



移动扫码阅读

徐晴,王健,温官.平板陶瓷膜深度处理石化废水试验研究[J].能源环境保护,2020,34(2):25-29.

XU Qing, WANG Jian, WEN Guan. Experimental study on advanced treatment of petrochemical wastewater by flat ceramic membranes[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2): 25-29.

平板陶瓷膜深度处理石化废水试验研究

徐晴¹, 王健², 温官¹

(1. 浙江中诚环境研究院有限公司, 浙江 杭州, 310051;

2. 中韩(武汉)石油化工有限公司, 湖北 武汉, 430080)

摘要:采用平板陶瓷膜中试装置处理石化废水,分析了处理效果与膜污染情况,获得了平板陶瓷膜稳定运行条件下的工艺参数。结果表明:在COD为50~100 mg/L、浊度为2~11 NTU的进水条件下,平板陶瓷膜出水COD与浊度分别为20~42 mg/L和0.05~0.2 NTU,与双层过滤器+中空纤维超滤工艺出水水质较为接近;在运行通量40 L/(m²·h)、反洗周期45 min、反洗时间60 s的条件下,采用浓度为100~150 mg/L的次氯酸钠每7小时进行1次化学清洗,平板陶瓷膜系统运行较为稳定。

关键词:石化废水;平板陶瓷膜;回用

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1006-8759(2020)02-0025-05

Experimental study on advanced treatment of petrochemical wastewater by flat ceramic membranes

XU Qing¹, WANG Jian², WEN Guan¹

(1. Zhejiang Zhongcheng Environmental Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310051, China;

2. Sinopec-SK (WUHAN) Petrochemical Co., Ltd., Wuhan 430080, China)

Abstract: A flat ceramic membrane pilot system was used to treat petrochemical wastewater. The treatment effect and membrane fouling of flat ceramic membrane was analyzed and the process parameters under stable operation conditions was obtained. The pilot results show that when the influent COD is 50~100 mg/L and turbidity is 2~11 NTU, the effluent COD and turbidity are 20~42 mg/L and 0.05~0.2 NTU, respectively, which are similar to the effluent quality of two-layer filter/hollow fiber UF process. Chemical cleaning with 100~150 mg/L NaClO once per 7 h can ensure that the flat ceramic membrane system operates stably with an operation flux of 40 L/(m²·h) and a backwash cycle of 1 min/45 min.

Key Words: Petrochemical wastewater; Flat ceramic membrane; Reuse

0 引言

随着中国环境保护工作的加强,污水排放标准日趋严格,特别是2015年颁布的《石油化学工业污染物排放标准》中石化废水的COD排放限值由原来的100 mg/L提高至60 mg/L,中国石化废水的处理面临巨大的挑战。因此,石化企业开始

对石化废水进行深度处理,在满足排放要求的前提下,同时考虑对产水进行回用,可有效避免水资源的浪费^[1-2]。

石化废水主要是在原油炼制、加工及油品水洗等过程中产生的废水,包括生产工艺废水、冲洗废水、循环排污水、锅炉排污水及生活污水。废水以间断或连续方式排放,污染物成分较为复杂,其

中的主要污染物有较难处理的石油类、硫化物、酚类等^[3-4]。目前,石化废水的深度处理一般采用有机超滤膜处理,但是由于石化废水中的有机物成分复杂,有机膜表面极易被微生物和有机物污染,堵塞膜孔导致膜通量急剧下降,需要频繁的清洗才能勉强运行,使得膜工艺系统复杂,运行维护困难。

与有机膜相比,无机陶瓷膜具有结构稳定、孔径分布均匀、化学稳定性好、耐高温、耐强酸强碱和有机溶剂、耐微生物侵蚀、机械强度高、通量大、寿命长以及可降低用户维修与更换费用等优点,能更好的适用于化工、冶金、纺织、造纸等废水水质较恶劣的环境^[5-7]。

本研究采用平板陶瓷膜中试一体化装置,对武汉某石化企业废水处理工程中的膜工艺段进行中试试验,验证平板陶瓷膜系统在石油化工废水

回用系统中的适用性,在保证平板陶瓷膜稳定运行的前提下,调整优化系统运行参数,为以后平板陶瓷膜在石化废水的工业应用奠定基础。

1 试验部分

1.1 试验原水

本次试验基于武汉某石化企业现有废水处理回用系统,回用水处理工艺如图 1 所示。试验取水点设置在双层过滤器前(即曝气生物滤池产水),拟取代现有回用系统中“双层过滤器+中空纤维超滤”工艺段。

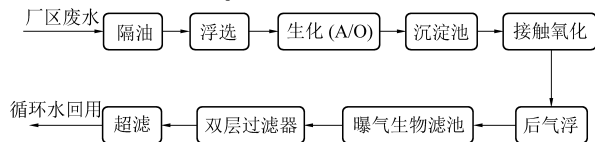


图 1 回用系统废水处理流程图

经前端处理后,试验进水水质如表 1 所示。

表 1 试验进水水质情况

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	浊度 NTU	pH	总碱度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氯离子/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	电导率/ ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	石油类/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	硬度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
含量	63.2	0.739	2.58	7.68	171.8	79.05	941.5	0.28	171.58

1.2 试验装置与检测仪器

试验装置为一体化集装箱装置,装置内平板陶瓷膜采用浸没式运行方式,膜池内装有平板陶瓷膜组件,其有效膜面积为 2.4 m^2 。本次选用的平板陶瓷膜基体和膜层的主要材质均为氧化铝,过滤层孔径规格为 $0.1 \mu\text{m}$ 。

试验通过潜水泵从曝气生物滤池产水池取

水,进入原水箱;废水通过原水泵输送膜池,膜池内有平板陶瓷膜膜堆,依靠产水泵抽吸将废水从膜池通过膜片进入产水池。同时系统内配有反洗泵、曝气装置及加药装置,可对膜堆进行定时反洗、清洗等。系统通过 PLC 控制,能自动控制运行。图 2 为试验流程图。

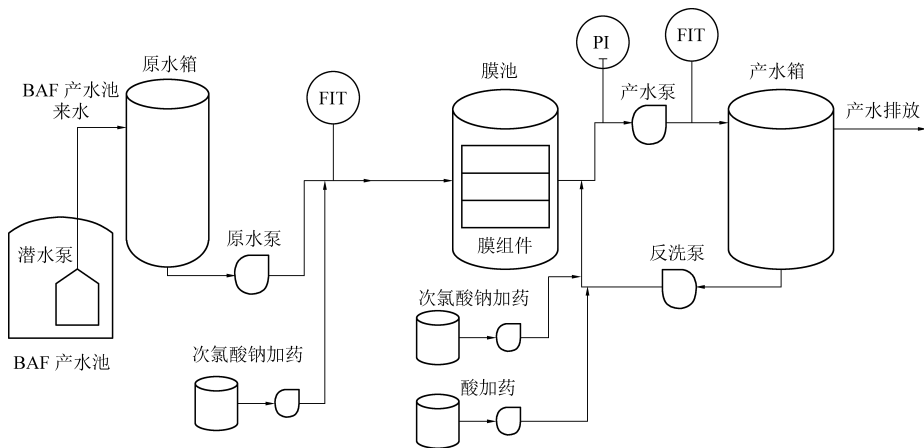


图 2 中试试验系统流程

1.3 试验方法

本次试验主要测试在该种水质条件下平板陶瓷膜系统产水水质是否达到要求,以及适用的运行通量、反洗频率、反洗时间等运行参数。记录在

各种运行条件下的污堵速率,优化运行参数,延长清洗周期。试验系统采用恒流量运行方式,依靠产水泵电机变频调节,维持系统运行通产水量不变,并通过产水泵前负压(跨膜压差)的变化,来

判断膜的污堵速率,以调整运行参数,找到系统的最佳运行条件。

1.4 试验药剂与检测项目

试验药剂:10%次氯酸钠(工业级)

测试项目:COD、浊度、跨膜压差(TMP)、膜通量。

COD 采用重铬酸钾法测定,检测设备采用哈希 DRB200 消解器和哈希 DR1900 便携式可见分光光度计;浊度采用 1900C 便携式浊度计;TMP 通过在线负压传感器记录;膜通量通过在线电磁流量计与膜面积计算。

2 实验结果

2.1 COD 的去除效果

试验期间,对陶瓷膜系统及原“双层过滤器+中空纤维超滤”系统的产水 COD 进行对比分析,结果如图 3 所示。

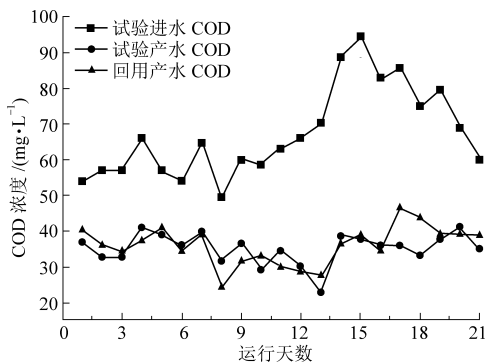


图 3 试验装置进水、产水及回用产水 COD 变化曲线

由图 3 可知,进水 COD 处于 50~100 mg/L 范围之间,相应的陶瓷膜系统产水 COD 为 20~42 mg/L,COD 的去除率达到 42.8%,与原系统产水 COD 接近,表明在该水质条件下,陶瓷膜系统产水 COD 满足回用水 COD 小于 60 mg/L 的要求。

2.2 浊度的去除效果

浊度是评价超滤/微滤工艺对颗粒物截留效果的有效指标之一,试验期间,对比分析了陶瓷膜系统及原“双层过滤器+中空纤维超滤”系统的产水浊度值,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,陶瓷膜系统与原系统的产水浊度在运行过程中保持稳定。试验期间的进水浊度在 2~11 NTU 间波动,但两者的产水浊度均处于 0.05~0.2 NTU 之间,与进水浊度的变动无明显相关性,表明平板陶瓷膜对浊度的去除效果较好,具有良好的抗冲击能力。

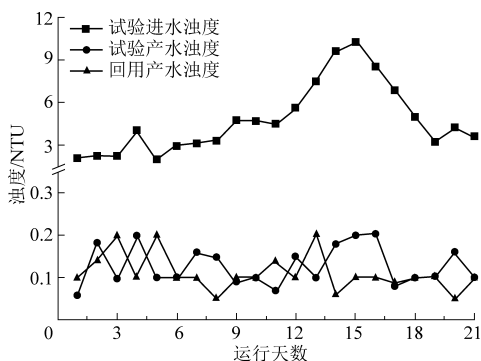


图 4 试验装置进水、产水及回用产水浊度变化曲线

2.3 运行通量对膜污染的影响

研究表明膜通量设计值越大,跨膜压差上升越快,膜污染越严重^[8-9]。中试试验控制恒通量运行模式,采用每周运行 30 min 汽水反冲洗 1 min 的方式进行,对比平板陶瓷膜系统运行通量分别为 50 LMH、40 LMH 时的膜污染情况,两者的 TMP 随运行时间的变化趋势如图 5 所示。

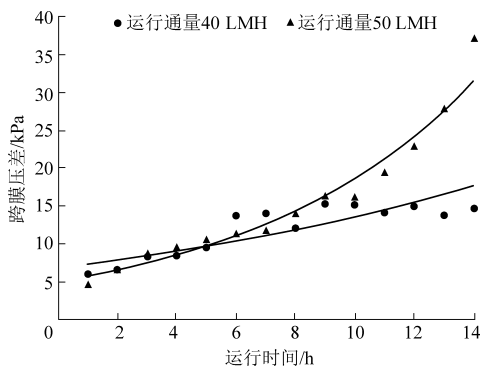


图 5 不同运行通量运行变化曲线

由图 5 可以看出,在 40 LMH 运行时,初始运行时压力较小,产水负压增长较为缓慢,周期反洗效果较好,运行 14 h 后产水负压基本维持在 15 kPa;在 50 LMH 运行时,初始运行 TMP 与 40 LMH 相差不多,运行过程中 TMP 增长明显,汽水反洗效果不佳,14 h 后压力已增长至 40 kPa。表明在该水质波动的情况下,40 LMH 的运行通量较 50 LMH 更为稳定。

2.4 反洗周期对膜污染的影响

在运行过程中,反冲洗是减少膜污染的一项重要方式,反冲洗可以防止膜表面的污染物不断积累,导致膜性能下降^[10-11]。

中试试验采用恒通量模式运行,运行通量设定为 40 LMH,反洗时间 1 min,对比每周运行 30 min、45 min、60 min 进行反洗对膜污染的影响,

不同反洗周期的 TMP 随运行时间的关系如图 6 所示。

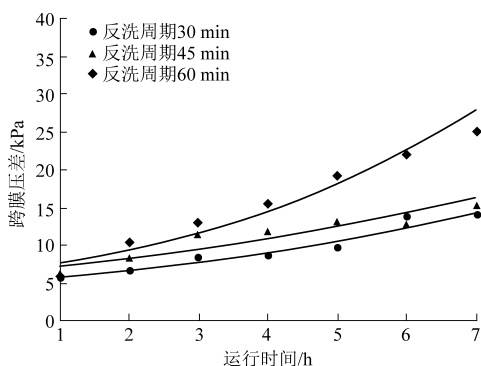


图 6 不同反洗周期运行变化曲线

从图 6 上可以看出,在反洗周期 30 min 时,每个反洗周期期间产水负压增长缓慢;在反洗周期为 45 min 时,每周期间的负压增长较为缓慢与 30 min 的反洗周期的膜污染速率相差不大;在反洗周期为 60 min 时,每周期间的负压增长较快,7 h 后 TMP 增高至 25 kPa。为保证系统运行的稳定性与经济性,反洗周期选择为 45 min。

2.5 反洗时间对膜污染的影响

采用恒通量运行模式,运行通量 40 LMH,反洗频率 45 min/次,对比 45 s 与 60 s 反洗时间对膜污染的影响。不同反洗时间的 TMP 随时间的变化趋势如图 7 所示。

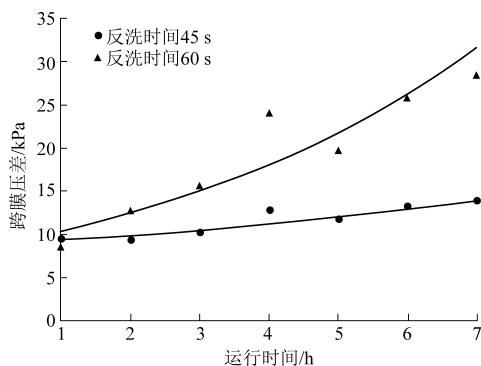


图 7 不同反洗时间运行变化曲线

从图 7 上可以看出,在反洗时间为 60 s 时,每个反洗周期期间 TMP 增长较小,仅为 5 kPa;反洗时间为 45 s 时,每周期间的 TMP 增长明显,7 h 后产水负压增长至 36 kPa,表明反洗时间对膜污染的影响作用较大,反洗时间越长,膜污染的去除效果越好,该水质条件下的反洗时间宜选择 60 s。

2.6 稳定运行试验

根据初步确定的运行参数进行为期一周的稳定运行。稳定运行通量选择为 40 LMH,反洗周期

为 45 min,反洗时间为 60 s。加药反洗周期为 7 h,加药反洗次氯酸钠浓度为 100~150 mg/L,加药反洗时间为 10 min。稳定运行持续了共 150 h。运行情况如下图 8。

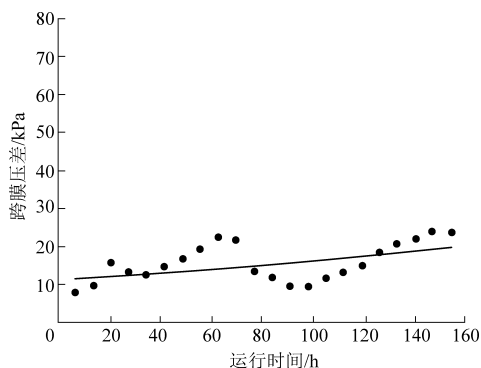


图 8 稳定运行变化曲线

稳定运行在 72 h 时,由于进水水质变差,系统运行压力增长明显。在稳定运行后期,因进水水质变好,运行压力增长趋于缓慢。最后阶段运行压力在增长至 24 kPa 后趋于平缓,150 h 后结束稳定运行。结束后依旧采用加药反洗的方式,恢复膜片。

3 结论

(1) 平板陶瓷膜处理后的回用水 COD 在 20~42 mg/L 间,浊度在 0.05~0.2 NTU 间,水质与原工艺(双层过滤器+中空纤维超滤)的出水水质接近,满足回用要求。

(2) 通过运行通量、反洗周期、反洗时间对膜污染的影响试验,可得出在该种水质条件下适合的运行参数为:运行通量 40 LMH、反洗周期 45 min、反洗时间 60 s。

(3) 在一定运行条件下,采用次氯酸钠化学加强清洗、清洗周期 1 次/7 小时、药剂浓度(次氯酸钠) 100~150 mg/L 能稳定运行,运行跨膜压差在: 5~30 kPa 之间。

参考文献

- [1] 丁鹏元,党伟,腾艳,等.石化废水深度处理技术的发展[J].科学技术与工程,2019,19(7):7-14.
- [2] 郭磊,闫红民,刘晓玲.石化二级出水深度处理及回用技术研究进展[J].环境保护科学,2017,43(6):58-65.
- [3] 李倩倩,唐海龙,谢超,等.石化废水深度处理及回用工艺研究[J].技术研究,2019,3:66-68.
- [4] 包文骏,汪诚文.膜法处理石化废水探索研究[J].当代化工,2007(2):148-150+205.

- [5] 崔佳, 王鹤立, 龙佳. 无机陶瓷膜在水处理中的研究进展 [J]. 工业水处理, 2011, 31 (2): 13-16.
- [6] 胡保安, 连立国, 陈卓, 等. MBR 和 UF 深度处理石化废水的比较研究 [J]. 中国给水排水, 2006 (15): 80-82.
- [7] 叶鸿宇, 蔡晓健, 陈雷, 等. 石化废水双膜法深度处理工艺分析及优化研究 [J]. 中国给水排水, 2018, 34 (13): 120-124.
- [8] Howell J. A.. Sub-critical flux operation of microfiltration [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 107 (1-2): 165-171.
- [9] 孙传文, 王海娇, 陈世强. 平板陶瓷膜在不同状态时通水量的变化 [J]. 矿业工程研究, 2018, 33 (1): 63-65.
- [10] 何攀, 何风华, 王海燕, 等. 操作条件对浸没式超滤膜污染影响的中试研究 [J]. 给水排水, 2010, 46 (3): 12-17.
- [11] Bouhabila E. H., Aim R. B., Buisson H.. Fouling characterization in membrane bioreactors [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22-23: 123-132.