

## 试验研究

## 预处理混凝剂对高盐矿井水膜浓缩的影响

吴雪茜<sup>1</sup>,秦胜<sup>2</sup>,田莉雅<sup>2</sup>,毛维东<sup>1</sup>,郭中权<sup>1</sup>,周金平<sup>3</sup>

(1. 煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201;

2. 兖州煤业股份有限公司机电环保部,山东 济宁 273500;

3. 兖州煤业股份有限公司济三煤矿,山东 济宁 272069)

**摘要:**模拟混凝预处理后的高盐矿井水及多级反渗透浓水,进行高盐矿井水多级反渗透的膜分离性能试验,采用单因素试验分别研究了矿井水混凝沉淀预处理后可能过量的PAC、PAM对膜通量及脱盐率的影响。结果表明,进水中30 mg/L PAC、0.3 mg/L PAM对一级膜浓缩无显著影响;二级膜浓缩时18 h后150 mg/L PAC与1.5 mg/L PAM作用下膜通量分别下降至新膜通量的70%和46%;三级膜浓缩18 h后750 mg/L PAC和7.5 mg/L PAM作用下膜通量分别下降至新膜通量的61%和35%。三级膜浓缩中PAC和PAM膜污染经NaOH清洗后可使膜通量恢复92%和77%。随着过滤时间的增加,脱盐率呈现上升趋势,且PAM对脱盐率的影响大于PAC。

**关键词:**高盐矿井水;反渗透;多级膜浓缩;PAC;PAM。

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)06-0040-04

## INFLUENCE OF PRETREATMENT COAGULANT ON HIGH SALT MINE WATER MEMBRANE CONCENTRATION

WU Xue-qian<sup>1</sup>, QIN Sheng<sup>2</sup>, TIAN Li-ya<sup>2</sup>, MAO Wei-dong<sup>1</sup>, GUO Zhong-quan<sup>1</sup>,  
ZHOU Jin-ping<sup>3</sup>

(1. Hangzhou Environment Research Institute of CCTEG, Hangzhou 311201, China;

2. Electromechanical Ministry of Environment of Yanzhou Coal Mining Co., Ltd.,  
Jining 273500, China;

3. Jinang No.3 Coal Mine, Yanzhou Coal Mining Co., Ltd., Jinang 272069, China;)

**Abstract:** The membrane separation performance experiment of high salinity wastewater was studied using simulating coagulation pretreated high salt mine water and multi-stage reverse osmosis concentrated water. The effect of excessive PAC and PAM on membrane flux and desalination rate after mine water pretreatment was studied by single factor experiment. The results showed that 30 mg/L PAC and 0.3 mg/L PAM in influent had no significant effect on first-stage membrane concentration; the membrane flux of 150 mg/L PAC and 1.5 mg/L PAM decreased to 70% and 46% of the new membrane flux respectively after 18h of second-stage membrane concentration; the membrane flux of 750 mg/L PAC and 7.5 mg/L PAM decreased to 61% and 35% of the new membrane flux respectively after 18 h of third-stage membrane concentration. PAC and PAM membrane fouling in tertiary membrane concentration could recover 92% and 77% of membrane flux after NaOH cleaning. With the increase of filtration time, the desalination rate showed an upward trend, and the effect of PAM on the desalination rate was greater than that of PAC.

**Key words:** High salinity mine water; Reverse osmosis; Multistage membrane enrichment; PAC; PAM.

反渗透膜浓缩技术是近年来发展迅速的水处理技术,已广泛应用于高盐矿井水处理中<sup>[1]</sup>。反渗透处理过程中发生的膜污染问题,造成了膜通量的降低,严重影响了系统运行的经济性与稳定性<sup>[2-4]</sup>,成为影响反渗透技术进一步推广的关键。反渗透法处理高盐矿井水过程中膜污染主要是由进水中的有机和无机物质黏附在膜表面和孔径上而引起,可导致膜通量降低、能耗增加和膜更换周期缩短,其类型一般有无机污染和有机污染<sup>[5,6]</sup>。无机污染主要是废水中的无机离子在膜表面发生结垢,以  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  等盐垢最为常见<sup>[7]</sup>;有机污染指废水中的有机物与反渗透膜相互作用(物理、化学或者机械作用)使污染物在膜表面和膜孔内吸附、堵塞<sup>[8]</sup>。膜污染控制,一直是反渗透技术研究和应用的难点。系统运行条件优化和预处理对进水水质进行调控是主要措施和研究方向<sup>[9]</sup>。

对高盐矿井水进行预处理可以提高进水量,减轻膜污染状况<sup>[10]</sup>。通常有下面几种预处理方法:混凝、吸附、离子交换树脂和几种方法联用等。其中,混凝法作为应用最广的反渗透预处理工艺,可显著去除高盐矿井水中的悬浮物与其他污染物,且处理成本低,操作简单<sup>[11,12]</sup>。但混凝预处理工艺对膜污染控制作用仍有争议。混凝剂种类投加量和混凝预处理形式,都会影响混凝预处理对膜污染的影响,缓解和加剧膜分离法不可逆膜污染的研究都有所报道<sup>[13,14]</sup>。考虑到混凝法预处理工艺的出水中可能会含有一定未反应的 PAM<sup>[15]</sup>和 PAC<sup>[16]</sup>,未反应的 PAC、PAM 混凝剂在一级反渗透进水中浓度很低,不足以对反渗透膜造成污染,当两级及三级浓缩时,PAC、PAM 多倍浓缩,可能会对反渗透膜造成不同程度的污染,造成膜通量的降低,并影响脱盐率。

由于预处理中所投加的混凝药剂对膜单元稳定运行的影响尚不明确,因此在实验室以单一污染物进行实验,排除其他干扰因素,更有利于了解各类型污染物对膜元件性能的影响,这对于预防、判断和清洗膜污染都有重要的意义。本实验以模拟混凝预处理后的高盐矿井水及多级反渗透浓水为研究对象,进行高盐矿井水多级反渗透的膜分离性能试验,采用单因素试验分别研究了高盐矿井水预处理过程中可能过量的 PAC、PAM 对膜通量及脱盐率的影响,并对膜污染过程和机制进行了初步探讨。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 用水水质

试验用水根据实际混凝预处理后高盐矿井水水质,配置了以 PAC 为目标污染物及以 PAM 为目标污染物的模拟高盐矿井水(含阻垢剂)。将配置好的溶液进行蒸发浓缩后,模拟多级反渗透进水,实际水质如表 1 所示。

表 1 进水水质指标(单位:mg/L)

	原水 (一级反渗透进水)	一次浓缩后 (二级反渗透进水)	两次浓缩后 (三级反渗透进水)
TDS	1000	5000	25 000
PAC	30	150	750
PAM	0.3	1.5	7.5
阻垢剂	4	20	100

### 1.2 试验方法

反渗透膜组件具有很高的密度和强度,采用“O”型圈进行密封,将反渗透膜置于上下两模块之间,压紧并用螺丝拧紧。试验系统流程如图 1 所示。高压水泵为原水提供循环动力,并为原水侧提供所需压力,反渗透系统的产水与浓水均回流至进水箱。间隔一定时间重新配置新溶液,以保持进水污染物浓度的基本恒定。试验前,将新膜放在纯水中浸泡 24 h,以去除膜表面的甘油等保护性物质。试验开始前过滤纯水的初始膜通量记为  $J_0$ 。每 6 h 进行一次反渗透膜清洗试验:本实验采用化学清洗法,NaOH 清洗时 pH 为 11.5。任何一次化学清洗之后,均用纯水冲洗 5 min。

试验过程中,采用归一化膜通量  $J/J_0$  表示膜通量变化。膜通量计算公式为:

$$J = \frac{V}{At}$$

式中, $J$  为  $t$  时刻膜通量 ( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ); $V$  为滤液体积 ( $\text{m}^3$ ); $A$  是反渗透膜有效过滤面积 ( $\text{m}^2$ ); $t$  为过滤时间 ( $\text{h}$ )。



图 1 试验系统流程

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAC、PAM 对膜通量的影响

PAC、PAM 对多级反渗透膜通量的影响分别如图

2、图3、图4所示。从图中可以看出,随着过滤的进行,以6h为一个过滤周期,PAC与PAM在3个过滤周期内膜通量变化规律基本上一致。每个过滤周期结束后,经水力膜清洗后,膜通量得到一定程度的恢复,说明部分膜污染被去除。30 mg/L PAC、0.3 mg/L PAM对一级反渗透膜浓缩影响不大,经过三个周期的运行与膜清洗,PAC和PAM膜通量分别为新膜的93%和91%。模拟二级膜浓缩中,PAM对二级反渗透膜浓缩影响大于PAC,第3过滤周期结束后,150 mg/L PAC、1.5 mg/L PAM影响下膜通量分别下降至新膜通量的70%和46%;三级膜浓缩中,在开始较短的时间内,膜通量迅速下降,第3过滤周期结束后,750 mg/L PAC、7.5 mg/L PAM影响下膜通量分别为新膜的61%和35%。

NaOH清洗反渗透膜后膜通量损失结果表明,一级膜浓缩中经两次膜清洗后,膜通量恢复至初始值;二级膜浓缩中经两次膜清洗后,PAC与PAM膜通量分别为初始值的95%和80%;三级膜浓缩中经两次膜清洗后,PAC与PAM膜通量分别为初始值的92%和77%。两种污染后的膜元件清洗后与各自初始值相比都有通量损失,说明一些污染物与膜片的相互作用力很强,PAM对膜片的不可逆污染高于PAC,化学药剂清洗也很难将其全部去除。分析其原因,可能为预处理中添加的混凝剂消除了一部分阻垢剂的效果,因为阻垢剂同颗粒物类似通常带负电,絮凝剂和阻垢剂同时出现后,之间会发生络合作用形成一种难以去除的膜面污染物,造成永久性的通量损失。

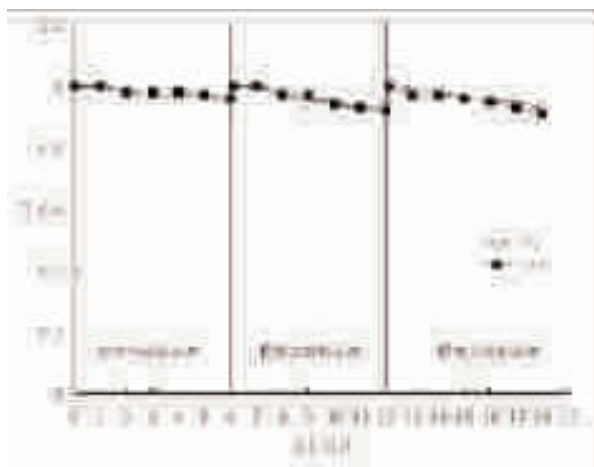


图2 模拟一级膜浓缩过程中PAC及PAM对膜通量的影响

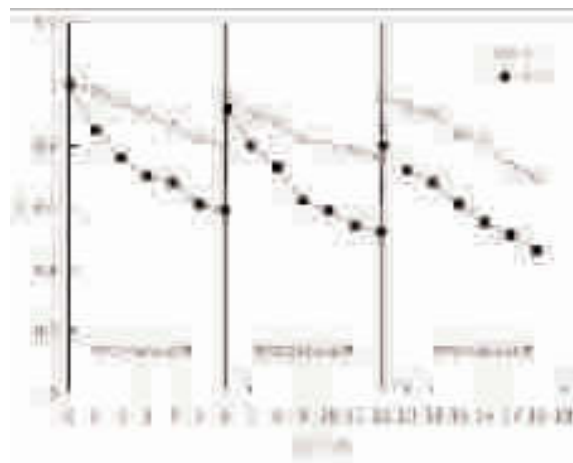


图3 模拟二级膜浓缩过程中PAC及PAM对膜通量的影响

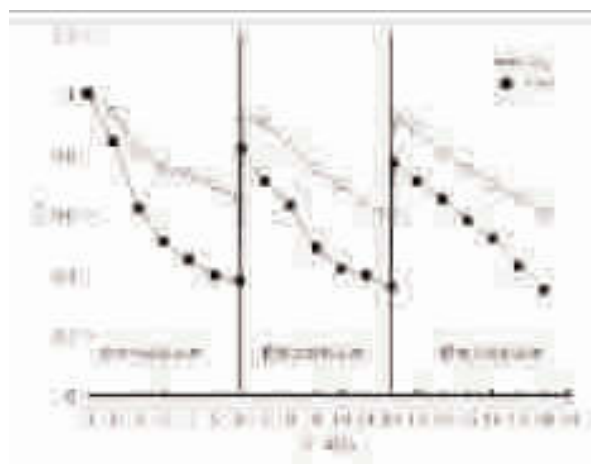


图4 模拟三级膜浓缩过程中PAC及PAM对膜通量的影响

## 2.2 PAC、PAM对脱盐率的影响

PAC、PAM对多级反渗透脱盐率的影响如图5图6所示。PAC、PAM对反渗透系统脱盐率造成一定影响,且规律大致相同。在模拟一级反渗透中,PAC、PAM影响下,第3过滤周期结束后脱盐率分别为98.64%和99.13%。二级反渗透中,第3过滤周期结束后,PAC与PAM影响下脱盐率分别为98.83%和99.30%;三级反渗透中,第3过滤周期结束后,PAC与PAM影响下脱盐率分别为99.01%和99.48%。从结果可以看出,随着过滤时间的增加,脱盐率呈现上升趋势,这可能是因为PAC、PAM在反渗透膜表面形成了滤饼层,一定程度上增加了脱盐率,随着反渗透时间增强,滤饼层逐渐被压实,膜通量减小,脱盐率增高。且进水组中PAM对脱盐率的影响大于PAC。

## 3 结论

(1)进水中30 mg/L PAC、0.3 mg/L PAM对一

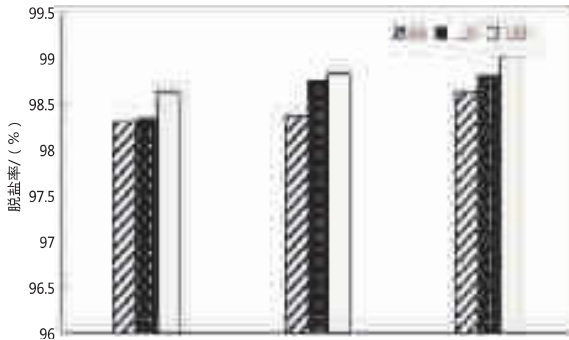


图5 PAC对多级反渗透脱盐率的影响

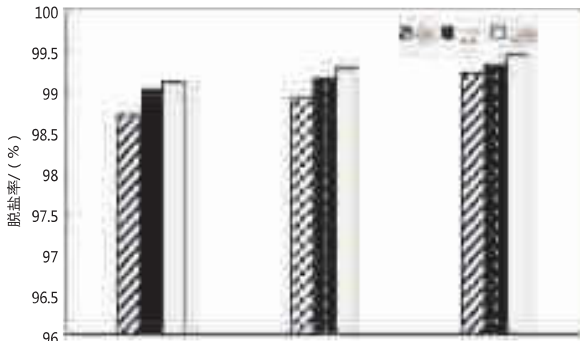


图6 PAM对多级反渗透脱盐率的影响

级膜浓缩无显著影响；二级膜浓缩时 18 h 后 150 mg/L PAC 与 1.5 mg/L PAM 膜通量分别下降至新膜通量的 70 % 和 46 %；三级膜浓缩 18h 后 750 mg/L PAC 和 7.5 mg/L PAM 膜通量分别下降至新膜通量的 61 % 和 35 %。

(2) 经 PAC 及 PAM 污染后的反渗透膜清洗后与各自初始值相比都有通量损失，说明一些污染物与膜片的相互作用力很强，PAM 对膜片的不可逆污染高于 PAC，造成部分永久性的通量损失。

(3) 进水组分中 PAC、PAM 对反渗透系统脱盐率造成一定影响，随着过滤时间的增加，脱盐率呈现上升趋势，且 PAM 对脱盐率的影响大于 PAC。

## 参考文献

- [1] 岳云波, 陈白阳, 段炫彤, 等. 反渗透技术在污废水深度处理中的应用及研究进展[J]. 水处理技术, 2018(1):1-6.
- [2] 宋跃飞, 李铁梅, 周建国, 等. 苦咸水反渗透淡化中影响膜面的污染因素[J]. 环境化学, 2015(1):156-165.
- [3] 秦昊, 靳文礼, 王晓平, 等. 反渗透膜系统油污污染原因分析与解决措施[J]. 给水排水, 2013, 39(7):53-56.
- [4] 戴昆仑. 反渗透异常故障分析与对策[J]. 工业水处理, 2011, 31(2):85-88.
- [5] 褚彦杰, 于海琴, 崔璨. 反渗透膜污染及其在膜面分布特征研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(1):72-74.
- [6] 杨永强, 王玉杰, 侯秀华, 等. 反渗透膜系统污染物的形貌及组成分析[J]. 化工环保, 2013, 33(5):461-464.
- [7] 张小霓, 吴文龙, 王绪文. 反渗透浓水和循环水碳酸盐的结垢问题[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(5):84-88.
- [8] 王文娜, 江海, 张文志, 等. 有机污染反渗透系统中的污染物质量分布[J]. 工业水处理, 2015, 35(5):34-38.
- [9] 魏文宇, 杨军. 延长反渗透运行周期案例分析 [J]. 工业水处理, 2016, 36(7):108-110.
- [10] 董秉直, 杜嘉丹, 林洁. 混凝预处理缓解微滤膜污染的效果与机理研究[J]. 给水排水, 2015(1):115-118.
- [11] 徐磊. 基于混凝及活性炭吸附为预处理的超滤膜污染研究 [D]. 长安大学, 2014.
- [12] 秦洪春, 郭金涛, 李伟英, 等. 预处理工艺控制膜污染的研究进展[C]// 膜法市政水处理技术研讨会. 2010:1-4.
- [13] Citulski J, Farahbakhsh K, Kent F, et al. The impact of in-line coagulant addition on fouling potential of secondary effluent at a pilot-scale immersed ultrafiltration plant[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(1):311-318.
- [14] Nick Hankins, Robert Price, Nito A. Debacher. Process intensification during treatment of NOM-laden raw upland waters: Control and impact of the pre-coagulation regime during ultra-filtration[J]. Desalination & Water Treatment, 2009, 8(1-3):2-16.
- [15] 张磊, 顾军农, 王敏, 等. 基于 PAM 投加的高密度澄清池+超滤组合工艺中膜污染特征分析[J]. 给水排水, 2018(5).
- [16] 邵森林. PAC/UF 工艺中 PAC 对膜污染及净水效能的影响研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2015.