

反渗透膜组脱盐率偏低原因分析

杨继, 邹军, 陈东华

(江苏精科霞峰环保科技有限公司, 江苏 常州 213022)

摘要: 反渗透膜组在投运后出现脱盐率呈现持续下降的现象, 对可能出现的原因进行分析后发现, 还原剂投加方式选择不当, 造成了反渗透膜组开机后的一段时间余氯浓度过高, 导致反渗透膜氧化, 从而使脱盐率下降。通过改变还原剂投加点, 使进膜水中余氯浓度达到要求, 没有再出现脱盐率持续下降的情况。

关键词: 反渗透; 脱盐率; 还原剂; 余氯; 膜氧化

中图分类号: X703.1; TQ085 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2015)03-0035-04

Reason analysis on low desalinization rate of reverse osmosis membrane module

YANG Ji, ZOU Jun, CHEN Dong-hua

(Jiangsu Jinco Xiafeng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changzhou 213022, China)

Abstract: In view of the fact that the desalinization rate of reverse osmosis membrane module decreased continuously during the operation process, the possible reasons were analyzed. It was found that, improper dosing mode was the reason caused over concentration of residual chlorine in a period of time after the module started up, which led to reverse osmosis membrane oxidation and decreased the desalinization rate finally. Changing the reductant dosing points, the residual chlorine concentration of the influent water could meet the relevant requirement, and the desalinization rate was also kept stable, the circumstance that desalinization rate decreasing continuously did not happen anymore.

Keywords: reverse osmosis; desalinization rate; reductant; residual chlorine; membrane oxidation

为了节约水资源, 西北某钢厂对工业废水采用超滤膜和反渗透膜深度处理后, 回用作循环水系统补水和锅炉补水。整个系统从 2013 年 12 月运行以来, 出现了反渗透膜组的脱盐率下降, 产水电导率偏高, 压差升高, 产水量略有上升的情况; 每次化学清洗后, 反渗透膜组的压差基本恢复正常, 但脱盐率却呈现逐月持续降低的现象, 影响了后续用户使用。

通过对预处理系统、超滤膜和反渗透膜运行控制情况分析, 对可能造成反渗透膜高透盐率的因素进行排查, 找出原因并采取了相应的措施, 有效解决了反渗透膜高透盐率的问题。

1 进水水质

超滤膜和反渗透膜深度处理系统的进水为经处理后的轧钢废水和冶炼废水, 其中还有部分焦化废

水。进水水质复杂, 水质随生产波动和季节波动变化大, 有机物浓度较高。进水水质见表 1。

表 1 进水水质指标
Tab. 1 Influent water quality

pH 值	$\rho(\text{TDS})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
6.5 ~ 7.5	2 300 ~ 3 500	300 ~ 700	30 ~ 100
总硬度/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})		总碱度/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})	细菌总数/(\text{CFU}\cdot\text{L}^{-1})
800 ~ 1 300		200 ~ 500	$10^3 \sim 10^4$

2 系统工艺流程

深度处理系统包括预处理系统和膜处理系统。预处理系统由曝气池、高密度澄清池和 V 型滤池组成。膜处理系统采用了双膜法(超滤膜和反渗透膜)处理工艺, 产水供循环水系统补水和锅炉补水用。

深度处理工艺流程见图 1。

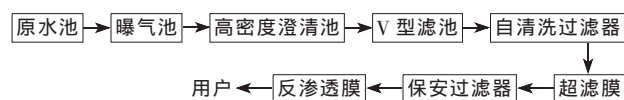


图1 工艺流程
Fig. 1 Process flow

2.1 预处理

轧钢废水和冶炼废水经处理后进入原水池,在曝气池通过曝气,使水体中的二价铁氧化成三价铁,形成氢氧化铁凝胶后沉淀去除。曝气池进水处设置了次氯酸钠杀菌剂投加点进行杀菌灭藻处理,保证超滤膜出水中余氯的质量浓度为 $0.3 \sim 0.8 \text{ mg/L}$ 。曝气池出水进入高密度澄清池,投加石灰、聚合氯化铝和聚丙烯酰胺,同时利用斜管沉淀及污泥循环方式^[1-3],强化混凝沉淀效果。澄清池出水进入V型滤池,滤料层在深度方向上采用均粒径,保证了深层截污,使滤层去污能力增强。气水反冲加表面扫洗,保证了冲洗效果,同时减少反冲洗水量^[4]。

2.2 超滤

超滤机组共有12套,每套机组设计处理能力为 153 t/h ,膜元件为外压式中空纤维膜。超滤运行过程中采用产水冲洗、气水擦洗、维护性清洗和化学清洗的方式来防止膜污堵。超滤膜产水SDI保证小于5,减轻对反渗透膜的污堵。在超滤机组出水总管上投加反渗透膜阻垢剂。

2.3 保安过滤器

保安过滤器采用的是大通量滤芯,进水端投加SW655非氧化型杀菌剂,出水端投加还原剂。

2.4 反渗透

一级反渗透系统共有6套,每套机组设计产水能力为 200 t/h ,回收率为70%,一级二段,35:16排列,使用的是卷式聚酰胺芳香复合膜;二级反渗透系统共有3套,每套机组设计产水能力为 100 t/h 。当反渗透膜污堵时,进行杀生清洗、碱洗和酸洗以恢复处理性能。

3 运行异常情况

从2013年12月运行以来,出现了一个异常的运行情况,即反渗透膜组的脱盐率下降、压差升高、产水量略有上升,每次经过化学清洗后,反渗透膜组的压差基本恢复正常,脱盐率却呈现逐月持续降低的现象,造成膜产水电导率偏高,影响了后续用户使用。2014年3月至7月的各膜组脱盐率数据见图2。

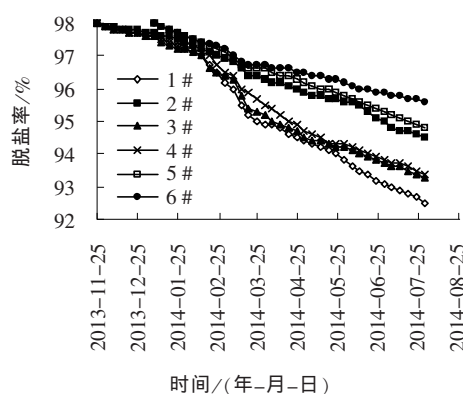


图2 各膜组脱盐率曲线

Fig. 2 Desalination rates of different RO membrane modules

4 原因分析

造成反渗透膜高透盐率、高产水量的因素有:物理因素(O型圈泄漏、产水背压、膜表面磨损等)、结垢或胶体污堵和膜氧化^[5-6]。

经过现场排查,各个单根膜管产水电导率均接近,没有发现O型圈泄漏的情况;另外,整个处理系统是全新的,运行时间并不长,所以物理因素造成的系统运行异常不存在;而如果是结垢或胶体污堵,通过化学清洗完全可以恢复,但每次经过化学清洗后脱盐率仍持续降低,结垢或胶体污堵造成的运行异常也不存在。最有可能的原因就是反渗透膜被氧化。反渗透膜被氧化,最大的可能性是进膜水中余氯的浓度过高。

因为复合膜的抗氯性很差,余氯会造成复合膜不可逆的氧化,所以在复合膜RO系统中,给水一般不允许含有余氯(或其质量浓度小于 0.1 mg/L)^[7],所以RO给水系统加氯杀菌后,必须考虑投加还原剂或经活性炭过滤以消除余氯。还原剂一般选用 NaHSO_3 ^[8]。还原剂一般投加在保安过滤器处。

4.1 还原剂反应速度

正常运行中控制超滤产水余氯的质量浓度为 $0.3 \sim 0.8 \text{ mg/L}$,只要保证足够的还原剂投加量,由于还原剂和余氯的反应速度很快,不会影响到余氯的去除效果。各时间点的余氯浓度见表2,其中数据也证明了这一点。

4.2 还原剂投加量

经过理论计算, 1.34 mg 的 NaHSO_3 还原剂可以脱除 1.0 mg 的余氯;在工程实践中,每脱除 1.0 mg 的余氯需要加入 3.0 mg 的 NaHSO_3 。

单台还原剂加药泵的冲程是 15 L/h ,还原剂配

表 2 各时间点余氯浓度

Tab. 2 Residual chlorine concentrations at different time points

时间/s	5	10	20	40	60
$\rho(\text{余氯})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05

注: 取装置进水水样, 用次氯酸钠配制成余氯的质量浓度为 1 mg/L, 投加 3 mg/L 现场使用的还原剂进行测试。

制成质量分数为 10% 的溶液, 按照单套反渗透膜进水 300 t/h 计, 还原剂的投加量能达到 5 mg/L, 完全满足去除余氯的要求。

4.3 还原剂投加点

该系统还原剂投加点设计在保安过滤器的出水端, 而非标准设计的在保安过滤器的进水端。虽然 NaHSO_3 脱氯本身速度很快, 但仍应与待处理的水完全混合, 建议在加药点设置静态混合器。由于还原剂投加点没有静态混合器, 通常加在保安过滤器的进水端, 在保安过滤器内还原剂与进水有个湍流混合的过程。

4.4 还原剂加药管线

由于场地位置的限制, 还原剂加药管线要沿着厂房的角落排布, 造成各台加药泵到相对应的 6 组反渗透膜组的管线非常长, 最近的 1# 膜组管道都有 50 ~ 60 m, 最远的 6# 膜组距离有 80 ~ 90 m。如果存在某根加药管线空管或半空管的话, 会造成还原剂到达加药点消耗一些时间, 导致不能及时脱氯。

4.5 还原剂投加系统

该系统采用的是单台加药泵对应单台反渗透膜组, 6 套反渗透膜组对应 6 套独立的还原剂投加管线。单套反渗透膜组运行, 对应的还原剂泵投运。

单台还原剂泵对应单套反渗透膜的设计普遍应用于小型反渗透膜组, 但是对于大型、多套反渗透膜组而言, 这种设计存在着不合理性和运行隐患:

(1) 会存在理论上能去除余氯, 实际运行过程中却出现高余氯进膜的问题。

(2) 要预防高余氯水进膜, 必须每套膜组每天都要连续检测余氯, 增加了工作量和劳动强度。某些单位利用监控氧化-还原电位值 ORP 来对应余氯值, 但是会出现实际余氯值高, 而 ORP 值不高的情况, 造成监控误导。

(3) 需要备 2 组加药管线和加药泵, 以避免加药管线堵塞或加药泵损坏时, 余氯不能被还原, 反渗透膜组不能开机的情况。

4.6 各组膜开机后进水余氯情况

单组膜在启动后初期的一段时间, 对进膜水进行连续余氯检测, 结果见表 3。

表 3 各膜组进膜水余氯浓度

Tab. 3 Residual chlorine concentrations of influent water of different membrane modules

开机后 时间/s	$\rho(\text{余氯})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$					
	1# 膜组	2# 膜组	3# 膜组	4# 膜组	5# 膜组	6# 膜组
30	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
60	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
90	< 0.05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
120	< 0.05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
150	< 0.05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
180	< 0.05	< 0.05	0.5	0.5	< 0.05	< 0.05
210	< 0.05	< 0.05	0.5	0.5	< 0.05	< 0.05
240	< 0.05	< 0.05	0.5*	< 0.05	< 0.05	< 0.05

注: * 维持近 600 s

从检测的各组膜进水余氯情况看, 每组进膜水余氯的质量浓度在 0.5 mg/L 都维持了至少 60 s; 而 3 号膜组在 0.5 mg/L 维持了近 10 min。

当单套膜组在停运后重新启动时, 都会出现开机后至少 60 s 高余氯的问题, 这么高的余氯连续不断地造成了膜氧化。

4.7 反渗透膜 Fujiwara 试验

Fujiwara 试验可以用来测试膜材料是否被氧化。将少量反渗透膜膜片浸在嘧啶和 NaOH 溶液并加热, 如果膜片呈现红色或粉红色, 这将表明膜片被氯或其它卤素氧化。

取 3# 反渗透膜的 1 根一段首支反渗透膜和 1 根二段末支反渗透膜进行 Fujiwara 试验, 结果发现 2 根膜都存在膜氧化的情况。这进一步验证了高余氯的水进入反渗透膜组, 造成了膜的氧化。

5 采取的解决措施

5.1 调整还原剂的投加方式和投加点

找到问题的原因后, 将还原剂的投加方式由之前的单台加药泵对应单套反渗透膜组, 调整为所有还原剂泵对应所有的反渗透膜组, 投加点也调整到反渗透膜的进水总管上。

还原剂投加管线示意图 3。

5.2 改造后各膜组开机后进水余氯情况

调整还原剂的投加方式和投加点后, 单组膜在启动后初期的一段时间内, 进膜水的连续余氯检测结果见表 4。

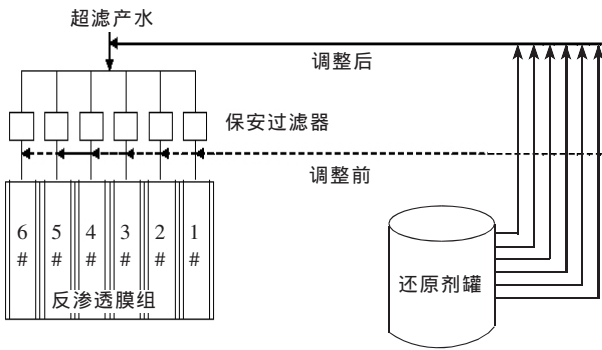


图3 还原剂投加管线示意
Fig.3 Pipes for reductant dosing

表4 改造后各膜组进膜水余氯浓度
Tab.4 Residual chlorine concentrations of influent water of different membrane modules after modification

开机后 时间/s	$\rho(\text{余氯})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$					
	1#膜组	2#膜组	3#膜组	4#膜组	5#膜组	6#膜组
30	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
60	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
90	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
120	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
150	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
180	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
210	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
240	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05

从余氯检测情况看，所有膜组在开机后的任一时间段，进水余氯的质量浓度都小于 0.05 mg/L，满足进水水质要求。

5.3 各膜组脱盐率情况

调整还原剂投加点和投加方式后，各膜组脱盐率也趋于稳定，没有再发生持续的、明显的下降趋势，检测结果见图 4。

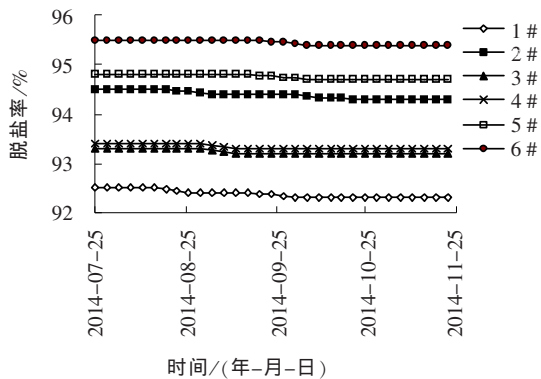


图4 改造后各膜组脱盐率曲线
Fig.4 Desalination rates of different RO membrane modules after modification

6 结语

(1) 由于还原剂投加方式设计是单台还原剂泵对应单套反渗透膜组，再加上投加点和投加管线长等因素，造成各个膜组在开机后的 60 s 之内，进膜水余氯的质量浓度高达 0.5 mg/L，从而造成反渗透膜组的氧化，导致脱盐率持续下降。

(2) 将还原剂的投加点改变到进膜总水管上后，各个膜组在开机后的任意时间余氯的质量浓度都小于 0.05 mg/L，满足进水要求，脱盐率稳定，没有出现持续下降的情况。

(3) 多套反渗透膜组的还原剂投加方式最好的设计是，所有的还原剂投加泵对应所有的反渗透膜组，投加点应选择在反渗透膜组的进水总管上，这样只要检测总进膜水的余氯浓度符合要求，就能避免单套反渗透膜组进膜水高余氯造成膜氧化的情况发生。

(4) 由于反渗透膜组被氧化造成了不可逆损伤，如何寻找合适的化学清洗方案便成为接下来需要探索的工作。

参考文献：

[1] 蒋玖璐, 李东升, 陈树勤. 高密度澄清池设计[J]. 给水排水, 2002, 28(9): 27-29.

[2] 谢钦. 高密度澄清池工艺简介[J]. 给水排水, 2006, 32(S1): 38-39.

[3] 董淑贤, 张志军. 高密度沉淀池-V 型滤池工艺再生水厂的设计与运行[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(4): 83-86.

[4] 胡义纯. 微涡流絮凝反应器-V 型滤池在钢铁废水处理中的应用[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(1): 89-91.

[5] 鄧玉声. 反渗透系统设计问题的探讨[J]. 净水技术, 2001, 20(3): 22-25.

[6] 侯钰, 桑军强, 李本高. 反渗透膜污染成因与防治[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1): 23-26.

[7] 章华. 反渗透装置的运行管理[J]. 工业用水与废水, 2006, 37(6): 62-64.

[8] 王大保. 反渗透系统设计及预处理工艺探讨[J]. 工业水处理, 1997, 17(4): 6-9.

作者简介：杨继(1976-)，男，江苏常州人，工程师，专科，主要从事水处理技术研究，(电子信箱)jyang@jincxf.com。

收稿日期：2015-02-09 (修回稿)