

超滤系统在高难废水处理中的应用及污染控制

林 兴*

(核工业第八研究所, 上海 201800)

摘要:某焦化废水处理站处理规模为 150 m³/d, 废水成分复杂、色度高, 含有大量难降解及有毒有害物质, 如酚类、苯系物等。针对工艺出水水质不稳定的问题, 以超滤系统为核心, 对原有废水处理工艺进行了工艺升级。结果表明, 超滤膜系统可作为回用工艺中反渗透系统的预处理工艺稳定运行, 出水 SS 稳定低于 5 mg/L, 出水浊度稳定低于 0.5 NTU。在设计水量下, 通过周期性的维护性清洗, 系统运行稳定。当处理量超过设计水量连续运行时, 膜污染加剧, 跨膜压差急剧上升至 -55 kPa, 周期性维护性清洗丧失作用。取膜丝切片在扫描电子显微镜 (SEM) 下观察, 发现中空纤维膜表面形成了连续致密的污染层, 过流孔道完全被覆盖, 表明膜丝已严重污染。采用预酸洗-碱洗-酸洗的混合清洗方式, 跨膜压差恢复至初始运行状态。项目的改造及运行维护为超滤系统在高难废水处理中的应用以及膜污染的控制提供参考。

关键词:高难废水; 超滤系统; 膜污染控制; 清洗维护

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)08-0224-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.041

Application and pollution control of ultrafiltration system in wastewater treatment with high difficulty

LIN Xing*

(The Eighth Research Institute of China National Nuclear Corporation, Shanghai 201800, China)

Abstract: A coking wastewater treatment station has a capacity of 150 m³·d⁻¹. This type of wastewater has complex components and high chromaticity, and contains a large amount of toxic and harmful substances that are difficult to degrade, such as phenols, benzene derivatives, etc. The original wastewater treatment process is upgraded and transformed with the ultrafiltration system as the core to improve the unstable quality of effluent water. Studies results show that the ultrafiltration membrane system can be used as the pretreatment process of reverse osmosis system in the treatment of coking wastewater. The effluent SS is stable below 5 mg·L⁻¹, and the effluent turbidity is stable below 0.5 NTU. Under the designed water flow, the system runs stably through periodic maintenance cleaning. Membrane pollution will be intensified, the transmembrane pressure will rise sharply to -55 kPa, and periodic maintenance cleaning loses its role when the actual treatment volume exceeds the design value. After the membrane polluted is treated through the pre-pickling-alkaline pickling-pickling, the transmembrane pressure is restored to the initial operation state. The renovation, operation and maintenance of the project can provide reference for the application of ultrafiltration system in treating wastewater with high difficulty and the control of membrane fouling.

Key words: coking wastewater; ultrafiltration system; membrane fouling control; cleaning maintenance

某焦化废水处理站设计规模 150 m³/d, 废水成分复杂、色度高、有机物浓度高。采用预处理、生化处理、深度处理及回用的工艺组合进行处理, 其中生化段采用厌氧+A/O 的形式, 出水经过生化处理及深度处理工艺段后, 经沉淀池出水至回用工艺。在长期的运行中发现, 生化出水的 SS 难以控制, 经过三沉池后, 出水仍带有大量浮泥, 严重破坏了回用工艺段反渗透系统 (RO) 的运行, 导致 RO 膜严重损坏。为保证工艺的正常运行, 现有问题亟待解决。

超滤膜具有强制截留功能, 采用超滤可以实现泥水的完全分离, 同时进一步降低出水的胶体、有机物等杂质^[1-3]。超滤膜系统集成度高, 占地面积小, 可在原有构筑物上直接改造, 而无需变动土建^[4]。

结合现场占地紧凑的问题, 最终确定采用集成式的超滤系统对原工艺进行升级。

1 废水水质及水量

废水设计处理规模 150 m³/d, 原水水质情况如表 1 所示。

表 1 废水水质情况

项目	原水	生化出水
COD/(mg·L ⁻¹)	32000~52000	900
挥发酚类/(mg·L ⁻¹)	3200~7000	100
色度/倍	15000	500
SS/(mg·L ⁻¹)	320	100
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	3500~4600	≤15
pH	7.5~9	7.5

收稿日期: 2023-11-07; 修回日期: 2024-05-27

作者简介: 林兴 (1994-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为膜技术开发与应用, 通讯联系人, linlx@qq.com。

2 升级改造工程设计

2.1 工艺流程

系统工艺流程如图1所示。整体工艺包括预处理、生化+深度处理、回用及污泥处理。预处理工艺包括采用“调酸隔油+臭氧催化氧化+中和调配”的组合工艺,强化对杂环类复杂有机物的去除,降低生物毒性,提高废水的可生化性。生物处理采用“水解酸化+UASB+A/O”组合工艺,通过高负荷厌氧塔高效去除水中有机物,满足后续生化处理要求。深度处理则采用“芬顿氧化+混凝沉淀”的组合工艺,实现对废水中色度及残留有机物的去除。回用系统采用“保安过滤器+RO系统”,彻底去除有机物、病菌等,达到产水回用的目的。

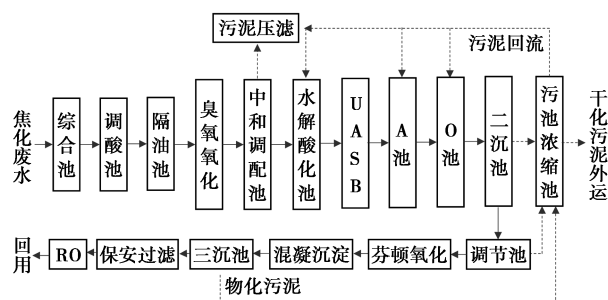


图1 工艺流程

2.2 改造思路

废水水质复杂,这对超滤膜的性能提出了考验。此外现有的圆形三沉池平面空间有限,同时还需要留有余量以便日后改造,因此需要选用抗污染能力强、结构紧凑的膜组器,以保障工程的可实施性。

本次改造,即以超滤系统为核心,通过膜过滤作用强化污泥截留效果,避免污泥对后续回用处理工艺的影响,保证RO系统的稳定运行,同时考察超滤系统在高难废水中的实际应用情况。受限于厂区占地,无法新建膜池,因此在原有工艺的基础上,将三沉池改造为膜池。三沉池设计尺寸为 $\phi 3\text{ m} \times 4.5\text{ m}$,有效容积 28 m^3 。沉淀池内侧上部浇筑了一圈 250 mm 宽的溢流槽,若敲除溢流槽,则需要动土建设,成本较大,因此实际池体可利用尺寸仅为 $\phi 2.5\text{ m}$ 。改造时进水水量 $150\text{ m}^3/\text{d}$,且有远期需扩建至 $300\text{ m}^3/\text{d}$ 的需求,还需要预留膜箱空位,以便应对远期水量。此外,无单独空间设置膜系统设备间,只能在2座沉淀池中间的空隙布置膜系统辅助设备,包含膜的产水、反洗、化学清洗泵组及PLC电控柜

等,对超滤系统的改造提出了较高的要求。

3 超滤系统工艺设计和运行参数

3.1 工艺设计概况

膜系统设计水量 $150\text{ m}^3/\text{d}$,平均设计通量 $8.68\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,采用聚四氟乙烯(PTFE)材质中空纤维膜组件,以聚四氟乙烯树脂为原料,通过熔融拉伸、热定型后形成的一种中空纤维膜^[5],具有多孔结构,且孔径分布均匀。PTFE膜主要由C—C和C—F键构成,外侧包裹着由氟原子电子云所组成的均匀螺旋鞘^[6],因此具有突出的化学稳定性、耐强酸碱及有机溶剂性能。在渗滤液、含油废水、电镀废水等高难废水处理领域应用广泛^[7-8]。膜孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$,总膜面积 720 m^2 ,分为2套膜箱。同时在池内预留2组膜箱空位,以便后期扩容。

利用圆形沉淀池之间的空隙,布置膜池设备间,设置相应的辅助系统及PLC控制系统。同时在现有风机房加设1台鼓风机,用于膜箱吹扫,充分利用现有的空间结构。

系统设置产水泵2台(1用1备),流量为 $10\text{ m}^3/\text{h}$, $H=12\text{ m}$, $N=2.2\text{ kW}$,变频运行。1台产水泵控制2套膜箱同时运行,备用产水泵接管至预留膜箱处,膜箱空置,待后期扩容后,直接投入运行。反洗泵2台(1用1备),流量为 $15\text{ m}^3/\text{h}$, $H=12\text{ m}$, $N=3\text{ kW}$,变频运行,同时配套150目保安过滤器。排空泵1台,流量为 $23\text{ m}^3/\text{h}$, $H=20\text{ m}$, $N=3.7\text{ kW}$ 。抽真空系统1套,包含1台液环真空泵和1个气水分离罐,液环真空泵流量为 $1.33\text{ m}^3/\text{min}$,极限压力 0.097 MPa , $N=2.35\text{ kW}$ 。空压机1台,排气量 $0.17\text{ m}^3/\text{min}$,排气压力 0.8 MPa , $N=1.5\text{ kW}$ 。清洗系统1套,包含在线维护性清洗加药计量泵3台,分别投加盐酸、氢氧化钠和次氯酸钠,流量为 $240\text{ L}/\text{h}$, $N=0.37\text{ kW}$ 。恢复性清洗加药泵2台,分为投加盐酸、氢氧化钠和次氯酸钠的混合药剂,流量为 $10\text{ m}^3/\text{h}$, $H=10\text{ m}$, $N=1.5\text{ kW}$ 。鼓风机2台,流量为 $5\text{ m}^3/\text{min}$,升压 50 kPa , $N=9.6\text{ kW}$ 。

3.2 超滤系统运行参数

超滤膜系统设计运行模式为产水 9 min ,停歇 1 min ,利用停歇的 1 min 释放膜丝压力。反洗为每 2 h 进行1次清水反冲。在线维护性清洗周期设置为 3 d ,分别进行1次维护性酸洗和维护性碱洗,浓度均为 $500\text{ mg}/\text{L}$ 。此模式下反洗泵和加药计量泵同时运行,药剂在经过管道混合器后充分混匀,再反

向打入膜丝内,每次打 5 min 药液,静置 5 min,该步骤循环 2 次。每次在线维护清洗后,进入产水步骤前,抽真空系统运行 30 s,辅助产水泵抽吸。膜箱吹扫为连续曝气,在膜系统产水过程中,时刻保持开启状态。恢复性清洗则根据膜丝污染的程度及状况进行手动操作,一般根据污染情况选择合适的酸洗或者碱洗。膜系统设置正常运行跨膜压差为 -55 kPa 以内,若跨膜压差超过设定值,PLC 系统报警提示,运行人员手动进行恢复性清洗。

4 超滤系统的运行及清洗维护分析

4.1 超滤系统运行分析

超滤系统在经单机调试和清水试车后,在 10 月份正式投入生产工作,并按上述参数运行,初始跨膜压差 -10 kPa 左右。运行过程中发现超滤系统在经过维护性碱洗后,跨膜压差呈现不降反升的趋势。经分析后得出结论:超滤膜前端为“芬顿+混凝沉淀”的技术路线,此过程经历调酸、氧化反应和中和阶段,需要投加大量的金属盐。进入超滤膜池以后,膜系统再次进行维护性碱洗,金属盐极易在膜丝表面及内部形成无机沉淀物,并堵塞过滤孔道,导致跨膜压差快速上升的问题^[9]。对膜丝进行恢复性酸洗后,系统恢复正常运行状态。同时在 PLC 系统内取消了维护性碱洗,维护性酸洗周期则维持在 3 d 1 次。至次年 5 月份,系统除最初进行过酸洗去除膜组件无机沉淀外,仅进行过 1 次全面恢复性清洗,期间系统保持稳定运行,出水 SS 稳定低于 5 mg/L ,可稳定作为后续回用系统中 RO 工艺的预处理工艺。

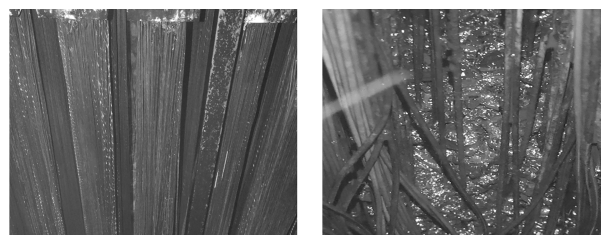
4.2 超滤系统清洗维护

超滤的稳定运行与池内的 SS 浓度密切相关。由于二沉池沉淀效果一般,大量的污泥絮体未能有效分离而进入膜池。系统设置定期排放,避免絮状污泥在膜池内大量堆积,影响超滤系统正常运行。然而 5 月份后,来水量突然增大,水量达到 $220\text{ m}^3/\text{d}$ 左右,膜通量上升至 $12.73\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。从前端二沉池流入膜池的污泥絮体因无法完全沉降而大量在膜池聚集。二沉池、膜池的污泥浓度分别达到 $3\ 664$ 、 $6\ 316\text{ mg/L}$ 。大量的沉积污泥和大小不等的颗粒物附着在膜组件表面,与胶体物质及微生物等形成的滤饼层严重影响了膜组件产水性能^[10]。对膜池内混合液取样进行 5 min 过滤性试验,结果 5 min 仅能过滤 $3\sim 4\text{ mL}$,膜池混合液过滤性严重恶化。此

时通过排泥已无法保持池内污泥浓度平衡,超滤系统运行受到严重影响,跨膜压差迅速增长到 -45 kPa 以上。随后立刻采取缩短排泥间隔、延长排泥时间等手段,同时缩短维护性酸洗周期至 2 d 1 次,但跨膜压差仍在 1 周内迅速上升至 -55 kPa ,并报警提示清洗。

在进水量远超设计水量以及池内污泥浓度居高不下的情况下,超滤系统跨膜压差持续升高,频繁的维护性清洗也无法维持系统稳定。维护性清洗后,短时间跨膜压差出现降低趋势,但短短 1~2 d 内就再次进入报警状态,对膜组件进行恢复性清洗迫在眉睫。

系统停机,对膜组件进行原位恢复性清洗。排空膜池后,观察膜组件,膜组件污染情况如图 2 所示。膜组件表面已被污泥全面包裹,整体呈现灰黑色。上端盖处有明显的纤维毛发杂物缠绕,说明进水中仍存在大量的杂质,在预处理过程中不能有效去除。这些杂质缠绕在膜组件顶部,正是膜组件抽吸产水的唯一孔道,如果不能及时去除,会严重影响膜组件性能,并对膜组件产生不可逆的伤害。同时在膜组件下半部,靠近内侧的位置也发现严重的污泥堆积问题,大量的污泥板结在膜丝表面,老化结块。分析原因可能是由于膜池底部的污泥浓度高,排泥不及时,部分曝气孔被污泥堵塞,并导致曝气不均匀,污泥向曝气小的膜组件附件堆积。

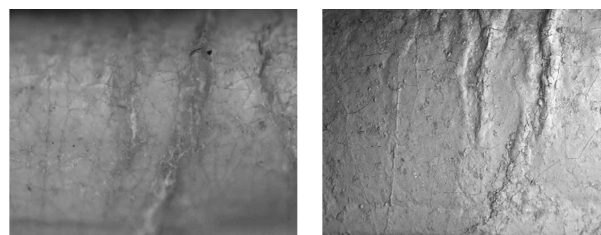


(a) 膜组件表面污染

(b) 膜根部污泥堆积

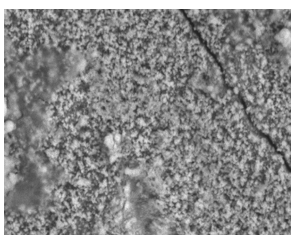
图 2 膜组件污染情况示意

取中空纤维膜切片通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析,观察膜表面微观结构,结果见图 3。膜丝表面被黄褐色污染物覆盖,分别放大 50 倍及 2 500 倍进行观察,发现膜丝表面形成了连续



(a) 原样

(b) 50 倍



(c) 2 500 倍

图3 膜丝扫描电镜照片

且致密的覆盖层,膜丝的过流孔道完全污堵,进而影响超滤系统的稳定运行,此时对膜系统进行彻底的恢复性清洗已迫在眉睫。

基于以上检查,首先对膜组件进行冲洗工作,用清水冲洗膜组件表面污泥,尽可能冲散底部污泥结块。同时对底部穿孔曝气管进行冲洗检查,发现确实存在曝气孔堵塞的问题。清除孔中沉积污泥,并将膜组件外部污泥冲洗干净,取部分膜丝进行小试清洗试验,分别在3%、5%、7%和10%的酸碱药剂下进行组合浸泡实验,最终确定在10%的氢氧化钠+0.3%次氯酸钠和7%的盐酸浸泡后,膜丝可彻底恢复至初始状态。采用预酸洗-碱洗-酸洗的恢复清洗流程,预酸洗利用2%的盐酸,此过程是防止膜丝内残留的混合液再次发生沉淀堵塞膜丝孔道。随后利用10%的氢氧化钠+0.3%次氯酸钠和7%的盐酸依次清洗,每阶段时间控制在4h左右,观察膜丝表面,彻底白净后,最后用清水冲洗膜组件。

恢复性清洗后的膜组件,初始运行跨膜压差-9.6 kPa,在运行3d后,稳定在-12 kPa左右。此期间,在膜池进水溢流口增设了拦网,同时缩短了排泥周期,以保障超滤膜系统的稳定运行。随着水量的增长,池内原本设计预留的膜箱空位也新增膜箱投产运行,系统跨膜压差稳定在-12~-35 kPa,出水SS始终稳定在5 mg/L以内,出水浊度低于0.5 NTU。相较于改造前,出水的水质及稳定性均明显提升,保证了回用工艺中RO系统的正常运行,大大降低了运行成本。

5 结论

(1)采用超滤系统可在占地紧张的条件下,不新建池体,直接在原有沉淀池的基础上进行浸没式超滤膜池改造。改造后的超滤系统可作为回用工艺中RO系统的预处理工艺稳定运行,出水SS低于5 mg/L,出水浊度低于0.5 NTU。

(2)深度处理工艺采用“芬顿工艺+混凝沉淀”时,后段的超滤膜系统,宜采用酸洗作为主要清洗方式,维护性酸洗周期3d1次,恢复性清洗半年1次。

(3)在膜组件严重污堵后,跨膜压差快速升至-55 kPa,此时维护性酸洗作用基本失效。SEM分析发现,膜表面形成了连续且致密的污染物覆盖层。采用2%的盐酸进行预酸洗,随后用10%氢氧化钠+0.3%次氯酸钠混合碱洗,最后用7%盐酸进行酸洗,膜组件恢复初始运行状态。连续运行后,膜系统跨膜压差维持在-12~-35 kPa,运行稳定。

参考文献

- [1] 徐南平,赵静,刘公平.“双碳”目标下膜技术发展的思考[J].化工进展,2022,41(3):1091-1096.
- [2] 周慧,冷佳伦,郭亚丹,等.膜技术在核工业铀废水处理中的应用研究进展[J].工业水处理,2022,42(5):11-18.
- [3] 黄凯楠,吉学智,王飞,等.超滤膜技术概述[J].化工进展,2021,40(S2):219-225.
- [4] 班福忱,于涵同.水处理中超滤膜污染成因及其控制方法研究[J].水处理技术,2023,49(2):1-5.
- [5] 车振宁.PTFE中空纤维微孔膜制备工艺及应用研究进展[J].工程塑料应用,2020,(7):138-141.
- [6] 李旭东.聚四氟乙烯膜的表面改性研究进展[J].山东化工,2021,(12):61-64,66.
- [7] 刘大庆.PTFE中空纤维膜的研究进展及展望[J].塑料工业,2020,48(S1):13-18,31.
- [8] 李浩.聚四氟乙烯膜亲水性及在工业污水处理中的应用进展[J].化工科技,2020,28(2):72-76.
- [9] 王旭亮.超滤技术在水处理中的膜污染及控制[J].当代化工,2019,48(9):2151-2153,2157.
- [10] 李瑞峰.超滤膜污堵的原因分析及对策[J].净水技术,2020,39(S2):101-102.■
- [6] 熊日华.常温结晶分盐零排放脱硫废水处理技术[J].水处理技术,2019,45(6):10-14.
- [7] 郭淑娟,郑利军,贺占超,等.面向工业反渗透浓水零排放的膜浓缩技术研究进展[J].工业用水与废水,2021,52(6):1-5.
- [8] 黄海波.电渗析浓缩煤化工浓盐水试验研究[J].工业水处理,2021,41(11):103-106.
- [9] 王可辉,蒋芬,徐志清,等.燃煤电厂脱硫废水零排放工艺路线研究[J].工业用水与废水,2016,47(1):9-12.
- [10] 李刚,李雪梅,柳越,等.正渗透原理及浓差极化现象[J].化学进展,2010,22(5):812-821.■

(上接第223页)

- [2] 崔凤霞,李荣,陈玮娜.工业废水零排放技术进展[J].环境科学导刊,2016,35(S1):135-139.
- [3] Xiong Rihua, Wei Chang. Current status and technology trends of zero liquid discharge at coal chemical industry in China[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 19:346-351.
- [4] 何灿,刘兆峰,熊日华.膜浓缩技术在高盐废水零排放处理中的应用[J].现代化工,2019,39(10):42-45,50.
- [5] Wenten I G, Khoiruddin. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges[J]. Desalination, 2016, 391(4):112-125.