

# 耐高温反渗透膜在化工废水处理中的应用

王 娟, 杨永强, 李井峰, 张新妙

(中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院环保所, 北京 100013)

[摘要] 以某化工工艺废水的超滤出水为原水, 采用耐高温反渗透膜进行处理, 考察了操作压力、废水 pH、膜面流速及废水总铁质量浓度对耐高温反渗透膜产水通量及脱盐率(以电导率减小率计, 下同)和 TOC 去除率的影响。实验结果表明, 在操作压力为 0.24 MPa、废水 pH 为 7.60、膜面流速为 2.0 m/s 的最佳条件下运行 4 200 min 后, 产水通量衰减约 73%, 反渗透系统的脱盐率为 95%~97%, TOC 去除率为 83%~95%, 出水电导率在 50  $\mu\text{s}/\text{cm}$  左右, 出水 TOC 为 21~23 mg/L。

[关键词] 反渗透膜; 高温; 操作条件; 废水处理

[中图分类号] X703.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1006-1878(2010)02-0125-05

## Application of High Temperature-Resistant Reverse Osmosis Membrane in Chemical Wastewater Treatment

Wang Juan, Yang Yongqiang, Li Jingfeng, Zhang Xinmiao

(Environmental Protection Research Institute, BRICI, SINOPEC, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The ultrafiltration effluent from a chemical plant was treated by high temperature-resistant reverse osmosis membrane process. The factors affecting permeation flux, desalination rate (calculated as the decrease rate of conductivity) and the TOC removal rate, such as operation pressure, wastewater pH, velocity on the membrane surface and mass concentration of total iron in wastewater, were studied. The experimental results show that: Under the optimum conditions of operation pressure 0.24 MPa, wastewater pH 7.60, velocity on the membrane surface 2.0 m/s and running time 4 200 min, the permeation flux is decreased by 73%, the desalination rate is 95%–97%, the TOC removal rate is 83%–95%, the conductivity and TOC of the effluent are about 50  $\mu\text{s}/\text{cm}$  and 21–23 mg/L respectively.

**Key words:** reverse osmosis membrane; high temperature; operation condition; wastewater treatment

反渗透膜过滤技术是一种高效、低能耗和易操作的液体分离技术, 与传统的水处理方法相比具有处理效果好、可实现废水循环利用的优点<sup>[1-3]</sup>。将耐高温反渗透膜用于工业高温废水处理可节省投资、降低能耗, 提高产水通量。膜污染是膜技术在废水处理中遇到的最大问题, 会导致产水通量持续下降, 增加膜清洗频率, 缩短膜的使用寿命, 而临界通量、操作压力、膜面流速和运行温度等操作条件与膜污染密切相关, 优化操作条件可有效防治膜污染, 降低运行费用<sup>[4-9]</sup>。

本工作以降低膜法废水回用过程中的膜污染为出发点, 从操作压力、产水通量、膜面流速等相关参数的优化入手, 探索新型耐高温反渗透膜在石化

废水处理及回用过程中的应用条件, 以期扩大新型耐高温反渗透膜在高温废水处理体系中的应用。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料和仪器

实验用废水取自某炼油化工厂汽提出水, 废水水质为: 废水 pH 4.00~6.00, 温度 60~80  $^{\circ}\text{C}$ , 电导

[收稿日期] 2009-11-03; [修订日期] 2009-12-17。

[作者简介] 王娟(1985—), 女, 山西省五台县人, 大学, 助理工程师, 主要从事膜法废水回用研究。电话 010-59202204, 电邮 wangjuan@brici.ac.cn。联系人: 杨永强, 电话 010-59202204, 电邮 yongqiang.yang@brici.ac.cn。

率 250 ~ 400  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , TOC 140 ~ 201  $\text{mg}/\text{L}$ , 总铁质量浓度 15 ~ 70  $\text{mg}/\text{L}$ 。

pH330i 型 pH 计: 德国 WTW 公司; Cond330i 型电导率分析仪: 德国 WTW 公司; Sievers900 型 TOC 分析仪: 美国通用公司。

### 1.2 实验方法

耐高温反渗透膜性能测试装置示意图 1。用氮气将料液罐中废水压至渗透罐, 在压力驱动下, 渗透罐中的废水可透过其底部的反渗透膜, 即为反渗透产水。

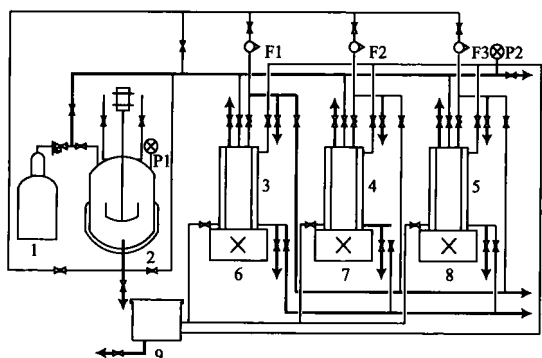


图 1 耐高温反渗透膜性能测试装置示意

1 压缩氮气罐; 2 料液罐; 3, 4, 5 渗透罐; 6, 7, 8 磁力搅拌器; 9 恒温水浴槽; P1, P2 压力计; F1, F2, F3 流量计

产水通量 ( $F$ ,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) 的计算公式见式 (1)。以电导率的变化情况表示反渗透膜的脱盐率, 脱盐率 ( $R$ , %) 的计算公式见式 (2)。

$$F = V/At \quad (1)$$

式中:  $V$  为渗透液体积,  $\text{L}$ ;  $A$  为有效膜面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{h}$ 。

$$R = (1 - \kappa_0/\kappa_t) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\kappa_0$  和  $\kappa_t$  分别为反渗透前后的电导率,  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

### 1.3 分析方法

采用 pH 计测定废水 pH; 采用电导率分析仪测定电导率; 采用 TOC 分析仪测定 TOC。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反渗透操作压力对产水通量及产水水质的影响

在废水 pH 为 7.40、膜面流速为 2.0  $\text{m}/\text{s}$  的条件下, 操作压力对产水通量的影响见图 2。由图 2 可见: 随操作压力的增加, 高温反渗透膜的初始产水通量随之增大; 当操作压力为 0.60 MPa 时, 初始产水通量为 64  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ; 当操作压力为 0.24 MPa 时, 初始产水通量为 32  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。运行 900 min

后当操作压力为 0.60 MPa 时, 反渗透膜产水通量衰减了 83%; 当操作压力为 0.24 MPa 时, 衰减了 66%。由此可见, 较高的操作压力可获得较高的初始产水通量, 但长时间的运行也导致了较大的通量衰减。对该废水体系而言, 操作压力应选择在 0.24 MPa 左右, 这样可以提高反渗透膜的运行周期。

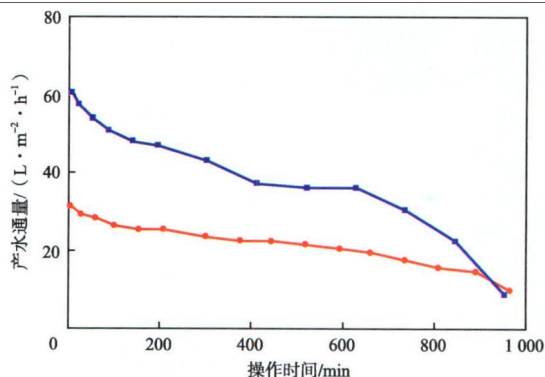


图 2 操作压力对产水通量的影响  
操作压力/MPa: ● 0.24; ■ 0.60

操作压力对脱盐率和 TOC 去除率的影响见图 3。由图 3 可见, 当操作压力为 0.24 MPa 时, 脱盐率和 TOC 去除率均高于 0.60 MPa 时的脱盐率和 TOC 去除率。这可能是由于该废水体系中存在较多的小分子有机物, 它们与组成反渗透膜的材质相近, 且与水具有较强的氢键结合力, 这使得小分子有机物对反渗透膜具有较强的透过能力。由此可见, 在实际高温操作过程中, 选择较低的操作压力将更有助于降低膜污染。

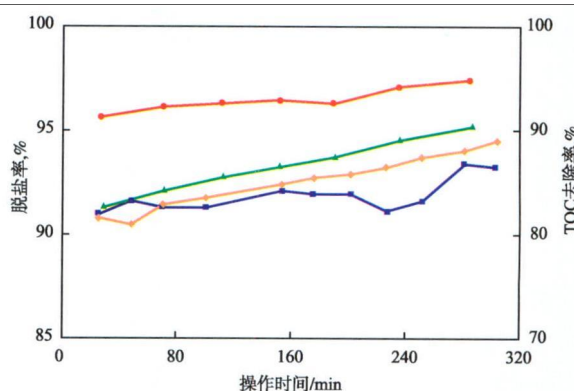


图 3 操作压力对脱盐率和 TOC 去除率的影响  
脱盐率: ● 操作压力为 0.24 MPa; ■ 操作压力为 0.60 MPa  
TOC 去除率: ▲ 操作压力为 0.24 MPa; ◆ 操作压力为 0.60 MPa

### 2.2 废水 pH 对产水通量及产水水质的影响

在操作压力为 0.27 MPa、膜面流速为 2.0  $\text{m}/\text{s}$  的条件下, 废水 pH 对产水通量的影响见图 4。由图 4 可见: 废水 pH 较低时产水通量衰减相对较小; 随

废水 pH 的升高,产水通量衰减表现出明显增大的趋势;当废水 pH 为 8.91 时,反渗透系统在运行 200 min 后产水通量衰减加剧。原因主要是该废水体系中含有少量的 Fe, Al, Si 等物质,它们在较高 pH 条件下易在反渗透膜表面形成凝胶层,当膜面污染累积到一定程度时,产水通量就表现出一定程度的快速衰减<sup>[10]</sup>。

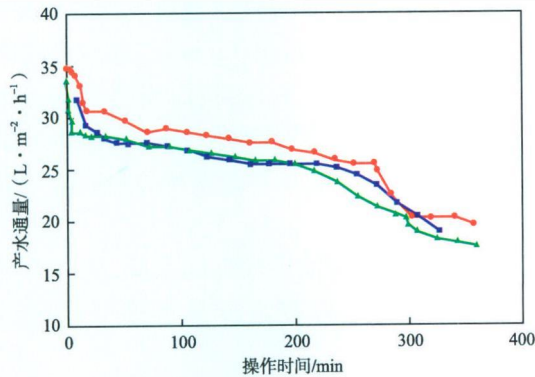


图 4 废水 pH 对产水通量的影响  
废水 pH: ● 6.61; ■ 7.65; ▲ 8.91

废水 pH 对脱盐率的影响见图 5。由图 5 可见:随废水 pH 的升高,脱盐率逐渐增加;当废水 pH 为 6.40 时,反应 500 min 后脱盐率仍小于 90%;当废水为碱性或偏碱性时,脱盐率均在 90% 以上,且在运行过程中基本保持稳定。

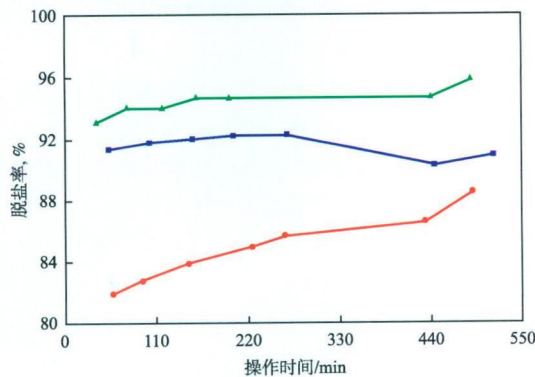


图 5 废水 pH 对脱盐率的影响  
废水 pH: ● 6.40; ■ 7.60; ▲ 8.40

废水 pH 对 TOC 去除率的影响见图 6。由图 6 可见,废水 pH 为 7.60 时,随着操作时间的延长,反渗透膜对 TOC 的去除率由 83.4% 增至 89.3%。结合实际运行过程,将废水 pH 控制在 7.60 左右为宜。

### 2.3 膜面流速对产水通量及产水水质的影响

在操作压力为 0.30 MPa、废水 pH 为 7.40 的条件下膜面流速对产水通量的影响见图 7。由图 7 可

见:在开始运行的 20 min 内,膜面流速为 2.0 m/s 时较流速为 1.3 m/s 时具有更高的产水通量,且通量衰减较小;以 1.3 m/s 搅拌 30 min,停止搅拌 100 min,反渗透膜的产水通量很快由 28.0 L/(m<sup>2</sup>·h)降至 10.0 L/(m<sup>2</sup>·h)。原因主要是膜面形成浓差极化,导致膜面渗透压不均匀从而降低了料液的实际驱动力<sup>[11,12]</sup>。再以 1.3 m/s 继续搅拌后,产水通量快速增至 26 L/(m<sup>2</sup>·h)。因此,实际工业应用中,应采用较高膜面流速以减轻反渗透系统的膜面浓差极化和膜污染。

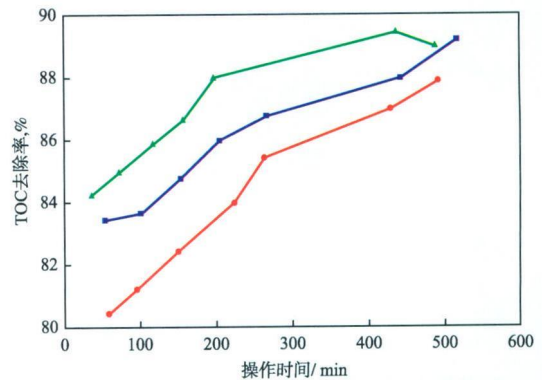


图 6 废水 pH 对 TOC 去除率的影响  
废水 pH: ● 6.40; ■ 7.60; ▲ 8.40

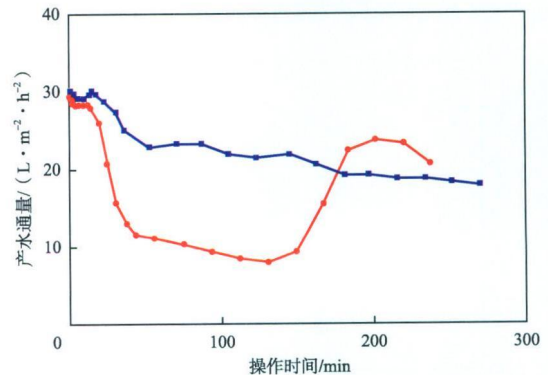


图 7 膜面流速对产水通量的影响  
● 以膜面流速 1.3 m/s 搅拌 30 min,停止搅拌 100 min,再以 1.3 m/s 继续搅拌; ■ 膜面流速为 2.0 m/s

膜面流速对脱盐率和 TOC 去除率的影响见图 8。由图 8 可见:在未搅拌状态下,脱盐率和 TOC 去除率分别维持在 80% 和 85% 左右;膜面流速为 2.0 m/s 时,脱盐率和 TOC 去除率分别维持在 90% 和 94% 左右,运行 400 min 后,反渗透产水电导率和 TOC 分别为 50 μs/cm 和 22 mg/L。因此,保持较高的膜面流速有利于提高反渗透系统产水水质和无机盐、溶解性有机物的去除效果。

在实验确定的最佳条件即操作压力为 0.24 MPa、废水 pH 为 7.60、膜面流速为 2.0 m/s 的条件下,运

行 4 200 min 后,产水通量衰减约 73% (产水通量的衰减一部分是由于膜污染造成,另一部分是由于浓缩液中盐浓度提高导致净推动力降低所致);反渗透系统的脱盐率为 95% ~ 97%, TOC 去除率为 83% ~ 95%,出水电导在 50  $\mu\text{s}/\text{cm}$  左右,出水 TOC 为 21 ~ 23 mg/L。

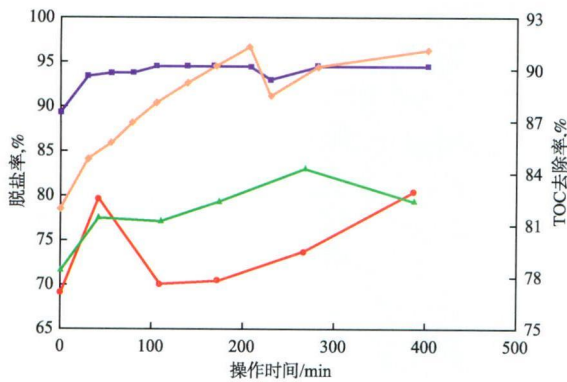


图 8 膜面流速对脱盐率和 TOC 去除率的影响

脱盐率: ● 未搅拌; ■ 膜面流速为 2.0 m/s

TOC 去除率: ▲ 未搅拌; ■ 膜面流速为 2.0 m/s

#### 2.4 总铁质量浓度对产水通量的影响

总铁质量浓度不同,反渗透膜在相同初始产水通量下表现出不同的通量衰减趋势。总铁质量浓度对产水通量的影响见图 9。

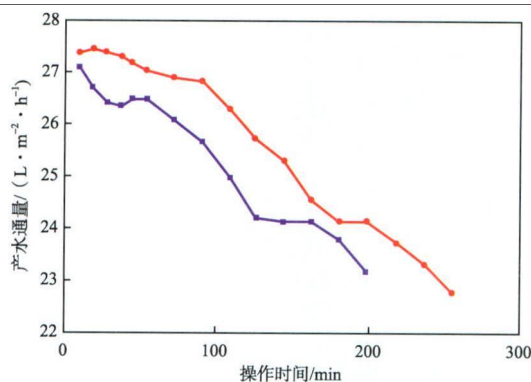


图 9 总铁质量浓度对产水通量的影响

总铁质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ): ● 0.05; ■ 0.34

由图 9 可见,运行 200 min 后,总铁质量浓度为 0.05 mg/L 和 0.34 mg/L 时的产水通量分别为 24.1  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和 23.2  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,产水通量分别衰减了 14.5% 和 18.1%。因此,在相同运行条件下,产水通量的衰减随总铁质量浓度的增加而增加。原因主要是总铁质量浓度较高时,易在反渗透膜表面形成氢氧化铁胶体,较长操作时间下易造成不可逆污染,从而影响反渗透膜的正常运行<sup>[13,14]</sup>。在实际运行过程中,对于总铁质量浓度较高的系

统,应调节废水 pH 至酸性或中性,同时采取合适的运行-清洗周期对膜表面进行适当冲洗以降低氢氧化铁胶体对反渗透膜的污染。

### 3 结论

a) 采用耐高温反渗透膜处理化工废水。当操作压力为 0.24 MPa 时,初始产水通量为 32  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,运行 900 min 后产水通量下降约 66%;当废水 pH 为 7.60 时,运行 500 min 后,系统脱盐率和 TOC 去除率均为 90% 左右;膜面流速为 2.0 m/s 时,连续运行 400 min,脱盐率和 TOC 去除率分别维持在 90% 和 94% 左右,反渗透系统的膜面浓差极化现象不明显。

b) 对于总铁质量浓度较高的系统,应调节废水 pH 至酸性或中性,以提高反渗透膜的稳定运行周期。

c) 在实验确定的最佳条件即操作压力为 0.24 MPa、废水 pH 为 7.60、膜面流速为 2.0 m/s 的条件下,运行 4 200 min 后,产水通量衰减约 73%,反渗透系统的脱盐率为 95% ~ 97%,TOC 去除率为 83% ~ 95%,出水电导率在 50  $\mu\text{s}/\text{cm}$  左右,出水 TOC 为 21 ~ 23 mg/L。

### 参 考 文 献

- 李凤娟,王薇,杜启云. 反渗透膜的应用进展. 天津工业大学学报, 2009, 28 (2): 25 ~ 29
- 董秉直,曹达文,范瑾初. 膜技术应用于净水处理的研究和现状. 给水排水, 1999, 25(1): 28 ~ 32
- 管晓涛,王全金,董秉直. 膜分离技术在给水处理中的应用研究. 华东交通大学学报, 2001, 18(1): 41 ~ 43
- 张新妙,刘正,赵鹏. 膜蒸馏技术在石化废水处理领域的应用进展. 化工环保, 2009, 29(1): 36 ~ 37
- 王玉杰,张新妙,杨永强等. 渗透汽化复合膜分离废水中的低浓度甲醇. 化工环保, 2009, 29(6): 496 ~ 499
- Defranee C, Jaffirin M Y. Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. J Membr Sci, 1999, 152(2): 203 ~ 210
- 黄显怀,霍守亮. 膜污染及其控制方法研究. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2003, 11(1): 65 ~ 68
- 郭晓燕,叶笑风,张振家等. 操作条件对 UF&RO 工艺制取纯水效率的影响. 安全与环境学报, 2005, 5(3): 26 ~ 29
- 王晓琳,丁宁. 反渗透和纳滤技术与应用. 北京:化学工业出版社, 2005. 222 ~ 223
- Rice G, Barber A, Connor A, et al. Fouling of NF membranes by dairy ultrafiltration permeates. J Membr

Sci, 2009, 330(2): 117 ~ 126

11 宋伟, 杨平. 膜生物反应器中膜孔堵塞的影响因素及控制方法. 化工环保, 2007, 27(3): 240 ~ 243

12 Mattias N, Gun T, Karin O. The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance. J Membr Sci, 2008, 312(1 ~ 2): 97 ~ 106

13 McCutcheon J R, Menachem E. Influence of concentra-  
tive and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. J Membr Sci, 2006, 284 (1): 237 ~ 247

14 Chang I S, Le P C, Jefferson B, et al. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. J Environ Eng, 2002, 128: 1 018 ~ 1029

(编辑 王 馨)

## 《石油化工》广告媒介

发行范围	国内外公开发行人。主要的发行对象： 中石化、中石油、海洋石油天然气集团及其下属企业和研究设计单位。 各省市石油化工企业和研究设计单位。 外国独资及中外合资石化企业。 高等院校。 信息分析、评价、检索等单位。 与石化行业相关的机电、仪表等制造企业。							
发行量	5000 册/期, 60000 册/全年, 全年共 12 期。							
刊物特点	《石油化工》为工业技术性期刊, 1970 年创刊, 由中国石化集团北京化工研究院和中国化工学会石油化工专业委员会联合主办, 月刊, 是中文核心期刊。 主要栏目有: 特约述评、研究与开发、精细化工、石油化工新材料、工业技术、分析测试、进展与述评等。 《石油化工》有承办国内外广告业务的丰富经验和优势, 广告发布量大, 企业宣传效果好。每期编有广告目录, 第 12 期编有全年广告索引。							
广告范围	(1) 化工产品; 化工设备; 分析仪器; 测试仪表; 药品; 试剂; 助剂; 催化剂; 填料; 化工管道器材(泵、阀); 包装、保温、密封、润滑材料; 实验室、中间试验用品。 (2) 石油和化工领域的新工艺、新技术的推广。 (3) 展会信息, 书刊介绍、征订启事。 (4) 企业形象宣传。							
广告价格 (元/期·页)	封面	封底	封二	封三	彩一	彩末	彩插	单色
	6000	5000	4000	4000	4000	4000	3500	2000
	连登优惠							

本刊地址: 北京市和平街北口中国石化集团北京化工研究院

通讯地址: 北京 1442 信箱《石油化工》编辑部

邮政编码: 100013

广告负责人: 祖国红

电话: 010 - 64295032, 59202216

传真: 010 - 64295032

电邮: zuguohong @ brci. ac. cn