

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.21.007

超滤-纳滤双膜工艺处理黄河水的中试研究

周全¹, 张 焱², 张程炯¹, 沙 净¹, 吴 剑²

(1. 郑州楷润市政工程设计有限公司, 河南 郑州 450000; 2. 郑州水务集团有限公司, 河南 郑州 450007)

摘 要: 针对黄河水的处理,构建了一套超滤-纳滤双膜工艺中试系统(处理能力为 $6\text{ m}^3/\text{h}$),考察其处理效果和能耗。纳滤系统对电导率和总硬度的平均去除率分别为90.64%和94.96%;通过碱洗+酸洗的化学清洗,系统可以恢复97%的除污效果。系统废水箱内发现大量碳酸钙沉淀物,导致废水箱内浓水的溶解性总固体(TDS)降低了18%,而利用氢氧化钙最高可以降低30.21%的浓水TDS,使其达到 820 mg/L ,满足直接排入城镇下水道的要求。纳滤系统在较高的运行压力、较大的流量和较高的原水温度下,能耗较低,最优工况下的能耗为 $0.780\text{ 9 kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。通过多元回归分析,可以用回归方程表征运行压力、流量、原水温度对纳滤系统能耗的影响。

关键词: 黄河水; 超滤; 纳滤; 浓水排放

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)21-0043-05

Pilot Study on Treatment of Yellow River Water through Ultrafiltration-Nanofiltration Hybrid Membrane Process

ZHOU Quan¹, ZHANG Yao², ZHANG Cheng-jiong¹, SHA Jing¹, WU Jian²

(1. Zhengzhou Kairun Municipal Engineering Design Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China;
2. Zhengzhou Water Group, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: A pilot system of ultrafiltration(UF)-nanofiltration(NF) hybrid membrane process with a processing capacity of $6\text{ m}^3/\text{h}$ was established for the treatment of Yellow River water, and its treatment performance and energy consumption were examined. The average removal efficiencies of the NF system for conductivity and total hardness were 90.64% and 94.96%, respectively. The NF system was capable of restoring 97% of its decontamination capacity through alkali cleaning and acid cleaning. A considerable amount of calcium carbonate precipitate was discovered in the wastewater tank, leading to an 18% reduction in the concentrate TDS. Meanwhile, the application of calcium hydroxide could decrease the concentrate TDS by up to 30.21%, enabling it to reach 820 mg/L and fulfilling the requirements for direct discharge into the urban sewer. The NF system exhibited lower energy consumption under higher operating pressure, higher flow rate, and higher raw water temperature. The energy consumption under the optimal working condition was $0.780\text{ 9 kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$. Through the application of multiple regression analysis, the influences of operating pressure, flow rate, and raw water temperature on the energy consumption of the NF system could be delineated by the regression equation.

Key words: Yellow River water; ultrafiltration; nanofiltration; concentrate discharge

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2023YFC3208000)

Z市是一座黄河水和南水北调水双水源供水的城市,两种水源在水质指标上存在许多差异,特别是离子(氯离子、硫酸根离子)浓度和总硬度的差别较大。由于Z市现有水厂所采用的常规处理工艺和臭氧/活性炭深度处理工艺对水中离子及总硬度均无明显去除效果,采用黄河水为原水的水厂出水相应指标远高于以南水北调水为原水的水厂出水,两种出厂水饮用的口感和观感相差甚远,因此,供水企业经常受到用户的投诉。

作为第三代城市饮用水净化工艺的膜技术,特别是超滤-纳滤双膜工艺,对水中离子及总硬度的去除效果显著,被越来越广泛地应用于市政饮用水处理领域^[1-2]。为此,Z市供水企业拟对以黄河水为主要水源的D水厂进行升级改造,增设超滤-纳滤双膜处理工艺,专门用于去除黄河水中的离子和总硬度。建成后D水厂将成为第一座使用双膜工艺处理黄河水的水厂,该水厂生产规模为 $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,其中 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 规模采用“沉淀+臭氧/活性炭+超滤”工艺,另外 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 规模采用“沉淀+超滤+纳滤”工艺,两套系统出水经过混合后出厂,达到同城同质的供水目标。

为了初步考察双膜工艺对黄河水的处理效果及能耗情况,并为未来D水厂完成升级改造后的运行和管理提供基础数据和技术支撑,Z市供水企业在以黄河水为原水的H水厂先期建设了一套超滤-纳滤双膜工艺中试系统(处理规模为 $6 \text{ m}^3/\text{h}$)。

1 试验装置与方法

1.1 中试进水水质

中试系统位于Z市H水厂,该水厂采用黄河水为原水,现有工艺为“臭氧/活性炭”深度处理工艺(预臭氧→折板反应→平流沉淀→砂滤→后臭氧→炭滤)。中试系统采用H水厂砂滤出水为原水,试验期间的水质指标如下:pH为8.02~8.39(平均值为8.18),水温为3.7~24.9℃(平均值为12.0℃),电导率为584~1 103 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (平均值为865.58 $\mu\text{S}/\text{cm}$),总硬度为252~306 mg/L (平均值为267.81 mg/L),硫酸根离子为119.20~175.72 mg/L (平均值为137.63 mg/L),氯离子为74.90~112.88 mg/L (平均值为85.77 mg/L),钙离子为47.40~63.90 mg/L (平均值为53.26 mg/L),镁离子为20.20~27.60 mg/L (平均值为22.97 mg/L)。

1.2 双膜工艺中试系统

双膜工艺中试系统以“浸没式超滤+一级二段式纳滤”为主体,工艺流程如图1所示。

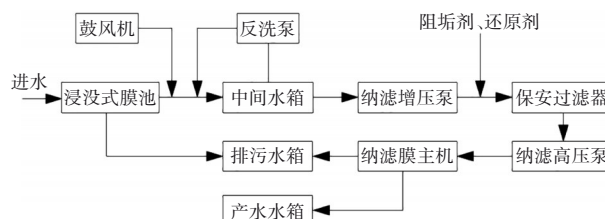


图1 双膜工艺中试系统流程

Fig.1 Flow chart of UF-NF hybrid membrane process

超滤系统采用浸入式聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维复合膜组件,总膜面积为 300 m^2 ,产水通量为 $25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,产水率为95%,产水模式设定为重力过滤,控制方式选择恒流过滤,每15 d进行一次维护性清洗(清洗剂采用次氯酸钠),每6个月进行一次恢复性清洗(清洗剂采用次氯酸钠和柠檬酸)。超滤系统主要去除水中的胶体和悬浮物,设计出水污染密度指数(SDI) <5 ,以期纳滤系统提供合格的进水。

一级二段式纳滤系统采用6支8英寸(1英寸约为2.54 cm)的低压纳滤膜元件,纳滤膜为架桥芳香族聚酰胺复合膜,单支膜元件的有效膜面积为 37 m^2 ,最低脱盐率为95%,产水通量为 $27 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,回收率为80%,根据试验需要选择相应的产水控制方式,每个运行周期进行一次酸性清洗(清洗剂采用柠檬酸),每3个月进行一次酸性+碱性清洗(清洗剂采用柠檬酸和氢氧化钠)。

1.3 分析项目及方法

pH: PHSJ-4f雷磁酸度计;电导率: DDB-303A便携式电导率仪;总硬度: 乙二胺四乙酸二钠滴定法;硫酸根离子、氯离子、钙离子、镁离子: 赛默飞ICS-1100离子色谱仪;沉积物成分分析: 扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱仪(EDX)。

2 结果与讨论

2.1 中试系统处理效果

2.1.1 对电导率的去除效果

双膜工艺中试系统对电导率的去除效果见图2。中试时间跨越冬季、春季和夏季,进水电导率变化较大,并随着温度的升高而升高,整体在584~1 103 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间;经超滤系统处理后,出水电导率在576~1 102 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,平均去除率仅为1.29%;

而再经纳滤系统处理后,出水电导率降为47~130 $\mu\text{S}/\text{cm}$,去除率均在87%以上,平均去除率为90.64%。可以看出,相对于纳滤系统,超滤系统对电导率的去除效果可以忽略不计,即双膜工艺对离子的去除完全依靠纳滤系统。

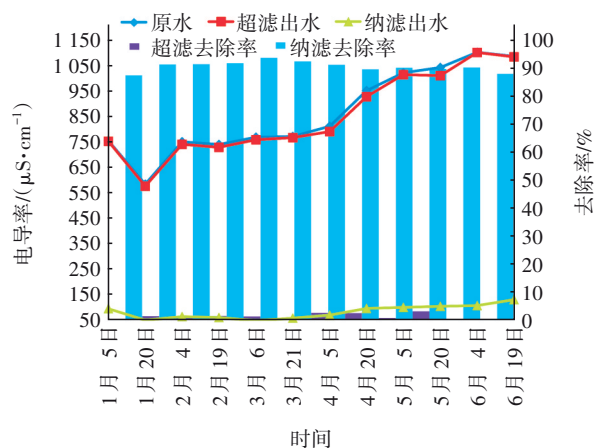


图2 对电导率的去除效果

Fig.2 Removal of conductivity

2.1.2 纳滤系统存在的浓水排放问题

中试装置的纳滤系统回收率为80%,根据理论计算,浓水电导率应为进水的4倍左右,试验期间浓水电导率最高可达到4490 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。一般粗略计算时,电导率=2倍的总溶解性固体(TDS),故此时浓水的TDS约为2245 mg/L。根据《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)的要求,当水中的TDS浓度超过2000 mg/L时,不允许直接排入城镇下水道。

D水厂纳滤系统回收率设计值为90%,如果以本试验周期内原水水质进行理论计算,D水厂纳滤系统浓水电导率将高达11020 $\mu\text{S}/\text{cm}$,则浓水TDS约为5510 mg/L,远远超过GB/T 31962—2015的限值,水厂浓水排放问题凸显。

从目前国内几个大型纳滤水厂如福州长乐二水厂($10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$)、张家港第四水厂($10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$)、太仓第二水厂($5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$)等已经批复的环评文件来看,环保部门批复均同意将纳滤浓水直接排入水体。但是这些水厂都靠近较大水域,可将浓水直接排放,例如福州长乐二水厂的纳滤浓水直接排入大海,不会对当地水体环境造成污染。而对于类似Z市的内陆城市,周边无接收浓水的较大水域,若建设纳滤水厂,浓水排放将是一个亟待解决的问题。

另外,在中试装置的废水箱内发现有大量沉淀

产生,对沉淀物进行SEM和EDX分析,结果显示沉淀物主要为碳酸钙。经检测,废水箱中的电导率为3680 $\mu\text{S}/\text{cm}$,比浓水出口处下降了18%。主要原因是废水箱中大量水垢析出后,降低了废水的硬度,说明可以通过去除浓水硬度来达到降低浓水TDS的效果。据文献报道,结晶造粒流化床系统具有一定的去除TDS能力,而且投加氢氧化钙相比投加氢氧化钠更利于降低出水的电导率^[3]。

为此,对利用氢氧化钙降低浓水电导率的设想进行了烧杯试验验证。试验中,纳滤系统浓水电导率为2350 $\mu\text{S}/\text{cm}$,随着氢氧化钙投加量的增加,浓水电导率呈现先下降后升高的趋势,当氢氧化钙投加量为500 mg/L时,浓水电导率最低,达到1640 $\mu\text{S}/\text{cm}$,去除率为30.21%,此时浓水TDS≈820 mg/L,可满足GB/T 31962—2015的要求。

根据上述研究,建议在进行内陆城市的双膜水处理工艺设计中,工艺末端宜增设浓水处理设备,以满足环保要求。根据文献报道^[3],采用结晶造粒流化床作为主要的浓水处理设备,不失为一种有效的方法,但其处理量尚不足以满足大型水厂浓水处理的需求,因此,业界应加大浓水处理研究力度,推陈出新,开发适合市政供水的浓水处理工艺。

2.1.3 对总硬度的去除效果

双膜工艺对总硬度的去除效果见图3。

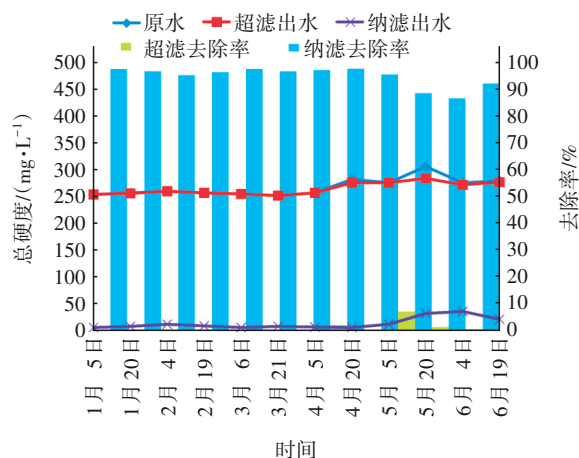


图3 对总硬度的去除效果

Fig.3 Removal of total hardness

从图3可以看出,双膜工艺对总硬度的去除效果显著。中试系统进水的总硬度为252~306 mg/L,较南水北调水高出125 mg/L左右,煮沸后可见大量白色漂浮物,感官性状较差。经超滤系统处理后,

出水总硬度相比进水无明显变化,平均去除率仅为0.99%;再经纳滤系统处理后,出水总硬度为6~36 mg/L,平均去除率为94.96%。纳滤膜运行5个月后表面出现污堵现象,总硬度去除率最低降至86.77%,经碱洗+酸洗后,总硬度去除率可提升至92.34%,恢复了97%的去除效果。

整体来看,超滤系统对总硬度没有去除能力,而纳滤系统可将水中总硬度几乎完全去除。未来在D水厂的运行中,双膜工艺出水与水厂常规处理工艺出水按不低于1:1的比例混合,混合后出水总硬度可与以南水北调水为原水的水厂出水保持一致,在总硬度指标上达到同城同质供水的要求。

2.2 运行能耗分析

双膜工艺的能耗主要来源于系统动力设备,即超滤系统的抽吸泵、反洗泵和鼓风机,纳滤系统的增压泵、高压泵和化学清洗泵,以及中试系统的产水提升泵和排水泵等,这些设备的电耗主要与运行压力、流量、进水温度、泵效率、泵运行工况、膜污堵程度和管道水头损失等有关。本研究重点分析运行压力、流量和进水温度的影响,其中流量分析中包含泵效率和泵运行工况的影响,进水温度分析中包含膜污堵程度的影响。

由于双膜工艺的能耗主要来自纳滤系统,因此本研究重点对纳滤系统进行分析,纳滤系统的能耗主要来自高压泵,这是未来水厂中的主要能耗来源,理论上,进水温度越低、运行压力越高、产水流量(系统产水率相同的条件下)越小,高压泵的能量输出就越大。

2.2.1 运行压力对纳滤系统能耗的影响

设定中试装置中纳滤系统的回收率为83%、膜通量为20 L/(m²·h),调整一段进水压力为660~1 010 kPa,恒压运行,记录不小于24 h的系统耗电量和产水量,计算该运行时段内纳滤系统的平均吨水能耗,纳滤系统在冬季(进水温度在10℃以下)的能耗随运行压力的变化见图4。可以看出,随着运行压力的增大,纳滤系统的能耗呈阶梯式下降趋势。最不利工况下吨水能耗可达到1.4 kW·h/m³以上,最优工况下吨水能耗为0.8 kW·h/m³左右。这是因为系统产水量与运行压力呈正相关,随着运行压力的增大,系统产水量也将增大,虽然压力升高会使系统高压泵的能量输出增加,但是平均到吨水能耗上,还是呈现出一种节能的状态。

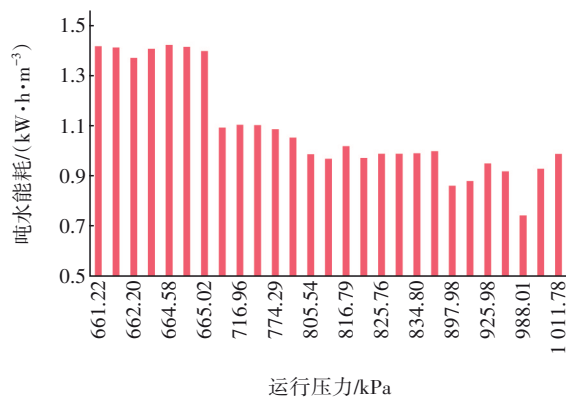


图4 运行压力对纳滤系统能耗的影响

Fig.4 Influence of operating pressure on energy consumption of NF system

2.2.2 流量对能耗的影响

设定中试装置中纳滤系统的回收率为70%、膜通量为21 L/(m²·h),调整产水流量为3.84~5.34 m³/h,恒流运行,记录不小于24 h的系统耗电量和产水量,计算该运行时段内纳滤系统的平均吨水能耗,纳滤系统能耗随产水流量的变化见图5。可以看出,纳滤系统能耗随产水流量的增大而减小,最优工况的吨水能耗在0.80 kW·h/m³左右,最不利工况的吨水能耗在0.96 kW·h/m³左右。

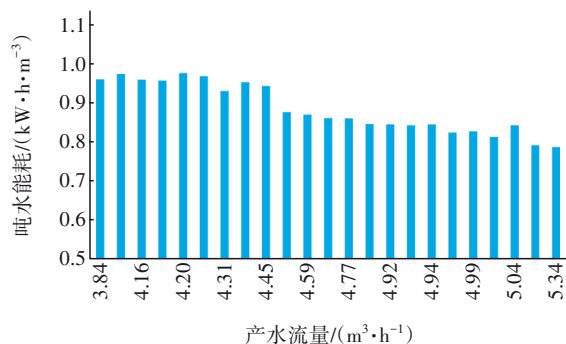


图5 产水流量对纳滤系统能耗的影响

Fig.5 Influence of flow rate on energy consumption of NF system

2.2.3 温度对能耗的影响

选择冬季和春季的纳滤系统运行数据,分析进水温度对纳滤系统能耗的影响。设定中试装置中纳滤系统的回收率为74%、膜通量为22 L/(m²·h)、一段进水压力为600 kPa,恒压运行,记录不小于24 h的系统耗电量、产水量和该时间段内进水平均温度,计算该运行时段内纳滤系统的平均吨水能耗,进水温度对纳滤系统能耗的影响见图6。可以看出,纳滤系统能耗受进水温度的影响较大,平均吨

水能耗维持在 $0.7809 \sim 0.9614 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 之间,总体变化趋势是随着温度的升高而下降。当水温从 8°C 升高到 19°C 时,纳滤系统能耗下降18%,这与水的黏度有关,随着温度的升高,水的黏度下降,通过膜孔的能量消耗也有所下降。但是当水温从 19°C 升高到 24°C 时,纳滤系统能耗增加了4%,这与纳滤系统长时间运行中发生了一定程度的污堵有关。

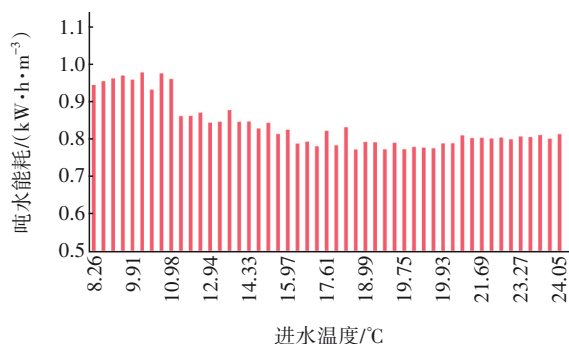


图6 进水温度对纳滤系统能耗的影响

Fig.6 Influence of influent temperature on energy consumption of NF system

2.2.4 多元回归分析

由于纳滤系统能耗的影响因素作用机理较为复杂,在中试过程中时常发生调整一个自变量,不仅影响因变量,还影响其他自变量的现象,因此拟利用多元回归分析方法明确运行压力、流量、进水温度对系统能耗的影响,并找出能反映它们之间关系的数学表达式,以便未来水厂估算纳滤系统的吨水能耗。经分析,多元回归方程如下: $E = 0.5591 - 0.0985 \times T + 0.0058 \times P - 0.3423 \times Q + 0.0123 \times T \times Q + 0.0016 \times T^2 + 0.0218 \times Q^2$,其中, E 为每吨产水的耗电量($\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$), T 为进水温度($^\circ\text{C}$), P 为运行压力(MPa), Q 为产水流量(m^3/h)。多元回归方程的复相关系数 $R=0.9438$,表明它们之间的关系为高度相关;调整后的复决定系数 R^2 为0.8746,说明自变量可以解释因变量的87.46%,因变量的12.54%要由其他因素来解释,例如泵效率、泵运行工况、膜污堵程度和管道水头损失等。总体来说,该回归方程的回归效果显著。

3 结论

① 采用超滤-纳滤双膜工艺中试系统处理黄河水,其中,纳滤系统对电导率和总硬度的平均去除率分别为90.64%和94.96%。如果将系统出水

与水厂常规处理工艺出水按不低于1:1的比例混合,混合后出水总硬度可与以南水北调水为原水的水厂出水保持一致,在总硬度指标上可达到同城同质供水的要求。

② 双膜工艺中纳滤系统浓水TDS超过了《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)限值。烧杯试验发现,向浓水中投加氢氧化钙,可将浓水TDS降至GB/T 31962—2015的限值以下,无需进一步处理,浓水即可直接排入城镇下水道。

③ 纳滤系统能耗受运行压力、流量和进水温度的影响较大。通过多元回归分析,可以用回归方程反映以上因素对系统能耗的影响,在D水厂的生产实践中,可以利用该回归方程合理调整纳滤系统的运行参数,从而有效降低制水成本。

参考文献:

- [1] 成芃荣,周云超. 膜分离技术在饮用水处理中的应用综述[J]. 广州化工, 2020, 48(14): 25-26, 30.
CHENG Pengrong, ZHOU Yunchao. Application of membrane separation technology in drinking water treatment [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(14): 25-26, 30 (in Chinese).
- [2] 王静,党占奎,马卫东,等. 西安渭北工业区湾子水厂双膜法工艺设计[J]. 中国给水排水, 2019, 35(2): 58-61.
WANG Jing, DANG Zhankui, MA Weidong, et al. Double membrane process design in Wanzi Waterworks in Weiwei Industrial Area, Xi'an [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(2): 58-61 (in Chinese).
- [3] 王润琦,胡瑞柱,黄廷林. 熟石灰对化学结晶循环造粒流化床软化效果的中试研究[J]. 给水排水, 2021, 47(S1): 17-21.
WANG Runqi, HU Ruizhu, HUANG Tinglin. Pilot test study on softening effect of slaked lime on chemical crystallization circulation granulation fluidized bed [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47(S1): 17-21 (in Chinese).

作者简介:周全(1982-),男,河南郑州人,硕士,高级工程师,主要研究方向为饮用水深度处理。

E-mail:zhouquan11066@163.com

收稿日期:2024-01-01

修回日期:2024-03-29

(编辑:刘贵春)