

节水与回用

双膜法应用于石化废水再生利用

李航宇, 张英

(蓝星水处理技术有限公司, 北京 101300)

摘要: 采用双膜法(以超滤膜+反渗透膜为主)进行了经预处理的石化废水再生利用的中试。结果表明:超滤系统产水 $SDI < 3$;反渗透系统的脱盐率 $> 99\%$;终端产水达到了循环冷却补水水质的要求,并取得了该工艺在运行过程中的各项参数。

关键词: 石化废水; 再生利用; 双膜法

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2004)04-0094-03

石油化工废水除含油、硫、酚、氰外,还含有金属盐、反应残渣等,废水中有机污染物浓度高,可生化性差、水量及酸碱度变化大,易形成冲击负荷,采用传统的处理工艺很难达到再生利用的水质要求。

为配合某石化厂 500 t/h 工业废水再生利用项目的实施,设计制造了一套 5 t/h 的中试装置,以超滤+反渗透为主导工艺,进行了约 4 800 h 的运行试验。

1 试验部分

1.1 原水水质及产水要求

进入膜处理阶段的原水水质:浊度 ≤ 1 NTU;油类 ≤ 10 mg/L;电导率 $\leq 4\ 500$ μ S/cm; SDI 值则超过量程。产水要求:电导率 ≤ 100 μ S/cm;对浊度、油类及 SDI 值则不得检出。

1.2 中试工艺流程

为了提高该工艺的抗冲击负荷能力,预处理采用了接触氧化+混凝沉淀。其中接触氧化主要是为了去除进水中的油类、表面活性剂等可生化降解的物质;混凝沉淀是加入絮凝剂和凝聚剂后通过混合反应室进入斜板沉降池,以去除水中的悬浮物,降低超滤系统进水的浊度;超滤系统则可以除去水中的细微悬浮物、胶体硅、乳化油、乳胶及大分子有机物、细菌、病毒等,防止反渗透膜受到有机污染;经过反渗透系统脱盐后,产水水质达到了再生水水质指标。工艺流程如图 1 所示。



图 1 工艺流程

1.3 膜的性能参数

超滤膜(为美国公司的 V8048-35-PMC 型)的材质为聚砜,膜面积为 31.3 m^2 ,中空纤维管内径为 0.9 mm,截留的最小分子质量为 10×10^4 u,透水率 > 68 $L/(m^2 \cdot h)$,产水率为 $90\% \sim 99\%$ 。该膜优点是适合于处理大水量且成本低,缺点是不适合处理含油废水(含油量 < 10 mg/L),否则会严重影响膜的产水量以及增加清洗频率和强度。

反渗透膜(为日本公司的 TML20-370 型)为低压、抗污染、芳香族聚酰胺复合膜,标准脱盐率为 99.7% ,透水量为 37.5 m^3/d ,操作压力为 1.6 MPa,单只膜回收率为 15% 。该膜适合处理含盐量高的废水,具有可靠性好、操作压力低和耐污染性强的优点。

1.4 试验方法

试验过程中主要检测的水质指标为:原水、接触氧化产水、混凝沉淀产水、超滤膜产水及反渗透产水水样的浊度、油类、 SDI 值,原水水量,超滤系统的进水、产水和反冲洗水的水量及压力。取得双膜法的有关参数:产水率,脱盐率,反冲洗的水量、周期及混凝剂的投加量。

2 试验结果与讨论

2.1 絮凝剂投加试验

试验中通过监测投加絮凝剂(聚合硫酸铝)及凝絮剂(聚丙烯酰胺)之后混凝沉降出水的浊度,以确定絮凝剂的投加量。通过试验表明,在原水水样浊度为20~200 NTU的情况下,投加20 mg/L的聚合硫酸铝和2.5 mg/L的聚丙烯酰胺,可使出水浊度<1 NTU。从浊度分析,预处理出水完全可以满足后续处理工序对进水水质的要求。

由于浊度仪主要是用光敏法和比色法来确定水中微粒的含量,对于不感光的胶体和微粒,浊度仪则无法检测,故通过检测水中的SDI值加以判定,经过对混凝沉降后的出水测试,SDI值偏高(>10),大大超出了反渗透膜的进水要求($SDI \leq 3$),因此后续工艺中需加上超滤以实现胶体物质的去除。

2.2 超滤系统

主要检测超滤系统运行过程中的有关参数(进、出水水量的衰变曲线,超滤膜前、后水样的油类、SDI值)是否满足反渗透的进水条件。

① 产水量

超滤膜的产水量与运行时间的关系如图2所示。

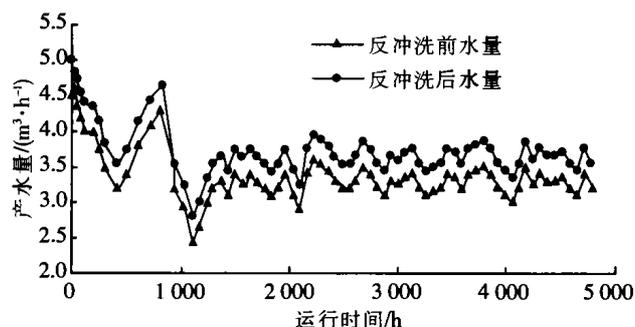


图2 超滤产水量与运行时间的关系

对图2进行分析可知,在超滤膜开始运行时,由于膜的压实效应使得产水量迅速下降,在运行300 h左右时的产水量已衰减到接近 $3 \text{ m}^3/\text{h}$,之后产水量经过了约600 h的恢复期,但在设备运行到900 h后,由于处在秋冬季节,室内温度下降较快,影响了水通量,因此在设备运行到约1100 h时产水量达到了最低点。这时采取了保温措施,保持室温在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,使产水量得到恢复。超滤系统在正常的操作条件下[反冲洗频率为运行45 min后反洗30 s,反洗强度为 $170 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;化学清洗为1次/月]运行,控制反冲洗前的产水量仍然能够保持在 $3 \text{ m}^3/\text{h}$ 左右,以达到设计要求。

② 产水水质

a. 油类

在整个试验运行当中,原水中油类浓度一直在一定范围内波动,但经过整套处理流程后,产水水质基本稳定,完全能满足反渗透系统进水水质指标中对于油类 $<1 \text{ mg/L}$ 的要求(见图3)。

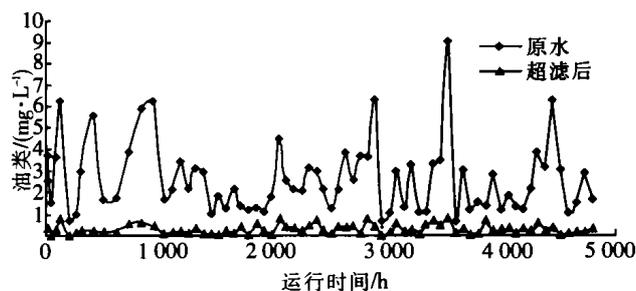


图3 油类与运行时间的关系

b. SDI值

在超滤系统实际运行中,超滤产水的SDI值能满足反渗透系统的进水水质指标($SDI < 3$)(见图4)。

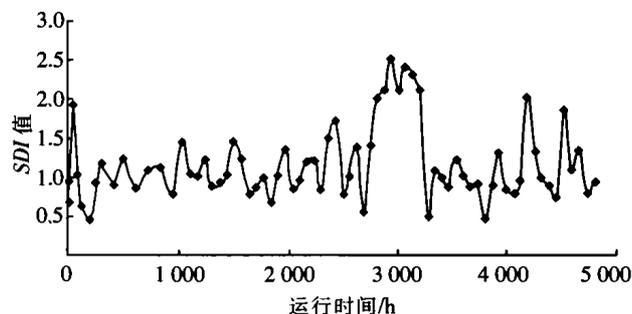


图4 SDI值与运行时间的关系

在超滤系统运行过程中,超滤前、后水中的电导率变化不明显,说明超滤无助于降低原水中的电导率。

2.3 反渗透系统

① 产水量

反渗透膜的产水量见图5。

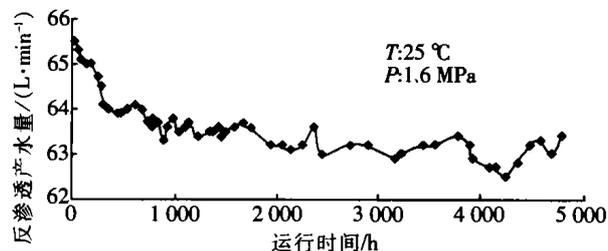


图5 反渗透产水量与运行时间的关系

由图5可知,反渗透膜产水量在前100 h的波动较大,主要原因为由于反渗透膜的压实效应,使膜刚开始运行时的产水量迅速下降,经过一定迅速衰

减期后,产水量能够保持稳定,且能保持产水率 > 75%;从膜前后的压力来看,化学清洗的频率为 2 次/a,这也说明了前段超滤工艺产水水质非常好,完全能满足反渗透系统的进水水质要求。

② 产水水质

反渗透膜的脱盐率与运行时间的关系如图 6 所示。

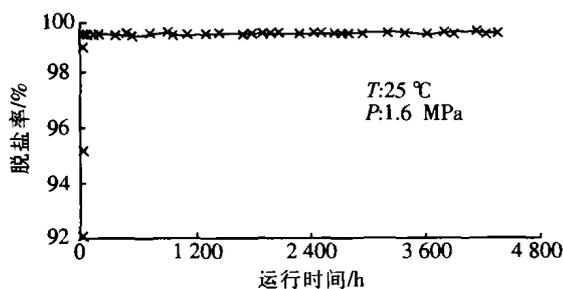


图 6 脱盐率与运行时间的关系

通过图 6 发现,由于膜的润湿过程,在反渗透开始运行时产水的脱盐率较低(电导率较高);随着试验过程的深入,产水的脱盐率逐渐升高并慢慢趋于稳定(脱盐率 > 99%),且设备运行情况一直良好。因此,从反渗透系统产水的水质及水量上分析,超滤 + 反渗透工艺处理石化废水能达到预期目的和工业废水再生利用的要求。

3 成本分析

该项目建成运营后(处理量为 $500 \text{ m}^3/\text{h}$)的经营成本约为 550.94 万元/a,整套系统的产水率约为 72%,则产水量为 $360 \text{ m}^3/\text{h}$,产水成本为 1.53 元/ m^3 。成本估算如表 1 所示。

表 1 成本估算

项 目	运营成本(万元/a)
电费	316.5
药剂费	103.52
滤芯更换	5.4
膜更换	107.52
人工费	18.0
合计	550.94

目前,北京市工业用水的价格是 3.5 元/ m^3 ,所以从价格上考虑用户是完全可以接受的。并且可使排污量大为减少,从而有利于保护环境。

4 结语

① 经过现场监测,石化废水排放口的浊度基本在 20 ~ 200 NTU 之间。经过实际运行的验证,组合投加 20 mg/L 絮凝剂(聚合硫酸铝) + 2.5 mg/L 凝聚剂(聚丙烯酰胺)便可以得到良好的浊度去除效果。混凝沉淀工序可有效延长后续处理单元的清洗周期。

② 超滤系统在经过 1 000 h 产水量的波动期后,一直处于持续稳定运行状态,产水量达到了超滤膜的设计要求,额定产水量 > $3 \text{ m}^3/\text{h}$,并且产水率在 90% 左右,出水中的 $SDI < 3$ 、油类 < 1 mg/L,完全符合反渗透的进水条件。但超滤对原水中电导率的去除作用不是很明显,故电导率的去除主要依靠反渗透系统。

③ 反渗透膜的产水水质能够保持稳定,产水率 > 75%,脱盐率 > 99.0%。

④ 以超滤膜 + 反渗透膜为主的双膜法废水再生利用工艺达到了预期的处理效果,即使原水的水质波动很大,产水水质也能够得到保证,完全可以满足石化生产用水的水量及水质要求。

参考文献:

- [1] Brehant A, Bonnelye V, Perez M. Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination[J]. Desalination, 2002, (144): 353 - 360.
- [2] Martine Meireles, Michael Clifton, Pierre Aimar. Filtration of yeast suspensions; experimental observations and modeling of dead - end filtration with a compressible cake [J]. Desalination, 2002, (147): 19 - 23.
- [3] Jae - sok Kim. Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge[J]. Wat Res, 1998, 32(11): 3443 - 3451.
- [4] Succi S. The Lattice Boltzmann Equation for fluid dynamics and beyond[M]. Oxford: Clarendon Press, 2001.

电话:(010)80485371

传真:(010)80485342

E-mail: coball@sohu.com

收稿日期:2003 - 10 - 10