

Hydracap超滤系统在首钢污水回用处理中的应用

引言

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

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

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

目前在首都钢铁公司正式投运的Hydracap超滤系统共有三套,处理水质即有废水也有混有废水的地表水,在超滤作为反渗透预处理应用方面具有一定代表性,是国内同类项目中运行时间较长、规模较大的工程案例。由于国内外对

于超滤在反渗透预处理、特别是废水回用工程中的应用的可进行参照的经验较少，在工程基础理论研究方面尚未全面成熟，需要在实践中不断总结提高。经过近两年的中试和工业运行，Hydracap获取了大量宝贵的经验，在国外工程应用研究的基础上，形成了适应国内水质特点的设计和运行规则，为超滤膜技术在中国的推广和应用做出了贡献。本文将介绍这三套装置的运行状况，总结长期运行过程中积累的经验 and 发现的一些问题，重点介绍工艺优化现场实验研究的详细情况。

1. 首钢公司正在运行的Hydracap超滤装置及其运行状况

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

表1 首钢超滤系统基本情况

设备位置	膜类型	膜组件数量	膜块单元数/单元组件数	设计产水量	进水类型	产水用途
动力厂	HydraCap60	60支	4/15	200m ³ /h	废水	RO进水
焦化厂	HydraCap60	28支	2/14	100m ³ /h	地表水 + 废水	RO进水
彩图厂	HydraCap60	16支	2/8	30×2 m ³ /h	废水	RO进水

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

首钢污水厂的处理工艺属于物化处理，基本流程如下：



图1 首钢污水厂工艺流程简图

1.1 焦化厂

设备投运时间：2003年4月。

工作模式及设计通量：直流过滤，浓水排放10%，80 l/m²h。

原水：70 - 90%地表水 + 污水厂处理水。

预处理：聚合氯化铝混凝沉降，细砂过滤。

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

存在问题：投运半年后运行压力较高，跨膜压差在最高时可达 0.1Mpa 。主要原因是化学清洗中无法进行通过膜的清洗循环（让清洗溶液部分透过超滤膜，以便于清洗膜孔内的污染物）。

1.2动力厂

设备投运时间：两组分别于2003年3月。

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

原水：污水厂出水，未经预处理。

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

运行状况：24小时连续运行。更换预过滤器之前，跨膜压差 $<0.06\text{Mpa}$ ，但有时预过滤器发生堵塞现象。更换过滤器之后，运行压力较高，化学清洗不能完全恢复膜初始通量。

存在问题：主要原因是化学清洗中无法进行通过膜的清洗循环。

1.3彩图厂

设备投运时间：两组分别于2003年8月和2004年3月投运。

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

原水：污水厂出水，未经预处理。

预过滤： $55\mu\text{m}$ 盘式过滤器。

运行状况：运行跨膜压差 $<0.05\text{Mpa}$ ，没有投加任何絮凝剂。由于生产水量需求未达到设计负荷，装置日平均运行时间 <16 小时。该装置从未出现膜污染现象，可能与间歇运行有关。

工艺优化现场实验

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

2.1实验

现场实验装置如图2所示，实验内容见表2。

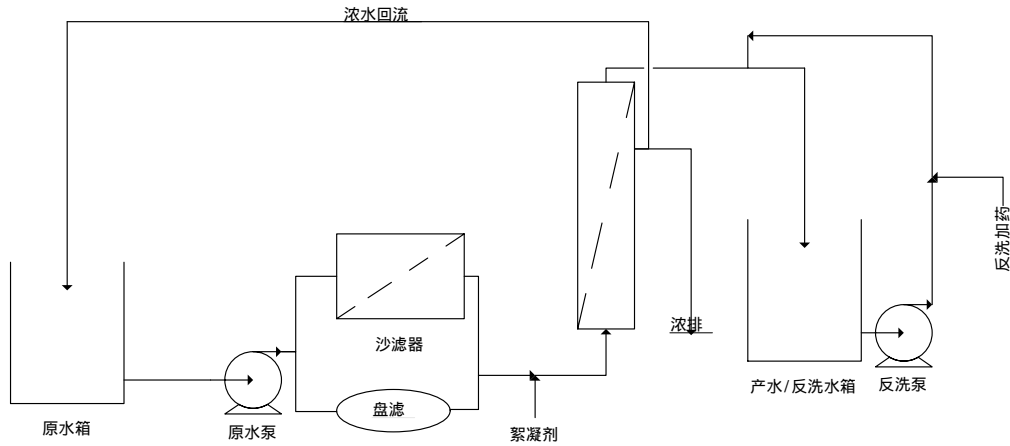


图2 实验装置示意图

表2 工艺优化现场实验内容

阶段	预处理	排水流量m3/h	循环流量m3/h	产水流量m3/h
1、沙滤	沙滤	1.2	0.5	2.7-3.0
2、加药条件	盘滤	0	0	3.2-3.5
3、膜污染分析	盘滤	0	0	3.2-3.5
4、工艺条件确认	沙滤 盘滤	0	0	3.2-3.6

2.2 试验结果

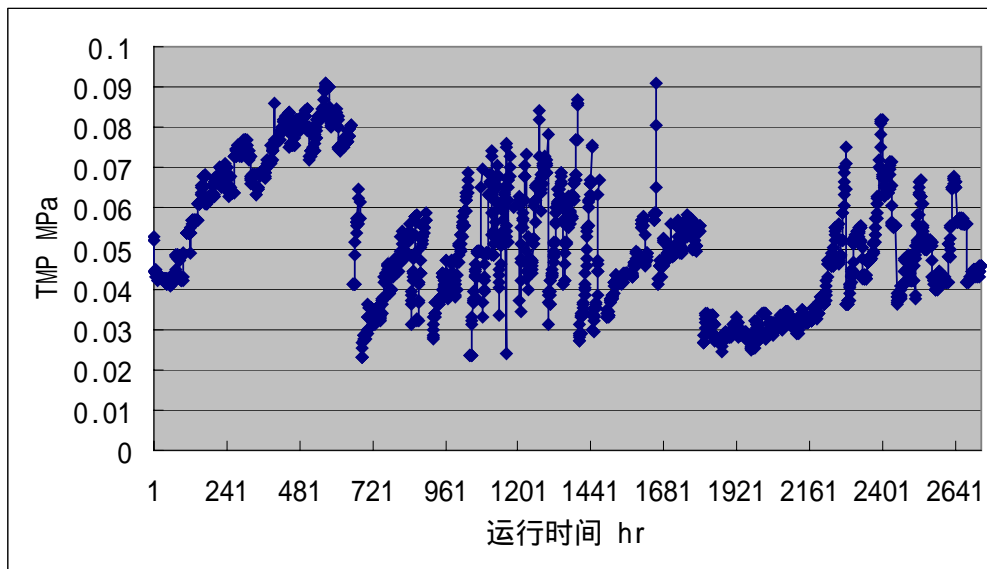


图3 跨膜压差变化情况

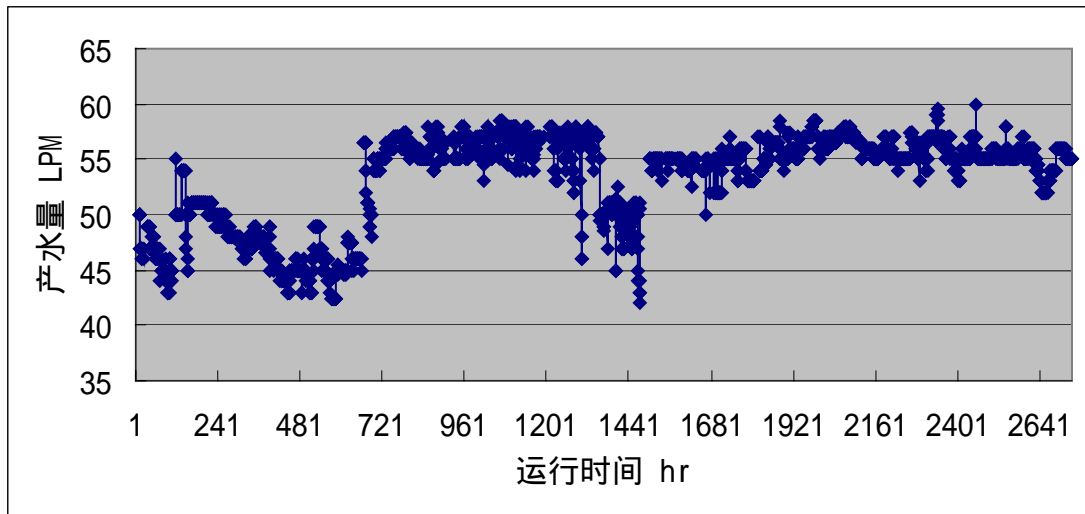


图4 产量流量变化情况

从图3和图4可以看出：

1) 第一阶段

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

2) 第二阶段

在超滤进水中投加三氯化铁复合絮凝剂后，反洗的方法能够有效抑止膜污染。在全量过滤模式下，TMP在大部分时间里低于0.06MPa，产水流量高于55LPM (3.3m³/h)。通过碱性溶液 (pH12、NaClO₂200mg/l) 及酸性溶液 (pH2) 加药反洗 (CEB) 能够快速有效清除膜污染。

3) 第三阶段

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

超滤前后浓度相差较大的离子还有Au、Ca、Mg、Ga、As等。

4) 第四阶段

无论采用沙滤预过滤还是盘滤预过滤，系统的性能参数都比较稳定。说明2mg/lFeCl₃+2mg/l粉末活性炭的加药方案能有效防止膜污染。3月4日对系统进行了化学清洗，在清洗后的20多天中，TMP一直处于0.04MPa以下。在3月25日之后，多次发生加药泵和搅拌器故障，导致粉末活性炭无法投加，系统的TMP急速上升，但在加药恢复后，TMP又回落到较低状态。

2.3 讨论

1) 化学清洗 (CIP) 和加药反洗

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

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

酸性溶液和碱性溶液都有清洗效果，说明沉积在膜上的污染物具有酸碱两性。

2) 三氯化铁复合絮凝剂

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

3) 污染物

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

与铝盐有关的现象有：

前期实验中出现的TMP自动下降的情况与当时的pH较高有关。

加酸反洗后TMP急剧上升。主要是铝离子在遇到呈酸性的膜后，在膜孔中形成胶体，造成膜的快速堵塞。

加碱反洗后TMP连续稳定几小时后才开始增长。铝胶体在遇到呈碱性的膜后，重新溶解，降低了阻力。

加入氯化铁，实际上等于降低pH值。所以添加氯化铁会加快TMP的增长。

铝离子浓度和原水的pH值变化无常、无法预测，铝污染也就没有规律可寻，因此实验现象无法重复。