

陶瓷超滤膜在钢铁企业污水深度脱盐处理中的应用前景

金亚彪

(上海宝钢工程技术有限公司, 上海 201900)

【摘要】超滤加反渗透的脱盐工艺已经逐步应用于钢铁企业工业污水的深度处理,为企业减少新水消耗开辟了新途径。如果能在超滤环节进一步降低水中 COD 和油的含量,对于反渗透系统的正常运行将至关重要。全通量陶瓷膜具有适合的机械强度、高渗透通量,对理想的渗透组分具有选择性。就全通量陶瓷膜在国内钢铁企业全厂工业污水深度脱盐处理中作为超滤的应用前景做了初步的分析和探讨,可作为实际工程的参考。

【关键词】陶瓷膜;钢铁企业;脱盐;超滤

【中图分类号】TQ085

【文献标识码】B

【文章编号】1006-6764 (2008)04-0049-04

Application Prospects of Ceramics Ultrafiltration Membrane in Deep Desalinization Treatment of Industrial Sewage from Iron and Steel Enterprises

JIN Ya-biao

(Shanghai Baosteel Engineering & Technology Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

【Abstract】The desalination technology of ultrafiltration and reverse osmosis has been gradually used in deep treatment of industrial sewage from iron and steel enterprises, which opens up a new way to reduce fresh water consumption of the enterprises. It is very important for normal running of the reverse osmosis system that if COD and oil content in water can be further reduced in the ultrafiltration stage. Full flux ceramics membrane has the advantages of proper mechanical strength, high permeation flux and selectivity for ideal permeation component. The application prospects of the full flux ceramics membrane used as ultrafiltration membrane in deep desalination treatment of the industrial sewage of domestic iron and steel enterprises are analyzed and discussed. It gives a reference to actual engineering.

【Key words】ceramics membrane; iron and steel enterprise; desalination; ultrafiltration

1 概述

陶瓷膜元件主要是氧化铝、氧化钛、氧化锆及二氧化硅等无机材料经高温烧结而成的具有多孔结构的精密陶瓷过滤材料。它主要是依据“筛分”理论,根据在一定的膜孔径范围内渗透的物质分子直径不同则渗透率不同,在压力作用下,原料液在膜外侧流动,小分子物质(或液体)透过膜,大分子物质(或固体)被膜截留而达到分离、浓缩、纯化和环保等目的。陶瓷膜元件现在已经广泛应用于给水处理(包括纯水、海水淡化预处理系统、自来水生产、高品质直饮水生产等等)、中水处理(废水处理后的分质循环利用)以及废水处理(工业、农业、城市生活废水的膜法处理,如冷轧乳化液的分离、油田含油水的地下回灌等)。

已商品化的多孔陶瓷膜的结构形式有平板、管式和多通道三种,在水处理行业应用的基本上是多通道陶瓷膜。

在 20 世纪 90 年代,国际上开发出了面向给水处理领域的全通量陶瓷膜产品,本文就全通量陶瓷膜在国内钢铁企业全厂工业污水深度脱盐处理中的作为超滤膜应用的前景做了初步的分析和探讨,可作为实际工程的参考。

2 全通量陶瓷膜的特点及其与一般有机超滤膜的比较

2.1 陶瓷膜的特点

陶瓷膜元件具有以下几个特点。

(1)机械强度大,内压破断应力 $>2\text{ MPa}$;

(2)耐化学药品性能好,无杂质析出,能耐酸、耐碱、耐有机溶剂;

(3)使用寿命长,膜的寿命>15年;

(4)废膜的再循环、回收,材料可再循环利用;

(5)价格较贵,制造过程复杂。

2.2 传统国内陶瓷膜的缺点

目前,国内无机陶瓷膜产品的最大缺点就是价格太高,一般售价是有机膜的几倍,甚至更高,而单支膜的通量也远小于有机膜。这是限制其在国内水处理行业应用的最主要因素。另外,陶瓷膜的脆性也对其推广使用造成了一定的影响。

以断面直径同为180 mm、长度为1 500 mm的国内传统陶瓷膜与全通量陶瓷膜相比较,在同样的

断面上,国内传统陶瓷膜的通道数约为100,单个通道直径约为4~5 cm,总的膜面积约1.5 m²;全通量陶瓷膜的通道数约为2 000,单个通道直径约为2.5 mm,总的膜面积约24 m²。由于国内传统陶瓷膜的镀膜技术尚未全部过关,镀膜不均匀,对于过膜通量也有所影响,全通量陶瓷膜的通量约为国内传统陶瓷膜通量的3~4倍。另外,全通量陶瓷膜细孔尺寸分布鲜明,孔径分布窄,高的物理分离可靠性(孔径0.1 μm);全通量膜具有强渗透性,比流量>40 m³/m²(在25℃下,100 kPa)。

2.3 全通量陶瓷膜与一般有机超滤膜的比较

全通量陶瓷膜与一般有机超滤膜的比较结果见表1所示。

表1 全通量陶瓷膜与有机超滤膜比较

比较项目	全通量无机陶瓷膜	有机中空纤维超滤膜
膜元件材料	陶瓷,采用氧化铝等材料。	聚偏氟乙烯;聚醚砜;聚乙二醇等
过滤方式	死端过滤(全通量)	死端过滤或错流过滤,一般应为错流过滤。
膜元件结构	多孔结构	中空纤维束组合
孔径及分布	0.01~0.1 μm,95%小于标称孔径。	0.01~0.1 μm,呈正态分布。
膜通量(L/m ² /h)	230~350	30~100
机械性能(抗破损能力)	机械强度高,破损率极低,几乎为零。	机械强度较低,有一定的破损率。
化学性能	无机材料,耐化学清洗,清洗简单便捷	有机材料,抗化学腐蚀性差,清洗相对复杂
抗污染能力	可有效过滤高浊度原水,不易堵塞	对进水水质要求高,不适合高浊度水
抗藻类孳生能力	无机材料不易产生藻类孳生,流量和流速大,不易沉积。	有机材料容易适合藻类生长,流量、流速较低,容易沉积。
膜元件使用寿命	15年以上	~5年

3 钢铁企业工业污水分析

3.1 钢铁企业工业污水的主要来源

对于钢铁企业来说,循环用水量占总用水量的比例往往在95%以上,其全厂工业污水也主要来源于循环水系统的排污水(敞开式净循环水系统的排污水一般作为浊循环水系统的补充水、其它含油、含酚、含重金属离子以及废酸、废碱等特种废水一般均做独立的处理)。

3.2 钢铁企业工业污水的主要污染物分析

钢铁企业工业污水的主要污染物有:浊度、COD

(主要为非溶解性)、硬度、油类(主要是存在于浊循环水系统中的设备漏油)及铁等。其中,对反渗透工艺有影响的主要是COD和油类。

表2是列举的国内几个钢厂工业污水的主要水质参数表。

3.3 经常规处理工艺后的出水水质分析

钢铁企业工业污水作为非传统水资源,已经越来越受到各大钢铁企业的重视。国内许多钢铁企业均对工业污水进行回收,经过混凝、沉淀、过滤等常规水处理工艺后制成回用水。经处理后的回用水,虽

表2 国内钢厂工业污水水质参数举例表

单位	pH	浊度/NTU	电导率/(μs/cm)	总硬度/(mg/L)	碱度/(mg/L)	铁/(mg/L)	油/(mg/L)	COD/(mg/L)
武汉钢铁	7.8~8.8	37~244	614~669	194~282	50~120	4.88~18.8	0.133~1.244	30.44~107.9
临汾钢铁	5.8~8.5	29~236	1360~2480	400~690	205~285	0.145~4.86	4.8~16	114.2
上钢一厂	7.34~8.64	12~183	1700~2200	540	96~115	0.4~0.5	3.6~31	13~175
首钢京唐钢铁厂	6~9	200	2000	500	200	0.4	10	150

然其中的浊度、杂质等均得到了有效的去除,COD、油等污染物的含量也油所降低,但其含盐量(包括电导率、硬度及其它离子浓度等)并没有降低。

表3是列举的国内几个钢厂工业污水经过常规处理后出水的主要水质参数表。

表3 国内钢厂工业污水经常规处理后出水水质参数举例表

单位	pH	浊度/NTU	电导率/ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	总硬度/ (mg/L)	碱度/ (mg/L)	铁/ (mg/L)	油/ (mg/L)	COD/ (mg/L)
武汉钢铁	6.83~9.21	3~9	575~755	172~252	30~70	0.144~0.406	0.103~0.894	10.38~21.19
临汾钢铁	7~8	≤ 2	1100~2100	≤ 250	170~225	≤ 0.1	≤ 0.5	≤ 30
上钢一厂	7~8	1~9	1300~1600	405	78~87	0.2~0.28	0.9~5.8	2~87
首钢京唐钢铁厂	6.5~9	≤ 2	1800	350	170	≤ 0.1	≤ 1	≤ 20

4 目前工业污水深度脱盐处理常见问题

由于采取常规的水处理工艺所制成的回用水含盐量普遍较高,并含一定的COD和油等,只能用于烧结、炼铁、炼钢、轧钢等工艺单元的直流喷渣或是浇洒地坪等,而这部分的用水量是相当有限的。因此钢铁企业现已逐步开始在原有工业污水处理的流程之后将工业污水做进一步深度脱盐处理制成工业新水、脱盐水、软化水及纯水等用于生产,以提高钢铁工业的新水有效利用率和企业节水水平。

反渗透脱盐技术用于工业污水脱盐处理,为企业减少新水消耗开辟了新途径。目前超滤加反渗透的脱盐工艺已经逐步应用于钢铁企业工业污水的深度处理。

常规的超滤加反渗透工艺的反渗透系统,对于工业污水而言,存在着系统污堵快、清洗频繁以及由于频繁清洗造成的反渗透脱盐率下降、频繁更换保安过滤器滤芯等现象。这主要是由于进入脱盐深度处理系统的原水含有油及一定的COD造成的。据统计,由这些有机物造成的反渗透系统故障占全部系统故障的60~80%。一般反渗透膜要求进油油的含量应低于0.5 mg/L,COD不大于20 mg/L(采用低污染膜)。

由于工业污水经过常规处理后,其出水的COD、油含量虽然很难满足反渗透要求但已经处于低值,COD含量一般为每升几十毫克,油含量一般为1~5 mg/L,因此采用生化处理或是气浮法等均难以达到反渗透膜的要求。

根据实际情况来看,如果能在超滤环节进一步降低水中COD和油的含量,对于反渗透系统的正常运行将至关重要。

5 工业污水超滤采用全通量陶瓷膜的优点

5.1 有效的拦截水中COD物质和油

钢铁企业工业污水所含COD,主要是非溶解性

物质;工业污水所含油,主要为设备所漏的机油。这些污染物颗粒的大小理论上完全可以被超滤膜所截留。

图1为有机高分子膜特征/孔径分布,图2为全通量陶瓷膜特征/孔径分布。由于全通量陶瓷膜具有比有机高分子膜更高物理分离可靠性(孔径0.1 μm),使得陶瓷膜能有效拦截钢铁企业工业污水中的COD物质、油、胶体、细菌、微粒、藻等,而一般有机高分子超滤膜只能起到25%左右的拦截作用,大部分的COD物质和油能够穿透有机高分子超滤膜。

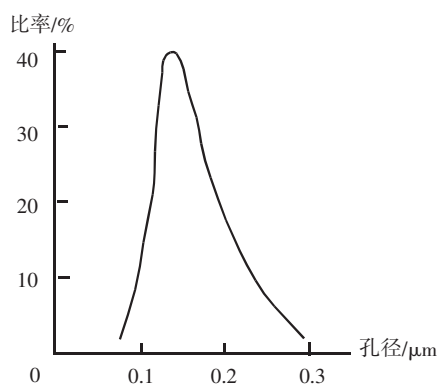


图1 有机高分子膜特征 / 孔径分布

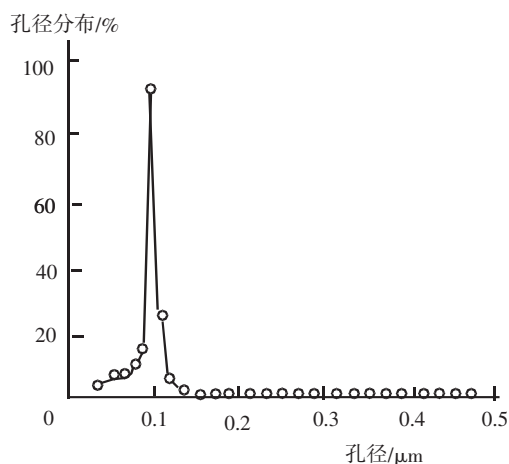


图2 全通量陶瓷膜特征 / 孔径分布

5.2 陶瓷膜比一般高分子超滤膜具有更高的抗污染性

陶瓷膜由于是无机材料,不易吸附油或 COD 物质,不易被 COD 和油所污染,清洗膜较为容易。无机材料不易产生藻类和其它微生物孳生的问题。而一般高分子有机超滤膜一旦被油或 COD 物质污染,很难清洗下来。

5.3 能够有效的阻拦未及时反应的絮凝剂

在目前的超滤加反渗透水处理工艺中,常须在超滤前向水中投加絮凝剂,以加强超滤的效果。但是在实际运行中,常会发生因为药剂控制不当,絮凝剂未在超滤前产生效果而是和水一起穿过了超滤,在反渗透时起到了絮凝效果从而使反渗透膜结垢。

全通量陶瓷膜,能除去分子量大于 3 500 的有机物;采用一般有机超滤膜,不能除去分子量小于 7 000 以下的有机物。现在普遍使用的絮凝剂通常其分子量均大于 3 500,因此采用陶瓷膜,可以有效的将水中多余的、未及时反应的絮凝剂拦截下来,可以阻止或减弱反渗透膜的结垢,而一般的高分子有机超滤膜则不能起到这样的作用。

5.4 耐化学药品(酸、碱、有机溶剂等)

作为工业污水脱盐深度处理用的超滤膜,由于超滤进水为工业污水经常规处理后的回用水,超滤膜的反洗周期和化学周期相对而言要远远短于以工业新水作为超滤进水的工况。根据实际生产情况,以工业新水做为超滤的进水,超滤的化学清洗周期短则半年,长则一年。而作为工业污水回用的超滤,化学清洗周期短则两周,长则三个月。较为频繁的反洗和化学清洗将导致膜寿命的减短,影响生产。如果采用陶瓷膜,则可以有效的缓解上述现象的发生。

6 结语

对于超滤而言,理想的膜元件应是具有适合的机械强度、维持高的渗透通量、对理想的渗透组分具有选择性。特别是对于工业污水而言,这种条件就显得更为重要。全通量陶瓷膜应用于钢铁企业全厂工业污水深度脱盐处理作为超滤膜,就材料本身而言是非常合适的,也是非常具有前景的。

收稿日期:2008-06-10

作者简介:金亚彪(1975-),男,汉族,籍贯江苏省常熟市,同济大学环境工程学院给排水工程专业本科毕业,学士学位,工程师/注册公用设备工程师,现从事钢铁企业给排水设计工作。

(上接第 48 页)

4.2 过滤器运行正常

工艺改进前过滤器经常发生跑滤料事件,导致系统全线停产清扫检修,工艺改进后,已有效杜绝此类现象发生。

4.3 水系统生物活体得到有效控制

由于加强系统补充水的管理和控制,系统的生物活体——钉螺得到有效的控制。以往,不论是冬天还是夏天,钉螺在系统大量迅速繁殖和生长,每天主体厂均要清除 5 kg 左右,对主体厂连续生产形成障碍。现在,这种现象已不存在。

4.4 工艺改进后实现因水质问题引起的爆辊事件为零的目标。

4.5 高线工艺改进成果已运用到 1580 mm、1700

mm 热轧板材水处理系统。

4.6 武钢热轧浊环水实现全循环,节能减排,符合清洁生产,保护环境要求。

4.7 效益计算(以高线为例)

4.7.1 水质改善减少新水耗量

因水质改善,使过滤器反洗效率提高。反洗水得到重复利用,减少系统补充水和外排水污染。(反洗水量为 485 m³/h)创经济效益 62.9 万元。

4.7.2 因提高水质,减少“爆棍”事故,年降低辊耗 0.012 kg/t,此项为企业节约大型工具费 551 万元/a。

收稿日期:2008-09-01

作者简介:吴良玉(1967-),男,1990年毕业于武汉水利电力大学水利工程系,大学本科,高级工程师,现从事给排水技术管理工作。