

Study on recovery Technology of Mud Water Membrane Method in Urban Water Purification Plant

Xiaoyong Zhou¹, Zhen Chen², Jinglu Hu², Moyan Wang², Chunxiang Wan², Wensheng Li¹, Lijun Feng¹, Zhe Zhang², Wei Ma^{2*}, Manhui He^{3*}

¹Huludao Water Supply Company, Huludao Liaoning

²School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

³School of Business Administration, Liaoning Technical University, Fuxin Liaoning

Email: *mawei@dlut.edu.cn, *hemanhui_fx@163.com

Received: Jun. 26th, 2020; accepted: Jul. 9th, 2020; published: Jul. 16th, 2020

Abstract

Membrane separation technology is widely used in the field of water treatment due to its simple operation and high separation efficiency. Based on the sludge reuse project of a water supply company in Liaoning Province, we investigated the specific effects of polyethylene hollow fiber membrane (PE membrane) and polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane (PVDF membrane) on the quality of sludge backwater by using membrane separation technology. Both PVDF membrane and composite PE membrane can effectively realize sludge water purification and remove metal ions Fe, Mn, turbidity, color, COD, ammonia nitrogen and organic matter in the water. It is proved that the membrane contamination can be analyzed by ATR test, and the adhesion of inorganic matter and a small amount of biomass in sludge film contamination can be investigated. In terms of physical wear, columnar membrane has better effect than filiform membrane, which provides a potential method for practical application.

Keywords

Sludge Water Recovery, Water Treatment Plant, Ultrafiltration, Membrane Separation, ATR

城镇净水厂排泥水膜法回收技术研究

周小勇¹, 陈振², 胡璟璐², 王墨炎², 万春香², 李文生¹, 冯立君¹, 章哲², 马伟^{2*}, 何满辉^{3*}

¹葫芦岛市自来水公司, 辽宁 葫芦岛

²大连理工大学化工学院, 辽宁 大连

³辽宁工程技术大学, 工商管理学院, 辽宁 阜新

*通讯作者。

文章引用: 周小勇, 陈振, 胡璟璐, 王墨炎, 万春香, 李文生, 冯立君, 章哲, 马伟, 何满辉. 城镇净水厂排泥水膜法回收技术研究[J]. 水污染及处理, 2020, 8(3): 58-65. DOI: 10.12677/wpt.2020.83009

Email: *mawei@dlut.edu.cn, *hemanhui_fx@163.com

收稿日期: 2020年6月26日; 录用日期: 2020年7月9日; 发布日期: 2020年7月16日

摘要

以辽宁省某自来水公司排泥水回收为依托,通过ATR技术对不同的浸没式超滤膜的膜材质和膜污染监测,考察了聚乙烯中空纤维膜(PE膜)与聚偏氟乙烯中空纤维膜(PVDF膜)对污泥回水水质的具体影响效果。结果表明,无论是PVDF膜还是复合PE膜均可有效地实现污泥水净化,去除水中的金属离子Fe、Mn、浊度、色度、COD和有机物。证明了可以通过衰减全反射红外光谱仪(ATR)测试对膜污染情况进行分析,考察排泥水膜污染中无机物和少量生物质成分的粘附。从物理磨损角度分析,柱状膜比丝状膜具有良好的效果,为实际应用提供了潜在的方法。

关键词

排泥水回收, 净水厂, 超滤, 膜分离, ATR技术

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

渤海是半封闭内海,水体的自净能力差,生态脆弱。同时沿海地区区域粗放的发展方式给渤海带来了比较大的生态压力[1]。为全面贯彻党中央、国务院决策部署,落实《中共中央国务院关于全面加强生态环境保护坚决打好污染防治攻坚战的意见》(中发[2018]17号)。针对环渤海综合治理,生态环境部制定《渤海综合治理攻坚战行动计划》,加快解决渤海存在的突出生态环境问题。开展水污染物排海总量控制和入海排污口溯源排查等措施。环渤海三省一市自来水厂在生产饮用水的同时也产生4%~7%的污水,其中包含浓缩后的悬浮物和有机物,以及残留在泥中的混凝剂等,含水量达到90%以上[2]。如果直接排入水体不仅污染水体,也浪费了水资源。因此实现排泥水的高质量的水回收技术是目前企业迫切需求。

近年来发展起来的膜分离技术是一种新型有效的液固分离技术。国内外商品化的膜材料分为有机膜材料与无机膜材料,其中以有机膜材料为主。规模化商品有机膜材料主要包括聚烯烃类如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚丙烯腈(PAN)、聚氯乙烯(PVC)、聚芳酰胺类如聚酰胺(PS)、聚醚酰胺(PES)以及聚偏氟乙烯(PVDF)等。聚丙烯腈主要用于制作超滤膜,其特点是亲水性较好,但耐酸碱性稍差。聚乙烯与聚丙烯用于制作微滤膜,该膜强度高,但亲水性差且抗氧化性不好。聚偏氟乙烯主要用于微滤膜与大孔超滤膜,抗氧化性好,断裂伸长高,较难制备低截留分子量的超滤膜,不能绝对去除细菌与病毒[3]。聚醚酰胺可制备较宽范围的系列分离膜,不仅能制备各种不同孔径的超滤膜,而且还能制备多种孔径微滤膜。该膜机械强度高、pH值范围宽、抗氧化性较好并能满足频繁化学清洗的要求[4][5]。利用膜分离技术简单高效,因此在石油化工、环境保护、生活用水、食品加工和工业废水上受到越来越高的关注[6][7]。浸没式膜在污水生物反应器(MBR)有着良好的运行模式,但对于自来水的排泥水而言,运行条件有很大的差异,进行试验验证其效果是十分必要的。

本文采用浸没式超滤膜反应器,结合膜材料与污泥特性以及膜丝组装形式和操作条件等进行了测试,考察其回收水水质和膜污染特性等分析。同时考虑不同季节和间断操作对装置带来的影响考虑,采用不同季节和间断、开机周期性测试,为污水回收提供一种选择方法奠定基础。

2. 试验装置与方法

2.1. 试验装置及运行

为考察排泥水回收情况,以某净水厂排泥水为原料,试制试验装置进行污泥水回收试验装置见图 1 所示。装置主要包括罐体,污泥进出口,膜组件,曝气装置。采用快装口连接,可以更换棒状和丝状膜材料。

2.2. 考察内容及试验方法

应用激光粒度仪测试原水污泥的粒度分布情况;在取水口取水进行水质分析,浊度采用 Swan 公司提供的在线装置,其他水质送到实验室分析;取下膜后采用岛津公司 ATR 进行垢和膜整体分析测试。

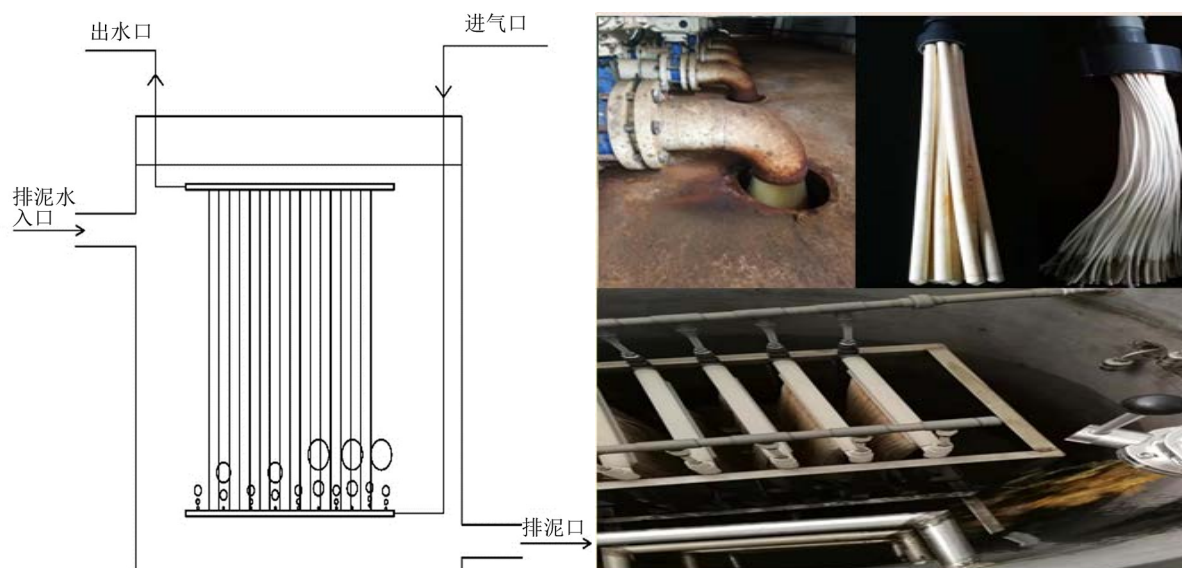


Figure 1. Operation diagram of sludge water recovery
图 1. 污泥水回收装置运行示意图

采用显微红外光谱仪考察不同材料的膜组件的组成情况;通过考察不同流量下的出水水质,研究膜反应器在污泥水回收试验中起到的作用。

3. 试验结果与讨论

3.1. 排泥水中污泥的表征

3.1.1. 排泥水中污泥特性测试

取污泥进行两次粒度测试,得到结果如图 2 所示,通过透射电镜照片可见,污泥颗粒呈絮状分布,部分团聚形成较大颗粒,结合稳定。两次污泥的粒度分布范围在 72~79 μm 之内。

3.1.2. 污泥的显微红外特性

取排泥水中污泥进行显微红外测试,得到结果如图 3 所示。

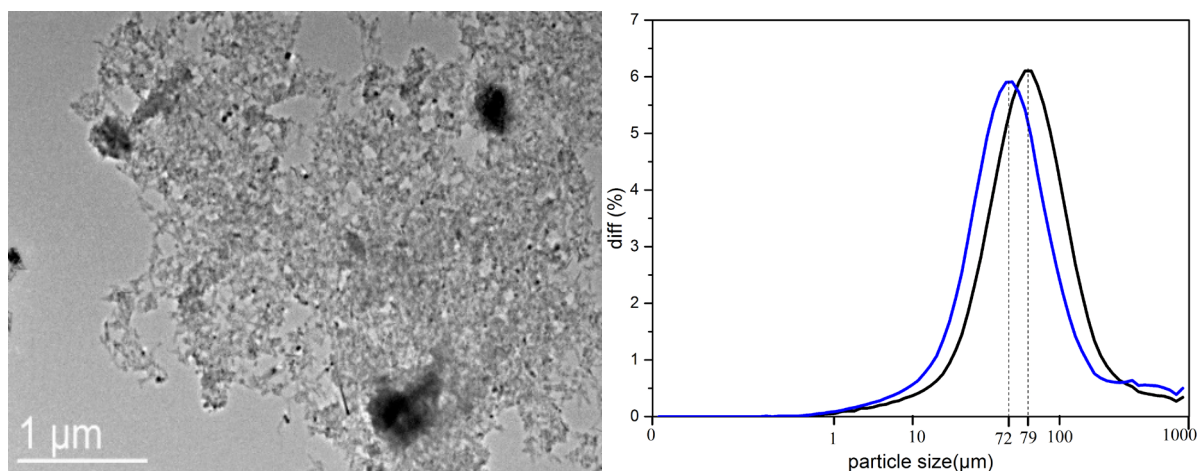


Figure 2. Transmission electron microscopy of sludge and size distribution of sludge
图 2. 污泥透射电镜照片和粒度分布

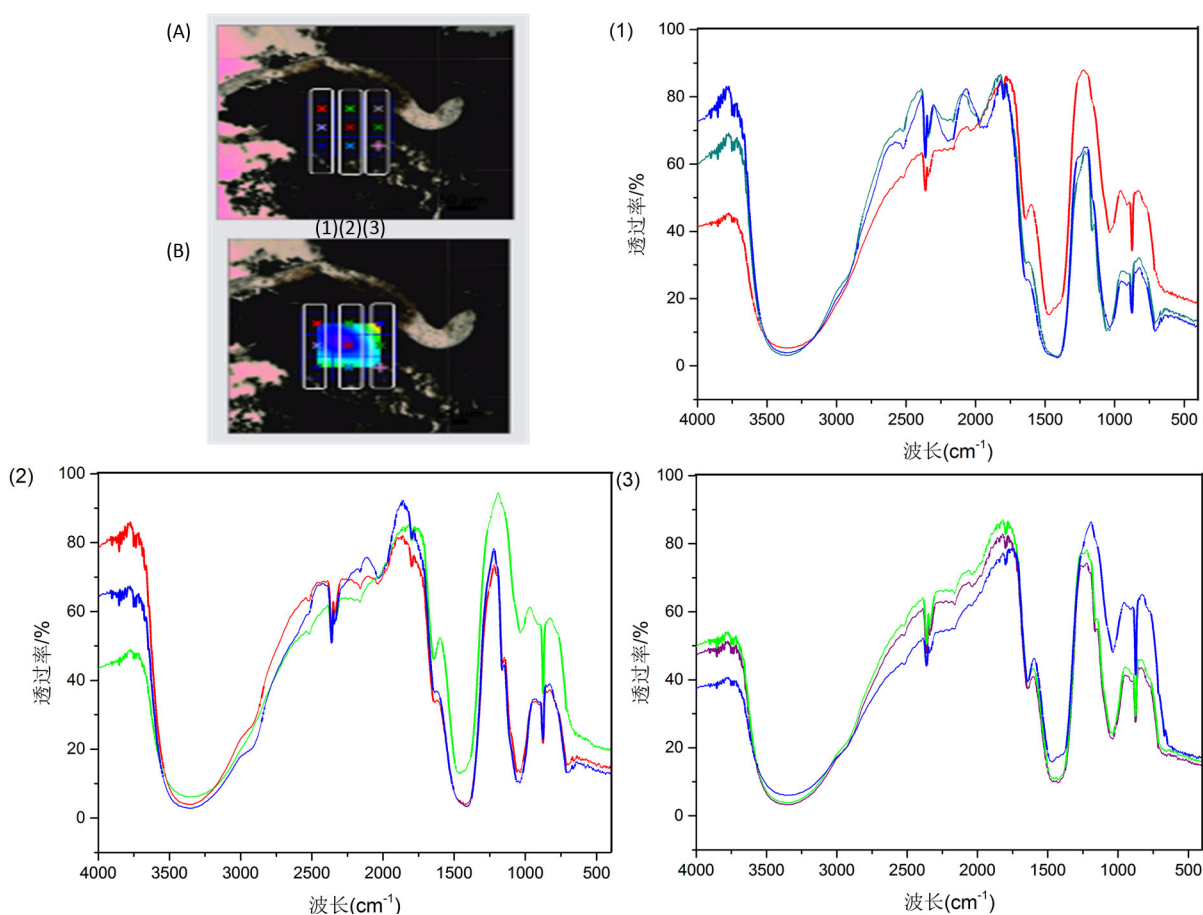


Figure 3. Microscopic infrared image of sludge
图 3. 污泥显微红外谱图

如图 3 所示, 任意选取污泥样品的九个区域进行显微红外光谱测量, 分为(1)、(2)、(3)三组。可以看出, 九个区域的出峰位置大致相同, 3300 cm^{-1} 部分为吸附水的羟基峰, 1625 cm^{-1} 部分属于水中的羟基或者 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 峰, 而从 1100 cm^{-1} 处可以观察到属于多糖的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 峰, 除此之外在 $1000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 之间有

明显的氧化铁、氧化锰等无机物的吸收峰，显微红外测试结果显示污泥可以吸附大量的水，并具有一定量蛋白、多糖等生物质成分，主要含有无机氧化物；不同区域的吸收峰位置基本一致，只是在强度上略有差别，证明污泥混合成分均匀。

3.2. 回收水水质与膜材及操作参数关系

3.2.1. 不同材料膜组件的性能测试

在本实验装置上分别测试了 PVDF 膜丝和 PE 的膜棒组合件，在同等进水操作条件下通过试验膜出水测试，考察了金属离子铁锰，COD_{Mn}、氨氮、色度和 UV₂₅₄，具体结果见图 4。

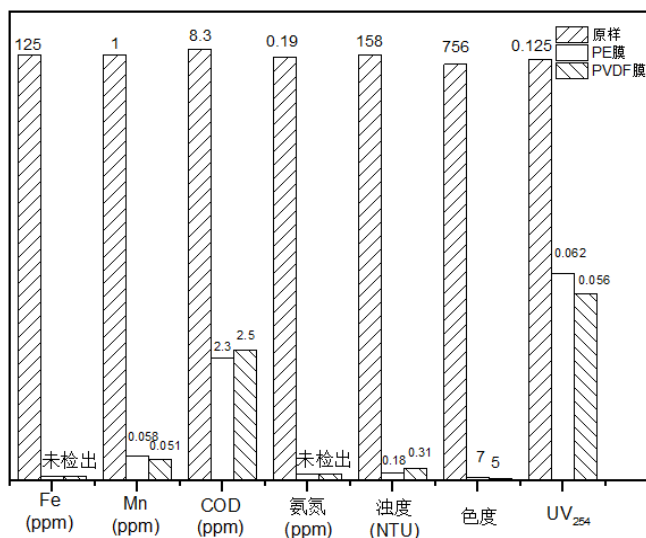


Figure 4. Performance comparison of membrane PE and membrane PVDF in sludge water recovery test

图 4. PE 膜和 PVDF 膜在污泥水回收试验中的性能对比

从图中可以看出，两种膜的出水的各项指标上均达到很好的效果。两种膜对 Fe 和氨氮的去除效果可达百分之百，对 Mn 的去除率也达到 94% 以上。

3.2.2. 污泥水回用实验操作关系

1) 金属离子去除效果与膜通量影响

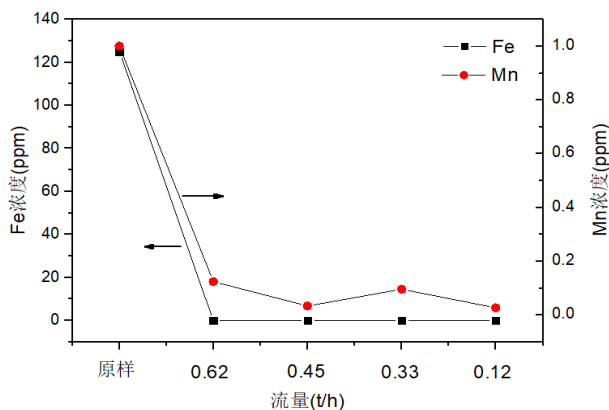


Figure 5. Removal effect of metal ion in sludge recovery water

图 5. 排泥水浸没式膜处理金属离子与通量关系

操作主要采用抽吸出水方式，可以在工程实施中的方便性和节能特性，泵流量越大，单位膜面积通量越大。不同通量下水测试见图 5 所示。

由图 5 可知，原水的铁离子浓度高达 125 mg/L，锰离子浓度达 1 mg/L，经过 PVDF 膜过滤出水，对铁离子的去除率可达 100%，对锰离子的去除率达 90%以上。金属离子的去除主要是基于排泥水的 pH 在 7~8 左右，容易形成聚合分子，难以通过微纳米孔径。

3.3. 膜材料与膜污染分析

3.3.1. 聚乙烯膜(PE)和聚偏氟乙烯 PVDF 膜显微红外图谱分析

显微红外光谱仪可以考察材料的均匀性和物质组成，本试验选择 PE 膜组件和 PVDF 膜组件进行了显微红外测试，分别见图 6、图 7。

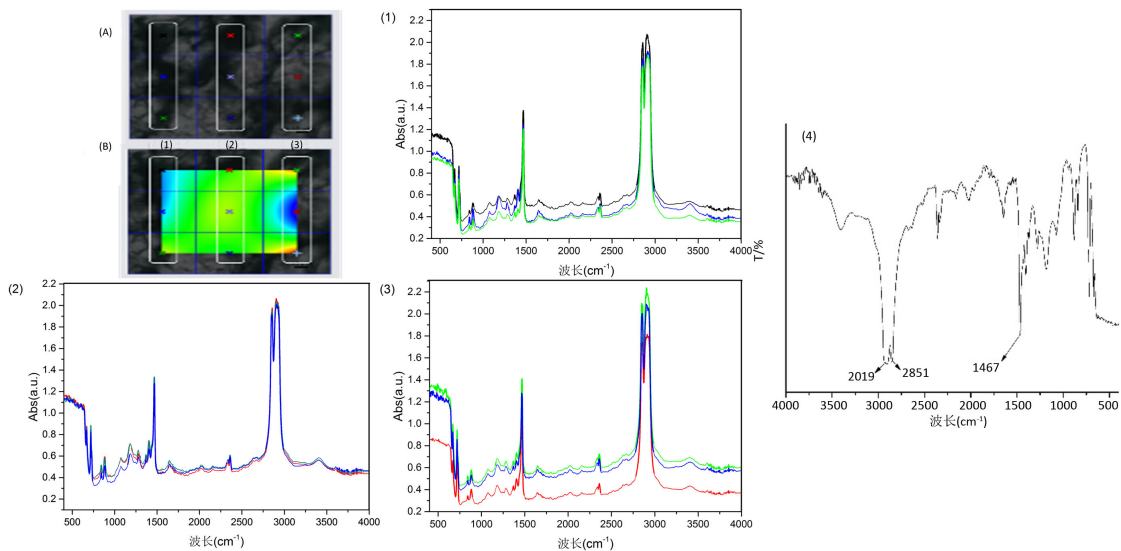


Figure 6. Microscopic infrared image of membrane PE

图 6. PE 膜显微红外图

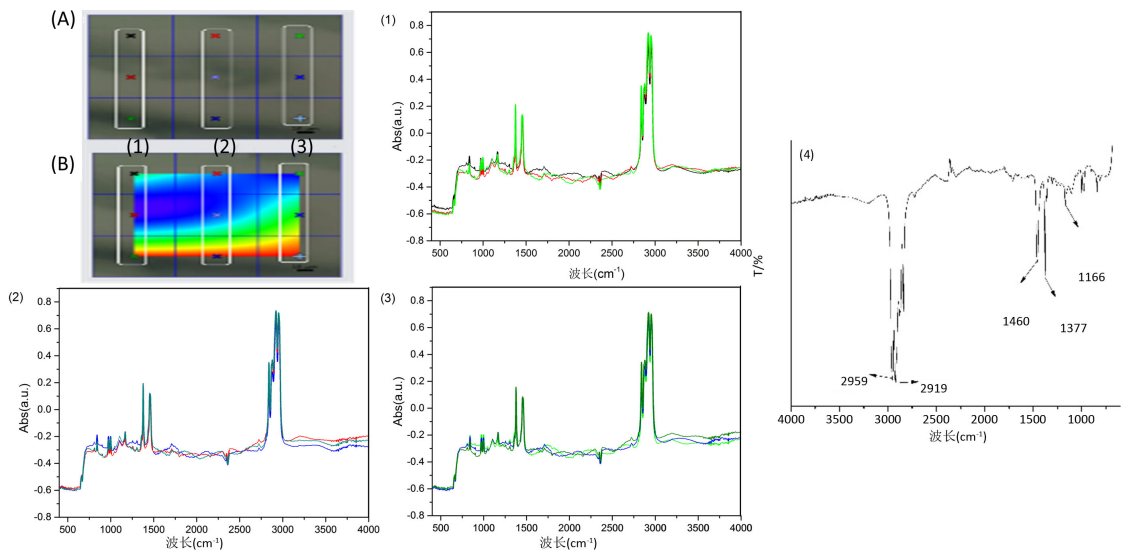


Figure 7. Microscopic infrared image of membrane PVDF

图 7. PVDF 膜显微红外图

如图 6a 所示, 在 PE 膜上选择 9 个区域进行显微红外测定, 得到的数据作图分别如图(1)、(2)、(3)所示, 可见材料分布均匀, 根据图(4)吸收峰谱图可见, 2919 cm^{-1} 左右的峰属于 CH_2 的不对称伸缩振动, 2851 cm^{-1} 左右属于 CH_2 的对称伸缩振动, 从 1467 cm^{-1} 处可以观察到 CH_2 的弯曲振动, 吸收峰位置与 PE 一致, 而不同区域出峰的位置相同, 只是在吸光度上有所差异, 证明此膜的组分纯度较高。与数据库对比可知为聚乙烯膜。

PVDF 膜的显微红外谱图, 如图 7 所示, 选取 PVDF 膜上任意 9 个点进行显微红外测量, 可见材料同样分布均匀, 根据图吸收峰谱图可以看出, 2959 和 2919 cm^{-1} 左右的峰为 C-H 的伸缩振动, 1460 和 1377 cm^{-1} 左右的峰为 CH_2 的变形摇摆振动, 1166 cm^{-1} 左右为 C-F 的伸缩振动, 测试结果说明为 PVDF, 而在不同位置的红外谱图出峰位置与峰强度基本相同, 证明此膜的化学成分纯度高, 性质稳定。

3.3.2. 聚乙烯膜(PE)和聚偏氟乙烯 PVDF 膜膜污染分析性

分别使用 PE 与 PVDF 膜对污泥水进行过滤后, 对其过滤前后进行傅里叶变换衰减全反射红外光谱测试(Attenuated Total Internal Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR)测试, ATR-FTIR 可以对样品表面有机成分进行原位的结构分析, 因此可以通过对滤膜表面进行 ATR 测试后, 对其膜污染情况进行分析。测试结果如图 8 所示。

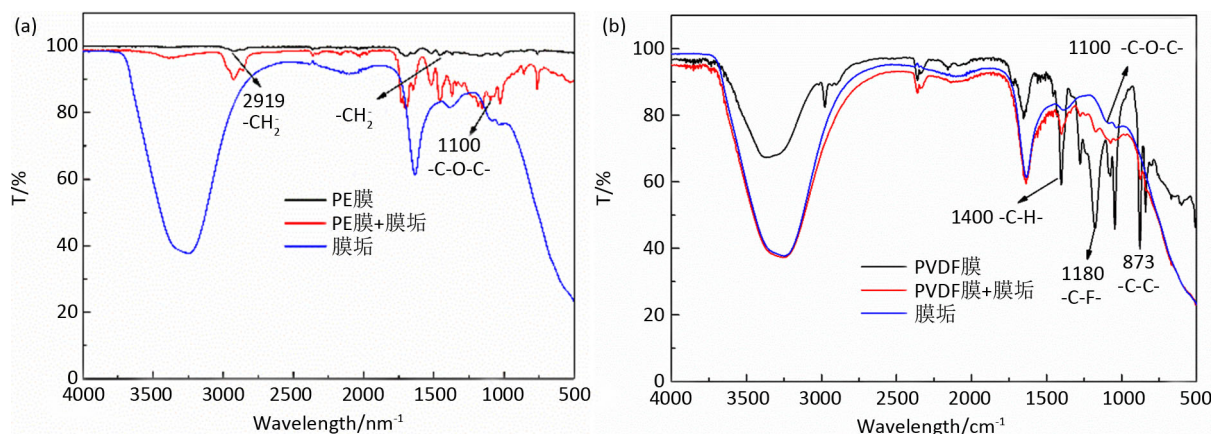


Figure 8. The images of membrane of PE and PVDF before and after filtration

图 8. PE 膜(a)和 PVDF 膜(b)过滤前后的 ATR-FTIR 图

从图 8(a)中可以看到, PE 膜在过滤后, 其本身吸收峰位置不变, 在 2919 cm^{-1} 左右可以观察到属于 CH_2 的不对称伸缩振动, 从 1467 cm^{-1} 处可以观察到 CH_2 的弯曲振动。但是由于膜垢具有的生物质成分, 使其在 1100 cm^{-1} 处有属于多糖类物质的吸收峰, 因此对过滤后的 PE 膜直接进行测试后, 其在 1100 cm^{-1} 处也会出现吸收峰的变化, 而膜垢中的无机物成分会使滤膜在 $1000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 处产生吸收峰变化, 同样的变化在 PVDF 膜中也可以观察到。从图 8(b)中可以看到, 1400 cm^{-1} 左右是 CH 的变形摇摆振动, 而 1180 cm^{-1} 左右是 C-F 的伸缩振动, 873 cm^{-1} 是 C-C cm^{-1} 的骨架振动, 均属于 PVDF 的吸收峰, 且过滤前后也峰位置没有明显变化, 表明过滤前后 PE 膜和 PVDF 膜都可以保持性质稳定, 而 1100 cm^{-1} 的 C-O-C 峰及无机物的吸收峰也在过滤后的 PVDF 膜中被检测到, 证明可以从膜表面是否可以检测到属于多糖类物质的 C-O-C 峰和无机物吸收峰对其膜污染状态进行表征。

浸入式膜是敞开式组装, 在空气搅拌下尽管存在一定的膜污染, 在相对长期不清洗运行 3 个月是可以保证出水量和出水品质。同时也对膜出水进行了细菌测试, 丝状 PVDF 超滤膜对细菌的去除率低于棒状 PE 膜, 回收水如果进入清水池还是需要消毒处理。PVDF 膜丝经过曝气装置, 尽管防止污泥出现粘附

现象,从而减轻了对膜的损伤,但从外观上,丝状膜结构粘附物多于棒状结构的,从曝气搅拌和物理强度方面低于棒状膜。考虑操作和清洗条件对耐用性影响,丝状的 PVDF 膜不如棒状 PE 膜组件。

4. 结论

通过 11 个月的试验研究,采用随机间断和各个季节性的连续性周期测试,得出主要的结论如下:

利用 PVDF 中空纤维膜对含排泥水进行富集回用。经验证,回收的水对金属铁离子的去除率可达 100%,对锰离子的去除率可达 95%。

浸入式膜对浊度和色度的去除效果非常好,不受进水水质的影响。但对有机物类指标 UV254 的去除率仅有 50%。水中 COD 去除效果随着含泥废水流量的减少,去除率逐渐增大,最高可达 90%。

通过对两种膜材料对污泥水过滤前后膜表面进行 ATR 测试,验证两种膜在过滤过程中均可以保持性质稳定,膜污染主要为无机物的粘附,且可以从 1100 cm^{-1} 处 C-O-C 峰和 $1000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 处无机物峰的变化情况对其膜污染情况进行分析。

本课题开展为净水厂排泥水提供了一种回收参考技术参数,同时也为膜污染的判断分析提供了潜在的判断手段。进一步结合不同净水厂的情况进行优化有待于进一步的深入研究。

基金项目

国家基金委资助,基金号:21677027。

参考文献

- [1] Ang, W.L., Mohammad, A.W., Hilal, N., *et al.* (2015) A Review on the Applicability of Integrated/Hybrid Membrane Processes in Water Treatment and Desalination Plants. *Desalination*, **363**, 2-18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.008>
- [2] 姜继平,李玉立,王鹏,等. 水厂低温低浊排泥水混凝处理工艺设计优化[J]. 净水技术, 2018, 37(8): 61-65.
- [3] 郑蕾. 膜分离技术在水处理方面的应用_郑蕾[J]. 化工管理, 2015(14): 213.
- [4] 谢伟. PVDF 膜的亲水改性及在洗毛废水处理中的应用[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2016.
- [5] Ma, C., Yu, T.L., Lin, H., *et al.* (2009) Morphology and Properties of Nafion Membranes Prepared by Solution Casting. *Polymer*, **50**, 1764-1777. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.01.060>
- [6] Zhao, X., Jia, N., Cheng, L., *et al.* (2018) Dopamine-Induced Biomimetic Mineralization for *in Situ* Developing Anti-fouling Hybrid Membrane. *Journal of Membrane Science*, **560**, 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.05.009>
- [7] He, T., Zhou, W., Bahi, A., *et al.* (2014) High Permeability of Ultrafiltration Membranes Based on Electrospun PVDF Modified by Nanosized Zeolite Hybrid Membrane Scaffolds under Low Pressure. *Chemical Engineering Journal*, **252**, 327-336. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.022>