

高盐废水零排放反渗透膜污堵分析及清洗方法研究

李宝成 王 岱

陕西延长青山科技工程股份有限公司 陕西 西安 710054

【摘 要】：本文针对反渗透膜元件在高盐废水零排放项目中出现的污堵情况分析问题产生的原因，并从工艺运行及膜元件污堵物清洗方面解决问题。工艺运行方面：根据来水指标变化分析投加针对性的阻垢剂，调整预处理系统工艺运行指标从而降低系统的结垢污堵风险。污堵物清洗方面：根据污堵物的定性定量分析，制定针对性的清洗配方及方案，并且控制清洗药剂浓度、浸泡时间、循环流量、温度、压力等因素，从而确保了系统的清洗恢复性。

【关键词】：反渗透；膜元件污染；浓盐废水

高盐废水零排放系统中设计浓水反渗透（RO）进水 TDS 含量高达 3 万 ppm 以上，要比一般脱盐水及中水回用系统处理单元的原水中含盐量高 10 倍以上，伴随着废水中 TDS 的提高，反渗透产水率下降，膜元件污染风险越高，为了保障浓水反渗透系统正常运行，需要定期的对水质或污染物进行化验分析，制定合理的清洗方案，促使膜元件保持设计性能。

1 高盐废水零排放项目反渗透装置介绍

高盐水反渗透单元工作原理：

二级反渗透装置包括氢氧化钠（调节 PH）加药、还原剂加药、阻垢剂加药、非氧化性杀菌剂加药、保安过滤器、高压泵、增压泵、浓水反渗透装置、化学清洗系统等。浓水反渗透共设计 3 套，每套反渗透膜元件有 108 支，其中一段有 12 个膜壳，二段有 6 个膜壳，每个膜壳装 6 支膜元件。每套可单独运行，其结构简图见图 1。

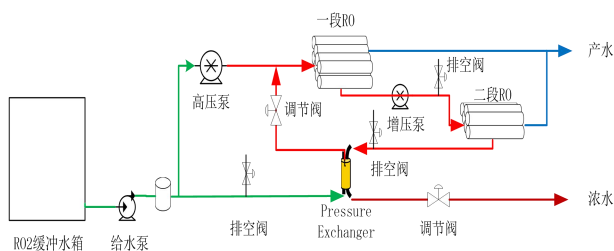


图 1 浓水反渗透结构简图

2 系统存在的问题及原因分析

2.1 运行情况

浓水反渗透系统在运行中发现：

（1）运行进水压力保持不变，但产水量大幅下降，产水率下降至 30%，通常化洗无效果。

（2）拆除膜元件进行排查，二段膜元件出现肉眼可见

结垢，且重量增大至 29 公斤（新湿膜元件淋干 30 分钟后约重 16.5 公斤），严重结垢，污堵严重，对污染物进行分析。

2.2 污染物判定及原因分析

2.2.1 无机盐结垢

根据对二段膜元件的外观检测及称重来判断，二段膜元件肯定存在结垢，取二段污染物进行分析，如下：

表 1 氧化物分析

序号	检测项目	单位	控制指标	检验结果
1	SiO ₂	%	实测	49.54
2	Na ₂ O	%	实测	21.64
3	Cl	%	实测	20.16
4	SO ₃	%	实测	7.97
5	K ₂ O	%	实测	0.38
6	Fe ₂ O ₃	%	实测	0.11
7	P ₂ O ₅	%	实测	0.07
8	Al ₂ O ₃	%	实测	0.04
9	Br	%	实测	0.02

表 2 污染物元素分析

序号	检测项目	单位	控制指标	检验结果
1	CL	%	实测	38.76
2	Si	%	实测	35.23
3	Na	%	实测	18.87
4	S	%	实测	6.01
5	K	%	实测	0.74
6	Fe	%	实测	0.17

7	Ca	%	实测	0.06
8	P	%	实测	0.05
9	Br	%	实测	0.05
10	Al	%	实测	0.04
备注	X 荧光定性半定量测定结果, 上述测定结果为 X 荧光可测组分所占百分比			

分析原因如下:

(1) 原水的硅含量为 45ppm, 经一级 RO 浓缩后为 195ppm, 再经浓水 RO 浓缩后高达 466ppm, 硅含量已经严重超出其在该 PH 值下的 K_{sp} , 同时也体现出预处理的除硅效果较差;

(2) 投加的阻垢剂对硅的阻垢效果较差, 导致结垢;

(3) 浓水流量低于杜邦膜所限流量 (90 吨/小时), 使得湍流效应差, 污染物不能被冲刷出膜系统;

(4) 浓水反渗透 PX 回收装置运行参数调整不当, 导致混合比升高, 回收率相关浓缩倍率, 结垢趋势也会相应变化。

2.2.2 微生物污染

因为反渗透的运行条件和微生物的最佳生存条件非常类似, 即使前面有很完善的氧化性杀菌装置, 一旦还原后, 膜系统内处于缺氧状态, 只要时间足够, 势必会有大量的厌氧菌滋生, 导致膜系统的产水量下降、压差上升及进水压力上升。

3 解决措施

3.1 膜元件的清洗

3.1.1 清洗方案的制定

(1) 陶氏膜手册污染物指导 (表 3)

表 3

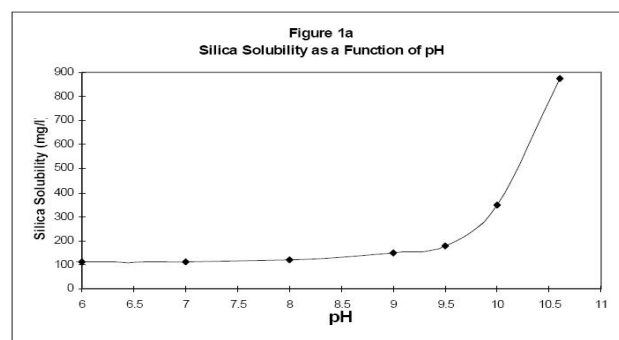
	0.1%(W)NaOH 1.0%(W)Na ₄ EDTA	0.1%(W)NaOH 0.025%(W)Na-SDS	0.2%(W) HCl 盐酸	1.0%(W) NaHS ₂ O ₄	0.5%(W) H ₃ PO ₄	1.0%(W) NH ₂ SO ₃ H	2.0%(W) 柠檬酸
无机盐垢(如 CaCO ₃)			最好	可以	可以		
硫酸盐垢(CaSO ₄ , BaSO ₄)	最好	可以			可以	可以	
金属氧化物				最好			
无机胶体		最好					
硅	可以	最好					
微生物膜	可以	最好					
有机物	作第一步清洗可以	作第一步清洗最好	作第二步清洗最好				

经 2.2 分析可得, 污染物基本可判定为硅垢+微生物污染, 根据如上指导, 可选用:

0.1%(W)NaOH + 0.025%(W)Na-SDS

(2) PH 值得选定

无机盐主要是硅垢, 我们知道, 硅的溶解度随着 PH 值得升高而增大, 如下:



从如上表格可得, 清洗液的 PH 值越高, 清洗效果越好, 但膜元件对 PH 值得耐受是有限的, 系统选用的是陶氏的 BW30XFR-400/34, 故清洗液的 PH 值可选在 12;

(3) 为了保证清洗效果, 我们有补充了 1%的硅螯合剂 SPE0561。

(4) 同时, RO 系统中还存在一定的微生物污染, 还需要非氧化性杀菌剂进行杀菌, 选用 DBNPA。

故清洗方案为: 碱洗+杀菌+酸洗, 具体清洗药剂如下:

碱洗: 0.1%(W)NaOH + 0.025%(W)Na-SDS + 1%SPE0561

杀菌: 400ppm 的 DBNPA

酸洗: 柠檬酸

3.1.2 膜元件的清洗

RO 膜化学清洗工艺说明:

浓水反渗透膜化学清洗系统是由化学清洗泵、化学清洗药箱、5uM 的保安过滤器及相应的仪表管线组成,上述这些设备都是防腐的,且清洗的温度不低于 25℃,如果清洗水温低于 25℃,则需要增加加热温装置。化学清洗箱有效容积为 8m³,清洗流量为 90m³/h。

碱洗:

- 1) 先将 RO 水箱注满水至最高液位处。
- 2) 配置清洗液,温度控制 35℃。
- 3) 启动清洗泵,低压低流量循环 30 分钟,浸泡 2 小时。
- 4) 如此重复 3) 步骤,根据清洗状况可多重复几次,时刻保持 PH 和温度。
- 5) 大流量冲洗并排放,RO 产水冲洗值 PH 不变。

杀菌:

- 1) 先将 RO 水箱注满水至最高液位处。
- 2) 配置清洗液,注意 PH 要小于 7。
- 3) 启动清洗泵,低压低流量循环 60 分钟。
- 4) 排放,RO 产水冲洗值 PH 不变。

酸洗:

- 1) 先将 RO 水箱注满水至最高液位处。
- 2) 配置清洗液,温度控制 35℃。
- 3) 启动清洗泵,低压低流量循环 30 分钟,浸泡 30 分钟。
- 4) 如此重复 3) 步骤,根据清洗状况可多重复几次,时刻保持 PH 和温度。
- 5) 大流量冲洗并排放,RO 产水冲洗值 PH 不变。

3.1.3 清洗效果

清洗前后数据(表 4)

表 4

线清洗	清洗前	清洗后
进水量 (m ³ /h)	53	83
浓水量 (m ³ /h)	35	35

一段进水压力(MPa)	4.0	3.91
一段浓水压力(MPa)	3.89	3.74
二段进水压力(MPa)	4.34	4.22
二段浓水压力 (MPa)	4.18	4.10
产水电导 (μS/cm)	1100	850
进水电导 (μS/cm)	5.6 万	5.9 万
浓水电导 (μS/cm)	6.6 万	6.7 万

从如上数据可得,清洗后较清洗前:

- 1) 产水量增加的 30 吨/小时,回收率提高了 20%,基本达到了设计值;
- 2) 一段进水压力下降了 0.1MPa;
- 3) 二段压差下降了 0.04MPa;
- 4) 脱盐率稳定在 98%。

化洗后浓水反渗透装置运行量可恢复 90%以上,效果较好。

3.2 更换阻垢剂

更换针对硅的专用阻垢剂 SPE0108,其介绍如下:

SPE0108 是一种高效多功能阻垢剂,可以应用于反渗透(RO),纳滤(NF)和电渗析(EDR)系统。它可以高效地阻止各种结垢物质,特别是硅(Si)在膜表面的沉积和污堵。除了能高效的控制硅的沉积之外,SPE0108 还能有效地控制硫酸钙、硫酸钡、硫酸锶、氟化钙和各种金属氧化物的结垢和沉积。

4 总结

解决本次问题,有如下总结:

(1) 根据生产运行中存在的实际问题,要从多方面考虑,组织不同领域的技术人员,共同商讨解决问题,这样能避免解决旧问题后又产生新问题,使问题从根本上解决。

(2) 分析浓水反渗透运行过程中存在的问题及原因,从两方面着手提出解决方案。工艺运行方面:根据来水指标变化分析,投加正确合理的阻垢剂,调整预处理系统工艺运行指标,降低结垢性离子的污堵风险。污堵物清洗方面:调整膜元件的清洗方法,采用多种清洗药剂配合使用,控制清洗药剂浓度、浸泡时间、循环流量、温度、压力等因素,调整完成后,提高了其稳定运行周期,增加了水处理运行项目的效益,达到了工业废水零排放的目的。

参考文献:

- [1] 杨楠.煤化工高盐废水零排放工艺技术研究[D].西北大学.
- [2] 张伟,费庆志,许芝.大连水泥厂反渗透膜污染清洗工艺[C]//2010 中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷).2010.
- [3] 仲兆刚.纯水工艺中的全膜法技术[D].中国海洋大学,2004.