

煤化工污水处理膜系统的运行维护与成本控制

吴银生 闫彦龙 (国能新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831404)

张兆宏 (济宁波塞顿环保技术有限公司, 山东 济宁 272400)

摘要: 现在国家大力推广工业废水零排放技术, 一般常用在盐化工、氯碱化工、煤化工、湿法冶炼、制药等行业。虽然很多煤化工企业的环评报告在废水处理中均描述为“零排放”工艺, 并把反渗透膜处理作为废水浓缩减量的最重要工艺, 但在实际应用中会发现因水质复杂, 运行维护技术要求高, 处理成本高, 而导致膜系统的运行和维护成本居高不下, 经济效益低, 只有少数企业的工况真正具备最终实现零排放的条件。因此如何保证反渗透系统的正常运行, 在反渗透装置发生膜污染影响系统正常运行后, 通过化学清洗等手段及时恢复膜的性能, 可以降低膜系统的运行维护成本, 也是实现煤化工零排放项目正常运行的重要工作。

关键词: 零排放; 反渗透; 膜污堵; 化学清洗; 成本控制

反渗透技术是二十世纪后期迅速发展起来的主流膜法水处理方式, 它是苦咸水处理、海水淡化、除盐水、纯水、高纯水等制备的最有效的方法之一。反渗透的核心技术是反渗透膜, 用特殊材料和加工方法制成的、具有半透性能的薄膜, 能够在外加压力的作用下使水溶液中的某些组分选择性透过, 从而达到水体淡化和净化的目的, 最终的产水能够回用, 实现了污水循环利用。反渗透技术在工厂污水零排放领域广泛使用, 为工厂创造了显著的经济效益。

1 反渗透膜常见的污染种类

1.1 碳酸钙垢

碳酸钙垢是一种矿物结垢。当阻垢剂/分散剂投加系统出现故障时、或是加酸调节pH系统出故障而引起进水高pH值时, 碳酸钙垢有可能沉积出来。尽早发现碳酸钙结垢, 对于防止膜表面沉积的晶体损伤膜元件是极为必要的。早期检测出的碳酸钙垢可由降低进水的pH值在3~5运行1~2h的方法去除。对于沉积时间较长的碳酸钙垢, 可用低pH值的酸溶液化学清洗去除。

1.2 硫酸钙、硫酸钡、硫酸锶垢

硫酸盐垢是比碳酸钙垢坚固的矿物结垢, 更难去除。在阻垢剂/分散剂投加系统出现故障, 或加过量硫酸调节pH时可能会导致硫酸盐垢的沉积。对于硫酸盐垢应尽早发现, 以防止膜表面沉积的晶体损伤膜元件。硫酸钡和硫酸锶垢特别难去除, 因为在膜厂家许可范围内, 它们不溶于几乎所有的酸性溶液, 因此应特别注意防止硫酸钡和硫酸锶垢的形成。

1.3 磷酸钙垢

磷酸钙垢在市政污水中或含磷高的受污染水源的

系统中是较为常见的。通常这种垢可用酸性清洗液去除。

1.4 金属氧化物及氢氧化物污染

典型的金属氧化物和金属氢氧化物污染物为铁、锌、锰、铜、铝等。这种垢的形成原因可能是装置管路、容器的腐蚀产物, 或是被空气、氯、臭氧、高锰酸钾等氧化的金属离子, 或者来自于预处理过滤系统中使用的过量铁、铝絮凝剂。

1.5 聚合硅垢污染

来自于溶解性二氧化硅的过饱和或聚合的硅垢非常难以去除。硅垢与硅基胶体污染物不同, 后者可能与金属氢氧化物或有机物一起。在煤化工中水回用膜系统中, 因硅垢的成分非常复杂, 一般膜生产厂家膜手册推荐的清洗药剂去除硅垢效果不理想, 如果传统清洗方法无效, 需要寻求专业处理恢复膜的性能。

1.6 胶体污染

胶体是悬浮在水中的无机物或是有机与无机混合物的颗粒, 它不会由自身重力而沉淀。胶体物通常含以下有一个或多个主要组份如: 铁、铝、硅、硫或有机物。

2 煤制烯烃项目污水处理反渗透膜常见的污堵形式

2.1 天然有机物污堵

煤制烯烃项目其系统水源为气化污水、污染雨水、低浓度污水、废水缓冲池水、甲醇废水、事故罐废水、BAF冲洗废水、消防雨水监控池, 这些废水经过生化处理后进入反渗透系统; 其膜系统工艺流程如下: 含盐废水→高密池→v滤→超滤→反渗透→优质再生水水箱; 期间检测单支膜管测电导发现一段15支膜压

力容器产水电导偏高,经拆检发现进水端首两值膜污堵严重,并且通过一周运行数据(见表1)看膜发生污堵,但从分析数据看不存在结垢,因而怀疑是有机物污堵,从而进行清洗观察效果。

表1 反渗透清洗前运行数据

运行日期	进水压力(MPa)	段间压力(MPa)	浓水压力(MPa)	产水流(m ³ /h)	浓水流(m ³ /h)	进水电导(μs/cm)	产水电导(μs/cm)
2月28日	0.96	0.72	0.65	179.1	62.1	3397	190.6
2月29日	0.93	0.71	0.65	167.8	60.8	3497	268.2
3月2日	0.96	0.73	0.67	185.2	61.1	3497	263.1
3月3日	0.9	0.69	0.63	155.7	59.1	3397	255.6
3月4日	0.79	0.61	0.56	124.4	55.8	3497	271.4

清洗过程:配制2.0%STPP(三聚磷酸钠 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)和0.8%的Na-EDTA混合的高pH(pH值为10)洗液进行清洗。清洗后效果明显,膜表面异物全部清洗掉,并且投用后系统运行数据明显改善(见表2);此表明通过此次清洗,被污染的反渗透膜元件内污染物能够去除干净,清洗效果明显;反渗透投运后整体脱盐率提高至96%,产水量大幅度提高,此大力提高了回用水质。

表2 反渗透清洗后运行数据

运行日期	进水压力(MPa)	段间压(MPa)	浓水压力(MPa)	产水流(m ³ /h)	进水电导(μs/cm)	产水电导(μs/cm)
3月7日	0.89	0.75	0.69	183.5	3475	153.7
3月8日	0.91	0.79	0.73	191.1	3466	169.2
3月11日	0.91	0.69	0.65	176.5	3560	179.44
3月16日	0.93	0.8	0.74	178.5	4120	159.1
3月17日	0.87	0.8	0.74	187.2	3960	146.7
3月18日	0.87	0.79	0.73	179.5	4050	139.9
3月19日	0.90	0.75	0.71	184.5	3630	148

2.2 金属氧化物/氢氧化物污堵

煤制烯烃项目其除盐水处理系统采用超滤+反渗透+二级混床处理工艺,工艺流程为:生水→生水箱→生水泵→高效过滤器→板式换热器→自清洗过滤器→超滤装置→超滤水箱→反渗透给水泵→保安过滤器→高压泵→反渗透装置→浓水反渗透装置→除碳器→

中间水池→中间水泵→一级混床→二级混床→除盐水箱→除盐水泵→各化工装置。运行期间2#反渗透进水量减少,跨膜压差增大,清洗后运行时间较短,经现场拆检发现2#反渗透一段进水端第一支膜元件污堵严重,致使膜通量下降,压差升高,从拆解现场看出膜端盖表面有淡黄色物质,并且膜元件污染严重且通道格网有凸出现象,格网凸出是因为膜元件长时间污染严重,膜污染物多,运行压差过大造成的。故对其进行用离线装置进行离线清洗,清洗前运行数据(见表3)。

表3 2#反渗透装置清洗前运行数据

运行日期	进水压力(MPa)	段间压力(MPa)	浓水压力(MPa)	产水流(m ³ /h)	进水电导(μs/cm)	产水电导(μs/cm)
6月22日	0.79	0.58	0.50	207	256.15	7.1
6月23日	0.79	0.57	0.50	206	263.13	8.24
6月24日	0.79	0.58	0.50	210	267.97	7.76
6月25日	0.78	0.57	0.51	204	266.57	7.63
6月26日	0.78	0.56	0.51	206	249.51	7.58
6月27日	0.78	0.56	0.52	208	266.45	8.76

清洗过程:配置2.0%(W)柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)的低pH清洗液进行离线清洗,清洗后膜表面干净光滑,异物全部去除,将离线完膜元件回装到系统投运后效果明显,进水压力明显下降,脱盐率回升(见表4)。

表4 2#反渗透清洗后运行数据与分析

运行日期	进水压力(MPa)	段间压力(MPa)	浓水压力(MPa)	产水流(m ³ /h)	进水电导(μs/cm)	产水电导(μs/cm)
7月2日	0.76	0.63	0.52	211	256.15	6.1
7月3日	0.76	0.63	0.52	213	263.13	6.24
7月4日	0.76	0.63	0.52	212	267.97	6.26
7月5日	0.75	0.63	0.51	212	266.57	6.63
7月6日	0.75	0.62	0.51	214.0	249.51	6.58
7月6日	0.76	0.63	0.52	215.4	266.45	6.76

从离线后运行数据得出:①离线清洗前2#反渗透脱盐率在96%~97%之间,离线清洗后脱盐率在97%~98%之间,脱盐率均有所上升;②离线清洗前2#反渗透进水压力基本在0.75MPa以上,产水量在200~

210m³/h 之间；离线清洗后进水压力进本在 0.7–0.75MPa 之间，产水量基本在 210–220m³/h 之间，此表明膜内污堵物以清洗掉，进水压力下降，膜通量提高。

2.3 聚合硅垢污堵

煤制烯烃项目设有高效反渗透浓缩处理系统，其处理工艺为：高密池→石英砂过滤器→钠离子交换器→弱酸阳离子交换器→脱碳水池→超滤→反渗透→强酸阳床→蒸发结晶单元。反渗透 A 套膜元件运行期间二段出现较大的浓差极化现象，期间减少对二段的化学清洗，正常运行过程中二段压差基本稳定，也基本不对二段进行化学清洗，但在反渗透停运一段时间再投用后发现二段压差升高，对其进行在线化学清洗效果较差，且清洗后二段压差仍高，压差保持在 0.25MPa，对此怀疑二段膜元件出现污堵或者出现结垢，经拆检产水较差的 21 支二段膜元件发现重量确实较重，端面污染物较多，还有部分垢层，怀疑为硅结垢，为此进行离线清洗。

清洗过程：0.1% 氢氧化钠高 pH 清洗液 (pH 为 11.5)。用于去除聚合硅垢，这是一种较为强烈的碱性洗液进行清洗，期间清洗后对膜称重发现重量变化不大，对此再次进行清洗，此次清洗时投加了专用除硅药剂，清洗结束后有明显效果，膜表面白垢明显去除，对其膜元件清洗前后进行对比。

清洗前大部分膜元件重量在 22kg 以上，清洗后膜元件重量为 19kg 左右，且清洗后膜端面整洁无异物，有较好清洗效果；

清洗前大部分膜元件测试产水量都低于 0.4m³/h，清洗后膜元件测试产水量 0.8m³/h，膜元件产水量提高一倍性能恢复至正常值；

清洗前大部分膜元件测试浓水压力基本都在 0.6MPa，清洗后膜元件测试浓水压力基本都在 0.8MPa，膜元件浓水压力提高膜通量恢复正常。

3 煤化工污水处理膜系统化学清洗经济效益分析

3.1 清洗成本

清洗成本是煤化工污水处理膜系统化学清洗经济效益分析的重要部分。清洗成本包括化学品消耗、劳动力、设备折旧、能源消耗等多个方面。其中：化学品消耗是主要的成本来源，需要选择性价比高的化学品进行清洗，以达到降低运行成本的目的。

3.2 经济效益

提升经济效益是煤化工污水处理膜系统化学清洗的重要目的之一。经济效益主要体现在清洗后膜通量的恢复程度、延长膜使用寿命、减少停留时间等方面。

通过合理的化学清洗，可以降低生产成本、提高生产效率，从而间接实现经济效益提升。

3.3 环境效益

环境效益也是煤化工污水处理膜系统化学清洗的重要考虑因素。在化学清洗过程中，需选择环保型化学清洗药剂，减少对环境的污染。同时，需要合理处理清洗废水，达到国家排放标准。

3.4 经济可持续性

在选择化学清洗方法时。需要充分考虑其经济可持续性，包括能源消耗，资源利用，环境保护等。通过选择环保、节能、低碳的化学清洗方法，可有效促进煤化工行业的经济可持续发展。

4 结论

通过对污水处理反渗透系统的天然有机物、金属氧化物、氢氧化物及聚合硅垢等不同污堵的定向清洗维护试验分析，可以得到以下结论：①针对不同的膜污染物，用专业的判断选择合适的污染物清洗方法，清洗作用明显，膜端面整洁无异物，膜元件浓水压力提高，膜通量恢复正常；②定向的清洗维护具有显著提升清洗效率和延长清洗周期的效果。反渗透投运后整体脱盐率提高至 96%，产水量大幅度提高至 87%；③通过针对不同膜污染物的针对性清洗，能够有效降低膜的更换频次，降低膜的维护成本，同时，也能够稳定和提高膜通量，提高通水量，降低膜系统的电费等运行费用。

5 结束语

为了使反渗透膜系统的清洗工作取得最好的效果，膜元件必须在大量污垢产生前进行预判后清洗。膜元件污堵较常规的清洗方式清洗后膜性能难以恢复，应立即对其进行离线清洗。以上是部分国内煤制烯烃项目反渗透长稳运行的瓶颈问题，针对污水处理反渗透系统的运行维护进行剖析，验证了天然有机物、金属氧化物、氢氧化物及聚合硅垢等不同污堵的定向清洗维护及运行的案例。该文对煤化工污水处理反渗透膜系统的安稳运行有一定的借鉴意义，通过不同膜污染物的化学清洗，可降低膜系统的运行与维护成本，减轻企业污水处理系统当前的运行压力，保证后续水系统平稳运行及水质达标环保，保证企业长周期稳定运行，为企业的可持续发展和低碳发展保驾护航。

参考文献：

- [1] 吴秀章. 现代煤制油化工生产废水零排放的探索与实践 [J]. 现代化学工业, 2022, 35(4):10, 18.