

国内图书分类号: X172

单位代码: 10005

学 号: G20010534

密 级: 公开

北京工业大学硕士学位论文

论文题目 超滤作为反渗透预处理在首钢污水回用中的应用研究

英文并列
题 目 APPLICATED STUDY ON Shougang INDUSTRY WASTE
WATER RECLAMITION USING ULTRA FILTRATION

研究生姓名: 宋华

专 业: 环境工程

研究方向: 膜科学与应用

导 师 姓 名: 彭跃莲
冯 敏

职 称: 副 教 授
教授级高工

论文报告提交日期: 2006 年 3 月

学位授予日期: _____

授予单位名称和地址: 北京工业大学 (北京市朝阳区平乐园 100 号)

摘 要

水资源短缺是威胁到可持续发展的一个主要问题。本文以首钢污水处理厂的回用水(冶金污水)为水源,应用超滤——反渗透双膜技术制取除盐水,对超滤膜在首钢这种特殊的冶金废水回用中的可行性进行了评价。

在小试的基础上进行了现场中试实验以研究工艺可行性并确定运行参数,结果表明:

(1) 超滤的产水浊度 $<0.2\text{NTU}$, $\text{SDI}<2$,可以满足反渗透的进水需要。反渗透平均产水电导 $12\sim14\mu\text{S/cm}$, 平均脱盐率 $>98.6\%$, 回收率 75% , 符合首钢回用水除盐工程的设计要求。说明双膜技术应用在首钢冶金废水回用中是可行的。从而可以确定除盐站基本工艺为超滤-反渗透。

(2) 国产超滤膜产水水质与进口超滤相差不大。其产水 $\text{SDI}<1.5$, 平均浊度 0.12 , 浊度截留率 $>94\%$, 产水水质较好, 膜通量基本稳定在 65LMH 左右, 跨膜压差稳定在 0.02MPa 左右。实验结果表明超滤作为首钢冶金废水回用水的 RO 预处理设备是可行的

接着对超滤膜污染的原因和控制方法进行了分析, 通过小试和中试实验, 确定了超滤膜污染的控制方法, 并优选出合适的运行药剂。

(1) 实验证明, 定期反冲洗能除去运行中超滤膜表面的大部分污垢, 且加氯反洗对膜性能的恢复非常有效。长期运行时, 需要按时进行化学清洗以消除不可逆污染。

(2) 原水杀菌采用 5mg/L 的 NaClO , 絮凝采用 5mg/L 的 FeCl_3 , 同时添加 5mg/L 的硅藻土, 阻垢分散剂为 PTP-0100、加药量 $4\sim5\text{mg/L}$ 时系统运行稳定, 产水水质好, 膜污染速度慢。

然后, 根据上述实验结果, 分别利用国产超滤(殴梅塞尔 SFR-2860)、进口超滤膜(海德能 HYDRAcap60)、科氏反渗透膜(TFC 8822 HR-365)和陶氏反渗透膜(BW30-400)做了工程方案的设计, 并选择了配套的加热、加药、清洗、反洗、供电和自动化控制系统。最后, 对不同设计方案进行了经济技术比较。经济分析结果表明:

(1) 选用国产超滤时, 总投资成本 $1806.73\text{元}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, 运行成本 1.425元

/m³，总生产成本 2.141 元/m³，投资回收成本 0.716 元/m³。对运行费用影响较大的是：电耗、超滤膜更换、药剂、反渗透膜更换费用。

- (2) 国产超滤膜本体投资比进口少近 167.2 万，仅为进口超滤膜投资的 28%，其换膜费为 0.19 元/m³，仅为进口超滤的一半。因此，国产超滤的应用对我国的环保事业是非常有意义的。

膜法回收冶金废水为首钢缓解用水紧张和实现零排放开辟了一个新的有效途径。由于国产超滤膜具有成本较低的优势，会在工业废水、生活污水资源化方面具有良好的发展前景。

关键词：超滤；反渗透；除盐；工业废水；回用

ABSTRACT

The shortage of fresh water is one of the main threats to sustainable development. This paper discussed the technical and economical feasibility for the application of Ultra-filtration (UF) and Reverse Osmosis (RO) to product fresh water, Beijing shougang wastewater treatment plant (WWTP) effluent as the source.

Firstly, pilot test was undertaken and the operation parameters were selected. The results shown:

- (1) UF product turbidity <0.2 NTU, SDI <2 , qualified to be RO feed water. Pilot RO run smoothly with permeate conductivity 12~14 and average salt rejection $>98\%$. Consequently, the process flow of the Desalination plant could be determined as UF +RO.
- (2) The quality of native UF product was quite near to that of imported. The native UF worked well with permeate SDI <1.5 , turbidity <0.22 NTU, permeate flux 63LMH, trans-membrane pressure (TMP) about 0.02MPa, which means the native UF is capable of being pretreatment for SWRO.

Secondly, on the basis of pilot testing and bench experiment, membrane fouling mechanism and control methods were studied, chemical dosage were confirmed.

- (1) Back wash can remove most of the sediments on the UF membrane, and the addition of chlorine with back washing was very efficient for UF to recover its capability, whereas regular chemical wash was indispensability to eliminate the unreversed fouling.
- (2) For the chemical dosage, 5mg/L NaClO was added to the raw water as disinfectant, 5mg/L FeCl_3 as coagulant, 4~5mg/L PTP-0100 as antiscaling, the system run smoothly, good product water quality was obtained.

Thirdly, based on the experiments mentioned above, project schemes were proposed, native UF membrane (Omexell SFR-2860), imported UF (HYDRAcap60), Koch RO membrane (TFC 8822 HR-365) and Dow RO membrane (BW30-400) were

utilized. Further more, the raw water heating, chemical dosing, cleaning, back washing, electrical and automatic control system has been designed. And in the end, technical & cost assessment was prepared.

- (1) Results of the analysis indicated that the plan using native UF was more profitable, with total capital cost 1806.73 yuan/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}$) , total operation cost 1.425 yuan/ m^3 , capital reclaiming cost 0.716, and total production cost 2.141yuan/ m^3 . Key factors were electricity consumption, UF membrane replacement, chemical dosing and RO membrane replacement.
- (2) The capital cost of UF membrane was about 1,672,000 yuan less than that of imported UF, only 28% of the imported UF cost. And, the UF membrane replacement cost was 0.19 yuan/ m^3 , about half of that of the imported. That means the native UF cost much lower with the same performance.

Application of UF + RO process to reuse industrial wastewater is a new and effective way to solve water shortage and realize zero discharge strategy in shougang group. In virtue of the low cost, native UF membrane will have a promising prospect in the field of industrial and municipal wastewater reclamation.

Keywords: Ultrafiltration; Reverse osmosis; Desalination; Industrial waste water; Reuse

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 宋华 日期： 2006.5.20

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 宋华 导师签名： 彭颖莲 日期： 2006.5.20

第1章 绪论

1.1 膜分离技术及其在水处理中的应用

随着人类社会的飞速发展,地球资源、环境问题越来越引起人们的关注。膜技术是近30年来迅速发展为产业化的高新技术^[1],膜分离技术是利用具有特殊选择分离性的有机高分子或无机材料制成不同形态结构的膜,以外界能量或化学位差为推动力对双组分或多组分混合的气体或液体进行分离、分级、提纯或富集的方法^[2]。

膜分离被视为解决当代人类面临的能源、资源、环境等问题的重要途径。它的发展和工业应用主要是在20世纪60年代以后,目前已普遍应用于化工、电子、医药、生物、石油等领域。与蒸发、蒸馏、萃取、吸收、吸附等常规分离方法相比,膜分离技术以其工艺简单、能耗低、易实现自动化操作、占地面积小、分离效率高、可直接插入已有的工艺流程等优势,在水处理领域也倍受青睐。随着膜科学的发展和制造工艺的成熟,膜成本逐渐降低,膜分离技术的应用也由原来的海水淡化、超纯水制备拓展到饮用水净化、污水回用等领域。

1.1.1 膜分离技术分类

常用的膜分离技术主要有^[3]:微滤(Microfiltration,简称MF)、超滤(Ultrafiltration,UF)、纳滤(Nano-meter Filtration, NF)、反渗透(Reverse Osmosis, RO)、渗析(Dialysis, D)、电渗析(Electro-dialysis, ED)、渗透蒸发(Pervaporation, PV)、液膜(Liquid Membrane, LM)。几种主要膜分离方法及其分离粒子对应压力驱动的大小如表1-1所示。

膜的分类一般有如下几种:(1)按膜的物理状态分为固膜、液膜和气膜;(2)按分离机理主要分为反应膜、离子交换膜、渗透膜等;(3)按膜性质分,主要有天然膜(生物膜)和合成膜(有机膜和无机膜);(4)按膜形状分,主要有板膜、管膜、中空纤维膜等。

有板膜、管膜、中空纤维膜等。

表1-1 各种膜的分离特性

Table 1-1 Specification of different membrane types

过程	截留组分	推动力	去 除 对 象
微滤 (MF)	0.02~10 μ m 的粒子	压力差 100kPa	去除泥沙、胶体、大分子化合物颗粒以及细菌、大肠杆菌等微生物,但对小分子有机物、重金属离子、硬度及病毒去除效果较差
超滤 (UF)	5~100nm 大分子溶质	压力差 100~1000 kPa	大部分胶体、大分子化合物、热源和细菌等
纳滤 (NF)	1nm 以上溶质	压力差 500~1500 kPa	重金属离子、有机物、细菌、病毒
反渗透 (RO)	1~10nm 小分子溶质	压力差 1000~10000 kPa	去除水中大部分杂质 类 各种离子、分子、有机胶体、细菌、病毒和热源等
电渗析 (ED)	水溶液中酸、碱、盐的脱除	电位差	使水中的离子定向移动,但对不带电荷的物质如有机物、胶体、细菌、悬浮物等无脱除能力

1.1.2 反渗透除盐技术

反渗透是一项先进的除盐技术,它靠压力驱动,能阻挡几乎所有溶解性盐和分子量大于 100 的有机物,脱盐率一般>95%,其制造成本的降低和性能的完善使得该技术已经被广泛应用于多个领域。

1.1.2.1 反渗透与其他除盐技术的比较

目前常用的除盐技术有反渗透、蒸馏法、离子交换法和电渗析法。各法的除盐效果及其费用比较见表 1-2。

表 1-2 几种除盐技术的性能及费用比较^[5]

Table 1-2 Comparison between several membrane technologies

工艺	去除率 (%)				费用 (美元/m ³)		
	TDS	总硬度	COD	浊度	投资	运行费	总计
反渗透	91	97	90	92	0.03	0.1	0.13
电渗析	34	52	30	50	0.014	0.046	0.06
离子交换	90	99	99	92	0.013	0.066	0.079

注:表中总硬度计量单位为 CaCO₃。

蒸馏法是最早被采用的除盐技术,其工艺较成熟,对原水水质要求不高,但是蒸馏法脱盐投资大,运行能耗高且热交换部分易结垢。由表 1-2 可看出,相对于反渗透和离子交换技术,电渗析法投资及运行费用最低,但其除盐效率很低,且对硬度、浊度、COD 的去除率也不高。离子交换法是目前电厂、钢铁等企业应用比较广泛的脱盐技术,其产水水质较好,投资及运行费用也不高。

但离子交换法阀门众多,树脂再生频繁,再生操作复杂,自动化程度低,再生酸和碱消耗量大,同时,会产生酸碱废水污染环境,且设备多,占地面积大。反渗透装置水处理容量大、占地面积小、自动化程度高、维修更换简便、可适应大规模连续水处理系统。反渗透对水的回收率高,一般为75%~80%,脱盐率高,可达99%,而且能有效地去除有机物和 SiO_2 胶体。在火电厂等大型水处理工程中,反渗透作为离子交换的预除盐,可大大延长后续离子交换设备的再生周期。而使用二级反渗透,可达到出水电导率 $<10\mu\text{S}/\text{cm}$,完全满足大部分工业化纯水的要求。

1.1.3 超滤技术

超滤现象在130多年前就被发现,是最早被应用的膜分离技术之一。超滤是一个压力驱动过程,介于微滤与纳滤之间,三者之间无明显的界限。超滤的截留作用包括机械截留、吸附、架桥、膜内部截留等。一般来说,超滤膜的截留相对分子质量在1000~300000之间,而相应的孔径在5~100nm之间,透膜压小于0.1MPa,操作压力一般为0.1~0.5MPa,主要用于净化和浓缩,可截留去除水中的悬浮物、胶体、微粒、细菌和病毒等大分子物质,去除率可达99.9%。出水浊度小于0.2NTU,SDI <3 。

1.1.3.1 超滤膜材料与膜组件形式 用于制造超滤的材料包括无机材料和有机材料^[4],常用的超滤膜聚合物包括聚砜(PS)、聚醚砜(PES)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚氯乙烯(PVC)。超滤膜多数为非对称结构,往往可分两层,其中一层的厚度、孔径较大,阻力小、通量大,不决定膜的截留性能,主要起支撑、增强的作用。另一层相对致密,为真正具有分离功能的区域^[9],参见图1-1。

超滤膜组件形式通常有板式、管式、卷式、中空纤维式和毛细管式五种,而无机材料只有管式形成商品化,板式膜尚处于实验阶段。膜组件的选择主要取决于膜对污染的控制能力。中空纤维式是目前水处理中常用的超滤膜型式,中空纤维膜可分为内压式和外压式。图1-2是内压式中空纤维膜示意图。

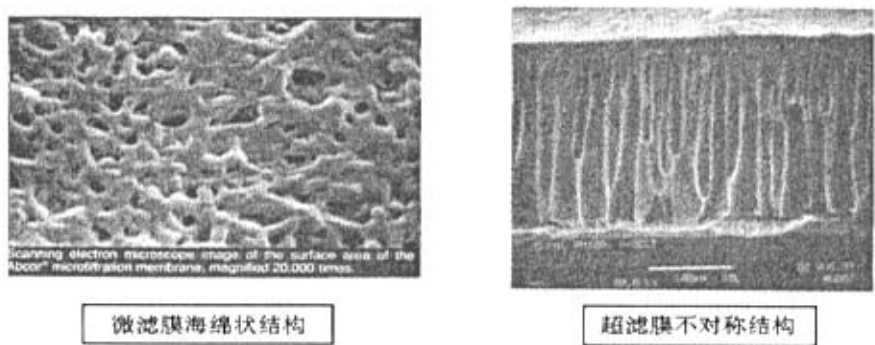


图 1-1 不对称超滤膜结构与对称微滤膜结构的对比

Fig.1-1 Scan of UF membrane vs. that of MF

原水进至中空纤维管后，在压力作用下穿过中空纤维管壁，水中的悬浮物和胶体物被过滤截留。过滤后的水汇集至过滤器中心的多孔管后送出；工作压差大于 0.05~0.1MPa 时反洗。

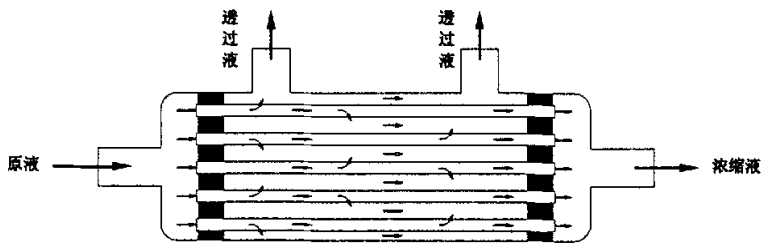


图 1-2 中空纤维组件

Fig.1-2 Hollow Fiber UF

1.1.3.2 超滤操作模式 超滤的操作可分为错流过滤（横流过滤）、死端过滤（全量过滤）、反向冲洗（反冲）和正向冲洗（正冲）。见图 1-3 到图 1-6。

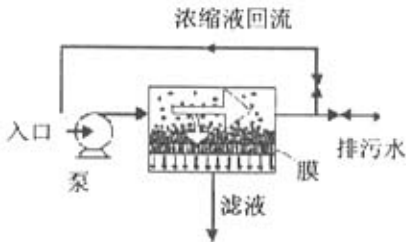


图 1-3 错流过滤

Fig. 1-3 Cross flow

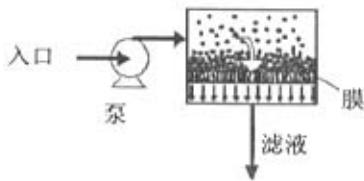


图 1-4 死端过滤

Fig. 1-4 Dead-end

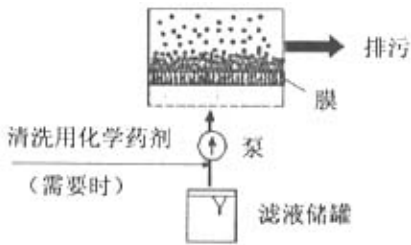


图 1-5 反向冲洗示意图

Fig. 1-5 Back flush

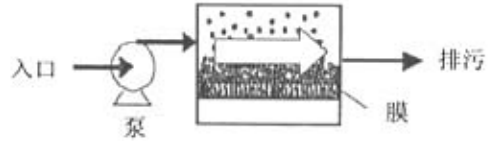


图 1-6 正向冲洗示意图

Fig. 1-6 Forward flush

(1) **错流过滤** 要过滤的水由泵加压后输入膜组件中。由于膜内外的压力差，一部分水渗过滤膜，而水中的杂质则被截留下来。如果欲分离的杂质在膜上过多沉积，根据膜的类型不同，会导致难溶性盐沉积或形成部分覆盖层。要避免这一点，一部分水以浓缩液形式排出，根据需要选择一定比例的浓缩液进行回流（见图 1-3）。回流速度要调整到能够防止膜上形成覆盖层。

(2) **死端过滤** 所谓的死端过滤（见图 1-4）的方式是取消了回流和排污。所有的进水都被压通过滤膜。由于在超滤制备饮用水时原水的水质通常都比较好，所以大多使用这种过滤方式。死端过滤的优点在于运行能耗低。

(3) **反冲** 毛细管式构造的超滤膜的特点是可以反向冲洗。反向冲洗时已经过滤净化的水从滤出液一边透过膜，冲向浓缩液一边。这样，可以有效地去除覆盖层污染物（图 1-5）。反向冲洗所需的水或者存储于反向冲洗罐中，或者由并行运转的过滤装置制备。根据所用膜的类型和原水水质，反向冲洗用的水中可以加入化学药剂，如氯或者过氧化氢以消毒灭菌。不必在每次冲洗时都消毒。反向冲洗的频率根据原水的质量而定。

(4) **正冲** 实践表明，在进行反向冲洗前，先进行短时间的正向冲洗，会明显改善反向冲洗的效果。在原水浑浊度高时尤其如此。正向冲洗时进水流向浓缩液一端，对膜进行短时间的大流量冲洗，见图 1-6。由于是使用原水，所以这一步骤对于滤液产出量几乎没有影响。

1.1.4 超滤作为反渗透的预处理

1.1.4.1 **反渗透的预处理** 反渗透的预处理主要可分为两类：防止膜化学损

伤的预处理及防止膜污染的预处理^[1, 6-8]。一般反渗透膜要求进水 $SDI < 5$ ，浊度 $< 1.0 NTU$ ， $pH = 2 \sim 10$ ，余氯 $< 0.1 mg/L$ 。

影响膜化学损伤的最重要因素是余氯浓度和 pH ，此外微生物、游离氯也会损伤膜的性能。常用的脱氯方法是：(1) 亚硫酸氢钠 ($NaHSO_3$) 处理；(2) 活性炭过滤；(3) 气态 SO_2 处理。 pH 控制法通常采用加酸或加碱调节。

容易污染膜的物质可分为六大类：(1) 悬浮固体和粒子；(2) 胶体物；(3) 成垢盐；(4) 金属氧化物；(5) 生物污染物；(6) 有机污染物。预防这些污染物的方法见表 1-3。

表 1-3 反渗透系统不同污染物的预处理方法

Table 1-3 Pretreatment methods for different types of RO pollutants

污染物类型	预处理方法
悬浮固体或粒子	粗筛；水力离心过滤；筒式 MF；多介质过滤
胶体	絮凝/混凝，然后过滤；UF
成垢盐	酸化；用石灰和石灰苏打；进行水软化；使用阻垢剂
金属氧化物	酸清洗；选用适当的膜材料
生物污染	氯化；臭氧；紫外光；使用浓的 $NaHSO_3$ 、使用硫酸铜
有机物污染	凝集后再过滤；炭吸附；化学氧化；UF；MF

1.1.4.2 超滤作为反渗透的预处理 传统的反渗透预处理一般是采用多介质过滤器、活性炭过滤器、软化器、精密过滤器，工艺流程长，操作复杂，能耗大，运行维护十分麻烦。超滤用在反渗透预处理时，运行压力 $0.1 \sim 0.3 MPa$ ，可缩短工艺流程、提高反渗透膜通量、降低反渗透运行压力，减少能耗 30% 以上。它还可以减少反渗透清洗次数，降低维护费用，延长反渗透膜元件寿命。由于地面水经超滤后出水的 $SDI < 1 \sim 3$ 。因此，可以减少 30% 的反渗透膜数量，降低造价约 25%，RO 采用不同预处理技术的性能对比见表 1-4^[9]。

表 1-4 传统预处理与 UF 预处理下 RO 膜的表现对比

Table 1-4 Conventional RO pretreatment vs. UF

膜类型	CA	ESPA1	ESPA1	LFC1
预处理方式	传统	传统	UF	UF
初始有效流速 gfd/psi	0.07	0.24	0.24	0.17
稳定有效流速 gfd/psi	0.04	0.04	0.10	0.15
流速下降	40%	85%	60%	12%
10gfd 时所需稳定的入水压 Psi	300~500	300~500	140~180	100~150

1.2 超滤技术国内外研究现状

1.2.1 国外研究和应用状况

膜分离技术已经在国民经济各个领域得到广泛的应用,尤其在一些发达国家^[1]。据统计 2001 年全世界膜和膜组件的销售额已接近 80 亿美元,成套设备和膜工程的市场已达到数百亿美元,而且每年还在以 14%~30% 的幅度递增,并与光纤、超导等技术一样将成为主导未来工业的六大新技术之一^[10]。

1861 年, Schmidt 就首次在过滤领域提出超滤概念,近 30 年是超滤技术迅速发展的时期,超滤分离技术被广泛地应用于饮用水制备、食品工业、制药工业、工业废水处理、金属加工涂料、生物产品加工、石油加工等领域。大规模的水处理通常集中在以下方面:饮用水供水终端、地表水处理、海水处理和流体的回用^[7,11-13]。

超滤膜应用于饮用水处理中是一种新的工艺,最早的超滤饮用水处理厂是 1988 年在法国 Amoncourt 投产的。世界的最大的超滤技术水厂已于 2005 年在伦敦投入使用,超滤膜为水厂的最后一道工序,该水厂规模为 16 万吨/天。以超滤作为预处理和反渗透系统联用在国外也已有近 20 年历史,主要是处理深井水、地表水和生活污水等。目前在纳米比亚的 Windhoek,已经在建设一个 850 吨/小时的水厂,就是采用膜技术将污水处理厂的出水回用为饮用水。近年来在海水淡化领域也有研究及中试实验,但目前尚无大型工程应用^[6,13-15],因为双膜法投资费用不菲。

由于超滤光明的市场前景,对其研究和开发迅速增多。目前世界知名的超滤膜生产企业有美国陶氏(Dow)、科氏(Koch)、海德能、日东电工、东丽、旭化成、德国 Inge、加拿大 Zenoe 等几家。世界的膜市场基本都被这些知名品牌所占领。国外对超滤膜的研发投入较多,产品更新换代很快,应用也更广泛。

为了提高超滤膜的抗污染性、热稳定性和化学稳定性,一方面开发了耐热、耐溶剂的高分子超滤膜,如日本的聚醚砜超滤膜 DOS-40 有优异的耐热性。另一方面无机超滤膜的开发应用得到迅速发展。日本已开发了孔径为 5-50nm 的陶瓷超滤膜^[14]。这些新开发的无机膜,将大大拓宽超滤技术的应用领域。

1.2.2 国内研究和应用状况

我国对超滤技术的研究较国外要晚 10 年左右^[9]。但经过行业内广大科技人员的努力,超滤膜技术的研究和开发有了质的飞跃。我国从事膜研发的机构大学有 30 余家,从事膜生产的企业大约 300 多家。超滤膜已实现了从实验室向工业化的过渡,已研制成功了一批耐高温、耐腐蚀、抗污染能力强、截留性能好的膜和组件^[16,17]。目前,我国用于超滤技术的膜材料已有 10 多个品种;板式、管式、卷式、中空纤维式等组件形式齐全,切割分子量从几千到十几万,使得超滤技术成功应用于工程,目前主要用于电泳漆回收、酶和蛋白等的浓缩、废水处理、食品加工等领域。

在国内膜市场上,50%的市场被反渗透膜占据,超滤与微滤、电渗析各占 10%,剩下 20%被气体分离膜、无机陶瓷膜、透气膜及其他类型所占据。虽然市场占有率不是很高,但是在近两三年来超滤膜开始翻倍增长,进入发展关键期。超滤之前没有大规模发展起来最主要的原因是价格较贵,运行成本较高。但是随着工业的发展,水质污染情况日益严重,对水预处理的要求越来越高,有越来越多的企业选择超滤来做预处理。这不仅因为超滤是目前为止做水预处理最有效的方法,还因为反渗透系统要想得到良好的运行,最好的方法是用超滤来做水的预处理^[18]。

在国内超滤市场,以科氏为代表的几个国外知名品牌占据了国内高端市场,而中低端市场被国内众多超滤厂家所瓜分,但目前的超滤市场还没有形成垄断局面。这是因为国内的超滤膜产品在一定程度上与进口产品进行对抗,国外的超滤膜虽然质量也很好,但是在应用上会低于国产膜,其主要原因是国产膜的价格优势,一般国产超滤膜的价格还不到进口超滤的 1/3。国产超滤膜的代表性生产企业有天津膜天膜、北京欧梅塞尔、大连欧科、山东招远,杭州浙大凯宏,海南的立昇等,已形成了市场。一些厂家近年来已先后建立了大型的膜技术研发和生产基地,超滤质量稳步上升,并逐渐形成系列化。

但与国外先进技术相比较,国产超滤膜还存在较大差距。主要是超滤膜的质量,包括部分膜品种、膜的孔径分布、截留率、膜抗污染性能及产品系列化

还有一定的差距。尤其抗污染性上需要提高，容易发生污堵、断丝等现象。超滤的良好运行与超滤预处理紧密相关，许多问题就在于预处理不当，如果预处理做好了，国产超滤也一样能稳定运行。

超滤在国内主要应用于水处理领域，做为反渗透的预处理或者食品、医药工业。表 1-5 列举了超滤膜分离技术在我国一些工业中的应用情况^[19,20]。

表 1-5 超滤膜分离技术在我国一些工业中的应用情况

Table 1-5 Application of UF in China

领域	应用状况
工业废水	回收电泳漆，处理含油废水，纺织上浆液 PVA 回收，胶粘剂工业胶乳回收，造纸废液处理，采矿、冶金等行业的生产废液处理
城市污水	城市污水治理和中水回收
高纯水的制备	广泛应用于电子工业和医药纯水制备中
食品和医药工业	回收乳清蛋白，果汁和凝乳的浓缩，食用油精炼和医药产品除菌等
生物技术工业	酶的提取，激素的提取，从血液中提取血清蛋白

1.3 课题来源

课题来源于首钢生产实际和工程项目。为满足首钢二炼钢大板坯连铸机改造工程铸机结晶器、设备内冷和二冷用水的水质需要，需在补水中增加除盐水，以降低循环水的补充水中硬度、含盐量、氯离子等主要指标，满足设备和产品的用水要求。因此，需要新建除盐水处理站，要求产水量 130m³/h，脱盐率 >97%。另外，首钢已有的两个除盐水处理设施：首钢电力厂的混凝、澄清、过滤及离子交换工艺除盐站和首钢焦化厂干熄焦工程的直流凝聚、过滤及反渗透预脱盐和离子交换工艺除盐站，在运行分别存在着自动化程度低，产生废酸碱污染，预处理效果不稳定，膜污染快等问题。于是新建的脱盐水处理站拟采用自动化程度较高，运行更稳定的双膜法，即 UF+RO 工艺。

在国外，超滤做为反渗透的预处理设备用于污水处理已有成熟的经验，国内也有使用超滤进行污水回用的尝试，但都使用的是进口超滤膜。而且国内各

大钢厂所用的脱盐水处理工艺基本是离子交换法，将国产超滤膜用于冶金系统的污水处理尚未见报道。本课题立足于首钢这种特殊污水，在没有国内外典型工程可借鉴的情况下，对国产超滤膜的应用可行性进行探索。

1.4 课题研究背景和意义

1.4.1 课题研究背景

我国是水资源缺少的国家，据报道，目前我国有 300 多个城市缺乏生活用水，150 多个城市严重缺水。水资源匮乏已成为制约我国经济与社会发展的制约因素之一^[21]。因此，使用恶劣的水源，同时进行工业废水、生活污水的回用是节约化社会不得不选择的一条道路。

北京是严重缺水的城市之一，人均占用水量仅为 $300\text{m}^3/\text{人}$ 。首钢是北京的利税大户，但同时也是北京的污染和资源消耗大户。据报道，首钢炼钢耗水为 9 吨水/吨钢，年用水量高达 6000 万立方，这相当于 200 多万居民的年用水量。由于缺水，北京市逐步提高了工业用水价格，并已对首钢用水进行限制，节水既是城市发展的需要也是企业自身发展的必需。

为了北京的环境保护和 2008 年奥运会，制订和实施了首钢搬迁方案，同时首钢压缩北京地区钢产量。为实现减产不减收，迫切需要改变产业结构，多生产高附加值产品。首钢规划和实施建设了冷轧薄板生产线、热镀锌生产线、彩色涂层钢板生产线。首钢新的工艺设备对工艺用水的硬度和含盐量(或电导率)等水质指标有很大提高，现行水质标准已无法满足生产要求，需要进行深度脱盐等处理。

1.4.2 课题研究意义

首钢生产水源来自老店来水和首钢污水处理厂回用水。老店地处永定河下游，近年来永定河污染日趋严重，造成首钢原水水质日益恶化。首钢污水处理厂日处理水量 9.6 万立，将首钢厂区的综合排水(生产废水、生活污水、雨水等)经混凝、沉淀、澄清和石灰软化后，30%的污水外排，其余 70%经进一步

过滤处理后回用。这些回用水的水质比较复杂，重金属离子种类多、含量高，这大大增加了膜法脱盐的难度，尤其对于国产超滤的应用更是一个挑战，这也是本课题的研究意义的体现。

二炼钢板坯工程是新建污水处理厂回用水的首批用户，以其制备除盐水更是首次。如果该回用水工程做好了，将对其后筹建的新生产线起到借鉴和号召的作用，很有实际意义。

二炼钢大板坯除盐车站是国内冶金行业第一套全膜法的废水回用除盐水系统，而尝试采用国产超滤膜技术更是首次。像首钢这样的大型企业如能采用国产超滤膜设备，必将有效地降低生产成本。

1.5 课题主要研究内容

本课题主要研究超滤膜作为反渗透预处理技术在首钢脱盐水制备中的应用，探讨和解决超滤膜技术针对首钢特殊水质的具体应用问题。

由于冶金废水回用水与地面水混合为水源作为循环冷却水补水在国内应用实例不多，除盐车站的适用性需要进行验证。通过现场中试实验，确定合理的工艺流程，对进口和国产超滤系统进行对比，研究超滤应用于反渗透预处理的可行性，并获得系统各装置的工艺参数。主要研究内容包括：

(1) 进行中试实验，根据超滤进出水水质，确定超滤预处理方式，验证国产超滤应用为反渗透预处理的可靠性，确定超滤、超滤预处理设备及反渗透的运行参数。

(2) 筛选合适的水处理药剂，并对超滤膜的污染进行初步研究。

(3) 根据实验结果，确定合适的工艺路线，并针对实际工程进行方案设计，确定设备参数，选择合适的工艺设备型号。

(4) 研究设计方案的投资和运行成本，对不同设计方案进行经济技术评价，提出合适的设计方案和合理的建议。

第 2 章 现场中试实验

2.1 工程简介

2.1.1 水处理工程要求

为满足首钢二炼钢大板坯连铸机改造工程铸机结晶器、设备内冷和二冷用水需要,需在补水中增加除盐水,新建除盐水拟采用全套膜处理工艺,其中主要的技术要求为:

(1) 反渗透:产水量 $130\text{m}^3/\text{h}$,脱盐率 $\geq 97\%$,水回收率 $\geq 75\%$,膜寿命不低于 5 年;

(2) 反渗透预处理采用超滤技术:产水量 $180\text{m}^3/\text{h}$,产水浊度 $<0.2\text{NTU}$,污染指数 $\text{SDI}<2$,膜寿命不低于 5 年;

(3) 全套系统采用集中 PLC+上位机控制。

2.1.2 水处理工艺路线

为满足以上要求,必须确定合适的反渗透预处理方案。超滤以其出水水质好、自动化程度高、能耗低等优点成为反渗透预处理设备的首选方案。但超滤作为一种精密的膜分离技术,本身对进水也有相当要求,也需要进行预处理,一般可选用多介质、砂滤或盘式过滤器。为对超滤及其预处理工艺进行对比和研究,根据超滤膜性能的不同,本课题拟定的工艺路线如下:

工艺路线:旋盘式过滤器+超滤+反渗透

2.2 现场中试实验

以污水处理厂回用水做水源生产脱盐水作为冶金冷却循环水的补水在国内还少有工程先例。为了保证大板坯机组的安全生产,需要进行中试实验以验证将筹建的脱盐水系统的供水稳定性和可靠性。因此,首钢与广州环亚公司和北京安宁公司合作,于 2002 年 3 到 5 月将进行了近两个月的现场中试实验。为了考察国产超滤膜在冶金行业应用的可行性,中试实验系统分别采用了国产超滤和进口超滤膜。

中试实验模拟实际系统的设计和运行参数,记录和分析预过滤、超滤、反渗

透等主要设备的各项技术指标,以对比和考核进口与国产超滤膜的产水水质和性能,取得合适的设计参数,验证工艺系统的可靠性,完善设计方案。

2.2.1 水质

实际工程的水源为首钢厂区污水处理厂经高密度沉淀池和 V 型滤池处理后的回用水和首钢大水池的生产水的混合水。由于水回用系统在实验开始时尚未具备使用条件,所以中试实验的水源选择了首钢厂区供水二车间的源水,该水主要由水库水和循环冷却水等组成,实验系统的设计水源水质指标与中试实验的水源水质指标见表 2-1:

表 2-1 工程设计水源与中试水源水质分析
Table 2-1 Characteristics of design and pilot test feed water

序号	项目	单位	设计水源	中试水源	备注
1	pH		7.0-8.5	8.28	
2	SS	mg/L	<5	5	
3	COD _{Cr}	mg/L	<30	383	偏高, 不准确
4	BOD ₅	mg/L	<10	89	偏高, 不准确
5	油	mg/L	<2	0.5	
6	总硬度	mg (CaCO ₃) /L	200-300	342.5	
7	暂时硬度	mg (CaCO ₃) /L	<100	62.5	
8	钙硬度	mg (CaCO ₃) /L	<100	200	
9	镁硬度	mg (CaCO ₃) /L	<100	142.5	
10	总铁	mg/L	<0.1	0.08	
11	Cl ⁻	mg/L	<130	72.69	
12	SO ₄ ²⁻	mg/L	<200	342	
13	F ⁻	mg/L	<5	1.1	
14	温度	℃	<35	16-38	
15	含盐量	mg/L	<1100	670	
16	浊度	NTU		1.04	
17	细菌总数	万个/ml		10.1	
18	钾	mg/L		3.98	
19	钠	mg/L		108	
20	钡	mg/L		0.0023	
21	锶	mg/L		0.671	
22	HCO ₃ ⁻	mg/L		265	
23	NO ₃ ⁻	mg/L		29.6	
24	硅	mg/L		8.5	
25	可溶性硅	mg/L		3.16	
26	电导率	μ s/cm		1000	

由上表可以看到,从主要水质指标分析,中试水源水质远劣于设计水质。这是考虑到水处理系统运行后可能发生的水质劣化和水质大范围波动的影响。该中试水源主要由不定期排水和钢厂再循环水构成,肉眼可见水中含有细砂。在超滤膜系统中,细砂和金属氧化物等颗粒物,会在水力作用下冲刷并摩擦膜表面,损伤膜寿命,因此必须在超滤前加合适的过滤器去除。

2.2.2 中试实验装置

根据工艺路线的不同,为对比考察进口 UF 膜与国产 UF 膜的性能及其预处理方案,分别采用进口 UF 膜和国产超滤膜进行了中试实验。

2.2.2.1 中试实验系统流程图 由于中试实验时间不长,且处理水量较小,所以在运行时只投加阻垢剂,需要时才加氯进行消毒灭菌,同时采用手动盘式过滤器。其工艺流程示意图见图 2-1,中试实验系统图如图 2-2。

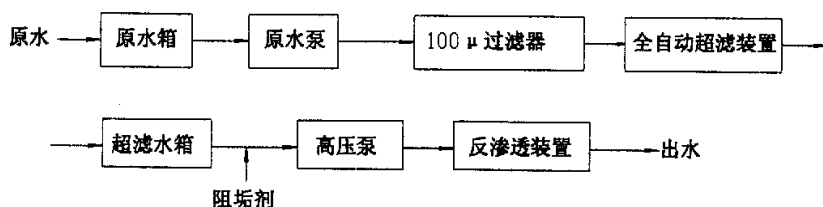


图 2-1 中试实验系统流程图
Fig 2-1 Flow Chart of Pilot Experiment

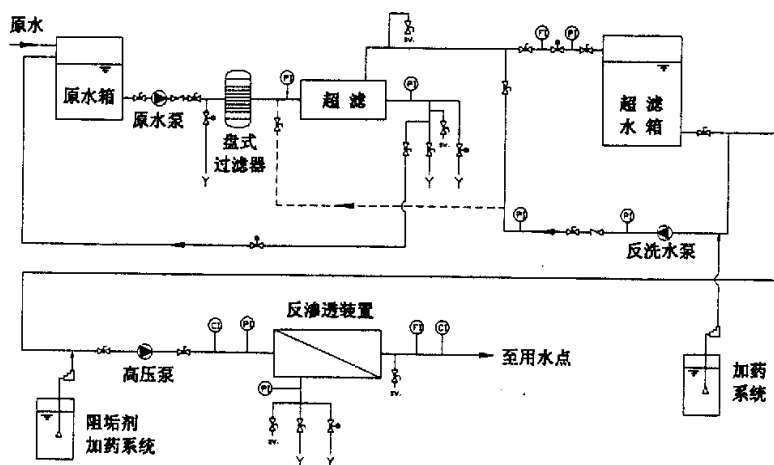


图 2-2 中试实验系统图
Fig. 2-2 Pilot Plant Platform

2.2.2.2 实验装置 中试实验装置选取的超滤和反渗透等主要设备可代表实际工艺系统的运行情况，见表 2-2。

表 2-2 中试实验设备规格参数
Table 2-2 Pilot system specification

序号	设备	规格参数	
		国产 UF 膜系统	进口超滤膜系统
1	盘式过滤器	以色列 Arkal, 100 μ , 3" 手动旋盘式, 单头。 过滤水量 15~20m ³ /h	100 μ , 最大工作压差 3.5bar, 反洗压差 2~3bar
2	超滤装置	欧梅塞尔 SFR-2640 膜 1 支, 中空纤维外压式。膜材料为 PVDF, 膜面积 33m ² , 通量范围为 50~120LMH。截留分子量 7~8 万。 设计产水量 1.4m ³ /h, 最大进水压力 6.0bar。	Hydra Cap40 中空纤维超滤膜 1 支, 聚砜膜, 单支膜面积 29.44m ² , 通量范围 59~145LMH, 截留分子量 10~15 万。 设计产水量 2.0 m ³ /h, 最高允许压力 5bar。
3	反渗透装置	陶氏 (Dow) BW30-400 膜 4 支, $\phi 4"$ $\times$ 40, 单支膜面积 82ft ² , 脱盐率 99.5%, 设计工作压力 15Kg/cm ² , 最高工作压力 41Kg/cm ² , 系统产水量 1.0m ³ /h 总回收率 75%	科氏 (Koch) TFC4820HR 膜 5 支, 单支膜 $\phi 4"$ $\times$ 40, 膜面积 78ft ² , 脱盐率 99.5%, 设计工作压力 15Kg/cm ² , 最大工作压力 41Kg/cm ² 系统产水量 1.5m ³ /h 系统总回收率 75%。
4	阻垢剂加药系统	10L/h	15L/h
5	加药系统	10L/h	无
6	控制系统	PLC	PLC

盘式过滤器 盘式过滤器主要是去除细小的悬浮物和部分大分子有机物，降低浊度，提高超滤装置的工作效率，延长超滤膜的寿命。盘片式过滤器的工作状态、反洗状态如图 2-3、图 2-4。

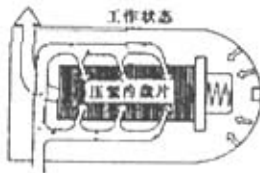


图 2-3 盘式过滤器工作状态
Fig.2-3 Disk filter working status

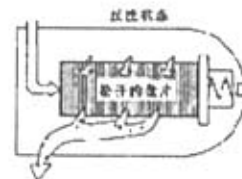


图 2-4 盘式过滤器反洗状态
Fig.2-4 Disk filter back flushing

盘式过滤器的过滤机理是通过压紧的塑料盘片实现表面过滤与深层过滤的组合。在工作状态时,盘片在弹簧力和水力的作用下,紧紧压在一起,水由外圆向圆心流过,悬浮物被截留在“网”中。当过滤阻力增大时,或达到设定的运行时间,开始反冲洗。此时水由圆心向外圆流动,水压克服弹簧压紧力,盘片松动,将泥砂冲走。

盘式过滤器具有占地面积小,过滤速度快,自动化程度高的优点。表 2-3 是盘式过滤器与常规过滤器的比较^[23]:

表 2-3 盘式过滤器与常规过滤器的比较
Table 2-3 Comparison between disk filter and traditional filter

代表设备	过滤方式	运行	过滤精度	过滤速度	反洗	设备体积
筛网过滤器	表面过滤	简单	最低	快	不彻底;容易,怕纤维	小
砂滤器	介质过滤	麻烦、阻力大	高	很慢	不容易	大
盘式过滤器	表面、深层过滤	简单	中	快	简单彻底	小

2.3 中试实验过程

2.3.1 国产 UF 膜中试实验

自 2002 年 3 月 16 日到 4 月 15 日,进行了现场中试实验。按照超滤通量从高到低,共分两阶段进行实验,其实验参数见表 2-4。

第一阶段:2002 年 3 月 16 日~2002 年 3 月 23 日,连续运行,实际运行 163 小时,超滤系统在较高通量下运行,并进行设备调整和程序调试。超滤的初始通量设为 79LMH (升/平方米膜/小时),高于设计平均通量。反渗透装置的相应产水量为 $1\text{m}^3/\text{h}$ 。

第二阶段:2002 年 3 月 24 日~2002 年 4 月 15 日,连续运行,实际运行 534 小时。超滤通量 65LMH,反渗透相应产水量为 $0.8\text{m}^3/\text{h}$,在基本设计范围内稳定运行。

表 2-4 国产 UF 设备中试实验参数

Table 2-4 Homemade pilot UF system operation conditions

项目	第一阶段	第二阶段
盘式过滤器反洗	无反洗, 直到 3 月 22 日进行加氯反洗一次	3 月 22 日后每 2~3 天一次, 4 月 1 日后每天 2 次
超滤水通量	79LMH	65LMH
超滤回流率	30%	30%
超滤水回收率	90%	90%
超滤反洗频率	每 30 分钟 1 次, 每次 1 分钟	每 30 分钟 1 次, 每次 1 分钟
超滤正冲频率	未做, 3 月 22 日后每次反洗后正冲 1 次, 每次 0.5 分钟	每次反冲完即正冲, 每次 0.5 分钟
超滤加氯反洗频率	1 次 (3 月 22 日)	1 次 (4 月 1 日)
超滤气洗频率	1 次/天	2 次/天
超滤化学清洗频率	未做	未做
反渗透产水量	1m ³ /h	0.8m ³ /h
反渗透回收率	75%	75%
反渗透化学清洗频率	未做	未做

2.3.2 进口 UF 膜中试实验

进口超滤系统也分为调试和运行两阶段, 其参数见表 2-5:

表 2-5 进口 UF 设备中试实验参数

Table 2-5 Imported pilot UF system operation conditions

项目	第一阶段	第二阶段
超滤水通量	85LMH	67LMH
超滤产水量	2.5m ³ /h	2.0m ³ /h
超滤回流率	25%	20%
超滤水回收率	90%	90%
超滤反洗频率	每 45 分钟 1 次, 每次 1 分钟	每 45 分钟 1 次, 每次 1 分钟
超滤正冲频率	每次反洗后正冲, 每次 0.5 分钟	每次反冲后正冲, 每次 0.5 分钟
超滤加氯反洗频率	未做	未做
超滤化学清洗频率	未做	未做
超滤的反洗	压差 2~3kg/cm ² 时反洗 1~3 分钟, 反洗后正洗 1 分钟	压差 2~3kg/cm ² 时反洗 1~3 分钟, 反洗后正洗 1 分钟
反渗透产水量	1.9m ³ /h	1.5m ³ /h
反渗透回收率	75%	75%
反渗透化学清洗频率	未做	未做

第一阶段: 2002 年 3 月 16 日~2002 年 3 月 20 日, 连续运行, 实际运行 90 小时。超滤系统在较高通量下运行, 并进行设备调整和程序调试。超滤的初始产

水量设为通量为 85LMH。

第二阶段：2002 年 3 月 20 日~2002 年 4 月 16 日，连续运行，实际运行 658 小时。超滤通量为 75LMH，反渗透相应产水量为 $1.5\text{m}^3/\text{h}$ ，在基本设计范围内稳定运行。

2.4 主要考查指标、测定方法及试验试剂

2.4.1 考查指标

(1) SDI：淤泥密度指数 (Silt Density Index)，表征水中胶体及悬浮颗粒等具有污染 RO 膜倾向的因素^[8]。SDI 是 RO 进水的重要指标，水处理中常用 SDI_{15} 作为指标，一般 RO 进水要求 $\text{SDI}_{15} < 3$ 。SDI 值是由在恒定压力下，标准体积的水通过膜所需的时间而得。可用下式计算：

$$\text{SDI} = (1 - T_i / T_f) / T_i \times 100 \quad (2-1)$$

式中： T_i ——开始收集 500mL 水所需时间；

T_f ——总试验时间，通常为 15min；

T_f ——在总试验时间后，收集 500mL 水所需时间

(2) 浊度：浊度是光被水中颗粒散射强度的一种量度，表征了水中颗粒浓度。一般 RO 进水要求浊度 $< 1.0\text{NTU}$ ，最好 $< 0.2\text{NTU}$ 。

$$\text{浊度截留率} = (1 - \frac{\text{产水浊度}}{\text{原水浊度}}) \times 100\% \quad (2-2)$$

(3) 反渗透浓缩倍率：

$$\text{浓缩倍率} = \text{反渗透浓排含盐量} / \text{反渗透进水含盐量} \quad (2-3)$$

(4) 反渗透回收率

$$\text{计算回收率} = (1 - 1 / \text{反渗透的浓缩倍率}) \times 100\% \quad (2-4)$$

$$\text{记录回收率} = (\frac{\text{反渗透产水流量}}{\text{反渗透产水流量} + \text{反渗透浓水流量}}) \times 100\% \quad (2-5)$$

(5) 反渗透脱盐率

$$\text{脱盐率} = (1 - \frac{\text{反渗透产水电导率}}{\text{反渗透进水电导率}}) \times 100\% \quad (2-6)$$

2.4.2 主要测定项目和分析方法

中试实验开始后原水 pH、总硬度、电导率、浊度每 4 小时记录一次；超滤、反渗透设备的压力、流量、电导率、氯含量、总盐、SDI 等指标等每小时记录一次。主要测定项目及其分析方法如下：

- (1) 浊度： 2100P 浊度仪
- (2) 余氯： 便携式余氯测定仪
- (3) pH： pHs-3C 型精密 pH 计
- (4) 总硬度： 硬度仪
- (5) 电导： 在线电导率表
- (6) SDI₁₅： SDI 测定仪
- (7) COD： 快速 COD_{Cr} 测定仪
- (8) 总盐： 在线盐度计
- (9) 压力： 在线压力表
- (10) 流量： 流量计

2.4.3 试验药剂

- (1) 杀菌剂： 次氯酸钠
- (2) 阻垢剂： PTP-0100（美国清力公司）
- (3) 还原剂： NaHSO₃
- (4) 碳酸钠： 96%
- (5) 氢氧化钠： 98%
- (6) HCl： 30%

2.5 中试实验结果与讨论

在超滤试验过程中，主要通过调节进水压力、过滤时间、反冲时间测得超滤运行过程中的有关参数：产水量和压力曲线、水质曲线、过滤周期、反冲周期、化学清洗周期等。

2.5.1 原水水质

中试实验进行的一个月中，原水水质变化较大，见图 2-5，2-6。pH 在 7.2~

8.8 之间波动, 平均值为 7.94; 总硬度 (以 CaCO_3 计) 在 320mg/L 到 680mg/L 之间变化, 平均值高达 561mg/L; 最小浊度 0.86NTU, 最大浊度 20.8 NTU, 平均浊度为 3.32 NTU; 原水电导率则在 916~1720 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间波动, 平均值为 1077 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。且 pH、浊度、电导率呈逐渐上升的趋势, 而总硬度虽自 4 月 3 号下降之后, 到 4 月 9 号又急剧上升。综合来看, 原水水质从 3 月 15 日实验开始到 4 月 3 号前后变化不大, 4 月 3 号后水质指标变化剧烈, 水质逐渐恶化。

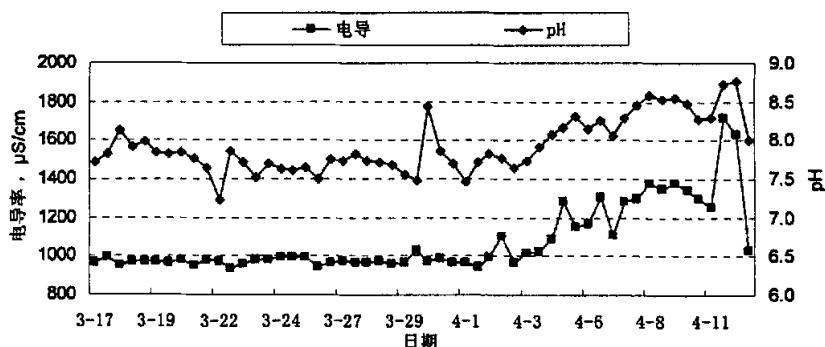


图 2-5 原水电导率和 pH 随时间的变化趋势

Fig.2-5 Feed water conductivity & pH vs. date

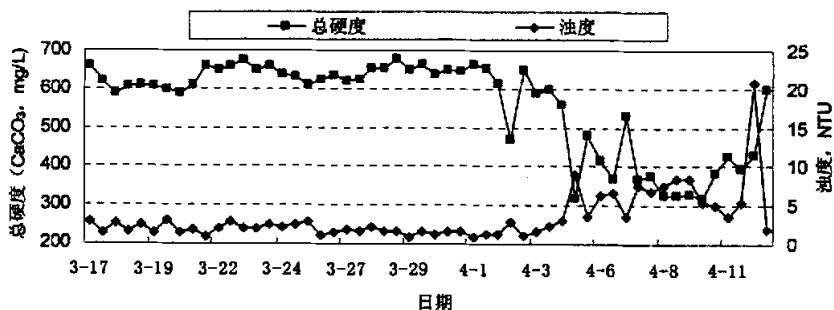


图 2-6 原水总硬度和浊度随时间的变化趋势

Fig. 2-6 Feed water total hardness & turbidity vs. date

2.5.2 盘式过滤器预过滤结果

2.5.2.1 盘式过滤器对浊度的去除

盘片式过滤器主要用于去除机械杂质、部分胶体、有机物等。盘片式过滤器进出水浊度变化及去除率如图 2-7 所示。由图 2-7 可以看出, 在原水浊度 0.9~22NTU 情况下, 盘式过滤器出水浊度在 0.7~14NTU 之间, 平均浊度为 2.44NTU, 对浊度的去除率在 10%~40%之间, 平均去除率 25.4%。这

说明盘片过滤器可去除一部分浊度，产水浊度符合超滤进水要求

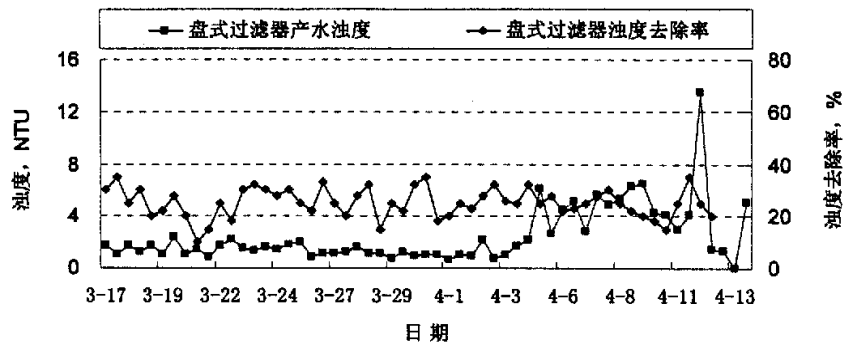
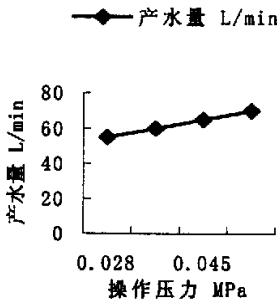


图 2-7 盘片式过滤器进出口浊度及去除率历时变化
Fig. 2-7 Disc filter product turbidity & turbidity rejection vs. date

2. 5. 2. 2 操作压力对产水量的影响

在保持其它试验条件相同的情况下，选择了四种不同的操作压力，进行过滤试验，研究操作压力对产水量的影响。试验过滤周期为 30min，其中反洗时间 1min。试验结果见表 2-6 和图 2-8。

表 2-6 操作压力与产水量关系				
Table 2-6 Operation pressure and flux				
透膜压差 MPa	0.03	0.035	0.044	0.052
产水量 L/min	55	60	65	70



图图 2-8 操作压力与产水量关系
Fig.2-8 Flux vs. Operation pressure

由图 2-8 和表 2-6 可知，随着操作压力的增大，产水量增大。在压力控制区，渗透速率与压力成正比，提高操作压力可以增加产水量，这与盘式过滤理论相符合。

2. 5. 3 国产 UF 实验结果

2. 5. 3. 1 UF 产水 SDI 变化

国产超滤产水 SDI 随时间变化见图 2-9，统计数据分布见表 2-7

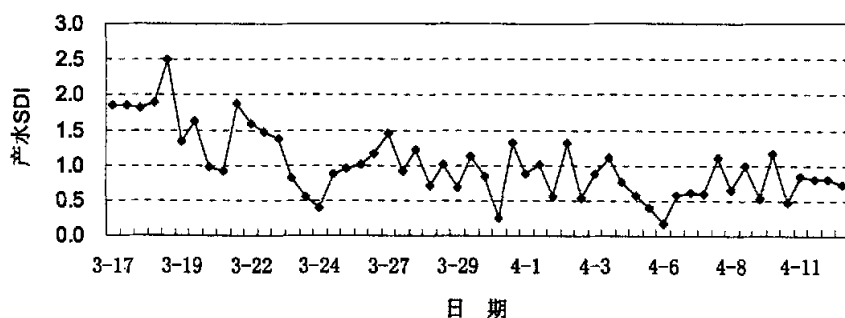


图 2-9 国产超滤产水 SDI 随时间的变化

Fig.2-9 Native UF permeate SDI vs. date

表 2-7 国产超滤产水 SDI 统计数据

Table 2-7 Native UF product SDI statistics

项 目	有效 数据	SDI<0.5	0.5≤ SDI<1	1≤SDI <1.5	1≤SDI <2	SDI≥2	合格率 (SDI<2)
第一阶段	14	0	3	4	5	2	85.7%
所占比例	100%	0	21.4%	28.6%	35.7%	14.3%	
第二阶段	42	7	23	12	0	0	100%
所占比例	100%	16.6%	54.8%	28.6%	0	0	

由图 2-9 和表 2-7 可知,在运行调试初期(第一阶段),超滤出水 SDI 有较大的波动,一般 RO 进水 SDI<3 即可,为了保证膜更安全运行,以 SDI<2 为标准,合格率可达 85.7%,且有近 50%的数据 SDI<1.5。由于盘式过滤器起初未进行反洗,盘片积累杂质过多,导致超滤反洗时电磁阀堵塞,于 3 月 18 日和 19 日两次被迫停机检修,导致这两日超滤出水 SDI 偏高。

在按设计通量运行的第二阶段,超滤产水 SDI 都稳定在 1.5 以下,平均值为 0.81,合格率达 100%,即使当 4 月 3 号原水水质变差后,出水 SDI 仍小于 1.2。

胶体是非常小的带电粒子,并因它们之间的相互作用而悬浮于水中^[22],其粒径分布通常为 0.3~1.0 μm。作为反渗透预处理的 SFR-2640 超滤膜截留分子量在 7 万~8 万 Dalton,可完全除去水中的胶体。

2.5.3.2 UF 产水浊度变化

由图 2-10 和表 2-8 超滤产水的浊度数据可知,调试运行阶段,超滤产水浊度波动较大,合格率 84.6%,且有近 1/3 的数值<0.1NTU,3 月 18 和 19 日产水浊度明显偏高是由于这两天盘式预过滤器堵塞导致的停机检修。经过预处理操作

和自动控制程序的改善,在模拟实际运行参数的第二阶段,尽管原水浊度变化剧烈,从 0.86NTU 变化到 20.8NTU,超滤产水浊度绝大多数 <0.2 ,约 1/3 的数值在 0.1NTU 以下,合格率达 93.6%,平均产水浊度为 0.12NTU,平均浊度去除率达 94%。

由以上数据及其分析可知,在原水进水水质变化较大情况下(硬度 320~680mg/L,浊度 0.86~20.8NTU),超滤的产水 SDI 和浊度指标仍然非常稳定,有近 100%的合格率,这说明国产超滤膜产水能达到本工程 RO 进水的要求。

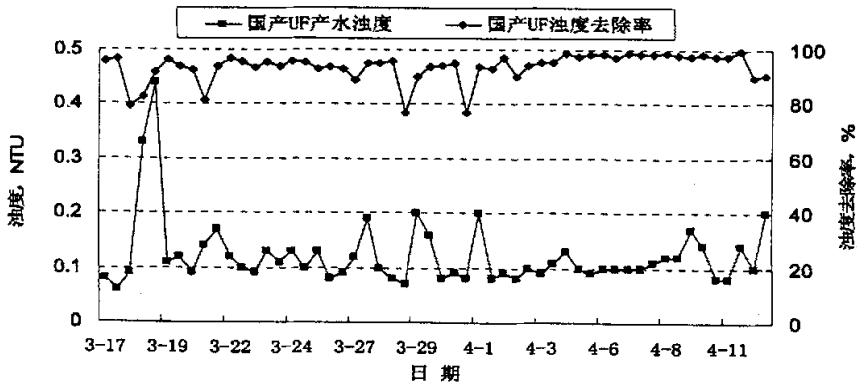


图 2-10 国产超滤产水浊度及浊度去除率随时间的变化
Fig.2-10 Native UF permeate turbidity & turbidity rejection vs. date

表 2-8 国产超滤产水浊度统计数据

Table 2-8 Native UF product turbidity statistics

项 目	有效数据	浊度 <0.1	$0.1 \leq \text{浊度} < 0.2$	浊度 $=0.2$	浊度 >0.2	合格率
第一阶段	39	13	20	0	6	84.6%
所占比例	100%	33.3%	51.3%	0	15.4%	
第二阶段	125	37	80	4	4	93.6%
所占比例	100%	29.6%	64%	3.2%	3.2%	

注:合格指产水浊度 <0.2

2.5.3.3 UF 对 COD 的去除

由图 2-11 可知,进水 COD_{Cr} 平均为 41mg/L,最高为 78.4mg/L;出水的 COD_{Cr} 平均为 22.6mg/L,最高为 40.3mg/L, COD_{Cr} 的平均去除率为 45%,最高 57%,最低 30%。可见超滤对原水中有有机物有一定的去除能力。

通过以上试验可知,尽管原水的 COD_{Cr} (20~80mg/L) 和浊度 (0.86~20.8NTU) 较低,但稳定运行时,最后的 COD_{Cr} 可以降到 40.3 mg/L 以下,浊度可以降到 0.2NTU 以下,SDI 可以降到 2 以下,完全符合 RO 膜对进水的要求。

超滤膜的作用机理主要有以下三种：①溶质在膜面及孔壁上的吸附；②溶质的粒径与膜孔相当，在孔中停留，引起膜孔堵塞；③溶质的粒径大于膜孔，在膜面被机械截留，实现筛分^[24]。超滤膜的这三种作用机理协同作用，构成了胶体和悬浮颗粒的有效屏障，所以去除浊度和 SDI 效果十分理想。

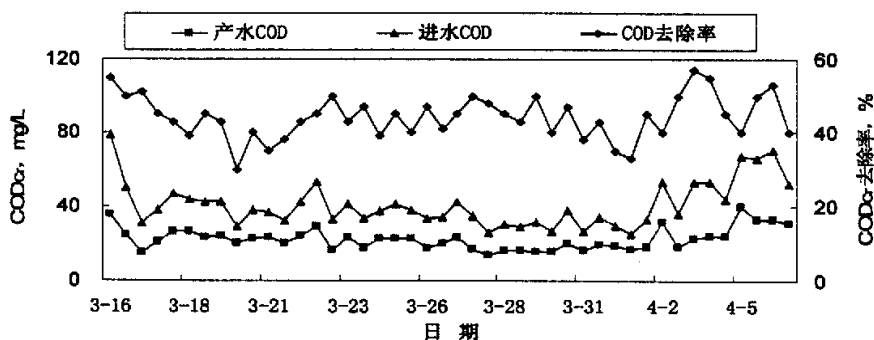


图 2-11 国产超滤对 COD_{Cr} 的去除曲线
Fig.2-11 Rejection of COD_{Cr} by Native UF

2.5.3.4 国产 UF 的过滤周期

为了确定超滤膜的过滤周期，在停止后续 RO 高压泵的情况下，进行了超滤系统的间断实验。过滤周期的长短与超滤设备的失水率有直接关系，试验选择了 30min、45min 两种过滤周期。不同过滤周期，出水水质基本上没有变化。不同过滤周期条件下反冲洗时间设定见表 2-9；不同过滤周期与净产水量、失水率的关系见表 2-10。

由表 2-10 可以看出，在反冲洗时间相同的条件下，过滤周期延长，净产水量增加，失水率减少，但过长的过滤周期会使超滤膜的渗透速率降低从而导致化学清洗周期的明显缩短，从整体考虑并不经济。因此过滤周期选定为 45min。

表 2-9 不同过滤周期条件下反冲洗时间设定
Table 2-9 Native UF back wash & operation period

反洗过程	过滤周期 30 min	过滤周期 45 min
滤后冲洗(s)	60	60
滤前正洗(s)	30	30
总时间(s)	90	90

表 2-10 过滤周期与净产水量、回收率的关系

Table 2-10 Relationship between filtration cycle, flow & yield

过滤周期 (min)	工作周期数 (个)	产水量 (m ³)	失水量 (m ³)	净产水量 (m ³ /d)	失水率 (%)
30	24	35.40	3.47	31.92	9.8
45	24	36.98	3.14	33.84	8.5

注：a. 反洗水流量按 130LMH 设计；

b. 工作周期数以 1h 为计算单位。

2.5.3.5 国产超滤膜的周期反冲洗

为了研究周期反冲洗对超滤膜渗透通量的影响，停止 RO 泵，单独进行了为超滤系统的连续运行试验。试验期间保持压力（0.25MPa）恒定，过滤周期 45min，每个周期结束时进行水力冲洗，每四个周期结束时加入 15mg/LNaClO，加强清洗，每 15min 记录一次流量的变化，用过滤流量的变化来表示膜的通量变化。试验结果见图 2-12。

试验中膜通量均统一到温度 20℃ 时的通量值，以消除温度变化的影响，公式为 (2-7)：

$$Q_{P20} = Q_p^{-0.239(T-20)} \quad (2-7)$$

其中 Q_{P20} 为校正膜通量， Q_p 为实测膜通量， T 为试验温度^[25]。

试验中膜的跨膜压力可通过 Tutujian 公式 (2-8) 计算：

$$P_M = (P_1 + P_0) / 2 - P_p \quad (2-8)$$

式中： P_M ——半透膜压力； P_1 ——膜组件给水压力；

P_0 ——膜组件浓水压力； P_p ——渗透液的压力。

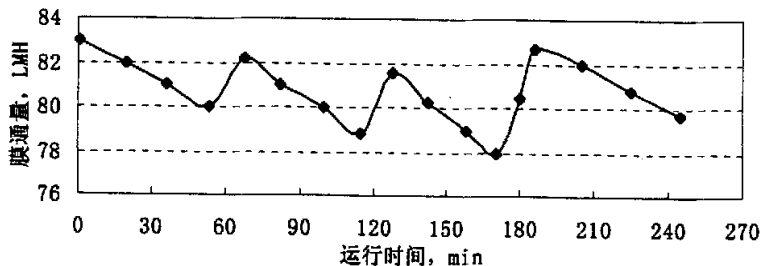


图 2-12 膜通量随时间的变化关系

Fig 2-12 Flux vs. operation time

由图 2-12 渗透通量随时间的变化情况可以看出,系统每运行 45min 后,膜渗透通量降低,经过 60s 的水力反冲洗后,膜表面沉积物大部分被冲走,膜渗透通量上升,当系统运行 180min 后,通过加入 15mg/LNaClO 反冲洗 1min,渗透通量恢复至接近运行开始时渗透通量。

SFR 超滤膜渗透通量变化现象与许多研究结果一致,超滤对浊度物质的分离主要是筛分作用,胶体颗粒导致膜通量下降的主要原因是在膜的表面形成一层薄的致密的滤饼层,其阻力 R_f 致使膜渗透通量的下降。每一周期的水力冲洗能消除一定的滤饼层,膜渗透通量有较大幅度的回升,但不能完全去除滤饼层,随着滤饼层的不断密实,滤饼层的阻力不断增大,而且单纯用水力清洗难以去除,此时便需进行化学清洗。

2.5.4 国产 UF 与进口 UF 膜性能的对比

2.5.4.1 对浊度的去除效果的对比

稳定产水阶段,超滤产水的浊度及其统计数据分别如图 2-13、2-14。由图知,进口超滤膜产水浊度在 0.06~0.25NTU 间波动,平均浊度为 0.12;对浊度的平均去除率为 94%,最低 79%,最高近 100%。

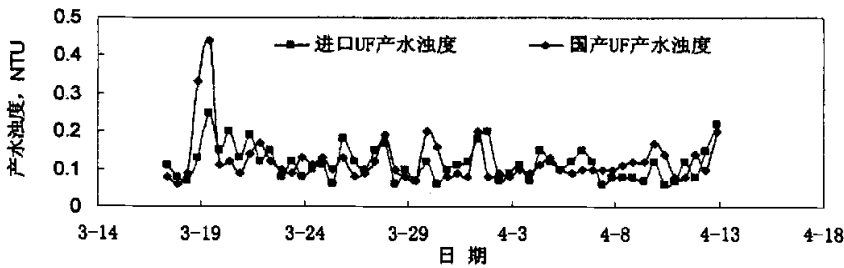


图 2-13 进口和国产超滤膜的产水浊度

Fig. 2-13 Native UF permeate turbidity vs. that of imported UF

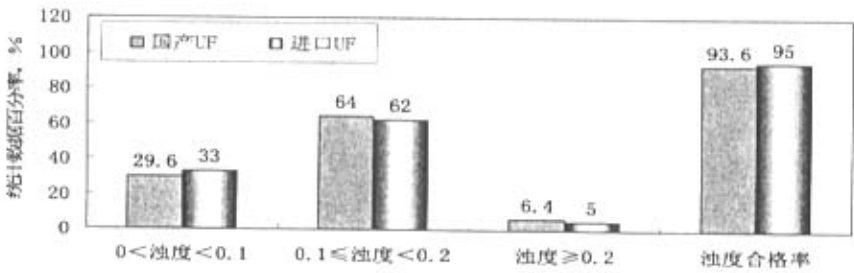


图 2-14 进口和国产超滤膜的产水浊度统计百分率

Fig. 2-14 Permeate turbidity statistic of native UF vs. that of imported

国产超滤对浊度的截留性能稍逊于进口超滤，但彼此相差无几。以浊度 $<0.2\text{NTU}$ 标准，国产超滤产水浊度数据有 93.6%合格，比进口超滤少 1.4%。国产超滤有 29.6%的出水浊度数据 $<0.1\text{NTU}$ ，进口超滤则有 33%，都近 1/3。

2.5.4.2 对 SDI 的去除效果的对比

中试实验中，进口和国产超滤膜的产水 SDI 随时间变化曲线见图 2-15，稳定运行的 SDI 统计数据见图 2-16。

由图 2-15、2-16 可知，在对 SDI 的截留性能上，国产超滤与进口超滤膜不分伯仲。二者产水的 SDI 达标率都是 100%，但进口超滤有约 2.5%的数据属于 $1.5 \leq \text{SDI} < 2$ ，而国产超滤膜所有有效产水 SDI 数据都小于 1.5。从产水 SDI 随时间变化的趋势图上看，进口超滤膜的 SDI 波动范围稍小些，而国产超滤在调试的第一阶段产水 SDI 波动较剧烈（ $0.2 \sim 3.28$ ），不过在稳定运行的第二阶段，国产超滤 SDI 波动范围为 $0.13 \sim 1.45$ ，平均值为 0.8，而进口 UF 的 SDI 在 $0.2 \sim 1.9$ 之间波动，平均值 0.82。

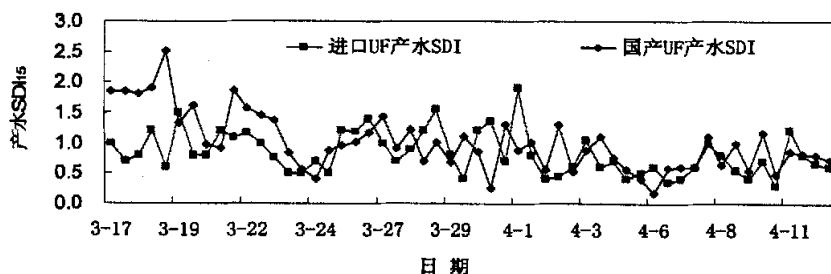


图 2-15 进口和国产超滤膜的产水 SDI_{15}

Fig. 2-15 Native UF permeate SDI_{15} vs. that of imported UF

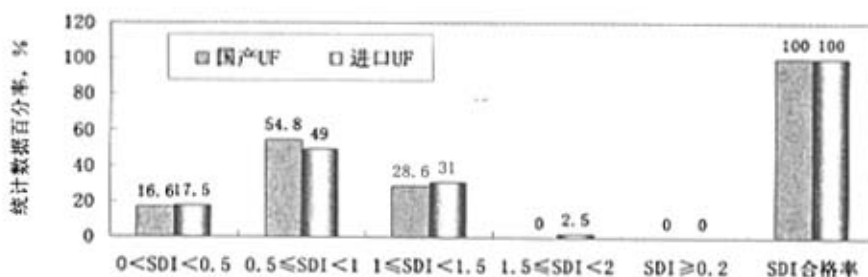
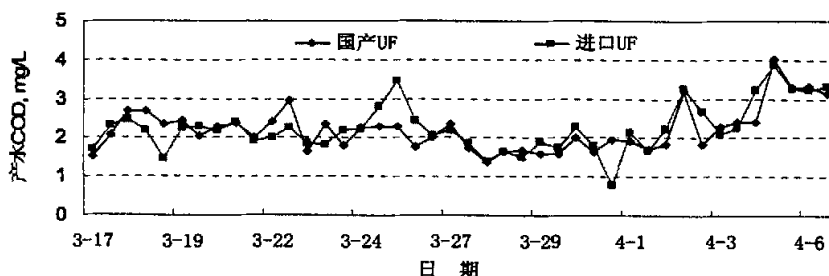


图 2-16 进口和国产超滤膜的产水 SDI 统计百分率

Fig. 2-16 Permeate SDI statistic of native UF vs. that of imported

2.5.4.3 对 COD 的去除

图 2-17 进口和国产超滤膜的产水 COD_{Cr}Fig. 2-17 Native UF permeate COD_{Cr} vs. that of imported UF

从图 2-17 看出,二者对 COD 的去除性能差不多,不过国产 UF 产水 COD 值波动小于进口 UF。

2.5.4.3 对电导的去除

由图 2-18,国产超滤和进口超滤对电导基本上没多少去除作用,二者产水电导与原水电导相差无几。原水电导平均值为 $1080 \mu\text{S}/\text{cm}$,进口超滤出水平均电导 $1077 \mu\text{S}/\text{cm}$,国产超滤产水电导 $1078 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。这与超滤机理是一致的。超滤主要靠吸附和截留作用去除颗粒等物质,由于超滤膜孔 $0.005\sim 0.1 \mu\text{m}$,超滤可以截留 0.1 微米以下的微粒,包括胶体、细菌、浊、油脂、无机颗粒等,但对于溶解的离子、分子和分子量 <1000 的物质基本没有去除能力,电导率是溶液中无机离子浓度的一种量度。

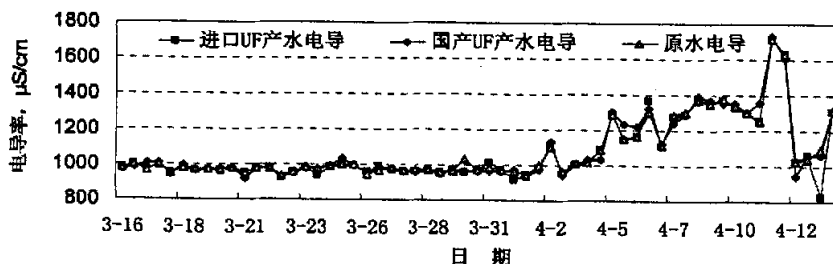


图 2-18 进口和国产超滤膜的产水电导率

Fig. 2-18 Native UF permeate conductivity vs. that of imported

2.5.4.4 RO 产水电导

不同预处理系统的 RO 产水电导率及脱盐率见图 2-19,以进口超滤为预处理设备的 RO 产水电导率较稳定,平均值为 $12.22 \mu\text{S}/\text{cm}$,最高 $46.6 \mu\text{S}/\text{cm}$,最低 $6.1 \mu\text{S}/\text{cm}$,总脱盐率 $97.3\sim 99.4\%$,平均 98.9% 。国产超滤预处理系统的 RO 产

水电导在 $8.77 \sim 41.90 \mu\text{S}/\text{cm}$ 之间波动, 平均 $14.73 \mu\text{S}/\text{cm}$, 总脱盐率 $96.5 \sim 99.2\%$, 平均 98.6% 。

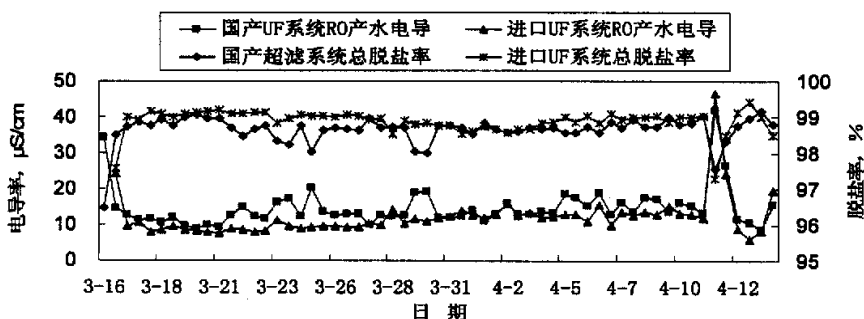


图 2-19 RO 产水电导率随时间的变化

Fig. 2-19 Conductivity of RO product vs. date

由以上数据可知, 以国产超滤为预处理的反渗透水处理系统整体稳定性略次于以进口超滤预处理系统, 产水电导比用进口超滤高约 $2.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。当然, 反渗透系统的稳定性不仅与超滤等预处理设备有关, 更与 RO 膜的特性及膜件排列息息相关。

2.5.4.5 膜运行压差和膜通量变化

运行过程中跨膜压差 (Transmembrane pressure, TMP) 和膜通量的变化是膜性能的一个重要指标。国产超滤中试过程中膜压差和通量变化如图 2-20。稳定运行阶段国产、进口超滤膜压差的对比见图 2-21, 膜通量的对比见图 2-22。

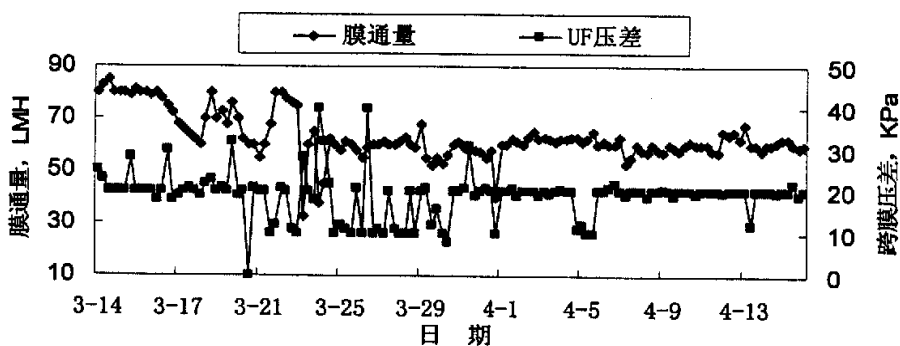


图 2-20 国产超滤膜压差和通量随时间的变化

Fig. 2-20 Pressure and flux of Native UF vs. date

由图 2-20 可看出, 在调试的第一阶段, 国产超滤的膜通量衰减得比较快, 在 3 月 22 日进行加氯清洗并增加正冲程序后, 膜通量得到较好恢复, 跨膜压差

也有所降低。3月23~24日将膜通量从79LMH调整到65LMH,跨膜压差在短暂波动后也基本稳定在20KPa(0.02MPa),而膜通量则在65LMH左右些微波动。

从图2-21和图2-22可知,在稳定运行阶段,国产超滤跨膜压差不超过40KPa,平均TMP比进口超滤平均低约20KPa,且更稳定。在膜通量上,进口超滤的变化幅度较大,平均值为70LMH,也比设计值低5LMH;国产超滤相对较稳定,平均值为63LMH,比设计值稍低约2LMH。

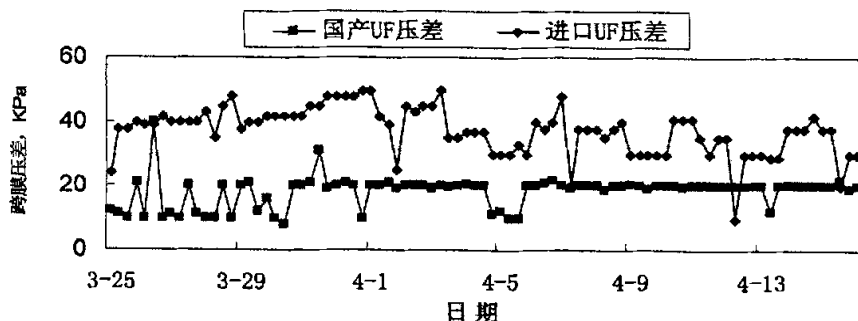


图 2-21 国产和进口超滤跨膜压差的对比

Fig. 2-21 Transmembrane Pressure of native UF vs. that of imported

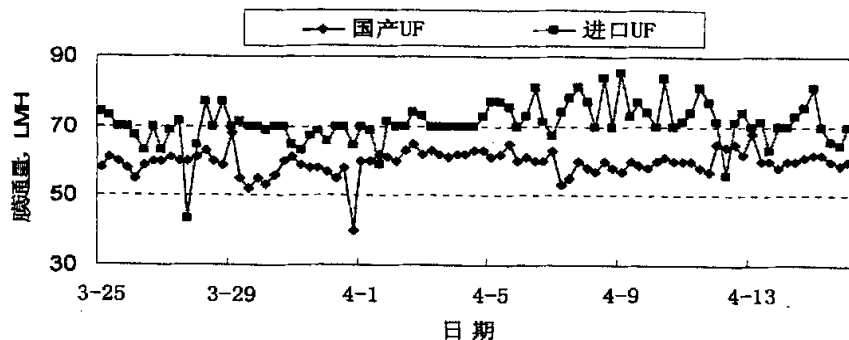


图 2-22 国产和进口超滤膜通量的对比

Fig. 2-22 Flux of native UF vs. that of imported

2.6 国产超滤作为反渗透预处理的可行性分析

超滤作为RO预处理的可行性可从UF产水水质、水量、抗污染能力等方面来分析。

2.6.1 反渗透预处理的目及要求

为了确保反渗透膜脱盐率稳定、运行费用低、膜的使用寿命长。必须对反渗

透进水进行预处理,反渗透预处理目的是为了:防止膜表面污染,防止膜表面结垢,确保膜免受机械、化学损伤。各种不同反渗透膜进水水质要求见表 2-11。

表 2-11 各种反渗透膜进水水质要求
Table 2-11 Feed water quality standards for different RO membrane

项目	卷式醋酸纤维膜		中空纤维聚酰胺膜		常规卷式复合膜		超低压卷式复合膜	
	建议值	最大	建议值	最大	建议值	最大	建议值	最大
SDI ₁₅	<4	4	<3	3	<4	5	<4	<5
浊度 NTU	<0.2	1	0.2	0.5	<0.2	1.0	<0.2	<1.0
含铁量 mg/L	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
游离氯 mg/L	0.2~1	1	0	0.1	0	0.1	0	<0.1
温度 ℃	25	40	25	40	25	45	25	45
压力 MPa	2.5~3.0	4.1	2.4~2.8	2.8	1.0~1.6	4.1	1.05	4.1
pH	5~6	6.5	4~11	11	2~11	11	3~10	10

2.6.2 国产 SFR 中空纤维超滤膜的产水

中试实验中,国产中空纤维超滤膜在按设计通量运行时,出水水质如表 2-12。

表 2-12 国产中空纤维超滤膜出水水质
Table 2-12 Permeate quality of Native UF

项目	浊度 NTU	pH 值	SDI ₁₅	余氯 mg/L	COD _{Cr} mg/L
数值	<0.22	7~8	<1.5	<0.1	<10

由表 2-11、表 2-12 可知国产中空纤维超滤膜的出水水质满足各种反渗透膜的进水要求。又由 2.5.4.5 可知,国产超滤膜的运行膜压差<0.04MPa,基本稳定在 0.02MPa,能耗较小。同时,膜通量可稳定在 63LMH,产水量有保证。从以上几方面来看,国产超滤产水符合本工程反渗透进水要求。

整个中试实验过程中,国产超滤膜运行比较稳定,膜面虽有污堵,但经反洗和加氯反洗后膜通量很快恢复,跨膜压差很快降低,并在相当长时间内保持稳定。

2.7 本章小结

本章首先介绍了中试实验设备、实验参数。然后对实验数据进行了分析,分

析了国产超滤性能，并与进口超滤进行了对比。结果表明：

(1) 盘式过滤器的浊度去除率约 25.4%，产水浊度平均 2.44NTU，基本符合超滤进水要求，但其最高浊度 14NTU，且盘式过滤器在长达一月并且原水未投加杀菌剂的情况下，运行比较稳定，从未发生过严重的阻塞问题，这说明盘式过滤器作为超滤预处理设备是可行的。

(2) 经超滤系统实验，确定了超滤工作周期，其中过滤周期为 45min，过滤结束进行反洗和正洗。反洗和正洗总时间 55s。反冲洗实验表明，反冲洗能去除膜表面大部分污垢，加氯反冲洗对超滤膜通量的恢复十分有效。

(3) 国产超滤对 COD 的平均去除率可达 45%，产水 SDI<1.5，平均产水浊度为 0.12NTU，符合本工程 RO 进水 SDI<2，浊度<0.2NTU 的要求。中试实验过程中，国产 UF 的跨膜压差很小，在 0.02MPa 上下波动，膜通量基本稳定在 63LMH，与设计值相差无几。

(4) 与进口超滤相比，国产超滤的产水 SDI 略低一些，浊度去除能力稍逊一些，COD 截留能力则稍强。从产水水质上来二者难分高低。国产超滤的跨膜压差为 0.02MPa，仅为进口超滤的 50%，其运行实际膜通量为 63LMH，比进口超滤的约低 7LMH。

第3章 超滤膜污染的控制与药剂的筛选

3.1 膜污染及影响因素

3.1.1 膜污染

膜过程中面临的一个最重要的问题就是膜的污染 (membrane fouling)。膜污染是指处理物料中的微粒、大分子、胶体粒子或其它溶质分子, 在膜表面或膜孔内吸附沉积造成膜孔径变小或堵塞, 使膜产生渗透速率与分离特性的不可逆变化现象^[26]。而浓差极化则是由于膜表面和膜孔内的选择透过性造成的膜面浓度高于处理液浓度的现象。这两者虽然概念不同, 但密切相关, 常常同时发生, 许多场合下正是浓差极化导致了膜污染^[2]。通常认为浓差极化是可逆的, 而膜污染则是不可逆的。

通常通过膜过滤性能的衰减情况来表示膜污染的程度, 表征膜过滤性能的参数主要有: 膜渗透通量, 膜过滤阻力, 跨膜压差, 产水水质等。对于本试验而言, 超滤过程采用恒压过滤, 即跨膜压差为定值。因此可通过膜渗透通量的变化来分析膜污染状况。

3.1.2 超滤膜污染的影响因素

影响膜污染的主要因素包括三个方面: 膜的性质、料液性质、膜分离操作条件。

膜的性质一般指膜材料、膜孔径大小、孔隙率、亲水性、电荷性质、粗糙度等。研究表明, 这些因素对膜污染有很大的影响。亲水性膜表面与水形成氢键, 膜面不易被污染; 孔径大通量高的膜易形成堵塞; 孔隙率小的膜易被堵塞^[27-29]。

膜污染是膜与溶液相互作用的结果, 溶液的性质对膜的影响是巨大的。即使溶液中蛋白质等大分子物质的浓度较低 (0.001~0.019/L), 膜面也可形成足够的吸附, 使通量有明显下降^[30]。溶液中离子强度的变化会改变蛋白质的构型和分散性, 影响吸附, 从而影响膜的通量^[31]。

操作条件与膜污染密切相关。对膜污染直接产生影响的运行条件包括操作压力、膜面流速和运行温度。

操作压力、膜面流速和运行温度。

对于压力,一般认为存在一临界压力值,当操作压力低于临界压力时,膜通量随压力的增加而增加,而高于此值时会引起膜表面污染的加剧,通量随压力的变化不大^[32]。临界操作压力随膜孔径的增加而减小^[33, 34]。

膜面料液的流动状态,流速的大小都会影响膜污染。料液的流速或剪切力大,有利于降低浓差极化层和膜表面沉积层,使膜污染降低。温度对膜污染的影响比较复杂。温度上升,料液的黏度下降,扩散系数增加,减少了浓差极化的影响;但温度的上升会使料液中某些组分的溶解度下降,使吸附污染增加。

3.2 超滤膜污染控制技术

膜污染防治技术大致可分成三大类:一类是膜自身特性的改进;一类是改善膜表面流动,使流体在膜组件中的流动出现能减轻膜污染和浓差极化的理想状态,另一类是对进料液进行一定的预处理^[35]。

3.2.1 膜自身特性的改进

膜材料的发展,国外倾向于下述三个方面^[36]:

- (1) 新型高通量无机膜(如金属膜)的开发。
- (2) 有机膜的改性,以提高通量及抗污染性能:目前国外主要是提高膜的亲水性或使膜荷电以改善膜的通量及抗污染性能。
- (3) 制造有机-无机混合膜,使之兼具有机膜与无机膜的长处。

3.2.2 改善膜面流动情况

膜表面流动的改善方法主要有两类:一类是在膜过程中采取一定的操作策略,主要有两相流超滤、脉冲流操作、电超滤、振动膜组件、超声波照射等;另一类是优化和改进膜组件及膜系统结构设计,提高膜面处剪切流速及流体的紊动,降低膜污染与浓差极化,主要包括冲压构形、扭转弹簧式设计、正交流设计等方面。

这些方法的探索为超滤膜技术的发展提供了多种发展途径。但这些方法都从不同程度上增加了设备、提高了膜组件制造的难度和操作复杂度,从而大大提高了超滤投资运行费用。而且,多数方法还处于实验研究阶段,尚未能投入实际运用。

3.2.3 料液预处理:

对超滤料液预处理可采用机械的、化学的或热处理方法,如调节 pH 值、预滤细粒、原料液加热或冷却等。但一般预处理过程不能从根本上改变料液进入膜通道时溶质与膜的相互作用,若预处理过程过于复杂,也就失去了预处理的意義。

通常,预处理作为预滤部分固体颗粒,减轻超滤负荷;调解溶液的 pH 值,降低某些大分子的吸附或使聚电解质处于比较稳定的状态;加入络合剂使污染物络合;加入乳化剂防止沉淀聚集等。

3.2.4 超滤膜的清洗

在超滤长期运行过程中,尽管选择了较合适的膜和适宜的操作条件,过滤通量随运行时间的增加必然产生下降现象,即膜污染问题必然发生。对超滤膜进行清洗是保证膜性能、提高透液通量的一个简洁有效的方法。

膜的清洗方法根据膜的性质和处理料液的性质来确定,分为物理清洗和化学清洗。物理清洗包括净水冲洗、反洗、混入空气反洗、超声波清洗和海绵球清洗等。化学清洗包括酸洗、碱洗、表面活性剂、螯合剂、氧化还原法及酶洗涤剂复配方法。

清洗方法的选择主要取决于膜的构型、膜的种类及污染物种类。超滤膜的清洗主要受膜的化学特性和污染物特性的影响。膜的化学特性是指膜耐酸碱、耐温性、耐氧化性和耐化学试剂特性,它们对选择化学清洗剂类型、浓度、清洗液温度等极为重要。污染物特性主要指污染物在不同 pH 值、不同种类盐及浓度溶液中,不同温度下的溶解性、荷电性和它的可氧化性及可酶解性等。对于不同的膜组件,可以选用不同的清洗方法,如管式组件可以用海绵球进行机械清洗,中空纤维组件可以用反冲洗等。而且,将物理和化学方法结合使用可以使膜组件的通量得到很好的恢复。

3.2.5 超滤膜的再生

超滤膜再生就是设法消除膜表面形成的凝胶层。而破坏凝胶层首先要破坏蓄积在膜表面及膜孔内的物质的相互结合;其次是对阻塞在膜孔内的大分子物质进行降解,最后以大量的水冲洗,以达到消除阻塞物,再生超滤膜的

目的。超滤膜再生有两个困难：一是阻塞在膜孔径内及附近的大分子物质降解；二是中空形与集束形两种装置的膜表面积较大，同样条件下传质阻力较大，难以清洗和降解，再生困难。

超滤膜再生的常用方法主要有：热去离子水再生法、酶再生法、洗涤剂清洗再生法、稀酸再生法、稀碱再生法、过氧化氢再生法及酸性臭氧溶液再生法等。

3.3 超滤膜污染控制实验

3.3.1 周期反冲洗对膜污染的影响

由有关文献可知，采用压缩空气或者进行水力冲洗可以降低膜污染，延缓膜渗透通量的衰减。为了验证反冲洗对超滤膜污染的影响，采用了两种过滤方式，一种是无反冲洗的连续试验，试验时间1天。另一种试验数据来自有反冲洗的连续试验。反冲洗的试验参数为：恒压控制，透膜压差为0.02 MPa；过滤周期45min，滤后冲洗18s，加氯反洗10s，脱氯反洗10s，滤前冲洗22s。两种试验结果如图3-1。

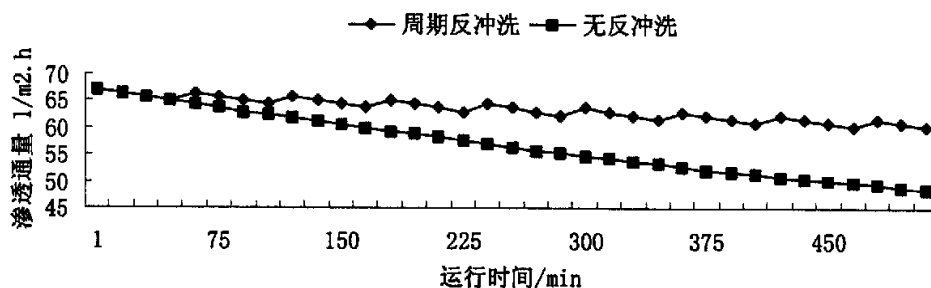


图 3-1 周期反冲洗对膜渗透通量的影响

Fig. 3-1 Affect of backflushing on membrane fouling

由图3-1可以看出，相对于无反冲洗膜渗透通量的变化来说，周期反冲洗膜渗透通量衰减较少，并且下降趋势比较缓慢。说明周期反冲洗在一定程度上缓解了膜污染，但并不能消除所有的膜污染，原因分析见2.5.3.5。

很多学者^[37, 38]都研究了周期反冲洗对膜污染的影响，普遍认为每次的水力反冲洗只能消除由浓差极化引起的可逆污染，而不能消除长期过滤的不可

逆污染。本试验结果也证实了这一点。

3.3.2 化学清洗对膜污染的影响

膜的定期清洗是防止膜污染的主要措施之一。化学清洗从本质上讲是沉积物与清洗剂之间的一个多相反应。当跨膜压差比初始上升到一定程度（相同温度下），如 SFR 超滤膜为 0.1MPa，或正常渗透通量下降 20%，并且通过反洗、气洗不能有效恢复时，便需要对膜进行化学清洗。SFR 清洗通量 130LMH，给水压力 140kPa。清洗先用 2% 的柠檬酸再用 0.5% 的 NaOH 和 200mg/L 的 NaClO 溶液循环清洗。具体地说是两种溶液都是从给水端到浓水端循环 45min，在接下来的 45min 内以错流方式清洗，清洗结束后，用进水冲洗膜 5min，并计算通量恢复情况。清洗效果见表 3-1。

表 3-1 超滤膜的化学清洗效果
Table 3-1 the chemical cleaning of UF

透膜压差(MPa)	清洗前渗透通量 L/min	清洗后渗透通量 L/min	渗透通量恢复率 (%)
0.04	66	65	98.5

从结果看来化学清洗对超滤膜的污染消除是非常有效的，但频繁的化学清洗不可避免地会损伤超滤膜，从而导致膜性能的下降和膜寿命的减少。因此，最经济的办法是做好超滤的预处理。

3.4 水处理药剂筛选

在反渗透膜法水处理工程中，根据原水水质的不同需要添加不同的水处理药剂以增加预处理效果、去除有害物质、防止膜面结垢，从而增长膜寿命，保证系统的运行稳定性。

本工程的原水是经石灰软化、无机铝盐絮凝、澄清、细砂过滤物化程序处理的冶金废水，虽然产水浊度不高，但水中依然存在微细颗粒、金属离子、硬度、有机物等容易污堵膜的物质。因此，需要添加絮凝剂和助凝剂以去除细粒和铝离子，添加杀菌剂以除去微生物和细菌，添加阻垢剂以分散水中易致垢成分，防止膜面结垢。所以针对本工程水质和后续膜特性，进行了药剂

筛选研究。

药剂筛选实验在 2002 年 3~5 月间进行, 首先做了实验室的静态实验, 取得初步数据后进行了现场中试加药实验。

3.4.1 杀菌剂的筛选

常规消毒灭菌方法有: (1) 氯化及其他杀菌剂; (2) 臭氧消毒; (3) 紫外线 (UV) 消毒^[9]。臭氧法成本较高且无后续消毒作用; 水中可能存在多种抗 UV 的细菌, 一旦这种生物薄膜在输送管道形成, UV 消毒效果就大打折扣^[8]。湿热灭菌在水处理中不实用, 非氧化化杀菌剂对 RO 膜系统来说是比较理想的杀菌剂, 但考虑到成本, 一般 RO 系统中多采用氯化法杀菌, 氯化杀菌剂可维持余氯, 有后续抑菌效果, 但也会对 RO 膜产生潜在的影响, 需要添加还原剂 (如 NaHSO_3) 除去。

氯化杀菌剂有: 氯气 (Cl_2)、次氯酸钠 (NaClO) 或二氧化氯 (ClO_2)。氯气在应用中存在着存储和安全的困难, 次氯酸盐是便宜又有效的杀菌剂, 它可使生物薄膜由膜表面解吸, 而且易于存储、溶解和投加。因此, 综合考虑, 本实验选取 NaClO 做为杀菌剂。

由于超滤中也需要保持一定的杀菌剂以防止生物粘膜的产生, 投加量应保证 UF 中有 1~2mg/L 左右的余氯。选用 NaHSO_3 投加在超滤之后做为脱氯剂以防止余氯对 RO 膜的损伤, 同时, 高剂量的 NaHSO_3 也具有一定的杀菌作用。

为了尽量抑制生物污染, 除了定期预防性杀菌外还要对原水进行冲击性杀菌, 对已污染膜元件定期杀菌, 并在系统清洗、停机时对整个膜系统, 包括管路系统进行彻底的清洁和灭菌处理。

3.4.2 混凝—助絮剂的筛选

混凝剂可分无机混凝剂和有机混凝剂。水处理中常用的无机混凝剂有硫酸铝、聚合氯化铝 (PAC)、硫酸铁、三氯化铁、聚铁等。有机高分子絮凝剂可分阳离子型、阴离子型和两性型, 如聚丙烯酰胺 (PAM), 高分子絮凝剂通常与无机混凝剂搭配使用, 以增加凝聚效果。由于常用的反渗透膜一般呈电负性, 所以不适用阳离子型絮凝剂。

由于污水厂已采用铝盐做为混凝剂, 产水不可避免地带有残余铝离子,

为防铝离子再次污染,本实验选取氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)做为混凝剂。氯化铁能在 pH4~10 范围内水解,生成的絮体密实,易于沉降,会在膜面形成一层透水性良好的滤饼,这层滤饼比原水污染物形成的滤饼厚,但阻力小得多。氯化铁滤饼可吸附污染物,同时易于通过反洗脱离。

3.4.3 烧杯实验

3.4.3.1 单加混凝剂烧杯实验

烧杯实验步骤:(1)快速混合:在一组 1L 的烧杯中,各加入 1L 水样,然后分别加入不同剂量的氯化铁。将溶液同时快速搅拌(100r/min)1分钟;(2)慢速反应:搅拌速度为 40r/min,15 分钟;(3)观察矾花大小、密度和沉降速度,做记录。静置 30min 后,吸取上清液进行测定。结果见表 3-2、图 3-2。

表 3-2 混凝剂加入量对水质的影响

Table3-2 the influence of coagulant

剂量 mg/L	0	1	2	5	10	20	30	40
上清液浊度 (NTU)	9.95	6.84	5.45	5.88	4.03	4.25	3.81	3.29
上清液 pH	8.08	8.08	8.07	8.07	8.05	8.02	7.98	7.92
矾花效果	差	差	一般	较好	好	较好	一般	一般

注:原水温度 14.4℃,浊度 9.95NTU, pH8.08。

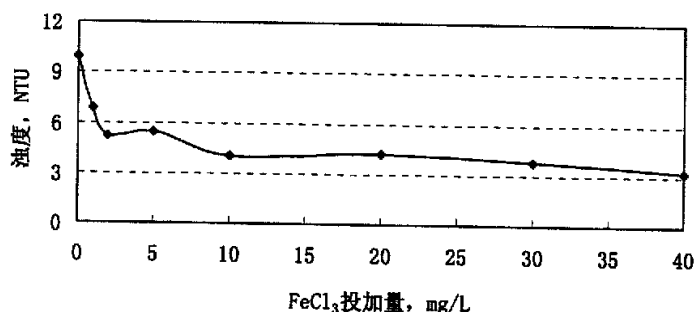


图 3-2

混凝剂

加入量对上清液浊度的影响

Fig.3-2 Product turbidity vs. the dosage of coagulant

从图 3-2 可看出, 上清液浊度随着氯化铁投入量的增加而降低, 矾花逐渐增大增多。当投入量超过 10mg/L 后, 浊度降幅减缓; 氯化铁在投加量在 2~5mg/L 之间出现一个波谷之后转折上升, 氯化铁投加量在 5~10mg/L 之间时矾花较大、沉降较快。综合考虑, 初步确定合适的投加量在 2~10mg/L 之间。

3.4.3.2 加混凝剂—助凝剂

本工程原水在污水厂已经过滤处理, 污染颗粒较微细, 为了提高混凝效果, 拟投加助凝剂。硅藻土主要由古代硅藻遗体组成, 其化学成分主要是 SiO_2 , 外观为白色粉末, 孔隙度大, 吸附性能较强, 因此实验选用硅藻土为助凝剂。根据混凝剂烧杯实验设定混凝剂的投加量为 10mg/L, 然后添加硅藻土, 按照混凝剂烧杯实验步骤观察、测定药剂实验效果。结果见表 3-3、图 3-3。

由图 3-3 可看出随硅藻土投加量增加, 上清液浊度逐渐降低, 当硅藻土投加剂量达 5mg/L 时, 矾花沉降速度快, 浊度较低, 剂量再增加, 浊度出现上升趋势。因此, 确定硅藻土的投加量为 5mg/L。

表 3-3 助凝剂加入量对水质的影响
Table 3-3 The influence of coagulant

剂量 mg/L	0	1	2	5	10	15	20	30
上清液浊度 (NTU)	4.05	3.95	3.43	3.23	3.21	3.35	3.50	3.19
矾花效果	一般	一般	较好	好	较好	较好	较好	一般

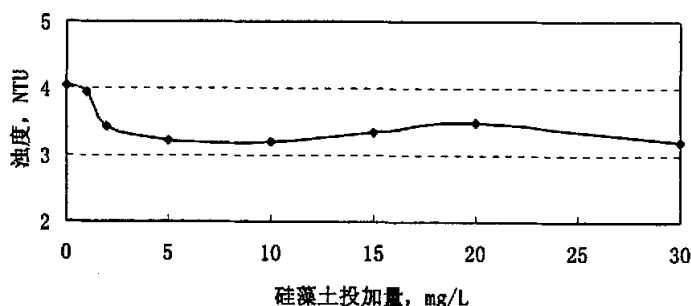


图 3-3 助凝剂加入量对上清液浊度的影响

Fig.3-3 Product turbidity vs. the dosage of flocculant tripoli

3.4.4 动态实验

由于静态实验（烧杯实验）加药量一般比动态（实际运行）加药量要高，还需要进行动态实验进一步确定合适的加药量。根据 RO 进水要求和超滤膜特性，将出水 SDI、浊度和跨膜压差 TMP 做为综合评价指标。由于实验中膜出水压力很低，因此，TMP 近似于膜前压力。

动态实验中超滤采用错流过滤，流程见图 3-4，原水为实际水源。

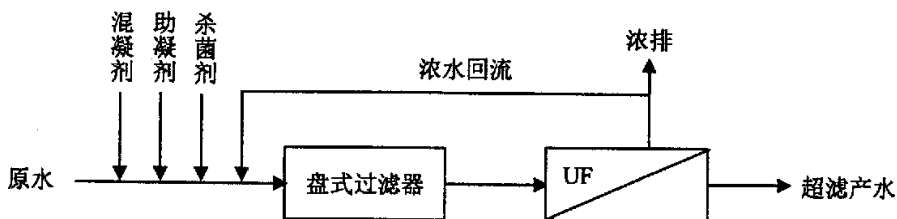


图 3-4 中试加药实验流程图

Fig.3-4 Illumination of pilot dosing experiment

药剂如下：

混凝剂： FeCl_3 ，分析纯

助凝剂：硅藻土，分析纯

杀菌剂：次氯酸钠（工业级，10%）

清洗剂：盐酸（工业级，30%），片碱（工业级，98%），表面活性剂

操作模式如下：

操作模式：错流过滤，回流 7L/min，浓排 2.3L/min，产水 19~15L/min

反洗模式：反洗周期 45min，反洗时间 1min，正洗 30s，共 1.5min。

化学清洗：依次酸洗（2% HCl ）、碱洗（pH11）、 NaClO 200mg/L 循环清洗。

3.4.4.1 氯化铁加药量选择结果

实验共进行了 12 天，每四天为一阶段，第一阶段氯化铁投加量为 2mg/L，第二阶段 5gm/L，第三阶段 10mg/L。实验结束对膜进行化学清洗。实验结果见图 3-5。

运行初期, 产水浊度较高, 此时滤膜以机械截留为主, 比膜孔径大的颗粒被拦截。膜孔逐渐被截留的颗粒堵塞, 过滤孔径变小, 滤饼形成后, 相当于减小了过滤孔径, 产水浊度降低, 同时, 逐渐增厚的滤饼使过滤阻力增加, 跨膜压差不断上升。由于原水中污染物含量较高, 压力增加的速度很快。由图 3-5 可知, 氯化铁投加量为 5mg/L 时产水浊度与 10mg/L 相差无几, 且都符合产水要求。考虑到经济性, 确定投加量为 5mg/L。

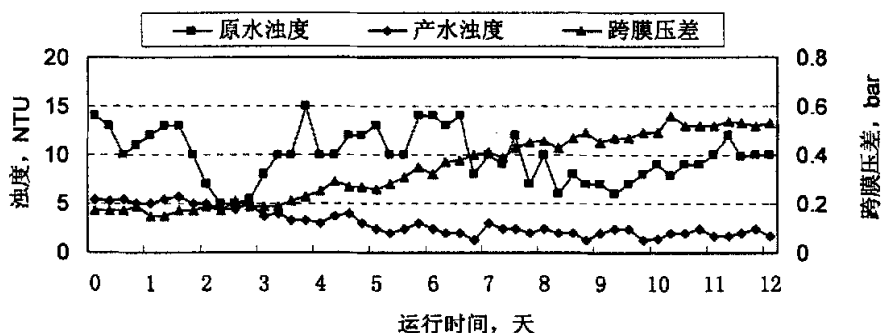


图 3-5 氯化铁加药量对超滤运行的影响

Fig. 3-5 Influence of the dosage of FeCl_3 on UF

3.4.4.2 氯化铁+次氯酸钠运行结果

冶金污水经物化处理虽然微生物含量远比市政污水小, 但在光照和营养物质合适的情况下, 微生物的滋生是不可避免的。因此, 需要投加杀菌剂以防止膜的微生物污染。实验共进行了 8 天, 4 天为一阶段, 其中氯化铁投加量为 5mg/L, NaClO 的投加量在第一和第二阶段分别为 5mg/L 和 10mg/L。结果如图 3-6。

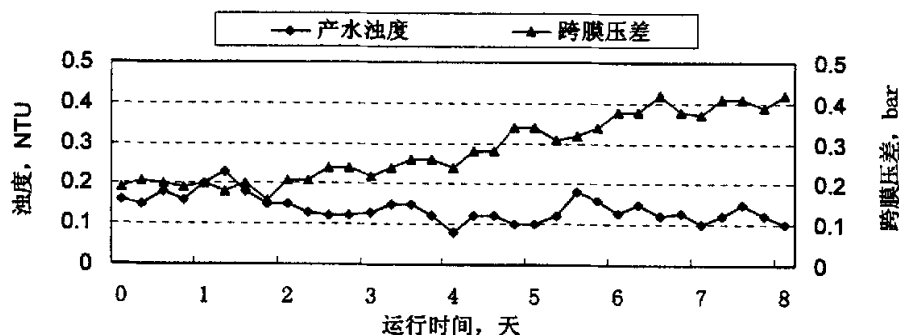


图 3-6 次氯酸钠加药量对超滤运行的影响

Fig. 3-6 Influence of the dosage of NaClO on UF

由图 3-6 可知, 次氯酸钠的投加量对跨膜压差没有多少影响, 跨膜压差随运行时间而逐渐上升, 但跟单加氯化铁相比, 增速稍稍放缓, 说明氯消毒对抑制生物污染起了一定作用。产水浊度的降低可能与滤饼的过滤作用有关。因此, 选定加氯量为 5mg/L。由图可知, 此时产水浊度基本符合 RO 进水要求, 但膜压差增加速度还是过快, 因此考虑增加助凝剂以改善。

3.4.4.3 氯化铁+硅藻土+次氯酸钠运行结果

本次连续运行 8 天, 4 天为一阶段, 氯化铁投加量 5mg/L, 次氯酸钠 5mg/L, 考虑到动态实验中加药量一般要比静态实验少, 硅藻土投加量在一、二阶段分别为 2mg/L 和 5mg/L。结果见图 3-7。

由图 3-7 可知, 硅藻土的添加对设备的稳定运行影响很显著。产水浊度随硅藻土的添加而降低, 跨膜压差的增速也显著放缓。说明添加了硅藻土后, 对去除污堵物质很有效。硅藻土加药量为 5mg/L 时, 产水的浊度比添加量为 2mg/L 时平均约低 0.03NTU, 都稳定在 0.15NTU 以下, 完全满足 RO 的进水要求, 且对水质的变化适应性更强, 因此确定其加药量为 5mg/L。

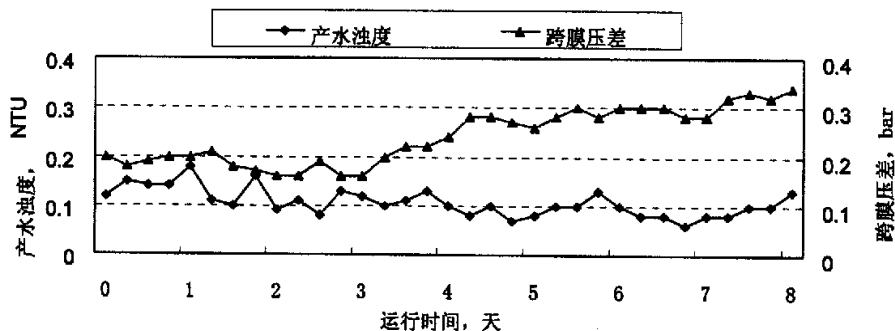


图 3-7 硅藻土加药量对超滤运行的影响

Fig. 3-7 Influence of the dosage of tripoli on UF

3.4.5 阻垢剂的筛选

阻垢剂在防止难溶盐在反渗透膜上析出是十分有效的。它们通过延缓晶体成长来推迟沉淀过程, 促使晶体不会形成一定大小和足够的浓度而沉淀下来。大多数阻垢剂有一些分散剂的作用, 防止颗粒聚集成足以沉积下来的大颗粒^[40]。各种阻垢剂比较如下:

(1) 常用阻垢剂 许多常用的阻垢剂由含羧酸基 ($-\text{COOH}$) 或磷酸根

(PO_4^{3-})基团的分子组成。低分子量的聚丙烯酸脂分子(分子量 1000~5000)含有多个羧酸基团,它们能很好的阻止碳酸盐垢的形成,但分散能力有限。

(2) 六偏磷酸钠(SHMP) 低成本阻垢剂。缺点是不稳定,混合(溶解)困难。在中性或碱性状态下,会与钙离子形成磷酸钙沉淀。

(3) 有机磷酸盐 是在 SHMP 基础上的改进,它更稳定,类似 SHMP,具有阻垢和分散剂的作用,但又与 SHMP 不同,其功能基团互相吸引。

(4) 高分子量的聚丙烯酸脂 分子量 6000~25000,是最好的分散剂,不过其阻垢性能方面不如低分子量的聚丙烯酸脂。

(5) 混合阻垢剂 比单一化学阻垢剂具有的优点是:使用单一阻垢剂时,如果加入量太大,就可能导致阻垢剂与水中多成分阳离子形成沉淀析出;而对于混合阻垢剂,一种阻垢剂会阻止另一种阻垢剂的沉积,同时每种阻垢剂的单独成分浓度也小些。

3.4.5.1 阻垢分散剂 PTP-0100 性能介绍

PTP-0100 是一种高效阻垢分散剂,特别适用于金属氧化物、硅、以及致垢盐类含量高的水质,其阻垢性能高且不与残留凝聚剂或富铝、富铁、硅的化合物发生凝聚形成不溶聚合物,在此系统中使用此产品可以降低反渗透系统的投资和运行费用。产品特点如下:

(1) 在很大的浓度范围内有效的控制无机物结垢,不加酸的条件下 LSI 的最大允许值为 2.8;

(2) 在水中性质稳定,不易分解,不会与铁、铁氧化物及硅化合物凝聚形成不溶物;

(3) 对控制铁、铝、硅及重金属污染物特别有效,进水侧铁的浓度允许值高达 15.0mg/L;能有效的抑制硅的聚合与沉积,浓水侧允许 SiO_2 浓度达 290 mg/L;

(4) 给水 pH 值在 5~10 范围内有效。

3.4.5.2 PTP-0100 加药量与 pH 关系

给水中阻垢剂加入的多少与给水 pH 有关,图 3-8 是当采用 PTP-0100 阻垢剂在控制不结垢条件下($\text{pH} \leq 7.9$)的加药量。在反渗透试验中控制反渗透给水 pH 在 7.5 左右,加 PTP-0100 阻垢剂 4.5 mg/L。

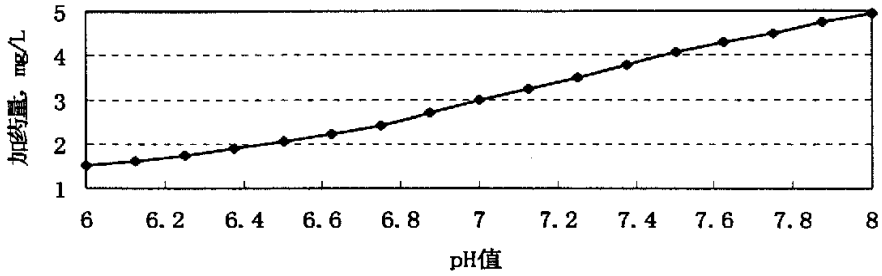


图 3-8 PTP-0100 加药量与 pH 关系

Fig.3-8 Dosage of PTP-0100 vs. pH

3.4.5.3 应用效果

表 3-4 是中试系统加阻垢剂 PTP-0100 后的运行情况，由表 3-4 可以看出：

(1) 随运行时间的增长，各段运行压力平稳，第一段与第二段的压降 0.05-0.08MPa；标准脱盐率基本不变，可保持在 99%以上，出水水质稳定。

(2) 在原水水质变化较大，进水电导率波动剧烈情况下，产品水电导率一直保持在 20us / cm 以下，含盐量很低，脱盐率 > 99%，符合要求。

(3) 产水总流量从最小值 14.8L/min 变化到 18.5L/min，平均值为 17.2L/min，即 1.03m³/h，有所波动。这与实验时间内温度的变化有关。

表 3-4 反渗透系统运行状况
Table 3-4 Operation data of pilot RO system

日期	超滤				反渗透入口水				反渗透出水								反渗透浓水			回收率 %	脱盐率 %
	滤前 压力 kg/cm ²	滤后 压力 kg/cm ²	SDI	浊度 NTU	温度 ℃	流量 L/min	电导率 us/cm	pH	一段		二段		电导率 us/cm	pH	总流量 L/min	流量 L/min	压力 kg/cm ²				
									压力 kg/cm ²	流量 L/min	压力 kg/cm ²	流量 L/min									
5/4	2.85	2.63	0.99	0.08	11.2	22.3	1860	7.5	16.2	11.0	15.5	5.4	6.88	6.2	16.4	5.1	15.0	73.68	99.63		
8/4	2.80	2.62	--	0.10	11.2	24.2	1200	7.4	16.3	11.7	15.5	6.5	11.88	5.9	18.2	5.3	15.1	75.29	99.01		
11/4	2.81	2.59	1.08	0.12	11.3	24.2	1670	7.3	16.5	11.6	15.4	6.7	13.69	5.4	18.3	5.1	15.0	75.59	99.18		
12/4	2.81	2.56	--	0.11	11.2	24.2	1500	7.4	16.5	12.1	15.8	6.4	6.90	5.6	18.5	7.3	15.1	76.54	99.54		
16/4	2.81	2.61	--	0.10	12.3	24.2	1510	7.4	16.5	11.4	15.6	6.7	9.82	5.6	18.0	7.5	15.1	74.51	99.35		
18/4	2.81	2.56	0.93	0.10	13.6	24.2	1300	7.5	16.6	11.0	15.8	6.8	7.15	6.0	17.8	6.7	15.1	73.62	99.45		
20/4	2.85	2.6	0.82	0.10	13.6	21.2	1100	7.6	17.0	9.4	16.5	5.4	9.02	6.0	14.8	5.3	16.0	69.77	99.18		
23/4	2.90	2.62	--	0.08	13.4	22.9	1080	7.5	17.0	11.0	16.4	6.0	8.10	6.1	16.9	5.3	16.0	73.84	99.25		
24/4	2.92	2.57	0.87	0.09	12.3	22.9	1600	7.7	17.0	11.2	16.4	5.8	12.48	6.2	17.1	5.8	16.0	74.39	99.22		
26/4	2.92	2.57	1.15	0.11	14.5	22.9	1800	7.7	17.0	10.5	16.4	6.2	9.90	6.1	16.7	4.9	15.0	72.60	99.45		
27/4	2.91	2.59	0.93	0.12	14.8	22.9	1750	7.7	17.0	10.7	16.4	6.1	13.47	6.6	16.8	5.7	16.0	73.25	99.23		
29/4	2.91	2.56	1.26	0.10	14.8	22.9	2300	7.6	17.0	10.5	16.5	6.2	16.56	6.1	16.7	5.9	16.0	72.60	99.28		

第4章 方案经济性分析与评估

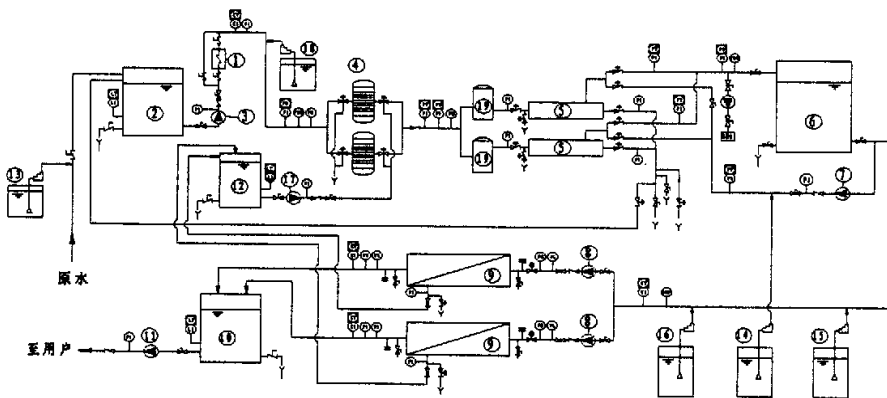
工艺方案的可行性需要由产品质量和投资、运行成本等几方面综合考察。对于本工程,除了要保证稳定的 RO 产水水质、水量之外,还需要尽可能地使投资和运行费用降低,这样才具有经济可行性。这也是工程设计所必需慎重考虑的。

决定反渗透水处理成本的关键因素是反渗透系统的投资费用和操作费用。这些费用取决于:经济条件、市场条件、工厂规模、区域劳力比率、药剂价格、电力价格、现场准备、产品水质、供水可用性和财务手续等。

4.1 工程设计资料及设备

4.1.1 主要工艺流程

第二章的中试实验结果表明超滤产水指标符合 RO 进水要求,盘式过滤器作为超滤预处理设备也是可行的,拟定的工艺流程见图 4-1:原水自原水箱由原水泵送入加热器,升温到 25℃ 以上,加入絮凝剂和杀菌剂后进入盘式过滤器,除去较大颗粒等杂质后进入 5 μ 保安过滤器,然后进入超滤,除去大部分胶体、细菌、蛋白质,产水浊度和 SDI 合格后进入反渗透,经反渗透脱去水中含有的盐分,成为较纯净的成品水进入脱盐水箱,再由脱盐水泵送入用户管网,达到各用水点。



1-原水加热器; 2-原水箱; 3-原水泵; 4-盘式过滤器; 5-超滤; 6-超滤水箱; 7-超滤反洗水泵; 8-高压泵; 9-反渗透; 10-脱盐水箱; 11-脱盐水泵; 12-过滤器反洗水箱; 13-絮凝剂加药装置; 14-反洗加氯装置; 15-阻垢剂加药装置; 16-还原剂加药装置; 17-盘式过滤器反洗水泵; 18-杀菌剂加药装置; 19-5 μ 过滤器

图 4-1 除盐站工艺流程图

Fig4-1 Flow chart of the D.I. water plant

4.1.2 主要设计要求

设计产水量: 130m³/h

脱盐率: ≥97%

反渗透回收率: 75%

控制系统: 全套系统采用集中 PLC+上位机控制。

考虑到运行维护安全, 整体设备分为两套, 每套产水 65m³/h。

4.1.3 RO 膜元件选择

针对本工程原水及预处理情况, 应选择抗污染能力强的膜。由于要求 RO 产水量较大, 应该选用大型膜组件。美国陶氏 (Dow Chemical) 反渗透在世界上具有相当高的知名度, 而美国科氏 (Koch) 反渗透膜则在近年国内外多个水处理工程应用中表现出了卓越的抗污染能力。因此, 在设计中分别选用了陶式的 FILMTEC™ BW30-400 膜和美国科氏的 TFC8822HR-365 苦咸水淡化膜做了方案, 对两个方案进行技术经济比较。两种膜的技术参数见表 4-1。

表 4-1 反渗透膜技术参数
Table 4-1 Technical details of the RO membrane

项 目		BW30-400	TFC8822 HR-365
膜 性 能	外形尺寸, inch	8×40	8×40
	有效膜面积, ft ² (m ²)	400 (37)	365 (33.9)
	产水量, gpd (m ³ /d)	10500 (40)	9500 (36)
	稳定脱盐率, %	99.5	99.5
	材质	聚酰胺复合膜	TFC®聚酰胺复合膜
运 行 参 数	最高运行温度, ℃	45 或 35 (当 pH>10 时)	45
	最高运行压力, psi (bar)	600psi (41bar)	600psi (41bar)
	最大压差, psi (bar)	15psi (1.0bar)	10psi (0.7bar)
	连续运行 pH 范围	2~11	4~11
	短时清洗 pH 范围 (30 分钟)	1~12	2.5~11
	最大给水污染指数, SDI ₁₅	5	5
	最大给水浊度, NTU	1	1
	游离氯容忍量, mg/L	<0.1	<0.1

4.1.4 国产 UF 膜元件

考虑到安全运行,设两套超滤装置,每套净产水 $90\text{m}^3/\text{h}$ 。由于原水是来自污水,为防污染采用错流过滤方式,水回收率 90%。

国产超滤选用欧梅塞尔(Omexell)生产的 SFR-2860 外压式中空纤维超滤膜。该膜原材料为聚偏氟乙烯(PVDF),PVDF 是适用于超滤膜制备的最好材料,有极优良的机械强度和耐高温、耐化学侵蚀性。使用温度范围为 $-40^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 以上,可以在强酸、强碱和有机溶剂条件下使用。

该膜可有效地去除水中微粒、胶体、细菌、病毒、热源、蛋白质及高分子有机物。膜的详细技术参数典型工艺条件分别见表 4-2、表 4-3。

表 4-2 SFR-2860 超滤膜技术参数
Table 4-2 Specification of SFR-2860 UF membrane

项 目	参 数	项 目	参 数
膜材料	: PVDF	最大进水压力	: 6.0bar
公称孔径	: $0.03\mu\text{m}$	清洗用 NaClO 最大浓度	: 5,000ppm
中空纤维外径	: 1.3mm	壳体材料	: UPVC
通量	: 60~120LMH	组件长度	: 1860mm
pH 范围	: 2~11	组件外径	: 225mm
温度	: $1\sim 40^{\circ}\text{C}$	膜面积	: 52m^2

表 4-3 SFR-2860 超滤膜工艺条件
Table 4-3 Operation parameters of SFR-2860 UF membrane

项 目	参 数	项 目	参 数
最大跨膜压力	: 2.1bar	最大反洗压力	: 2.5bar
最大进水 TSS 含量	: 150ppm	反洗流量	: 100~200LMH
典型进水 TSS 含量	: 50ppm	反洗周期	: 15~60min
进水最大颗粒直径	: $300\mu\text{m}$	反洗时间	: 30~60s
进水最大纤维类杂质含量	: 50ppm	典型化学清洗周期	: 4~12 次/年
进水典型纤维类杂质含量	: 5ppm	气洗频率	: 4~12 次/天

4.1.5 进口 UF 膜元件

进口超滤选用超滤装置采用了海德能(Hydranautics)中空纤维超滤膜 HYDRAcap60。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 $20\sim 25\text{nm}$,可有效去除微小颗粒、胶体、天然有机物、细菌和病毒等。其主要应用参数见表 4-4。

表 4-4 中空超滤膜 HYDRAcap60 的主要应用参数
Table 4-4 Specifications of UF membrane HYDRAcap60

项 目	参 数	项 目	参 数
产水通量范围	: 60~145 LMH	pH 耐受范围	: 2~13
化学清洗时最大耐氯	: 250 mg/L	最高运行压力	: 0.5 MPa
最大跨膜压差 (TMP)	: 0.21 MPa	过滤周期	: 15~60 分钟
最大给水浊度	: 100 NTU	过滤模式	: 全量过滤或错流过滤
最高运行温度	: 45℃		

4.1.6 盘式过滤器选型

以色列 ARKAL 是世界知名的盘式过滤器生产厂商,本工程选用其 3" S.K. 型双头叠片(盘)式过滤器。其详细技术参数见表 4-5:

表 4-5 Alkal 3" 叠片式过滤器主要技术参数如下:

Table 4-5 Technical details of Alkal 3" Disk filter

项 目	参 数	项 目	参 数
最小工作压力	: 0.8bar	单头最大产水量	: 28m ³ /h
最大工作压力	: 10bar	标准盘组产水量	: 30~800m ³ /h
最小反洗压力	: 3.5bar	工作温度范围	: 0~70℃
过滤精度	: 100 μ m	盘片材质:	: 聚丙烯

盘式过滤装置共设 2 套, 每套装置有 7 个双头 ARKAL 盘式(叠片)过滤器, 每套装置设计产水量 140m³/h。

4.1.7 其它设备说明

为控制、监测系统正常运行,除常规仪表外,还配置一系列在线测试仪表,包括电导率仪、流量计、压力表、液位计、ORP 仪、浊度仪、取样装置、高低压保护开关等。

系统采用 PLC 集中控制和上位机监控的方式进行高度自动化运行。而且,在盘式过滤器、超滤、反渗透、加药装置等重要设备上还设有就地操作盘,以方便运行人员现场控制。水泵、液位连锁,水泵具有起停保护以保证设备安全运行。在线仪表、重要阀门等传感器的信号进 PLC,由 PLC 对系统设备进行集中控制。上位机能显示现场实时参数、监控系统运行、进行数据处理及报表打印。控制系统还具有自诊断功能。

4.1.8 设备清单

根据上述说明及设计要求, 选择确定的主要设备及仪表清单如表 4-6:

表 4-6 工艺设备

Table 4-6 Process equipment list

序号	名称	规格型号	数量	材质	生产厂家
1	原水泵	IS150-125-315A, 0.3Mpa, 112-125m ³ /h, 22Kw	3 台	铸铁	广州水泵厂
1-1	变频控制		1 套		北京盛英智通
2	全自动旋盘式过滤器	3SK-7, 140m ³ /h	2 套	聚丙烯, 聚酰胺	以色列 ARKAL
2-1	反洗水泵	IS65-40-200A, 0.45MPa, 14~28m ³ /h, 5.5Kw	2 台	铸铁	广州水泵厂
2-2	反洗水箱	2000L φ 1300×1800mm	1 台	PE	宁波江南塑胶容器厂
3	5μ 保安过滤器	70 m ³ /h	4 台	不锈钢	天津隆生环保设备厂
4	超滤	90m ³ /h, 回收率 90%	2 套		
4-1	方案 A 超滤膜	SFR-2860	54 支	聚偏氟乙烯	浙江欧梅塞尔
	方案 B 超滤膜	HYDRAcap60	60 支	聚醚砜	美国海德能
4-2	反洗水泵	IS150-125-315A, 0.3Mpa, 112-125m ³ /h, 22Kw	2 台	铸铁	广州水泵厂
4-3	反洗水箱	20m ³	1 台	PE	江南塑胶容器厂
5	反渗透装置	65m ³ /h	2 套		国内组装
5-1	方案 A 反渗透膜	TFC 8822 HR-365	156 支	特种聚酰胺	美国科氏
	方案 B 反渗透膜	BW30-400	144 支	聚酰胺	美国陶氏
5-2	方案 A 压力容器	80A30-6	26 支	SS/UPVC	美国 PuroTEC
	方案 B 压力容器	80A30-6	24 支	SS/UPVC	美国 PuroTEC
5-3	反渗透给水泵	CRN45-8, 44m ³ /h, 1.65MPa, 30Kw	5 台	SS316	丹麦格兰富
6	清洗系统		1 套		
6-1	清洗水泵	IH80-65-160A, 28-56m ³ /h, 0.3MPa, 5.5Kw	1 台	铸铁	广州水泵厂
6-2	清洗保安过滤器	12SL4, 48m ³ /h, 0.7MPa, 5μ	1 台	SS304 熔喷聚丙烯	美国 PuroTEC
6-3	清洗水箱	3m ³	1 个	PE	江南塑胶容器厂
7	除盐水泵	CDL85-20 65 m ³ /h 0.45Mpa, 15Kw	2 台	铸铁	江南水泵厂
7-1	变频控制	日本安川	1 套		北京盛英智通
8	杀菌剂加药装置		1 套		

序号	名称	规格型号	数量	材质	生产厂家
8-1	计量泵	P066-Y, 0.076—7.6L/h, 0.35MPa, 0.05Kw	3 台		美国 Milton Roy 公司
8-2	药箱	500L	1 台	PE	江南塑胶容器厂
9	反洗杀菌剂加药装置		1 套		
9-1	计量泵	B136-Y, 0.085-17L/h, 0.35MPa, 0.05Kw	1 台		美国 Milton Roy 公司
9-2	药箱	500L	1 台	PE	江南塑胶容器厂
10	絮凝剂加药装置		1 套		
10-1	计量泵	B136-Y, 0.085-17L/h, 0.35MPa, 0.05Kw	2 台		美国 Milton Roy 公司
10-2	搅拌药箱	500L	1 台	PE	江南塑胶容器厂
11	助凝剂加药装置		1 套		
11-1	计量泵	A766-Y, 0.076—7.6L/h, 0.35MPa, 0.05Kw	2 台		美国 Milton Roy 公司
11-2	搅拌药箱	500L	1 台	PE	江南塑胶容器厂
12	还原剂加药装置				
12-1	计量泵	A766-Y, 0.076—7.6L/h, 0.35MPa, 0.05Kw	2 台		美国 Milton Roy 公司
12-2	搅拌药箱	500L	1 台	PE	江南塑胶容器厂
13	阻垢剂加药装置		1 套		
13-1	计量泵	P056-Y, 0.76—3.8L/h, 0.76MPa, 0.05Kw	2 台		美国 Milton Roy 公司
13-2	药箱	500L	1 台	PE	江南塑胶容器厂
14	供气系统		1 套		
14-1	无油无水空压机 (气动阀门用)	80L/min, 4Kw	2 台	CS	广州空压机厂
14-2	压缩空气罐	6m ³	1 台	CS	广州空压机厂

4.2 设备投资分析

以方案 A 代表采用国产欧梅塞尔超滤膜和科氏反渗透膜方案, 以方案 B 代表采用进口海德能超滤膜和陶氏反渗透膜方案。根据详细的设备及材料清单 (见表 4-6), 测算出的工程投资如表 4-7 所示:

表 4-7 工程投资
Table 4-7 Capital cost of the desal plant 单位: 万元

项目	投资	项目	投资
工艺设备 (不含 UF 和 RO 本体)	223.5	设备总费用 (不含 UF 和 RO 本体)	402.2
仪器仪表	28.5	国产超滤本体	64.8
管系阀门	52.2	进口超滤本体	232.5
电控系统	76.5	Koch 反渗透本体	96.7
其他	50	Dow 反渗透本体	97.9

表 4-8 工程投资分析
Table 4-8 Analysis of the desal plant capital cost

项目	方案 A	方案 B	差值, B-A
设备总投资, 万元	563.7	732.6	168.9
超滤占总投资份额, %	11	32	21
吨水成本, 万元/(m ³ /h)	4.34	5.64	1.30
设备折旧费, 万元/年	36.45	47.37	10.92

注: 设备寿命按 15 年, 预计残余值按 3%, 直线法计算。

由表 4-7 和表 4-8 知, 方案 B 的总投资比方案 A 增加 168.9 万, 吨水成本达到 5.64 万元/(m³/h), 比方案 A 多 1.30 万元/(m³/h), 而设备的折旧费每年比方案 A 多 10.92 万元。从投资角度来讲, 方案 B 显然不如方案 A。

4.3. 运行费用分析

4.3.1 电能消耗

表 4-9 电耗清单
Table 4-9 Energy consumption

序号	名称	数量	计算数量	单台功率	计算功率
1	原水泵	3 台	2 台	22Kw	44Kw
2	盘式过滤器反洗泵	2 台	1 台	5.5Kw	5.5Kw
3	超滤反洗泵	2 台	1 台	22Kw	22Kw
4	反渗透高压泵	4 台	4 台	30Kw	120Kw
5	超滤/反渗透清洗泵	1 台	--	5.5Kw	--
6	无油无水空压机	2 台	1 台	4Kw	4Kw
7	加药及控制系统		--	1.5Kw	1.5Kw
总电耗:		197Kw			
运行电耗:		0.455 元/吨 (电费按 0.3 元/度)			

4.3.2 药剂消耗

表 4-10 药剂消耗
Table 4-10 Chemical dosing consumption

序号	名称	加药量	加药频率	消耗 (元/m ³ 水)
1	原水杀菌剂	5mg/L	连续	0.06
2	絮凝剂	5mg/L	连续	0.028
3	助凝剂	10mg/L	连续	0.037
4	NaHSO ₃	5mg/L	连续	0.065
5	反洗杀菌剂	15mg/L	5 次/天	0.03
6	阻垢剂	5mg/L	连续	0.12
7	化学清洗剂	--	4 次/年	0.03
合 计				0.37

4.3.3 人力成本

设运行人员平均月薪 3000，每天 3 班，每班 1 人，额外劳力份额 30%，则：

$$\text{人力成本} = 3000 \times 3 \times 1 \div 130 \div 24 \div 30 \times (1 + 30\%) = 0.125 \text{ 元/m}^3 \text{ 水}$$

4.3.4 换膜成本

$$\text{膜更换成本} = \frac{M_P \times N_M}{M_L \times Q_P \times 365 \times 24} \quad (4-1)$$

式中， M_P —膜组件单价，元/支； N_M —膜组件总数； M_L —膜组件寿命，年；

Q_P —系统额定产水量，m³/h。

4.4 方案评估

进行方案评估时需要计算固定资产的投资回收成本^[3]，见式 (4-2)：

$$\text{投资回收成本} = \frac{\text{总投资成本} \times 1000 \times i \times (1 + \frac{i}{100})^r}{3.785 \times 365 \times (100 - D_t) \times P_{LC} \times r \times [(1 + \frac{i}{100})^r - 1]} \quad (4-2)$$

其中： i —年利率（%），取 6%； r —寿命（年），取 15 年；

D_t —停运时间百分比（%），取 10%， P_{LC} —工厂产水量，GPD。

按工艺设备总设计寿命取 15 年，RO 膜寿命 5 年，国产 UF 膜寿命 3 年，进口超滤膜寿命 5 年。计算所得的综合成本分析表见表 4-11：

表 4-11 综合成本分析表
Table 4-11 General cost evaluation

成本范围		方案 A	方案 B
投资成本	设备, 元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)	1806.73	2348.08
运行费用	电耗, 元/ m^3	0.45	0.45
	超滤膜更换, 元/ m^3	0.190	0.400
	反渗透膜更换, 元/ m^3	0.140	0.150
	过滤器更换, 元/ m^3	0.150	0.150
	人力成本, 元/ m^3	0.125	0.125
	药剂成本, 元/ m^3	0.370	0.370
	总运行成本, 元/ m^3	1.425	1.645
投资回收成本, 元/ m^3		0.716	0.714
总生产成本, 元/ m^3		2.141	2.359

方案 A 和方案 B 的工艺路线相同, 预测产水水质相差不大, 其产水 TDS 分别为 9.93mg/L 和 9.32mg/L。由表 5-5, 方案 B 的总投资成本为 2348.08 元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), 比方案 A 多 541.35 元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), 其总运行费用 1.645 元/ m^3 , 总生产成本 2.359 元/ m^3 , 也都大于方案 A。

方案 A 的总设备投资成本 1806.73 元/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), 在国内同类技术配置的工程中属于中等偏下成本。运行成本 1.425 元/ m^3 , 投资回收成本 0.716 元/ m^3 , 总生产成本 2.141 元/ m^3 , 处于中等偏下水平。

运行分析中可看出, 电、换膜和药剂是对运行成本影响较大的几个因素。因此, 设计和运行中尽量综合考虑, 减少这几方面的消耗。运行中更要提高管理水平, 以节能降耗。

结合表 4-7 看出, 由于进口超滤膜价格昂贵, 采用进口超滤膜的投资比国产膜高二倍多。虽然国产超滤膜的使用寿命较短, 但从使用来看, 其换膜成本却仅为进口超滤膜的一半。也就是说从长远运行角度来看, 采用国产超滤膜更经济。由于超滤在整个设备投资中占 10~30% 的比例, 是整个膜系统中价格比较高的设备。

结论与建议

膜分离技术具有过程简便、无相变、节能高效、无二次污染、自动化程度高、运行维护方便等优点,在越来越多的领域得到广泛应用。UF+RO 的双膜法在水处理领域也越来越受到青睐。但使用 UF 作为 RO 的预处理设备回用冶金污水在国内还很少见。本课题通过中试实验,对冶金污水回用中,国产和进口超滤的性能进行了全方面的考察,通过投资分析,评估了进口和国产超滤的性价比。

5.1 实验结果

(1) 盘式过滤器的浊度去除率约 25.4%,产水浊度平均 2.44NTU,最高浊度 14NTU,符合超滤进水要求,说明盘式过滤器作为超滤预处理设备是可行的,但其运行稳定性还有待于进一步考验。

(2) 国产超滤产水 $SDI < 1.5$,产水浊度 $< 0.2NTU$,符合本工程 RO 进水的要求。其跨膜压差很小,在 0.02MPa 上下波动,膜通量基本能稳定在 63LMH,经反洗和加氯反洗后其膜性能很快恢复,这说明国产超滤能够适用于本工程。

(3) 国产超滤产水水质与进口超滤差不多,其跨膜压差比进口超滤低,更节能,不过中试实验中其膜通量也稍低于进口超滤。中试过程中国产和进口超滤运行都比较稳定,国产超滤也没发生严重污堵或者断丝。但膜抗污染性需要更长时间的考验。

(4) 反冲洗实验表明,反冲洗能去除膜表面大部分污垢,加氯反冲洗对超滤膜通量的恢复十分有效。膜污染分析表明,定期反冲对超滤膜性能恢复起一定作用,但只能去除由浓差极化引起的可逆污染,长期运行中的不可逆污染需要进行化学清洗以消除。

(5) 经实验选定:原水杀菌采用 5mg/L 的 $NaClO$,絮凝采用 5mg/L 的 $FeCl_3$ 和 5mg/L 的硅藻土助凝剂,阻垢剂分散剂为 PT100,加药量 4~5mg/L,系统运行稳定,产水水质较好,膜污染速度慢。

5.2 工程经济性分析

在中试实验基础上,进行了工程主要工艺设备的选择。对不同方案的投资和运行费进行了对比。国产超滤采用 SFR-2860 膜,该方案运行成本 1.425 元/ m^3 ,

总生产成本 2.141 元/m³，总体分析看来成本处于中等偏下水平。预测产水 TDS =9.93mg/L，方案的性价比较高。

对运行费用影响较大的其余几个因素按影响力大小分析依次是：电耗、超滤膜更换、药剂、反渗透膜更换费用。因此，不仅在工程设计时要注重尽量选择能耗小的方案和设备，而且要加强工程的管理水平，在保证设备稳定运行前提下，减少电耗、药剂投加量和膜的清洗更换频率。

国产超滤膜的成本虽然比进口的低不少，但从运行角度，二者的投资运行成本相差无几。

5.3 深入讨论

中试实验开始时，污水处理厂还未建成投产，未能掌握工程实际水源水质、水量变化情况。水源的水质变化会直接影响系统运行，而且污水处理厂的出水水质比较复杂，可能会随季节、运行、管理等因素的变化而变化，因此需要对水源进行长期监测，掌握其变化规律，以及时调整工艺设备的运行参数，确定系统稳定运行。

由于时间和条件限制，未能对超滤膜的抗污染性进行深入研究。在实际污水回用工程中，膜的抗污染性非常重要，影响到了运行成本和生产安全。因此，需要利用设计水源，按照设计工艺系统，进行长期超滤中试试验，经过多个反洗和化学清洗周期后，考察其污染情况、抗污染能力及预处理适宜性。

超滤的反洗和运行方式对超滤产水水质、水量和膜污染都有影响。应该通过长期运行，研究其运行、反洗方式对后续反渗透的影响规律。

盘式过滤器在中试实验中表现不错，出水水质符合超滤进水要求。但换用冶金污水后其出水水质可能有变化，也可能出现污堵等情况。因此，需要换用原设计水源进行长期运行实验，以考查其稳定性。

建议在盘式过滤器前规划石英砂过滤器占地，以防污水水质恶化情况下，盘式过滤器出现严重污堵，从而危及系统运行安全。

参考文献

- 1 刘茉娥.膜分离技术应用手册.北京:化学工业出版社,2001:29-32
- 2 李敏哲,栾兆坤,迟娟,湛蓝.高分子分离膜及其在水处理技术中的应用.塑料工业,2005,33:182-185
- 3 时钧,袁权,高从堦.膜技术手册.北京:化学工业出版社,2001:276-292,326-333
- 4 徐又一、徐志康.高分子膜材料.北京:化学工业出版社,2005:180-250
- 5 蔡虹.超滤膜和微滤膜在生活污水回用处理中的应用研究:[硕士学位论文].西安:西安建筑科技大学,2002
- 6 David L. Kronmiller. What every reverse osmosis water system manager should know.
- 7 Nicos P. Isaias. Experience in reverse osmosis pretreatment. Desalination. 2001, 139: 57—64
- 8 Zahid. Amjad[美],殷琦,华耀祖译.反渗透——膜技术·水化学和工业应用.北京:化学工业出版社.1999:131-191.
- 9 waune T. Bates, Hydranautics, Rockton, Illionois, 毛细管 UF 用于 RO 预处理,水处理信息报导,2001,101(4):7-10
- 10 黄英,王利.水处理中膜分离技术的应用.工业水处理.2005,25(4):8-11
- 11 秦钰琴.饮用水卫生与处理技术.北京:化学工业出版社,2001:362-365
- 12 Peer C. Camp, Joop C. Kruithof, Henk C. Folmer. UF/RO treatment plant Heemskerk: from chammlenge to full scale application. Desalination 2001, 131: 27-35
- 13 A. Brehant, V. Bonnelye, M. Perez. Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination. Desalination, 2002, 144: 353-360
- 14 Yoshio Taniguchi, An overview of pretreatment technology for reverse osmosis desalination plants in Japan, Desalination. 1997, 110: 21-36
- 15 王世昌,周清,王志.海水淡化与反渗透技术的发展形势.膜科学与技术.2003,23(4):162-171
- 16 申蕾.超滤膜技术在 21 世纪水处理领域的展望.中国环境管理干部学院学报,2003,13(2):11-13

- 17 王静, 张雨山. 超滤膜和微滤膜在污(废)水处理中的应用研究现状及发展趋势. 工业水处理, 2001, 21(3): 4-7
- 18 赵文华. 超滤技术在工业水处理中的应用. 科技情报开发与经济, 2000, 10(5): 86-87
- 19 徐洪斌, 张林生. 反渗透与超滤及其在水处理中的应用. 电力环境保护, 2001, 17(3): 51-54
- 20 张鸿郭, 周少奇, 林云琴, 钟宁. 膜分离技术在水处理中的应用研究. 环境技术, 2003, 3: 22-25
- 21 陈欢林. 新型分离技术. 北京: 化学工业出版社, 2005: 2-3
- 22 肖作善, 施烨均, 王蒙聚. 热力发电厂水处理(上册). 北京: 中国电力出版社, 1996, 46-51
- 23 刘立刚, 王可慰, 张益壮. 全自动盘片式过滤器在水处理技术中的应用. 化工设备与防腐蚀, 2002, 5(6): 414-415
- 24 张捍民, 王宝贞. 淹没式膜过滤饮用水装置去除水中污染物试验研究. 给水排水, 2000, 20(6): 31-32
- 25 G. Crozes, et al. Effect of Adsorption of Organic Matter on Fouling of UF Membrane. J. Membrane Science, 1993. 61-77
- 26 罗敏, 王占生, 侯立安. 纳滤膜污染的分析与机理研究. 水处理技术, 1998, 24(6): 318-322
- 27 Mc Donogh R. et al. Concentration polarization and adsorption effects in cross-flow ultrafiltration of proteins, Desalination, 1990. 217-231
- 28 Meirelesh M Almar. P. Effects Of protein fouling on the apparent pore size distribution of sieving membrane J. mem. Sci, 1991. 13-28
- 29 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器在污水处理中的研究和应用. 北京: 化学工业出版社, 1999, 56-59
- 30 刘昌胜, 郭行彦. 膜的污染及其清洗. 膜科学与技术, 1996, 16(2): 25-30
- 31 环国兰, 张宇峰. 膜污染分析及防治. 水处理技术, 2003, 29(1): 1-4
- 32 Mulde: M. 膜技术基本原理(第三版李琳译). 北京: 清华大学出版社, 1999. 101-120
- 33 吴光, 邱广明, 陈翠仙等. 超滤膜法城市污水深度处理中水回用中试试验研究. 膜科学与技术. 2004, 24(1): 38-41
- 34 J G Jacangelo et al. Assessing Hollow Fiber Ultrafiltration for Particle Removal. Jour, 1989. 11-68

致谢

衷心感谢我的导师彭跃莲老师、冯敏高工，在研期间，他们不仅为我的课题研究提供了充分的条件和正确的方向，并为本文的成稿提出了许多的宝贵意见。两位老师以他们严谨治学的风格和高尚的人格品质深深地影响着我，使我在学习、科研和为人等方面受益匪浅。

衷心感谢北京安宁水处理设备有限公司的冯总和首钢设计院的陈志新高工。感谢他们在实验过程中给予了悉心的指导和技术理论上的支持，并为本文的成稿提出了许多的宝贵意见，他们崇高的职业道德品质也深深地影响着我。

同时，也在此衷心感谢给我在研期间进行上课教学的各位老师，感谢他们给予我做人的榜样以及做学问的指导和帮助。