

海水淡化过程中的超滤预处理中试研究

尚明华, 王 铎, 高学理, 成怀刚

(中国海洋大学化学化工学院, 山东青岛 266100)

[摘要] 超滤作为一种新型海水淡化预处理技术, 近年来得到了广泛的关注, 并在实际中得到应用。采用死端超滤技术对胶州湾海水进行预处理实验, 试验采用 UF-I 和 UF-II 两种中空纤维膜组件, 考察了两种超滤膜最佳操作参数以及对浊度的去除效果, 分析了超滤系统产水通量以及出水淤泥密度指数(SDI₁₅)随时间的变化情况。发现 UF-I 的性能优于 UF-II, 其出水 SDI₁₅ 在 2.0 左右, 对浊度的去除率 100%。

[关键词] 死端超滤; 海水预处理; 浊度; 淤泥密度指数

[中图分类号] P747; TQ085+.41 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2009)10-0018-04

Pilot study of seawater desalination pretreatment by ultrafiltration

Shang Minghua, Wang Duo, Gao Xueli, Cheng Huaigang

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Ultrafiltration as a new seawater desalination pretreatment technique has been widely concerned in recent years and applied in practice. The pilot test has been carried out at Jiaozhou Bay by dead-end ultrafiltration technique. During pilot testing, the best operation parameters and the removal effect of turbidity are investigated by using UF-I and UF-II hollow fiber UF membranes. The permeate flux and SDI₁₅ of the ultrafiltration system with the time changes are analyzed. It is found that the performance of UF-I membrane is better than UF-II membrane, and the SDI₁₅ of effluent is about 2.0, and the removal rate of turbidity is 100%.

Key words: dead-end ultrafiltration; seawater pretreatment; turbidity; SDI₁₅

反渗透(RO)用于海水淡化作为解决淡水资源危机的有效途径之一, 已经在许多国家和地区得到了广泛的应用。在反渗透海水淡化工程中, 由于海水中的盐度、硬度、总固溶物及其他杂质的含量均较高^[1], 达不到反渗透及纳滤对进水水质的要求, 同时每天的海水水质也在不断变化, 因此, 预处理是一个必不可少的步骤。反渗透海水淡化常规预处理方法包括加氯杀菌、在线凝聚和絮凝、多介质过滤、加酸调节 pH、加防垢剂和还原剂、保安过滤器等^[2]。传统预处理中的多介质过滤器和筒式过滤器并不能完全去除胶体和悬浮物质, 出水水质会产生波动^[3]。另外传统的加药处理方式还对反渗透膜和环境造成污染^[4]。20 世纪 90 年代后期, 出现了集成膜技术(IMS)^[5-7]概念, 即将微滤、超滤作为反渗透或者纳滤脱盐的预处理技术。IMS 系统具有可靠性高、对原水的水质变化

相对不敏感、操作费用低且均为商品化组件式装置的特点, 受到国际海水淡化界的广泛关注。笔者考察了超滤-纳滤海水淡化预处理工艺中的超滤膜的长期稳定性, 并进行了中试试验。

1 实验部分

1.1 预处理工艺流程

根据实际情况, 选定了黄岛附近海域作为实验现场, 具体的试验流程如图 1 所示。

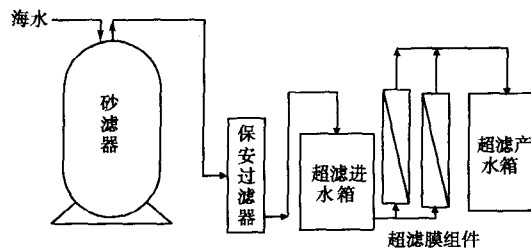


图 1 预处理工艺流程

海水由潜水泵输送进入砂滤装置和保安过滤器,然后进入超滤进水箱,再经高压泵输入超滤系统;超滤产水储存于超滤产水箱并作为纳滤系统的进水。超滤装置使用了两种截留分子质量(MWCO)分别为 80 000 u(膜材质为聚醚砜,编号为 UF-I)和 20 000 u(膜材质为聚砜,编号为 UF-II)的中空纤维超滤膜组件,以死端方式进行过滤。

1.2 测试方法

SDI 值采用 Millipore 公司生产的型号为 R1000-8G-NT 的 SDI 仪测定;浊度采用哈纳公司的型号为 H293703-11 的浊度仪测定。

1.3 实验条件的选择

青岛黄岛胶州湾畔的海水水质见表 1。

表 1 胶州湾海水水质

| 项目 | pH | TDS/ (mg·L ⁻¹) | 浊度/ NTU | SDI ₁₅ | 总硬度/ (mmol·L ⁻¹) | COD/ (mg·L ⁻¹) |
|----|---------|-------------------------------|------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 数值 | 7.5-8.5 | 44 000 | 6-50 | 很高未测 | 114.7 | 8.0 |

从表 1 可以看出,胶州湾海水中的硬度、总固溶物和浊度较高,海水水质不能满足纳滤对进水 COD<0.8 mg/L、SDI₁₅<3、浊度<0.1 NTU 的水质要求,因此在进入纳滤之前必须要进行超滤预处理。通过实验,两种超滤膜的产水通量操作压力的变化情况见图 2。

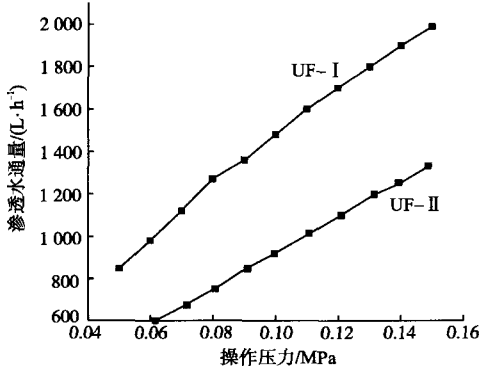


图 2 两种膜产水通量随时间的变化情况

由图 2 可以看出,两种膜的产水通量与操作压力呈线性关系变化。而通过实验可知,两种膜出水浊度不随操作压力的变化而变化,出水 SDI₁₅ 随着操作压力的改变也变化不大。考虑到比较高的操作压力不仅能耗高,而且膜污染比较严重,反洗周期较短,所以在整个实验过程中,鉴于超滤膜的性能参数以及在满足纳滤进水水质要求 SDI₁₅<3 及进水水量 660 L/h 的情况下,确定两种膜的操作条件见表 2。

表 2 两种膜的操作条件

| 膜 | 操作压力/MPa | 反洗周期/min | 反洗时间/s | 反洗压力/MPa |
|-------|----------|----------|--------|----------|
| UF-I | 0.08 | 30 | 45 | 0.08 |
| UF-II | 0.10 | 30 | 45 | 0.09 |

2 实验结果分析与讨论

2.1 超滤过程可行性研究

实验考察了两种不同的超滤膜对浊度的去除效果及其出水 SDI₁₅ 的变化情况。由于受天气及海水退涨潮的影响,超滤进水(砂滤出水)浊度起伏较大,但是从实验结果可以看出,两种超滤膜对浊度的去除率达到 100%。两种超滤膜的出水淤泥密度指数 SDI₁₅ 随操作时间的变化情况如图 3 所示。

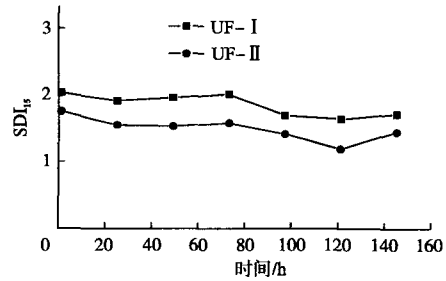


图 3 出水 SDI₁₅ 随时间的变化

从图 3 可以看出,两种超滤膜的出水水质都非常稳定,其中 UF-I 的 SDI₁₅ 平均为 2.0,UF-II 的 SDI₁₅ 平均为 1.5,两种膜都符合纳滤及反渗透对进水水质 SDI₁₅<3 的要求。这说明,UF-I 和 UF-II 可以连续稳定地提供低浊度、低 SDI₁₅ 的产水作为纳滤的进水。两种膜产水通量随时间变化情况见图 4。

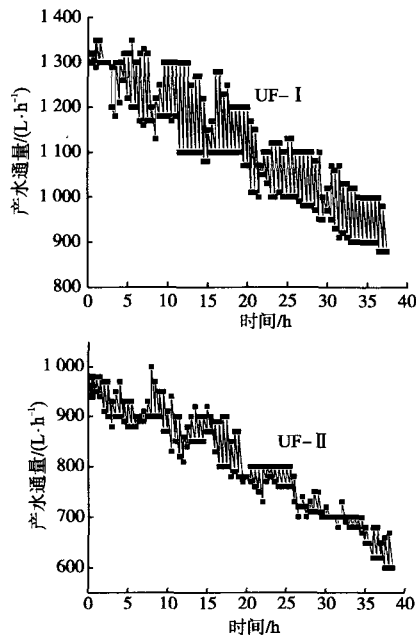


图 4 两种膜产水通量随时间的变化情况

从图 4 可以看出,UF-I 膜不仅操作压力低而且通量高,UF-I 膜的单位产水能耗要低于 UF-II 膜。在考察周期内,UF-I 膜的产水通量由 1 300 L/h 下降到 900 L/h,下降了 30.77%,UF-II 膜的产水通

量由 980 L/h 下降到 600 L/h,下降了 38.78%,因此 UF-I 膜的抗污染性能优于 UF-II 膜。因此选择 UF-I 膜作为中试用膜。

2.2 超滤过程长期运行稳定性分析

超滤过程历经 60 d 的运行情况见图 5~图 7。

从图 5 可以看出,超滤膜的产水流量呈不断下

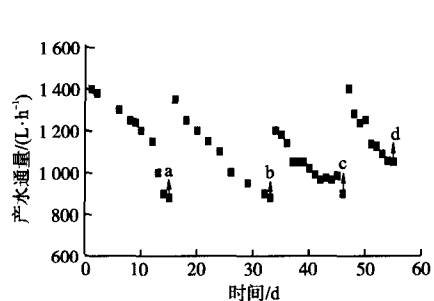


图 5 UF-I 膜产水通量随时间的变化

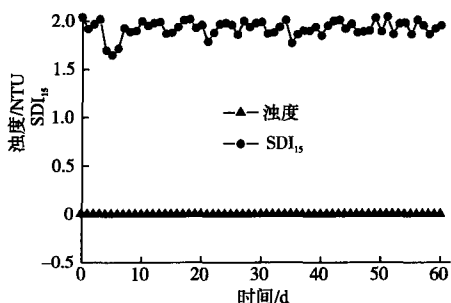


图 6 UF-I 膜产水浊度和 SDI₁₅ 随时间的变化

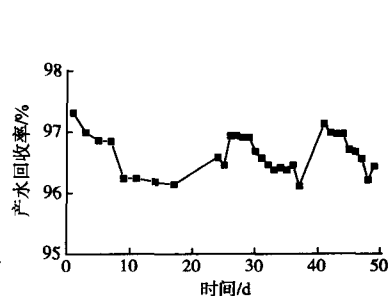


图 7 UF-I 膜回收率随时间的变化

降趋势,当下降到初始通量的 40%左右时,即进行化学清洗,图 5 中 a、b、c、d 4 点即为化学清洗点,可以看出每次化学清洗后,膜通量基本都恢复到初始状态。由图 6 可知,在整个运行周期(60 d)内,从产水浊度和 SDI₁₅ 的数据来看,无论进水水质如何变化,产水水质都是稳定的。另外,从图 7 可以看出,整个实验过程中,产水回收率都>95%。由此可以得出,整套试验装置是稳定可靠的。

2.3 化学清洗策略的研究

由于超滤过程采用的是死端过滤的方式,所有被截留的杂质都会在膜的表面不断沉积而增加膜的过滤阻力,只通过定期的反冲洗不能将截留在超滤膜中的杂质完全清除。从图 4 也可以看出,UF-I 膜的产水流量从长期来看呈不断下降的趋势。因此,还需要对超滤膜进行定期的化学清洗来恢复初始膜通量。对化学清洗方法进行了研究,结果如表 3 所示。

表 3 UF-I 膜化学清洗策略的研究

| 清洗方法 | 产水通量/(L·h ⁻¹) | | | 通量恢复率/% |
|--|---------------------------|-------|-------|---------|
| | 初始 | 洗前 | 洗后 | |
| 质量分数 0.1% 的 HCl 浸泡 1 h, 冲洗 2 h | 1 450 | 970 | 1 020 | 70.34 |
| (a) 先用质量分数 0.5% 的 NaOH+200 mg/L NaClO 浸泡 1 h, 冲洗 2 h; 后用 0.1% 的 HCl 浸泡 1 h, 冲洗 2 h | 1 450 | 880 | 1 350 | 93.10 |
| (b) 质量分数 0.5% 的 NaOH 浸泡 1 h, 冲洗 2 h | 1 450 | 1 000 | 1 170 | 80.69 |
| (c) 质量分数 0.5% 的 NaOH+200 mg/L NaClO 浸泡 1 h, 冲洗 2 h | 1 450 | 900 | 1 400 | 96.55 |
| (d) 先用质量分数 0.5% 的 NaOH+200 mg/L NaClO 浸泡 1 h, 冲洗 2 h; 后用 0.1% 的 HCl 浸泡 1 h, 冲洗 2 h | 1 450 | 1 055 | 1 400 | 96.55 |

注:表中 a、b、c、d 分别对应于图 5 中 a、b、c、d 点。

从表 3 可知,碱洗要比酸洗具有更明显的效果。对比 b 和 c 可以看出,NaClO 起到至关重要的作用,这说明膜受到的有机污染和微生物污染比较严重^[8],

即胶州湾海水中含有机物及微生物多,因此采用碱与次氯酸钠结合的方式更有效。故针对胶州湾特定水质,超滤膜最佳清洗方法为:用质量分数 0.5% 的 NaOH+200 mg/L NaClO 浸泡 1 h,冲洗 2 h,通量恢复率可达 96.55%。

3 结论

(1)超滤过程可行性试验证明,UF-I 膜和 UF-II 膜对浊度的去除率都达到 100%,出水 SDI₁₅ 平均值分别在 2.0 和 1.5 左右,且出水水质不随进水水质而变化。表明其作为海水淡化预处理工艺是可行的。

(2)对超滤过程操作条件进行了优化,并筛选出了 UF-I 膜作为中试试验用膜,其最佳操作参数为:操作压力为 0.08 MPa,反洗周期为 30 min,反洗时间为 45 s,反洗压力为 0.08 MPa。

(3)稳定性运行试验证明,经过每次化学清洗后,膜通量基本都恢复到初始状态。整个实验过程中,产水回收率均>95%,整套试验装置是稳定可靠的。

(4)超滤膜最佳清洗方法为:用质量分数 0.5% 的 NaOH+200 mg/L NaClO 浸泡 1 h,冲洗 2 h,通量恢复率可达 96.55%。

【参考文献】

- [1] Wilf M, Klinko K. Effective new pretreatment for seawater reverse osmosis systems[J]. Desalination, 1998, 117(1/2/3):323-331.
- [2] Galloway M, Mahoney J. Ultrafiltration for seawater reverse osmosis pretreatment[J]. Membrane Technology, 2004(1):5-8.
- [3] Chua K T, Hawlader M N A, Malek A. Pretreatment of seawater: Results of pilot trials in Singapore[J]. Desalination, 2003, 159(3): 225-243.
- [4] Teng C K, Hawlader M N A, Malek A. An experiment with different pretreatment methods [J]. Desalination, 2003, 156(1/2/3):51-58.

钼酸铵改性膨润土对屠宰废水处理的实验研究

邵 红,程 慧,邵 爽,庄新贺

(沈阳化工学院环境与生物工程学院,辽宁沈阳 110142)

[摘要] 以钼酸铵为改性剂,对天然膨润土进行无机改性,制得钼酸铵无机改性土用于屠宰废水的处理。实验结果表明:在投加膨润土质量浓度为 15 g/L、pH=5、搅拌时间为 10 min、离心时间 10 min 的条件下,COD 去除率可达 90%,达到了预期目标。

[关键词] 钼酸铵;膨润土;屠宰废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2009)10-0021-03

Study on the treatment of slaughtering wastewater with ammonium molybdate modified bentonite

Shao Hong, Cheng Hui, Shao Shuang, Zhuang Xinhe

(College of Environmental and Biological Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Ammonium molybdate inorganic modified bentonite has been prepared by using ammonium molybdate as modifying agent, modifying natural bentonite. It is used for treating slaughtering wastewater. The optimized conditions for wastewater treatment are as follows:the dosage of ammonium molybdate modified bentonite is 15 g/L, pH is 5, stirring time and centrifugation time are 10 min respectively. Its maximal removal efficiency of COD is 90%, reaching the predicted target.

Key words: ammonium molybdate; bentonite; slaughtering wastewater

屠宰业废水是我国最大的有机污染源之一,其排放量约占全国工业废水排放量的 6%^[1]。屠宰废水一般呈红褐色,有难闻的腥臭味,固体悬浮物、有机物含量高,可生化性好,处理难度较大^[2]。长期以来处理屠宰废水主要采用生物法,但其低温下处理效果极难符合要求,化学混凝絮凝处理屠宰废水,工艺简单、反应时间短、成本低廉、处理效果受温度影响小,可用于浓度较低的屠宰废水的处理或作为

高浓度屠宰废水的预处理。目前,各种改性膨润土作为水处理剂的应用越来越广泛^[3-5],但是以往的改性剂由于都是大分子有机盐或是铁、镍等重金属,在处理废水的同时还会带来二次污染。实验以大分子无机铵盐——钼酸铵为膨润土改性剂,制备了一种全新改性土,与其他改性剂相比,钼酸铵是无机物,且钼是植物尤其是豆科植物生长的必需微量元素,处理屠宰废水后的残土中含有钼,可将其

[基金项目] 辽宁省博士启动基金(20061005)

[5] Murrer J, Rosberg R. Desalting of seawater using UF and RO, results of a pilot study[J]. Desalination, 1998, 118(1/2/3):1-4.

[6] Takeshi M. Progress in membrane science and technology for seawater desalination a review[J]. Desalination, 2001, 134(1/2/3): 47-54.

[7] Redondo J A. Brackish sea and wastewater desalination [J]. Desalination, 2001, 138(1/2/3):29-40.

[8] Crozes G, Anselme C, Mallevalle J. Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 84(1/2):61-77.

[作者简介] 尚明华(1982—),2009年毕业于中国海洋大学,硕士。电话:15954889984, E-mail: smh0326@ton.com.

[收稿日期] 2009-06-20(修改稿)