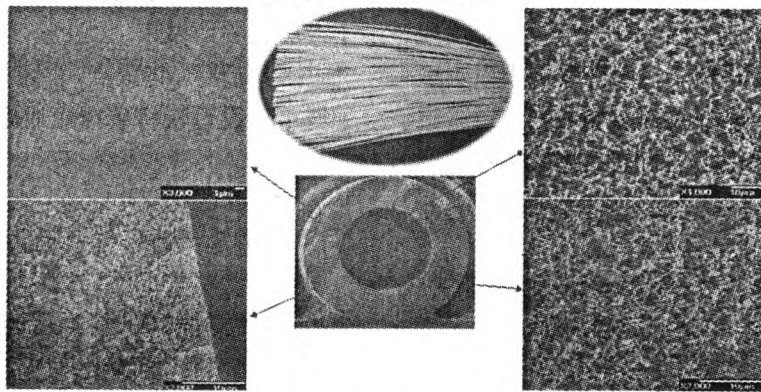


图 1 Tips 膜丝及膜内外表面以及断面图

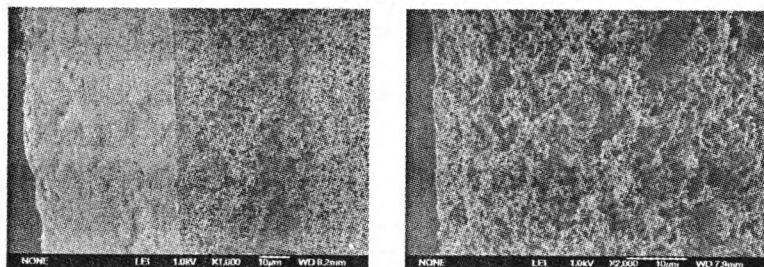


图 2 被污染的以及清洗后的中空纤维膜的电镜图

表 1 给出了压力式聚偏氟乙烯中空纤维膜组件 SMT600 - P50 的规格参数。

表 1 SMT600 - P50 膜组件的规格性能		
Scinor [®] 膜组件	膜组件型号	SMT600 - P50
	膜材料	PVDF
	膜面积	50.0m ²
	平均孔径	0.1μm
膜组件 尺寸	膜丝内/外径	0.7/1.3mm
	组件公称尺寸	Φ160 * 2330mm
	连接口尺寸	进水/产水口 DN50, 侧口 DN40
	推荐通量	60L/(m ² ·hr)
使用材料	壳体材料	ABS/UPVC
	密封浇注材料	Epoxy
	温度范围	0 ~ 40℃
	连续运行 pH 范围	1 ~ 11
使用条件	最大耐受 NaClO	5000ppm
	化学清洗 pH 范围	1 ~ 13
	操作压力	35kPa
	反洗流量	100L/(m ² ·hr)
	气洗流量	10Nm ³ /hr
	最大进水压力	0.4MPa
	最大跨膜压差	0.2MPa

司采用了赛诺超滤膜对冷轧废水进水深度处理后用于厂内脱盐补充水^[3]。系统水源是当地西沙河水和厂内冷轧废水,下图为首钢迁钢建立的超滤膜系统回用系统,整个系统共有三套膜组件,每套有 58 支膜,采用的膜组件型号是 SMT600 - P50。图 3 给出了膜组件的现场实物图。图 4 为迁钢公司工业化运行的废水回用的超滤系统流程图。在运行过程中,轧钢废水和河水先进入到移动床生物膜反应器 (MBBR) 中,然后进入到 V 型滤池,接着进入到自清洗过滤器,然后打到原水箱,之后就通过增压泵输送到超滤系统,超滤产水就进入到反渗透系统进一步处理^[4],反渗透系统过后的水即可使用。

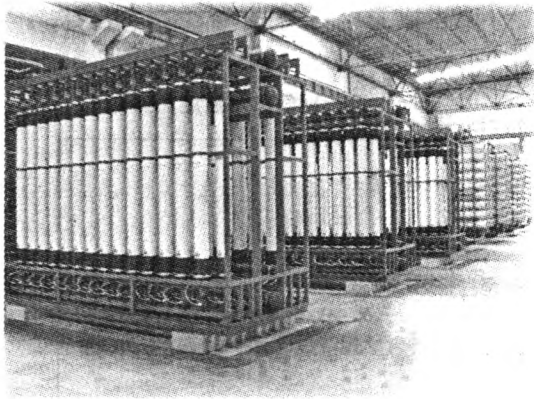


图 3 膜组件的实物图

2 工艺流程

为了满足河北省环保,节能的要求,首钢迁钢公

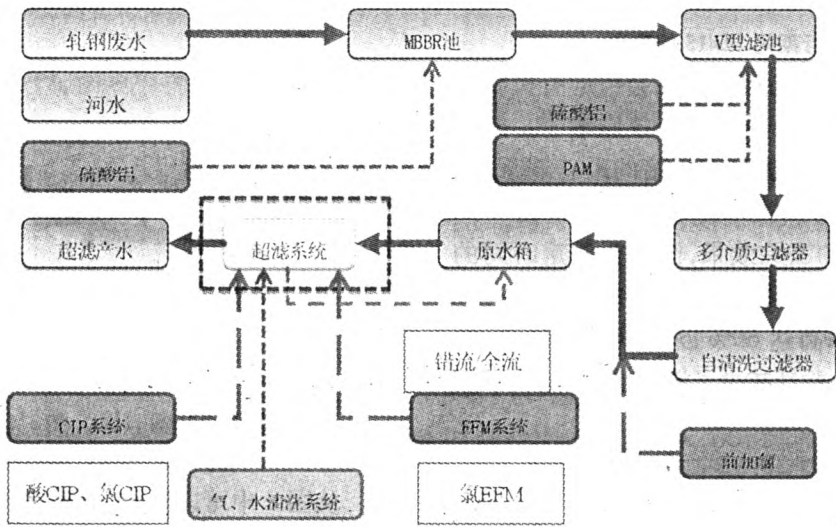


图 4 超滤系统流程

3 运行数据分析

3.1 系统运行参数

超滤系统的过滤周期为 30min,包括制水和物理清洗,其中物理清洗的正冲时间 30s,空气擦洗时间 30s,气水联合反洗时间 2.5min。每天进行一次氯维护性化学清洗 (EFM),循环 9min,浸泡 10min,

每三天进行一次酸 EFM 清洗。

3.2 产水水质

评价超滤膜产水水质的主要指标是产水浊度和污泥密度指数 (SDI15),由于产水浊度和污泥密度指数 (SDI15) 过高会对后续的纳滤或是反渗透系统造成污染,因此纳滤或反渗透的进水对产水浊度和 SDI15 有一定的要求^[5]。

图 5 为运行期间浊度的变化,在运行的这段时间内,产水浊度始终小于 0.06,满足后续反渗透的要求。图 6 为运行期间测量的 SDI₁₅ 的数值变化,可以看出,在运行期间 SDI₁₅ 值在 0~3 之间波动,反渗透系统对 SDI₁₅ 的要求是小于 5 即可,所以,此超滤系统的产水 SDI₁₅ 满足后续的反渗透系统的进水要求。

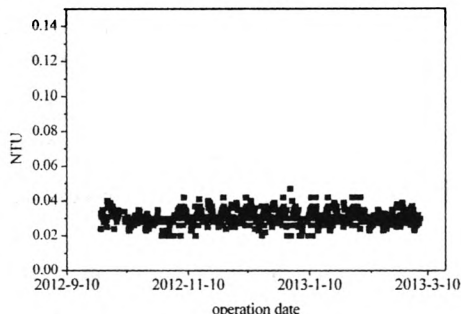


图 5 运行期间产水浊度的变化

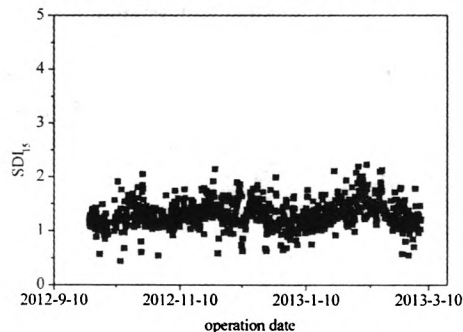


图 6 运行期间 SDI₁₅ 的变化

对于废水水质,有机物的存在会引起有机物和微生物污染,对系统的长期运行造成影响^[6]。并且生物污染就是引起反渗透系统污堵的最普遍现象。在运行期间隔一段时间抽取原水和产水进行 TOC 测定,计算对 TOC 的去除效果,图 7 为测定时间的 TOC 的去除率,可以看出超滤系统对有机物有很好的去除效果,去除率高达 60% 以上,可以有效保护后续的反渗透系统,并且减少了清洗次数,延长了膜的使用周期^[7]。

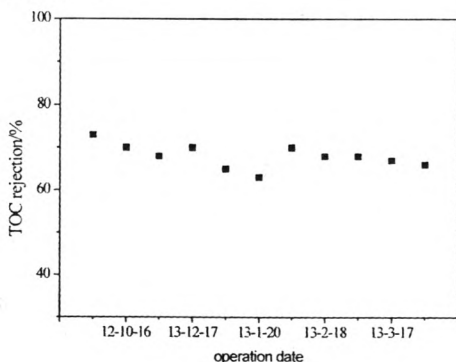
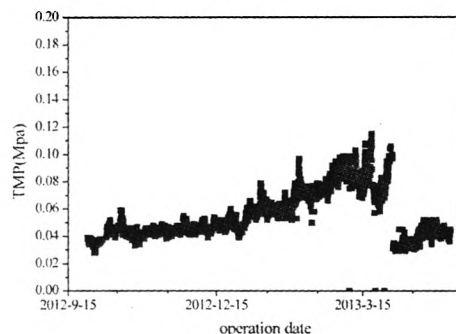


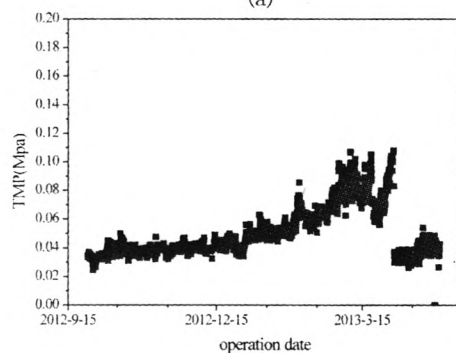
图 7 运行期间 TOC 的截留率的变化

3.3 系统压差变化 (TMP)

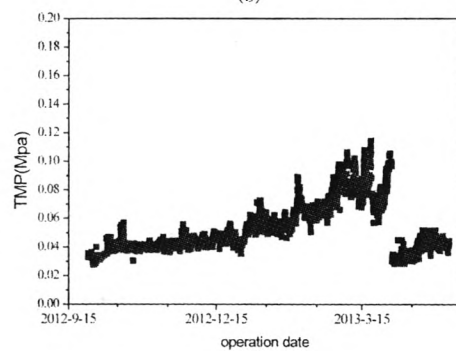
跨膜压差 (TMP) 随运行时间的变化可以直接反应压力式膜组件的使用性能^[8]。整个系统共有三套膜组件,图 8 分别给出了运行过程中三套膜组件的 TMP 随运行时间的变化。



(a)



(b)



(c)

图 8 1[#](a), 2[#](b) 和 3[#](c) 膜系统的 TMP 随运行时间的变化

从图 8 中可以看出,超滤系统前几个月时 TMP 稳定,在 0.03~0.05 MPa 之间波动,但是之后的运行过程中, TMP 开始出现升高的现象,再运行 6 个月时达到了 0.1 MPa,达到了化学清洗 (CIP) 的要求,因此对系统采用 CIP 清洗, CIP 清洗采用的药剂类型是 3000×10^{-6} 次氯酸钠 + 500×10^{-6} 氢氧化钠,循环时间是 20 min,浸泡 1 h,柠檬酸选用的是 10000×10^{-6} ;清洗之后 TMP 又回到初始值。所以 CIP 的清洗周期是 6 个月。

(下转第 39 页)

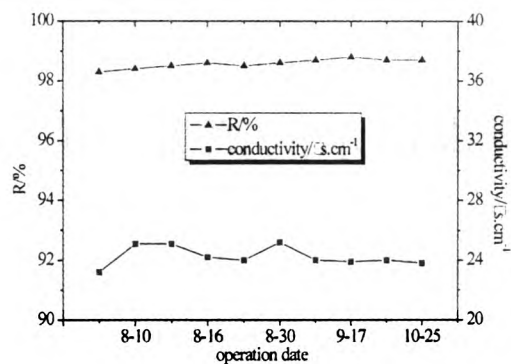


图 5 系统产水电导率和脱盐率

从 6 月 29 日开始进行阻垢剂实验,投加量设定为 5×10^{-6} 。投加阻垢剂后,产水通量略有上涨;从 8 月 16 日将阻垢剂添加量改为 3×10^{-6} ,发现产水通量变化不大,说明在减少阻垢剂量,进水水质变差时,膜元件仍能保持良好性能,具有很好的稳定性和抗污染性能,同时可以降低运行成本。

表 3 是 8 月 10 日膜清洗前后系统参数的变化。膜清洗一般选用低浓度的 2% wt 柠檬酸溶液和 0.1% wt 氢氧化钠溶液等,低压条件下冲洗,清洗周期设定为三周。通过表 3 可以看出,膜元件在清洗后膜性能恢复良好,说明膜清洗效果很好,该膜元件对污染具有很好的抵抗力和清洗恢复能力。

表 3 膜清洗前后性能变化

状态	清洗前	清洗后
产水电导率	27.16	25.12
水通量 LMH	17.37	20.00
脱盐率	98.34%	98.46%
回收率	54.10%	56.10%

(上接第 36 页)

4 结论

综上所述,采用赛诺膜公司压力式 PVDF 膜组件 SMT600-P50 对首钢迁钢公司厂污水进行深度处理,系统运行期间采集的数据表明,该系统运行稳定,跨膜压差在 25~50kPa,化学清洗周期长,清洗后可以恢复至初始状态,SDI15 小于 2.0,浊度小于 0.05,对 TOC 的去除率可以达到 60% 以上,能有效保护后续反渗透系统的长期稳定,延长了膜的使用寿命。

参考文献:

[1] 介兴明,李红剑,杨杏. 溶剂法纤维素中空膜的应用研究[J]. 中外能源,2006,18(11):80-84.
[2] 宋俊,程博闻,林璇,等. NMMO 法纺制纤维素中空纤维膜工艺的研究[J]. 天津工业大学学报,2004,23

2.4 系统能耗经济效益分析

能耗是反渗透系统运营的主要成本之一,降低能耗成为反渗透系统设计和运行的重要目标之一。运用汇通源泉公司反渗透设计软件,依据回收率 70%,产水通量 20LMH,在该系统条件下反渗透系统的吨水能耗仅为 0.69kWh/m³,能耗较低。并且阻垢剂使用量从原来的 5×10^{-6} 降低到 3×10^{-6} ,药剂使用成本减少 40%。实现系统低成本运营,响应国家节能环保号召。

3 结论

由上述的实验可以得出以下结论:

1) 国产 VONTRONRO 抗污染膜可以替代国外某品牌 RO 膜,通过试验调试和运行,发现替换后的系统运行稳定,产水通量 13.5~14.5LMH 左右,系统回收率波动很小一直维持设定的 65% 左右,产水电导率始终在 30μs/cm 左右,脱盐率基本稳定在 98.3% 以上;

2) 通过系统的优化运行研究,提高回收率到 70%,出水通量上升至 20LMH,系统运行稳定;优化后系统的吨水能耗仅为 0.69kWh/m³,阻垢剂使用量降低为 3×10^{-6} ,药剂使用成本减少 40%。

参考文献:

[1] 张林妹,胡彩霞,杜鸿,等. 中水回用现状与发展前景[J]. 水科学与工程技术,2008,20(1):1-3.
[2] 李呈英. 浅论中水回用[J]. 江西化工,2005,19(3):41-42.
[3] 卓震. 聚偏二氟乙烯(PVDF)特性及其在过程工业中应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2004,6(2):118-120.
[4] 高春梅,奚旦立,杨晓波,等. 聚偏氟乙烯/聚氯乙稀共混中空纤维膜的研制[J]. 膜科学与技术,2006,26(6):6-10.
[5] 吕晓龙,孙常宏,胡成松,等. 聚偏氟乙稀中空纤维膜的研制[J]. 纺织导报,1999,8(2):12-14.
[6] 刘楠薇. 双膜法对钢铁废水脱盐处理的应用研究[J]. 中国环保产业,2007,20(2):47-50.
[7] 田博. 超滤膜技术在冶金废水深度处理中的应用研究[J]. 环境保护与循环经济,2010,20(1):49-51.
[8] 赵辉,纪然. 多介质过滤-超滤-反渗透法深度处理废水的工艺改进[J]. 化工环保,2009,29(6):526-529.