

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.01.009

矿井水处理聚合氯化铝残留物对超滤膜污染的影向

郑利祥, 郭中权, 毛维东

(煤科集团杭州环保研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

摘要: 针对矿井水混凝处理过程中投加的聚合氯化铝(PAC)残留物对超滤膜的污堵问题, 采用在聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜前投加不同量的 PAC 对矿井水进行混凝和超滤试验, 考察 PAC 不同投加量下浊度、污染指数(SDI)、残留铝含量、跨膜压差(TMP)和归一化膜比通量(NSF)间的相互关系及对超滤膜的影响。结果表明: 当 PAC 投加量为 35~40 mg/L 时, 混凝上清液中 SDI 最小为 5.3, 残留铝含量约为 0.16~0.23 mg/L, 浊度约为 6.0~8.0 NTU。跨膜压差随着 PAC 投加量、残留铝含量和 pH 值的增加而上升。当 PAC 投加量为 40 mg/L、残留铝含量为 0.18 mg/L、pH 值为 4.2~5.2 时, 跨膜压差(TMP)最小值约为 64.8~68.4 kPa。水中残留铝存在形态在不同 pH 值条件下可相互转化, 其聚合态和絮凝体粒径又影响着超滤膜污染, 酸性条件(pH 值为 4.2~5.2)下更有助于减少残留铝对超滤膜的污染。

关键词: 矿井水; 聚合氯化铝; 超滤; 残留铝; 膜污染

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)01-0051-07

Influence of Polyaluminium Chloride Residue on Ultrafiltration Membrane Fouling in Mine Water Treatment

ZHENG Li-xiang, GUO Zhong-quan, MAO Wei-dong

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Aiming at fouling of the ultrafiltration membrane caused by polyaluminium chloride (PAC) residue added in the process of mine water coagulation treatment, different amounts of PAC were added in front of polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane to carry out coagulation and ultrafiltration tests to treat mine water, and the relationships among turbidity, SDI, residual aluminum content, transmembrane pressure (TMP), normalized membrane specific flux(NSF) and their effects on ultrafiltration membranes were investigated under different PAC dosages. When PAC dosage was 35-40 mg/L, the minimum SDI in the supernatant was 5.3, the residual aluminum content was 0.16-0.23 mg/L, and the turbidity was 6.0-8.0 NTU. The TMP value increased with the increase of PAC dosage, residual aluminum content and pH value. When PAC dosage was 40 mg/L, the residual aluminum content was 0.18 mg/L, the pH value was 4.2-5.2, the minimum TMP was 64.8-68.4 kPa. The morphology of residual aluminum in water could be converted to each other under different pH values, and the polymeric state and flocculent particle size also affected the membrane fouling. Therefore, acid condition (pH of 4.2-5.2) was more helpful to reduce the pollution of residual aluminum to

ultrafiltration membrane.

Key words: mine water; polyaluminium chloride; ultrafiltration; residual aluminum; membrane fouling

随着矿区水资源的日益短缺,作为第二水源的矿井回用水越来越受到人们重视^[1-2],传统的矿井水处理工艺已经不能满足要求^[3]。近些年来,膜分离技术处理矿井水的研究和应用逐渐增多^[4],但是膜污染始终是限制技术发展的瓶颈^[5-8]。

合理设置预处理工艺可减轻膜污染,提高对污染物的去除效率。目前,膜前预处理的主要方法是混凝、沉淀(澄清)、过滤。通过预处理工艺控制膜系统进水的无机颗粒物、有机质,从而控制膜污染^[9-10]。聚合氯化铝(PAC)是水处理工艺中最常用的混凝剂。有研究表明,混凝对减轻超滤膜污染是有效果的,但是过量的混凝剂会污染超滤膜,表现在残留混凝剂对膜造成新的影响^[11-12]。

对长期运行后的超滤膜组件清洗液中金属离子进行分析发现^[13],清洗液中金属总含量可达19.25 mg/L,其中铝含量达到15.21 mg/L,铝在金属总量中的占比高达79%。笔者采用聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜过滤不同投加剂量PAC的矿井水进行试验,以浊度、污染指数(SDI)作为超滤膜污染的预测指数,以跨膜压差(TMP)和归一化膜比通量(NSF)作为超滤膜污染表征指标,考察不同PAC投加量下混凝出水浊度、SDI、残留铝、跨膜压差和归一化膜比通量间的相互关系及其对超滤膜的影响。

1 试验材料与方法

1.1 水质与试剂及材料

水质:试验用水取自山东省3个煤矿的含悬浮物矿井水,取样分析后水质情况如表1所示。可见,矿井水中的残留铝含量均大于0.07 mg/L。

表1 煤矿矿井水水质指标

Tab.1 Water quality indexes of mine water

项 目	A 矿	B 矿	C 矿
水温/℃	22 ~ 25	24 ~ 28	26 ~ 31
pH 值	6.5 ~ 7.3	6.8 ~ 7.5	7.2 ~ 8.2
浊度/NTU	225 ~ 255	230 ~ 312	280 ~ 342
铝含量/ (mg · L ⁻¹)	0.13 ~ 0.15	0.11 ~ 0.13	0.07 ~ 0.09
COD/ (mg · L ⁻¹)	20 ~ 30	10 ~ 25	20 ~ 40
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.045 ± 0.002	0.032 ± 0.002	0.038 ± 0.002

试剂:聚合氯化铝(PAC,河南金辰,有效成分 > 30%,浓度 10%),盐酸(HCl,工业级,含量 > 31%,上海环发化工),氢氧化钠(NaOH,工业级,沧州荣庆化工)。

材料:试验所采用的超滤膜组件为高强度中空纤维膜,膜材料为亲水性聚偏氟乙烯(PVDF),膜壳材料为聚氯乙烯(U-PVC),主要参数见表2。

表2 超滤膜主要运行参数

Tab.2 Main operating parameters of ultrafiltration membrane

项 目	数值
有效膜面积/m ²	51
公称孔径/μm	0.03
膜组件容量/L	35
过滤通量(25℃)/(L · m ⁻² · h ⁻¹)	40 ~ 120
运行 pH 值	2 ~ 11
过滤方式	外压式死端过滤
运行温度/℃	1 ~ 40
最大运行跨膜压差/kPa	210
最大进水压力(20℃)/kPa	625
最大反洗压力/kPa	250

1.2 仪器与方法

仪器:电子天平(奥豪斯 AR224CN,美国);混凝试验六联搅拌机(ZR4-6,中国);恒温水浴锅(XMTD203,中国);紫外可见分光光度计(752N,中国);便携式液体浊度仪(哈希 1900C,美国);Zeta 电位仪(JS94H-2,中国);pH 计(PHS-3E,中国)。

方法:混凝条件为 280 r/min 快速搅拌 1 min, 120 r/min 中速搅拌 1 min, 60 r/min 慢速搅拌 15 min。搅拌后上清液静置 15 min,取上清液进行测试。残留铝含量的测定采用《化学试剂 铝测定通用方法》(GB/T 9734—2008)中的铬天青 S 分光光度法和玫红三羟酸铵分光光度法,检测范围分别为 0.01 ~ 0.20 mg/L 和 0.4 ~ 2 mg/L。

SDI 的测定是待测水样在一定压力下连续通过直径 47 mm 的微孔滤膜(0.45 μm)条件下进行,计算公式如下:

$$SDI = \frac{(1 - \frac{T_i}{T_f}) \times 100}{15} \quad (1)$$

式中: T_i 为滤得 500 mL 水所需的时间; T_f 为 15 min 后再次滤得 500 mL 水所需时间;15 为过滤时间 15 min。

试验中利用转子流量计测定超滤膜的进出水量,得到实测膜通量(J)。利用在线压力传感器读取超滤膜组件始末端压力,计算得到实测跨膜压差(TMP)和归一化膜比通量(NSF)。归一化膜比通量计算公式如下:

$$NSF = \frac{SF_2}{SF_1} = \frac{J_2}{TMP_2 \cdot A} / \frac{J_1}{TMP_1 \cdot A} = \frac{J_2}{J_1} \cdot \frac{TMP_1}{TMP_2} \quad (2)$$

式中: SF_1 、 SF_2 分别为开始和结束时的膜比通量; J_1 、 J_2 分别为开始和结束时的膜通量; TMP_1 、 TMP_2 分别为开始和结束时的实测跨膜压差; A 为膜面积。

铝形态分析方法:采用 Al - Ferron 逐时络合比色法。Ferron 试剂的磺酸基官能团与羟基竞争铝离子,发生铝离子的解离络合反应,由于铝形态的分子大小及羟基结构的解体转化情况差异较大,导致不同铝形态的反应速度差别较大,即可确定不同铝形态分布^[14-15]。

试验中残留铝在水中的存在形态还受到 pH 值的影响。残留铝在水中主要存在水解和聚合的特性,表现为 pH 值为 4 ~ 5 时,水中铝形态以 Al^{3+} 为主,同时有少量的 $AlOH^{2+}$; pH 值为 5 ~ 8 时,铝的水解聚合形态以 $Al(OH)_3$ 为主,同时有少量的 $[Al(OH)_2]^+$; pH 值为 8 ~ 10 时,铝的水解聚合形态以 $[Al(OH)_4]^-$ 为主,兼有少量 $[Al(OH)_5]^{2-}$ 。铝形态主要可以分为三大类,即单体络合态铝、中间聚合态铝和胶体态铝。其中单体络合态铝主要包括 Al^{3+} 、 $AlOH^{2+}$ 、 $[Al(OH)_2]^+$ 等单体铝及 $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ 类低聚态;中间聚合态铝主要包括 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$;胶体态铝主要包括 $Al(OH)_3(am)$ 类氢氧化物沉淀、 $[(AlO_4)_2Al_{28}(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ 高聚态铝^[16]。

1.3 装置与流程

试验主要在室温条件下进行,向矿井水中投加不同量的 PAC 改变水中的浊度、SDI 和残留铝含量。试验装置主要由反应沉淀器、进水泵、砂滤器、超滤膜组件、计量仪表等组成,如图 1 所示。矿井水处理量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,通过加药泵以 $1.5 \sim 3.0 \text{ L/h}$ 的流量投加 PAC 进入反应沉淀器。矿井水与 PAC 在反应沉

淀器内搅拌后静置沉淀,取上清液。上清液经砂滤器过滤后进入超滤膜组件进行再过滤,过滤通量为 $70 \sim 100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,跨膜压差运行范围为 $180 \sim 200 \text{ kPa}$,出水进入产水箱。超滤膜气水反冲洗过程中,产水经反洗泵增压,气由空压机供应,冲洗阀门开启时进行反冲洗,反冲洗排水由管道排出。反冲洗压力为 $200 \sim 220 \text{ kPa}$,反冲洗水量为 $8 \sim 9 \text{ m}^3/\text{h}$,一次反洗时间为 40 s。

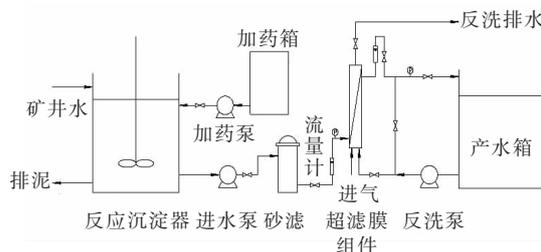


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

2 结果与讨论

2.1 残留铝对超滤膜的影响

2.1.1 PAC 投加量对残留铝和浊度的影响

图 2 为矿井水投加 PAC 混凝后上清液中残留铝含量和浊度随投加量的变化。

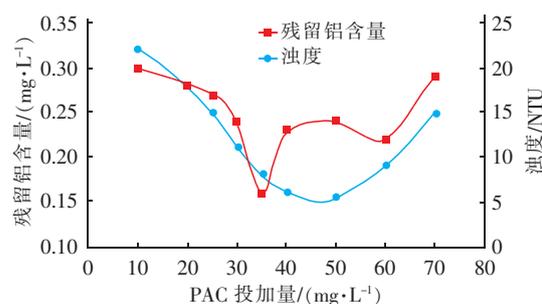


图2 PAC 投加量对残留铝含量和浊度的影响

Fig. 2 Effect of PAC dosage on residual aluminum content and turbidity

由图 2 可知,在投加量小于 70 mg/L 的范围内,随着 PAC 投加量的增加,上清液中残留铝含量和浊度呈先下降后上升的变化趋势,但两者变化不同步,浊度变化比残留铝滞后。PAC 投加量较小时,以溶出性铝离子为主,因絮凝沉淀带出的铝较少,导致上清液中残留铝含量较高。随着 PAC 投加量的增加,铝的水解反应增强,大部分水解聚合态铝与絮体结合后沉淀而被去除,上清液中残留铝含量和浊度随之减少。残留铝由 0.30 mg/L 下降至 0.16 mg/L ,

下降46.7%。浊度由22.0 NTU下降至5.5 NTU,下降75.0%。继续增加PAC投加量,残留铝含量和浊度增加,这是因为体系中缺少了絮体成核条件和自身水解产物增多。当PAC投加量为35 mg/L时,残留铝含量最低,约为0.16 mg/L。当PAC投加量为35~40 mg/L时,浊度约为6.0~8.0 NTU。当PAC投加量为48 mg/L时,浊度最低,约为5.5 NTU。

另外,由图2可知,当PAC投加量为30~50 mg/L时,上清液中残留铝含量约为0.16~0.25 mg/L,浊度约为5.5~12.0 NTU。图3给出了PAC投加量在30~50 mg/L时3次试验中残留铝含量和浊度对SDI的影响。

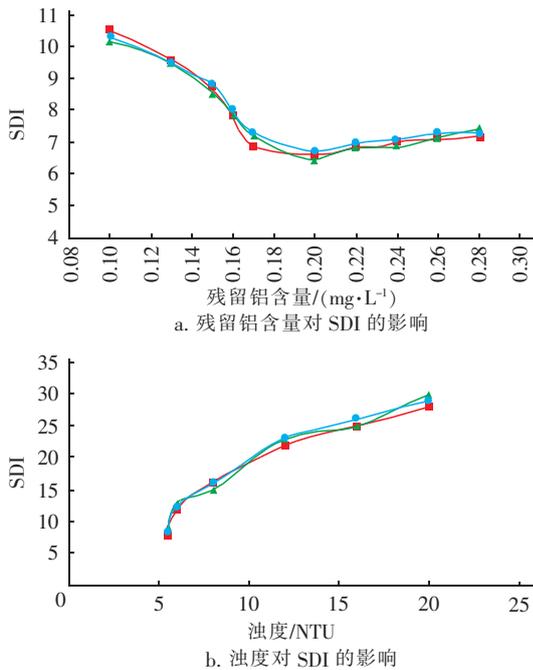


图3 残留铝含量和浊度对SDI的影响
Fig.3 Effect of residual aluminum content and turbidity on SDI

由图2可知,当PAC投加量在30~50 mg/L时,随着PAC投加量的增加,残留铝含量曲线由陡降变为上升,而浊度曲线一直下降。结合图3分析,当PAC投加量在30~50 mg/L时,SDI曲线随着残留铝含量的增加先下降后缓慢上升,随着浊度的减少而持续下降。进一步地,由图3(a)分析可得,当残留铝含量为0.18 mg/L(即PAC投加量为32 mg/L)时,SDI达到最低值,约为6.5;由图3(b)分析可得,当浊度为5.5 NTU(即PAC投加量为48 mg/L)时,SDI达到最低值,约为8.0。

当PAC投加量在30~50 mg/L范围时测得的砂滤出水SDI随PAC投加量的变化如图4所示。

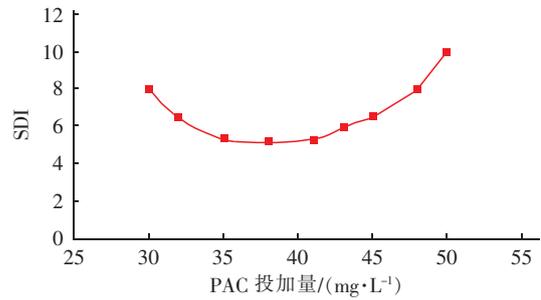


图4 PAC投加量对砂滤出水SDI的影响

Fig.4 Effect of PAC dosage on SDI of sand filter effluent

由图4可知,在PAC投加量为30~50 mg/L时砂滤出水中SDI随着PAC投加量的增加呈先下降后上升的变化趋势。当PAC投加量为35~40 mg/L时,SDI处于最低值,约为5.3,此时残留铝含量约为0.16~0.23 mg/L。

2.1.2 残留铝含量对跨膜压差的影响

PAC最佳投加量(35~40 mg/L)和过量投加(>40 mg/L)时,混凝沉淀器出水经砂滤器过滤后,浊度可保持在1.0 NTU。残留铝含量分别为0.18、0.25、0.38 mg/L时,控制pH值为7.0~8.0,其他条件相同情况下出水以80 L/(m²·h)通量流入超滤膜,考察残留铝对跨膜压差的影响,结果见图5。

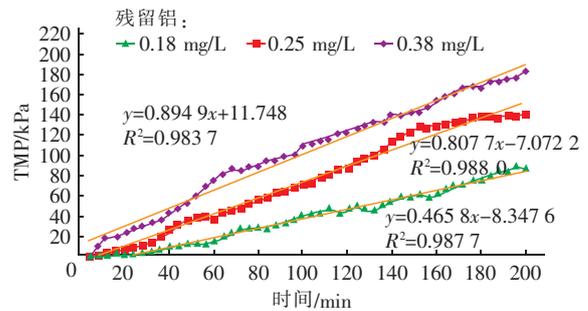


图5 残留铝含量对跨膜压差的影响

Fig.5 Effect of residual aluminum content on TMP

由图5可知,跨膜压差随着残留铝含量的增加而增加。当残留铝含量为0.18 mg/L(PAC投加量为40 mg/L)时,过滤200 min后的TMP值为88.2 kPa;当残留铝含量为0.25 mg/L(PAC投加量为60 mg/L)时,过滤200 min后的TMP值为140.4 kPa;当残留铝含量为0.38 mg/L(PAC投加量为80 mg/L)时,过滤200 min后的TMP值为181.8 kPa。

拟合分析发现,残留铝含量为0.18 mg/L的拟

合线斜率为0.465 8;残留铝含量为0.25 mg/L的拟合线斜率为0.807 7;残留铝含量为0.38 mg/L的拟合线斜率为0.894 9。可知当残留铝含量为0.18 mg/L时,TMP增长趋势最小,单位时间内TMP增长速率为0.441 kPa/min。而残留铝含量为0.38 mg/L时,TMP增长趋势最大,单位时间内TMP增长速率为0.909 kPa/min。

投加过量PAC(>40 mg/L)过滤200 min后超量残留铝含量对跨膜压差的影响见图6。

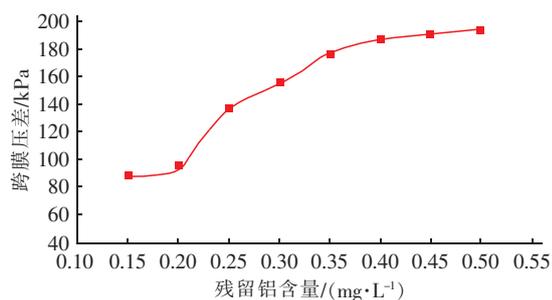


图6 超量残留铝含量对跨膜压差的影响

Fig. 6 Effect of excess residual aluminum content on TMP

由图6可知,跨膜压差随着残留铝含量的增加而增加。初期残留铝含量位于最低范围值(0.16~0.23 mg/L),对跨膜压差的影响较小。之后跨膜压差随着超量残留铝含量的增加而缓慢上升,超量残留铝对超滤膜的污染影响增大。超量残留铝含量由0.20 mg/L增大至0.50 mg/L时,相应的跨膜压差由95.4 kPa上升至194.4 kPa,上升了50.9%。

2.2 不同pH值下铝形态对膜污染的影响

试验进水残留铝含量为0.18~0.20 mg/L,以不同pH值运行条件下控制铝的聚合形态转化从而考察其对超滤膜污染的影响,结果如图7所示。

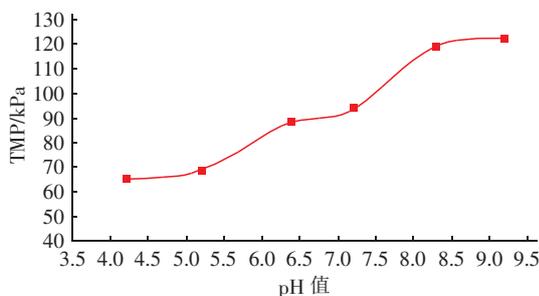


图7 pH值对跨膜压差的影响

Fig. 7 Effect of pH values on TMP

由图7可知,随着pH值的增加TMP值随之提高。从变化曲线上看呈现三级阶梯增长。当pH值为4.2~5.2时,TMP范围值为64.8~68.4 kPa;当

pH值为6.4~7.2时,TMP范围值为88.2~93.6 kPa;当pH值为8.3~9.2时,TMP范围为118.8~122.4 kPa。可以认为,酸性条件(pH值为4.2~5.2)下对超滤膜的影响低于中性(pH值为6.4~7.2)和碱性条件(pH值为8.3~9.2)。试验还考察了最佳pH值为5.2条件下与中性(pH值为6.5)和碱性条件(pH值为8.5、9.2)下对超滤膜归一化膜比通量的影响,结果如图8所示。

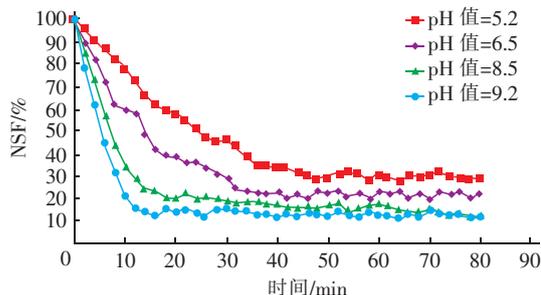


图8 pH值对归一化膜比通量的影响

Fig. 8 Effect of pH values on NSF

由图8可知,当pH值为5.2时NSF值下降速度为1.48%/min,当pH值为9.2时NSF值下降速度为5.43%/min。可以看出,pH值较低时的NSF值下降速度明显慢于pH值较高时,可以认为在pH值较低时膜污染程度轻,这与图7试验结果一致,即酸性条件下对超滤膜的影响低于中性和碱性条件。

2.3 不同pH值下铝形态的影响

铝形态在不同pH值下形成絮凝体的平均粒径也不同,如图9所示。

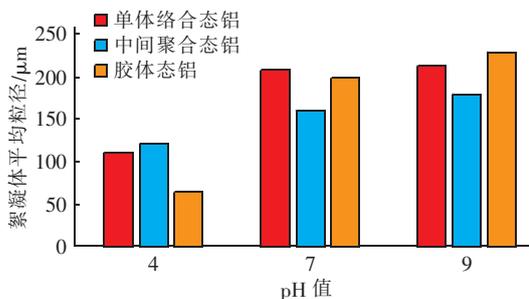


图9 不同pH值下铝形态对絮凝体平均粒径的影响

Fig. 9 Effect of Al species on floc average size at different pH value

由图9可知,在pH值为4的条件下,絮凝体粒径中间聚合态铝>单体络合态铝>胶体态铝;随着pH值增长至7,絮凝体粒径单体络合态铝>胶体态铝>中间聚合态铝;而在pH值为9的条件下絮凝体平均粒径胶体态铝>单体络合态铝>中间聚合

态铝。尽管不同铝形态下形成的絮凝体平均粒径远大于超滤膜公称孔径(0.03 μm),在前置砂滤过程中去除了大部分,但残留的铝形态絮凝体仍会被超滤膜截留一部分,而且从存在形态和平均粒径而言,pH值为9条件下絮凝体被截留的数量和几率较大,这也就说明了在中性和碱性条件下超滤膜污染较大的原因。

3 结论

① 在山东省3个煤矿矿井水中,残留铝含量均大于0.07 mg/L。PAC投加量为35~40 mg/L时,上清液中SDI最小值为5.3,残留铝含量约为0.16~0.23 mg/L,浊度约为6.0~8.0 NTU。

② 跨膜压差随着PAC投加量和残留铝含量的增加而上升。PAC投加量为40 mg/L时,残留铝含量为0.18 mg/L,TMP值为88.2 kPa;PAC投加量为60 mg/L时,残留铝含量为0.25 mg/L,TMP值为140.4 kPa;PAC投加量为80 mg/L时,残留铝含量为0.38 mg/L,TMP值为181.8 kPa。

③ 跨膜压差随着pH值的增加而上升。当pH值为4.2~5.2时,跨膜压差处于最低值64.8~68.4 kPa;当pH值为6.4~7.2时,跨膜压差为88.2~93.6 kPa;当pH值为8.3~9.2时,跨膜压差为118.8~122.4 kPa。

④ 残留铝在水中的存在形态受pH值影响,同时其又影响SDI膜污染潜能。酸性条件(pH值为4.2~5.2)更有助于减少残留铝对超滤膜的污染。

参考文献:

[1] 周如禄,高亮,郭中权,等. 煤矿矿井水井下直接处理及循环利用[J]. 中国给水排水,2013,29(4):71-74,79.
ZHOU Rulu, GAO Liang, GUO Zhongquan, *et al.* Underground direct treatment and recycle of coal mine water[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(4): 71-74,79(in Chinese).

[2] 郭中权,王守龙,朱留生. 煤矿矿井水处理利用实用技术[J]. 煤炭科学技术,2008,36(7):3-5.
GUO Zhongquan, WANG Shoulong, ZHU Liusheng. Applied technology of mine water treatment and utilization[J]. Coal Science and Technology, 2008, 36(7):3-5(in Chinese).

[3] 孙亚军,陈歌,徐智敏,等. 我国煤矿区水环境环境现

状及矿井水处理利用研究进展[J]. 煤炭学报,2020,45(1):304-316.

SUN Yajnu, CHEN Ge, XU Zhimin, *et al.* Research progress of water environment, treatment and utilization in coal mining areas of China[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1):304-316(in Chinese).

[4] 朱泽民,刘晨. 超滤膜-反渗透双膜法在甘肃某矿井水处理中的应用[J]. 给水排水,2019,45(6):77-81.

ZHU Zemin, LIU Chen. Application of a mine water treatment station with ultrafiltration-reverse osmosis double membrane process in Gansu Province[J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45(6):77-81(in Chinese).

[5] 张耀宗,王启山,丁莎莎,等. 超滤膜处理地水过程中膜污染的研究进展[J]. 水处理技术,2009,35(11):12-16.

ZHANG Yaozong, WANG Qishan, DING Shasha, *et al.* Development of UF membrane fouling in treating surface water[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(11):12-16(in Chinese).

[6] LAINE J M, CAMPOS C, BAUDIN I, *et al.* Understanding membrane fouling: a review of over a decade of research[J]. Water Science and Technology - Water Supply, 2003, 3(5/6):155-164.

[7] 肖振华,杨凤林,付志敏,等. 不同混凝剂对RO膜污染影响的研究[J]. 环境科学与技术,2009,32(5):150-153.

XIAO Zhenhua, YANG Fenglin, FU Zhimin, *et al.* Effect of different coagulants on RO membrane fouling[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(5):150-153(in Chinese).

[8] 熊作鹏,肖峰,陈莉,等. 高效聚合氯化铝对超滤膜污染影响的中试研究[J]. 环境工程学报,2012,6(10):3393-3398.

XIONG Zuopeng, XIAO Feng, CHEN Li, *et al.* A pilot study on influence of high performance poly-aluminum chloride on ultrafiltration membrane fouling[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(10):3393-3398(in Chinese).

[9] CAMPINAS M, ROSA M J. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems[J]. Water Research, 2010, 44(5):1636-1644.

[10] HOWE K J, CLARK M M. Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance[J].

(下转第63页)