

奚影影, 韩庆祥, 张家铭, 等. 双膜法在瑞源水厂处理氟化物和硫酸盐中的应用[J]. 净水技术, 2021, 40(4):116-120.

XI Y Y, HAN Q X, ZHANG J M, et al. Application of dual membrane process in fluoride and sulfate removal in Ruiyuan Water Treatment Plant [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(4):116-120.



扫我试试?

双膜法在瑞源水厂处理氟化物和硫酸盐中的应用

奚影影, 韩庆祥*, 张家铭, 张云海

(山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101)

摘要 武城县瑞源水厂以南水北调东段末端调蓄水库大屯水库为水源, 原水中氟化物和硫酸盐超标, 采用常规处理+臭氧-活性炭工艺并不能去除氟化物和硫酸盐, 此次水厂升级改造采用超滤-反渗透双膜法对活性炭滤池出水进行深度处理。膜车间出水与活性炭池出水以 1:2 勾兑后, 氟化物浓度 ≤ 1 mg/L, 硫酸盐浓度 ≤ 250 mg/L, 水质达标, 运行稳定。通过对工艺设计参数及运行效果现状分析, 总结了双膜法在工艺设计及水厂运行方面的经验, 建议工程设计处理氟化物和硫酸盐时采用双膜法, 运行时加强数据监控, 及时进行清洗护理工作, 以延长膜组件使用寿命, 降低水厂运行成本。

关键词 深度处理 超滤 反渗透 氟化物 硫酸盐

中图分类号: TU991.2 文献标识码: B 文章编号: 1009-0177(2021)04-0116-05

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.04.021

Application of Dual Membrane Process in Fluoride and Sulfate Removal in Ruiyuan Water Treatment Plant

XI Yingying, HAN Qingxiang*, ZHANG Jiaming, ZHANG Yunhai

(College of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract The Datun Reservoir at the end of the east section of South-to-North Water Transfer Project, is water source for the Ruiyuan Water Treatment Plant, Wucheng County. Excessive fluoride and sulfate in raw water cannot be removed using conventional treatment + Ozone-Activated carbon process. Ultrafiltration-reverse osmosis (UF/RO) dual membrane process is used to treat the effluent of activated carbon filter. After mixing the effluent from membrane workshop and activated carbon pool at 1:2, the water quality is up to the standard with fluoride concentration ≤ 1 mg/L and sulfate concentration ≤ 250 mg/L. Through the analysis on process design parameters and running effect, the experience of double membrane method in process design and operation of water plant is summarized. It is suggested that double membrane process should be adopted in engineering design to deal with fluoride and sulfate, strengthen data monitoring during operation, and carry out cleaning and nursing in time, so as to prolong the service life of membrane module and reduce the operation cost of water plant.

Keywords advanced treatment ultrafiltration(UF) reverse osmosis(RO) fluoride sulfate

生活饮用水中离子超标会带来很多疾病, 时刻威胁人民群众生命健康安全。自来水氟离子超标, 即称高氟水, 长期饮用会使牙齿发黑、患很多牙齿疾

病。自来水硫酸盐超标可引起腹泻、脱水和消化道疾病, 有研究表明, 肝癌与饮用水中的硫酸盐浓度呈现正相关的现象^[1], 同时, 也会对管网造成腐蚀破坏。氟离子去除方法有吸附法、离子交换法、膜处理法等^[2], 硫酸盐的去除有吸附法、生物化学法、钡离子和钙离子法等^[3]。结合两种离子特性与现有处理数据, 近几年运用较多的处理方法为超滤+反渗透双膜法。

目前, 国内外对于双膜法应用颇多, 且都取得了

[收稿日期] 2020-08-11

[作者简介] 奚影影(1997—), 女, 硕士, 研究方向为水处理理论与技术。电话: 17865311055; E-mail: 1767022864@qq.com。

[通信作者] 韩庆祥(1963—), 男, 副教授, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: jingcheng7372@163.com。

稳定良好的处理效果。在甘肃某矿井水的处理中,双膜法出水氟离子浓度为 0.13 mg/L,硫酸盐浓度为 77.4 mg/L,水质优异^[4]。在舟山某海岛可能由于海水渗入或者干旱引起含盐量超标的饮用水处理中,双膜法更是实现了高脱盐效果,硫酸盐浓度低至 0.1 mg/L^[5]。济南市济阳县济北自来水厂采用超滤+反渗透脱盐除氟并降低硬度,取得了优异效果,出厂水硬度在 340 mg/L 左右,溶解性总固体在 740 mg/L 左右,硫酸盐在 140 mg/L 左右,氟化物在 0.55 mg/L 左右^[6]。泰安市宁阳县自来水厂采用超滤+反渗透去除地下水中超标硬度与硝酸盐,反渗透出水电导率为 38 $\mu\text{S}/\text{cm}$,硬度为 27 mg/L,硝酸盐为 1.0 mg/L,出水 10 000 m^3/d 与原深井水 5 000 m^3/d 混合出厂,经检验完全符合生活饮用水卫生标准^[7]。

超滤+反渗透双膜法在处理海水、生活饮用水、工业水等方面效果显著,使自然水体利用率大大提升。本文介绍了武城瑞源水厂膜处理车间的设计参数及运行特点,为各水厂处理相似原水提供了经验。

1 工程概况及工艺选择

本工程位于山东省德州市武城县,瑞源水厂供水规模 30 000 m^3/d ,以南水北调工程东段鲁北输水线末端重要调蓄水库大屯水库为水源。德州市地区地下水氟离子浓度一直较高,地质原因导致地下水与水库水相互渗透,从而致使水厂进水氟离子超标。南水北调工程沿途地质复杂,地下水渗透,瑞源水厂原水硫酸盐超标。原水厂出水水质如表 1 所示。由表 1 可知,出水要达到国家《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),需对水中硫酸盐和氟化物进行深度处理。

表 1 原水厂出水水质

Tab. 1 Finished Water Quality of Original Waterworks

检测指标	标准	测定值
色度/度	15	<5
浑浊度/NTU	≤ 1.0	0.19
pH 值	6.5~8.5	7.32
硬度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	≤ 450	311
氟化物/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	≤ 1	1.46
硫酸盐/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	≤ 250	324
硝酸盐/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	≤ 10	0.37
菌落总数/($\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$)	<100	<1

瑞源水厂原工艺处理流程为预氧化+机械搅拌澄清池+砂滤池+臭氧生物活性炭。水厂原处理工艺无法去除超标的氟化物和硫酸盐,因此,另需增加脱盐除氟工艺。常用的脱盐除氟工艺有纳滤、反渗透、离子交换法等,综合考虑原水水质、处理效果、后续维护以及国内外处理经验,该工程设计决定采用超滤(UF)-反渗透(RO)双膜法进行脱盐除氟。该装置占地面积小,技术先进,自动化程度高且处理效果好^[5]。双膜法可将污染严重或者含盐量较高的水净化过滤,有效除去水中硫酸盐和氟化物,进一步改善了生活饮用水水质^[8]。

2 工艺设计

2.1 主要工艺选择

2.1.1 自清洗过滤器

自清洗过滤器用以截流活性炭滤池出水中残留物及细菌悬浮物,如藻类、铁锈、黏泥、微生物等,保护超滤膜不被破坏和堵塞,继而保障超滤膜正常工作。过滤方式为水先经过粗滤网过滤掉较大杂质,然后到达细滤网。自清洗过滤器发挥作用关键部位的是滤网,用于拦截大颗粒物等杂质,同时还可以自动排污,方便快捷^[7]。采用压差、时间及手动方式进行控制,运行连续供液,截流杂质过多时,压力损失增加,进出水口压差达到设定值时,开始反冲洗。进入自清洗过滤器的水管最低点设排放阀。

2.1.2 超滤+反渗透

超滤是对活性炭滤池出水进行脱盐前处理,可有效去除原水中的杂质、大分子悬浮颗粒物和有害物质等,可有效保证反渗透的脱盐率及延长膜的使用寿命^[4]。超滤现已被广泛应用于水处理多处领域,如造纸污水处理、饮用水净化、电镀废水处理、油质废水处理、城市污水的回收利用等^[9]。反渗透具有相当高的截留率,可过滤掉水中离子级别的杂质,完全满足瑞源水厂原出水中的超标离子杂质的去除。双膜法中超滤作为反渗透膜的预处理,保证了反渗透膜前水质,可防止杂质堆积堵塞造成对膜的污染。

2.1.3 防垢与清洗

反渗透膜几乎可以过滤水中所有的物质,但对膜前压力要求较高。倘若水质、运行条件不好,易造成膜的污堵及破坏现象^[10]。造成反渗透膜污堵的原因有很多,浓差极化、结垢、微生物污染、胶体污染

以及无机和有机污染,其中主要原因是浓差极化,另外,微生物在膜上生长发育释放出的有机物质会逐渐形成凝胶层堵塞膜^[11]。反渗透膜运行一段时间后,水中钙镁离子会不断析出附着在膜的表面,为防止原水中的碳酸钙、碳酸镁等在反渗透膜表面或者管道中结垢,导致膜元件堵塞,需在超滤膜出水后投加阻垢剂。阻垢剂是一种有机化合物,主要作用是相对增加水中结垢物质的溶解性,以防止碳酸钙、硫酸钙等物质对膜的阻碍,同时,可降低铁离子堵塞膜的微孔。阻垢剂的投加可有效预防发生膜污染,保证反渗透系统的正常产水工作^[12]。

为了保证膜系统稳定运行,要定期进行清洗,最终的清洗效果可能决定膜的处理效果和使用寿命^[8]。本项目超滤反洗周期为 30~40 min/次,当反洗不能恢复超滤膜的通量时,需进行化学加药增强反洗,化学增强反洗周期为 12~24 h/次。当反渗透

装置产水下降 10%或进水与浓水压差增加 15%时,说明膜已污染,需进行化学清洗,一般周期为 3~12 个月清洗 1 次。

2.2 工艺流程

新建膜处理车间进水采用原有活性炭滤池的出水,设计产水量为 10 000 m³/d,新建膜处理车间进水量为 14 500 m³/d。工艺流程中的预处理包括自清洗过滤器和超滤系统,主要去除水中的大分子悬浮物、胶体和有机物等,以满足反渗透膜的进水水质要求。超滤设备出水经加压后进入反渗透设备,对水中氟化物、硫酸盐以及其他无机盐离子的去除。最后,膜车间出水规模 10 000 m³/d 与活性炭滤池后进水池中溢流的 20 000 m³/d 水量以 1:2 进行混合,水厂总供水规模达到 30 000 m³/d,出水经消毒后供给市政管网。详细的工艺流程如图 1 所示。

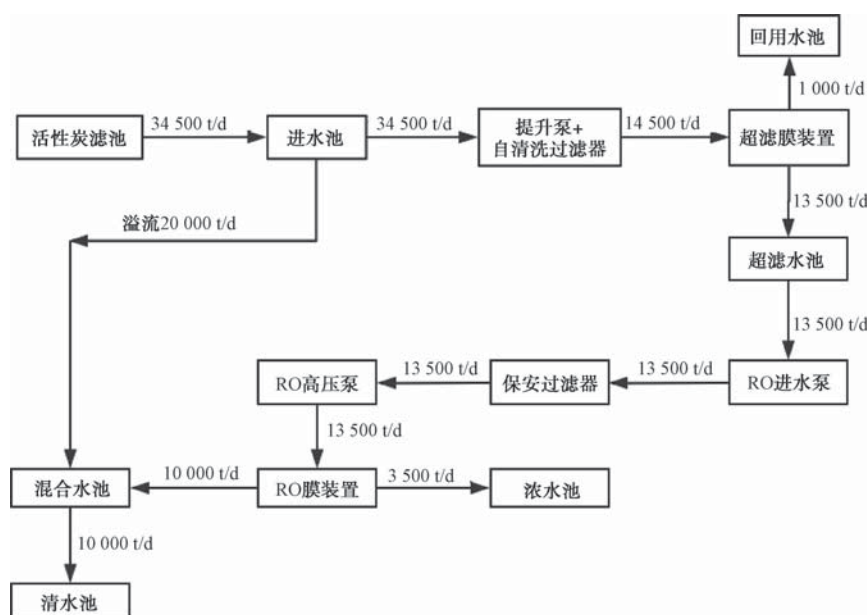


图 1 超滤-反渗透装置工艺流程

Fig. 1 Process Flow of UF-RO Unit

2.3 工艺设计参数

2.3.1 反渗透预处理

(1) 提升泵

设置有 5 台进水泵,4 用 1 冷备,每台流量为 160 m³/h,扬程为 28 m,配有电机功率 18.5 kW。提升泵的作用为提供动力,保证系统所需压力及克服沿程阻力,将活性炭池出水送至超滤系统进行反渗透前的预处理。泵与系统有联动装置,一旦出现问

题,便反馈到系统及时做出调整。

(2) 自清洗过滤器

本工程采用 4 组自清洗过滤器,过滤精度为 100 μm,每组产水能力为 3 625 m³/d。受场地、投资额及其他因素限制,未设置备用,损坏时需快速联系厂家更换维修。

(3) 超滤系统

本工程采用 4 组超滤过滤器,每组采用 70 支超

滤膜,膜孔径为 0.1 μm ,每组产水能力为 3 375 m^3/d ,每组设计产废水量为 250 m^3/d ,回收率 $\geq$ 93.5%。本系统采用内压式中空纤维超滤膜,型号为 UF11A250,有效膜面积为 50 m^2 ,设计膜通量为 45 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

(4)超滤反洗泵

设置有 2 台卧式反洗水泵,1 用 1 备,每台流量为 350 m^3/h ,扬程为 28 m,配有电机功率 45 kW,反洗水进入水厂原有反洗回收池,设置 1 套化学清洗系统。

2.3.2 反渗透系统

常见双膜法超滤膜后设置浊度仪测定超滤出水浑浊度以保证反渗透膜的入水水质,瑞源水厂设计浊度仪+在线激光颗粒物分析仪联合使用,进一步保证了水质监测。

(1)保安过滤器

又称精密过滤器。本工程采用 4 组纤维增强复合材料(FRP)压力膜壳式过滤器, φ 600 mm,滤芯过滤精度为 5 μm ,流量为 150 m^3/h 。主要目的是拦截超滤膜意外破损时出水中携带的颗粒、胶体、悬浮物杂质等,防止进入反渗透膜,影响其运行^[2]。

(2)反渗透高压泵

本工程共采用 5 台高压泵,4 用 1 冷备,每套反渗透装置配套一台高压泵。每台流量为 141 m^3/h ,扬程为 140 m^3 ,配有电机功率 90 kW。

(3)反渗透系统

本工程共采用 4 组反渗透装置,按照一级 2 段设计运行,每组装备配备 132 支低压反渗透膜,22 支膜壳,6 支装,排列方式为 15:7(采用 2:1),设置浓水排量为 3 500 m^3/d ,产水能力为 416 m^3/h 。型号为 TM720D—400,回收率 $\geq$ 75%,设计膜通量为 21.5 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

(4)反渗透防垢与清洗

本项目投加阻垢剂类型为膦酸盐复合物,投加方式为计量泵投加。

本项目对反渗透膜元件进行在线循环浸泡清洗,药剂采用酸性和碱性清洗药剂,实时监测清洗状况,直到清洗完成。

(5)反渗透浓水池

本工程共设计 1 座半地上式钢筋混凝土构筑物用于收集反渗透膜废水,后续用于浇洒道路。内置两台潜水泵,泵流量为 50 m^3/h ,扬程为 20 m,配用电机功率为 30 kW。

3 运行效果及分析

(1)超滤系统在运行期间,处理效果稳定。超滤出水浑浊度小于 <0.1 NTU,SDI <1 ,有效去除了胶体、悬浮物及微生物大颗粒,为反渗透膜装置的产水奠定了有力的基础。

反渗透系统出水氟化物出水浓度为 0.05~0.10 mg/L ,全年去除率均在 95%以上,硫酸盐出水浓度为 1.5~4.5 mg/L ,全年去除率均在 98%以上,对氟化物及硫酸盐的去除有好的效果。原水、中间产水、出水水质对比如表 2 所示。

表 2 水质对比
Tab. 2 Comparison of Water Qualities

检测指标	原水水质	活性炭出水水质	反渗透出水质	兑水后水质	标准
色度/度	<5	<5	/	<5	15
浑浊度/NTU	2.97	0.19	/	0.55	≤ 1.0
pH 值	8.43	7.93	7.2	8.12	6.5~8.5
硬度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	338	311	10	211	≤ 450
氟化物/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.48	1.46	0.05~0.1	0.32~1.0	≤ 1
硫酸盐/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	340	324	1.5~4.5	216.5~217.5	≤ 250
硝酸盐/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.44	0.37	0.1	0.28	≤ 10
菌落总数/ $(\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1})$	134	<1	/	3	<100

(2)膜车间出水与活性炭滤池出水按照 1:2 混合后,经消毒加压后供给用户。混合出水经检测,其

中总硬度 211 mg/L ,溶解性总固体 762 mg/L ,硝酸盐 0.28 mg/L ,氟化物 0.32~1.0 mg/L ,硫酸盐

216.5~217.5 mg/L,出水各指标均达到了国家生活饮用水卫生标准。

(3)双膜系统采用计算机与 PLC 系统远端控制,整个系统可实现自动控制,也可调至手动控制。控制装置前配有有进水电磁阀,主要功能是开机运行压力缓慢上升,以防瞬间高压损坏膜元件。自动控制阀、液位开关系统以及自动开关机功能,可有效根据水位控制系统启闭,当原水水位高产水位低,系统自动开机运行产水,当原水水位低产水高位,系统自动关机停止产水^[5]。为防止高压泵启动瞬间高压冲击反渗透膜,高压泵设计有电动慢开关。泵前泵后设计压力开关,泵前压力过低时,报警自动停泵,泵后压力过高时,报警自动停泵。整个系统工作稳定,至今未出过状况。阻垢剂、还原剂、化学清洗加药等计量泵和对应工艺流程泵联锁启停。

(4)瑞源水厂膜车间总投资 1 405 万元,每年平均净利润为 97.04 万元,系统平均制水成本为 1.26 元/m³,主要包括电费、膜清洗药剂费、维修费用及人员工资等。全年电费共计 190.75 万元,全年药剂费用共计 36.50 万元。酸碱调和剂投加量为 60 mg/L,还原剂投加量为 4 mg/L,阻垢剂投加量为 50 mg/L。

4 结论与建议

瑞源水厂采用超滤-反渗透双膜法去除水中硫酸盐和氟化物,技术先进、处理效果良好。运行至今,稳定产水,对硫酸盐、氟化物的去除达到了预期效果,出水水质均达到了国家标准。此次武城水厂的升级改造,为以南水北调水为水源的水厂改造提供了设计经验。

超滤膜及反渗透膜造价较高,后续对维修人员

要求较高及维修费用较高,这就要求水厂必须加强数据监控,及时进行膜清洗及护理工作,以延长膜组件的使用寿命。

双膜法可以较好地保证高盐水的出水水质稳定性,为企业节省更多的水资源,减少了制水成本。

参考文献

- [1] 中科院新疆综合考察队. 新疆地下水[M]. 北京: 北京出版社, 1965.
- [2] 廖艳清. 活性氧化铝对水中氟离子的吸附及再生研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [3] 顾秋香. 四川省高硫酸盐饮用地下水中 SO₄²⁻ 去除方法研究[D]. 成都, 成都理工大学, 2009.
- [4] 朱泽民, 刘晨. 超滤-反渗透双膜法在甘肃某矿井水处理中的应用[J]. 给水排水, 2019, 55(6): 77-81.
- [5] 蓝俊, 周志军, 江增, 等. 超滤和反渗透联用的海岛饮用水处理示范装置[J]. 水处理技术, 2012, 38(4): 126-129, 132.
- [6] 河北省卫生防疫站, 临漳县卫生防疫站. 高硫酸盐饮水对腹泻和儿童生长发育的影响[J]. 环境与健康杂志, 1987, 4(3): 33-34.
- [7] 韩庆祥, 高吉升, 孟荣荣. 双膜法在宁阳自来水厂深度处理中的应用[J]. 给水排水, 2018, 54(7): 14-16.
- [8] 郭瑛. 超滤膜技术在环境工程水处理中的应用[J]. 工程建设与设计, 2020(10): 120-121.
- [9] 雷曙先. 刍议超滤膜技术在环境工程水处理中的应用[J]. 低碳世界, 2020, 10(3): 18-19.
- [10] 方亚刚, 林庆, 侯新华, 等. 双膜法水处理系统微生物污堵控制研究[J]. 云南化工, 2020, 47(6): 150-151.
- [11] SOHRABI M R, MADAENI S S, KHOSRAVI M, et al. Chemical cleaning of reverse osmosis and nanofiltration membranes fouled by licorice aqueous solutions[J]. Desalination, 2011(1): 93-100.
- [12] 袁卫昌, 袁庆怡. 反渗透膜用阻垢剂[J]. 清洗世界, 2011, 27(6): 1-2.
- [10] WANG S J, LI E Z, DU Z P, et al. Preparation of a PASi-P (AM-ADB) hybrid flocculant and efficiently removal bio-refractory organics from coking wastewater[J]. Environmental Chemistry Letters, 2019(17): 509-514.
- [11] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [12] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325-346.

(上接第 105 页)