

全膜法化学水处理在大型化工厂脱盐水制备中的应用

滕 飞

中国石化工程建设有限公司 北京 100101

【摘 要】：在大型化工企业生产过程中，脱盐水水质稳定对工厂安全高效运行至关重要。本文结合某大型化工厂的水源情况，介绍了全膜法水处理工艺在脱盐水制备系统中的应用，并对计算结果及运行效果进行了说明。

【关键词】：全膜法水处理；化工厂；脱盐水；EDI

1 概述

将微滤、超滤、反渗透和电去离子（EDI）等 4 种膜分离技术联合应用于工业水处理称之为全膜水处理技术^[1]。

本文所述工程位于辽宁省盘锦市某化工园区，建设有 100 万吨/年乙烯等九套化工装置，并同时建设动力中心、化学水处理等厂内、外公用工程及辅助设施，属于国内较大规模的化工项目。根据全厂脱盐水平衡计算结果，项目需建设规模为 1200m³/h 的化学水处理站，与凝结水处理系统一起为全厂正常运行提供所需脱盐水。根据原水水质分析报告及考虑到水质受季节变化影响的可能性，本工程化学水处理选用全膜法工艺流程，即自清洗过滤+超滤+二级反渗透+EDI 工艺。

2 系统概况

2.1 水质分析报告

本项目原水为项目建设地附近的地表水库水，水质分析报告见表 2-1。

表 2-1 水质分析报告

分析项目	单位	数值
PH 值	-	8.06
外观		无色透明
臭味		无臭无味
浊度	NTU	1.39
全固形物 QG	mg/l	166.10
悬浮物 XG	mg/l	1.10
溶解固形物 RG	mg/l	165.00
全硬度	mmol/l	2.53
非碳酸盐硬度	mmol/l	0.62

碳酸盐硬度	mmol/l	1.91
总碱度	mmol/l	1.91
酚酞碱度	mmol/l	未检出
游离 CO ₂	mmol/l	未检出
电导率（25°）	μS/cm	269
全硅 SiO ₂ 全	mg/l	5.17
活性硅 SiO ₂ 活性	mg/l	3.95
灼烧减少固体	mg/l	94.50
溶解氧 DO	mg/l	9.93
K ⁺	mg/l	3.05
Na ⁺	mg/l	8.49
Ca ²⁺	mg/l	32.87
Mg ²⁺	mg/l	10.68
Fe 全	mg/l	0.059
Al ³⁺	mg/l	0.036
HCO ₃ ⁻	mg/l	116.51
CO ₃ ²⁻	mg/l	未检出
NO ₂ ⁻	mg/l	0.031
NO ₃ ⁻	mg/l	0.73
Cl ⁻	mg/l	17.39
SO ₄ ²⁻	mg/l	24.14
PO ₄ ³⁻	mg/l	未检出

2.2 脱盐水水质指标

本项目化学水处理站生产的脱盐水水质指标见表 2-2。

表 2-2 脱盐水水质指标

控制指标名称	单位	数值
脱盐水质硬度	$\mu\text{mol/L}$	0.0
氢电导率(25℃)	$\mu\text{S/cm}$	≤ 0.2
SiO_2	mg/L	≤ 0.02
总铁	mg/L	≤ 0.005
铜离子	mg/L	≤ 0.003
有机物	mg/L	≤ 0.4
PH 值(25℃)		6~8
污垢系数	$\text{m}^2\cdot\text{K/W}$	0.00009

2.3 系统流程

本项目脱盐水制备的主流程如下：原水→原水预热器→原水箱→超滤给水泵→超滤装置→超滤水箱→一级 RO 给水泵→一级 RO 保安过滤器→一级 RO 高压泵→一级 RO 装置→一级 RO 水箱→二级 RO 给水泵→二级 RO 保安过滤器→一级 RO 高压泵→二级 RO 装置→二级 RO 水箱→EDI 给水泵→EDI 保安过滤器→EDI 装置→脱盐水箱。

为了本项目的水回收率，超滤系统的反洗水进行回收利用，流程如下：超滤反洗排水→回收水池→回收水泵→多介质过滤器→原水箱。

本项目还设置了浓水 RO 系统对一级 RO 系统产生的浓水亦进行回收利用，流程如下：一级 RO 浓水→浓水箱→浓水 RO 给水泵→浓水 RO 保安过滤器→浓水 RO 装置→一级 RO 水箱。

二级 RO 装置与 EDI 装置的浓水直接返回超滤水箱循环利用。

浓水 RO 装置产水的浓水进入废水池后通过泵送去污水处理厂进行处理。

另外本项目还配置了：加药系统、化学清洗系统、空气缓冲系统。

3 系统详细介绍

3.1 原水预热系统

由于盘锦市冬季气温较低，项目供应原水温度仅为 $1\sim 2^\circ\text{C}$ 。水在低温时，粘度增大，运动性降低，通过超滤膜、反渗透膜的速度降低，从而导致超滤及反渗透装置的产水量

减少，能耗增加。为了保证超滤和反渗透的效果，以及装置出力的稳定，本项目配置了 3 台的原水加热器，热源为本项目自产的低压蒸汽，在冬季时对原水进行加热，使进入超滤系统的原水水温保持始终保持在 15°C 以上。加热系统整个压降不超过 0.15MPa 。考虑到冬季和夏季水温的变化，原水加热器加设旁路调节管道、阀门和温控系统。

经加热后的原水，进入原水箱。本项目设置了 2 台容积 1500m^3 的原水箱，正常时两台同时使用。需要清理时，两口水箱一用一备。

3.2 超滤系统

超滤是一种加压膜分离技术，即在一定的压力下，使小分子溶质和溶剂穿过一定孔径的特制的薄膜，而使大分子溶质不能透过，留在膜的一边，从而使大分子物质得到了部分的纯化^[2]。通过超滤，可截留的原水中的颗粒、悬浮物、细菌、病毒、原生动物、胶体物质、高分子有机物等杂质，为下游反渗透及 EDI 装置提供有效的保护。

3.2.1 自清洗过滤器

为防止原水中有较大的机械类杂质进入超滤设备，对膜造成损坏，在原水进入膜系统之前，设置了过滤精度为 $100\mu\text{m}$ 的保安过滤器 4 台，出力为 $400\text{m}^3/\text{h}$ 。

当原水从进入过滤器过滤网，杂质被拦截在过滤网内壁，过滤后的原水从过滤器流出。当滤筒内壁的杂质越积越多时，自清洗过滤器进出口的压差达到预设值或达到预设清洗时间时，过滤器开始进行自清洗。自清洗过程包含两个步骤：打开位于自清洗过滤器上的自动排污阀；外部的双向电机带动吸吮扫描器作螺旋式扫描运动，滤网内壁的杂质被吸吮扫描器吸入并通过排污阀排出。自清洗过滤器可实现不停运清洗，其滤元无需强制性定期更换且免于维护。

3.2.2 超滤装置

本项目设置 7 套（6 用 1 备），单套出力为 $234\text{m}^3/\text{h}$ （含自用水量）的超滤装置，并联运行。超滤装置的回收率约为 92%。

单套超滤装置配置 56 支陶氏 SFP-2880 超滤膜组件，膜组件设计运行通量 $54.4\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ，单支膜组件过滤面积 77m^2 。超滤膜采用聚偏氟乙烯（PVDF）材质，化学稳定性优异，具有良好的氧化剂耐受能力。同时，膜材料进行了改性，亲水性大大提高，从而进一步提升了膜组件的抗污染能力。本超滤组件采用外压式结构，对于进水最大颗粒尺寸限制以及进水悬浮物浓度的限制更为宽松，相对于内压式结构，过滤通

道被堵塞的风险更低。

本项目的超滤装置采用全流运行的方式,随着运行时间的增加,超滤膜所拦截的杂质会逐渐累积,跨膜压差升高,运行通量下降,此时需要对超滤装置进行反洗。超滤装置的反洗间隔为40min,反洗通量 $100\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,单次反洗时长约2min。另外超滤每天还设置一次CEB清洗,根据水质情况适量加入盐酸、氢氧化钠、杀菌剂(次氯酸钠)以保证膜的清洁。超滤常规反洗送至回收水池进行回收,CEB反洗水排至中和池进行中和后送去污水处理。

超滤装置保证出水 $\text{SDI}<3$,满足进入下游反渗透装置的水质要求。

3.2.3 超滤给水设施

本项目设置了5台超滤给水泵(4用1备),其中2台选用变频泵,以维持给水管母管压力稳定。超滤反洗泵1用1备均采用变频泵。

3.3 反渗透装置

反渗透又称逆渗透,一种以压力差为推动力,从溶液中分离出溶剂的膜分离操作。因为它和自然渗透的方向相反,故称反渗透。反渗透装置主要去除水中溶解类盐、有机物分子、二氧化硅等物质以及预处理未去除的颗粒等,由反渗透膜组、在线仪表、阀门、撬座等组成。

本项目设置了一级反渗透装置、二级反渗透装置及浓水反渗透装置。

3.3.1 一级反渗透装置

本项目设置了7套(6用1备),单套出力为 $210\text{m}^3/\text{h}$ 的一级反渗透装置,并联运行。单套一级反渗透装置配置288支东丽TM720D-400膜元件,采用二段式设计,平均膜通量 $20.4\text{L}/\text{h}$,回收率为80%。回收率可通过设置在浓水排水管道上的截止阀及流量计来调节。一级反渗透装置产生的浓水送至浓水箱后进行回收利用。

每套一级反渗透装置均单独配置一台保安过滤器及变频高压泵,每套反渗透装置均可独立运行。

保安过滤器的作用是防止大于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒进入反渗透装置,以保证反渗透膜的通量。单套一级反渗透保安过滤器出力 $285\text{m}^3/\text{h}$,设置8支大通量滤芯,单支通量约 $35\text{t}/\text{h}$,过滤精度 $5\mu\text{m}$ 。滤芯为可拆卸型式,在过滤器进出口压差到达设定值时人工进行更换。

高压泵为反渗透装置提供足够的进水压力,保证反渗透

的正常运行。单台一级反渗透高压泵额定流量 $285\text{m}^3/\text{h}$,扬程130m。高压泵的出口即反渗透装置的入口处设置了慢开电动门,防止在阀门开启时形成水锤,对膜元件起到了保护的作用。

每套一级反渗透装置的产水管道上均设置了爆破膜,防止管路背压过高破坏膜元件。

由于超滤装置进水加入了氧化剂,而超滤装置本身并不能对游离氯进行有效的去除,导致水中游离氯或其他氧化剂进入一级反渗透装置。但反渗透膜对游离氯十分敏感,过量的游离会对膜元件造成严重破坏。所以在不设置活性炭过滤器的情况下,必须投加还原剂来还原水中可能存在的氧化剂,以防止氧化性物质对膜的氧化降解,从而避免对反渗透膜组件的破坏。本项目在一级反渗透进水管加装氧化还原表(ORP),通过注 NaHSO_3 溶液控制水中游离氯低于 $0.1\text{mg}/\text{L}$ 。同时一级反渗透进水还进行非氧化杀菌剂的加药,以保证没有微生物的滋生。

另外一级反渗透装置进水管还设置了阻垢剂的加药,防止反渗透浓水中碳酸钙、碳酸镁、硫酸钙等难溶盐浓缩后析出结垢,堵塞反渗透膜,从而损坏膜元件的应用特性。阻垢剂是一种有机化合物,除了能在朗格利尔指数(LSI)=2.6情况下运行之外,还能阻止 SO_4^{2-} 的结垢,它的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,同时它也可以降低铁离子堵塞膜的微孔。

3.3.2 二级反渗透装置

本项目设置了7套(6用1备),单套出力为 $223\text{m}^3/\text{h}$ 的二级反渗透装置,并联运行。单套二级反渗透装置配置180支东丽TMG20D-440膜元件,采用二段式设计,平均膜通量 $30.3\text{L}/\text{h}$,回收率为90%。二级反渗透装置产生的浓水送至超滤水箱重复利用,以提高整个化学水系统的回收率。

每套二级反渗透装置均单独配置一台保安过滤器及变频高压泵,每套反渗透装置均可独立运行。

单套二级反渗透保安过滤器出力 $250\text{m}^3/\text{h}$,设置7支大通量滤芯,单支通量约 $35\text{t}/\text{h}$,过滤精度 $5\mu\text{m}$ 。滤芯为可拆卸型式,在过滤器进出口压差到达设定值时人工进行更换。

单台二级反渗透高压泵额定流量 $250\text{m}^3/\text{h}$,扬程120m。与一级反渗透装置相同,高压泵的出口即反渗透装置的入口处设置了慢开电动门。

每套二级反渗透装置的产水管道上均设置了爆破膜,防

止管路背压过高破坏膜元件。

在二级反渗透装置入口母管设置了碱加药措施,在二级进水中加入氢氧化钠,将PH调节至8.3,一方面提高一级反渗透产水的PH值和二级反渗透系统对CO₂的脱除率,另一方面使二级反渗透装置产水PH值达到7.0,满足用户水质要求。

3.3.3 浓水反渗透装置

本项目设置了3套,单套出力为85m³/h的二级反渗透装置,并联运行。单套二级反渗透装置配置126支东丽TML20D-440膜元件,采用二段式设计,平均膜通量18.1L/h,回收率为75%。回收率可通过设置在浓水排水管道上的截止阀及流量计来调节,浓水反渗透装置产生的浓水送排至中和池送去污水处理厂。

每套浓水反渗透装置均单独配置一台保安过滤器及变频高压泵,每套反渗透装置均可独立运行。

单套浓水反渗透保安过滤器出力115m³/h,设置4支大通量滤芯,单支通量约30t/h,过滤精度5μm。滤芯为可拆卸型式,在过滤器进出口压差到达设定值时人工进行更换。

单台浓水反渗透高压泵额定流量115m³/h,扬程140m。与一级反渗透装置相同,高压泵的出口即反渗透装置的入口处设置了慢开电动门。

每套浓水反渗透装置的产水管道上均设置了爆破膜,防止管路背压过高破坏膜元件。

在浓水反渗透装置入口母管设置了酸及阻垢剂加药措施。在浓水反渗透进水中加入盐酸,调节PH值,降低浓水LSI值,再加入阻垢剂,满足反渗透进水水质要求,防止反渗透结垢风险。

3.4 EDI装置

EDI(Electrodeionization)又称连续电除盐技术,它科学地将电渗析技术和离子交换技术融为一体,通过阳、阴离子膜对阳、阴离子的选择透过作用以及离子交换树脂对水中离子的交换作用,在电场的作用下实现水中离子的定向迁移,从而达到水的深度净化除盐,并通过水电解产生的氢离子和氢氧根离子对装填树脂进行连续再生,因此EDI制水过程不需酸、碱化学药品再生即可连续制取高品质超纯水。

本项目设置7套(6用1备),单套出力200m³/h的EDI装置。EDI元件采用懿华LXM45Z-4模块,每套EDI设置36个模块,单模块出力5.6m³/h,脱盐率可达99.7%。懿华的EDI装置有着不产生极水的优点,在工程实施中能简化管道

的设计。EDI装置的回收率为90%,可通过安装在浓水排水管道上的截止阀及流量计来调节。EDI装置的浓水送至超滤水箱重复利用。

每套EDI装置均设置了1台出力225m³/h,扬程60m的变频控制给水泵。

每套EDI装置均设置了1台出力为225m³/h的保安过滤器,设置6支大通量滤芯,单支通量约37.5t/h,过滤精度1μm。滤芯为可拆卸型式,在过滤器进出口压差到达设定值时人工进行更换。

在每套EDI装置入口均设置了电动慢开门,以保护EDI模块不受水锤的冲击。

3.5 多介质过滤器

超滤装置常规反洗水排放量约占超滤进水的7.8%,而且水质较好,如果直接排放将造成很大的浪费。为了使这些水能够重复利用,本项目设置了3台直径3200mm,出力65m³/h的多介质过滤器。过滤器内部填充石英砂400mm,无烟煤800mm。过滤器采用接触混凝的工艺,超滤反洗排水在进入多介质过滤器前先加入絮凝剂PAC,在过滤器内滤除掉悬浮物颗粒、胶体等杂质后,送回原水箱。在采用多介质过滤器对超滤常规反洗排水回收后,整个超滤系统水收率可达99.5%左右。

3.6 化学清洗系统

化学清洗系统包括超滤化学清洗系统和反渗透化学清洗系统,EDI的化学清洗与反渗透系统共用。

3.6.1 超滤化学清洗系统

当常规反洗及CEB清洗不能恢复膜的通量时(表现为膜通量降低或跨膜压差升高),必须通过化学清洗来恢复膜的清洁。化学清洗系统包括清洗水箱、清洗水泵、保安过滤器、清洗加药设施和相应的管路。化学清洗人工手动进行,经对超滤设备清洗后,超滤设备将投入正常运行。

超滤化学清洗周期一般为每3个月使用一种(或几种)药剂清洗一次,清洗时间一般为4~8h。

本项目设置超滤化学清洗水箱1台,有效容积为10m³。清洗水箱配有电加热器,以保证清洗液的温度并使清洗达到预期效果。

设置超滤化学清洗水泵1台,流量110m³/h,扬程30m。

设置出力为110m³/h超滤化学清洗保安过滤器1台,采用过滤精度为100μm的PP大流量折叠滤芯,共4支。

3.6.2 反渗透化学清洗系统

本项目设置一套与 EDI 系统共用的反渗透清洗系统，当膜组件受到污染后，可进行化学清洗。本系统与超滤化学清洗系统类似。

反渗透化学清洗周期一般为每 3 个月使用一种(或几种)药剂清洗一次，清洗时间一般为 10~24h。

本项目设置反渗透化学清洗水箱 1 台，有效容积为 10m³，配置电加热器。

设置反渗透化学清洗泵 1 台，流量 260m³/h，扬程 35m。

设置出力为 260m³/h 反渗透化学清洗保安过滤器 1 台，采用过滤精度为 5μm 的 PP 大流量折叠滤芯，共 7 支。

3.7 系统脱盐效果计算

考虑到原水水质恶化的情况，为保证脱盐效果，本工程脱盐系统按进水 TDS=165mg/L 及 TDS=400mg/L 两种工况进行计算。

3.7.1 工况 1—进水 TDS=165mg/L

此工况进水水质良好，反渗透及 EDI 系统脱盐率及收率按膜供应商如下保证值进行计算：

一级反渗透系统：脱盐率≥96%（三年内），收率≥80%，期待产水电导<40us/cm；

二级反渗透系统：脱盐率≥95%（三年内），收率≥90%；期待产水电导<10us/cm；

浓水反渗透系统：脱盐率≥96%（三年内），收率≥75%；

EDI 系统：脱盐率≥90%，收率>90%，产水电导<0.2 μ/cm；
计算结果见图 3-1。

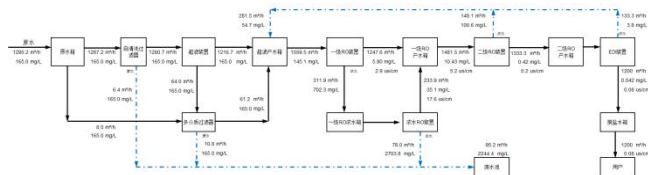


图 3-1 工况 1 脱盐水系统计算结果

由图 3-1 可知，整个系统脱盐率收率为 1200m³/h/1295.2m³/h x 100%=92.6%，各级反渗透产水电导均低于期望值，最终产水电导为 0.08 μ S/cm，符合项目脱盐水电导率≤0.2 μ S/cm 的要求。

3.7.2 工况 2—进水 TDS=400mg/L

由于此工况进水 TDS 较高，一级反渗透和浓水反渗透系统收率相比工况 1 减少 5%，其余值按工况 1 进行计算：

一级反渗透系统：脱盐率≥96%（三年内），收率≥75%，期待产水电导<40us/cm；

二级反渗透系统：脱盐率≥95%（三年内），收率≥90%；期待产水电导<10us/cm；

浓水反渗透系统：脱盐率≥96%（三年内），收率≥70%；

EDI 系统：脱盐率≥90%，收率>90%，产水电导<0.2 μ /cm；
计算结果见图 3-2。

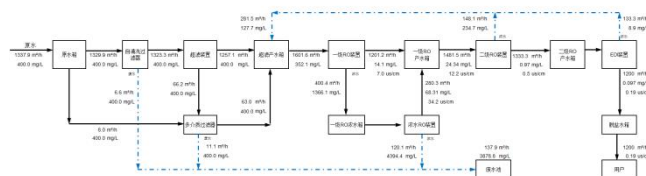


图 3-2 工况 2 脱盐水系统计算结果

由图 3-2 可知，整个系统脱盐率收率为 1200m³/h/1337.9m³/h x 100%=89.6%，各级反渗透产水电导均低于期望值，最终产水电导为 0.19 μ S/cm，符合项目脱盐水电导率≤0.2 μ S/cm 的要求。

3.8 实际运行情况

本项目已于 2019 年 11 月开始试运行，截至 2020 年 5 月底，装置运行状态良好，进水 TDS 在 150~180 范围内波动。化学水处理站超滤产水浊度在 0.123NTU 左右，一级反渗透产水电导率在 1.199~1.224 μ S/cm 左右波动，二级反渗透产水电导率在 0.204~0.241 μ S/cm 左右波动，EDI 装置产水电导率在 0.052~0.061 μ S/cm 左右波动，装置最终产水符合脱盐水质要求，已外送至本工厂的动力站进行除氧后进入锅炉发生蒸汽。

4 系统优势

全膜法化学水处理工艺自动化程度高且无需酸碱再生过程，出水水质可靠，回收率高。在本项目中，仅在超滤 CEB、化学清洗及反渗透装置的化学清洗时有少量的酸、碱废液排放，环境效益明显。本项目采用的 EDI 模块不会产生极水，相应地简化了废水排放系统。对本项目而言，全膜法系统设备投资成本约 6000 万元，高于传统的阴阳床+混床系统约 1200 万元。但全膜法系统运行相较于阴阳床+混床系统自动化程度高，不存在树脂再生问题，可实现无人值守运行，大大降

低了劳动强度，节约了药剂、人工运行成本。

5 结论

全膜法水处理技术完全满足大型化工企业的脱盐水制

备需要，且相较于传统离子交换工艺具有无酸碱废水排放的环保优势，在目前大型化工厂建设热潮下，全膜法化学水处理工艺有着广泛的应用前景。

参考文献：

- [1] 张铭,禾志强,刘永江,等.火力发电厂膜法水处理技术应用[J].水处理技术,2011,11,37(11):128-130.
- [2] 孙福璋,韩天国主编.海洋生化制备技术[M].青岛:青岛海洋大学出版社,1993:136.