

防治技术

PVDF 复合膜在循环冷却排污水回用处理中的应用

李福勤^{1,2}, 吕晓龙¹

(天津工业大学生物化学研究所, 天津 300160; 河北工程大学城建学院, 邯郸 056038)

摘要:采用自制 PVDF 亲水/疏水性复合膜, 对循环冷却排污水回用处理进行真空膜蒸馏实验。结果表明:膜通量随原水温度和冷侧真空度提高而明显上升, 在原水温度 70 °C、冷侧真空度 0.09 MPa、料液流速 4 cm/s 条件下, 膜通量达到 19.65 L/(m²·h); 原水温度、冷侧真空度对产水电导率影响较小, 系统的产水电导率稳定在 5 μS/cm 左右, 除盐率保持在 99.8% 以上; 随着浓缩倍数的增加, 膜通量逐渐降低, 产水电导率有所上升; 采用药剂软化预处理, 有利于提高膜通量和高浓缩倍数下的稳定运行; 自制 PVDF 复合膜表面疏水性(接触角 130°)强, 膜通量大, 产水水质优良、机械强度(爆破强度 0.54 MPa, 抗拉强度 26.8 MPa)大, 用于循环冷却排污水回用处理中实用性较强。

关键词: PVDF 复合膜, 循环冷却水, 真空膜蒸馏, 膜通量, 机械强度

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2012)06-0032-04

APPLICATION OF PVDF COMPOSITE MEMBRANCE FOR THE REUSE OF RECIRCULATING COOLING SEWAGE TREATMENT

Li Fu-qin^{1,2} LV Xiao-long¹

(*Institute of Biology and Chemistry Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160; College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038*)

Abstract: The vacuum experiment was conducted for the reuse of recirculating cooling sewage by using the self-made PVDF hydrophilic/hydrophobic composite membrane. The results show that the permeation flux rose obviously with the increase of raw water temperature and the cold side's vacuum degree. On the conditions of the raw water temperature of 70°C, the cold side's vacuum degree of 0.09Mpa and the feed rate of 4 cm/s, the permeation flux reached to 19.65L/(m²·h). The influence of raw water temperature and the cold side's vacuum degree to the conductivity of effluent was less, with the stable conductivity of about 5 5μS/cm, and the rate of distillation of above 99.8%. Along with the increase of concentration ratio, permeation flux become lower and lower, and the distillate conductivity become a little higher than before. The pretreatment of elixir softening can improve permeation flux and keep the system operated stably under a high concentration ratio. The self-made PVDF composite membrane has the characteristics of strong hydrophobicity (the contact angle of 130°), high permeation

flux, good water quality, strong mechanical strength (the blast intensity of 0.54MPa and the tensile strength of 26.8MPa), and strong practicality in the reuse process of recirculating cooling sewage.

Keywords: PVDF Composite Membrane; recirculating cooling sewage; vacuum membrane distillation; membrane flux; mechanical strength

收稿日期: 2012-08-06

基金项目: 国家自然科学基金 21176188 多级多效膜蒸馏过程研究; 国家自然科学基金青年基金 21106100 基于两相流原理的膜蒸馏过程鼓气强化方法与机理研究; 高等学校博士学科点专项科研基金; 20111201110004 表面仿生微纳结构超疏水微孔膜的研制及性能; 河北省科学技术研究与发展计划项目 11215116D 新型膜材料和膜蒸馏组件的制备及其应用研究
作者简介: 李福勤(1966-), 男, 山西临县人, 博士后, 教授, 从事水污染控制工程及资源化、膜法水处理技术的研究。

在电力(热电)、钢铁、化工等行业生产中需要大量循环冷却水^[1-3],约占全厂耗水量的 70%~80%,由于循环冷却水排污水含盐量较高,要回收利用,需对其进行脱盐。反渗透是目前循环冷却排污水处理的主体工艺^[4],反渗透工艺的实际产水率在 75%左右,约有 25%的浓水被直接排放到环境中,这不仅加重了生态环境的高盐度污染,而且还浪费了大量宝贵的水资源^[5]。因此,研究开发新型、高效、可行的高盐废水处理工艺和装备非常迫切。

膜蒸馏是近年来发展起来的一种新型膜分离技术,与反渗透相比具有显著的优点^[6,7]:膜蒸馏的过程几乎在常压下进行,设备简单,操作方便;膜蒸馏法可以处理极高浓度的无机盐水溶液,理论上通过膜蒸馏的产水除盐率可以达到 100%,而且获得的水十分纯净,这是现有几种工业除盐技术很难达到的。随着本世纪高分子材料和膜制造技术的发展,膜蒸馏技术引起了广泛关注^[8,9]。

本文采用自制的 PVDF 亲水/疏水性复合膜,以某电厂循环冷却水为原水,进行真空膜蒸馏脱盐试验。考察温度、真空度、浓缩倍数等参数对过程性能的影响,为其工业化应用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 实验材料与仪器

雷磁 DDS-307 电导率仪:上海精密科学仪器有限公司;SHZ- 型循环水真空泵:上海亚荣生

化仪器厂;BT00-100M 蠕动泵:保定兰格横流泵有限公司;DK-S24 型电热恒温水浴锅:上海市森信实验仪器有限公司;电子天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF):上海三爱富新材料股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、LiCl、NaCl、TO₂、二甲基乙酰胺(DMAC)等试剂均为分析纯:北京化学试剂厂。

1.2 PVDF 复合膜的制备

首先选取性能良好的聚酯无纺布作为膜支撑材料,在纯水中浸泡数小时,取出将其平铺于玻璃板上晾干,在一定的温度和相对湿度下,将脱泡完全的 PVDF 亲水层浇铸液(PVDF 15%、LiCl 7%、PVP 0.5%、二氧化钛溶 2%、DMAC 为溶剂)快速地倒在无纺布的一端,用刮刀垂直于玻璃板均匀刮膜,当溶剂蒸发 10 s 后,将玻璃板浸入 20℃ 纯水凝胶浴中固化,凝胶结束后,用同样的方法将疏水层浇铸液(PVDF 12%、LiCl 5%、DMAC 为溶剂)刮制在亲水层上,蒸发和凝固浴同上,凝胶过程结束,将所制平板复合膜用纯水浸泡 24 h 以上,以彻底去除残留的溶剂和添加剂,即制得 PVDF 亲水/疏水性复合膜。

1.3 复合膜性能

复合膜的性能参数如表 1。初始纯水通量测试条件为:原水温度 65℃、冷侧真空度 0.09 MPa、料液流速 5 cm/s。

表 1 PVDF 膜性能参数

项目	平均孔径	厚度	表面接触角	初始纯水通量	爆破强度	抗拉强度
参数	0.18μm	0.20mm	130°	22.9 L/(m ² ·h)	0.54 MPa	26.8MPa

1.4 实验装置

将制备好的膜四周修整,在膜两侧分别放置 1 mm 厚度的硅橡胶密封圈,圈内放置单丝直径 0.5 mm 的塑料交织网作为冷、热侧流道支撑,然后夹在两块外围尺寸大于密封圈 20 cm 的有机玻璃板(厚度 12 mm)中间,四周设有螺孔,用不锈钢螺丝锁紧,有机玻璃板两端设有 φ8 mm 的进水管,这样组成平板膜蒸馏组件,有效膜面积 200 cm²,流道断面积 0.8 cm²。

采用恒温水浴锅加热料液,蠕动泵使之循环通过平板膜组件热侧,试验中料液流速 4 cm/s,另

一侧采用循环水真空泵抽真空,使透过膜的水蒸气进入冷凝装置冷凝(冷凝温度为 20℃),并收集至集液瓶,实验装置如图 1 所示。本实验采用间歇操作,每次改变不同的膜蒸馏影响因素(进料温度及冷侧真空度等),待装置稳定运行后开始收集渗透液。取得一定体积的渗透液后,使用量筒测量出渗透液体积,并用电导率仪测出进料液及渗透液电导率,然后进行膜通量的计算。

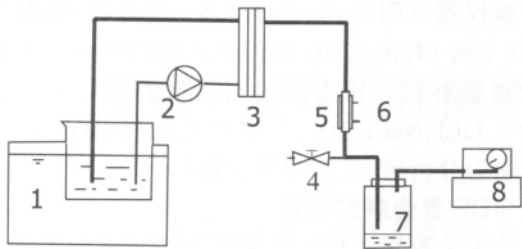
1.5 试验水质及监测方法

试验用循环冷却水取自某热电厂,水质见表 2

表 2 循环水水质

项目	总硬度(mmol/l)	电导率(μS/cm)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	pH 值	温度(℃)
数值	13.58	2750	297	512.5	8.3	24

总硬度、电导率、pH值等水质参数参照《水和废水监测分析方法》进行测定。



1 恒温水浴锅 2 蠕动泵 3 膜组件 4 真空度调节阀
5 冷凝管 6 冷却水 7 收集瓶 8 循环水真空泵

图1 实验装置示意

2 结果与讨论

2.1 主要参数对膜蒸馏的影响

冷侧真空度 0.090 MPa, 选取热侧温度在 40 °C~70 °C进行试验,结果如图 2 所示。在热侧温度 65 °C条件下,考察冷侧真空度对膜蒸馏性能的影响,结果如图 3 所示。图 2 和图 3 可知,随着热侧温度和冷侧真空度的升高而显著升高,这与文献试验结果相似^[10-12]。温度和真空度对产水电导率影响较小,复合膜产水电导率稳定在 5 μS/cm 左右。

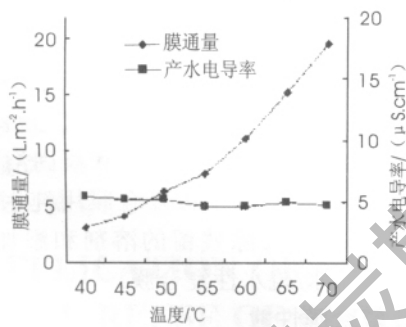


图2 进水温度对膜蒸馏的影响

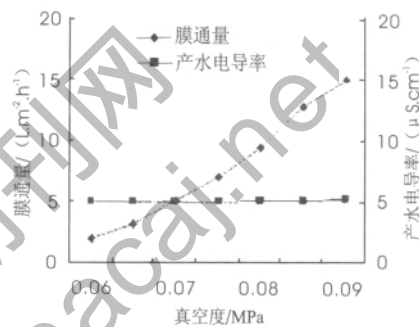


图3 真空度对膜蒸馏性能的影响

2.2 浓缩倍数对膜蒸馏的影响

在冷侧真空度 0.09 MPa,原水温度 65 °C,考察浓缩过程中膜性能的变化情况如图 4 所示。由图 4 可知,随着浓缩倍数的增加,膜通量逐渐降低,浓缩至初始浓度的 10 倍时,复合膜通量从 15.21 L/(m²·h) 降低至约 5.58L/(m²·h),产水电导率由 5.1 μS/cm 上升至 9.37 μS/cm。膜通量的降低,基于两

方面的原因,一方面是由于随膜蒸馏过程进行,原液浓度提高,造成原液侧水蒸汽分压降低,从而降低了膜两侧蒸汽压差,使过程推动力减小造成的;另一方面,由于循环水中硬度含量较高,浓缩倍数的提高,会有部分钙盐和镁盐析出,附着在膜面^[13],引起膜的化学污染。

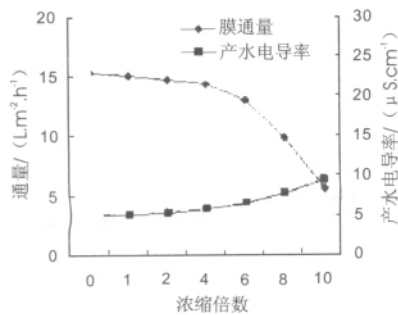


图4 浓水倍数对膜蒸馏性能的影响

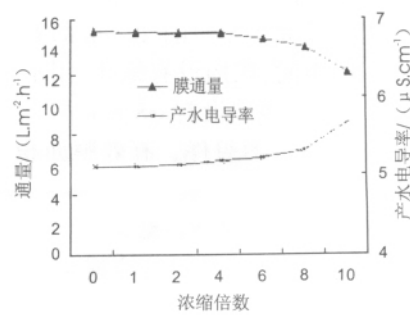


图4 预软化对膜蒸馏性能的影响

2.3 预软化对膜蒸馏的影响

根据分析,该电厂用循环冷却补充水已经采用了投加石灰的预软化处理,目前循环水中的硬度主要是非碳酸盐硬度,为此,采用投加碳酸氢钠软化法,原水总硬度降低到 3.5 mmol/L,试验条件同上 2.2,考察浓缩过程中复合膜性能的变化情况如图 5 所示。由图 5 可知,预软化后的循环水,随着浓缩倍数的增加,膜通量降低速率较前缓慢,浓缩至初始浓度的 10 倍时,膜通量从 15.18 L/(m²·h)降低至约 12.36 L/(m²·h),在此过程中,产水电导率上升也较小。表明预软化有利于提高膜通量和高浓水倍数下的稳定运行。

3 结论

(1)膜通量随原水温度和冷侧真空度提高而明显上升,在原水温度 70 ℃、冷侧真空度 0.09 MPa、料液流速 4 cm/s 条件下,复合膜通量达到 19.65 L/(m²·h),各参数对产水电导率影响较小,产水电导率保持在 5 μS/cm 左右。

(2)随着浓缩倍数的增加,膜通量逐渐降低,产水电导率有所上升,采用药剂软化的预处理,有利于提高膜通量和高浓缩倍数下的稳定运行。

(3)自制 PVDF 复合膜表面疏水性强,膜通量较高,机械强度大,产水水质优良,用于循环冷却

水回用处理实用性较强。

参考文献

- [1]李培元.火力发电厂水处理及水质控制[M].北京:中国电力出版社,2000:651-672.
- [2]王绍文,钱雷,邹元龙,等.钢铁工业废水资源回用技术与应用[M].北京:冶金工业出版社,2008:42-52.
- [3]龙荷云.循环冷却水处理[M].北京:江苏科学技术出版社,2001(第三版):14.
- [4]李福勤,唐跃刚,何绪文,等.火力发电厂循环冷却排水回用处理工艺研究[J].工业水处理,2005,25(11):37-39.
- [5]王军,栾兆坤,曲丹,等.疏水膜蒸馏浓缩技术用于 RO 浓水回用处理的研究[J].中国给水排水,2007,23(19):1-5.
- [6]Kevin W Lawson, Douglas R Lloyd. Membrane distillation [J].J Membr Sci, 1997, 124:1-25.
- [7]吴庸烈.膜蒸馏技术及其应用进展[J].膜科学与技术.2003,23(4):67-79.
- [8]吕晓龙.膜蒸馏过程探讨[J].膜科学与技术,2010,30(3):1-10.
- [9]王许云,张林,陈欢林.膜蒸馏技术最新研究现状及进展[J].化工进展.2007,26(2):168-172.
- [10]武春瑞,陈华艳,贾悦,等.PVDF 疏水中空纤维膜的膜蒸馏含盐废水处理性能研究[J].功能材料,2008,39(12):2018-2021.
- [11]高振,朱春英,徐世昌,等.真空膜蒸馏过程影响因素研究[J].盐湖盐与化工.2005,34(1):10-13.
- [12]匡琼芝,李玲,闵梨园,等.用减压膜蒸馏淡化罗布泊地下苦咸水[J].膜科学与技术.2007,27(4):45-49.
- [13]刘东,武春瑞,吕晓龙.反渗透浓水除硬方法及其对减压膜蒸馏过程的影响[J].工业水处理,2010,30(5):23-26.
- [6] Kay Damen,Radoslaw Gnutek, Joost Kaptein, Developments in the pre-combustion CO₂ capture pilot plant at the Buggenum IGCC. Energy Procedia,4(2011):1214-1221
- [7]王玉翠,康彪.福建炼化化工公司溶剂脱沥青/汽电一体化技术方案与分析[J].炼油设计,2001,31(5):10-14
- [8]2011 年全球 CCS 发展现状报告[R].
- [9]Edward S.Rubin, AnandB.Rao and Chao Chen.COMPARATIVE ASSESSMENTS OF FOSSIL FUEL POWER PLANTS WITH CO₂ CAPTURE AND STORAGE.Department of Engineering and Public Policy Carnegie Mellon University Pittsburgh,PA15213USA:1-9
- [10]清华大学.采用碳酸二甲酯吸收和膜解吸结合的 CO₂ 捕集方法.CN101830462A[P].2010.09.15
- [11]李振中,化学吸收法捕集 CO₂ 在中国的发展[R].国家电站燃烧工程技术研究中心

(上接第 41 页)

增加碳捕集装置后会降低发电效率,增加投资成本,IGCC 电站进行碳捕集相对于 PC 和 NGCC 电站具有明显的优势。开发新型高效吸收剂及优化工艺流程是碳捕集技术研究发展的方向。

参考文献:

- [1]白冰,李小春,刘延锋等.中国 CO₂ 集中排放源调查及其分布特征[J].岩石力学与工程学报,2006,25:2919-2923
- [2]2011 年全球二氧化碳排放量创历史新高[N].中华人民共和国商务部.2012-05-29
- [3]IEA 能源技术展望 2010[R]
- [4]2011 年全球 CCS 发展现状报告[R].
- [5]美国二氧化碳捕集与封存研究进展.中国科学院武汉文献情报中心[N]