

# 膜分离技术在循环冷却排污水处理回用中的研究进展

颜家保<sup>1</sup>, 王孝勤<sup>1</sup>, 周敏<sup>1</sup>, 刘尚勇<sup>2</sup>, 段爱民<sup>2</sup>, 肖俊<sup>2</sup>

(1. 武汉科技大学 化学工程与技术学院, 湖北武汉 430081;

2. 武汉平煤武钢联合焦化有限责任公司, 湖北武汉 430082)

**摘要:**介绍了膜分离技术在工业循环冷却排污水处理回用中的应用, 并列出了它们在循环冷却排污水处理回用中的应用实例。

**关键词:**循环冷却水; 膜分离技术; 污水处理; 回用

中图分类号: TQ028.8, X703 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2010)01-0012-04

## RESEARCH PROGRESS IN APPLICATION OF THE MEMBRANE SEPARATION TECHNOLOGY IN THE CIRCULATING COOLING SEWAGE TREATMENT

YAN Jia-bao<sup>1</sup>, WANG Xiao-qin<sup>1</sup>, ZHOU Min<sup>1</sup>, LIU Shang-yong<sup>2</sup>, DUAN Ai-min<sup>2</sup>, XIAO Jun<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Wuhan Pingmei Wugang Unite Coking Chemical Co., Ltd., Wuhan 430082, China)

**Abstract:** The application and examples of the membrane separation technology in the industrial circulating cooling sewage treatment are described.

**Keywords:** circulating cooling water; membrane separation technology; sewage treatment; recycling.

随着世界人口的高速增长、工农业生产的发展以及人类文明的进步, 人类对水资源的需求量越来越大。据统计<sup>[1-2]</sup>, 近40年来, 全世界农业用水量仅增加了2倍, 而工业用水就增加了7倍。我国是一个贫水国家, 水资源平均占有量不足世界平均值的1/4, 分别是美国人均占有量的1/6, 前苏联的1/8, 巴西的1/19和加拿大的1/58, 在世界上名列121位, 是全球13个人均水资源最贫乏的国家之一。而我国工业取水量占全国取水量的20%,

在工业用水量中, 冷却水占有很大比例。据有关统计材料显示, 在工业生产中一般有70%~80%的用水是在循环冷却水系统, 甚至在有些化工企业中, 冷却水的用量占总用水量的90%~95%以上<sup>[3]</sup>。面对如此缺水的严峻形势, 我国工业用水量却浪费惊人, 工业用水重复利用率不足60%, 与世界先进水平相比差距悬殊, 工业节水潜力巨大。随着工业化进程的加快, 工业用水将大幅度增长, 水资源供需矛盾将更加突出。因此, 为保证经济社会的可持续发展, 必须从战略高度充分认识工业节水的重要性和紧迫性, 加强工业节水工作, 大幅度提高用水效率, 节能减排, 保护环境, 提倡循环经济,

收稿日期: 2009-10-26

第一作者简介: 颜家保(1964-), 男, 湖北武汉人, 教授, 研究方向: 废水处理新技术。

实现社会的可持续发展。

## 1 循环冷却排污水的特点

工业生产过程中往往会产生大量的热量,使生产设备或产品的温度升高,必须及时进行冷却,否则影响生产的正常运行、产品的质量和产量。工业生产中常采用水作为冷却介质,作为冷却介质的水被称为冷却水。

目前在工业生产中,循环冷却水系统现已被广泛采用,其中应用最广的是敞开式循环冷却水系统。敞开式循环冷却水系统中,冷却水是循环使用的,但水的再冷却是通过冷却塔来进行的。冷却水在循环过程中要与空气接触,部分在通过冷却塔时会被蒸发损失掉,因而水中各种矿物质和离子含量也会不断浓缩增大。当系统水中离子含量增大到一定值后,需要排出部分污水,补充一定量的新鲜水,其中排污损失占有很大的比例。因此,循环冷却排污水含盐量较高,要回收利用,需对其进行脱盐处理。

## 2 循环冷却排污水回用的处理方法

目前可用于循环冷却排污水脱盐的工业化方法主要有蒸馏法、离子交换法和膜分离技术等。蒸馏法的主要优点是不受水中含盐量的限制,适合于有余热可利用的场合,设备容量大,故多设于沿海的火力发电厂、核电站。其缺点是盐水蒸发浓缩器在国内尚无生产厂家,需从国外引进,设备费用相当高;系统设备、管道的结垢与腐蚀严重。为此,盐水蒸发浓缩器在大量处理循环冷却排污水方面没有经济适用性可言<sup>[4]</sup>。

离子交换技术是一种较成熟、应用最为普遍的技术。现在国内外有很多单位将弱酸性离子交换技术应用于循环冷却排污水回用系统上,其设备造价不贵,但离子交换树脂的再生频繁,要消耗大量酸碱,其运行费用高;产生的大量酸、碱再生废液无法消化,易造成二次污染。

膜分离技术具有设备简单、体积小、操作程序单一、分离系数较大、节能高效和无二次污染等优点。通常情况下,运行中操作人员少,易于管理,一年中只需对膜进行一次大的清洗,定期进行小的清洗就可大大延长膜的寿命,保证膜装置长期稳定运行。其中电渗析在国内有所发展,但电渗析器只能去除带电离子,且极易受到胶体物质的污染,

设备投资较大。超滤技术在国内发展迅速,国产化程度相对较高,运行费用较低。因此,在循环冷却排污水回用领域所采用的方法会越来越倾向于膜分离技术方面发展。目前,在工业循环冷却排污水处理回用领域中,对于传统的水处理工艺常采用超滤、纳滤或反渗透等单膜技术进行预处理;而对于较为复杂的给水和废水回用时就采用双膜工艺的集成膜技术。

## 3 膜分离技术在循环冷却排污水处理及回用中的应用

### 3.1 单膜技术在循环冷却排污水处理中的应用

高嵩等<sup>[5]</sup>采用抽吸式聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维超滤设备处理邯郸钢铁污水厂二级出水,其膜孔径为 $0.04\ \mu\text{m}$ ,有效面积为 $112\ \text{m}^2$ ,过滤方式为错流过滤。试验结果表明,PVDF超滤膜可以有效地去除污水中的细菌、胶体和有机颗粒,对浊度的去除率几乎为 $100\%$ ;超滤出水的SDI比较稳定,基本在 $1\sim 2$ 之间浮动,符合反渗透进水SDI值小于3的要求,同时该膜还具有较高耐污能力的特点,可以保持较长的生产周期。使用不同药剂进行化学清洗,发现次氯酸钠和柠檬酸<sup>[6]</sup>具有较好的清洗效果,污水中金属离子结垢是膜污染的主要原因。

关卫省<sup>[7]</sup>采用混凝-超滤组合工艺处理含油废水。运行过程中膜通量下降幅度较小;随着超滤时间的延长,COD<sub>Cr</sub>和油的去除率较高,均可保持在 $90\%\sim 95\%$ 的较高水平。Fleming HL<sup>[8]</sup>等用中空纤维超滤膜组件处理含油废水,水通量大于 $60\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,透过液中油含量低于 $0.1\text{g}/\text{L}$ ,油的截留率大于 $90\%$ 。

张胜等<sup>[9]</sup>研究反渗透技术处理回用唐山钢铁股份有限公司的钢铁工业废水,试验采用反渗透膜是美国海德能膜公司的LFC2-8040型反渗透膜组件,共216只。试验结果表明:反渗透系统运行稳定,通过试验,详细说明了反渗透技术在处理钢铁工业废水中的应用经验及效果以及提出了膜污染的清洗方案,即节约了水资源,降低了企业生产成本;又减少了废水排放对环境的污染。

### 3.2 集成膜技术在循环冷却排污水处理及回用中的应用

郭青等<sup>[10]</sup>采用超滤(UF)-反渗透(RO)膜组合工艺对临沂发电有限公司的循环冷却排污水进行处

理及回用研究, 试验选用的 UF 膜组件是美国欧梅赛尔公司生产的外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜, 膜孔径为  $0.01\ \mu\text{m}$ , 配置 176 支  $150\ \text{mm}\times 1500\ \text{mm}$ , 系统设 4 套超滤装置(3 用 1 备), 每套产水量为  $100\ \text{m}^3/\text{h}$ ; RO 膜采用陶氏公司生产的 BW30-400 型复合膜, 系统设 2 套反渗透装置, 共 102 根膜元件, 分别安装在 17 根材质为 FRP 的压力容器中, 压力容器按一级二段 11:6 方式排列, 每套产水量为  $100\ \text{m}^3/\text{h}$ 。试验研究表明: 电厂循环冷却排污水经混凝、澄清和过滤后, 出水浊度为  $0.37\sim 3.4\ \text{NTU}$ , 有效地保证了后续膜处理工艺的正常高效运行, 经超滤后, 出水 SDI 保持在 1.2 以下, 远低于反渗透进水  $\text{SDI}<3$  的要求; 出水中余氯小于  $0.04\ \text{mg/L}$ , 出水水质可达反渗透进水水质的要求; 系统脱盐率达 98.5% 以上, 出水的电导率远小于  $25\ \mu\text{S/cm}$ , 完全可以满足回用水的要求。试验证明: 电厂循环冷却排污水经集成膜工艺处理, 出水水质达到生产回用的要求, 系统运行稳定。

毛永灏<sup>[11]</sup>等采用多介质过滤-活性炭过滤-微滤-反渗透集成膜技术对河北某钢铁厂的循环冷却排污水进行处理。试验结果表明: 经过加药获得理想混凝过滤效果后, 出水浊度值平均为  $0.2\ \text{NTU}$ 、 $\text{SDI}<3$ , 满足反渗透膜对悬浮物和胶体的进水要求。

樊智峰<sup>[12]</sup>等采用机械过滤-微滤-反渗透膜组合工艺对华北制药股份有限公司循环冷却排污水进行深度处理, 试验采用的微滤膜是由天津膜天膜公司提供的聚偏氟乙烯 (PVDF) 中空纤维型 MOF910 微滤膜组件, 膜孔径为  $0.2\ \mu\text{m}$ , 有效面积为  $7\ \text{m}^2$ 。试验结果显示微滤产水的浊度在  $0.5\ \text{NTU}$  以下,  $\text{SDI}<3$ , 能够满足反渗透膜的进水要求。反渗透膜是美国海德能膜公司的 LFC1-4040 组件和美国 KOCH 公司的 TFC-HR-4“组件, 试验分别对美国海德能公司的 LFC1-4040 和 KOCH 公司的“TFC-HR-4”反渗透膜组件进行了考察。试验结果表明: LFC1-4040 膜组件在  $1.0\ \text{MPa}$  下, 产水通量稳定在  $25\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 水渗透系数也稳定在  $0.025\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ , 脱盐率在 99%, 尤其是对二价离子钙镁离子的截留率较高, 产品水能够满足回用要求; KOCH 公司的 TFC-HR-4“膜组件在相对低的操作压力  $0.8\ \text{MPa}$  下进行实验, 该膜表现出更好的性能, 产水通量在  $26\sim 28\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 水渗透系

数也稳定在  $0.032\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$  对二价离子的截留率可达 99.5%, 产水可以满足回用要求。且 TFC-HR-4”反渗透膜组件具有比 LFC1-4040 组件更好的膜性能, 其膜透水系数可以达到  $0.032\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ , 对无机盐的截留率也略高于 LFC1-4040 组件。

J Wang 等<sup>[13]</sup>采用一体化的直接接触式膜蒸馏 (DCMD) 处理传统的循环冷却水 (RCW), 建立了一种用废热来生产纯净水的新型的清洁生产 (CPT), 并研究温差和在冷热边界间膜组件中的流体速度对膜通量的影响。研究表明: 该膜组件在冷热两端的膜通量随流体流速的增加而增加, 同时随流体温度差而线性增加。用废热用于生产纯净水, 该技术可以降低纯净水的生产成本。在清洁生产技术中, 采取 DCMD 处理 RCW 也可有效地减少缓蚀添加剂的添加量以及生产用水的排污量。

刘文峰<sup>[14]</sup>等采用超滤反渗透工艺对中央空调的循环冷却水, 试验采用的超滤膜天津膜天膜工程有限公司所生产的型号为 UWIA503 的中空纤维超滤膜组件, 反渗透膜装置采用贵州时代汇通源泉公司所产 ULP 系列芳香族聚酰胺复合反渗透膜。试验结果表明: 超滤出水浊度在  $0.05\ \text{NTU}$  到  $0.28\ \text{NTU}$  之间, 平均浊度值为  $0.14\ \text{NTU}$ , 超滤对浊度的平均去除率达到了 96%; 出水 SDI 值一直比较稳, 其值在 2.5 以下, 均满足反渗透进水要求。反渗透出水的电导率很低, 在  $7.2\sim 32.0\ \mu\text{S/cm}$  之间波动, 平均电导率为  $20.6\ \mu\text{S/cm}$ , 去除率为 98.0%, 出水水中总硬度和总碱度均很低, 其去除率分别为 99.0% 和 98.0%, 满足试验要求。

陈颖敏<sup>[15]</sup>等采用连续微滤 (CMF)-反渗透 (RO) 组合技术对某电厂的循环冷却排污水进行回用处理, 试验所采用的 CMF 是东莞新纪元微滤设备厂生产的 Aquapure 连续微滤膜, 该膜材料为超高分子聚乙烯 (UHMW-PE), 滤筒中滤膜为 508 根, 有效膜面积为  $22\ \text{m}^2/\text{筒}$ , 滤膜外径为  $10\ \text{mm}$ , 内径为  $5\ \text{mm}$ , 壁厚  $2.5\ \text{mm}$ , 有效长度为  $1.3\ \text{m}$ , 膜孔径为  $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ , CMF 系统采用死端过滤方式运行。RO 膜采用的是美国海德能公司生产的 LFC1 低污染的芳香族聚酰胺复合膜。试验结果表明: CMF 的出水浊度可稳定在  $0.07\sim 0.30$  之间, 出水  $\text{SDI}<4$ ,  $\text{CODCr}<20\ \text{mg/L}$ , pH 控制在中性范围, 符合反

渗透系统进水指标。RO 装置各段运行压力平稳,回收率可达 70 %~75 %,产水量大于 16 L/min,脱盐率可保持在 98 %以上,系统产水水质和水量均能满足电厂用水的要求。试验证明:采用 CMF+RO 对电厂的循环冷却排污水进行处理回用,不仅大量节水并可减少对环境的污染,此外该工艺投资成本和运行成本在经济上也是可行的,这对缓解目前火电厂用水紧张以及实现火电厂废水零排放意义重大。

#### 4 展望

随着各种膜分离技术的纷纷建立,膜分离技术在环境保护的各个领域的应用越来越广泛,已经广泛应用于含油废水、循环冷却水、饮用水的深度处理、锅炉脱盐水、高浓度生活污水等的处理过程中。膜分离技术处理工业循环冷却排污水的主要用途是脱盐或去除 COD。由于膜分离技术具有设备简单、体积小、操作程序单一、分离系数较大、节能高效和无二次污染等优点,膜分离技术的应用领域正在不断扩大,在循环冷却排污水回用领域所采用的方法会越来越倾向于膜分离技术,膜分离技术在循环冷却排污水的处理回用已经从实验室走向了工业化应用。随着膜技术的继续发展,今后在工业循环冷却排污水的处理回用的研究中,应重点加强以下两个方面的研究工作:

(1) 研究开发具有高抗污染强度的膜材料,以及对膜污染现象、机理、防治技术进行研究,以克服膜分离技术中的膜污染严重的问题。

(2) 研究膜与膜分离技术进行组合、将化学和生物反应与膜分离技术相结合以及膜技术与其他分离技术进行结合,研究开发出新型废水处理工艺。

总之,膜分离技术作为一项有发展前途的新技术,以其稳定优质的出水效果,节省占地,必将

越来越多地在实践中得到应用,在工业废水处理领域中膜分离技术凭借其超于常规处理方法的诸多优点正在很多领域占据着越来越重要的位置。

#### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局.中华人民共和国 2006 年国民经济和社会发展统计公报[Z].2007.
- [2] 北京减灾协会.22 日至 28 日世界水日珍惜水资源[Z].2006.
- [3] 刘宝珺,廖声萍.水资源的现状、利用与保护[J].西南石油大学学报,2007,29(6):1~11.
- [4] 董辅祥,董欣东,宋序彤.节约用水原理及方法指南[M].北京:中国建筑工业出版社,1995,121~123.
- [5] 高嵩,于海琴,陈福泰.超滤用于钢铁厂污水回用的中试研究[J].环境工程学报,2007,1(2):43~45.
- [6] Laabs, Claudia Amy, Gary, et al. Organic colloids and their influence on low-pressure membrane filtration[J]. Water Science and Technology, 2004, 50(12): 311~316.
- [7] 徐俊,于水利,孙勇等.降低含聚采油废水矿化度的超滤实验研究[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2007,23(1):36~39.
- [8] Bhavé R R, Fleming H L. Removal of oily contaminants in wastewater with microporous alumina membrane [J]. AICHE Symp Ser, 1988, 84(261): 19~27.
- [9] 张胜,毛永灏,陈漫漫等.反渗透技术在钢铁工业废水处理和回用中的应用[J].水处理技术,2007,33(5):55~57.
- [10] 郭青,赵旭涛,朱凤芹.UF-RO 组合工艺处理循环冷却排污水的研究[J].给水排水,2007,33(2):66~69.
- [11] 毛永灏.钢厂废水再生的反渗透膜污染控制策略研究[M].河北工程大学硕士学位论文,2007.
- [12] 樊智峰.集成膜技术深度处理循环冷却排污水研究[M].天津大学硕士学位论文,2005.
- [13] Jun Wang, Bin Fan, Zhaokun Luan, et al. Integration of direct contact membrane distillation and recirculating cooling water system for pure water production[J]. Journal of Cleaner Production, 2008, 16: 1847~1855.
- [14] 刘文峰.超滤反渗透在循环冷却水处理中的应用研究[M].大连理工大学硕士学位论文,2007.
- [15] 陈颖敏,莫莉萍,苏金坡等.膜技术应用与循环冷却排污水的再生回用[J].华东电力,2005,33(1):50~53.