

循环水高效过滤及成垢离子截留技术的研究

由 涛 (国家能源集团煤焦化有限责任公司, 内蒙古 乌海 016000)

王 伟 牛孟霄 (中国化学工程第十四建设有限公司, 江苏 南京 210044)

摘 要: 研究采用了 NCBR 过滤技术对循环水进行预处理, 然后再采用纳滤技术对循环水进行深度处理, 通过检测膜通量、离子含量、过滤清液的 SDI 及 SS 等来探索该种技术在循环水去除成垢离子方面的应用效果。实验结果表明: 循环水经 NCBR 过滤后, SS 和 SDI 均小于 1。过滤清液再经纳滤深度处理后, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 截留率可达 85% 以上, 而 Cl^- 及 Na^+ 的透过率可达 65% 以上, 循环水高效过滤及成垢离子截留技术的研究初步取得成功。

关键词: NCBR; 纳滤; 膜过滤; 循环水

近年来, 国家正在大力提倡绿色发展的方针政策, 加强工业节水工作, 提高企业节水管理水平。工业循环冷却水作为企业生产的重要降温资源, 若不加以严格地过程管控, 则循环水系统可能会出现严重的结垢及污堵等现象, 该现象不仅会影响换热器的换热效率, 增加能耗, 还会导致设备的使用寿命缩短。本论文着重探索和研究一种既能达到高效过滤的目的又能截留成垢离子的技术, 实验预先采用 NCBR (平板陶瓷膜) 过滤技术对循环冷却水进行预处理, 然后再采用纳滤对产水进行深度处理。通过检测 NCBR 膜通量、离子含量 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+)、产水 SS (水质中的悬浮物)、SDI (污染指数) 及浊度等来探究该项技术在循环水高效过滤及成垢离子截留方面的应用效果, 并对实验过程中出现的问题进行分析和讨论。

1 材料与方法

1.1 原料

循环水: 国家能源集团煤焦化有限责任公司; NaOH: 化学纯; HCl: 化学纯; HNO_3 : 化学纯, 南京化学试剂股份有限公司; 柠檬酸, 工业级。

1.2 设备与仪器

NCBR 装置及纳滤装置, 中国化学工程第十四建设有限公司; SDI 测定仪, FI-47, 上海高致精密仪器有限公司; 实验室离子分析仪, $50 \times 30 \times 45$ cm, 日本 DKK-TOA; X 射线荧光光谱分析仪, SPECTRO XEPOS; 傅里叶红外光谱仪, iCAN 9, 天津市能谱科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 实验步骤及方法

①采用 NCBR 装置将循环水进行预处理, 过滤清液进入 A 储罐, 并从 A 储罐中取水样, 用于测定 SS、SDI 及 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 的含量, 同时对滤渣进行取样分析, 测定其成分; ②将 A 储罐中的过滤清液输送入 1#NF 装置中, 进水温度 $T=25^\circ C$, $pH=7.5$, 运行压力 $P=0.5$ MPa, 回收率为 75%, 透过液进入 B 储罐, 并对透过液进行取样分析, 分别测定 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 及 Na^+ 的含量; ③将 B 储水罐中的产水输送入 2#NF

装置中, 先将运行压力控制在 0.5MPa, 回收率为 75%, 然后再将运行压力逐步调节到 2.0MPa, 透过液进入 C 储罐, 并对透过液进行取样分析, 分别测定 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 及 Na^+ 的含量; ④分析实验数据, 讨论 NCBR 装置与 NF 装置组合工艺技术在循环水高效过滤及成垢离子截留方面的应用效果。

1.3.2 产水 SS 及 SDI 检测方法

产水 SS 按照 GB/T 11901-1989《水质悬浮物的测定重量法》中的规定进行测定; 产水 SDI 按照 ASTM D4189-2007《水的淤泥密度指数 (sdi) 的标准试验方法》中的规定进行测定。

2 结果与讨论

2.1 NCBR 装置处理循环水时对膜性能的影响

2.1.1 膜型号的选定

通过小试实验, 检测出不同过滤孔径的 NCBR 膜初始通量、过滤清液浊度、SS 及 SDI 值, 然后进行膜型号选定。

表 1 浊度、SS、SDI 及膜通量

膜孔径 / μm	浊度 (NTU) 循环水	浊度 (NTU) 产水	SS (mg/l) 循环水	SS (mg/l) 产水	SDI 循环水	SDI 产水	通量 L/($m^2 \cdot h \cdot bar$)
0.1	9.885	0.012	6.751	0.242	2.523	0.051	350
0.5		0.053		0.381		0.114	980
1.0		0.234		0.552		0.235	1400

分析表 1 的实验数据可知, 膜孔径为 $0.5 \mu m$ 及 $1.0 \mu m$ 的 NCBR 膜初始通量较高, 而膜孔径为 $0.1 \mu m$ 的 NCBR 膜初始通量较低。纳滤系统对进水水质要求保证 SDI 最大值不超过 5.0, 争取低于 3.0; 保证浊度低于 1.0NTU, 争取小于 0.2NTU; 三种孔径的膜产水 SS 及 SDI 均能满足纳滤进水水质的要求, 但孔径为 $1.0 \mu m$ 的 NCBR 膜产水浊度超过了 0.2NTU。为降低纳滤系统的负荷, 并结合成本综合考虑, 本次实验选用膜孔径为 $0.5 \mu m$ 的膜作为 NCBR 装置的核心组件。

2.1.2 NCBR 装置过滤方式的选择

平板陶瓷膜过滤的方式通常有两种, 盲端过滤和错流过滤, 盲端过滤又称之为“死端过滤”。两种过滤方

式的区别在于流体在过滤时的流向与平板陶瓷膜表面的夹角不同,流体流向垂直与平板陶瓷膜表面的过滤方式为盲端过滤,流体流向平行与平板陶瓷膜表面的过滤方式为错流过滤。

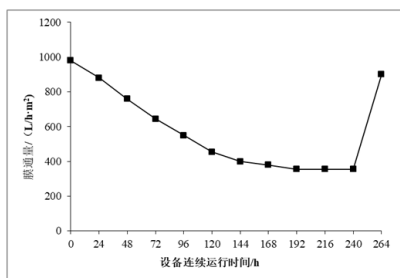


图1 连续盲端过滤对膜通量的影响

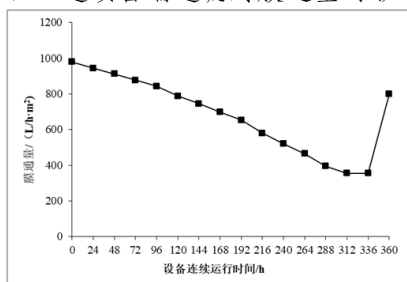


图2 连续错流过滤对膜通量的影响

从图1可以看出,NCBR膜初始通量为980 L/h·m²,采用盲端过滤方式过滤循环水时,NCBR膜通量随着时间的推移先呈下降趋势,在第192h已经达到稳定值,稳定通量为355 L/h·m²。在第264h时,对膜进行了反冲洗,反冲洗时可观察到截留物大面积脱落,最终膜通量恢复到895 L/h·m²,膜通量恢复率为91.33%。

从图2可以看出,在相同初始膜通量的情况下,采用错流过滤循环水时,其膜通量衰减的速率要比盲端过滤方式低,错流过滤在第312h时达到了稳定膜通量,稳定通量为347 L/h·m²。在第360h时,对膜进行了反冲洗,反冲洗时可观察到膜表面附近水体变浑浊,但没有大面积截留物脱落的现象,最终膜通量恢复到852 L/h·m²,膜通量恢复率为86.94%。

错流过滤的稳定膜通量及膜通量恢复率均略低于盲端过滤,但是在错流过滤方式下,膜通量的衰减速率要比盲端过滤低的多,反洗的频率也大幅降低,因此,本次实验采用错流方式进行过滤。

2.2 NCBR装置截留物成分分析

表2 截留物成分检测结果

序号	测试项目	测试结果	检测依据	备注
1	IR	硅酸盐、二氧化硅、氧化铝等	红外测试	可能含高岭土、蒙脱石等
2	XRF	主要为O、Al、Cl、Si、C、Mg等元素	XRF测试	

注解:①样品经红外测试,所给成分均是匹配度最高的物质;②不挥发组分:48.34%(110℃电热板,2h烘干)。

实验过程中对NCBR装置内的膜进行气擦洗和化学清洗后,膜通量始终达不到初始通量,本实验对膜截留

物进行了成分检测,检测结果如表2所示。通过对表2中的截留物成分分析可以判断,固体颗粒物含有无机盐和少量有机物,反冲洗和气擦洗过程可以将堵在膜孔中的大多数颗粒物清除,但因膜孔道是非对称结构,堵在膜孔中的部分固体颗粒物难以被彻底清除。SiO₂结构十分稳定,与H₂SO₄、HCl、HNO₃及柠檬酸均不反应,所以酸洗过程对SiO₂固体颗粒物不起作用。虽然SiO₂可与NaOH反应,但反应条件比较苛刻,要求反应温度达到90℃,pH=12,并且需长时间搅拌,在该条件下反应也极其缓慢。膜的碱洗过程温度远远达不到90℃,并且NaOH浓度只有1%,在短暂清洗的过程中残留的有机物可以被清除,但残留的SiO₂与NaOH几乎不反应,所以膜经过清洗后通量会低于初始通量。

2.3 NF装置对循环水成垢离子截留性能分析

2.3.1 NF装置截留离子性能分析

表3 离子含量检测结果

测定项目	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺
进水/(mg/L)	114.85	189.74	175.33	352.51	65.34
产水/(mg/L)	15.23	24.32	17.35	233.25	50.11
截留率/(%)	86.74	87.18	90.10	33.83	23.31

循环水经NCBR装置过滤后,对产水进行了离子测定,本实验主要测定了Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻及Na⁺,即表3中原水离子含量。从B储罐中取样,测定1#NF装置产水离子含量,即表3中产水离子含量。从表3中可看出,Mg²⁺、Ca²⁺及SO₄²⁻的截留率均超过85%,成垢离子被大量截留,说明循环水成垢离子截留技术取得初步成功。而Cl⁻和Na⁺的截留率均不高,因为盐量不平衡的循环水对金属具有较高的腐蚀性,所以一价离子较高的透过率弥补了循环水的盐量不平衡问题。

2.3.2 运行压力对NF装置截留离子性能的影响

将1#NF装置产水作为2#NF装置进水,并通过改变运行压力的方式来探究离子截留率的变化情况。

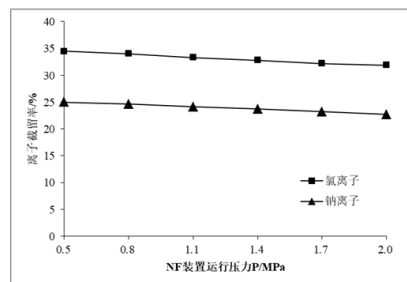
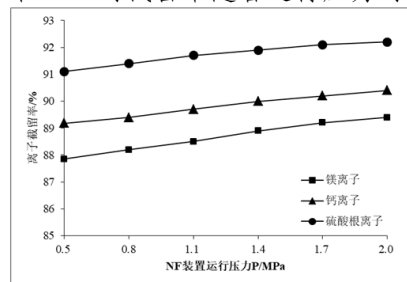


图3 Cl⁻和Na⁺的截留率随着运行压力的变化情况



由图3及图4可发现,在近似同等工况下,Cl⁻及

Na^+ 的截留率随着运行压力的升高而呈下降趋势, 而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 的截留率随着 NF 装置运行压力的升高而缓缓上升, 因此采用 NF 装置过循环水时, 在压力允许范围内提升运行压力可提高成垢离子的截留率, 并有助于二价离子的透过, 进而促使循环水达到盐量平衡。通过对表 3、图 3 及图 4 对比分析, 发现在近似相同工况下, 采用 NF 过滤循环水时, 较低离子浓度的离子截留率比较高离子浓度的离子截留率高。

3 结论

①循环水经 NCBR 装置过滤后, 产水浊度 $< 1 \text{ NTU}$, $\text{SS} < 1 \text{ mg/L}$, $\text{SDI} < 1$, 满足 NF 装置的进水水质指标, 并且 NCBR 装置操作简单、价格低廉, 反洗水量少, 既可替代多介质过滤器处理循环水, 也可作为 NF 装置前端预处理系统; ②循环水中含有 SiO_2 等固体颗粒物, 因平板陶瓷膜孔道是非对称结构, 该类颗粒物进入膜孔道后, 气擦洗及化学清洗难以将其彻底清除, 所以平板陶瓷膜经过清洗后膜通量不能恢复到初始通量; ③在近似同等工况下, 循环水中成垢离子浓度越低, 纳滤膜对成垢离子的截留率越高; ④当 $T=25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=7.5$ 及 $P=0.5 \text{ MPa}$ 时, 纳滤膜对循环水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 的截留率高达 85% 以上, 对 Cl^- 及 Na^+ 的透过率高达 65% 以上; 当温度与 pH 一定时, 在允许范围内提升运行压力, 纳滤膜对循环水中成垢离子的截留率及二价离子的

透过率也随之升高; ⑤ NCBR 装置与 NF 装置组合工艺技术在循环水高效过滤及成垢离子截留方面的应用上初步取得成功。

参考文献:

- [1] 仪名山. 循环水系统节能研究 [J]. 山东化工, 2021, 50(10): 158-159.
- [2] 张兰云. 循环水节水运行工艺技术应用研究 [J]. 氮肥与合成气, 2021, 49(07): 16-19+21.
- [3] 李慧. 甲醇厂循环冷却水系统运行状况分析 [J]. 化学工程与装备, 2021, 4(06): 193-194.
- [4] Yang Yan, Gu Qi Yuan, Yuan Xue Tao. Corrosion Inhibition of Brass by Biochemical Process in Circulating Cooling Water System [J]. Materials Science Forum, 2021, 61(5): 110-112.
- [5] 张馨. 陶瓷平板膜分离技术在水处理中的应用研究 [J]. 节能, 2016, 35(01): 53-55+3.
- [6] 张栋强, 陈彦安, 张晶晶, 赵静, 苏娜, 段润豪. 纳滤-反渗透技术用于高盐废水中 NaCl 的回收 [J]. 兰州理工大学学报, 2021, 47(03): 64-69.
- [7] GB/T11901-1989. 水质悬浮物的测定重量法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [8] ASTM D4189-2007. 水的淤泥密度指数 (sdi) 的标准试验方法 [S]. 美国: 美国材料与试验协会 (US-ASTM), 2007.

(上接第 48 页) 法研究, 寻找盐墙及断层 + 岩墙控制的圈闭, 是富民地区下步寻找剩余勘探目标重要工作方向。

参考文献:

- [1] 吴林, 陈清华. 苏北盆地高邮凹陷基底断裂构造特征及成因演化 [J]. 天然气地球科学, 2015, 26(4): 689-699.
- [2] 陈强. 铲式断层的构造力学分析 [J]. 地质学报, 1987(4): 296-305.
- [3] 甄素静, 汤良杰, 李宗杰, 等. 塔中北坡顺南地区走滑断裂样式、变形机理及石油地质意义 [J]. 天然气地球科学, 2015, 26(12): 2315-2324.
- [4] 刘晓峰, 董月霞, 王华. 渤海湾盆地南堡凹陷的背形负花状构造 [J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2010, 35(6): 1029-1034.
- [5] 夏义平, 刘万辉, 徐礼贵, 等. 走滑断层的识别标志及其石油地质意义 [J]. 中国石油勘探, 2007, 12(1): 17-23.
- [6] 张承泽, 于红枫, 张海祖, 等. 塔中地区走滑断裂特征、成因及地质意义 [J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2008, 30(5): 22-26.
- [7] 王伟, 李瑞磊, 赵洪伟, 等. 松辽盆地南部断陷群控陷断层组合样式及其对油气成藏的影响 [J]. 非常规油气, 2016, 3(5): 14-20.
- [8] 陈哲, 张昌民, 侯国伟, 等. 东海陆架盆地西湖凹陷平湖组断层组合样式及其控砂机制石油与天然

气, 2020, 41(4): 824-836.

- [9] 王军, 戴俊生. 复杂断块内低级序断层的预测方法 [J]. 西部探矿工程, 2006(增刊): 164-166.
- [10] 曾祥平, 杨海中, 王宏, 等. 低序级断层识别技术在复杂断块油藏注采调整中的运用 [J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(5): 614-618.
- [11] 赵红兵, 严科. 深度开发油藏低级序断层综合识别方法及应用 [J]. 西南石油大学学报 (自然科学版), 2010, 32(5): 54-57.
- [12] 苏朝光, 韩文功, 等. 济阳拗陷地震资料断层分辨率模型正演模拟 [J]. 油气地球物理, 2006, 4(2): 22-26.
- [13] 李志祥. 地震模型正演在盐下构造中的应用 [J]. 海洋地质前沿, 2014, 30(8): 55-59.
- [14] 王大伟, 等. 地震相干技术的进展及其在油气勘探中的应用 [J]. 地质科技情报, 2005, 24(2): 71-76.
- [15] 刘畅, 朱振宇, 张琴. 基于抗大倾角干扰的第三代相干体分析技术及应用 [J]. 地球物理学进展, 2015, 30(5): 2193-2198.
- [16] 乐友喜, 江凡, 问雪, 等. 用于地震反射界面识别的瞬时相位复合属性 [J]. 物探化探计算技术, 2012, 34(5): 505-509.

作者简介:

苏书震 (1982-), 工程师, 工学学士, 现主要从事油气开发研究及管理工作。