

试验研究

焦化循环冷却排污水回用的中试研究

庑保华, 姚 嫚, 王孝勤, 王巧凤, 魏 鑫, 颜家保

(武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北 武汉, 430081)

摘要: 针对武钢焦化厂的循环冷却排污水, 采用超滤-反渗透双膜工艺处理。经现场中试试验检验连续运行的可行性, 并取得其运行参数和条件。试验结果表明, 超滤出水的 SDI < 1.4, 出水浊度在 0.3 NTU 以下, 出水的水质均能满足反渗透进水要求。废水经双膜工艺处理后, 系统脱盐率达 98.0% 以上, 出水水质达到了循环冷却补充水的要求, 实现废水的回用, 减少了环境污染。

关键词: 超滤; 反渗透; 循环冷却排污水; 废水回用

中图分类号: X703.1

文献标识码: 3

文章编号: 1006-8759(2012)02-0017-05

PILOT-SCALE RESEARCH ON REUTILIZATION OF THE COKING CIRCULATING COOLING SEWAGE

TUO Bao-hua, YAO Man, WANG Xiao-qin, WANG Qiao-feng, WEI Xin, YAN Jia-bao

(College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, 430081, China)

Abstract: The Dual Membrane Treatment Processes, Ultra Filtration (UF) and Reverse Osmosis (RO) was applied for treating the circulating cooling sewage from the coking plant of Wuhan Iron and Steel (Group) Corporation. The feasibility study of it was conducted in the pilot-scale experiment on the spot, with the parameters and conditions. The results of experiment showed that, the SDI and turbidity of ultrafiltration water was SDI < 1.4 and turbidity < 0.30 NTU, respectively. The effluent quality could meet the requirements of reverse osmosis process. After treated by Dual Membrane Treatment Processes, the desalination ratio of the circulating cooling sewage was above 98%. The outlet water quality could satisfy the indexes of the circulating cooling make-up water. This technology could not only achieve recycle for wastewater but also decreased the environmental pollution.

Keywords: Ultra filtration (UF); Reverse osmosis (RO); the circulating cooling sewage; wastewater recycle

我国水资源严重缺乏, 人均水资源占有量不足世界平均水平的 1/4, 排名为世界 121 位^[1]。更为严重的是, 现有的水资源都受到了不同程度的污染, 而面对如此严峻的缺水形势, 我国工业用水却

浪费惊人, 工业用水重复利用率只有 20~30%, 与发达国家的 90% 以上相差甚远^[2]。随着工业化进程的加快, 工业用水将大幅度增长, 水资源供需矛盾将更加突出^[3]。因此, 必须从战略高度充分认识工业节水的重要性和紧迫性, 加强工业节水工作, 大幅度提高用水效率, 提倡循环经济, 实现经济社会的可持续发展^[4]。

近年来, 对污水、废水回用处理的工艺研究众

收稿日期: 2011-10-14

作者简介: 庑保华 (1988/04-), 男, 硕士研究生; 颜家保 (1964-), 男, 教授

基金项目: 项目得到湖北省科技厅研发项目 (2008BCB203) 和武汉市重点科技攻关项目 (200960223066) 的资助。

多,“双膜法”工艺因为其能够应付复杂的水质和水质波动而逐渐成为污水回用处理的核心工艺^[5]。本试验从节约水资源、保护环境的角度出发,兼顾循环冷却排污水的特点和超滤、反渗透膜系统本身的性能,针对武钢焦化公司焦化循环冷却排污水,利用超滤-反渗透双膜工艺深度处理后,达到循环冷却水补充水的水质要求并进行回用,可实现焦化循环冷却排污水的再生与资源化。

1 试验水质与工艺流程

1.1 试验水质

中试试验在武钢焦化循环水系统进行,试验用水为循环冷却排污水。对循环冷却排污水取样分析,其水质分析结果如表 1 所示。

1.2 试验工艺流程

试验的技术路线如图 1 所示。

图 1 试验的技术路线

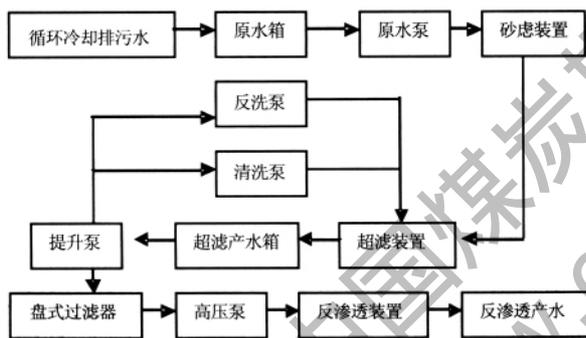


表 1 循环冷却排污水水质分析

指标	含量	单位
Ca ²⁺	78~85	mg/L
Mg ²⁺	24~35	mg/L
Cl ⁻	60~99	mg/L
电导率	532~620	μS/cm
COD	40~82	mg/L
浊度	1~3	NTU
pH	7~9	
色度	18~60	NTU

试验选用的超滤膜为武汉艾科滤膜科技有限公司采用改性聚氯乙烯(PVC)材料生产的中空纤维膜,为内外双层中空纤维结构,膜孔径为 0.12 μm,截留分子量约为 100 kDa,有效膜面积约为 15.8 m²。该膜具有抗污染性能强、耐化学药剂性能强、机械性能性好(强伸展特性)、耐久性和透水性优良等特点。反渗透用膜采用美国陶氏化学公司生产 BW30 系列的 BW30-4040 型聚酰胺卷式复

合膜,该膜既具有普通复合膜的耐低压、高通量、高脱盐率等优点,同时又具有耐污染性强的特殊优点。

1.3 分析方法

试验所测项目主要分析方法如表 2 所示。

表 2 分析方法

序号	项目	方法/装置
1	pH	pH 计
2	COD	重铬酸钾滴定法 ^[6]
3	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	EDTA 滴定法 ^[7]
4	Cl ⁻	硝酸银滴定法(GB/T11896-1989)
5	SDI	SDI 测定仪
6	浊度/色度	紫外可见光光度计(GB 11903-1989)
7	电导率	电导率测定仪

2 试验结果与讨论

2.1 混凝试验

由于混凝剂聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PAC)在 pH 为 7~9 时对污水有较好的混凝效果,而循环冷却排污水偏碱性,因此不必调节循环冷却排污水的 pH 值。混凝试验结果表明:在相同投加计量的情况下,混凝剂 PFS 对污水浊度的去除效果明显优于 PAC,当 PFS 投加量为 30 mg/L 时,出水较为澄清,浊度在 0.42 NTU 以下,有效的保证了后续膜技术的稳定运行。

2.2 超滤试验

为了确定直接超滤作为反渗透预处理的可行性及超滤设备的相关运行参数,采用自动、手动 2 种控制方式,分别考察过滤方式(全量过滤和错流过滤)和运行周期(15、20、25 和 30 min)对超滤出水水质以及运行压力对超滤产水量的影响。

2.2.1 超滤运行参数及方式的确定

(1) 运行周期对超滤产水水质的影响。恒定进水压力,改变运行周期,反洗时间为 30 s,所得的试验结果如图 2 所示:

由图 2 可知,当运行周期为 20 min 时,出水的 Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻ 的浓度和浊度分别为 35.13、14.21、44.91 mg/L 和 0.084 NTU,均降到最低。水的回收率与过滤周期呈反相关关系,但过滤周期过长又会导致超滤膜的污染加快,且出水水质也会下降。综合考虑,选取运行周期为 20 min。

(2) 过滤方式的确定。超滤的过滤方式分全量过滤和错流过滤^[8],全量过滤又称为直流过滤、死端过滤,被处理物料进入膜组件,等量透过液流出膜组件,截留物留在膜组件内。错流过滤是被处理

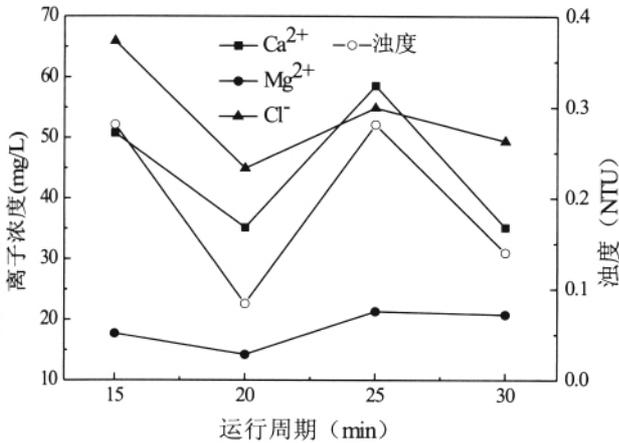


图 2 运行周期与出水水质的关系

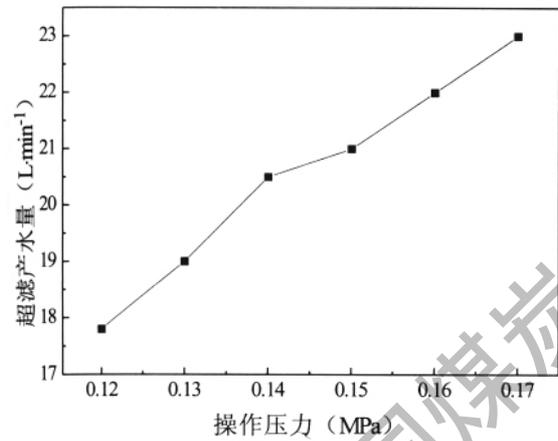


图 3 操作压力与超滤产水量的关系

料液以一定的速度流过膜面，透过液从垂直方向透过膜，同时大部分截留物被浓缩液夹带出膜组件。本试验恒定进水压力，运行周期为 20 min，反洗时间为 30 s，对比错流过滤和全量过滤的出水水质。试验结果表明，全量过滤的超滤出水水中的 Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻ 浓度和浊度均比错流过滤的要低（见表 3），且全量过滤系统运行的水的回收率为 100%，比错流过滤回收率高，因此，该试验采用全量过滤。

(3) 超滤运行压力的确定。保持运行周期 20 min，反洗时间 30 s，采用全量过滤方式，设置一系列不同操作压力进行超滤试验，研究了操作压力对膜产水量的影响。试验结果见图 3 所示。

表 3 过滤方法对超滤出水水质的影响

项目	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	浊度(NTU)
全量过滤	35.13	14.21	44.91	0.084
错流过滤	58.56	17.68	72.12	0.421

操作压力小，膜产水量低，系统经济性低。由图 3 可以看出，随着操作压力的增大，超滤膜的产水量增大，表明在超滤膜压力允许范围内(≤0.20 MPa)，提高操作压力可以提高产水量。但操作压力的增大也加快了膜污染速度，因此，综合考虑各方面因素，试验实际操作压力设定为恒压 0.16 MPa。

2.2.2 超滤产水水质

超滤系统在操作压力 0.16 MPa、运行周期 20 min 下采取全量过滤的方式运行。取样检测出水

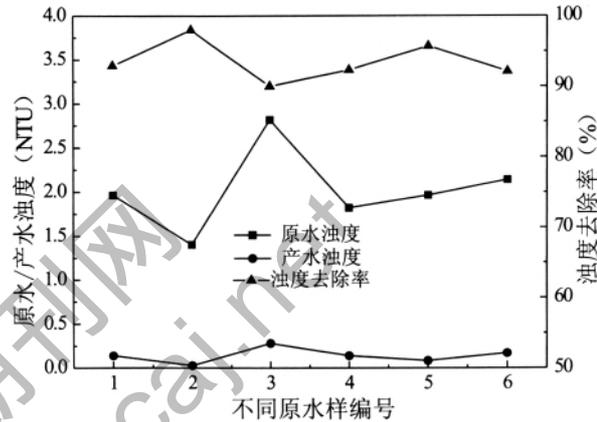


图 4 超滤系统对浊度的去除效果

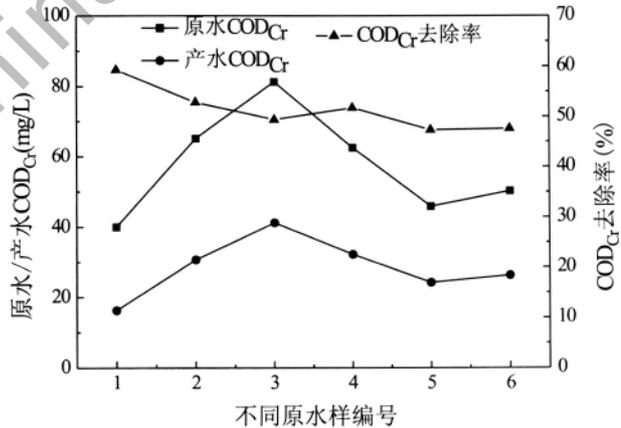


图 5 超滤系统对 COD 的去除效果

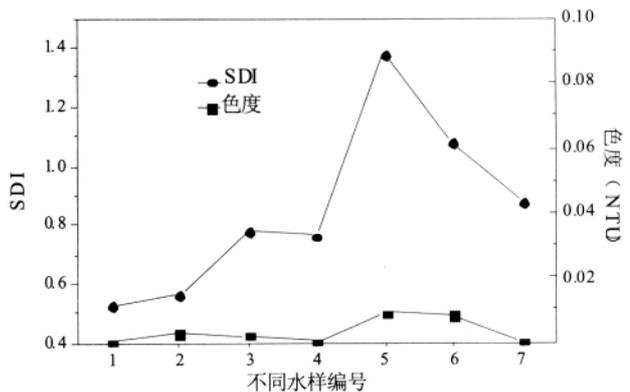


图 6 超滤产水的色度和 SDI

的浊度、CODCr、SDI 和色度, 结果分别如图 4、图 5、图 6 所示。

由图 4 可知,超滤的脱浊能力很强。整个试验期间,原水浊度在 1~3 NTU 之间变化,而产水浊度基本<0.281 NTU,平均去浊率为 94%左右。图 5 显示,原水 CODCr 在 40~82 mg/L,超滤出水的 CODCr 在 16.3~41.2 mg/L,平均去除率约为 50.0%左右。图 6 表明,超滤产水澄清,色度几乎为 0,去除率近 100%;超滤产水的污泥密度指数(SDI)均在 1.4 以下,远远低于反渗透进水 SDI<3 的要求。试验可知超滤出水的水质完全满足反渗透进水要求,保证了反渗透膜的稳定运行。

2.2.3 超滤膜的化学清洗

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。当超滤膜正常膜通量下降 30% 时需要进行化学清洗。化学清洗前需进行物理清洗,即首先用清水进行 10 min 反冲洗,利用反冲洗水压以及水流作用破坏膜表面形成的致密的沉积物和凝胶层,使其变为较为疏松的组织,以利于下一步的化学清洗。化学清洗采用 2% 柠檬酸,用 HCl 调节溶液的 pH=2,从进水端进水,先浸泡 10 min,然后循环冲洗 45 min,在用清水冲洗 10 min。若一次循环清洗膜通量恢复效果不甚理想,可进行重复清洗,一般该过程重复 1~2 次,超滤膜通量可恢复至初始通量。

2.3 反渗透试验

2.3.1 反渗透产水水质

(1) 反渗透对电导率的去除效果。原水的电导率在 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右,甚至更高,而出水电导率在 9.8~14.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间波动,平均电导率约为 11.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$,去除率为 98.1%。同时无论反渗透进水电

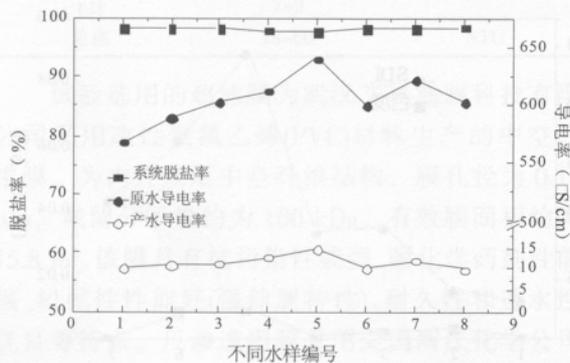


图 7 反渗透对电导率的去除效果

表 4 反渗透对离子的去除率

项目	单位	反渗透进水 平均水质	反渗透出水 平均水质	平均去除率
电导率	$\mu\text{S}/\text{cm}$	604.4	11.5	98.1%
Ca^{2+}	mg/L	77.3	0	100%
Mg^{2+}	mg/L	32.2	1.3	96.0%
Cl^{-}	mg/L	81.7	1.5	98.2%

导率怎么变化波动,对其出水电导率影响很小。电导率反应了水中的含盐量,因此,该反渗透膜有着良好的脱盐效果,平均脱盐率可达 98.0%以上(见图 7)。

(2) 反渗透对离子的去除情况。表 4 给出了反渗透出水水中部分离子的含量和反渗透对其去除率,从表 4 中可以看出反渗透膜对于离子有着很好的去除效果,反渗透出水水中几乎没有 Ca^{2+} ,其去除率达 100%,对 Mg^{2+} 和 Cl^{-} 的去除率分别为 96.0% 和 98.2%,反渗透对离子的平均去除率达 98% 以上,整个系统的脱盐率约为 98%。

2.3.2 反渗透的清洗

在反渗透脱盐系统中,膜污染是重要问题之一,它关系到膜的使用寿命、生产成本和产品质量^[9]。在正常的预处理条件和运行条件下,预处理不能完全去除原水中的胶体、有机物、微生物等污染物,在反渗透浓缩作用下沉积在膜表面,产生膜元件污染,造成系统的性能下降,影响反渗透系统的正常适用。反渗透系统的性能参数受温度、压力、pH、进水水质等因素的影响,当运行数据标准化后,系统产水量比初始值下降 15% 以上或膜系统运行压力增加了 15% 时应对反渗透系统进行清洗。

化学清洗采用循环清洗的方式,即从进水口进药液,从浓水和淡水口回流至清洗药箱。较高的清洗温度有利于化学清洗,酸洗一般控制在 35 $^{\circ}\text{C}$ 以下,碱洗控制在 30 $^{\circ}\text{C}$ 以下。每种循环清洗结束后必须冲洗干净药液后才可进行另一种清洗。清洗时间根据反渗透膜污堵情况确定,一般情况,酸洗时间 2~4 min,碱洗时间 2~4 min;对污染严重的系统,可以延长清洗时间,如浸泡过夜等。

反渗透膜组件清洗步骤为:首先使用反渗透产水冲洗 10 min,然后用 0.2% HCl 和反渗透产水配制清洗液(pH>2),以正常工作流量 20~40 PSI 压力向系统输入清洗液,刚开始的回水排掉,防止清洗液被稀释,清洗液在管路循环 5 min。观察回流液

的浊度和 pH,若明显变浊或者 pH 变化超过 0.5,说明清洗效果不好,重新用新清洗液再进行上述操作。完成上述操作后停止清洗泵循环,膜组件全部浸泡在清洗液中 1 h 左右,之后加大流量到清洗正常流量的 1.5 倍进行清洗,运行压力以系统无或稍有产水压力为限,循环 30 min。最后用产水冲洗系统 30 min,将清洗液完全冲出至无残留,清洗过程结束。经过上述清洗过程,反渗透膜通量完全恢复至初始状态。

4 结论

(1) 焦化循环冷却排污水经混凝、过滤和超滤处理后,超滤出水的 SDI<1.4,远低于反渗透进水 SDI<3 的要求;出水浊度在 0.3 NTU 以下,低于反渗透进水对浊度<1.0 NTU 的要求,超滤出水水质满足反渗透进水要求。

(2) 反渗透膜有着良好的脱盐效果,对系统的平均脱盐率达 98.0%以上。

(3) 焦化循环冷却排污水经双膜工艺深度处理后,回用水达到循环冷却补充水的水质要求,即:

(上接第 26 页)

残渣态形式存在;Ni 主要以残渣态的形式存在,表现出较弱的迁移性。虽然重金属主要存在于残余态中,但在 Fe-Mn 氧化态、还原态中的质量分数也很高,说明这些土壤的确受到煤炭开发利用导致的重金属污染,而且对生物是有一定可利用性。因此,在矿区环境治理和生态恢复过程中,应该对淮南矿区土壤中 Co、Pb 的生物毒害性关注。

参考文献

- [1]Dang Zhi, Liu Congqiang, et al, Review of the mobility and bioavailability of heavy metals in the soil contaminated by mining[J]. Advance In Earth Sciences. 2001,16(1):86~92.
党志,刘丛良,尚爱安等.矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究

(上接第 32 页)

参考文献

- [1]CJJ/T 65-2004.市容环境卫生术语标准[S].
[2]代江燕,李丽,王琪,等.中国危险废物管理现状研究[J].环境保护科学.2006,32(4):47~50.
[3] 中华人民共和国环境保护部.2009 年《中国环境状况公报》

COD<60 mg/L,Cl- <50 mg/L,硬度<20 mg/L。

参考文献

- [1] 颜家保,王孝勤,周敏,等.膜分离技术在循环冷却排污水处理回用中的研究进展[J].能源环境保护,2010,24(1):12~15.
[2] 中华人民共和国国土资源部.做好这篇大文章-谈提高矿产资源利用率[EB/OL].(2004-06-25)[2011-07-17].http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/200406/t20040625_590413.htm.
[3] 毛永灏.钢厂废水再生的反渗透膜污染控制策略研究[D].邯郸:河北工程大学,2007.
[4] 樊志峰.集成膜技术深度处理循环冷却排污水研究[D].天津:天津大学,2005.
[5] 马晋杰.超滤与反渗透系统处理循环排污水在电厂中的应用[J].山西冶金,2010,33(4):43~45.
[6] 国家环境保护总局,编.水和废水监测方法[M].(第四版)北京:中国环境科学出版社,2002,560~562.
[7] 程春萍,张丽娜.连续滴定法测定蛋壳中钙、镁离子的含量[J].内蒙古石油化工,2010,(8):35~36.
[8] 张燕,王炳玉,王站.超滤在反渗透系统中的应用[J].莱钢科技,2011,(1):16~18.
[9] 朱姗姗,方明,成坚,等.膜技术处理含氨废水及膜清洗研究[J].水处理技术,2010,36(8):113~116.

究进展[J].地球科学进展.2001,16(1):86~92.

- [2]Ure A M,Single extraction schemes for soil analysis and related applications, Sci Total Environ, 1996.178:3~10.
[3]Vander Wall HvH, Sumner M E, Carbrera, M L. Bioacailability of copper, manganese and zine in poultry litter [J]. J Environ Qual, 1994, 23:43~49.
[4]Ure AM, Quevauviller Ph, MuntauH, etal. Speciation of heavy metals in soils and sediments, An account of them-provement and harmonization of extraction techniques under-taken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities[J]. Intern J Environ Anal Chem,1993,51:135~151.
[5]Yang JJ, Mosby D E, Casteel S W, et al, Microscale pH variable for assessing efficancy of phosphorus acid treatment in lead-contaminated soil [J].Soil Sci.2001.166(6):374~381.

[R],2010.

- [4]刘志全,李金惠,聂永丰,等.中国危险废物污染防治技术发展趋势与政策分析[J].中国环保产业,2000(12):15~17.
[5]周泽宇,刘书敏,蔡德耀,等.垃圾焚烧中二噁英脱除方法及机理[J].能源与环境,2009(1):80~82.