

膜法海水淡化中试研究

尉凤珍, 刘运东, 张立江
(葛洲坝水务投资有限公司, 北京 100027)

摘要: 采用超滤及反渗透膜法技术处理某钢铁厂热法海水淡化产生的浓水, 浓水温度约为 42 ℃, 预处理采用冷却塔将原浓水温度分别降至 32 和 28 ℃, 分别采用一级和二级反渗透进行处理, 考察了温度、反渗透级数对产水中氯离子浓度的影响, 一级和二级反渗透系统的回收率以及预处理中砂滤及超滤的除油效果。结果表明, 随着水温的升高, 系统对氯离子的去除率降低, 当水温达到 32 ℃ 时, 采用一级反渗透无法保证产品水中氯离子浓度满足要求, 系统采用一、二级反渗透产水混合方式即可满足出水水质要求; 一级和二级反渗透的回收率分别为 40% 和 90%; 砂滤产水浊度受系统进水浊度影响严重, 超滤产水浊度一直很稳定; 系统脱盐率稳定达到 99.7% 以上。

关键词: 海水淡化; 超滤; 反渗透; 氯离子; 回收率; 脱盐率; 浊度

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)23-0047-04

Pilot Study on Membrane Seawater Desalination

WEI Feng-zhen, LIU Yun-dong, ZHANG Li-jiang
(China Gezhouba Investment Co. Ltd., Beijing 100027, China)

Abstract: The inlet water temperature was around 42 ℃, and a cooling tower was used to decrease the temperature to 32 ℃ and 28 ℃, respectively. One-stage and two-stage RO system was used to treat the raw concentrated water. The influence of the temperature and RO stages on the chloride content of product water, the recovery of RO, and the turbidity removal efficiency in the sand filtration and UF process were investigated. The results showed that the chloride removal rate decreased with the increase of the temperature. If only one-stage RO was used, the chloride content of product water could not meet customer's requirement; however, product water from the mixture of one- and two-stage could meet the requirement. The one-stage RO recovery rate was 40%, and that of the two-stage was 90%; the turbidity of the sand filtration effluent was influenced by the inlet water turbidity, but the turbidity of UF effluent was very steady. The desalination rate of the system reached above 99.7% stably.

Key words: seawater desalination; UF; RO; chloride; recovery rate; desalination rate; turbidity

1 项目背景

采用超滤及反渗透膜法技术处理某钢铁厂热法海水淡化(MED)产生的浓水, 根据业主要求, 由业主提供与全项目水质相同的进水, 对膜法海水淡化装置的出水水质及运行参数进行系列测试。中试要求根据膜法海水淡化系统建议工艺流程, 模拟实际工况对系统性能进行测试。

2 中试部分

2.1 进水水质

该中试项目与一般的海水淡化项目有一定的区别, 主要体现在该项目并非原海水直接进行脱盐淡化, 系统进水为业主目前已有 MED 设备的浓缩液, 与原海水相比, 该浓缩液具有含盐量和温度更高的特点, 中试进水含盐量为海水的 1.3 ~ 1.6 倍, 温度

约为 42 ℃ (由于 MED 设备的热交换效率基本稳定, 浓缩液温度较稳定, 正常工况下波动 2~3 ℃)。

中试开始前, 对系统进水进行取样检测, 具体结果如下: pH 值为 8.27、电导率为 66 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、Si (以 SiO_2 计) 为 6.3 mg/L、TDS 为 49 800 mg/L、SS < 5 mg/L、TOC 为 1.9 mg/L、 BOD_5 为 1.4 mg/L、COD < 10 mg/L、浊度 < 0.5 NTU、硬度 (以 CaCO_3 计) 为 5 360 mg/L、碱度 (以 CaCO_3 计) 为 177 mg/L、Ca 为 376 mg/L、Mg 为 1 050 mg/L、Na 为 10 800 mg/L、K 为 348 mg/L、Ba < 0.01 mg/L、Sr 为 6.47 mg/L、 Fe^{2+} < 0.03 mg/L、 Fe^{3+} 为 0.22 mg/L、Mn < 0.01 mg/L、Al 为 2.45 mg/L、Zn < 0.009 mg/L、Cu < 0.04 mg/L、B 为 3.72 mg/L、 HCO_3^- 为 216 mg/L、 CO_3^{2-} < 2 mg/L、 Cl^- 为 23 500 mg/L、 SO_4^{2-} 为 3 310 mg/L、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 0.05 mg/L、 F^- 为 0.43 mg/L、 PO_4^{3-} 为 0.8 mg/L、 Br^- < 15 mg/L、总油 < 0.04 mg/L、动植物油 < 0.04 mg/L。

另外, 业主还提供了一份多年水质变化范围的参考资料, 根据这两份数据确定中试进水水质, 考虑系统要留有一定的富裕量, 系统进水可承受的含盐量为 45~50 g/L、温度 < 43 ℃。

2.2 出水水质

根据业主要求, 中试产水 Cl^- 浓度需控制在 200 mg/L 以下。根据进水水质数据, 进水 TDS 含量在 48 000 mg/L 左右, 以最终产水含盐成分为 NaCl 计算, 整套系统脱盐率需高于 99.31%。考虑到系统进水温度, 单级反渗透无法稳定保证脱盐率达标, 系统采用双级反渗透的脱盐工艺。

2.3 中试工艺的确定

中试系统进水为现有 MED 设备浓水, 温度在 42 ℃ 左右, 首先需要采用冷却塔进行降温处理。现有 MED 设备浓水的浊度大部分时间维持在 20 NTU 左右, 但有时可达到 60 NTU, 考虑到经济性及其反渗透运行的稳定性, 采用砂滤 + 超滤组合工艺去除原水中的 SS 及胶体物质。原水含盐量在 48 000 mg/L 左右, 采用双级反渗透工艺进行脱盐, 一级反渗透采用海水淡化膜, 回收率按照 40% 设计, 二级反渗透采用苦咸水淡化膜, 设计回收率为 90%。由于二级反渗透产水水质远高于中试要求的产水水质, 最终产水采用一级、二级反渗透产水混合的方式, 在达标的前提下充分考虑运行的经济性。最终确定的中试工艺流程如图 1 所示。

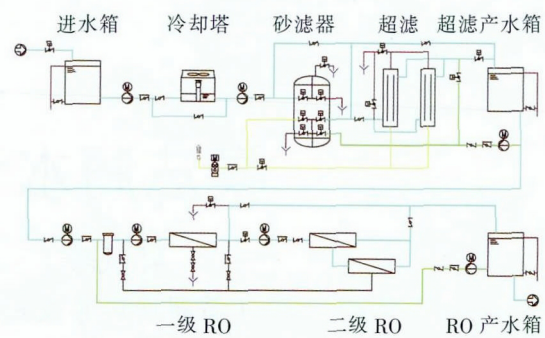


图 1 中试工艺流程

Fig. 1 Flow chart of pilot-scale experiment

2.4 中试过程

中试分为安装、调试、运行 3 个阶段, 正式进厂开始安装时间为 2016 年 9 月 18 日, 第一阶段结束时间为 2017 年 1 月 24 日, 历时约 4 个月。

其中, 调试分为 3 个阶段, 分别为预处理系统的启动调试 (调节冷却塔出水温度、砂滤罐滤速、超滤通量, 检测产水水质, 确定符合反渗透进水要求)、一级反渗透的启动调试 (调整一级反渗透进水量、产水量、回收率, 调整高压泵工作方式, 稳定反渗透进水温度, 测试反渗透脱盐率)、全系统的启动调试 (在一级反渗透启动完成后, 启动二级反渗透, 调整二级反渗透的进水量、回收率以及回流至一级反渗透的浓水量, 调整整个反渗透系统的运行, 达到最终产水指标要求)。

经过调试阶段后, 将运行参数调至设计值, 将超滤通量从 65 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 逐渐调整至 89 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 将反渗透进水温度保持在 28 ℃, 分别测试一级反渗透及二级反渗透的产水水质, 估算两级反渗透混合比例, 调整二级反渗透的处理规模, 保证产水水质达到设计要求。

在经过第一阶段的系统运行后, 根据业主要求, 模拟夏季冷却塔效率对 RO 进水温度的影响, 调整冷却塔旁路数量, 将反渗透系统的进水温度调整至 32 ℃。

调整反渗透进水温度后, 微调浓水阀, 继续将一级反渗透回收率保持在 40%、二级反渗透回收率保持在 90%, 调整二级反渗透的进水量, 一级反渗透约 45% 的产水进入二级反渗透, 将一级反渗透、二级反渗透的产水混合, 达到最终产水指标要求。

3 结果与分析

将中试工艺分为两大系统: 预处理系统和脱盐系统。其中, 预处理系统包括冷却塔、砂滤器、超滤

及其附属反洗、化学清洗系统; 脱盐系统包括一级反渗透、二级反渗透及其附属冲洗、化学清洗系统。

预处理系统主要考察: 冷却塔降温效果; 进水水质, 主要为进水颗粒物、不溶物, 以浊度为考察指标; 砂滤、超滤产水水质, 主要为进水颗粒物、不溶物, 以浊度为考察指标; 砂滤、超滤清洗情况, 主要考察水耗、药耗、频次等数据。

脱盐系统主要考察: 反渗透脱盐效率, 以电导率及氯离子为考察指标; 反渗透衰减情况, 包括膜的污堵、脱盐率降低、压力升高等指标; 反渗透化学清洗周期、药耗及清洗效果(因该阶段运行时间较短, 两级反渗透系统均进行 CIP 清洗)。

3.1 预处理结果及分析

3.1.1 冷却塔运行效果

根据每天对冷却塔进出水温度的人工记录, 发现系统多数时间进水温度稳定在 41 ~ 42 °C 之间, 在冬季环境温度较低的情况下可将水温降至 30 °C 以下, 但考虑到夏季环境温度, 在中试第二阶段人为调整冷却塔上塔水量, 将冷却塔反渗透进水温度调整至 32 °C 左右。综上, 在冬季环境温度较低的情况下, 冷却塔可以将反渗透进水温度降至 30 °C 以下, 根据当地夏季最高环境湿球温度, 在夏季温度不利条件下, 冷却塔基本可保证反渗透系统进水温度在 33 °C 左右, 可达到反渗透系统对进水温度的要求。

3.1.2 砂滤、超滤运行效果

系统进水浊度在中试前期一直在 20 NTU 左右, 或者更低, 只有在中试的最后 10 d 左右有了明显上升, 通过与业主沟通, 了解到是因为港口有挖沙船作业, 导致了海水取水口处的污染, 仅是个别情况。砂滤产水浊度受系统进水浊度影响较严重, 当系统进水浊度较低时, 砂滤产水浊度较低, 反之较高, 高浊度进水将更易穿透砂滤器的滤层。超滤产水浊度一直很稳定, 保持在 0.1 NTU 以下, 对于来水水质的变化, 几乎不受任何影响。

在经过了砂滤器的预处理后, 超滤可以在较高的产水量条件下稳定运行, 产水量为 9 m³/h, 膜通量为 89 L/(m²·h), 在保持高通量运行、超滤进水温度为 32 ~ 33 °C 条件下, 跨膜压差稳定保持在 45 ~ 49 kPa, 超滤运行稳定。在反洗周期内超滤产水量无明显衰减, 产水量稳定。尽管系统采用死端过滤的方式, 进水浊度的变化并未对超滤产水通量及跨膜压差造成很大影响, 在后期系统进水浊度短时

间升高的不利条件下, 超滤仍可保持高通量运行。

通过上位机的历史记录, 可知两次超滤 CEB 清洗前后的跨膜压差变化值为 3 ~ 5 kPa。可以看出 CEB 清洗对超滤有良好的恢复效果, 考虑到冬季有机物及微生物污染较少, 中试期间仅采用盐酸进行 CEB 清洗, 实际工程中将采用盐酸、次氯酸钠 + 碱交替清洗的方式, 以应对多类污染物。

3.2 脱盐结果分析

为了更直接地表示反渗透进水水质, 中试过程中对 SDI 的监测点设置在超滤产水箱后和反渗透的进水口。检测发现, 在运行过程中, 反渗透进水 SDI 值基本保持在 3 以下, 但 SDI 值随时间推移呈上升趋势, 初期 SDI < 1, 但经过一段时间后上升至 3, 且在经过超滤产水箱清洗后, SDI 重新恢复至 1。中试过程中超滤产水水质完全可以满足反渗透进水要求, 但是超滤水箱中存在二次污染问题, 这是因为中试在冬季运行, 没有对水箱设置定期杀菌灭藻措施, 导致了 SDI 值上升, 如果在夏季或实际工程中, 至少需要对水箱进行定期冲击性杀菌设计, 达到防止水箱内二次污染的目的。

此外, 检测得到一级反渗透回收率稳定在 40%; 二级反渗透初期阶段回收率稳定在 80%, 经过不到一周的运行后, 调整至 90%。在以上回收率工况下, 一、二级反渗透系统均可以稳定运行, 没有明显的结垢倾向, 并与软件的模拟结果基本吻合。

第一个月一级反渗透进水压力较高, 基本处于 6.7 ~ 6.8 MPa, 主要原因是进水温度较低, 前期全部进水经由冷却塔冷却, 系统进水温度在 30 °C 以下; 第一个月一级反渗透进水压力降至 6.4 ~ 6.5 MPa, 且基本稳定, 系统进水温度为 32 ~ 33 °C。二级反渗透的进水压力变化不大, 基本为 0.6 ~ 0.8 MPa。

中试重点监测了氯离子浓度^[1], 共设置 3 个监测点, 分别为一级反渗透产水、二级反渗透产水以及一、二级反渗透混合产水(即中试系统最终产水)。检测结果表明, 在系统运行温度为 32 °C 左右的条件下, 一级反渗透产水氯离子无法达到小于 200 mg/L 的要求, 在 350 mg/L 左右。二级反渗透产水水质远高于设计要求, 可以达到 30 ~ 50 mg/L。系统采用一、二级反渗透产水混合方式, 即 55% 的一级产水和 45% 的二级产水混合, 混合后 Cl⁻ 浓度基本稳定在 170 ~ 190 mg/L, 可以满足要求, 且减少了二级反渗透的设备规模, 降低了投资和运行成本。

3.3 反洗及化学清洗

中试设置了砂滤器及超滤系统的反洗。其中,砂滤反洗周期设定为72 h,采用气水联合反洗,水反洗强度为 $8.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,气反洗强度为 $12.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。超滤反洗周期设定为30 min,采用气水联合反洗,水反洗强度为 $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,气反洗强度为 $15 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{支})$ 。

中试还设置了超滤系统的CEB加强化学清洗、超滤系统的CIP在线化学清洗以及反渗透系统的CIP在线化学清洗。实际中试过程中,因为运行时间短,超滤及反渗透系统均未达到CIP清洗条件,未对超滤或反渗透系统进行CIP在线化学清洗,仅对超滤系统进行定时的CEB加强化学清洗。超滤CEB清洗投加药剂为盐酸,周期设定为96 h,控制pH值为2~3。

3.4 药剂

盐酸(30%,单耗为 $4.57 \text{ g}/\text{m}^3$)供超滤CEB清洗用,采用定量投加的方式,通过调节计量泵流量,保证超滤CEB时pH值在2~3左右,固定盐酸计量泵流量旋钮及CEB清洗水泵频率,保持CEB清洗条件每次均相同。

还原剂使用亚硫酸氢钠(100%,单耗为 $2.28 \text{ g}/\text{m}^3$)用以保证反渗透进水ORP值,采用PLC控制投加的方式,设定启动条件为一级反渗透进水ORP高于200 mV,自动启动还原剂投加计量泵,当一级反渗透进水ORP<180 mV时自动停止还原剂投加计量泵,停止投加还原剂。还原剂配药比例为10%,现场计量泵控制值为5 mg/L。

阻垢剂(100%,单耗为 $3.1 \text{ g}/\text{m}^3$)采用原液稀释投加,稀释倍数为8倍,阻垢剂计量泵与一级反渗透系统联动,当一级反渗透系统启动后,自动启动阻垢剂计量泵进行投加,手动调节投加量,控制在2~3 mg/L,现场计量泵控制值为2.8 mg/L。

4 结论

① 为确保膜的安全高效运行,需对系统进水进行冷却。

② 砂滤+超滤能很好地适应进水水质、水量的变化,在此项目中为有效的预处理工艺。

③ 在有砂滤作为预处理的情况下,超滤可在高通量[$80 \sim 90 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]下以死端过滤的方式运行,预处理总体回收率高(90%)。

④ 预处理系统只需最低药耗清洗(CEB频次为每96 h一次)。

⑤ 若进水浊度升高(>30 NTU),应首先提高砂滤器的反洗频次,如果效果不佳,再提高超滤化学清洗频次。

⑥ 超滤后产水SDI值可保证小于2,但需考虑超滤水箱中的二次污染问题,需增加水箱定期的杀菌灭藻措施,从而保证反渗透进水SDI<3。

⑦ 一级反渗透脱盐率及能耗与进水温度直接关联,需要在降温能耗、反渗透能耗及脱盐率三者间找到平衡关系,但在进水温度>28℃的条件下,一级反渗透不能保证产水 $\text{Cl}^- < 200 \text{ mg}/\text{L}$ 。因此,需要设置二级反渗透来处理30%~50%的一级反渗透产水(视一级反渗透进水温度及脱盐率而定),再将一级、二级反渗透的产水混合,以达到最终产水 $\text{Cl}^- < 200 \text{ mg}/\text{L}$ 的要求。

⑧ 一级反渗透投加阻垢剂,回收率控制在40%,二级反渗透不投加药剂,回收率控制在90%(浓水回至一级进水),可以保证两级反渗透稳定运行,对于该浓水水质无明显结垢风险。

⑨ 一级反渗透进口压力约为6.5 MPa,如果设置能量回收装置,可以减少运行费用,最高可降低35%的电耗。

参考文献:

- [1] GB/T 9729—2007,化学试剂 氯化物测定通用方法[S].北京:中国标准出版社,2007.



作者简介:尉凤珍(1968—),女,山东莱阳人,硕士,高工,研究方向为水处理技术。

E-mail: heatherwfz@163.com

收稿日期:2017-06-12