

谨以此论文献给关心支持我的老师、家人和朋友

-----秦正宇

热致相分离法 PVDF 中空纤维膜在钢铁废水中的应用

学位论文完成日期：_____

指导教师签字：_____

答辩委员会成员签字：_____

独 创 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，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，也不包含未获得（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。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谢意。

学位论文作者签名： 签字日期： 年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 导师签字：

签字日期： 年 月 日 签字日期： 年 月 日

热致相分离法 PVDF 中空纤维膜在钢铁废水中的应用

摘要

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。实现钢铁工业废水的资源化、提高水的循环利用率，是解决水资源短缺的一个有效途径。膜分离技术是20世纪50年代开始发展起来的一种新型分离技术，近年来，膜分离技术和传统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。

本课题选用赛诺膜公司热致相分离法(Tips)制备的SMT600系列聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维超滤膜组件，研究了该种超滤膜在首都迁钢和唐山国丰两家钢铁公司的废水回用中的性能。首先对膜的性能进行考察，主要包括观测膜的表面形貌，测试断裂伸长率及膜对污染物的截留效果和膜的清洗效果。膜丝的扫描电镜照片表明，膜表面孔径均一，开孔率高，整个断面为均一的海绵体结构。膜丝的断裂伸长率实验表明，Tips中空纤维膜具有很好的耐氧化性和耐酸碱性。截留率实验表明，对外径为0.1 μ m的聚苯乙烯微球的截留率可以达到99%以上。膜污染与清洗实验结果表明，经过清洗，膜可以恢复到初始状态。

对于首钢迁钢公司的冷轧废水处理工艺，我们采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜组件 SMT600-P50，建立了超滤膜回用系统，对冷轧废水进行超滤深度处理，并回用作厂内脱盐补充水。整个系统共有三套膜组件，每套有 58 支膜。长期运行的数据表明，系统运行稳定，产水的 SDI₁₅ 小于 2.0，浊度小于 0.05NTU，能有效保护后续反渗透(RO)系统的运行。跨膜压差维持在 25~50kPa，运行六个月后跨膜压差增长至 100kPa。化学清洗后跨膜压差能够恢复至初始状态，并且产水通量稳定。对 TOC 的去除率可以达到 60%以上。

唐山国丰钢铁公司由于原来膜组件在运行 18 个月以后陆续出现端头密封胶大量开裂、断丝等现象。采用压力式 PVDF 膜组件 SMT600-P30 替换出现问题的原组件。运行控制参数与原 Memcor 膜系统保持一致，运行周期为 30min，包括 27min 的制水和 3min 的物理清洗(空气擦洗、反洗与正冲)。运行期间产水浊度始终在 0.08NTU 以下，SDI 值均小于 3，对 TOC 去除率高达 60%，说明更换的超

滤膜组件产水水质稳定，满足后续反渗透系统的进水要求。

SMT600 系列聚偏氟乙烯（PVDF）中空纤维膜组件在首钢迁钢公司和唐山国丰钢铁公司的废水回用中的运行情况表明，集成膜技术在钢铁行业的回用中有效解决了废水的深度处理问题，赛诺膜公司的超滤膜在运行过程中性能稳定，产水水质也满足后续系统的进水要求，为国产超滤膜的发展和在钢铁行业中的应用起到了很大的推动作用。

关键词：热致相分离，PVDF，中空纤维超滤膜，钢铁工业，废水回用

The Application Of PVDF Hollow Fiber Membrane Made By Thermally Induced Phase Separation In Iron And Steel industrial Wastewater Treatment And Reuse

Abstract

The iron and steel industry is the foundation of the industrial development of China, but at the same time it consumes a large portion of water and discharges majority of industrial wastewater. With the even severe shortage of water resources, the wastewater treatment of iron and steel industry were paid more and more attention. Implementation of wastewater reuse and improving the cyclic utilization ratio of water is one of effective ways to resolve the water shortage problem.

Membrane separation technology is a new separation technology and is developed in the 1920s. It has many advantages such as high efficiency, energy saving, environmental protection, molecular filtration, and so on.. In recent years, membrane integration technology that combines membrane separation technology with the traditional treatment process achieves extensive application in steel industry. Moreover, it can effectively conduct advance treatment and reuse of wastewater and plays an important role in the development of iron and steel industry.

In this work, advance treatment of wastewater of Shougang qian'an and Tangshan Guofeng steel co., LTD was conducted using SMT600 serials poly (vinylidene fluoride) (PVDF) hollow fiber membrane module via thermally induced phase separation (TIPS) produced by Scinor company. The SEM photos of the membrane silks showed that the surface of the hollow fiber membrane has uniform pores and high opening rate, and the whole cross section is uniform sponge structure. The tensile elongation of membrane silk experiments showed that the hollow fiber membrane has good resistance to oxidation, acid and alkali. The rejection experiment of the hollow fiber membrane with aqueous solution of polystyrene microspheres of 0.1 μm outer diameter showed that its removal rate can reach higher than 99%. What's more, the results of membrane fouling and cleaning showed that the membrane flux

can recover to the original value after cleaning.

To meet the energy saving and environmental protection requirements, Shougang Qian'an steel company established a set of ultrafiltration wastewater reuse system to treat and reuse cold rolling wastewater and provide make-up water for desalted water. The system is made up of three sets of UF membrane module and each set membrane module consists of 58 membrane modules. The model of UF membrane module is SMT600 - P50. The long operation data showed that the system runs stably, the SDI_{15} of production water is less than 2.0 and the turbidity is less than 0.05, which indicates that ultrafiltration system can effectively protect the subsequent reverse osmosis system. And during operation, the trans-membrane pressure difference fluctuates around 25 ~ 50 kPa. After running six months, the trans-membrane pressure difference increased to 100 kPa and it restored to its original state after chemical cleaning. The permeate flux of the UF modules basically remain unchanged. The removal rate of TOC can reach 60% or more, thus effectively protecting the subsequent reverse osmosis process.

In Tangshan Guofeng steel Co. LTD, because the original L20V UF membrane module of Memcor company has some cracking at the end of the UF module as well as wire-broken phenomenon, the original L20V UF modules were replaced by PVDF membrane module SMT600 - P30 of Scinor company. The operational parameters were kept consistent with those of the original Memcor membrane system, the operation cycle is 30 min, including 27 min filtration and 3 min physical cleaning (air scrubbing, backwashing and brushing). The measured data showed that the permeate water turbidity is below 0.08 NTU and the SDI values are less than 3, which demonstrates that the replacement of the ultrafiltration membrane reacts to produce stable water quality and satisfies the demands of subsequent water of reverse osmosis system. The TOC removal rate of the SMT600 PVDF UF membrane module is as high as 60%, which can effectively protect the long-term and stable operation of the subsequent RO system.

Keywords: Thermally Induced Phase Separation (**TIPS**), poly (vinylidene fluoride)

(PVDF), hollow fiber Ultrafiltration (UF) membrane, steel industry , wastewater reuse

目录

1 文献综述	1
1.1 引言	1
1.2 中空纤维膜的研究	1
1.2.1 中空纤维膜的优点	1
1.2.2 中空纤维膜材料	2
1.2.3 中空纤维膜的制备方法	4
1.3 钢铁工业污水回用情况	8
1.3.1 钢铁工业污水来源	8
1.3.2 钢铁回用水的标准	9
1.3.3 国内钢铁工业废水回用技术进展	10
1.3.4 国外钢铁工业废水回用技术进展	11
1.3.5 膜法处理钢铁厂污水	12
1.4 课题选题及其意义	13
2 材料与方法	15
2.1 膜组件的规格性能	15
2.2 膜组件尺寸	16
2.3 分析方法	17
2.4 温度校正系数	17
3 Tips 中空纤维膜及膜组件的性能及表征	19
3.1 扫描电镜图	19
3.2 膜丝的机械强度	20
3.3 截留性能及抗污染性	21
4 Tips 中空纤维膜组件在钢铁厂废水回用中的应用研究	23
4.1 首钢迁钢的废水回用的工业化研究	23
4.1.1 首钢迁钢现场实物图	23
4.1.2 超滤系统流程图	24
4.1.3 原水水质	25
4.1.4 运行性能数据	26

4.1.5 小结	35
4.2 国丰钢铁厂运行实验	36
4.2.1 实物图	36
4.2.2 进水水质	37
4.2.3 超滤系统流程图	38
4.2.4 运行数据分析	39
4.2.5 小结	45
5 结论	46
6 参考文献	47

1 文献综述

1.1 引言

现代钢铁工业的生产过程包括材选、烧结、炼铁、炼钢（连铸）、轧钢等生产工艺。钢铁工业废水主要来源于各工序在运行中产生的废水、设备与产品冷却水、烟气洗涤和场地冲洗等，其中 70% 的废水源于冷却用水。由于我国水资源缺乏，因此，将钢铁工业的废水进行处理回用，在钢铁工业的发展过程中起着重要作用。

钢铁工业传统的污水处理技术，主要有混凝沉淀、生化降解、过滤、气浮等。但因钢铁工业废水成分复杂，经单一处理后的水不能有效去除其中的污染物，无法满足生产用水要求，从而限制了回用的范围。为了解决这种状况，需要根据企业排污水的水质状况，采取有效的深度处理工艺，使回用水满足各用水点的要求。

膜分离技术是 20 世纪 50 年代开始发展起来的一种新型分离技术。由于其兼有分离、浓缩、纯化和精致的功能，又具备高效、节能、环保、分子级过滤及过滤过程简单、易于控制等特点，膜技术在近年来的国内外水处理中引起了人们越来越多的关注，主要包括两个方面，其一是双膜法（超滤、反渗透）技术，其二是膜生物反应器技术。双膜法技术的应用更为广泛，其中的反渗透技术具有环保、高脱盐率、适应水质范围广等优点，因此，已广泛应用于食品工业、医药工业、生物工程、石化工业、环境保护等领域，产生了巨大的经济效益和社会效益，已成为当今分离科学中最重要的手段之一。

1.2 中空纤维膜的研究

1.2.1 中空纤维膜的优点

超滤(Ultrafiltration, 简称 UF)是一种介于微滤与纳滤膜的分离技术，可以用于对溶液的净化，分离及浓缩。按照膜的外型，可以分为平板式、中空纤维、毛细管式、管式和多孔式。在这几种膜型式种，中空纤维膜应用最广泛，相对于平板膜，中空纤维膜具备以下几个优点：

- (1)、不用任何支撑体;
- (2)、单位体积装填密度大, 具有更高的生产效率和分离效率^[1];
- (3)、设备小型化, 结构简单化;

由于具备以上优点, 中空纤维膜可以制成小型轻便的装置, 广泛应用于水处理及生物制品等方面。

1.2.2 中空纤维膜材料

膜技术的核心是膜, 膜材料对膜分离起着决定性的作用。不同的膜分离过程对膜材料的选取有不同要求。一般来说, 对膜材料的要求是: 具有良好的成膜性, 热稳定性, 化学稳定性, 耐酸、碱、微生物侵蚀和耐氧化性能。目前研究和应用的膜材料可分为两大类: 有机高分子材料和无机材料。有机高分子膜材料主要包括: 纤维素类、聚偏氟乙烯类、聚砜类、聚乙烯类以及聚酰亚胺类。

(1) 纤维素类

纤维素类是研究最早也是应用最多的膜材料, 它具有原料廉价易得, 制备的膜水通量较高, 亲水性和耐污染性较好等优点。主要包括二醋酸纤维素 (CA)、硝酸纤维素 (CN)、再生纤维素(RCE)、和三醋酸纤维素 (CTA) 等。这类膜材料可以用于海水和苦咸水的淡化, 纯氮制备以及氢气的分离。现在国内已经能用成熟的工艺制备纤维素中空纤维膜, 介兴明等^[2]制备了新型溶剂法中空纤维膜, 并研究了它的渗透性能和分离性能。宋俊等^[3]采用 NMMO 法制备了纤维素中空纤维膜, 并对它的结构形态进行分析。

但是, 这类聚合物用作膜材料时存在着一些缺点, 如: pH 适用范围仅为 3-7; 最高使用温度的范围为 30-35℃;耐游离氯性能差;抗压性能差等, 从而在一定程度上限制了它的应用。

(2) 聚偏氟乙烯类

聚偏氟乙烯 (PVDF) 是一种热塑性半结晶高聚物, 由偏氟乙烯均聚或偏氟乙烯与六氟丙烯共聚而成, 化学结构如图 1-1 所示。PVDF 中空纤维膜^[4]是一种新兴膜材料, 具有高机械强度、耐腐蚀性、抗氧化性以及化学性质稳定, 使用安全等优点。图 1-2 给出了 PVDF 与其他几种材料对各种化学药剂的耐受能力对比结果。可以看出, PVDF 在耐酸碱性、抗氧化性以及耐有机溶剂方面的能力均处于前列。

这主要是因为 PVDF 具备特殊的分子结构，PVDF 链上的 F 原子可以形成几乎无间隙的空间屏障，这个屏障可以阻止其他原子或基团进入到结构内部，从而保护碳链不被破坏^[5]。目前，众多世界一流品牌均已把 PVDF 材料作为水处理应用领域超微滤膜制备的首选材质。

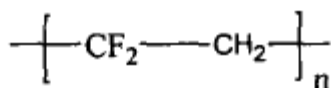


图 1-1 聚偏氟乙烯的化学结构式

Fig 1-1 the chemical formula of PVDF

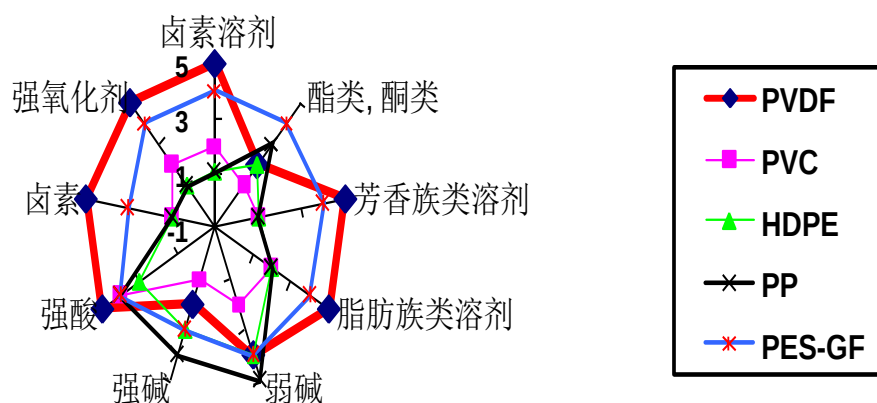


图 1-2 PVDF 的耐化学性能

5、极好；4、较好；3、受限制的；2、较差；1、极差

Fig 1-2 the chemical resistance of PVDF

5. Perfect 4. preferably 3.restricted 2. Poorer 1. Very bad

近年来，国内科研工作者也对聚偏氟乙烯膜进行了大量的研究，采用不同的方法来改善膜的亲水性，从而使膜的孔隙率和水通量有所提高。高春梅等^[6]通过将聚氯乙烯和 PVDF 共混制备中空纤维膜，改善膜的亲水性，吕晓龙等^[7]考察了 PVDF 树脂固含量以及表面活性剂，高分子添加剂，非溶剂等复配纺丝添加剂对膜性能的影响。陆晓峰等^[8]研究了 PVDF 超滤膜的辐照接枝改性。

(3) 聚砜类

聚砜类材料主要包括聚砜 (PS)，聚醚砜 (PES)，磺化聚砜 (PSF)，及聚砜

酰胺 (PSA)，是目前使用最为广泛的超滤膜材料^[9, 10]。这类分子的主链上均含有砜基，从而使得这类聚合物具备好的化学稳定性、热稳定性、耐酸碱腐蚀性能、以及突出的抗蠕变性能。但是这类膜材料亲水性较差，并且耐紫外线能力不高。

(4) 聚烯烃类

聚烯烃类的膜材料主要包括聚乙烯醇 (PVA)，聚乙烯 (PE)，聚丙烯 (PP)，聚丙烯腈 (PAN)，聚丙烯酸 (PAA) 等。其中，聚丙烯中空纤维膜具有不对称膜的优点和特性，它表面有很多微孔，是一种异形截面的多孔膜。由于聚丙烯分子本身的非极性特征，使得表面张力和表面自由能降低，从而使膜具有疏水性能，因此聚丙烯中空纤维膜可以用来制作膜式氧合器^[11]。黄征青等采用浸泡聚丙烯中空纤维膜对膜表面进行亲水化处理，研究了膜的透水量的影响以及使用恢复方法^[12]。

聚丙烯腈(PAN)中空纤维膜具有优异的耐热性能、耐霉菌性和化学稳定性，，可以广泛用于水的初级净化、气体分离、血浆超滤膜和血浆渗析膜，因而受到了国内外许多科研工作者的重视，并且有关该膜的报道也较多。日本东丽株式会社等采用重均相对分子质量为20万的聚丙烯腈作为膜材料制备了聚丙烯腈中空纤维膜，制备的膜具备较高的机械强度，并且也已成功应用于水的除油^[13]；介兴明等制成了一种新型的无机膜PAN基中空纤维碳膜，它是通过将中空纤维膜进行碳化而得到，这种膜可望在高温气体分离等领域发挥重要作用^[14]。

(5) 聚酰亚胺类

聚酰亚胺 (PI) 是一类分子主链中含有亚胺基的杂环聚合物，是一种耐高温，耐溶剂，耐化学药品的高强度高性能的材料。最早商品化的聚酰亚胺膜是由均苯四酸或均本二酐与二苯醚二胺反应成为聚酰胺酸然后流延成膜，在高温下亚胺化而得。聚酰亚胺也可以通过表面改性和共混提高膜的性能。

1.2.3 中空纤维膜的制备方法

(1) 溶液纺丝法

溶液纺丝法是常用的较成熟的一种中空纤维膜的制备方法，常用的溶液纺丝工艺主要是干-湿法纺丝工艺。溶液纺丝是向纤维空心部分供液体，它的成孔原理^[15]主要是在丝条凝固过程中，溶剂与非溶剂发生双扩散，使聚合物溶液变为热

力学不稳定状态，既而发生液-液或固-液相分离，其中聚合物富相固化构成膜的主体，而聚合物贫相则形成所谓的孔结构。形成的纤维膜内外表面是致密层，内部有指状孔结构作为支撑层，结构特征如图1-3所示^[16]。

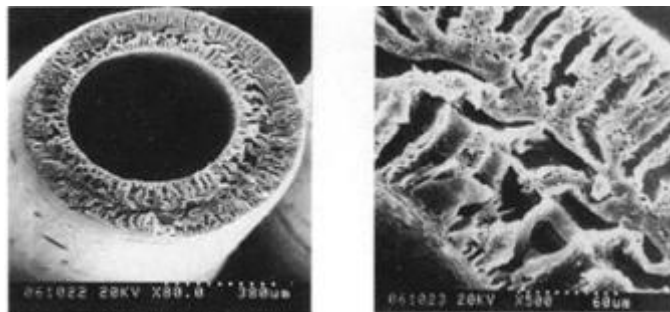


图1-3 溶液纺丝法中空纤维膜形貌

Fig 1-3 the morphology of hollow fiber membrane prepared by Solution spinning

关于溶液纺丝法制备中空纤维膜的研究有较多文献报道，Khayet^[17]通过原子力显微镜观察了溶液纺丝法制备聚偏氟乙烯中空纤维膜的过程中空气层的高度对膜内外表面形态的影响。Kzaa等^[18]也采用溶液纺丝法制备了聚酰胺非对称中空纤维气体分离膜，并深入研究了气体分离性能和形态。安树林等^[19, 20]通过溶液纺丝法制备了聚砜中空纤维超滤膜，研究结果表明，采用纯聚砜溶液制成的中空纤维膜通透性较差，形成的微孔较少，所以在铸膜液中添加致孔剂，并且在丝条成形的过程中将其溶出，这样就会在膜中留下微孔，使纤维膜具有超滤性能。目前，国内PVDF中空纤维膜也主要采用溶液纺丝法制备^[21]。

这种方法所制得的纤维膜的力学性能较差，并且需使用大量溶剂（约占成膜体系的80%左右），同时还需要对溶剂进行回收、分离及循环使用，恶化了劳动条件，容易造成环境污染，所以该方法的发展受到很大的限制。

（2）熔融纺丝-拉伸法

所谓熔融纺丝-拉伸法（Melt-spinning/cold-stretching，MSCS）是指将聚合物在高应力下熔融挤出，在后拉伸过程中，使聚合物材料垂直于挤出方向平行排列的片晶结构被拉开形成微孔，然后通过热定型工艺使孔结构得以固定。它的致孔机理^[22]是依靠聚合物之间相容性的差异使共混物形成相界面，然后在拉伸过程中共混物在相应位置发生界面相分离，这样就形成了大量的微孔结构。熔融纺丝-拉伸法制备的中空纤维膜主要含有结构孔，即片晶之间的非晶区发生应力

集中形成微孔结构。通常这种制膜方法主要与聚合物材料的硬弹性有关^[23]。

MSCS法制备中空纤维膜常用的膜材料一般多为硬弹性的全同聚丙烯^[24]，在其它膜材料方面的应用相对较少。但顾彬等^[25]的研究表明，混入一定量的无规聚丙烯在全同聚丙烯中后，不仅能得到硬弹性材料，而且还可有效降低平行片晶之间的束缚及大分子链的缠结程度，有利于得到更加均匀的微孔结构。高井信治^[26]采用了MSCS法制备了PVDF中空纤维膜，虽然制得的膜力学强度较好，但是通透性较差，孔隙率也较低；杜春慧等^[27]也用MSCS方法试制了PVDF中空纤维膜，从表面形貌看出所得纤维膜的孔隙率还有待提高，但是对于开发高性能PVDF中空纤维膜具有一定的理论意义。

MSCS法由于工艺较为简单，不需溶剂及其回收过程，生产效率较高，所以被认为是优先发展的纺丝制膜技术之一，但由于制备难度较大，因此发展受到限制，开发更多适用于水处理的中空纤维膜产品以及如何进一步提高所得纤维膜的通透性，仍是目前MSCS法的重要研究内容。

(3) TIPS

热致相分离（Thermally Induced Phase Separation, TIPS）法是 20 世纪 70 年代末由 Akzona 公司 Castrol 首次提出的，适用于制备结晶或半结晶高聚物微孔膜。将聚合物与稀释剂混合，在高温下形成均相溶液，将其铸成一定形状并迅速冷却，溶液发生相分离并固化，最后萃取出稀释剂即可获得微孔膜。图 1-4 给出了热致相分离的基本原理，图 1-5 给出了热致相分离法制膜工艺流程。

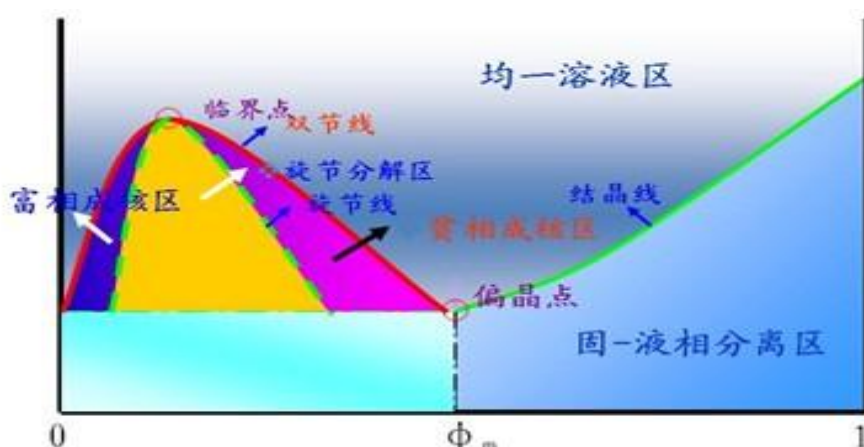


图 1-4 热致相分离基本原理示意图

Fig 1-4 the principle diagram of Tips

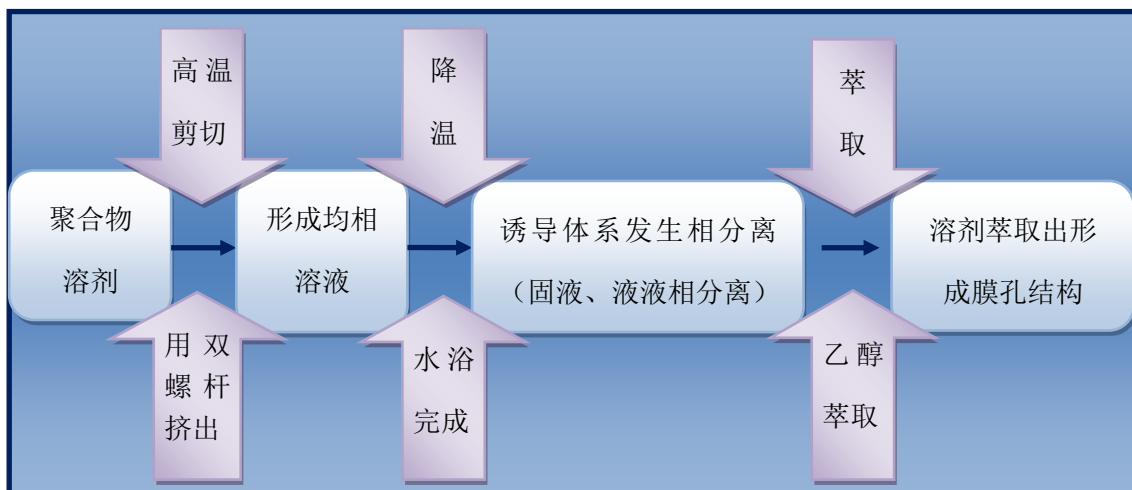


图 1-5 热致相分离法制膜工艺流程图

Fig 1-5 the process flow diagram of TIPS

Gerlach 等^[28]是较早采用 TIPS 法制备聚丙烯中空纤维膜。Cha 等^[29]采用 TIPS 法制得 PVDF 中空纤维膜，其中制膜体系是由 γ -丁内酯作为稀释剂与 PVDF 共混形成，内外凝固浴是采用不同配比的二甲基乙酰胺 (DMAc) 与乙醇 (EG) 的共混物，研究表明，DMAc 的加入可将纤维膜水通量提高至 $4000\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上，但同时制得的纤维膜的截留率和力学性能有所下降。

Kim 等^[30]在 TIPS 法应用的过程中引入冷拉伸过程，实验采用的是以豆油为稀释剂的聚丙烯制膜体系，结果表明，在保持纤维膜内外微孔孔径基本不变的情况下通透性有所提高。与 MSCS 法相比，用此种方法制成的膜微孔结构均匀并且更加容易控制。

TIPS 法制备中空纤维膜具有以下优点：(1) 通过改变稀释剂的配比、种类及其与成膜聚合物的混合条件，可以得到有不同通透性及微孔结构的中空纤维膜材料；(2) 拓宽了成膜材料的范围；(3) 通过改变纤维膜挤出后的热形状，可以得到不同的微孔结构。

但是由于 TIPS 法对纺丝工艺的控制较为严格，尤其是纤维膜在挤出后，极易形成致密的皮层，造成膜通量的下降，所以目前对于 TIPS 法的研究多集中于平板膜。国际上只有日本旭化成实现采用 TIPS 法制备中空纤维膜的规模产业化，在国内，北京赛诺膜技术有限公司率先采用 TIPS 法，以清华大学的“一种聚偏

氟乙烯多孔膜及其制备方法”等四项专利技术为核心，大规模的生产具有高性能的 PVDF 中空纤维膜及系列化膜组件产品^[31]。生产的膜组件具备大通量、高强度、易清洗并且清洗周期长、产水水质好、耐腐蚀，以及运行能耗低等特点，并广泛应用于污水、废水的处理回用以及饮用水净化等水处理领域。本论文就是采用赛诺公司的 PVDF 中空纤维膜组件进行的钢铁工业废水的处理回用研究。

1.3 钢铁工业污水回用情况

我国属于水资源短缺的国家。城市用水的 80% 是工业用水，而钢铁企业的用水在我国工业用水中约占 10%。钢铁生产过程中会排出大量的废水，这些废水的直接外排对水资源造成了严重的污染。因此，实现废水的资源化、提高水的循环利用率、减少新水的消耗，对于钢铁工业的可持续发展和环境保护意义重大。

1.3.1 钢铁工业污水来源

现代钢铁工业废水主要来源于各工序在运行中产生的废水、设备与产品冷却水、烟气洗涤和场地冲洗等，但其中 70% 还是源于冷却用水。间接冷却水经冷却后即可回用；直接冷却水因与产品物料等直接接触，含有污染物质，需经处理后方可回用。钢铁企业各工序在生产运行过程中产生的废水见图 1-6^[32]。

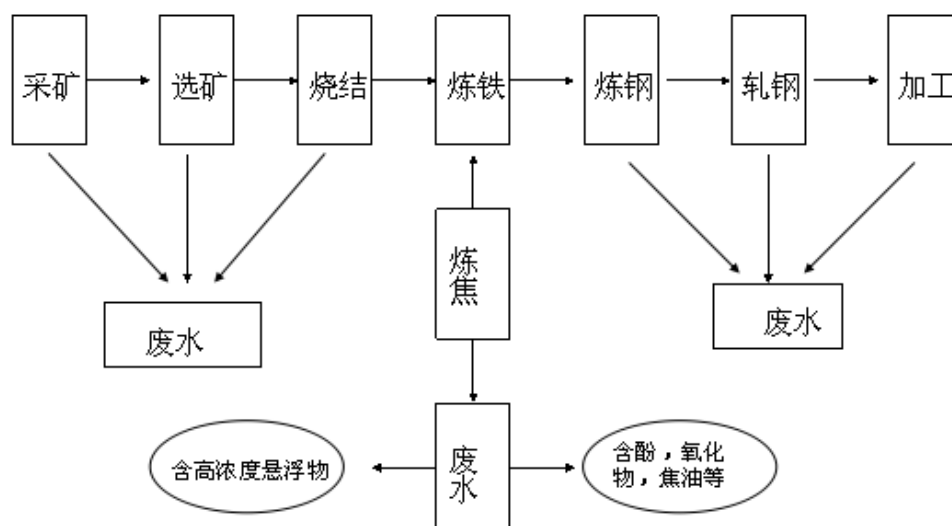


图 1-6 钢铁工业生产流程及废水排放图

Fig 1-6 production process and waste water discharge of Iron and steel industry

上述各生产环节均产生含不同杂质的废水,如烧结厂废水主要为湿式除尘器产生的废水和冲洗地坪、输送皮带产生的废水,以夹带固体悬浮物为主,主要成分是烧结混合矿料。冷轧厂的废水主要为中性盐及含铬废水、酸性废水、浓碱及乳化液废水、稀碱含油废水、光整及平整废液等。而炼焦废水含有大量的酚、氨、氰化物、硫化物、焦油、吡啶等污染物,是一种污染严重而又较难处理的工业废水。

1.3.2 钢铁回用水的标准

《再生水工业用水水质》(GB19923-2005)是回用循环系统补充水的水质标准。新水标准详细指标见表 1^[33]。

表 1 再生水工业用水水质标准

Tab.1 The water quality standards of reused water used for industry

序号	指标	冷却用水		工艺与产品用水
		直流	敞开式	
1	pH 值	6.5-9.0	6.5-8.5	6.5-8.5
2	悬浮物 (mg/L)	≤30	—	—
3	浊度 (mg/L)	—	≤5	≤5
4	色度	≤30	≤30	≤30
5	BOD5 (mg/L)	≤30	≤10	≤10
6	CODCr (mg/L)	—	≤60	≤60
7	铁 (mg/L)	—	≤0.3	≤0.3
8	锰 (mg/L)	—	≤0.1	≤0.1
9	氯离子 (mg/L)	≤250	≤250	≤250
10	二氧化硅 (mg/L)	≤50	≤50	≤30
11	总硬度 (以 CaCO ₃ 计,mg/L)	≤450	≤450	≤450
12	总碱度 (以 CaCO ₃ 计,mg/L)	≤350	≤350	≤350
13	硫酸盐 (mg/L)	≤600	≤250	≤250
14	氨氮 (以 N 计,mg/L)	—	≤10a	≤10
15	总磷 (以 P 计,mg/L)	—	≤1	≤1

16	溶解性总固体 (mg/L)	≤1000	≤1000	≤1000
17	石油类 (mg/L)	—	≤1	≤1
18	阴离子表面活性剂 (mg/L)	—	≤0.5	≤0.5
19	余氯 b (mg/L)	≥0.05	≥0.05	≥0.05
20	粪大肠菌群 (个/L)	≤2000	≤2000	≤2000

1.3.3 国内钢铁工业废水回用技术进展

20 世纪 70 年代末, 各钢铁企业开始积极开展了环保科研工作, 大力引进了废水处理技术, 使得钢铁企业工业废水治理率逐年提高, 并能做到部分回用。

宝山钢铁公司是在二十世纪七十年代之后建立的钢铁企业, 它在建厂的同时就建设了相应的废水治理设施, 采用了分流分治、串级使用、达标排放的处理形式。1989 年济钢投入运行了轧钢废水处理回用工程, 采用的废水处理工艺是生物-物理方法。旧的轧钢系统水复用率为 60%, 中板系统水复用率不足 20%, 排出的废水含油量超标, 对周边环境造成严重污染, 而采用了轧钢废水处理回用工程之后, 水复用率提高到了 92-94%, 并且处理后的出水含油量<10mg/L^[34]。

马钢中板厂改造了废水回用系统, 增加了混凝-气浮工艺。之前的废水处理系统运行过程中除油效率低且得不到保证, 废水在系统中会很快形成油泥, 粘性大, 反冲洗困难, 甚至严重影响整个废水回用系统的正常运行。而新增加的混凝-气浮工艺可以使出水中的油含量明显降低, 即从原来的 25mg/L 降至 2.13mg/L^[35]^[36], 基本上解决了油污的问题。

鞍山钢铁公司目前已分别建设了北大沟污水处理厂和西大沟污水处理厂。北大沟废水系统采用的是除油-调节-混凝-气浮-反应-沉淀-过滤-回用的工艺方法, 处理后水质指标达到了环境绿化水标准。西大沟废水系统汇集了鞍钢炼铁厂、化工总厂、炼钢厂、烧结厂及发电厂生产废水和生活污水, 采用预沉-混凝沉淀-过滤的处理工艺, 处理后水的水质指标达到了净环水标准, 可以返回生产使用。

近十年来, 为响应国家提出的提高工业水的复用率, 降低耗水量和实现零排放的号召, 大多数钢铁企业对原有的废水处理系统进行了改造, 并且还引入了国外常用的膜处理系统。天津天钢集团有限公司先后建成 7 套废水处理设施, 水循

环利用率达到 94.3%。并且在净环水循环系统中还定期定量加入阻垢剂、杀菌剂和缓释剂。而浊环水主要用于设备的直接冷却，因此水质较差，成分复杂，会含有氧化铁皮和油，之后天钢集团又投入了上百万元对水处理系统进行改善，为高线浊环水处理系统增加了吸油机及高效浓缩池，但是仍未解决浊环水除油问题^[37]，甚至还影响了企业的生产。

山西省太原钢铁公司是我国最大的不锈钢生产企业，工厂每天用水约占太原市城市生活用水的 1/4，而太钢地处水资源严重匮乏的山西省，因此对废水进行处理回用就十分必要。太钢公司于 2001 年投资了 4800 万，采用反渗透膜分离技术，改造了净环水软水站，即对现有达标排放的浊环水进行回用。从 2002 年 12 月试车运行的此次改造工程，是我国第一个将反渗透大规模用于钢铁回用的工程。在反渗透之前采用的预处理工艺是混凝沉淀工艺，经预处理后的出水油含量小于 5mg/L^[38]。反渗透系统处理后的水可以全部回用到钢铁企业的各个用水环节。它不仅为企业创造了经济效益，而且还减轻了太原市城市极度缺水和水域污染的局面。

1.3.4 国外钢铁工业废水回用技术进展

由于世界水资源有限，因此各个国家和地区都十分重视废水处理及回用的问题，尤其是一些经济发达的国家，在经历了高度的工业发展过程后，更是关注工业废水的排放量及废水处理及回用的问题^[39]。

美国是世界上工业废水处理和再生利用最早的国家之一，早在 1950 年，美国就开始进行污水深度处理试验研究，1965 年时开始将研究成果用于加利福尼亚的南塔湖污水处理厂，处理能力能够达到 28400m³/d，在 1980 年已经建成中水回用工程 536 项。美国将城市污水回用与工业的一个经典的工程范例是巴尔的摩市的伯利恒钢铁厂的一个应用，它将处理后的城市污水作为冷却水，回用水量达 1.48×10⁸m³/a，用水量最高达 76×10⁴m³/d。

在钢铁企业中，污染负荷较大的废水是轧钢氧化铁皮冲洗水、高炉煤气洗涤水、焦化含酚氰废水、转炉烟气洗涤水等。一般转炉烟气洗涤水和高炉煤气洗涤水主要采用混凝沉淀的工艺处理。前苏联的日丹诺夫列宁工厂、美国的扬斯顿钢板钢管公司和阿姆科公司、日本福山钢铁厂和加古川钢铁厂、英国比尔斯通厂钢

铁公司的均采用自然沉淀法处理高炉煤气洗涤水。废水通过重力作用排入沉降池，底部沉淀出固体物体，上清液经冷却塔冷却后循环使用，循环率一般在 95% 以上，出水中 SS 含量小于 85mg/L。

国外常用的废水深度处理回用技术主要有微滤膜技术、超滤膜技术、离子交换树脂、反渗透膜技术等^[40]。但是由于钢铁工业废水成分复杂，膜容易被污染，因此膜处理前的预处理步骤具有关键作用，Wen Jian 等采用以 FeCl_3 或 PAC 为混凝剂的混凝工艺作为超滤和反渗透系统的预处理工艺，并对此做了大量研究^[41]。Bintuan Zhu 等对比了电絮凝和化学絮凝法作为微滤膜的预处理过程，研究结果表明化学絮凝剂作为预处理工艺优于电絮凝^[42]。H.K. Shon 等采用絮凝剂 FeCl_3 的微絮凝工艺作为超滤膜的预处理，并且研究了絮凝剂投加量与有机物去除率之间的关系^[43]。

1.3.5 膜法处理钢铁厂污水

在钢铁工业，由于钢铁工业废水成分复杂，传统的污水处理技术，如混凝沉淀、生化降解、过滤、气浮等，不能有效去除其中的污染物，无法满足生产用水要求，从而限制了回用的范围。因此，为了解决这种状况，需要根据企业排污水的水质状况，采取有效的深度处理工艺，从而使回用水满足各用水点的要求，这一需求促进了更多、更新的水处理技术的发展。

膜技术是一种高新的分离技术，近年膜技术在国内外水处理中引起了人们越来越多的关注，膜技术主要包括两个方面，其一是双膜法（超滤、反渗透）技术，其二是应用膜生物反应器。其中膜集成工艺的采用可以大大简化工艺，真正实现污水的再生，其产出水可以达到回用的要求，并且具有环保、高脱盐率、适应水质范围广等优点，膜技术被应用。

目前，全球正在运转和建设中的采用膜技术的水处理厂规模日达 $411 \times 10^4 \text{ m}^3$ ，其中已运转的日处理量超过 $1 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的处理厂，大洋洲有 6 个，欧洲有 33 个，美国有 42 个，其中规模最大的日处理能力为 $14 \times 10^4 \text{ m}^3$ 位于法国。日本近期正考虑在横滨建设一个日处理为 $20 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的饮用水处理厂^[44]。

膜技术在我国也已得到大力发展，2001-2002 年，我国已建成市政污水深度处理回用工程 5 项，包括天津纪庄子污水回用工程、宝钢污水回用工程、天津泰

达工业开发区污水回用工程。涟钢中心软水站扩建工程采用了反渗透系统^[45]，该工艺运行平稳可靠，实现了整套工艺自动化控制，具有产水质量高、自动控制程度高、易于操作控制等特点。

膜技术在钢铁行业中应用的一个典型的代表就是上述提到的太原钢铁厂的改造工程，是我国第一个将反渗透技术大规模应用于钢铁工业的工程。

对于膜技术在钢铁工业中的应用，国内科研工作者也进行了许多研究。金亚颀^[46]研究了在国内钢铁企业污水深度脱盐处理中，将全通量陶瓷膜作为超滤的应用前景做了初步的分析和探讨，指出了全通量陶瓷膜具有合适的机械强度和高渗透通量，在工业污水预处理方面，具有很好的应用前景。刘楠薇^[47, 48]等采用双膜工艺，设计出一套试验装置。考察了用此装置处理某钢铁企业总排口污水的效果，实验证明，双膜法在钢铁工业综合污水处理回收应用中是可行的。

田博^[49]以五矿营口中板厂生产过程中产生的废水经过预处理达到相应标准后作为原水水源，以超滤膜组件为核心，建立超滤处理单元的试验装置，研究了超滤膜技术在冶金废水深度处理中的应用，结果表明，超滤膜对废水浊度的去除率在 94% 以上；对胶体具有良好的去除作用，产水 SDI 小于 3；对有机物去除率在 49% 以上；出水的余氯在 0.1mg/L 以下，对余氯的去除率大于 99%。

赵辉等^[50]针对 MMF-UF-RO 废水深度处理工艺易发生污堵的问题，对废水深度处理工艺进行了改进。采用在 MMF 装置前加入 NaOH 混凝沉淀工艺代替加入聚合氯化铝絮凝剂的原工艺。结果表明，原工艺过滤后膜通量下降 35%，改进后的工艺膜通量基本无变化。改进工艺 UF 装置出水中除 SiO₂，其他物质的质量浓度远小于原工艺 UF 装置出水，可有效改善 RO 装置的进水水质。

虽然国内大多数钢铁企业已经将双膜工艺运用到回用生产中，但都存在一些问题，例如膜油污严重，对水的预处理要求严格，反渗透膜设备造价高，使用周期短及清洗困难等缺点，这些不利因素都制约着钢铁企业膜法废水回用的发展，因此对于膜技术在钢铁工业中的应用还需要进一步研究。

1.4 课题选题及其意义

钢铁企业的用水量大，并且生产过程中排出大量的废水，既是对水资源的巨大严重浪费，又会造成严重的环境污染。传统污水处理技术难以满足越来越严格

的污水排放标准的要求，而且传统的废水处理大多数只有负的经济效益，，无疑这使许多企业无法承受额外的废水处理费用。采用膜集成技术处理钢铁工业的废水，可以有效地克服传统污水处理技术的缺点，真正实现废水的资源化，提高水的循环利用率，减少新鲜水的消耗，对钢铁工业的可持续发展意义重大。

在采用超滤+反渗透的双膜法集成膜过程中，超滤系统的产水水质要满足后续的反渗透工艺，因此超滤过程对于反渗透的稳定运行至关重要。

本研究针对首钢迁钢和唐山国丰两家钢铁公司的生产废水，采用超滤+反渗透的双膜法膜集成技术实现废水回用，设计了废水处理的工艺流程，选用赛诺公司的热致相分离法制备的中空纤维膜组件，主要考察了超滤膜的长期运行过程，主要对膜运行过程中产水水质变化，跨膜压差的变化等进行了分析研究。

2 材料与方法

2.1 膜组件的规格性能

实验选用赛诺公司的膜组件，一种是 SMT600-P30，一种是 SMT600-P50，具体的规格性能如下表所示。

表 2-1 SMT600-P30 膜组件性能

Tab.2-1 the performance of SMT600-P30 Membrane module

SMT600-P30 是针对 Memcor L20V 型号膜组件开发的替换产		
性能特点	品，该产品具有孔径分布均一，耐氧化性高，化学清洗 pH 范围高，适应范围广等特点。	
产品规格	膜材料	PVDF
	膜面积	30.0m ²
	平均孔径	0.1μ m
	膜丝内/外径	0.7/1.2mm
膜组件尺寸	组件公称尺寸	Φ 120*1880mm
使用材料	壳体材料	ABS/UPVC
	密封浇注材料	Epoxy
操作条件	温度范围	0~40℃
	连续运行 pH 范围	1~10
	最大耐受 NaClO	5000ppm
	化学清洗 PH 范围	1~12

表 2-2 SMT600-P50 膜组件的规格性能

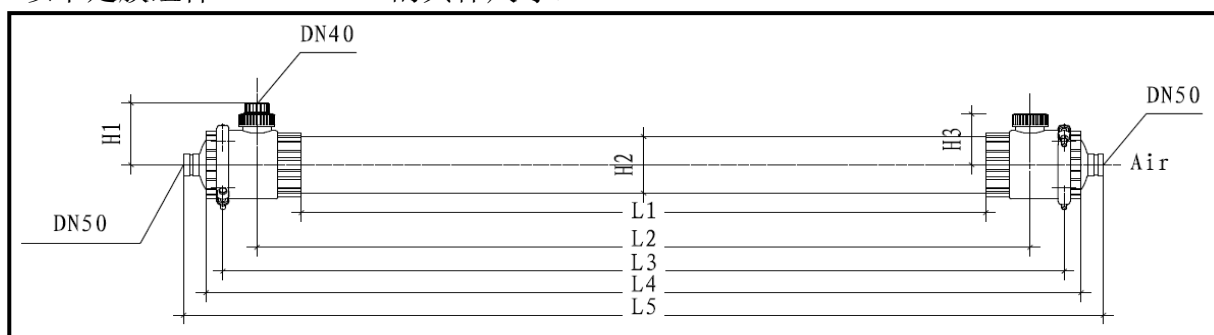
Tab.2-2 the performance parameter of SMT600-P30 Membrane module

Scinor®膜组件	膜组件型号	SMT600-P50
------------	-------	------------

膜组件尺寸	膜材料	PVDF
	膜面积	50.0m ²
	平均孔径	0.1μ m
	膜丝内/外径	0.7/1.3mm
	组件公称尺寸	Φ 160*2330mm
使用材料	连接口尺寸	进水/产水口 DN50，侧口 DN40
	推荐通量	60L/(m ² .hr)
	壳体材料	ABS/UPVC
使用条件	密封浇注材料	Epoxy
	温度范围	0~40℃
	连续运行 pH 范围	1~11
	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

2.2 膜组件尺寸

以下是膜组件 SMT600-P50 的具体尺寸。



L1	L2	L3	L4	L5	H1	H2	H3
1733	1958	2133	2216	2330	174.5	160	144.5

图 2-1 膜组件 SMT600-P50 的具体尺寸

Fig.2-1 the specific size of SMT600-P30 Membrane module

2.3 分析方法

水样的测定分析主要包括电导、pH、浊度、污泥淤积指数 SDI_{15} 、产水流量等。其中 pH 和浊度由 pH 计和浊度计测定。

SDI 计算方法：SDI 是由 ASTM 定义的一种水质指标，用于衡量水中微粒的数量，在评价 RO 进水水质的时候，SDI 综合表示了进水中悬浮物和胶体物质的浓度和过滤特性。RO 进水 SDI 的大小和 RO 运行时的污染程度，运行寿命有直接关系，因此 SDI 在评价反渗透进水是时一个关键性的指标。SDI 的测定使用 Millipore 公司的 HAWPO47HA 型膜过滤器及配套膜片，计算的方法是

$$SDIT = P30/T = (1 - t_1/t_2) \times 100/T \quad (1)$$

其中，P30 是指在 0.21MPa 给水压力下滤膜堵塞的百分数。T 指总测试时间，min（通常是 15min）； t_1 指最初收集 500ml 水样所需时间； t_f 指过滤 T 后收集 500ml 水样所需时间。通常国际用 SDI_{15} 作为评价 RO 进水的水质指标。

2.4 温度校正系数

由于水的粘度随温度变化十分显著，因此在不同的原水温度下，相同产水量

所需要的跨膜压差也有所不同,通常情况下,跨膜压差随原水温度的升高而降低,为了考察压力式膜组件产品的性能稳定性以及更好的判断在恒定的产水量下跨膜压差的变化,必须将不同原水温度下的跨膜压差校正至常规的 25℃条件下,这样在相同的基础上观察跨膜压差的变化,可以更好的判断系统运行性能和清洗周期。参照公司的技术手册,温度校正系数的公式如下:

$$TCF = 10^{(247.8 * (T - 25) / (158.16 * (133.16 + T)))} \quad (2)$$

标准化跨膜压差的计算公式如下:

$$TMPNorm = TCF * TMP \quad (3)$$

3 Tips 中空纤维膜及膜组件的性能及表征

实验选用的赛诺公司的中空纤维膜组件。赛诺公司是国内首先采用 Tips 法进行大规模生产中空纤维膜组件的制造加工商，制备的膜组件具有优异的性能，与日本热致相分离法厂家性能指标基本相同。

3.1 扫描电镜图

采用扫描电镜对膜丝的内外表面及断面进行观察，结果如下图所示。

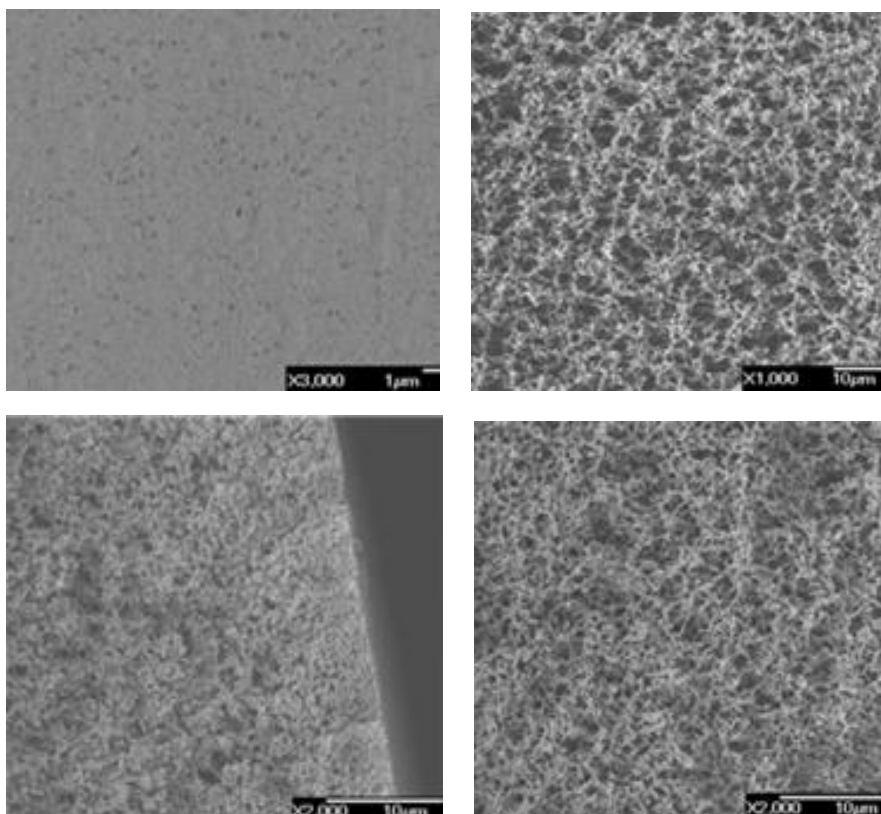


图 3-1 Tips 膜丝及膜内外表面以及断面图

Fig 3- 1 the SEM of surface and section of membrane

如图所示，左边上面的为中空纤维膜的外表面，即致密分离层的表面电镜照片，右侧内表面图，内部是多孔海绵状支持层，下面两个图为断面的电镜图。从图中可以看出，所制备的中空纤维膜的表面孔径均一，不存在过大的孔，并且开孔率高，整个断面为均一的海绵体结构。

3.2 膜丝的机械强度

超滤膜的机械强度大小反映了膜丝抵抗断丝的能力，是评价超滤膜质量优劣的一项重要指标，机械强度由膜丝的断裂强度和断裂伸长率来表征。断裂伸长率是指膜丝在拉断时的位移值与原长的比值，以百分比表示（%）。

PVDF 材料本身抗氧化性以及耐碱性比较强，但是不同的方法做出的中空纤维膜丝耐药性能差异较大。采用热致相分离法制备的 PVDF 中空纤维膜丝耐受 NaClO 浓度可以高达 5000ppm，连续运行的 pH 范围可以在 1~10 之间，化学清洗的 pH 范围可以在 1~12 之间。我们将膜丝分别浸泡在 5000ppm 的 NaClO 水溶液中，1% 的 NaOH（pH 约 13.6）与 5000ppm 的 NaClO 混合水溶液中，4% 的 NaOH（pH14）水溶液中。连续浸泡 5 天、10 天、15 天、20 天，然后分别测量膜丝的断裂伸长率。图 9 给出了不同浸泡条件下膜丝的断裂伸长率变化。

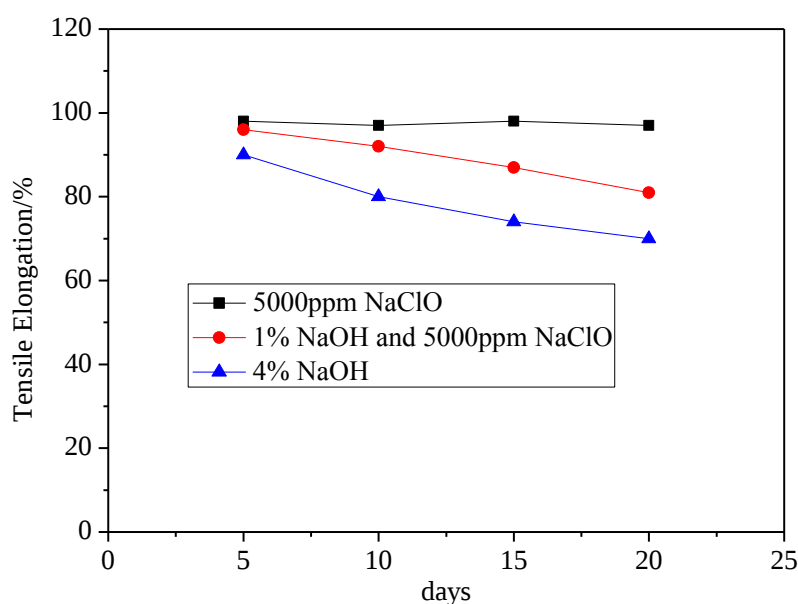


图 3-2 不同浸泡条件的膜丝断裂伸长率

Fig 3- 2 the tensile elongation of membrane in different soaking conditions

从图中可以看出，经过二十天的浸泡，无论是在哪种溶剂里，膜丝的断裂伸长率均在 70% 以上，尤其是在 5000ppm 的 NaClO 溶液中，随着浸泡时间的延长膜丝的断裂伸长率几乎没有变化，相对来说，在 4% 的 NaOH 水溶液中下降的幅度大

点, 不过最终还是可以达到 70%, 说明 Tips 中空纤维膜具有很好的耐氧化性和耐碱性。对于中空纤维膜组件, 还采用了静态灌注环氧树脂浇注工艺, 形成了双层密封胶, 这样不仅保证粘接强度, 又使膜丝根部可以柔性连接, 从而减少了断丝的风险, 使膜组件的使用寿命延长。

3.3 截留性能及抗污染性

中空纤维膜的抗污染能力体现在膜丝对于不同原水的过滤通量衰减速度快慢, 以及通量衰减后通过物理和化学清洗, 膜丝的过滤通量恢复效果好坏。实验采用外径为 $0.1\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯微球与水混合均匀后, 通过中空纤维膜 SMT600-P50 进行过滤, 测得对聚苯乙烯微球的截留率, 如图 3-3 所示, 可以看出实验过程中中空纤维膜对聚苯乙烯微球的截留率可以达到 99% 以上, 说明中空纤维膜具有较好的截留性能, 并用扫描电镜观察污染物截留效果的电镜图以及清洗后通量恢复的效果图, 如图 3-4 所示。从图中可以看出, 截留后的膜表面以及覆盖了一层聚苯乙烯微球, 表面的孔覆盖, 清洗后的图可以看出, 膜又恢复到初始模样。

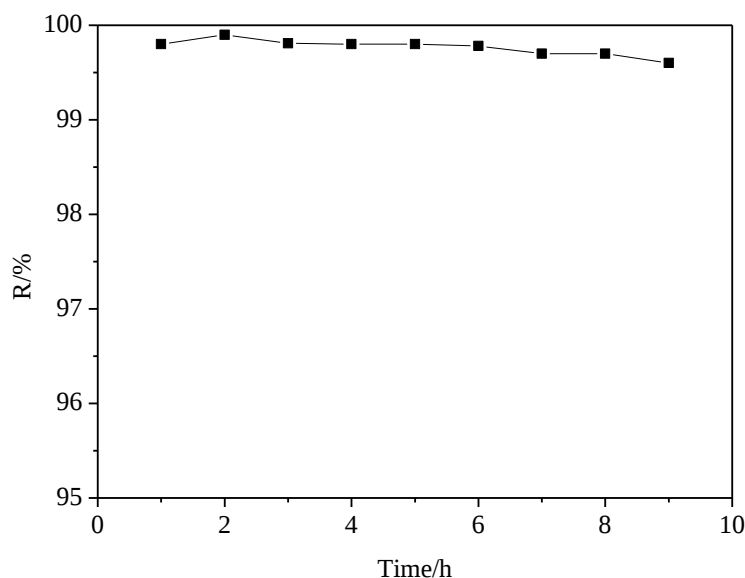


图 3-3 中空纤维膜对聚苯乙烯微球的截留率随时间变化

Fig 3-3 the variation of rejection for polystyrene microsphere with time of hollow fiber membrane

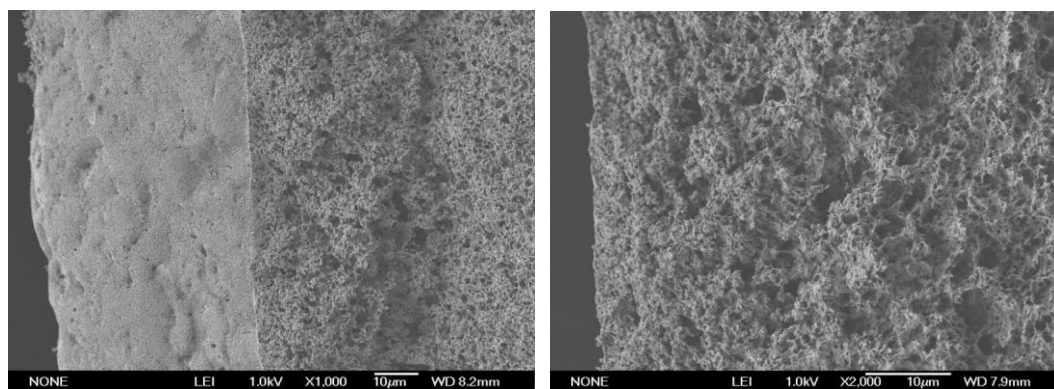


图 3-4 被污染的以及清洗后的中空纤维膜断面的电镜图

Fig 3- 4 The SEM of cross section of Contaminated and after cleaning hollow fiber membrane

4 Tips 中空纤维膜组件在钢铁厂废水回用中的应用研究

选用赛诺膜超滤膜组件进行，钢迁钢和国丰钢铁公司的废水深度回用。

4.1 首钢迁钢的废水回用的工业化研究

首钢迁钢公司地处环渤海经济圈内的河北省迁安市，自 2002 年 12 月 18 日成立以来，目前已经具备了年产 780 万吨铁，800 万吨钢，780 万吨热轧板带钢的生产能力。为了满足河北省环保、节能的要求，首钢迁钢公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。系统水源是当地西沙河水和厂内冷轧废水，经过移动床生物膜反应器（MBBR），多介质过滤器和自清洗过滤器进入超滤系统，然后进入反渗透系统，最终产水用于厂内脱盐补充水。

4.1.1 首钢迁钢现场实物图

图 4-1 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。



(a)



(b)

图 4-1 现场装置实物图 (a) 冷轧作业区 (b) 超滤系统

Fig.4- 1 the picture of field device (a)cold rolling (b) ultrafiltration system

4.1.2 超滤系统流程图

图4-2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，反渗透系统过后的水即可使用。

其中 MBBR 池是一种新型的高效的污水处理方法，通过向反应器中投加一定数量的悬浮载体，依靠曝气池内的曝气和水流的提升作用使载体处于流化状态，载体在水中的碰撞和剪切作用，使空气气泡更加细小，增加了氧气的利用率，并且，每个载体内外均具有不同的生物种类，内部生长一些厌氧菌，外部为好氧菌，这样每个载体都为一个微型反应器，使硝化和反硝化反应同时存在，从而提高了处理效果。

V 型滤池一般采用较粗、较厚的均匀颗粒的石英砂滤层，提升了过滤及反冲洗的自动化控制，并且采用了不使滤层膨胀的气、水同时反冲洗兼有待滤水的表面扫洗，明显提升了滤池的反冲洗效果，改善了 V 型滤池过滤能力的再生状况，从而增大滤池的截污能力，降低了滤池的反冲洗频率，具有出水水质好、滤速高、运行周期长、反冲洗效果好、节能和便于自动化管理等特点。

多介质过滤器是利用一种或几种过滤介质，在一定的压力下把浊度较高的水通过一定厚度的粒状或非粒材料，从而有效的除去悬浮杂质使水澄清的过程。

自清洗过滤器的作用是利用滤网直接拦截水中的悬浮固体杂质，降低浊度，净化水质以保护系统其他设备正常工作。当水从进水口进入自清洗过滤器机体，首先经过粗滤芯组件滤掉较大颗粒的杂质，然后到达细滤网，通过细滤网滤除细小颗粒的杂质后，清水由出水口排出，浓水排放。自清洗过滤器有自动化程度高，占地面积小、覆盖了由 10 μm 到 3000 μm 的各种过滤精度需求等特点，可减少其清洗次数，大大地降低超滤膜的污堵。

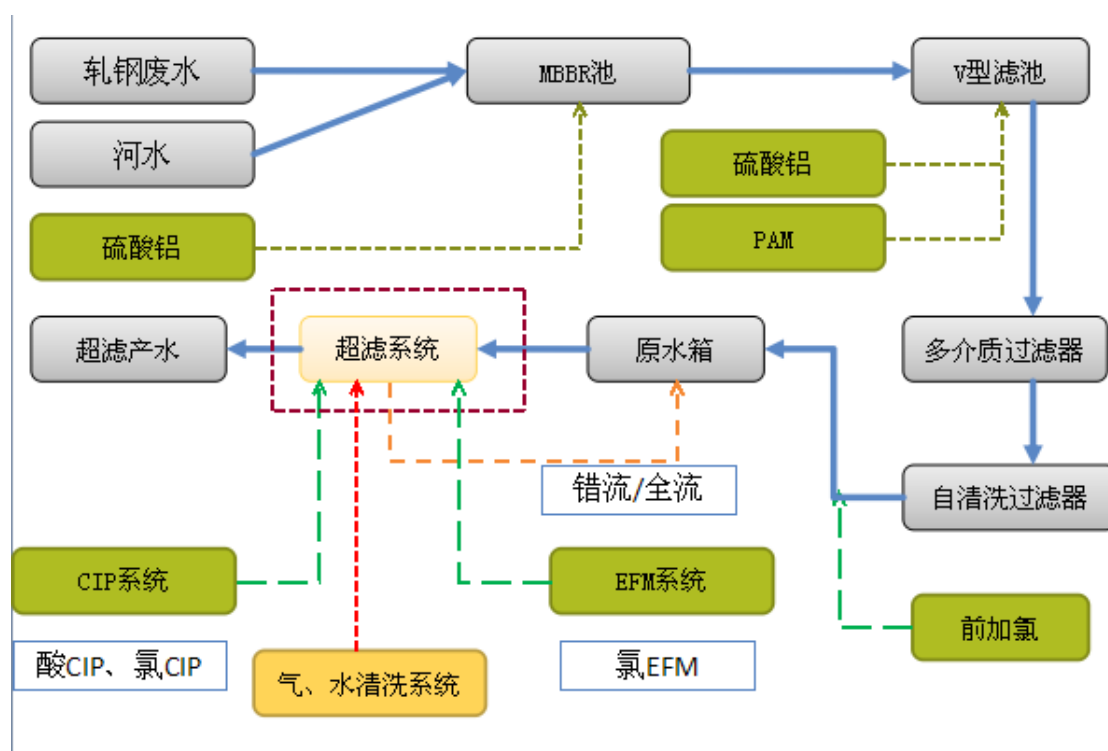


图 4-2 超滤系统流程图

Fig.4- 2 the flow chart of ultrafiltration system

4.1.3 原水水质

轧钢废水和河水依次进入移动床生物膜反应器（MBBR），V 型滤池，接着自清洗过滤器，之后打入原水箱，在进入超滤系统之前，测得水质情况如下表。

表 4- 1 原水水质情况

Table 4- 1 The quality of raw water

分析项	单位	进水
总硬度（以 CaCO_3 计）	mg/L	≤ 300
总碱度（以 CaCO_3 计）	mg/L	≤ 200
总悬浮固体（TSS）	mg/L	5
氯离子	mg/L	≤ 75
硫化物	mg/L	2

pH		6~9
总溶解固体	mg/L	≤900
电导率	μs/cm	≤1200

4.1.4 运行性能数据

4.1.4.1 系统设计与运行参数

选用的膜组件类型是 SMT600—P50 超滤膜组件，整个系统共有三套膜组件，每套有 58 支膜，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。下表列出了物理清洗各个步骤时的流量或气量。

表 4-2 物理清洗各个步骤的流量及要求

Table 4-2 the flow and requirements of Physical cleaning

正冲流量	240	m ³ /h
反洗流量	260	m ³ /h
反洗泵扬程	25~30	m
反洗气量	560	N. m ³ /h
压缩空气压力	200	Kpa

4.1.4.2 进水温度

运行过程对进水水温进行实时测定 图 4-3 为进水温度随运行时间的变化情况。

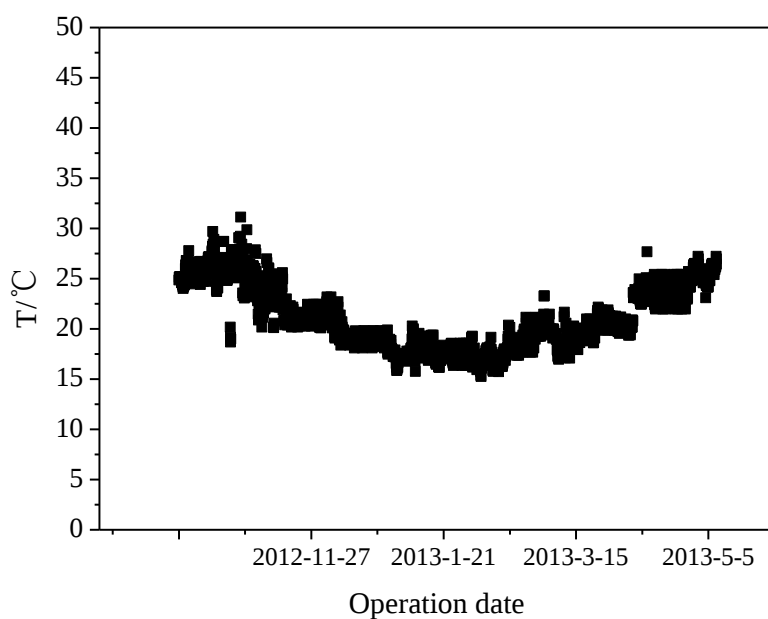


图 4-3 进水温度随运行时间的变化

Fig.4- 3 the variation entering water with operation time

4.1.4.3 污泥密度指数 (SDI₁₅) 和产水浊度

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。

图 4-4 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，完全满足后续反渗透的要求。图 4-5 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。

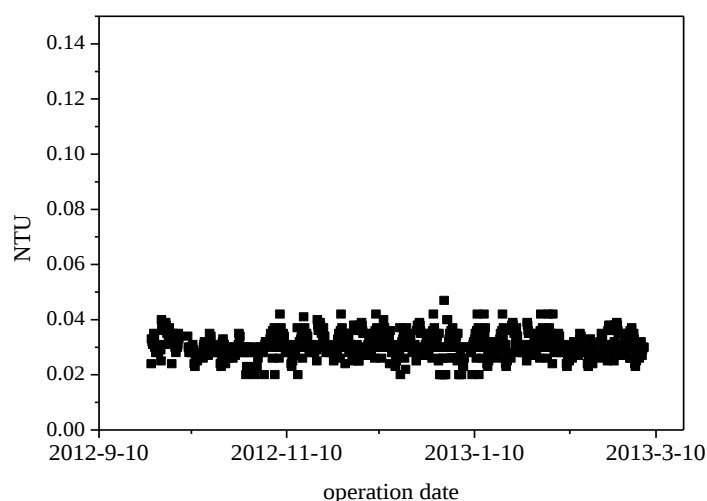
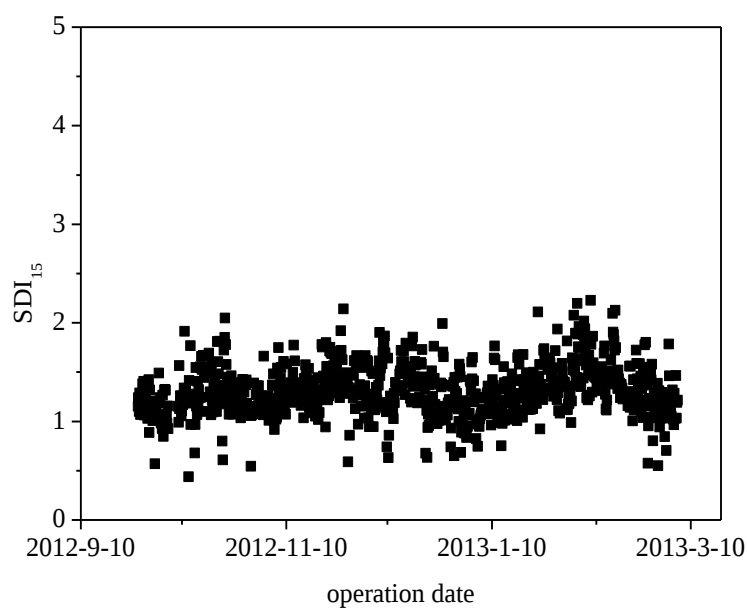


图 4-4 运行期间产水浊度的变化

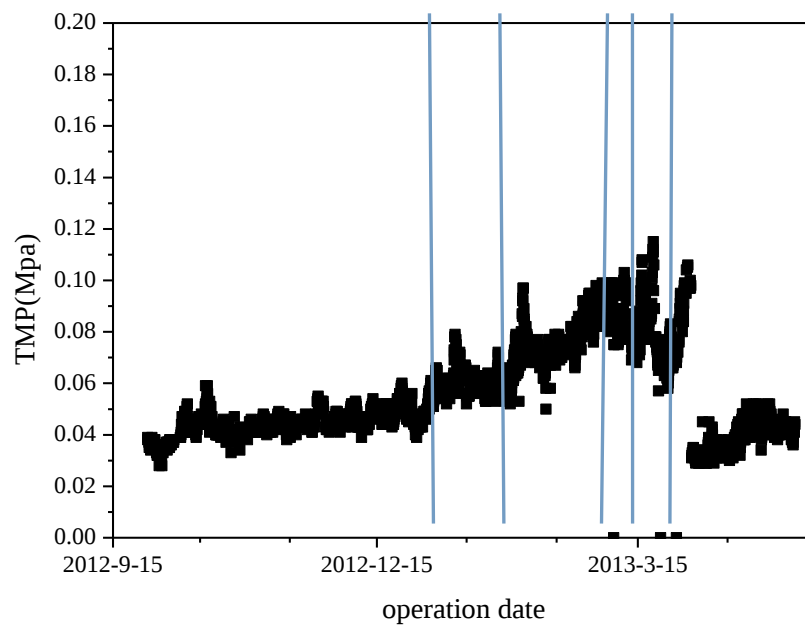
Fig.4- 4 the variation of produced water turbidity in operation date

图 4-5 运行期间 SDI_{15} 的变化Fig.4- 5 the variation of SDI_{15} in operation time

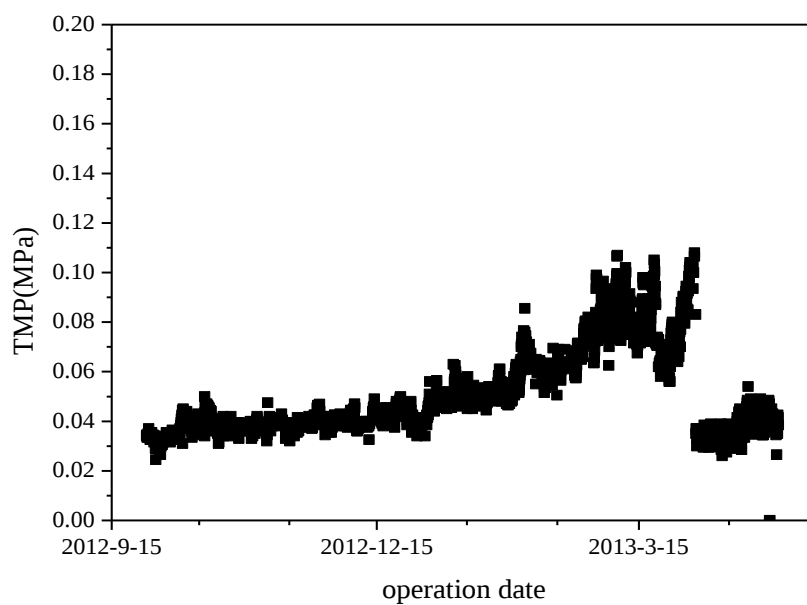
4.1.4.4 系统压差变化 (TMP)

跨膜压差 (TMP) 是驱动水透过膜所需的压力, 即原水侧的平均压与产水侧平均压力的差, 其中原水侧的平均压力用 (进膜压力+浓水压力) /2 来表示, 产水侧的压力用产水压力。它随运行时间的变化可以直接反应压力式膜组件的使用

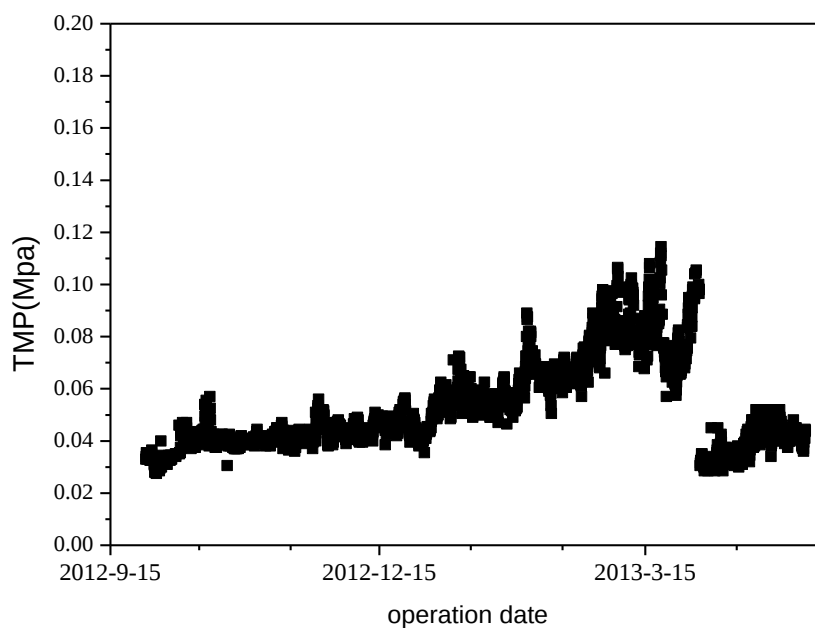
性能。整个系统共有三套膜组件，下图分别给出了运行过程中三套膜组件的 TMP 随运行时间的变化。



(a)



(b)



(c)

图 4- 6 1#(a), , 2#(b)和 3#(c)膜系统的 TMP 随运行时间的变化

Fig.4- 6 the variation TMP of 1#(a),2#(b)and3#(c) membrane system with operation date

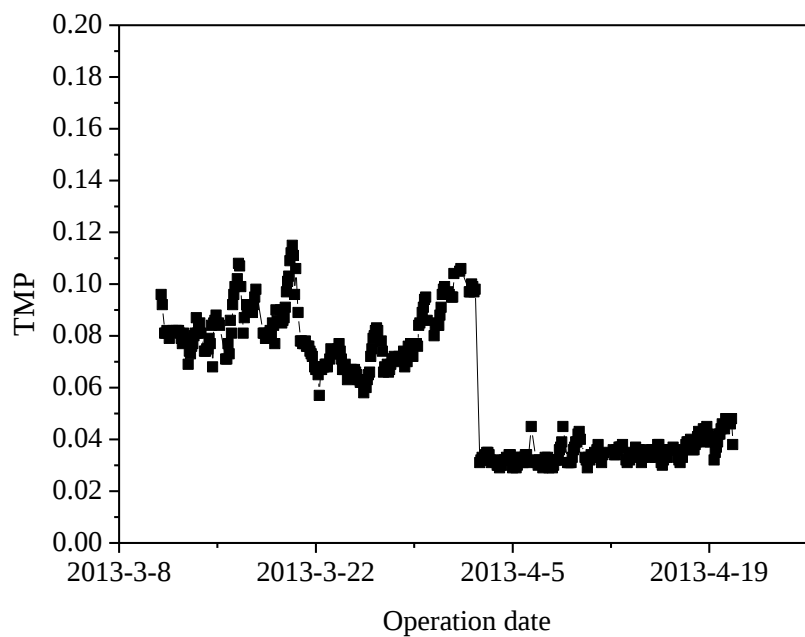
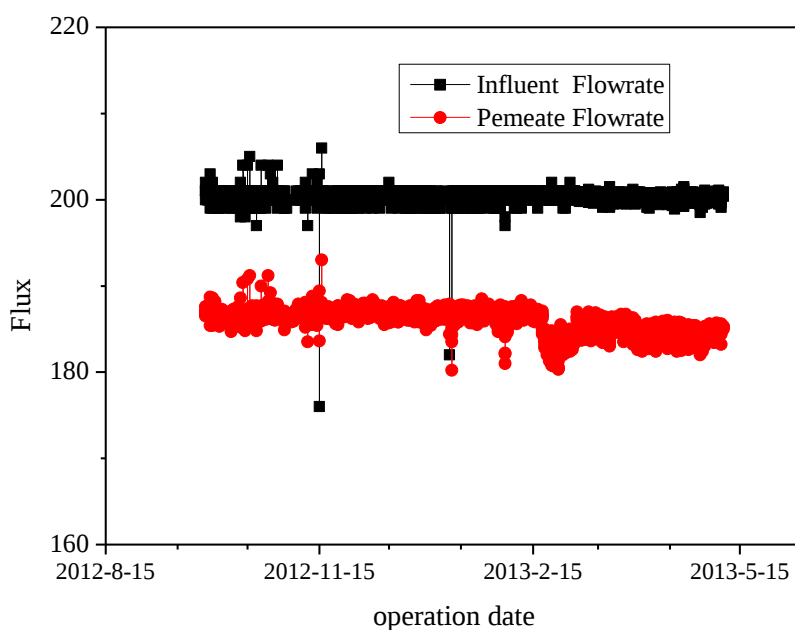


图 4- 7 1#膜系统的 TMP 随运行时间的变化的放大图

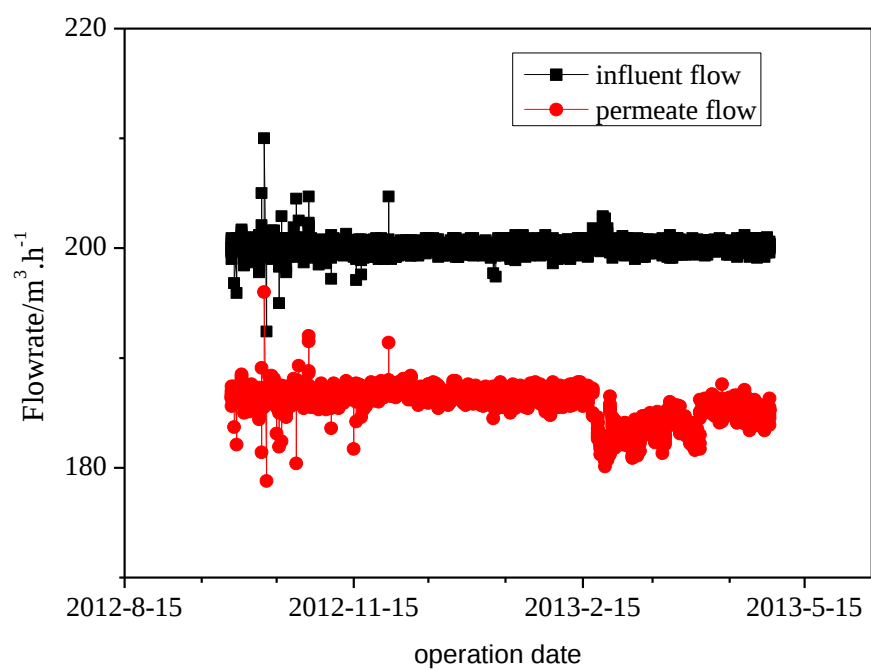
Fig.4- 7 the enlarged drawing of the variation of TMP of 1#system with operation time

从图 4-6 中可以看出,三个超滤系统前几个月时 TMP 稳定,在 $0.03\sim 0.05\text{MPa}$ 之间波动,运行期间为了防止细菌的生长和污染物的过快累积,每天进行一次化学加强反洗。采用的药剂类型是 900ppm 的次氯酸钠,循环时间是 9min,浸泡 10min。但是之后的运行过程中, TMP 开始出现升高的现象,在三月份的时候甚至超过了 0.1MPa ,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 3000ppm 次氯酸钠+500ppm 氢氧化钠,循环时间是 20min,浸泡 1h,柠檬酸选用的是 10000ppm,循环时间为 20min,循环流量为 $0.5\text{-}1.0\text{m}^3/\text{h}$;如图 4-7 所示,当清洗完之后, TMP 又下降为 0.03MPa ,所以经过化学清洗可以使系统跨膜压差回到初始值,因此 CIP 的清洗周期是六个月。

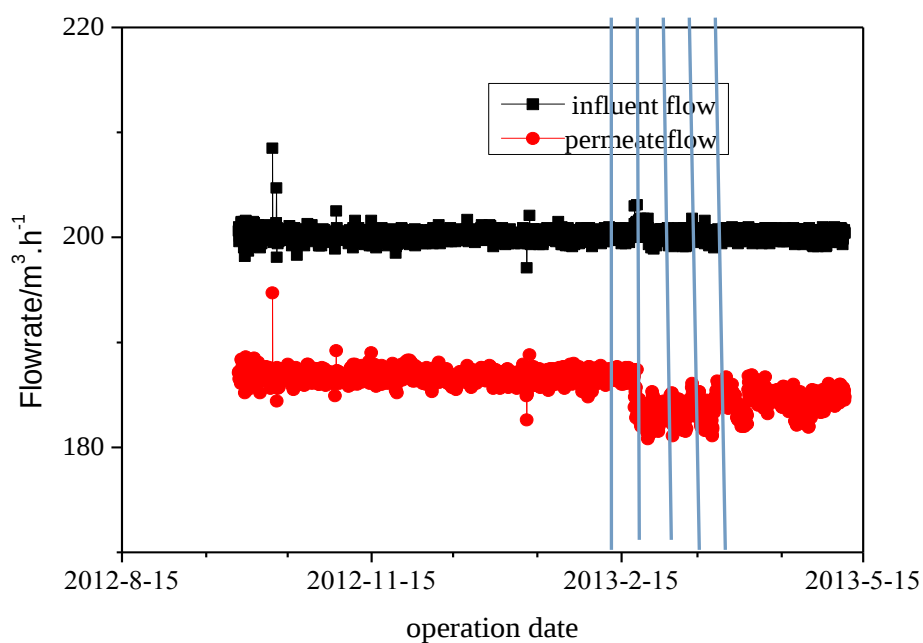
4.1.4.5 系统进水流量和产水流量



(a)



(b)

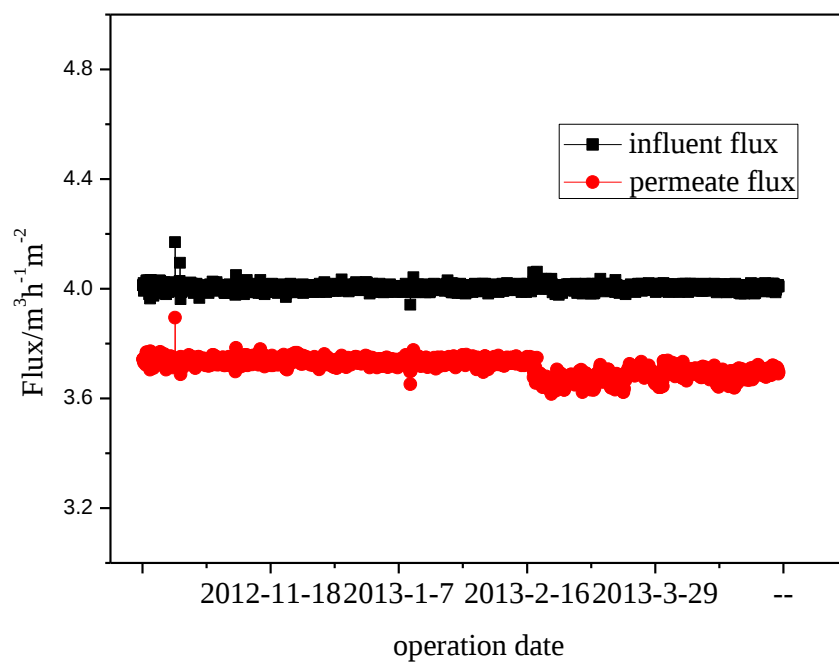


(c)

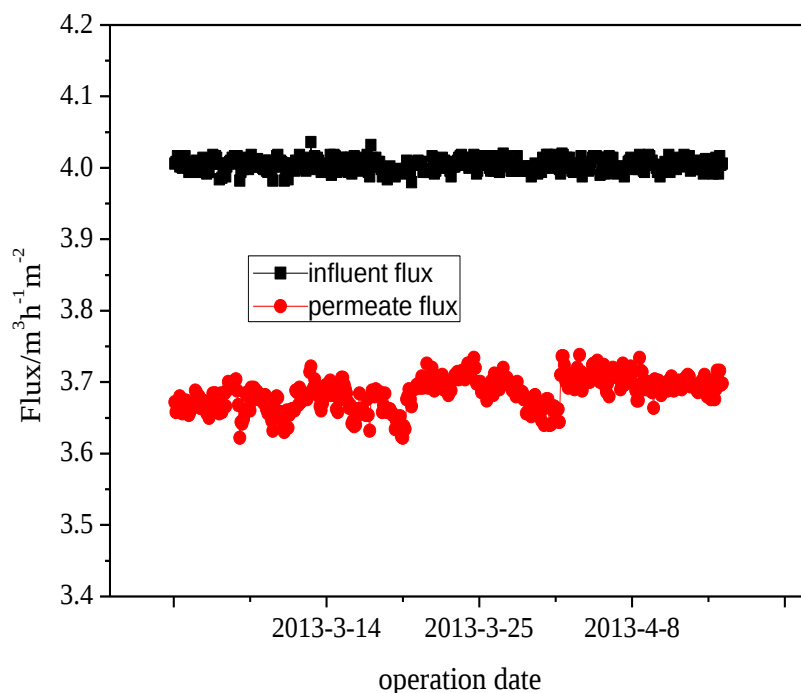
图 4- 8 1#(a), 2#(b) 和 3# (c)号膜系统的进水流量和产水流量的变化

Fig.4- 8 the variation of influent water and producing water of 1#(a),2#(b) and 3# (c) membrane

system



(a)



(b)

图 4-9 3#号膜系统的进水通量和产水通量的变化(a)及放大图(b)

Fig.4- 9 the variation of influent flux and producing flux of 3# membrane system and enlarged drawing

图 4-8 给出了三套膜系统的校正后的进水流量和产水流量随时间的变化，图 4-9 是 3 号膜系统进水通量和产水通量的变化图以及局部放大图，超滤系统采用的是错流过滤的方式，其中浓水又重新回到原水池。系统的进水量保持稳定，可以看出，经过长期运行，系统的产水流量在前几个月的运行过程中基本稳定，但是之后由于膜发生污染，通量有了小幅度的下降，但是当经过清洗后，通量又恢复到初始值，基本保持稳定，说明了超滤系统运行稳定。

4.1.4.6 TOC 和 COD 值

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。并且生物污染就是引起反渗透系统污堵的最普遍现象。现在市场上

大多数的反渗透膜都为 PA 膜，而 PA 膜不能耐受高的氧化剂，因此在反渗透工艺前不能通过大剂量的氧化剂进行杀菌，前处理过程对反渗透系统的长期稳定运行起着重要作用。在运行期间隔一段抽取原水和产水进行 TOC 测定，计算对 TOC 的去除效果，图 4-9 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，延长了反渗透膜的使用周期。

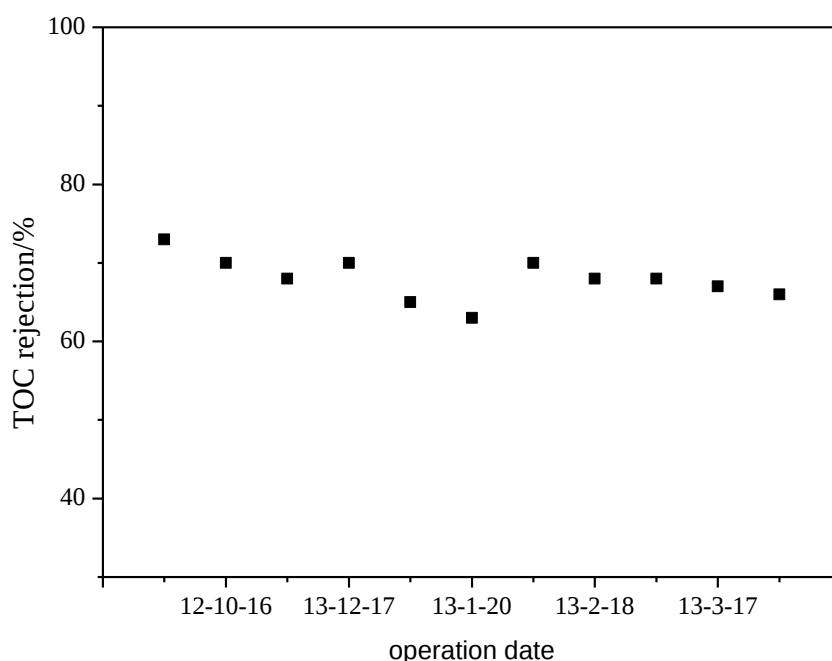


图 4- 10 运行期间 TOC 的截留率的变化

Fig.4- 10 the variation of TOC rejection in operation time

4.1.5 小结

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，研究了超滤运行过程中的膜污染趋势和化学清洗的效果，采用的超滤操作策略。系统运行数据表明，采用该超滤操作方法，该系统运行稳定，跨膜压差在 25~50KPa，运行六个月后增长至 100KPa，研究了化学清洗效果，采用

的化学清洗方案，通过 CIP 后通量和跨膜压差恢复至初始状态，说明所有用的化学清洗方案的是有效的。 SDI_{15} 小于 2.0，浊度小于 0.05NTU，能有效保护后续反渗透系统的长期稳定。对 TOC 的去除率可以达到 60%以上，延长了膜的使用寿命。

4.2 国丰钢铁厂运行实验

唐山国丰钢铁有限公司成立于1993年，坐落于河北省唐山市丰南区，是一家集制氧、烧结、炼铁、炼钢、轧钢为一体的大型钢铁联合企业，具备年产铁、钢、材各850万吨的综合生产能力，拥有总资产209亿元。但由于唐山市丰南区是河北的工业重镇，水资源紧缺形势日趋严峻。因此，根据国家《节能减排综合性工作方案》的节能降耗和污染减排要求，唐山国丰钢铁有限公司于2007 年开始进行技术改造工程，投资11亿元建设公司深度处理站2座，，投资5000万元建设公司污水处理站2 座，建设8 座化学除油器等。到2008年7月时，唐山国丰钢铁有限公司结束了生产使用地下水的历史，生产用水全部使用中水，成为全国钢铁企业中率先实现工业用地下水零开采的企业。

但是在运行18个月以后，南区化水车间使用的Memcor公司L20V膜组件出现端头密封胶大量开裂、断丝等现象，导致超滤系统产水SDI在5以上，造成了后续反渗透系统的污染，经过修复后，在较短的时间内又出现同样的问题。赛诺公司对现场情况进行了分析，根据Memcor膜系统现有条件，为国丰钢铁公司定制了压力式PVDF膜组件SMT600—P30，用来更换原系统中运行两年的Memcor公司膜组件L20V。

4.2.1 实物图

以下实物图即为赛诺膜公司为国丰钢铁厂重新设计安装的压力式PVDF膜组件SMT600—P30。共使用了64 支膜组件。



图 4- 91 膜组件的现场实物图

Fig.4- 11 the field device picture of membrane module

4.2.2 进水水质

国丰钢铁有限公司采用中水代替地下水来用于企业生产的进水，所谓中水就是指生活污水或者城市污水经过一定处理，达到一定的水质标准，介于上水和下水之间，即低于生活饮用水的水质标准，但是高于允许排放的污水水质标准，是有效利用水的一种形式^[51]。中水回用，，是解决城市水资源危机的重要途径，，也是协调城市水资源与水环境的根本出路^[52]。国丰钢铁公司采用的中水是唐山市西郊污水处理二厂和丰南区利源污水处理有限公司处理的废水，年处理量为 5110 万 m^3/a ，回用污水量达到 3468 万 m^3/a 。下表为进水水源的水质情况。

表 4- 3 进水水质

Table 4- 3 the quality of influent water

分析项	单位	进水
CODcr	mg/L	≤ 50
BOD5	mg/L	≤ 10

TSS	mg/L	≤25
浊度	NTU	≤20
铁	mg/L	1~4
总磷	mg/L	≤1
总氮	mg/L	≤15
油类	mg/L	≤2

4.2.3 超滤系统流程图

下图所示国丰钢铁公司工业化运行的中水回用的超滤系统的流程图，在运行过程中，进水先经过自清洗过滤器后然后打入原水箱，之后通过增压泵打到超滤系统，经过超滤处理后，送入产水箱，接下来进入反渗透系统作进一步处理，然后经混床树脂进一步去除离子后回用做锅炉补给水。

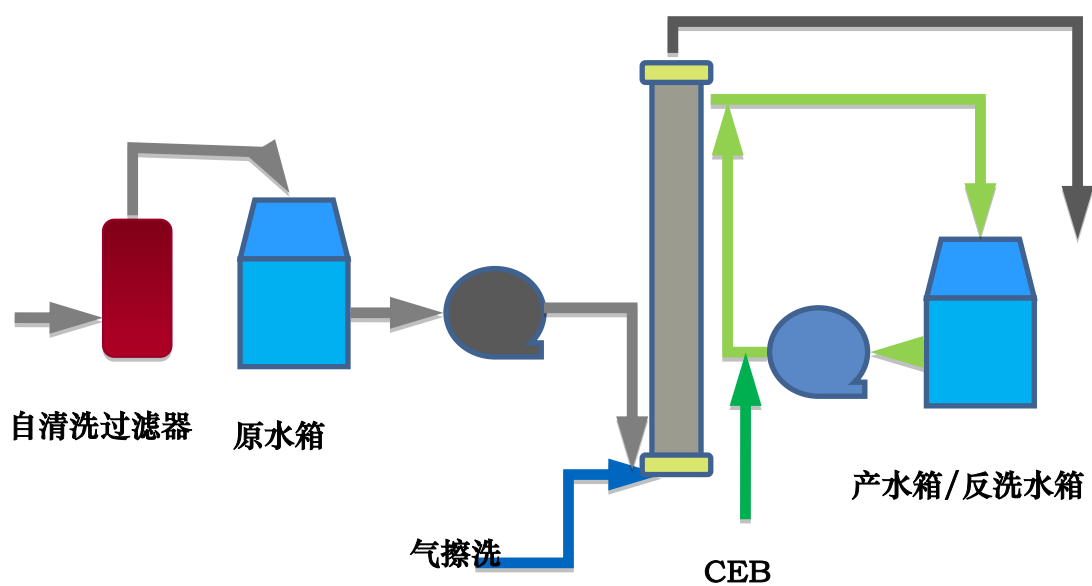


图 4- 12 系统流程图

Fig.4- 12 the flow chart of system

4.2.4 运行数据分析

4.2.4.1 系统设计与运行参数

更换的赛诺 SMT600—P30 超滤膜组件，运行控制步续与原 Memcor 膜系统保持一致，运行周期为 30min，包括 27min 的制水和 3min 的物理清洗（空气擦洗、反洗与正冲）。每 50 个过滤周期进行一次维护性清洗（MW），由于原系统对维护性清洗药剂 pH 要求不能超过 10.5，因此每半个月进行一次手动的化学加强反洗（CEB），将清洗药剂 pH 提高到 11.5。

4.2.4.2 进水水温和 pH

进水水温对跨膜压差（TMP）的影响较大，，主要是因为水温的变化会引起水粘度的变化，通常水温越低，水的粘度越大，从而使跨膜压差（TMP）增加，而跨膜压差随运行时间的变化可以反应膜组件的使用性能，因此需要对进水水温进行实时测定，如图 4-13 所示。

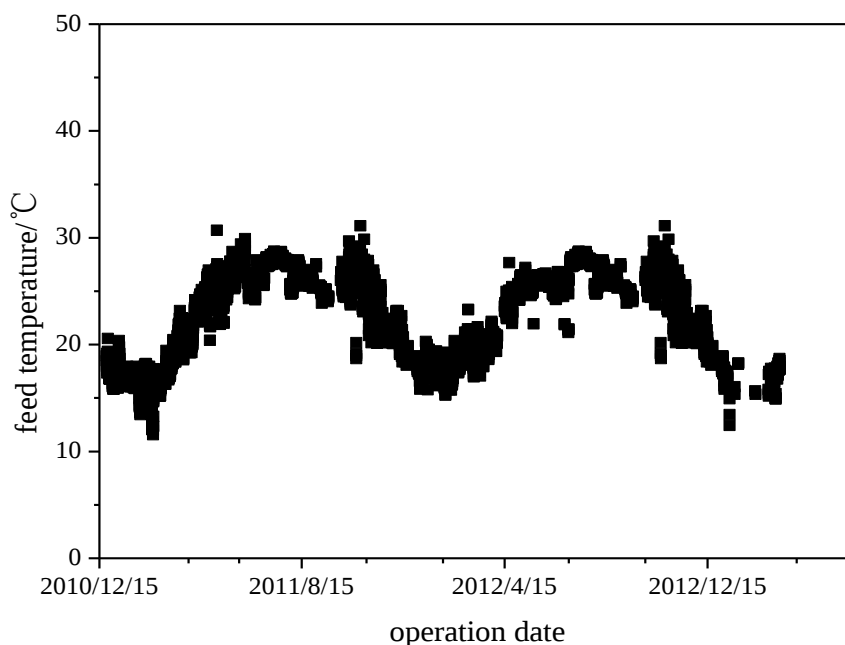


图 4- 13 进水水温的随运行时间的变化

Fig.4- 13 the variation of temperature of influent water with operation time

图 4-13 给出了产品运行期间进水温度随时间的变化。夏季水温较高，冬季水温相对低，基本维持在 $15^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间。为了在相同的基准下考察膜性能的变化，可以将 TMP 进行温度校正，一般校正到室温 25°C 。

中空纤维膜组件的对进水的 pH 有一定的适用范围 $1\sim 11$ ，测定了进水的 PH，图 4-14 为运行期间进水 pH 随时间的变化。

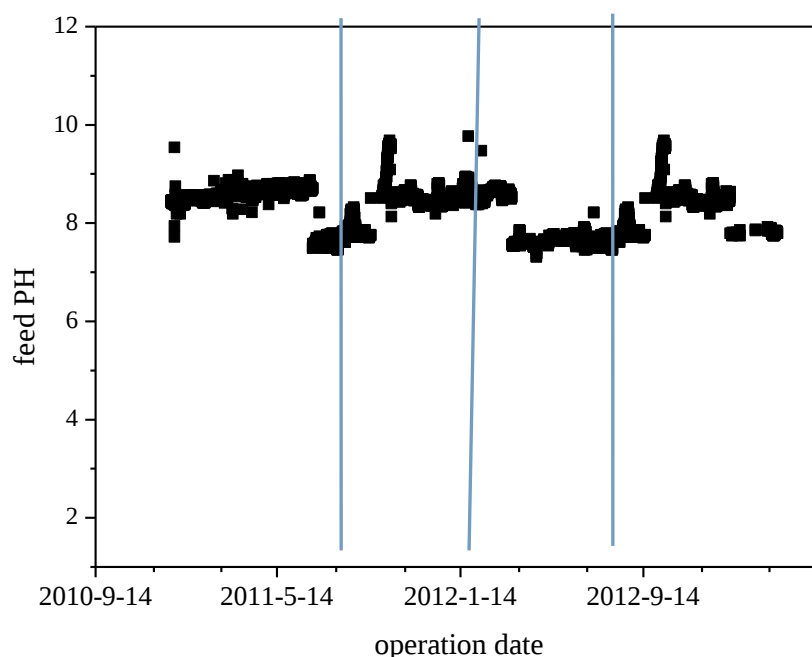


图 4- 14 进水 pH 随运行时间的变化

Fig.4- 14 the variation of PH of influent water with operation time

4.2.4.3 产水浊度和污泥密度指数 (SDI_{15})

图 4-15 给出了产水浊度随运行时间的变化。从图中可以看出 SMT600—P30 超滤膜系统运行期间产水浊度始终在 0.08NTU 以下，满足后续反渗透系统的进水要求。图 4-16 为运行期间测量的 SDI_{15} 的数值变化，可以看出在运行期间 SDI 值均小于 3，说明更换的此超滤膜堆产水水质稳定，满足后续的反渗透系统的进水要求。

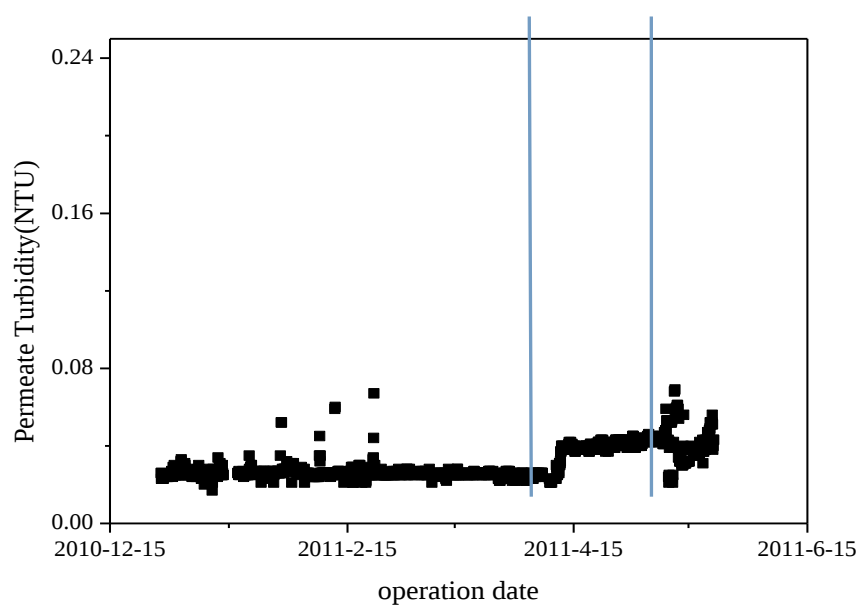


图 4- 15 产水浊度随运行时间的变化

Fig.4- 15 the variation of permeate turbidity with operation time

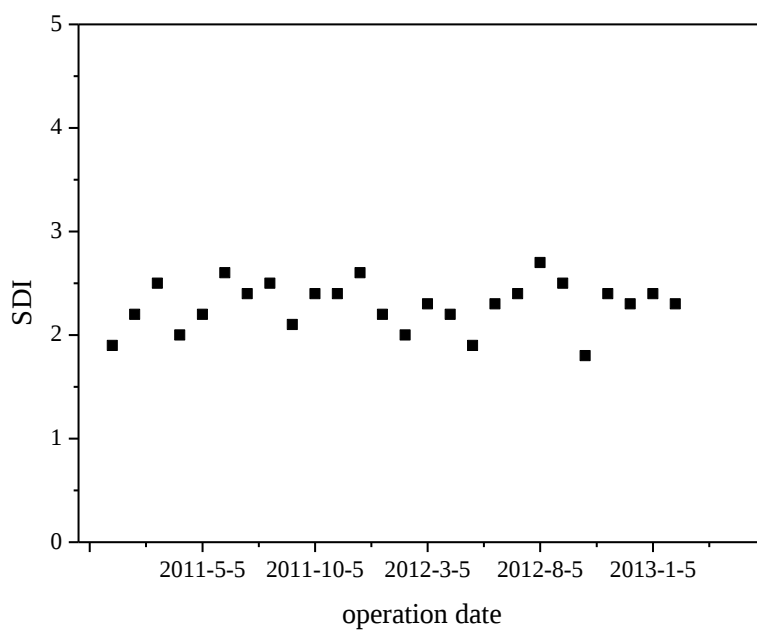


图 4- 106 运行期间产水 SDI 数值的变化

Fig.4- 16 the variation of SDI of permeate water with operation time

4.2.4.4 标准化跨膜压差

跨膜压差（TMP）表示水通过膜的实际所需的驱动力，即为原水侧的平均压力与产水侧平均压力的差，它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，但是由于进水水温对 TMP 的影响较大，因此为了在相同的基准下考察膜性能的变化，将 TMP 的值进行温度校正，一般校正到室温 25℃，此时的 TMP 值称为标准化跨膜压差（Normalized TMP）。图 4-17 给出了标准化以后的跨膜压差随运行时间的变化关系。

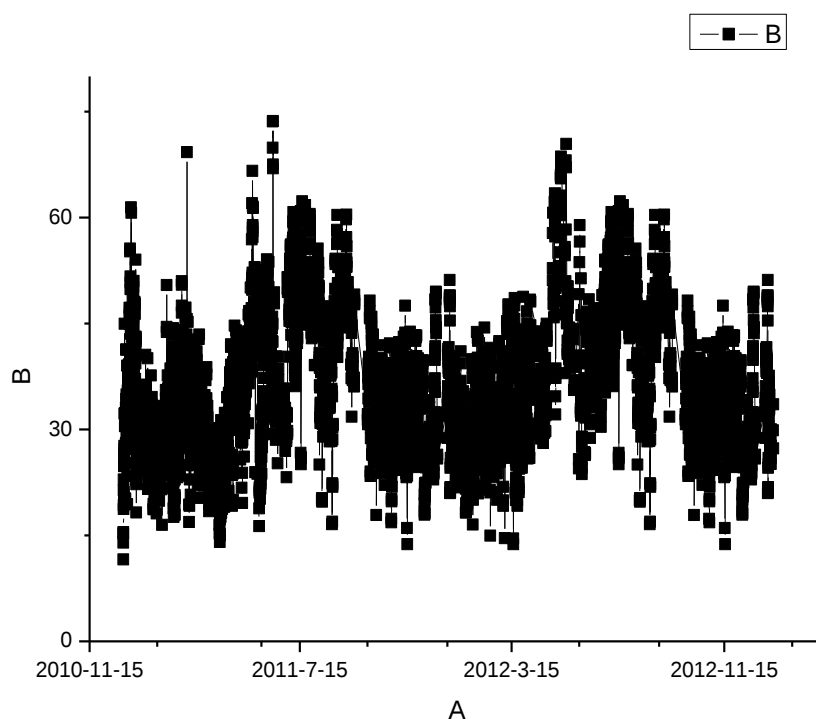


图 4- 117 标准化跨膜压差随运行时间的变化

Fig.4- 17 the variation of normalized TMP with operation time

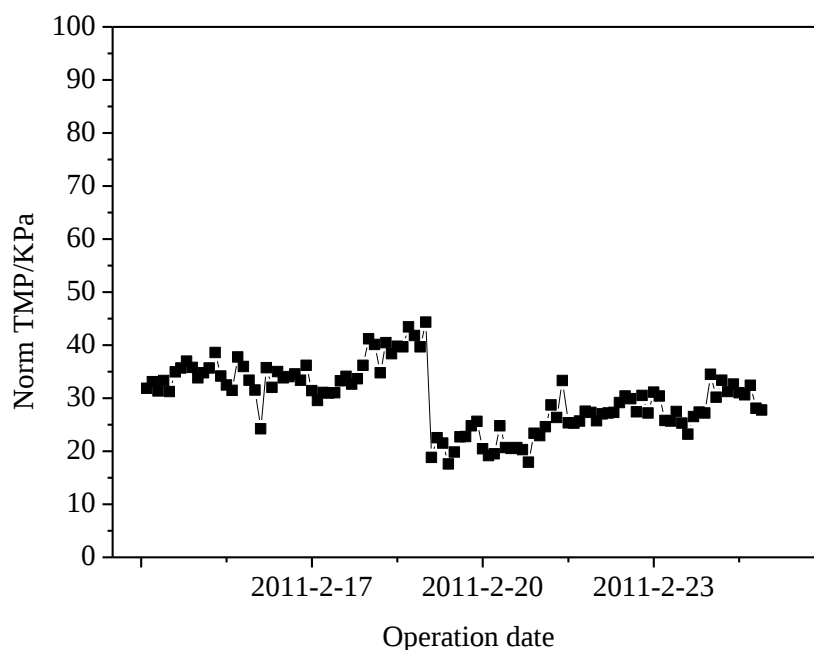


图 4-18 标准化跨膜压差随运行时间的变化

Fig.4- 18 the variation of normalized TMP with operation time of enlarged drawing

图 4-17 为整个运行期间跨膜压差随运行时间的变化。图 4-18 为运行期间标准化跨膜压差变化的部分放大图。可以看出，在连续运行过程中，去除温度影响以后的跨膜压差稳定在 25~55kPa 左右，与相同产水量的 Memcor 膜系统对比大约低 20kPa，显著降低了国丰钢铁公司的系统运行维护成本，并且与国外进口产品相比较，国内产品价格具有明显优势，可以显著降低用户的固定投资成本。我们在现场通过手动方进行了几次提高流量的化学加强反洗(CEB)，经过 CEB 以后，可以很好地减缓 TMP 增长速度，跨膜压差从 43KPa 恢复到 20kPa 左右的初始运行状态，如图 4-18，因此表明我们所采取的的化学加强反洗的方式很有效果。

4.2.4.5 产水通量

由于现场膜系统产水流量不是通过变频控制，因此不是很稳定，为了解膜堆的真实运行性能对比，考察了产水通量随运行时间的变化，产水通量的计算方法是将产水量除以跨膜压差再除以膜面积，单位为 $\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^2)$ 。图4-19给出了

产水通量随运行时间的变化关系。可以看出，随着运行时间的延长，膜堆产水透过率在逐渐下降，经过维护性清洗以后，产水透过率可以完全恢复到初始状态。

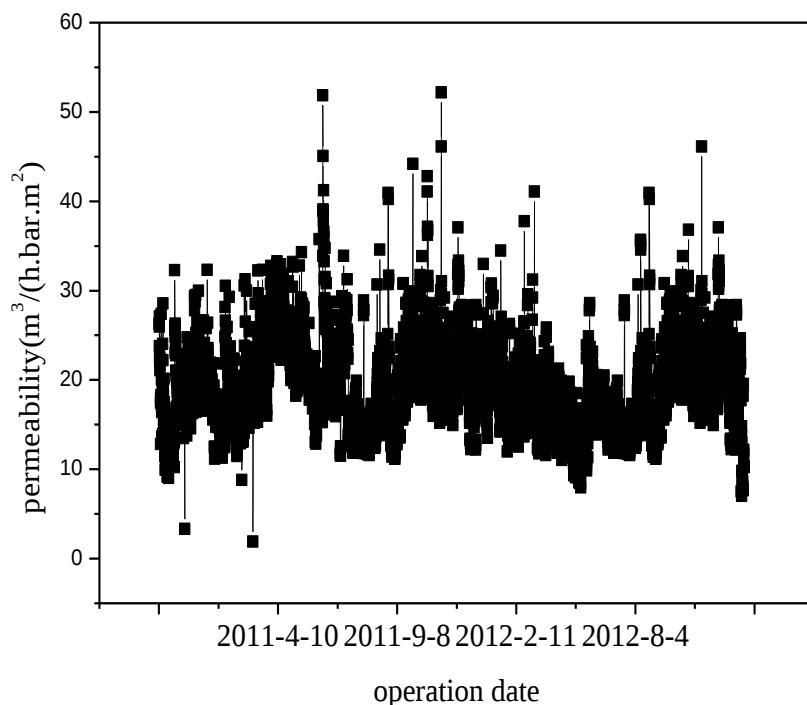


图 4- 19 产水通量随运行时间的变化

Fig.4- 19 the variation of permeate flux with operation time

4. 2. 4. 6 产水 TOC

在运行期间，随机抽取原水和 P30 膜系统的产水水样，测定了 TOC 的含量，下表给出了 TOC 含量的测定结果。现场水样分析结果表明，PVDF 膜组件对 TOC 去除率高达 60%，能有效保护后续反渗透（RO）系统的长期稳定运行。

表 4- 4 原水和 P30 膜系统产水 TOC 含量

Table 4- 4 the permeate water TOC rejection of P30 membrane system

取样日期	原水 TOC	P30 膜系统产水 TOC	去除率
------	--------	---------------	-----

2011 年 12 月 23 日	30ppm	8ppm	73%
2012 年 1 月 20 号	25ppm	7ppm	72%
2012 年 3 月 8 号	22ppm	5.79ppm	73%
2012 年 4 月 10 号	20ppm	6.6ppm	67%
2012 年 5 月 7 号	25ppm	8ppm	68%

4.2.5 小结

采用压力式 PVDF 膜组件 SMT600—P30 替换出现问题的 Memcor 公司 L20V 膜组件。运行控制步续与原 Memcor 膜系统保持一致，运行周期为 30min，包括 27min 的制水和 3min 的物理清洗（空气擦洗、反洗与正冲）。运行期间测定的数据表明，产水浊度始终在 0.08NTU 以下 SDI 值均小于 3，说明更换的此超滤膜堆产水水质稳定，满足后续的反渗透系统的进水要求。PVDF 膜组件对 TOC 去除率高达 60%，能有效保护后续反渗透（RO）系统。当运行一段时间后，由于膜污染的原因，跨膜压差会相应增大，产水通量会降低，当进过膜清洗以后，系统的压差和产水通量可以恢复到初始值，说明，所采用的化学清洗方案是有效的。

5 结论

采用了赛诺公司的 Tips 中空纤维膜组件，对首钢迁安和国丰两家钢铁公司开展了超滤废水回用的研究与工业应用，考察了产水水质随运行时间的变化，主要包括产水浊度和 SDI_{15} ，并考察了跨膜压差，产水通量在长期运行情况下的稳定性，以及超滤运行过程的膜污染状况和膜清洗对超滤过程的影响，对产水的 TOC 抽样进行测定，考察对有机物的去除效果，得出的结论如下：

(1) 采用压力式 PVDF 膜组件 SMT600-P50 对首钢迁钢公司厂污水进行深度处理，采用的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。系统运行数据表明，该系统运行稳定，跨膜压差在 25~50KPa， SDI_{15} 小于 2.0，浊度小于 0.05NTU，运行六个月后增长至 100KPa，分析了超滤膜的污染情况，采用化学清洗，所用药剂为 3000ppm 次氯酸钠+500ppm 氢氧化钠，循环时间是 20min，浸泡 1h，柠檬酸选用的是 10000ppm，循环时间为 20min，循环流量为 0.5-1.0m³/h；通过 CIP 后恢复至初始状态，有机物的去除率为 60%以上，能有效保护后续反渗透系统的长期稳定。

(2) 唐山国丰钢铁公司采用国丰钢铁厂的压力式 PVDF 膜组件 SMT600-P30 来替换出现问题的原组件。运行控制步骤与原 Memcor 膜系统保持一致，运行周期为 30min，包括 27min 的制水和 3min 的物理清洗（空气擦洗、反洗与正冲）。每 50 个过滤周期进行一次维护性清洗（MW），运行期间测定的数据表明，产水浊度始终在 0.08NTU 以下 SDI 值均小于 3，说明更换的此超滤膜堆产水水质稳定，满足后续的反渗透系统的进水要求。PVDF 膜组件对 TOC 去除率高达 60%，能有效保护后续反渗透系统，延长膜的使用寿命。

参考文献

- [1] Starov V. M. Smart J. Lloyd D.R. Performance optimization of hollow fiber reverse osmosis membranes. Part1. Development of theory. J.Membr.Sci. 1992, 103: 257-270.
- [2] 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(11): 80-84.
- [3] 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(4): 14-17.
- [4] Wan-zhong Lang, Zhen-liang Xu, Hu Yang. Preparation and characterization of PVDF-PFSA blend hollow fiber UF membrane[J]. Journal of Membrane Science. 2007, (288): 123-131.
- [5] 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.
- [6] 高春梅, 奚旦立, 杨晓波, 等. 聚偏氟乙烯/聚氯乙烯共混中空纤维膜的研制[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(6): 6-10.
- [7] 吕晓龙, 孙常宏, 胡成松, 等. 聚偏氟乙烯中空纤维膜的研制[J]. 纺织导报, 1999(2): 12-14.
- [8] 陆晓峰, 汪庚华, 梁国明. 聚偏氟乙烯超滤膜的辐照接枝改性研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(6): 54-57.
- [9] 陈一鸣, 刘玉荣. 增强型聚醚砜超滤干膜的研制及中试放大[J]. 水处理技术, 1995, 21(2): 73-76.
- [10] 王洪生. 超滤膜新材料—改性聚醚砜膜[J]. 环境导报, 1998(1): 41.
- [11] 段亚峰, 潘峰. 膜式氧合器用聚丙烯中空纤维膜超微结构[J]. 纺织导报, 2006, 26(3): 29-31.
- [12] 黄征青. 聚丙烯中空纤维膜亲水化的研究[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(6): 34-35.
- [13] 顾蓓蓓, 胡啸林. 中空纤维膜的现状与研究进展[J]. 广州化工, 2010, 38(6):

- 42-44.
- [14] 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(11): 80-84.
- [15] 胡晓宇, 梁海先, 肖长发, 中空纤维膜制备方法研究进展[J], 科技纤维与应用, 2009, 34 (1) :38-45.
- [16] YIN X, CHEN GH, WANG X, et al. Morphology and properties of hollow-fiber membrane made by PAN mixing with small amount of PVDF [J]. Journal of membrane science, 1998, 146(2): 179—184.
- [17] KHAYET M. The effects of air gap length on the internal and external morphology of hollow fiber membranes[J]. Chemical engineering science. 2003, 58(14): 3091-3104.
- [18] KAZAMA S, SAKASHITA M. Mass separation properties and morphology of asymmetric hollow fiber membranes made from caprolactam[J]. Journal of membrane science. 2004, 243(1-2): 59—68.
- [19] 安树林. 聚砜/二甲基乙酰胺/聚乙二醇中空纤维铸膜液的流变性能[J]. 膜科学与技术, 1993, 13(4): 2—28.
- [20] 安树林. 聚乙烯吡咯烷酮为成孔剂的中空纤维铸膜液研究[J]. 天津纺织工学院学报, 1994, 13(4): 15-18.
- [21] 吕晓龙. 聚偏氟乙烯中空纤维多孔膜制法及产品[P]. 中国专利: 98103153, 1998-12-30.
- [22] 胡晓宇, 肖长发. 熔融纺丝制备中空纤维膜研究进展[J]. 高分子通报, 2008(6): 1-3.
- [23] SAMUELS R J. High strength elastic polypropylene[J]. Journal of polymer science, polymer physics edition, 1979, 17(4): 535-568.
- [24] GUB, DU Q, YANG Y. Microporous hollow fiber membranes formed from blends of isotactic and atactic polypropylene[J]. Journal of membrane science, 2000, 164(1): 59—65.
- [25] 顾彬, 曹毅, 杜强国, 等. 应力场下固-液相分离制备微孔聚丙烯中空纤维膜[J]. 功能高分子学报, 1999, 12: 281-284.

-
- [26] 高井信治.人工肺用多孔质中空系の制造法[P].特开昭:63-235540, 1996-01-10.
- [27] CHUN-HUI DU, YOU-YI XU, BAO-KU ZHU. Structure formation and characterization of PVDF hollow fiber membranes by melt-spinning and stretching method[J].Journal of Applied Polymer Science. 2007,106(3):1793-1799.
- [28] GERLACH K, KESSLER E. Methods for the preparation of porous fibers and membranes[P]. US Patent:4564488,1986-01-14.
- [29]BONG JUN CHA, JUNG MOK YANG. Preparation of poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for microfiltration using modified TIPS process[J]. Journal of membrane science, 2007, 291: 191—198.
- [30] KIM J J, HWANG J R, KIM U Y, et al. Operation parameters of melt spinning of polypropylene hollow fiber membranes[J]. Journal of membrane science, 1995, 108(1-2): 25-36.
- [31]韩兴国, 王大新, 郭齐, TIPS 法 PVDF 中空纤维膜组件在钢铁厂污水回用中的应用研究, 工业水处理, 2012 (5) :72-74.
- [32]崔志徽,何为庆.工业废水处理(第二版)[M].北京:冶金工业出版社.1998:2-5.
- [33]仲惟雷, 双膜法水处理在钢铁工业废水回用中的应用, 技术论坛, 2011 (2) :26-28.
- [34]郑绪功, 赵秋颜.济钢轧钢系统废水处理回用及其效果[J].冶金动力, 1993(1):32-34.
- [35]方春芽马钢中板厂含油废水回用系统改进工艺研究[J]. 环境污染与防治, 1996 年 4 月, 18(2): 19-23.
- [36] 方春芽, 张范斌, 蒋留荣. 马钢中板厂轧钢废水回用系统评价[J]. 华东冶金学院学报, 1997, 14(1): 10-13.
- [37] 胡晓.天钢工业废水处理回用现状及对策[J].天津冶金. (3),2003. 44-46.
- [38] 杨艾花, 杨继反渗透处理技术在太钢生产废水回用中的应用[J].冶金动力, 2005(1): 69-72, 77.
- [39] L.Zbontar, P.Glavic. Total site: wastewater minimization Wastewater reuse and

- regeneration reuse[J]. Resources, conservation and recycling, 2000, 30: 261-275.
- [40]Karim Madwar. Hani Tarazi. Desalination techniques for industrial wastewater reuse.Desalination[J]. 2002 (152), 325-332.
- [41] Wen Jian, Atsushi Kitanaka, Wataru Nishijima. Aloysius U.Baes, Mitsumasa Okada. Removal of oil pollutants in seawater as pretreatment of reverse osmosis desalination process[J]. Water Research, 1999,33(8):1857-1863.
- [42]Bintuan Zhu, Dennis A.Clifford, Shankaranman Chellam. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes[J].Water Research,2005,39:3098-3108.
- [43]H.K. Shon, S.Vigneswaran, H.H.Ngo, R.Ben Aim. Is semi-flocculation effective as pretreatment to ultrafiltration in wastewater treatment[J]. Water Research, 2005,39(39):147-153.
- [44] 向洁.武钢北湖综合废水处理厂出水回用预处理试验研究[D], 华中科技大学, 2009 年 5 月.
- [45]李运生, 李云超. 反渗透工艺系统在涟钢中心软水站改扩建工程中的应用与运行分析[J]. 涟钢科技与管理, 2004(3):17-20.
- [46]金亚飏. 陶瓷超滤膜在钢铁企业污水深度脱盐处理中的应用前景[J]. 冶金动力, 2008(6): 49-52.
- [47]刘楠薇. 膜法脱盐技术在钢铁企业污水回用中的应用分析[J]. 中国环保产业, 2007(10): 54-57.
- [48]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(2): 47-50.
- [49]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,2010,01:49-51.
- [50]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.
- [51] 沈光范, 徐强. 积极稳妥地开展中水回用工作[J].中国给水排水, 2001, 17 (4) : 31-32.
- [52] 武贵桃. 大力推广中水回用实现污水资源化[J]人口、 资源与环境, 2003, 1 3(2) : 120-121.

致谢

在这篇论文的写作过程中，我的导师苏保卫教授给予了我很大的帮助，本论文能够顺利完成，离不开导师的悉心指导和严格要求。在此，谨向导师表示崇高的敬意和衷心的感谢！此外，感谢我的公司北京赛诺膜技术有限公司提供给我这个学习的机会，感谢王大新博士和林亚凯博士在专业领域的通晓给了我极大的帮助，在此向他们表示真诚的谢意！

我还也要感谢学校所有辛苦工作、为我们精心安排每次学习与活动的老师们，感谢他们给予我学业上无私的教诲和生活上亲切的关怀！

同时，尤其感谢多年来一直给予我鼎力支持和无私奉献的父母以及默默支持和照顾我学业和生活的妻子，没有他们的付出与牺牲，我的课题研究就谈不上顺利完成，再次真心地感谢和祝福他们！

最后，谨向所有在攻读工程硕士学位期间曾经关心和帮助过本人的老师和同学表示最诚挚的谢意！