

# 超滤预处理系统的优化设计

商凤英, 伍联营

(中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 描述了超滤预处理系统的流程。依据微孔理论建立了超滤膜单元及系统模型, 将系统的优化设计表达为一个非线性规划(NLP)问题, 以年费用最小为目标函数, 采用GAMS软件进行求解。结果表明, 当进料液质量浓度高、产水水质要求低时, 宜选用高通量膜; 当进料液质量浓度低、产水水质要求高时, 宜选用低通量膜。

**关键词:** 超滤; 预处理; 海水淡化; 优化设计

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)11-0086-03

## Optimum design for ultrafiltration (UF) pretreatment system

SHANG Feng-ying, WU Lian-ying

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

**Abstract:** The process for UF pretreatment system is described in this paper. Unit model and system model of ultrafiltration membrane are established by micropore theory. The system's optimization design problem can be expressed as a non-linear programming (NLP) with the minimum annual expense as target function. GAMS software is used to solve it. It turns out that when the feed concentration is high and production water quality index is low, high flux membrane is better. On the contrary, when the feed concentration is low and production water quality index is high, low flux membrane is the best choice.

**Key words:** UF; pretreatment; seawater desalination; optimum design

随着科学技术的发展, 集成膜系统开始应用于海水淡化中, 而超滤(UF)作为海水淡化预处理工艺, 不仅过程简单, 容易操作, 还能够为反渗透(RO)提供稳定进水; 另外, 超滤可以延长反渗透清洗周期, 降低膜更换率, 增加通量和水回收率, 因此受到了广泛关注<sup>[1-2]</sup>。国内外学者对超滤的选型和操作方式开展了大量的研究, Graeme Pearce等<sup>[3]</sup>在美国Tampa、红海和地中海进行了超滤中试研究, 采用Hydranautics的40" HYDRAcap UF组件代替传统预处理过程, UF膜进料流量控制在95~98 L/h, 跨膜压力为 $1.5 \times 10^{-2} \sim 2.1 \times 10^{-2}$  MPa, UF系统水回收率可达94%。Redondo<sup>[4]</sup>对用毛细管型UF膜处理高度污染的表层海水进行了研究, 在较低的错流流速下进行, 可确保反渗透系统的高通量, 且预处理过程可进行频繁自动清洗, 水回收率为65%, 产水量提高10%, 淡化水成本降低约10%。Brehant等<sup>[5]</sup>采用Aquasource公司的中空纤维UF膜(截留分子质量为 $10^5$ )在直布罗陀海峡进行了UF预处理和传统预处理对比性能试验, 结果表明, UF的出水水质(SDI为0.8)明显优于传统预处理的出水水质(SDI为2.7~3.4)。在我国, 张兵等<sup>[6]</sup>以黄河水为原料水, 对超滤作为反渗透预处理进行了应用研究。对超滤作为反渗透预处理工艺实际生产运行数据进

行分析, 考察了系统的可靠性和稳定性。近年来, 超滤作为反渗透预处理工艺越来越受到重视, 而且已成为传统海水淡化预处理的强有力的替代工艺。但是超滤预处理系统仍然存在诸多亟待解决的问题, 如超滤膜的选型、处理海水的操作方式和膜污染机理及对策等, 因此, 进行海水超滤预处理工艺研究, 并依据实际情况进行参数调整和优化, 解决不同规模超滤系统运行过程中出现的问题, 是一个非常值得研究的课题<sup>[7]</sup>。

## 1 超滤预处理系统的流程描述

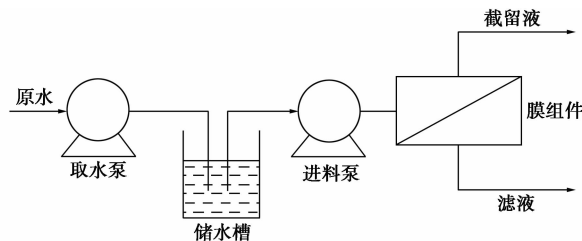


图1 超滤系统流程

图1所示为超滤预处理系统一级一段连续式操作流程简图, 该系统由取水泵、储水槽、进料泵和超滤膜组件4部分组成。取水泵将原料液吸入并注入储水槽, 通过进料泵可以将原料液压力提高到超滤

收稿日期: 2011-06-18; 修回日期: 2011-09-06

作者简介: 商凤英(1985-), 女, 硕士生, 主要研究海水淡化超滤预处理系统, shangfengying@yahoo.cn; 伍联营(1971-), 男, 副教授, 主要研究海水淡化技术和过程系统工程, 通讯联系人, Wulianying@ouc.edu.cn。

膜组件所需要的操作压力,然后通过系统核心部分膜组件分离,获得滤液和截留液。

## 2 超滤预处理过程的数学模型

### 2.1 超滤的单元数学模型

本文从不可逆热力学现象出发,采用微孔模型<sup>[7-8]</sup>建立超滤过程的数学模型。超滤膜元件的结构如图2所示。

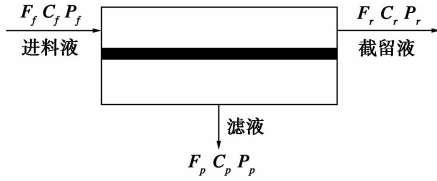


图2 膜元件简图

该超滤膜过程的数学模型如下:

$$J_v = L_p \times (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (1)$$

$$F_p = S \times L_p \times (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2)$$

$$C_p = [\beta \times (C_m - C_p) + (1 - \sigma) \times C_a \times J_v] / L_p \times (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3)$$

$$\Delta P = (P_f + P_r) / 2 - P_p \quad (4)$$

$$\pi = 2.641 \times 10^5 \times C \times (T + 273) / (1.0 \times 10^6 - C) \quad (5)$$

$$C_m = (C_f + C_r) / 2 \quad (6)$$

$$C_a = (C_m + C_r) / 2 \quad (7)$$

$$P_r = P_f - \Delta P \quad (8)$$

$$F_f = F_r + F_p \quad (9)$$

$$F_f \times C_f = F_r \times C_r + F_p \times C_p \quad (10)$$

式(1)~(10)中, $F_f, F_r, F_p$ 分别为进料液流量、截留液流量和滤液流量( $\text{m}^3/\text{h}$ ); $C_f, C_r, C_p$ 分别为进料液质量浓度、截留液质量浓度和滤液质量浓度( $\text{mg}/\text{L}$ ); $C_m$ 和 $C_a$ 分别为高压边平均质量浓度和膜两侧溶质平均质量浓度( $\text{mg}/\text{L}$ ); $P_f, P_r, P_p$ 分别为进料液进口压力、截留液压力和滤液压力(MPa); $\Delta P$ 和 $\Delta \pi$ 分别为膜两侧的静压差和渗透压差(MPa); $\delta P$ 为膜组件压降(MPa); $J_v$ 为膜组件的通量( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ); $L_p$ 和 $\beta$ 分别为纯水渗透系数( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ )和溶质渗透系数( $\text{m}/\text{s}$ ); $\sigma$ 为反射系数,取值范围为0~1; $S$ 为膜面积( $\text{m}^2$ )。

### 2.2 经济模型

超滤预处理系统的总费用包括设备的投资费用、膜组件的更换与维护费用、泵的能耗、化学药剂消耗等。相关设备的投资费用,本文采用了Malek等<sup>[9]</sup>提出的费用关联式。具体如下,采水和预处理的费用简化为取水泵的操作费用,膜组件的污染和清洗费用包含在膜组件的投资和操作费用中。

取水泵的投资费用和操作费用:

$$CC_{in} = 600 \times (F_f \times 24)^{0.8} \quad (11)$$

$$OC_{in} = \Delta P_{in} \times F_f \times C_e \times D / (3.6 \times \eta_m) \quad (12)$$

式(11)、(12)中, $CC_{in}$ 和 $OC_{in}$ 分别为采水和预处理的投资费用和操作费用(美元); $\Delta P_{in}$ 为取水泵的压头(MPa); $C_e$ 为电费,值为0.08美元/kWh; $D$ 为每年设备正常运转时间,本文取值为300d; $\eta_m$ 为取水泵的效率,本文取值为74%。

进料泵的投资和操作费用:

$$CC_{pp} = 55 \times (\Delta P_{pp} \times F_{pp} \times 10)^{0.96} \quad (13)$$

$$OC_{pp} = \Delta P_{pp} \times F_{pp} \times C_e \times D / (3.6 \times \eta_{pp}) \quad (14)$$

式(13)、(14)中, $CC_{pp}$ 和 $OC_{pp}$ 分别为进料泵的投资费用和操作费用(美元); $\Delta P_{pp}$ 为进料泵的压头(MPa); $F_{pp}$ 为进料泵的流量( $\text{m}^3/\text{h}$ ); $C_e$ 为电费,值为0.08美元/kWh; $D$ 为每年设备正常运转时间,本文取值为300d; $\eta_{pp}$ 为进料泵的效率,本文取值为74%。

超滤膜组件的投资和操作费用公式<sup>[10]</sup>如下:

$$CC_m = C_{pm} \times N_m \quad (15)$$

$$OC_m = 10000 + 30 \times N_m \quad (16)$$

式(15)、(16)中, $CC_m$ 和 $OC_m$ 分别为膜组件的投资费用和操作维护费用(美元); $C_{pm}$ 为膜组件的价格(美元); $N_m$ 为膜组件的数目。

## 3 超滤预处理系统的优化设计

对于已知进料质量浓度的进料液,以年费用最小为目标,设计一个超滤预处理系统。采用总进料流量为 $F_f$ ,操作压力为 $P_{ro}$ ,膜面积 $S$ 为设计变量。该设计优化问题最终表达为一个非线性规划(NLP)问题,即:

$$\min: TAC = CC + E + OC_m + LC \quad (17)$$

$$CC = (CC_{in} + CC_{pp} + CC_m) \times 1.411 \times 0.08 \quad (18)$$

$$E = OC_{in} + OC_{pp} \quad (19)$$

$$LC = 12\% \times TAC \quad (20)$$

式(17)~(20)中, $TAC$ 为年费用目标函数; $CC$ 为每年资本支出; $E$ 为能耗; $LC$ 为人工等其他费用;1.411是计算实际投资的系数,0.08是每年资本支出率。

超滤预处理系统约束条件要满足过程热力学、设备选型<sup>[11]</sup>、设计要求<sup>[12]</sup>的约束,表示如下:

$$F_p \geq F_{pmin} \quad (21)$$

$$C_p \leq C_{pmax} \quad (22)$$

$$\pi < P_{ro} \leq P_{max} \quad (23)$$

$$P_r = P_{ro} - \Delta P \quad (24)$$

$$F_{min} \leq F_f \leq F_{max} \quad (25)$$

式(21)~(25)中,  $F_{pmin}$  为要满足的最低产水量 ( $m^3/h$ );  $C_{pmax}$  为要满足的最大产水质量浓度 ( $mg/L$ );  $P_{max}$  为膜组件允许的最大操作压力 (MPa);  $P_{ro}$  为每级操作压力 (MPa);  $F_{min}$  和  $F_{max}$  分别为膜组件允许通过的最小流量和最大流量 ( $m^3/h$ )。

表 1 超滤膜组件的性能参数

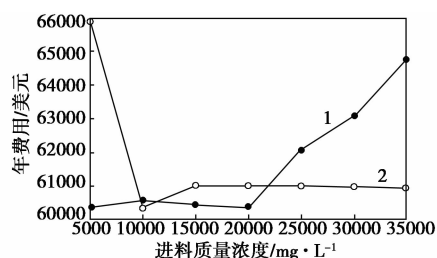
性能参数	膜类型	
	高通量膜	低通量膜
反射系数 $\sigma$	0.2998	0.903
纯水渗透系数/ $m^3 \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$	$12.67 \times 10^{-12}$	$10.32 \times 10^{-12}$
溶质渗透系数/ $m \cdot s^{-1}$	$5.95 \times 10^{-7}$	$12.65 \times 10^{-7}$
压力范围/MPa	$\leq 0.6$	$\leq 0.6$
质量浓度范围/ $mg \cdot L^{-1}$	1500 ~ 35000	1500 ~ 35000
截留相对分子质量	100000	10000

#### 4 实例研究

此例采用前文建立的系统模型和优化方法对超滤预处理系统进行设计,要求产水量为  $100 m^3/h$ ,最大产水质量浓度为  $5000 mg/L$ ,截留率不低于 90%。采用 2 种类型的膜组件,即高通量膜和低通量膜,其相关的性能参数如表 1 所示。对不同进料质量浓度下的膜组件选型用 GAMS 软件进行了优化,结果如表 2 所示。用 Origin 软件分析数据作图,如图 3 所示。

表 2 进料条件和优化结果

进料质量浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	高通量膜膜面积/ $m^2$	低通量膜膜面积/ $m^2$	高通量膜年费用/美元	低通量膜年费用/美元
35000	1293.460	1348.475	60933.2410	64778.7233
30000	1293.459	1446.992	60967.6632	63076.0058
25000	1446.992	1293.459	61006.8997	62073.2204
20000	1446.992	1293.459	61006.8997	60365.8675
15000	1446.992	1293.459	61006.8997	60441.1252
10000	1293.459	1293.459	60351.5902	60570.4255
5000	1469.840	1293.459	65882.8248	60351.5903



1—低通量膜;2—高通量膜

图 3 Origin 软件作图结果

由图 3 可知:①当进料质量浓度较高( $22000 \sim 35000 mg/L$ )且产水水质要求较低时,宜选用高通量膜组件。这是因为高通量膜和低通量膜在处理相同的物料时,在产水量一定的情况下,高通量膜所需的膜面积可能比低通量膜少,降低了膜组件的投资和操作费用。②在进料质量浓度较低( $5000 \sim 22000 mg/L$ )且产水水质要求较高时,选用低通量膜组件更为有利。这是因为对于同等数量的高通量膜和低通量膜,在产水水质要求一定的情况下,高通量膜可能达不到用户的产水水质要求,为了满足用户的产水指标,则可能需要增加高通量膜的膜面积,相应增加了高通量膜组件的费用,因此选择低通量膜。

#### 5 结论

超滤作为一种先进的膜分离技术,其应用领域愈来愈广泛,尤其在海水淡化预处理方面。但是,关于超滤的研究还存在许多问题,比如超滤膜的选型、污染控制等,本文就此对超滤进行了研究,重点研究了超滤膜的选型问题。首先对一级一段连续式超滤流程进行了描述,提出超滤过程的数学模型和相关的经济模型,在满足过程热力学、设备选型和设计要求约束的前提下,用 GAMS 软件进行模拟优化,获得了不同进料质量浓度时超滤膜的选型方案:即在进料液质量浓度较高( $22000 \sim 35000 mg/L$ )且产水水质要求较低的情况下,采用高通量膜,在进料液质量浓度较低( $5000 \sim 22000 mg/L$ )且产水水质要求较高的情况下,采用低通量膜,以此实现超滤预处理系统产水费用的最小化。

#### 参考文献

- [1] 时钧,袁权,高从培.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001:330-360.
- [2] Detlef Gille, Wolfgang Czolkoss. Ultrafiltration with multi-bore membranes as seawater pre-treatment[J]. Desalination, 2005, 182(1/2/3):301-307.
- [3] Graeme Pearce, Santi Talo, Kamran Chida, et al. Pretreatment options for large scale SWRO plants: Case studies of UF trials at Kindasa, Saudi Arabia, and conventional pretreatment in Spain[J]. Desalination, 2004, 167(1/2/3):175-189.
- [4] Redondo J A. Brackish sea and wastewater desalination[J]. Desalination, 2001, 138(1/2/3):29-40.
- [5] Brehant A, Bonnelye V, Perez M. Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination[J]. Desalination, 2002, 144(1/2/3):353-360.

(下转第 90 页)

和常规反相色谱的特性,可以同时分离离子型化合物和中性化合物,应用越来越广<sup>[3-9]</sup>。本课题建立了一种反相离子对色谱分析 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸的方法,并对影响相关物质色谱保留的因素进行考察与优化。该方法提高了分析的准确度,简化了分析过程,有助于进一步优化工艺过程,节约生产成本。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

日本导津 LC-20AT 高效液相色谱仪;美国热电 NICOLET 380 型傅里叶红外光谱仪;美国 HV400 Bruker 核磁共振仪;日本导津 UV-3000 双波长紫外扫描仪。

$\alpha$ -羧基环己烷磺酸标样(自制);测试样(石家庄化纤);甲醇(色谱纯);磷酸,磷酸二氢钾,四丁基溴化铵等试剂均为分析纯;实验用水为去离子水。

### 1.2 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸的制备

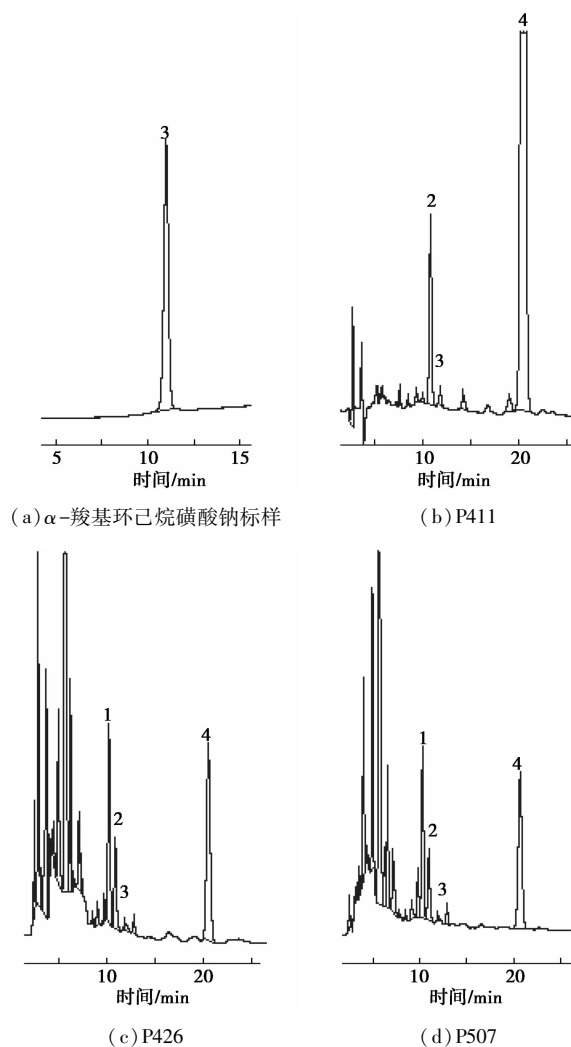
将酰胺化样品 100 g 用氨水中中和至 pH 2.5,结晶分离硫酸铵;再将样品通过  $\Phi 2.0$  cm  $\times$  29 cm 的 OH 型强碱性阴离子柱,使环己烷羧酸、 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸、某些氨基酸(己内酰胺降解)等酸性物质被吸附,然后用质量分数为 5% 的盐酸溶液 300 mL 洗脱该阴离子柱,收集洗脱液;随后将该洗脱液经过 H 型强酸性阳离子柱,进一步吸附分离其中带有胺基官能团的物质。将流出的酸性溶液减压蒸馏至 100 mL,用 300 mL 二氯甲烷萃取 6 次,除去其中的环己基羧酸;溶液进一步浓缩至 30 mL,在冰水浴中,逐次加入少量氢氧化钠中和至 pH 2.5,结晶析出  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸初品,干燥后在乙醇/水中重结晶,110 $^{\circ}$ C 干燥得到 2.0 g 样品。对样品进行色谱分离,显示为单峰。UV<sub>max</sub>: 213 nm;  $\nu_{\text{max}}$ : 2 929, 1 709, 1 451, 1 303, 1 226, 1 197, 1 073;  $\delta_{\text{H}}$ : 2.5, 1.78, 1.3;  $\delta_{\text{C}}^{13}$ : 173.5, 69.5, 29.9, 24.5, 23.1。

### 1.3 液相色谱分析方法的建立

甲苯法生产己内酰胺的各个单元主要有硫酸、

己内酰胺、环己烷羧酸(CCA)、 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸( $\alpha$ -sulfo CCA)、酸性副产、中性副产、挥发性碱及其他有机杂质。针对这种分析体系,有效的分析方法是采用反向离子对色谱对该体系进行分离,然后用外标法对目标产物进行定量分析。

由于分析体系包含环己烷羧酸与发烟硫酸的预混合,酞化酸碱性存在差别,有强酸性预混合样品



1—酸性副产;2— $\alpha$ -羧基环己烷磺酸;3—未知产物;4—环己烷羧酸

图2 色谱分离图

(上接第88页)

- [6] 张兵,凌建华.超滤作为反渗透预处理的应用研究[J].包钢科技,2010,36(3):53-54.
- [7] 芳顿巴赫 R,阿尔布雷希特 R.膜分离方法:超滤和反渗透[M].北京:化学工业出版社,1991.
- [8] Mariola Rajca, Michal Bodzek, Krystyna Konieczny. Application of mathematical models to the calculation of ultrafiltration flux in water treatment[J]. Desalination, 2009, 239(1/2/3): 100-110.
- [9] Malek A, Hawlader M N A. Design and economics of RO seawater

desalination[J]. Desalination, 1996, 105(3): 245-261.

- [10] 卢彦越.反渗透膜法海水淡化过程最优化设计的研究[D].青岛:中国海洋大学,2008:40-50.
- [11] Beaton N C, Klinkowski P R. Industrial Ultrafiltration Design and Application of Diafiltration process[J]. Separ Proc Technol, 1983, 4(2): 1-10.
- [12] Antonio Guadix, Eva Sorensen, Lazaros G. Papageorgiou, et al. Optimal design and operation of continuous ultrafiltration plants[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 235(1/2): 131-138. ■