

综述与专论

矿井水处理中的膜污染概述

张全, 郭毅定, 葛光荣, 李炳宏, 王治宙

(中煤科工集团西安研究院有限公司, 陕西, 西安, 710054)

摘要: 针对我国煤矿矿井水水质特征, 分析了超滤、纳滤、反渗透等常用矿井水膜分离工艺的膜污染机理和防控措施。分析认为, 应建立更有针对性的膜污染模型, 完善膜污染预测机制, 选择抗污染膜产品与配套装置, 自动调控的水力条件、清洗周期等膜处理操作条件, 有效减缓、预防和调控膜污染进程。

关键词: 矿井水, 膜法工艺, 膜污染。

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2018)01-0007-03

OVERVIEW OF MEMBRANE FOULING IN MINE WATER TREATMENT

ZHANG Quan, GUO Yi-ding, GE Guang-rong, LI Bin-hong, WANG Zhi-zhou

(Xi'an Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group Corp, Xi'an 710054, China)

Abstract: In view of water quality characteristics of coal mine water in China, the membrane fouling mechanisms and control measures for common membrane separation technologies in mine water treatment (ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis) were analyzed. To prevent and control membrane fouling, it is necessary to develop an effective membrane fouling model, improve the prediction mechanism of membrane fouling, choose anti-fouling membrane products and accessories, and choose operation conditions for membrane process such as auto-controlling hydraulic conditions and washing period.

Key words: mine water, membrane process, membrane fouling.

煤矿区是自然生态环境污染与破坏严重的区域之一, 当今世界所面临的资源、能源和环境问题都与煤炭开采有着密切的联系^[1]。煤炭开采在破坏地下水资源的同时, 还加剧了缺水地区的供水紧张。这些矿井水被净化利用率却不足 30%, 造成一边是大量矿井水白白流淌, 一边是矿区严重供水短缺。2015 年, 国务院下发《水污染防治行动计划》, 明确指出: “推进矿井水综合利用, 煤炭矿区的补充用水、周边地区生产和生态用水应优先使用矿井水。”矿井水的处理工艺将会得到极大的发展。其中, 膜法处理由于占地面积、投资以及出水水质稳定可靠, 越来越受到科研人员的重视。但

是, 膜污染问题一直是膜处理工艺的难题, 膜污染和膜的材质、污染物的特性、水体 pH 值和离子强度等都有一定的关联。膜生物反应器中膜污染有较为成熟的防控机制^[2-4], 针对矿井水的水质以及不同膜工艺机理, 膜污染控制机制相差甚远。

1 矿井水中污染物

我国矿井水水质污染物成分主要是以煤粉、岩粉为主的悬浮物, 以及可溶性无机盐类; 有机物污染较少; 汞、镉、六价铬等元素很少检出或含量较低; 矿井水大多数呈中性, 北方地区的矿井水多呈中性或弱碱性 (pH 值为 7-9), 碱性水不多见; 西南及北方少数地区存在一定数量的酸性矿井水^[5]。

1.1 有机污染物

收稿日期: 2017-07-10

第一作者简介: 张全 (1991-), 男, 硕士, 毕业于西安建筑科技大学环境科学与工程专业, 现在中煤科工集团西安研究院有限公司从事矿井水处理工艺研发工作。

矿井水由于人类以及微生物活动的影响^[6],会有较多的生物分泌的胞外聚合物(类蛋白类有机物、以及多糖类有机物)。在地表较为繁盛的地区,还有部分腐殖酸类有机物,杨建等人检测出浅部水体中类腐殖质物质含量较低,入渗过程中类腐殖质物质已被微生物分解^[7]。

1.2 无机污染物

矿井水中悬浮物颗粒直径较小,平均只有 2-8 μm ,总悬浮物中约 85% 以上的颗粒在 50 μm 以下,平均密度在 1.2-1.3 g/cm^3 。因此,与常规矿井水处理相比,浑浊矿井水中悬浮物由于具有粒径差异大、密度小、沉降速度慢等特点,所以在处理过程中必须使用絮凝剂^[8]。

2 超微滤膜污染控制

超滤膜工艺大多数用在矿井水处理中的末端,用来进一步提高水质,前期工艺流程一般为调节池、絮凝沉淀池以及过滤池。进水水体质量较好,膜污染程度相应较轻,但是矿井水水质浮动较大,前期过饱和和处理将会加重膜污染进程。絮凝剂以及混凝剂的添加会使得颗粒团聚,膜污染主要分为膜孔内堵塞和膜表面吸附层阻碍水通过,其中前者为不可逆污染,絮凝作用同时还能提高疏水性煤灰和岩灰的亲水性,相应的减轻了膜污染。武强等人^[9]采用混凝-微滤膜分离组合工艺对含悬浮物矿井水进行处理,表明:微滤膜以过滤/反曝气交替运行方式,在运行周期 $T=30\text{ min}$ 时膜曝气可以大幅度地清除膜表面的泥饼层,减小膜污染,恢复膜通量,有效地维持膜过滤性能的稳定。

曝气和间歇式出水是主要膜污染防控手段,主要是消除膜面吸附层污染的影响,膜面吸附污染占总污染阻力的 90% 左右^[10],另外,膜生物反应器(MBR)中防控机制大多数可以借鉴,目前已经有开发出先进的脉冲曝气装置^[11]。但是考虑因素差距很大,矿井水中的带负电疏水颗粒占绝大多数,颗粒与膜材料之间的疏水作用不能忽略。由于部分矿井水水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子含量较大,与水中腐殖酸类有机物容易发生架桥吸附作用加重膜污染,因此前期硬度处理尤为重要。离子强度压缩双电层和溶解解析作用也会影响膜污染^[12],pH 值一般情况对两性有机物影响较大,矿井水中污染物主要是电负性,酸性会使两性污染物降低与膜材料的静电排斥力从而加重膜污染^[13]。

3 脱盐膜工艺污染控制

高矿化度矿井水如果不经过处理就直接排放,会给生态环境带来危害,主要表现为纳污水体含盐量上升、浅层地下水位抬高、土壤滋生盐碱化、农作物减产等^[14,15],所以必须进行脱盐处理,膜法脱盐目前是中低浓度含盐矿井水的主要工艺。尽管膜法脱盐工艺的预处理能够去除大多数污染物,但是这只能解决膜污染的快慢问题,不能根本解决膜污染情况。

矿井水有机物主要是电负性的,因此大多数荷负电的纳滤膜一般抗污染能力较好,但是膜材料自身的疏水作用以及与污染物之间的吸附架桥作用也会导致一定的膜污染。聂锦旭等人^[16]利用纳滤处理矿井水时,采用反曝气方式冲洗,就能够有效减少膜污染,恢复膜通量。

反渗透的膜材料由于考虑到脱盐率,因此大多数疏水性强,抗有机物污染能力弱,微生物和有机物在疏水反渗透膜面由于较大的粘附性,必须采取化学清洗剂去除膜污染。杨慧敏等人^[17]在反渗透处理高矿化度矿井水时,根据反渗透膜污染特性,优化得出先碱洗再酸洗的污染控制策略。

电渗析膜污染由于有两种荷电离子交换膜,膜污染较为复杂。矿井水中大多数有机物带负电,所以被影响的几乎总是阴离子交换膜。除了有机污染以外,结垢问题较为普遍,在电渗析中较为常见的有 EDR 系统处理法(频繁倒极电渗析),另外可以通过调节 pH 值以及添加阻垢剂等方法降低膜污染^[18]。

4 结论与建议

膜污染是矿井水膜法处理中的主要制约因素,通过改变膜自身性质、进行适当的预处理以及优化操作条件都可以减轻膜污染,尽管膜污染大多数情况是不利的,但是动态膜^[19]工艺利用膜污染本身的过滤机制提高出水水质,矿井水中主要污染物是无机颗粒粘附性较弱,通过适当的活性炭或 PAC(聚合氯化铝)预涂得到的动态膜^[20]也许是矿井水处理的新思路。

目前,如何建立科学的防控机制仍然是矿井水膜法处理中需要面对的问题。借鉴 MBR(膜生物反应器)以及海淡膜工艺技术中一些措施,提出如下建议:细分矿井水中污染物的群体理化特质,

明确微超滤膜界面材料化学性质与结构特点。根据特定矿井水对特性膜界面的膜污染规律以及不同膜的荷电性、亲水性以及分离机理,建立具有针对性的超滤、纳滤以及反渗透膜污染模型,完善膜污染预测机制,选择适对性抗污染膜产品与配套装置。另外,在计算机辅助下自动调控膜处理过程中的水力条件、清洗周期等膜处理操作条件,减缓、预防和调控膜污染进程。对于矿井水膜法脱盐结垢问题,可以参考纳滤作为反渗透预处理^[21]以及震动膜工艺^[22]等新方法。

参考文献:

- [1]王惠宾. 试论煤矿环境污染、破坏的特点及治理 [J]. 能源环境保护, 1989, (1): 5-10.
- [2] 桂萍, 黄霞. 膜-生物反应器运行条件对膜过滤特性的影响 [J]. 环境科学, 1999, 05(3): 38-41.
- [3]吴金玲, 黄霞. 膜-生物反应器混合液性质对膜污染影响的研究进展 [J]. 环境工程学报, 2006, 7(2): 16-24.
- [4]黄霞, 文湘华. 膜法水处理工艺膜污染机理与控制技术 [M]. 科学出版社, 2016.
- [5]崔玉川, 曹昉. 煤矿矿井水处理利用工艺技术与设计 [M]. 化学工业出版社, 2016.
- [6]钟润生, 张锡辉, 管涛涛, 等. 三维荧光指纹光谱用于污染河流溶解性有机物来源示踪研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(2): 347-351.
- [7] 杨建, 靳德武. 井上下联合处理工艺处理矿井水过程中溶解性有机质变化特征 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 439-444.
- [8]周如禄, 高亮, 陈明智. 煤矿含悬浮物矿井水净化处理技术探讨 [J]. 能源环境保护, 2000, 14(1): 10-12.
- [9] 武强, 王志强, 叶思源, et al. 混凝-微滤膜分离技术在矿井水处理与回用中的试验研究 [J]. 煤炭学报, 2004, 29(5): 581-584.
- [10] 殷晓中. 膜生物反应器膜污染阻力分析 [J]. 给水排水, 2009, 35(2): 101-103.
- [11] 朱彩琴, 周味贤, 矫甘来. 脉冲曝气在污水处理工艺中的节能应用 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(2):
- [12] MIAO R, WANG L, MI N, et al. Enhancement and Mitigation Mechanisms of Protein Fouling of Ultrafiltration Membranes under Different Ionic Strengths [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6574-6580.
- [13] 高哲, 王磊, 苗瑞, 等. pH 值对有机物(BSA)膜污染的影响 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(12): 3640-3645.
- [14] 苗立永, 王文娟. 高矿化度矿井水处理及分质资源化综合利用途径的探讨 [J]. 煤炭工程, 2017, 49(3): 26-28.
- [15] 孙红福, 陈健, 李博, 等. 干旱地区煤矿高矿化度矿井水资源化利用 [J]. 煤炭工程, 2015, 47(9): 117-119.
- [16] 聂锦旭, 肖贤明. 纳滤膜分离技术在矿井水处理中的研究 [J]. 洁净煤技术, 2005, 11(4): 65-67.
- [17] 杨慧敏, 何绪文, 何咏. 反渗透技术用于高矿化度矿井水处理的研究 [J]. 水处理技术, 2009, 35(10): 88-91.
- [18] 高兴木, 邹居平, 龙新林. 含盐矿井水电渗析淡化结垢防治技术 [J]. 能源环境保护, 1998, (3): 23-25.
- [19] 张玉洁, 李小利, 赵继红. 动态膜生物反应器(DMBR)研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2016, 32(03): 000117-000123.
- [20] 张娟, 邓慧萍, 潘若平. 预涂动态膜技术在水处理中的研究进展 [J]. 给水排水, 2009, 35(s1): 145-149.
- [21] 陈侠, 詹志斌, 陈丽芳, 等. 纳滤作为反渗透海水淡化预处理的研究 [J]. 膜科学与技术, 2013, 33(5): 59-62.
- [22] 何守昭, 卢青松. 震动膜浓缩工艺在大型煤化工项目零排放中的应用 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2015, 4): 57-61.

(上接第 26 页)

4 结束语

该应用根据西门子系列 PLC 的特点,通过工业以太网连接,实现单边通信完成数据交换。只需在一侧 PLC 进行编程,无需大量电缆及设备,也无需改变对侧 PLC 的软硬件组态,非常简单,易于实现,对于一些改扩建工程或类似的项目具有一定的参考意义。但是在使用 S7-1200 与 S7-300 进行单边通信时,所能建立的最大连接数和通信任务是与 S7-300 产品的型号相关的。

参考文献

- [1]崔东锋,周如禄. 基于 PLC 的混凝剂投加控制系统设计[J]. 工矿自动化, 2015(2): 83-85
- [2]周如禄. 矿井水净化处理自动化监控系统开发与应用[J]. 煤炭学报, 2012(6): 202-206
- [3] 崔东锋. 神东矿区净水厂自控系统设计 [J]. 工矿自动化, 2013(11): 32-34
- [4]李钰靓,刘春桂. S7 通信在烟卷梗丝线控制系统改进中的应用 [J]. 重庆理工大学学报, 2014(5): 93-97
- [5]席英杰,刘文丽. 简述西门子 S7-300/400 的通讯功能及工业应用[J]. 自动化与仪表, 2007(1)37-40
- [6]崔坚,李佳. 西门子工业网络通信指南[M]. 北京:机械工业出版社, 2004