

耐高温超滤膜深度处理高温凝结水试验研究

何柳东^{1,2}, 胡砚平¹, 林亚凯^{1,3}, 陈 茗¹

(1. 北京赛诺膜技术有限公司, 北京 100083; 2. 河北赛诺膜技术有限公司, 河北沧州 061162;
3. 清华大学化学工程系 膜材料与工程北京市重点实验室, 北京 100084)

[摘要] 针对常规超滤膜组件在高温凝结水处理过程中存在的耐温性差的问题, 研究采用热致相分离(TIPS)法制备的 PVDF 超滤膜组件对高温凝结水进行处理。结果表明: 在运行温度高达 90 ℃, 进水浊度为 30~350 NTU, 运行通量为 35 L/(m²·h) 的条件下, 该膜组件可实现低压稳定运行; 出水水质稳定, 产水浊度 ≤ 0.1 NTU, SDI₁₅ (淤泥密度指数) ≤ 5, 可有效去除原水中的悬浮物和胶体, 满足后续工艺要求; 该膜组件经过碱洗和酸洗后, 膜通量恢复性能良好, 恢复率可达 98%。

[关键词] 热致相分离; 耐高温; 超滤膜; 高温凝结水; 深度处理

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0114-05

Experimental study on advanced treatment of high-temperature condensate water using high temperature resistance ultrafiltration membrane

HE Liudong^{1,2}, HU Yanping¹, LIN Yakai^{1,3}, CHEN Ming¹

(1. Beijing Scinor Membrane Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China; 2. Hebei Scinor Membrane Technology Co., Ltd., Cangzhou 061162, China, 3. Beijing Key Laboratory of Membrane Materials and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor temperature resistance of conventional ultrafiltration membrane in the process of high temperature condensate treatment, a polyvinylidene fluoride(PVDF) ultrafiltration membrane prepared by thermally induced phase separation(TIPS) was used to conduct an experimental study on high temperature condensate treatment. The results showed that the membrane module could operate stably at low pressure under the operating conditions of temperature 90 ℃, influent turbidity 30~350 NTU and operating flux 35 L/(m²·h). The effluent water quality was stable, the turbidity of water production ≤ 0.1 NTU, SDI₁₅ ≤ 5, which could effectively remove suspended solids and colloids in raw water and met the subsequent process requirements. After alkaline and acid liquid cleaning, the membrane flux recovered ratio reached 98%.

Key words: thermally induced phase separation; high temperature resistance; ultrafiltration membrane; high-temperature condensed water; advanced treatment

高温凝结水是含有热能的高品质锅炉用水, 其热量可达蒸汽总热量的 20%~30%, 出水温度在 90 ℃ 左右。据计算, 1 t 的 90 ℃ 高温凝结水具有 4.94 元的热单值, 余热资源丰富, 回收及循环利用高温凝结水对企业节能减排意义重大^[1-2]。高温凝结水中的污染物形成因素较多, 不同运行系统伴生的污染物也不

同。高温凝结水中的污染物主要分为 2 类: 金属污染物和有机污染物。金属污染物主要是以离子状态存在, 如 Fe²⁺、Fe³⁺、Cu²⁺ 等; 有机污染物主要以胶体态和溶解态存在于凝结水中^[3-5]。

膜分离技术作为一种新型的高效分离、浓缩和净化技术, 其以操作简单、占地面积小、分离效率高、

[基金项目] 沧州市重点研发计划项目(191101005D)

运行费用低、节能环保等优点,在高温凝结水处理系统中得到应用。但多数高分子超滤膜组件耐热性较差,普遍要求应用温度低于 50 ℃,如将其应用于高温凝结水的处理,则需先降低进水水温至膜组件耐受温度范围,才能实现膜法工艺的运行^[6-8]。

对此,本研究采用热致相分离法(thermally induced phase separation,TIPS)制备的耐高温聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维超滤膜组件对高温凝结水进行深度处理。热致相分离法制膜技术是将高温熔融的高分子溶液迅速冷却,诱导高分子与稀释剂发生相分离,从而获得特定形态的 PVDF 微孔膜^[9]。该方法最大特点是膜结构在降温固化的一瞬间就成型,因此膜性能受制膜过程的影响更小,所得的膜孔径更均匀,膜强度更高,纯水通量更大,热稳定性更好,耐药剂清洗能力更强。本研究考察了 PVDF 中空纤维超滤膜组件的耐高温稳定性,探讨了膜组件的运行参数、运行效果、污染物质和清洗恢复效果,以期为后续耐高温膜组件的制备和应用提供参考。

1 试验部分

1.1 试验设备及运行步骤

试验设备自制。其由进水泵、膜组件、反洗泵、原水箱、产水箱、药洗箱等构成,采用不锈钢管路连接;设备设置有实时显示的温度、流量、压力等仪表,采用 PLC 自动控制系统。膜运行流程为正冲-过滤-气擦洗-气水联合清洗的循环过程,相关运行参数见表 1,其中气擦洗和气水联合清洗的气量为 5 Nm³/h。

表 1 膜组件运行步序及运行参数

Table 1 Running sequence and parameters of UF membrane modules		
步骤	运行时间/s	运行通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)
正冲	50	125
过滤	1 800	30/35/40
气擦洗	30	—
气水联合清洗	60	50

1.2 试验膜组件

试验采用自主研发的耐高温中空纤维超滤膜组件,具体参数见表 2。该膜组件采用 TIPS 法制备的具有均质海绵体结构的 PVDF 中空纤维膜和自主开发的耐高温胶体系进行浇注^[10],可满足高温环境下的稳定运行。其适用 pH 范围(1~13)宽泛,可耐受高浓度的氧化剂,确保膜组件快速恢复性能及长期使

用。均质海绵体结构对大部分颗粒、微生物、细菌及病毒具有优异的去 除率,能在运行过程中稳定发挥其高渗透特性;耐高温胶体系可确保膜组件在高温下的承压能力。

表 2 超滤膜组件技术参数

Table 2 Technical parameters of UF membrane modules	
项目	参数
膜组件型号	SMT600-P40-T
膜材料	PVDF
膜面积/m ²	40
平均孔径/μm	0.1
膜丝内外径/mm	0.7/0.13
温度范围/℃	40~90
连续运行 pH 范围	1~11
最大耐受 NaClO 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	5 000
化学清洗 pH 范围	1~13
最大进水压力/MPa	0.25
推荐跨膜压差/MPa	0.02~0.15
最大进气压力/MPa	0.15

1.3 超滤进水水质

超滤进水水质见表 3。进水水温最高达 90 ℃,为重碳酸钠水型,浊度波动大。

表 3 超滤进水水质

Table 3 Influent quality of ultrafiltration						
项目	pH	K ⁺ +Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)
数值	6~8.5	1 773.4	0.0	2.0	363.3	2 441.2
项目	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	矿化度/(mg·L ⁻¹)	浊度/NTU	COD/(mg·L ⁻¹)	温度/℃	余氯/(mg·L ⁻¹)
数值	117.7	4 516.0	20~400	200~400	75~90	未检出

1.4 试验测试方法

浊度采用哈希 2100Q 便携式浊度仪进行测定。悬浮物(SS)含量采用抽滤装置测定。选用孔径 0.45 μm 的滤膜过滤固定容积的待测水样,然后将滤膜在 105 ℃下烘干至恒重。滤膜过滤前后的质量差,即为悬浮固体的质量。

根据《水的淤泥密度指数(SDI)的标准试验方法》(ASTM D4189—2007)测定淤泥密度指数(SDI)。测试水样在 207 kPa 下通过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,推算一定时间内产生的流量衰减值。SDI 是表征预处理出水中胶体和颗粒含量的有效方法之一,是确保反渗透等膜分离过程有效运行的重要指标。

采用 JSM-7200F 型扫描电镜(SEM)分析膜丝表面污染状态及清洗后恢复状态;采用 DX200 型能谱分析仪(EDS)测定膜丝表面元素含量。

2 结果与讨论

2.1 超滤膜组件的耐温稳定性

膜组件采用错流运行方式,系统回收率约为90%。试验初期超滤进水温度平均保持在78℃,而在后期温度稳定在85~89℃,最高时达到90℃,如图1所示。

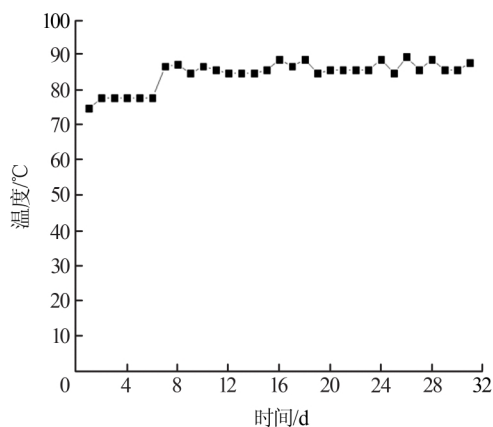


图1 进水温度

Fig. 1 Temperature of influent water

对于常规超滤膜组件,若在如此高温下运行,极易造成浇注端头的胶面开裂,导致出现产水水质不合格的情况。试验结果表明,区别于常规超滤膜组件,采用自制的耐高温中空纤维超滤膜组件,系统运行稳定,产水水质波动小,膜组件端面无异常,未出现变形、开裂等现象。试验结束后采用100 kPa压力对膜组件进行完整性检测,组件完好无泄漏。

2.2 超滤膜运行效果

2.2.1 运行通量和压差

温度持续较高时,水体中污染物呈悬浊、分散状态,其分子运动较常规状态频繁,聚集程度降低,黏附膜丝表面快速附着的能力降低。基于试验水体的复杂性和波动因素,本试验选取的运行通量由低到高为30、35、40 L/(m²·h),操作过程中未采用任何清洗方式,运行时间为30 d。在持续试验过程中,通过跨膜压差(TMP)的变化考察超滤膜的运行情况,结果如图2所示。

由图2可以看出,在30、35 L/(m²·h)通量下,超滤系统可稳定运行,跨膜压差增长趋势缓慢,在35 L/(m²·h)通量下运行15 d后,跨膜压差不超过35 kPa。但当运行通量提高到40 L/(m²·h)后,跨膜压差增大,膜污染速率明显加快^[3]。在温度变化稳定的条件

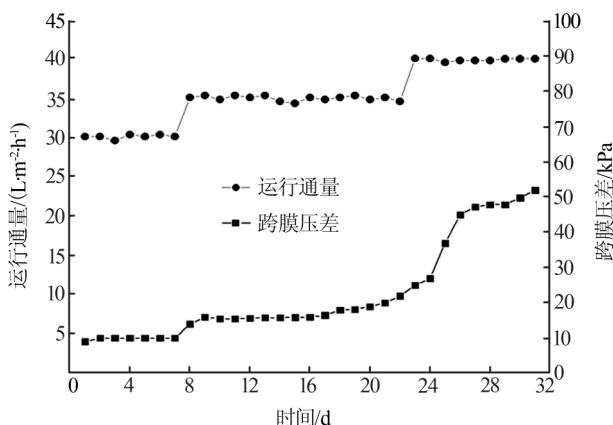


图2 不同通量下的压差变化

Fig. 2 Variation of TMP under different fluxes

下,高温凝结水中的污染物在膜丝表面呈松散状态,因此,即使污染物浓度高,在运行通量30 L/(m²·h)下,跨膜压差变化的幅度仍保持在较低水平。随着运行时间的延长,继续增加通量,污染物开始在膜丝表面富集、吸附、沉积,跨膜压差开始上升。当运行通量从35 L/(m²·h)增加至40 L/(m²·h)时,跨膜压差增幅明显达到6~8 kPa/d,说明污染物在膜丝表面从松散逐渐压实形成滤饼状,渗透率趋于稳定。

2.2.2 进水和产水浊度

试验周期内超滤进出水浊度的变化见图3。

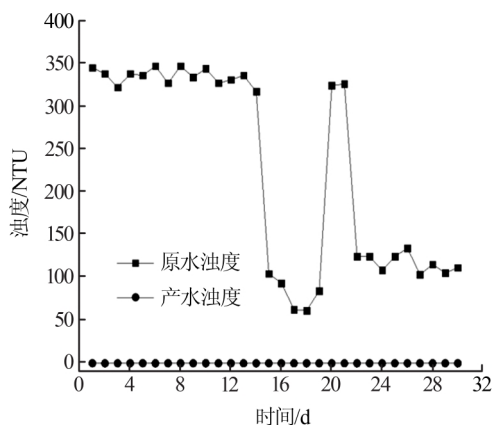


图3 进出水浊度对比

Fig. 3 Turbidity contrast of influent and effluent water

试验结果表明,在试验周期内,进水浊度在30~350 NTU范围内,产水浊度保持在0.1 NTU以下,浊度去除率达到了99%。可见,在进水水质波动很大的情况下,该超滤系统对悬浮物的去除效果明显,出水水质稳定,具有很强的抗冲击能力。

2.2.3 SDI₁₅

SDI₁₅ 是检验超滤膜系统出水是否达到反渗透进水要求的主要手段。试验周期内超滤产水 SDI₁₅ 的变化如图 4 所示。

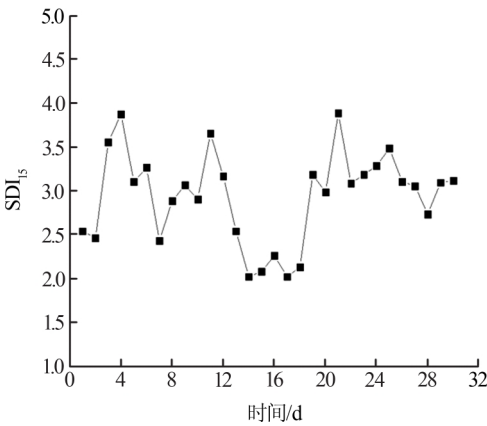


图 4 产水 SDI₁₅ 的变化

Fig. 4 Variation of water production SDI₁₅

结果显示,在试验周期内,超滤膜产水 SDI₁₅ 均在 4.0 以下,满足系统设计的反渗透组件的进水要求(SDI₁₅≤5),可保证反渗透的有效运行,延长其使用寿命。

2.3 超滤膜污染及清洗效果

2.3.1 清洗恢复效果

试验后对污染的超滤膜进行常规的碱洗和酸洗,测试超滤膜的通量恢复性能。膜化学清洗剂采用超滤膜产水配制。化学清洗效果如表 4 所示。

表 4 化学清洗效果

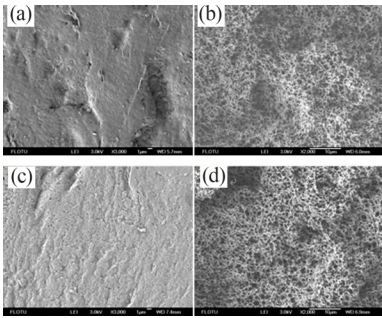
Table 4 Effect of chemical cleaning

操作次序	清洗药剂及浓度	药液温度/℃	循环时间/h	膜通量恢复程度/%
清洗前	—	—	—	31
碱洗	1 000 mg/L 次氯酸钠+500 mg/L 氢氧化钠溶液	70	4	83
酸洗	2 000 mg/L 柠檬酸溶液	70	2	98

由表 4 可以看出,通过碱洗膜通量从 31%恢复至 83%,说明膜表面存在有机物污染,碱洗实现了较好的清洗恢复效果;再进行酸清洗后,膜通量最终恢复至初始值的 98%,说明该膜具有良好的污染恢复性。

2.3.2 污染膜丝清洗前后形貌

采用扫描电镜观察膜丝清洗前后的形貌,结果见图 5。



(a)清洗前外表面;(b)清洗前断面;
(c)清洗后外表面;(d)清洗后断面

图 5 中空纤维膜丝清洗前和清洗后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM of before and after hollow fiber membrane filament cleaning

通过图 5 可以看出,过滤 30 d 后膜丝表面被污染物覆盖,已见明显的滤饼层,断面未见明显污染物,说明污染物仅附着在膜丝表层,没有进入膜丝内部,为表层污染。经过 70 ℃的碱洗+酸洗后,膜外表面的滤饼层松散剥离,推测可能是污染物在膜表面附着力小,滤饼层堆积相对松散,在化学清洗下其能快速从膜表面剥离,恢复膜通量。

2.3.3 污染物元素分析

高温凝结水管道长期使用存在腐蚀可能,致使凝结水中带有铁、铜离子及管道腐蚀性污染物,这些污染物进入锅炉后会与钙镁离子等其他杂质混合,一起沉积在锅炉金属受热面上形成水垢。对超滤膜运行前后及清洗后的表面进行 EDS 元素分析,结果见表 5。

表 5 膜外表面 EDS 元素分析结果

Table 5 EDS element analysis result of the outer surface of the membrane

项目	质量分数/%									
	C	O	F	Na	Cl	Mg	Al	K	Fe	Pt
运行前	59.38	0.45	38.98	0.49	0.18	—	—	—	—	0.47
污染后	46.85	22.72	23.91	2.87	—	0.84	1.89	0.18	0.24	0.51
清洗后	55.31	2.81	41.01	0.15	—	0.23	0.34	0.12	0.03	—

从表 5 可以看出,膜丝运行后表面附着有氧和铁元素,铁元素质量分数 0.24%,说明水体中含有一定的铁元素的胶体和有机物。高温清洗后,铁元素质量分数降低至 0.03%,清洗效果较为明显。

3 结论

(1)在水温为 75~90 ℃条件下,耐高温的超滤膜组件可在 35 L/(m²·h)时实现低压稳定运行。该膜组

件清洗恢复效果良好,采用常规清洗方法,通量恢复率达到 98%。

(2)采用耐高温的超滤膜组件,产水水质稳定,产水浊度 ≤ 0.1 NTU,SDI₁₅ ≤ 5 ,可有效去除原水中的悬浮物和胶体,满足后续工艺要求。

(3)在水温为 75~90℃条件下,耐高温的超滤膜组件运行时未出现变形、浇注胶面开裂等情况,可连续稳定运行。研究表明,制备的新型中空纤维超滤膜组件适用于高温凝结水的处理。

参考文献

- [1] 朱俊明,李广虎. 高温凝结水回收节能效益分析[J]. 能源研究与利用,2014(1):45-47.
- [2] 邢卫红,徐南平. 膜集成工艺处理高温凝结水的方法:中国,200710024848.8[P]. 2009-10-07.
- [3] 赵姗姗. 用于高温凝结水回用的超滤和纳滤膜的制备及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [4] 王玉东. 炼油厂蒸汽凝结水处理措施[J]. 化工设计通讯,2018,44(2):206.
- [5] 周莉,高利民,祝晓亮,等. 石化高温凝结水除盐技术实验研究[J]. 水处理技术,2015,41(3):96-98.
- [6] 冷树成. 凝结水的净化技术[J]. 工业水处理,2010,30(3):64-67.
- [7] 徐德志,相波,邵建颖,等. 膜技术在工业废水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理,2006,26(4):1-4.
- [8] 齐鲁山,孙惠山. 陶瓷膜除油除铁装置回收高温凝结水应用研究[J]. 辽宁化工,2019,44(8):770-772.
- [9] 唐元晖,林亚凯,李倩,等. 热致相分离法聚偏氟乙烯膜的制备及应用[J]. 膜科学与技术,2015,35(2):98-107.
- [10] 何柳东,林亚凯,赵杰,等. 一种用于微/超滤膜组件浇注的耐高温型环氧胶:中国,201610903584.2[P]. 2017-02-15.
- [作者简介] 何柳东(1982—),硕士,高级工程师. E-mail:liuhedong@126.com. 通讯作者:林亚凯, E-mail:yk_lin@tsinghua.edu.cn.
- [收稿日期] 2021-07-28(修改稿)

(上接第 113 页)

- [12] FELFOLDI T, SZEKELY A J, GORAL R, et al. Polyphasic bacterial community analysis of an aerobic activated sludge removing phenols and thiocyanate from coke plant effluent[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(10):3406-3414.
- [13] KHAN K A, SUIDAN M T, CROSS W H. Anaerobic activated carbon filter for the treatment of phenol-bearing wastewater[J]. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1981, 53(10):1519-1532.
- [14] CHAUDHARY A J, GRIMES S M. A combined photolytic-electrolytic system for the simultaneous recovery of copper and degradation of phenol or 4-chlorophenol in mixed solutions[J]. Chemosphere, 2008, 72(11):1636-1642.
- [15] HARIANTI A R, SAKSONO N. Application of plasma electrolysis method for simultaneous phenol and Cr(VI) wastewater degradation using Na₂SO₄ electrolyte[C]//3rd International Symposium on Applied Chemistry, USA: American Institute of Physics Conference, 2017:020041.
- [16] 尹红霞,康天放,张雁,等. 电化学催化氧化法降解水中甲基橙的研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(2):88-91.
- [17] ZHANG Gaosheng, QU Jiuhui, LIU Huijian, et al. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration[J]. Chemosphere, 2007, 68(6):1058-1066.
- [18] SON B H D, MAI V Q, DU D X, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solution over Fe-Mn binary oxides diatomite composite[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(3):601-611.
- [19] PEEBLES B, NAGY A, WALDMAN W J, et al. Fenton activity and cytotoxicity studies of iron-loaded carbon particles[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(17):6887-6892.
- [20] 徐国皓,余金鹏,徐华胜,等. TPAOH 处理 HZSM-5 分子筛及其催化丙烷脱氢反应性能研究[J]. 石油炼制与化工,2019,50(3):41-47.
- [21] 韩海波,王有和,付春峰,等. 碱处理改性对 Zn/HZSM-5 分子筛催化剂性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2018,37(2):456-461.
- [22] 崔福旭,张晶,张波,等. 金属负载 ZSM-5 分子筛催化臭氧氧化苯酚废水[J]. 辽宁石油化工大学学报,2019,39(2):10-14.
- [作者简介] 徐增益(1995—),硕士研究生. E-mail:1181512974@qq.com. 通讯作者:王鹏飞,博士研究生,教授级高级工程师. E-mail:wpf@sh-lq.com.
- [收稿日期] 2021-07-20(修改稿)