

采用电中性技术的低污染反渗透膜元件处理石化废水试验研究

1 前言

污水回用是水资源可持续战略的重要组成，有助于同时解决水资源短缺和水环境污染问题。污水回用处理是对已经达到排放标准的市政污水和工业污水进行深度处理，去除有机污染物和无机盐，处理后的水质要达到具体回用用途相关水质标准，因此能够完全去除溶解性污染物的反渗透技术成为污水回用处理的核心工艺。反渗透工艺能否成功的关键在于对于原水中污染物的适应性。目前工业污水的回用处理技术目前已经开始在钢铁、石化、电力和市政等各个耗水量大的行业进行推广。但由于污水水质复杂多变，受到生水水质、生产工艺及处理工艺的影响，同一类型的污水在不同的时间和地点的膜污染特性会有较大区别。

石油化工行业是典型的用水大户，但由于石化污水、废水具有COD高、含油等独特的复杂性，对于如何将其合理的处理回用，业界一直持谨慎态度。美国海德能公司率先在石化系统开展了一系列现场试验。现场试验完全模拟实际工业运行状况，采用24小时连续运行，试验反渗透系统回收率约70%。需要指出的是，这些现场试验采用了美国海德能公司一直倡导的集成膜工艺（IMS[®]），使用美国海德能公司的HYDRAcap[®]中空超滤膜系统作为反渗透的预处理工艺，性能稳定水质优异的HYDRAcap[®]超滤技术与先进的LFC[®]低污染膜相结合，完成了对于水质复杂多变且污染性极强的石化废水的深度净化处理。本文总结了三个石化废水现场试验中反渗透膜系统的运行情况和水质变化，三个试验的原水分别是乙烯厂二级排放水、化肥厂冷却循环水排水和烯烃厂冷却循环水排水。

2 试验

2.1 试验基本情况

试验水质为石化厂最具有回收价值的综合排水和冷却循环水，试验2和试验3两种循环水的生水分别是黄河上游和黄河下游地表水。三个试验的运行时间跨越了夏冬两季比较极端的水温和水质变化，因此具有很强的代表性（见表1）。

表1 试验工艺

试验编号	1	2	3
试验时间	2004.5.21 – 9.18	2004.12.11 – 2005.1.20	2005.6.27 – 9.1
累计运行时间	123天	41天	66天
试验水源	乙烯二级排放污水	化肥循环冷却排放水	烯烃循环冷却排放水
试验工艺	预过滤器（100 μm）+ 超滤 + 反渗透		
试验用膜 元件型号	超滤膜元件	HYDRAcap60（美国海德能公司产品）	
	反渗透膜元件	LFC1	LFC3-LD

2.2 反渗透水源与工况对比

表 2 试验水质表

序号	分析项目	单位	试验 1	试验 2	试验 3
1	温度		23 – 39	10 – 32	37 – 42
2	pH 值	N/A	6.28 – 8.18	8.0 – 8.5	8.0 – 8.7
3	浊度	NTU	6.3 – 113	20 – 48	5.6 – 439
4	电导率	μs/cm	624 – 1 810	2 000 – 3 000	3 000 – 4 800
5	碱度 (CaCO ₃ 计)	mg/L	29.12 – 302.88	140 – 190	165 – 310
6	总硬度 (CaCO ₃ 计)	mg/L	86.34 – 315.9	600 – 1200	1 042 – 1 400
7	Ca ²⁺ (CaCO ₃ 计)	mg/L	78.1 – 256	N/A	577.9 – 731
8	Mg ²⁺ (CaCO ₃ 计)	mg/L	N/A	N/A	435.1 – 670
9	Fe ³⁺	mg/L	N/A	0.3 – 0.6	0.3 – 0.9
10	化学耗氧量	mg/L	22.9 – 112 (铬法)	40 – 70 (铬法)	9.2 – 21 (锰法)
11	含油量 (正常情况)	mg/L	0.59 – 3.18	N/A	0.4 – 1.9
12	活性 SiO ₂	mg/L	8.5 – 25.1	25 ~ 30	29.2 – 47.3
13	HCO ₃ ⁻	mg/L	N/A	N/A	170.6 – 321
14	SO ₄ ²⁻	mg/L	175.2 – 268.7	N/A	610 – 935
15	Cl ⁻	mg/L	N/A	210 – 390	551 – 772
16	NO ₃ ⁻	mg/L	N/A	270 – 420	N/A
17	氨氮	mg/L	0.1 – 5.94	0.5 – 3.8	N/A
18	总溶解固体	mg/L	N/A	N/A	2 264 – 3 408
19	总磷	mg/L	N/A	N/A	5 – 7.4

中试反渗透系统由于受到装置设备的空间限制，三地试验均采用了两支8英寸膜元件串联组成，并配有浓水回流部分以真实模拟工业系统回收率情况，如图1：

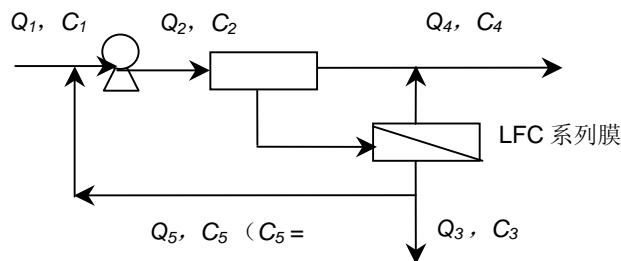


图 1 反渗透系统试验工艺流程图

浓水回流工艺是通过增加膜表面流速以减小浓差极化值的方式使小系统回收率达到了大型工业系统的标准。在这种情况下，难溶盐及有机物的浓缩倍率与实际工业系统完全一致，模拟了大型工业系统末端浓水出口处两支膜元件的实际运行状况，同时由于直接面对原水，膜所受到的有机物及胶体物质污染的状况与大系统首只膜元件的状况相同。因此以上试验系统工艺可以认为是在实际工业系统最差状况下的运行模拟，可以充分地暴露膜受到各种污染及结垢影响时可能出现的问题，对于实际工业系统的设计有参考价值和指导意义。

3 反渗透系统运行对比分析

表 3 对比试验数据分析

项目	试验 1	试验 2	试验 3
反渗透工艺	两支 8 寸膜元件串联		
产水量, m ³ /h	1.65 – 2.0	1.6 – 2.1	1.4 – 1.7
产水通量, L/m ² h	22.2 – 26.9	21.5 – 28.2	18.8 – 22.9
操作压力, MPa	1.05 – 1.26	0.8 – 1.1	
系统收率, %	70 – 75	60 – 65	65 – 70
阻垢剂投量, mg/L	2	3	3
水源特点	有机物含量高, 冲击试验时反渗透进水 COD 为: 110 mg/L, 含油量: 10 mg/L	有机物含量高, 温差变化大, 溶硅含量高, 加药复杂并有化学渗漏	复杂阳离子型药剂投加, 硬度碱度高, 溶硅含量高

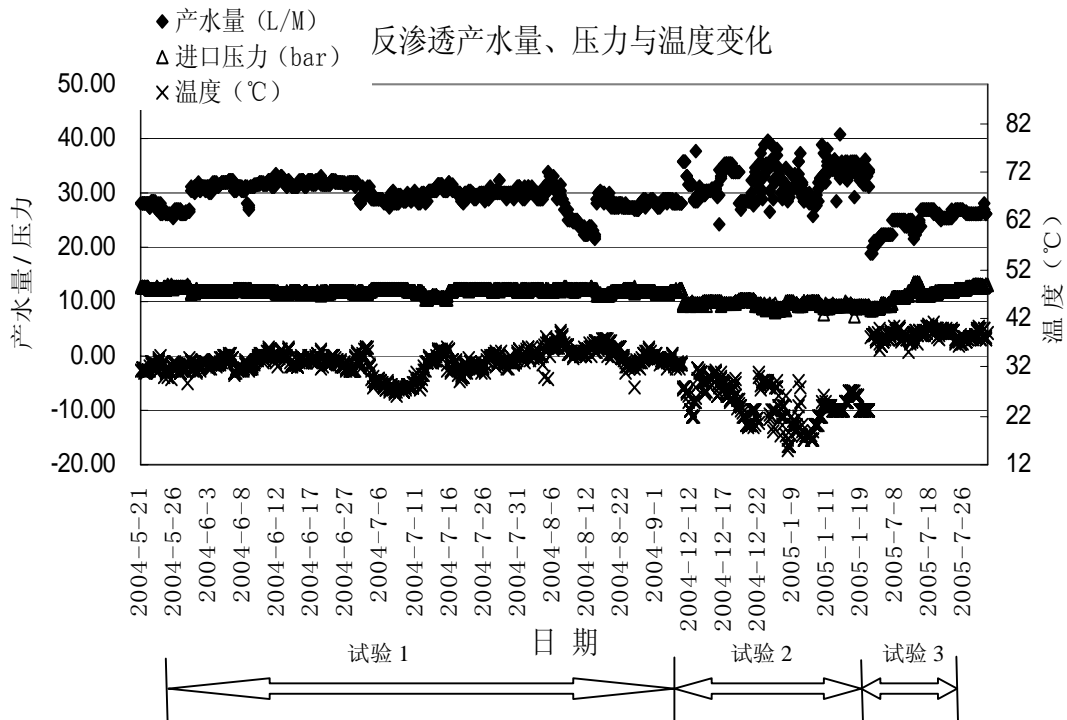


图2 现场试验反渗透产水量、给水压力和水温

图 2 为三个试验反渗透系统产水量、压力与温度变化总图；试验 1 产水量在 8 月 9 日极限冲击（采用生化处理前水源，虽然以超滤作为预处理但进入反渗透系统的 COD 仍高达 110 mg/L，含油量为 10 mg/L）时开始下降，化学清洗后系统产量、压力恢复。试验 2 中，由于正值北方冬季，昼夜温差变化大（一天内变化可达到 15 °C）且对循环水排污水的影响也大，在反渗透系统压力波动小的情况下造成产水量波动较大。试验 3 中，循环水投加的杀菌剂与剥离剂均为阳离子型药剂，频繁加药对系统影响较大，虽然美国海德能公司 LFC3-LD 型反渗透膜元件为表面电中性，但循环水中阳离子型药剂浓度高且循环水碱度较高，因此对

反渗透膜元件存在影响（虽然美国海德能公司电中性膜元件在受到阳离子药剂冲击后，运行过程中能够自动恢复，但不推荐使用）。

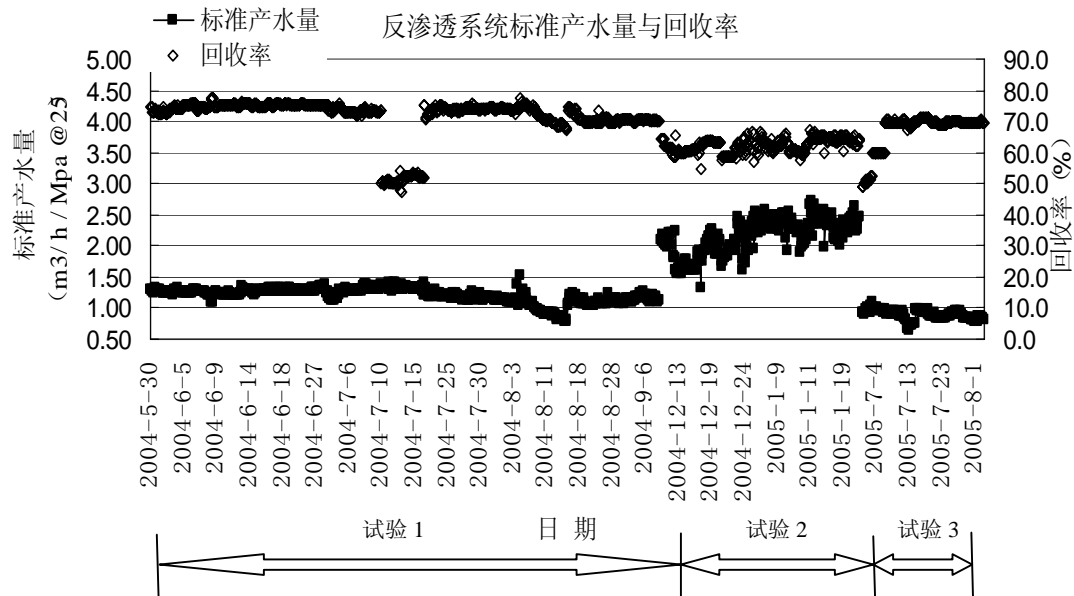


图3为标准化后的单位压力反渗透系统产量；试验1用膜元件为LFC1型号，试验2、3用膜元件为LFC3-LD型号；试验2的标准通量较高，是由于相对试验3，进水温度较低、进水含盐量低和回收率低的原因造成；标准通量与温度、水质相关。

图4中可以看出压差与温度相关，温度高时压差小反之压差较大；试验1由于运行时间较长，因而在后期压差升高幅度较大，压差增大原因主要是由有机物引起；而试验2、3 试验过程中压差变化不大，压差增大原因主要是由无机盐类引起。

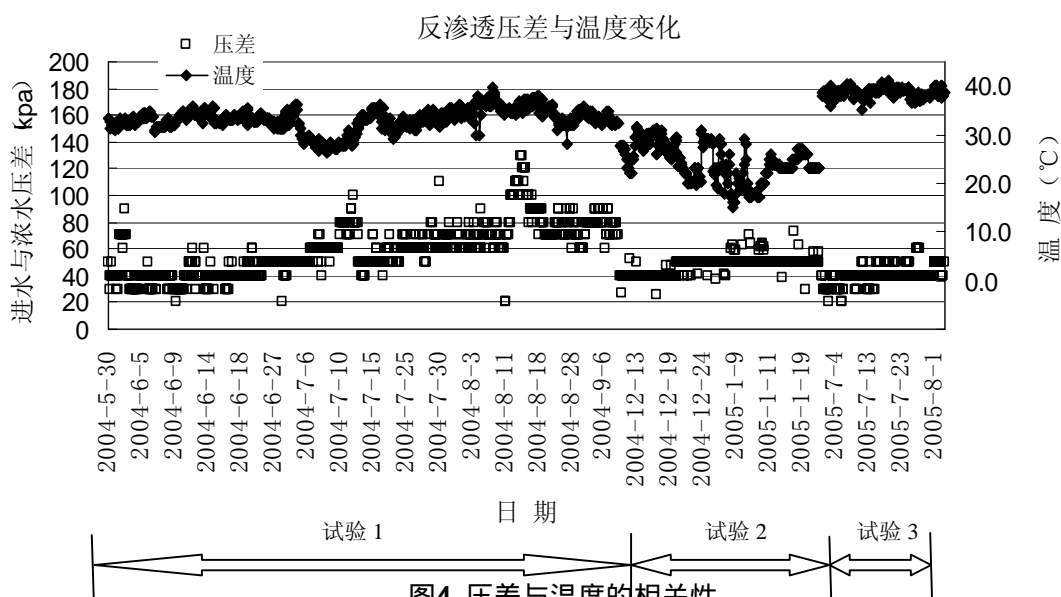


图 5 和 6 为反渗透系统的脱盐情况，在各个中试过程中脱盐率稳定；试验 1 原水含盐量较低，反渗透产水水质会受到源水 COD 或氨氮高低的影响，从而影响脱盐率；试验 2、3 是典型的化工循环冷却高含盐量排污水，而且也会受到化工渗漏物的影响；试验 3 中 7 月 15 日源水发生泄漏事故造成排污水电导率达到 8 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 左右，反渗透脱盐率保持不变。

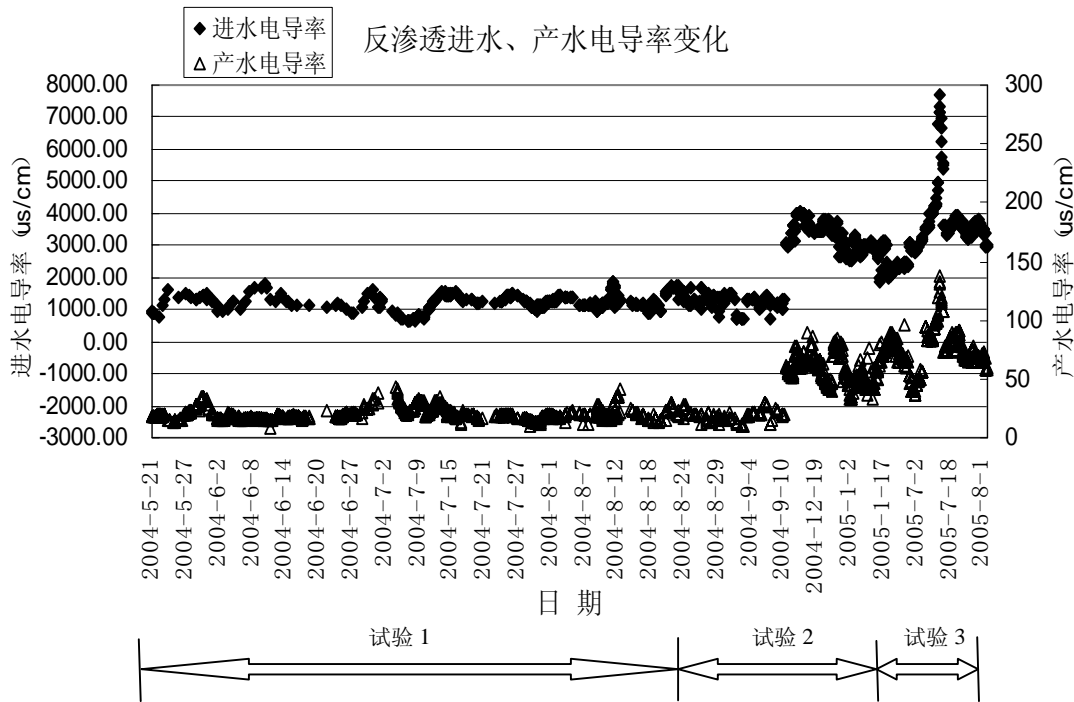


图 5 进水电导率及产水电导率

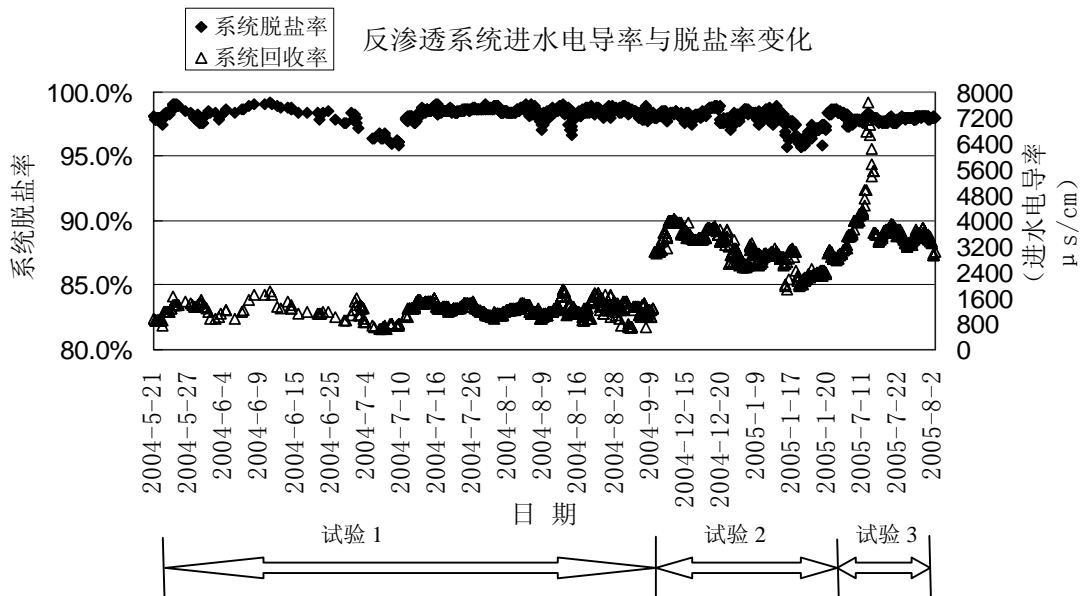


图 6 进水电导和脱盐率

石化废水的最大的特点是有机物含量与油含量较高，而且类型复杂；以上在试验过程中，美国海德能公司的低污染膜元件对 COD 与油的脱除率较高，而且对这些类废水的抗污染

性较强；图7和8可知，对COD的脱除率最低40%，平均70%；对油的去除率最低40%，平均75%；试验1过程中，连续4日的冲击试验中进入反渗透系统的COD平均69 mg/L，油平均6.1 mg/L。试验2中油含量很低因此，没有对油进行检测，其他情况脱除率稳定。

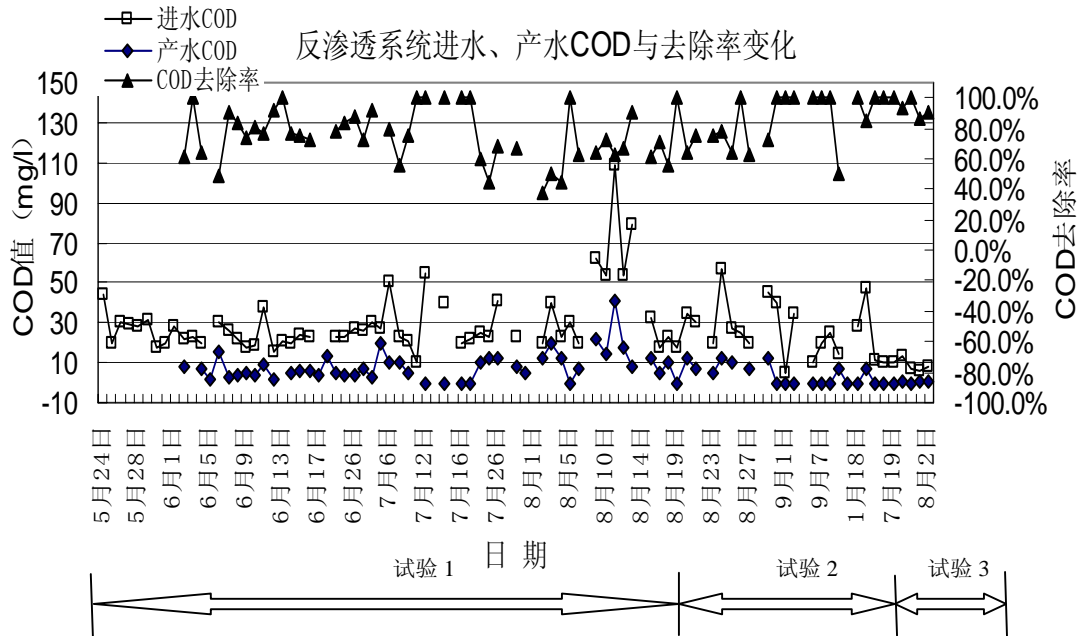


图 7 反渗透进水 COD、产水 COD 及脱除率

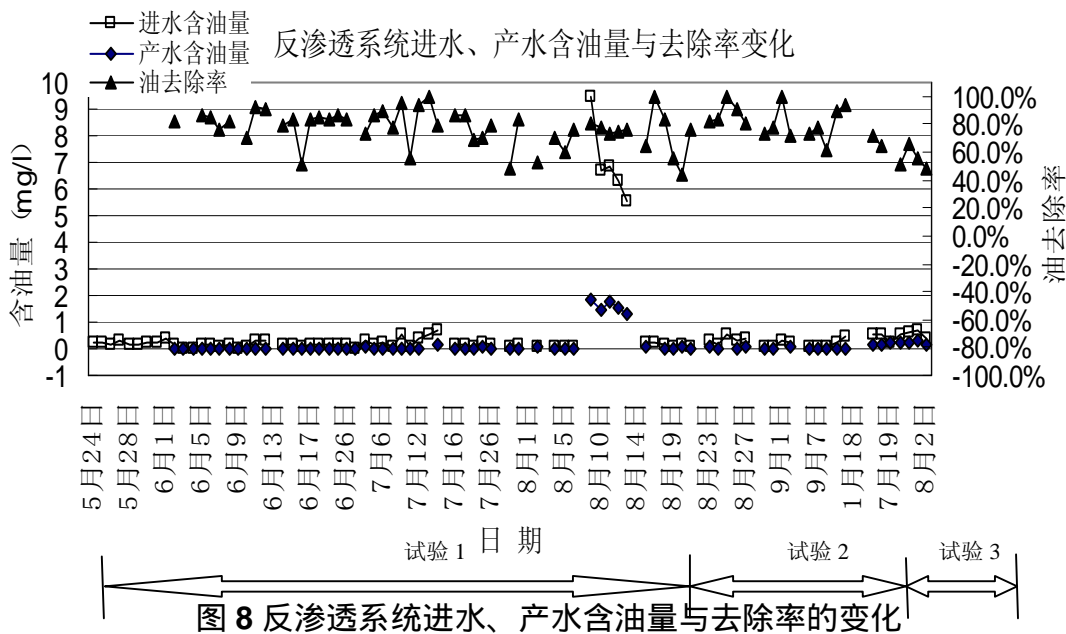


图 8 反渗透系统进水、产水含油量与去除率的变化

4 结论

通过三个试验地点不同水质的现场试验，LFC®低污染膜表现出对于高污染性石化废水的良好适应性，特别是新型低污染反渗透LFC3-LD膜能够耐受循环排污水水质大范围波动及冲击加药的影响。连续的现场运行表明LFC膜的耐污染能力及稳定的分离性能完全可以实现规模化工业应用，具体如下：

-
- 低污染反渗透膜元件在以超滤为预处理工艺的试验中，表现出良好的耐受COD与油的特性：低污染膜元件在平均进水COD小于30 mg/L时在试验中长期稳定运行；低污染膜元件在平均进水含油量小于1 mg/L时在试验中长期稳定运行。
 - 在模拟工业系统末端膜元件的运行试验中，反渗透膜元件的产水通量在12 – 16 GFD间运行稳定。
 - 低污染膜元件的电中性特点使系统能够承受不同类型（阳离子、阴离子或中性）药剂与表面活性剂的冲击。
 - 低污染反渗透系统对复杂的化工循环冷却排污水有较强的适应性，能够耐受长期高温运行（平均40 °C，高达44 °C）并保持脱盐率。
 - 在石化污水处理过程中，以超滤作为反渗透的预处理，能够保证反渗透进水的SDI值，从而保证反渗透膜元件的稳定运行。