

DOI:10.3969/j.issn.1672-1144.2020.05.008

膜蒸馏去除焦化废水中复杂污染物的 作用机制与过程强化

陈幸旻, 郑建国

(中国海洋大学, 山东 青岛 266100)

摘要: 研究使用 PTEE 疏水膜构建的膜蒸馏煤焦化废水污染治理和污染资源化系统的系统优化。使用 14.4 m² 的 PTEE 疏水膜膜蒸馏元件进行试验, 分别构建高温侧水温 40℃、50℃、60℃ 的实验环境, 研究不同温度条件下的膜通量、膜污染, 以及对无机盐、小分子有机物、大分子有机物的过滤能力变化, 找到 PTEE 疏水膜的膜蒸馏工艺特性, 并针对个案需求对膜蒸馏设施进行强化设计。结果表明: 随着温度上升, 疏水膜的膜通量显著增加, 随之带来过滤效率提升, 过滤成本降低, 但其膜污染也随之增加, 对无机盐、小分子有机物、大分子有机物的过滤超能力下降。

关键词: 膜蒸馏; PTEE; 煤焦化废水; 复杂污染物; 污染资源化

中图分类号: X784

文献标识码: A

文章编号: 1672—1144(2020)05—0045—04

Membrane Distillation Mechanism and Process Enhancement for Removing Complex Pollutants in Coking Wastewater

CHEN Xingmin, ZHENG Jianguo

(Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: In order to analyze the system optimization of membrane distillation coal coking wastewater pollution treatment and pollution resource utilization system constructed with PTEE hydrophobic membrane, 14.4 m² PTEE hydrophobic membrane membrane distillation element was adopted to conduct the experiments of high temperature side water temperature 40℃, 50℃, 60℃. The membrane flux, membrane pollution under different temperature conditions, and the inorganic salt was tested, as well as the filtration capacity of small molecular organic compounds and large organic compounds changed, and the membrane distillation process characteristics of PTEE hydrophobic membranes were found, and the membrane distillation facility was strengthened according to the needs of individual cases. The results are as follows: with the increase of temperature, the membrane flux of hydrophobic membrane increases significantly, which leads to the improvement of filtration efficiency and the reduction of filtration cost, while the membrane pollution also increases, and the filtration capacity of inorganic salt, small molecular organic matter and macromolecular organic matter decreases.

Keywords: membrane distillation; PTEE; coal coking wastewater; complex pollutants; resource recycling

膜蒸馏技术通过在疏水性微孔膜两侧施加蒸汽压力差对废水进行分离, 可以对不挥发无机物、有机物杂质进行较为全面的截留。与硅藻吸附技术相

比, 膜蒸馏的污染物分离更彻底, 成本提升并不显著, 与其他压力驱动膜分离技术相比, 膜蒸馏的分离效率更高, 操作更简单, 膜寿命更长, 成本也更低

收稿日期: 2020-05-16

修稿日期: 2020-06-20

作者简介: 陈幸旻(1999—), 女, 山东肥城人, 大学本科, 所学专业为环境工程。E-mail: 1208319383@qq.com

通讯作者: 郑建国(1973—), 男, 山东肥城人, 博士, 副教授, 主要从事环境地质工程基础研究和关键技术等方面的教学科研工作。

E-mail: 3079595456@qq.com

廉。当前,包括石化行业,焦化行业,印染行业等废水杂质含量较高、废水毒性较强、废水处理压力较大的行业中,膜蒸馏技术被广泛应用。且对大部分化工企业来说,利用锅炉余热进行膜蒸馏能源,还可以对富余能源充分利用,提供更高的能源利用率。过灵飞等^[1]研究了一种非接触式膜蒸馏技术的低温蒸馏特性,大部分膜蒸馏技术使用的蒸汽温度均在 80℃ 以下,能源消耗量较少,能源利用率较高。高凯华等^[2]研究了基于石墨烯材质疏水膜的膜蒸馏技术对高盐废水的污水治理效果,重点对相关技术的相关文献进行了综述分析。赵书华等^[3]针对石化行业废水的特征,研究了真空膜蒸馏技术的应用策略和系统架构,认为膜蒸馏技术是石化废水的重要治理突破点。

我国煤焦化工业自新中国成立前即开始发展,新中国成立初期,我国焦炭产量每年约 4 000 万 t,而截至 2018 年,我国焦炭产量突破 5 亿 t 大关,煤焦化废水的排出量也超过了 2 亿 t。煤焦化废水属于典型的生化废水,有着复杂的成分,一般的煤焦化废水中包含氨类物质、氰化物、苯酚类物质、复杂多环芳香烃类物质,这些物质在具又难降解、剧毒、强致癌等毒性排出物特征的同时,也具有较强的资源属性,如果可以有效利用,这些物质会给我国化工领域提供资源支持。即对煤焦化废水的治理研究,也是废水资源化研究的重点方向。刘佳等^[4]对煤焦化过程产生的高盐废水的盐分资源回收技术进行了专利开发。李枫等^[5]对煤焦化废水中氨类物质的回收再利用技术进行了专利开发。可见,近年来煤焦化废水中污染物的资源化利用已经进入到了工业技术开发环节,逐步走向成熟。膜蒸馏技术对此技术的发展提供了底层技术支持。

1 材料与方法

1.1 某煤焦化厂废水治理个案一般情况

山西某煤焦化厂,设计焦炭生产能力每年 800 万 t,污水处理能力设计为每年 500 万 t,污水处理目标为厂内循环水利用系统的供水需求。近年来,该厂已经配置了膜蒸馏为核心技术的污水处理整套系统,相关研究围绕膜蒸馏设施的参数配置优化过程展开。

该厂废水呈强碱性,pH 值约为 12.1 ~ 13.5,浓度较高,色度较深,气味刺鼻,取近 6 个月(2019-06—2019-11)化验结果^[6],详见表 1。

表 1 个案焦化厂废水化验结果统计表

pH 值	色度 / 度	电导率 / (mS · cm ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm	NH ₃ -N / (mg · L ⁻¹)	COD / (mg · L ⁻¹)	DOC / (mg · L ⁻¹)
12.3	345	12.63	20.2	88.49	2900	1007.6
12.6	327	12.41	20.1	88.41	2800	1005.3
12.1	349	12.74	20.8	86.27	2900	1006.9
12.4	344	11.99	20.3	89.16	2900	1007.1
12.6	341	12.37	20.0	88.61	3000	1008.4
12.9	344	12.54	20.4	87.59	2800	1006.5

该厂针对煤焦化污水进行膜蒸馏的污水处理系统架构见图 1。污水进入废水池后,经过水浴加热器加热到 60℃ ~ 80℃,进入到疏水膜上部的高温/污水层中进行渗透,余水返回到水浴加热循环中;待排出废水被泵机收集到冷却池中并冷却到 20℃ 左右,同时通过泵机保持循环,确保在疏水膜下构建一个低压力净水区^[7-8]。这就在疏水膜两侧构成了一个 40℃ ~ 60℃ 的温差并因此带来压力差,该压力差还可以根据膜蒸馏器两侧泵机进行压力调节。

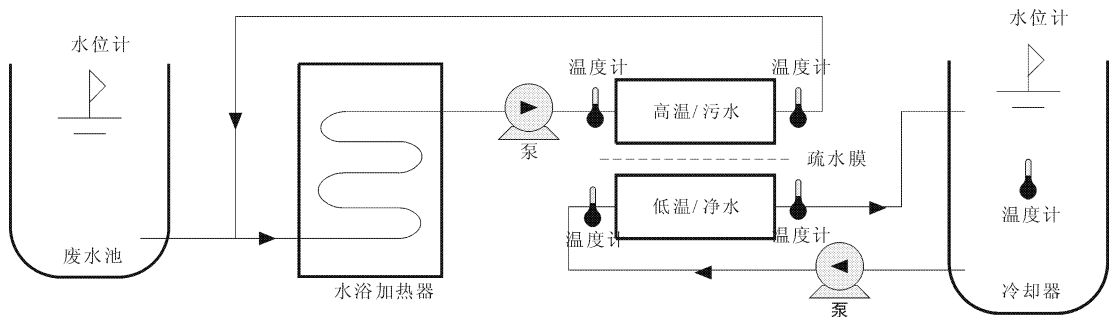


图 1 污水处理系统架构图

该系统使用聚四氟乙烯(PTEE)(日本住友)疏水膜,平均孔径 0.22 μm,活性层厚度 35 μm,孔隙率 82%^[9]。而图 1 中设备由我单位通过系统整合

自行研制,其中膜蒸馏器内 PTEE 疏水膜的有效面积为 14.4 m²。膜蒸馏系统配套的两个低速压力泵对两侧污水和净水的驱动速度均为 0.3 m/s,净水

使用定量泵经过电子天平进行实时监测^[10]。水质质量与水质的关联公式为:

$$F = m / (A \cdot t) \quad (1)$$

式中: m 为单位时间内通过膜蒸馏设施的渗透量, kg; A 为疏水膜的面积, m^2 ; t 为系统运行时间, h。

1.2 试验设计与方法

在高温侧水温分别为 40℃、50℃、60℃ 时, 持续观察疏水膜膜通量变化曲线, 采样频率为 1 次/2 h, 持续观察 48 h, 数据按照污水组、40℃ 净水组、50℃ 净水组、60℃ 净水组进行分组, 其他相关数据也按照上述温度进行分组比较^[11]。使用分析纯超纯水作为空白对比水样。

使用电导率测定污水无机盐含量; 使用数字色度仪测定污水色度; 使用紫外线可见分光光度计测定污水中 UV_{254} ^[12]。

使用三维荧光光谱仪测定污水 3D-EEM^[13], 发射夹缝设定为 5 nm, 激发波长设定为 200 nm ~ 450 nm, 发射波长设定为 250 nm ~ 550 nm, 步长设定为 1 nm; 扫描速度设定为 600 nm/min。

2 结果分析

2.1 膜通量变化情况检测结果

在高温侧水温分别为 40℃、50℃、60℃ 时, 持续观察疏水膜膜通量变化曲线, 采样频率为 1 次/2 h, 持续观察 48 h^[14], 发现膜通量在前 20 h 内持续下降, 但 24 h ~ 48 h 内基本保持稳定。且随着高温侧温度上升, 膜通量保持稳定上升。在高温侧水温 60℃ 条件下, 膜通量逐渐稳定在 14.7 $kg/(m^2 \cdot h)$ 状态。见图 2。

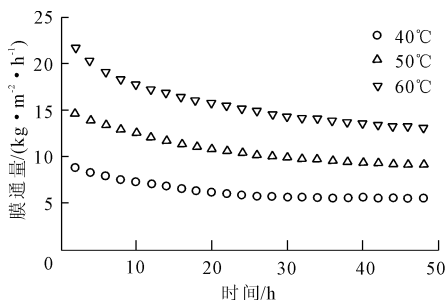


图2 膜通量变化情况检测结果

持续观察 48 h 后, 对疏水膜进行回收, 对污水侧膜表面进行 EDX 分析和 SEM 分析, 可得表 2 和图 3。

从表 2 中可以看到, 执行过滤前, 疏水膜的主要成分以 F 和 C 为主, 另外含有少量的 O、Na、Si 等成分。经过过滤后, N 含量有所上升, 另外 Na、Mg、

Ca、Si、Cl、S 等成分的上升, 均可以认为是污水杂质在疏水膜表面的沉积造成的污染。其污染途径可以看做是在疏水膜微孔中的离子吸附作用。

表2 膜表面 EDX 分析结果表

分析项目	EDX			
	分析前	40℃	50℃	60℃
F	67.24	37.59	11.34	5.18
C	28.12	29.94	30.53	20.81
O	4.44	16.75	47.60	48.48
N	—	1.33	3.41	3.79
Na	0.03	2.76	0.06	6.33
Mg	—	1.55	1.48	6.20
Ca	—	6.37	0.97	3.10
Si	0.17	2.04	1.51	1.66
Cl	—	1.42	1.08	1.91
S	—	0.25	2.02	2.54
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

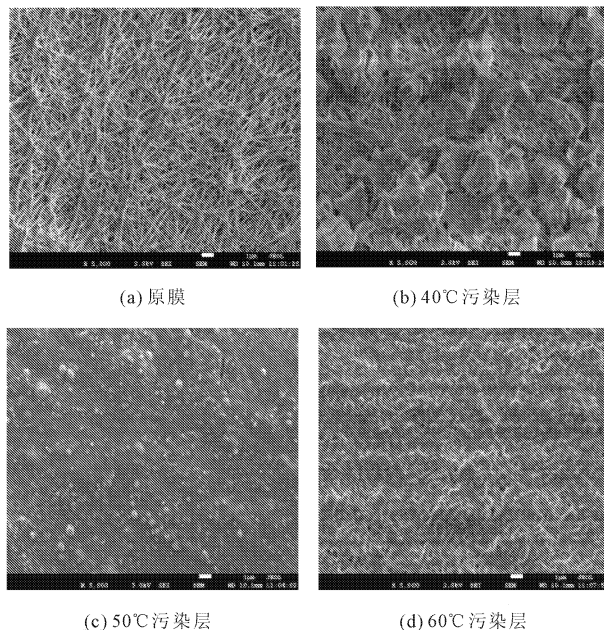


图3 不同温度条件下疏水膜污染侧表面变化结果图(EDX 48 h)

可以看到, 不同温度条件下, 膜表面均受到一定程度污染, 污染物主要为 C、O、N 等元素构成, 而形成膜的主要物质 F 的含量因为污染过程显著下降。初步推测, 膜表面的沉积物主要为无机盐的析出物, 伴随少量油性有机物沉积(如多环芳香烃等)。60℃ 条件下, 膜表面的污染物沉积现象最为显著, 依次强于 50℃ 和 40℃, 证实随着高温侧温度增加, 膜表面的污染物沉积逐步加剧。

2.2 污水处理前后电导率变化结果

根据表 1 数据,污水处理前,污水电导率一般维持在 12 mS/cm 以上 ($> 12\,000 \mu\text{S/cm}$),通过在实验中持续对净水侧电导率进行测量,测量间隔为 2 h ,测量结果见图 4。在高温侧水温 40°C 时,12 h 内净水侧电导率持续上升,到 36 h 左右基本稳定到 $128 \mu\text{S/cm}$ 左右;在高温侧水温 50°C 时,12 h 内净水侧电导率持续上升,到 12 h 后净水侧电导率基本稳定到 $133 \mu\text{S/cm}$ 左右;而当高温侧水温达到 60°C 时,12 h 内仍有一个净水侧电导率快速上升时期,但 12 h 后净水侧电导率保持了持续上升,到 48 h 时达到了 $162 \mu\text{S/cm}$,仍保持着缓慢上升趋势。

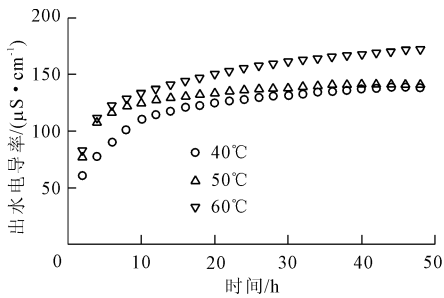


图 4 不同温度条件下净水侧电导率变化结果图

可以认为,当高温侧水温达到 60°C 时,疏水膜对无机盐的过滤能力遇到较大压力,虽然最终 48 h 时达到的 $162 \mu\text{S/cm}$ 较污水侧 $12\,000 \mu\text{S/cm}$ 的电导率已经出现显著下降,但此过程将对疏水膜的使用寿命带来影响。可以认为,在本文系统架构和实验环境下,PTEE 疏水膜的高温侧温度抗性应控制在 60°C 以内。

2.3 污染物在不同温度时的迁移结果

三维荧光光谱 3D-EEM 是对溶液中有机物进行识别的有效手段,且在当前快速有机物半定量监测中有广泛应用^[15]。本文分别在 40°C 、 50°C 、 60°C 三个实验环境的第 48 h 时将污水侧输入污水、输出净水进行 3D-EEM 检测,检测结果见图 5。

图 5 中可以看到,在输入污水的 3D-EEM 检测结果中,出现 B1、B2、T1、T2、A、C 共 6 个峰值点,而 40°C 环境下,仅出现 T1、T2 两个峰值点, 50°C 和 60°C 环境下,均出现 T1、T2、B1、B2 四个峰值点。其中 T1 对应复杂结构多环芳香烃类物质, T2 对应简单结构单环或双环芳香烃类物质, B1、B2 均为酚类物质, A 代表富里酸类物质, C 代表腐殖酸类物质。详见表 3。

表 3 中可以看到, 40°C 时,系统表现出较佳的有机物过滤效果,但 50°C 和 60°C 条件下,其仅对富里

酸和腐殖酸等大分子有机物的过滤产生了一定效果,对芳香烃、酚类物质的过滤能力出现下降。

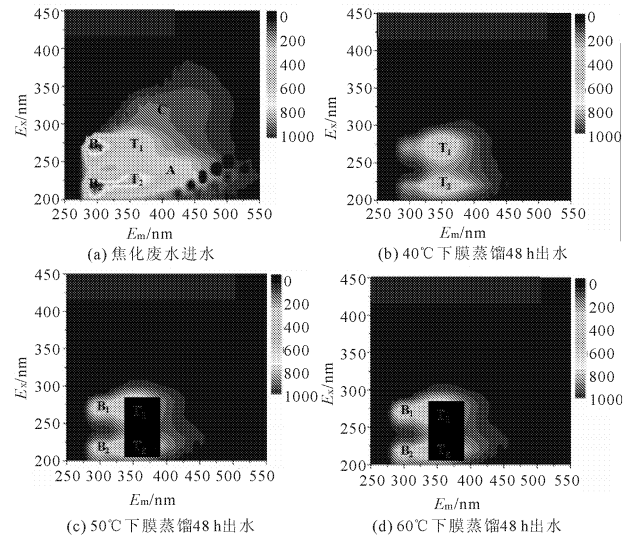


图 5 污染物在不同温度时的迁移规律图

表 3 3D-EEM 检测结果比较表

指标	备注	污水	3D-EEM 检测结果		
			40℃净水	50℃净水	60℃净水
T1	复杂芳香烃	+++	+	++	++
T2	简单芳香烃	+++	+	++	++
B1	酚类	+++	-	+	+
B2		+++	-	+	+
A	富里酸	+++	-	-	-
C	腐殖酸	+++	-	-	-

3 结论

本文实验结果表明,在三个膜蒸馏高温侧(污水侧)实验温度下,PTEE 疏水膜均表现出较强的污水过滤性能和膜通量性能,过滤效率和过滤精度基本可以满足基于场内循环用水的污水过滤需求。但是,在不同高温侧水温条件下,PTEE 疏水膜也表现出不同的工艺特征:随着温度上升,疏水膜的膜通量显著增加,随之带来过滤效率提升,过滤成本降低,但其膜污染也随之增加,对无机盐、小分子有机物、大分子有机物的过滤超能力下降。经过综合权衡污水过滤目标和系统过滤需求,本文设定最终污水高温侧水温运行在 $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下,使用 14.4 m^2 过滤元件,每 50×50 个组成过滤筛组件,使用 2 个过滤筛组件实现 820.8 t/h 煤焦化污水处理能力,以形成对本文污水处理系统的综合设计。

(下转第 79 页)

- 盾构带压换刀技术[J]. 施工技术,2010,39(1):55-58.
- [5] 吉冰冰. 复杂地层中的泥浆护壁带压换刀技术探讨[J]. 山西建筑,2019,45(18):133-134.
- [6] 代艳超. 土压平衡盾构掘进超前加固技术[J]. 建筑机械,2019(6):65-67.
- [7] 刘建美,刘洋. 地铁隧道近距离下穿既有地铁站变形规律和安全控制研究[J]. 水利与建筑工程学报,2016,14(6):202-207,212.
- [8] 范培. 盾构隧道近距离侧穿砌体结构建筑物施工技术[J]. 施工技术,2019,48(11):111-115.
- [9] 包小华,章宇,徐长节,等. 双线盾构隧道施工沉降影响因素分析[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2020,39(3):51-60.
- [10] 赵丽雅,许宏发,晋学辉,等. 盾构隧道下穿铁路群的路基加固及沉降分析[J]. 水利与建筑工程学报,2017,15(4):85-90.
- [11] 李茂松. 衡盾泥在隧道盾构施工中的应用技术浅析[J]. 甘肃科技纵横,2017,46(9):53-55.
- [12] 钟长平,竺维彬,邱小佩,等. 盾构施工"衡盾泥"辅助新工法研究[J]. 现代隧道技术,2016,53(3):1-7.
- [13] 竺维彬,李世佳,方恩权,等. 衡盾泥泥膜护壁工艺在富水砂层带压开仓作业中的应用[J]. 轨道交通与地下工程,2018,36(2):91-94.
- [14] 马卉,祝思然. 衡盾泥在带压开舱时的闭气保压效果研究[J]. 隧道建设,2018,38(S1):15-19.
- [15] 张德文,魏庆温,黄兴. 富水岩溶地层衡盾泥带压开仓换刀技术及应用[J]. 土工基础,2020,34(1):4-8.
- [16] 郭广才. 衡盾泥泥膜护壁工艺在海底塌陷地层带压开仓中的应用[J]. 都市轨道交通,2019,32(6):92-97.
- [17] 冯亮. 砂卵石地层衡盾泥辅助盾构带压开仓技术研究[J]. 铁道建筑技术,2017(3):83-87.
- [18] 万维燕. 全断面富水砂层"衡盾泥"辅助带压进仓施工技术研究[J]. 铁道建筑技术,2017(5):60-63.

(上接第48页)

参考文献:

- [1] 过灵飞,何正忠,肖德涛,等. 基于非接触式高效膜蒸馏的低温蒸发技术[J]. 核化学与放射化学,2019(5):1-6.
- [2] 高凯华,茆羊羊,刘公平,等. 疏水石墨烯膜的制备及其用于膜蒸馏脱盐的研究进展[J]. 化工进展,2020,39(6):2135-2144.
- [3] 赵书华,霍达,王树立,等. 真空膜蒸馏技术在石油化工领域的应用研究进展[J]. 油气田地面工程,2020,39(3):5-9.
- [4] 刘佳,高康,罗嘉豪,等. 一种煤焦化高盐废水资源化处理工艺:CN110606612A[P]. 2019-12-24.
- [5] 李枫,范孝豆,余海涛,等. 煤焦化氨后废水处理回收利用装置:CN109179774A[P]. 2019-01-11.
- [6] 李爽,杨永哲,樊嘉文. 浸没式 MBR 在高盐高钙选矿废水深度处理中应用工艺优化[J/OL]. 环境工程学报. 2020-05-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5591.X.20200520.1356.004.html>.
- [7] 许加海,万树春,王乃琳,等. 石化高盐废水处理及零排放回用[J]. 工业水处理,2020,40(5):122-125.
- [8] 马玉成. 化工高盐度废水治理技术研究[J]. 低碳世界,2020,10(4):16-17.
- [9] 刘羊九,韩吉田,王云山,等. 直接接触式膜蒸馏用于处理含盐溶液的实验研究[J]. 化工学报,2018,69(S2):246-251.
- [10] 马英川,李跃金. 真空膜蒸馏在废水处理中的应用[J]. 化学工程与装备,2018(8):334-335.
- [11] 任静,李剑锋,高瞻,等. 进水温度对膜蒸馏处理焦化废水效能的影响[J]. 工业用水与废水,2019,50(1):13-18.
- [12] 任静,李剑锋,严晓青,等. GO-PTFE 复合膜强化膜蒸馏深度处理焦化废水[J]. 水处理技术,2019,45(2):43-47.
- [13] 李文. 利用膜蒸馏技术处理焦化废水实验研究[J]. 广州化工,2018,46(19):81-82,85.
- [14] 张广甫,吴琦,崔孝飞,等. 危岩主控结构面抗剪强度参数取值研究[J]. 水利与建筑工程学报,2018,16(1):164-167.
- [15] 陶高梁,李进,庄心善,等. 地下水管泄漏所致砂土渗流破坏试验研究[J]. 水利与建筑工程学报,2018,16(1):97-102.