

ESNA®系列纳滤膜元件在炼油废水深度处理回用中的应用分析

1 前言

炼油厂综合废水是一种成份复杂、不易处理的工业废水，一般有三个来源构成：

- 炼油厂工艺废水；
- 成品油的脱水；
- 厂区生活污水。

通常，该综合废水经过生化处理系统后排放。图 1 为生化处理的工艺流程图。

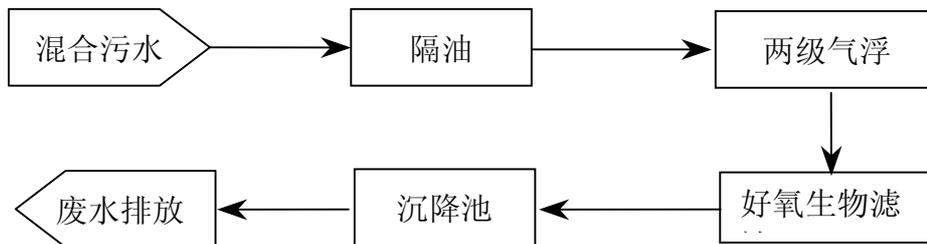


图 1 炼油废水生化处理工艺流程图

由于目前对石油化工行业的吨油耗水量提出了更严格的要求，因此炼油工业废水的深度处理回用被逐步提到了重要地位。但是常规方法很难完成，而膜分离技术作为一种新兴的分离技术，在工业废水回用方面不断取得新的进展。目前，超滤和反渗透膜已经在部分炼油企业中得到了应用。但是，在大多数回用领域并不需要过高的脱盐率，因此反渗透设备较高的运行压力会使得成本过高。这时，运行压力低、产水水质好的纳滤膜在炼油废水处理回用上具有优势。目前，我国尚未大规模在工业废水处理回用中使用纳滤膜。中石油新疆克拉玛依炼油厂采用美国海德能公司的纳滤膜元件ESNA1处理炼油厂综合废水并回用，该项目是目前国内规模最大的、用于工业废水回用的纳滤膜系统，工艺流程见图2。该系统一期累计运行已经超过一年，预处理系统采用传统多介质过滤、臭氧和生物活性炭联合工艺。预处理产水分为三部分：

- 部分供给纳滤膜系统；
- 部分作为绿化用水；
- 另一部分与纳滤产水混合后作为冷却水供入厂区，混合水以电导率小于1 500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 为标准。

二期系统也已经稳定运行三个月，采用美国海德能公司最新推出低污染型、亲水性和电中性纳滤膜元件ESNA1-LF1。

美国海德能公司对该系统进行了长期跟踪本文针对该纳滤系统的运行状况以及处理效果。本文主要对纳滤膜系统的运行状况进行了深入分析，探讨了纳滤膜元件对废水中主要成分的去除效果，并对今后纳滤在工业废水中的应用的前景做出了预测。

2 纳滤系统工艺

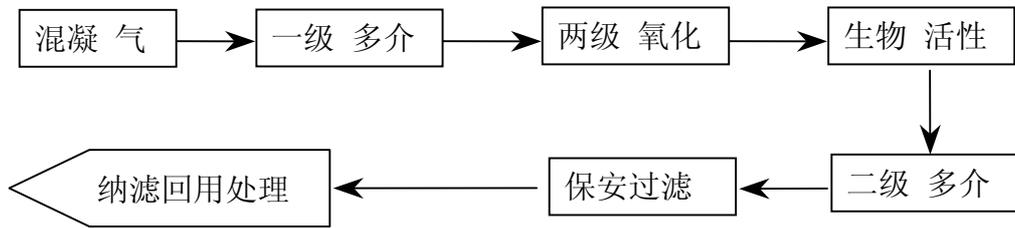


图 2 深度回用处理工艺流程简图

纳滤膜系统采用了96支ESNA1系列膜元件，美国海德能公司于1996年推出的ESNA1节能型纳滤膜元件，可以有效的脱除硬度、铁、色度及三卤甲烷等物质。在极低的压力下即可获得高水通量。低压操作不仅仅能耗低，而且相关的水泵、管路及压力容器等也更为便宜。这种膜均为性能可靠的表面带负电性的芳香聚酰胺复合膜，由于在使用过程中能明显的节省设备及运行费用，因而应用日益广泛。在ESNA1的基础上，新开发的ESNA1-LF1具有低污染特性，这主要是改变了膜表面的亲水性和电性，经过改性的纳滤膜分离层，具有更好的亲水性，且膜表面从负电性转变成电中性。这些改变使得膜元件更加亲水，且污染物更不容易在膜表面吸附沉积。这些优点是美国海德能公司的纳滤膜元件更是以使用在工业废水和生活污水的深度处理回用中。表1是两套纳滤系统的一些运行参数。该系统的进水是综合废水经生化处理后的排水，其水质分析见表2。

3 运行参数及处理效果

由于给水中COD_{Cr}的含量平均达到32.2 mg/L，最高时甚至达到279.8 mg/L，纳滤膜元件面临着严重的污染。因此在系统运行过程中，为了尽量减少水中污染物对膜表面的污染，每日有两次物理冲洗，冲洗采用纳滤产水，每次历时约20分钟。采用纳滤产水进行冲洗主要是由于纳滤产水的溶解能力比原水更强，对污染物的冲洗效果更好。系统运行约60天后，需进行一次化学清洗。

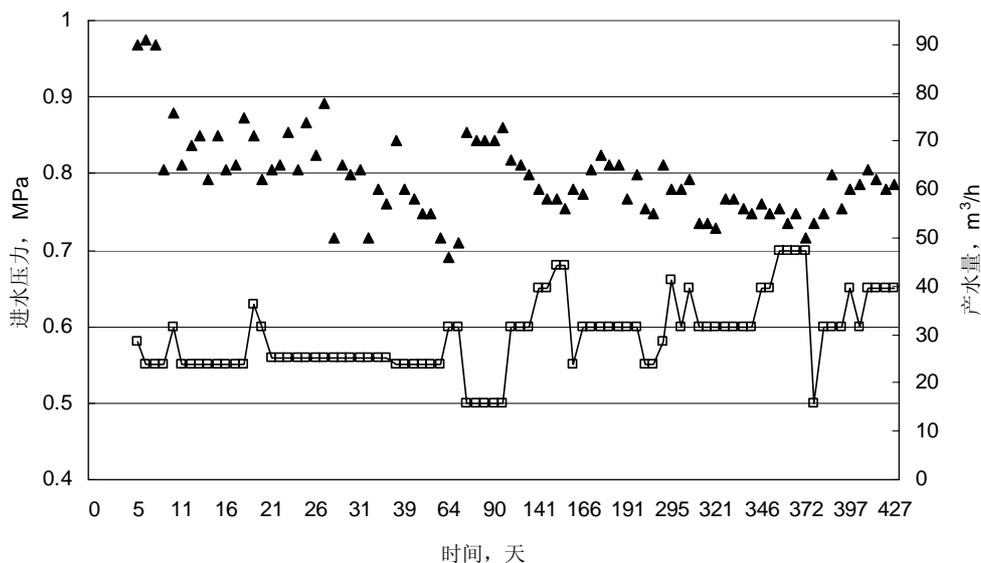
表 1 纳滤系统参数

| 参数 | 一期 | 二期 |
|--------|----------------------|----------------------|
| 投运时间 | 2004年5月 | 2005年8月 |
| 膜元件及数量 | 96支 ESNA1 | 96支 ESNA1-LF1 |
| 排列方式 | 两段 11:5 | 两段 11:5 |
| 平均产水量 | 70 m ² /h | 70 m ² /h |

表 2 纳滤系统进水水质变化范围 (2005 年 5 月 - 7 月)

| 项目 | 单位 | 变化范围 | 平均值 |
|-------------------------------|-------|---------------|-------|
| pH 值 | N/A | 7.07 - 8.13 | 7.59 |
| 温度 | | 30 - 42 | 35 |
| COD _{Cr} | mg/L | 5.45 - 279.8 | 32.2 |
| 油 | mg/L | 0.87 - 2.01 | 1.39 |
| 电导率 | μs/cm | 1150 - 2860 | 2 298 |
| 浊度 | NTU | 1.07 - 5.87 | 2.29 |
| Ca ²⁺ | mg/L | 119.8 - 269.3 | 215 |
| Mg ²⁺ | mg/L | 154.3 - 265.6 | 197 |
| SO ₄ ²⁻ | mg/L | 411.9 - 605.6 | 508 |
| 总铁 | mg/L | 0.18 - 0.98 | 0.6 |

截至 2005 年 7 月底，该纳滤系统已经稳定运行达 427 天，在这 400 多天中，系统的产水量和工作压力相对稳定，见图 3。


图 3 运行期间进水压力和产水量的变化

从图3中可以看出，在427天里产水量平均大于65 m³/h，运行压力平均为0.60 MPa。当产水量下降而运行压力升高时，经过清洗可以非常有效的恢复原有的水量和压力。下面通过对一个清洗周期的分析，可以更清晰的说明纳滤膜系统的运行状况。

4 产水量和回收率的关系

图4为一个化学清洗周期内纳滤膜系统产水量和系统回收率的关系。由图中可以看到，纳滤膜系统的回收率在一个周期内绝大多数时间均大于75 %。在周期末的几天，由于膜表面污染加剧，产水量有所下降达到52 m³/h，致使系统回收率降低。这表明系统需要进入清洗步骤了。而在周期开始的前几天，产水量达到90 m³/h，这说明前一个周期末的化学清洗效果十分明显。

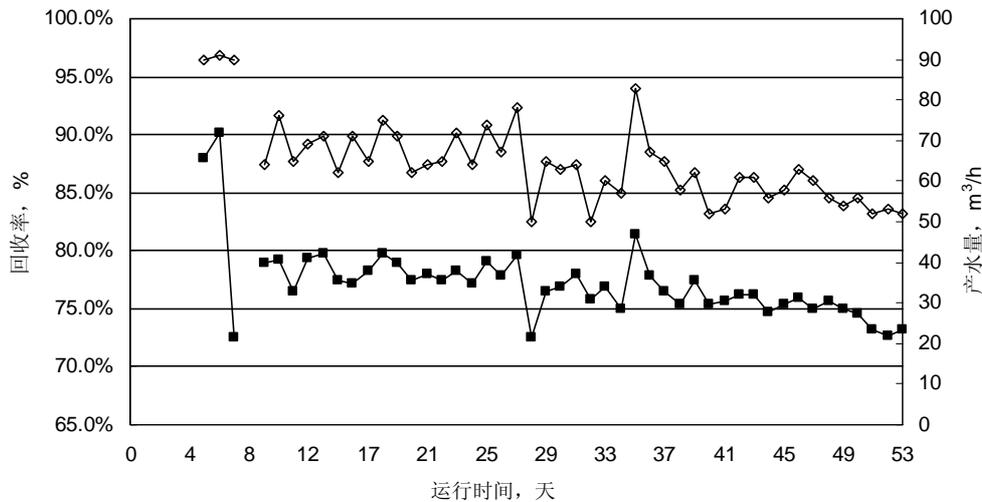


图 4 纳滤膜系统产水量和回收率之间的关系

5 运行压力的变化

通过对同一个运行周期内的进水压力及浓水排放压力的分析。如图5所示，绝大多数时间内，两段纳滤系统的压力损失在0.15 MPa。进水压力与浓水排放压力的差是一个非常重要的参数。在两段纳滤系统中，通常有12支膜元件串联的系统中，0.15 MPa是一个相当低的压力损失，这不但保证了泵工作的稳定，同时也降低了能量消耗，使系统运行更加经济，成本更低。同时也说明膜污染并不严重。

6 纳滤系统脱盐率的变化

在全部的四百多天的运行过程中，进水电导率和产水电导率如图 6 所示。进水电导率在 1 500 $\mu\text{s/cm}$ 和 3 000 $\mu\text{s/cm}$ 之间波动，而产水电导率稳定在 250 $\mu\text{s/cm}$ 左右。脱盐率的变化记录在图 7 中。从该图中可以看出，系统运行稳定后的脱盐率始终在 90 % 以上，初期脱盐率稍低是由于系统运行初期的进水电导率较高。同时，膜元件内部存在部分亚硫酸氢钠保护液，需要一定的时间漂洗。

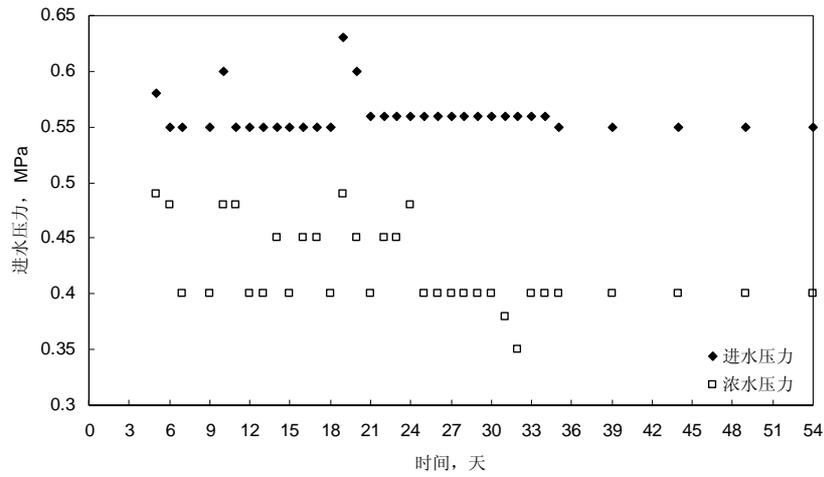


图 5 纳滤系统进水压力和浓水排放压力的变化

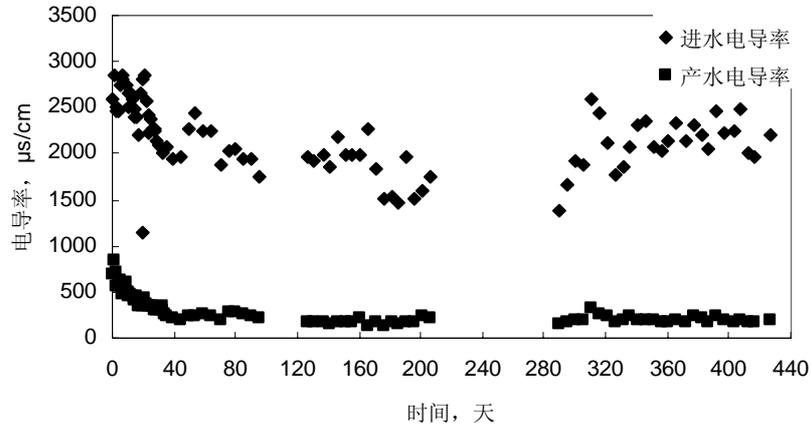


图 6 纳滤系统进、出水电导率的变化

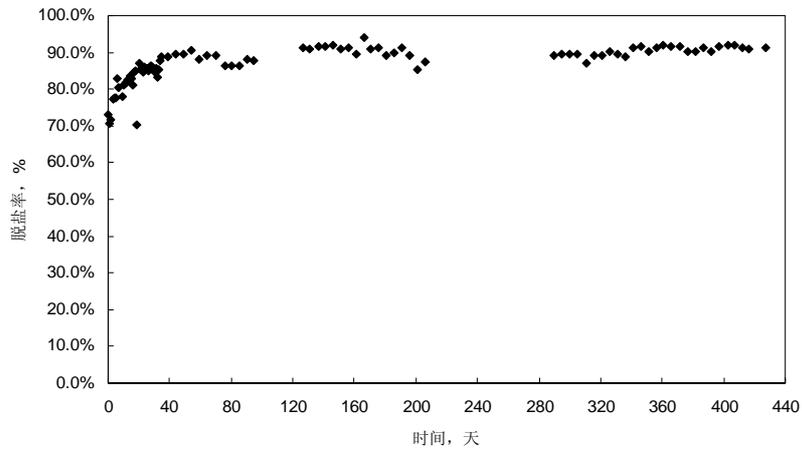


图 7 纳滤系统脱盐率的变化

7 纳滤系统对COD_{Cr}的去除效果

COD_{Cr}是工业废水经常监测的重要指标之一。废水回用点通常对水中的COD_{Cr}含量有很严格的要求。克拉玛依炼油厂排出的废水中含有5.45 – 279.8 mg/L的COD_{Cr}，其波动范围很大，而纳滤的产水COD_{Cr}的含量稳定在20 mg/L以下，见图8。一般传统的处理方法对COD_{Cr}的去除率会随着进水COD_{Cr}含量的变化而波动，且波动范围大。但是纳滤膜由于其稳定的分离性能，使得产水的COD_{Cr}含量相对稳定，耐冲击能力强，这对于废水回用有相当大的帮助。该系统的COD_{Cr}去除率见图9。

8 结论

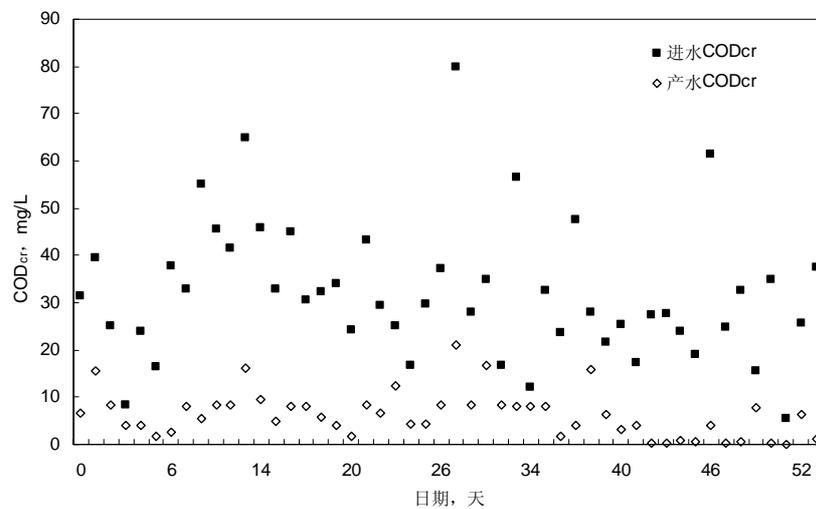


图 8 纳滤系统进、出水 COD_{Cr}的变化

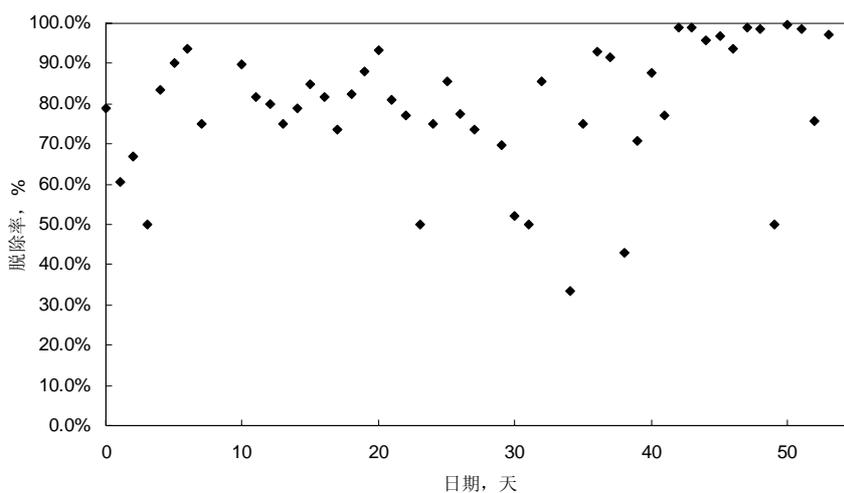


图 9 纳滤系统对 COD_{Cr} 的脱除率

纳滤膜元件可以有效的应用于炼油废水的处理回用，运行压力远低于反渗透系统，只有0.55 MPa，且压力损失只有0.40 MPa。这说明在长期运行中纳滤系统的工作十分稳定。产

水量高于60 m³/h，且回收率大于75 %。对于废水中COD_{Cr}的去除率可以达到70 %以上，且脱盐率稳定高于90%。

因此，在炼油废水的处理回用中，纳滤膜元件可以达到理想的处理效果。经过长期运行，纳滤膜元件的运行相当稳定。