

分类号 (x3)

单位代码: 10005

学 号: G20010529

密 级: 公开

北京工业大学工程硕士学位论文

题 目 超滤+反渗透法在首钢彩涂板生产线脱盐水制备中的应用英文并列 The application of Ultrafiltration + Revers Osmosis method in题 目 the desalting water making in Shougang color coil coating line研究生姓名: 王庆华工程领域: 环境工程 研究方向: 水处理导师姓名: 彭永臻 职 称: 教授吕 杰 高级工程师论文报告提交日期 2005年11月1日

学位授予日期 _____

授予单位名称和地址 北京工业大学

摘 要

彩色涂层钢板生产线是近年来新兴的钢铁工业,生产中所需脱盐水的质量直接影响到产品质量的优劣。首钢水质不稳定,硬度较高、含盐量高,不适合传统的脱盐水制备方案。本文提出了使用超滤做为反渗透的预处理方法,弥补了传统预处理方法的不足,更加充分地发挥出超滤降低污染指数的作用,使反渗透应用的关键之处——预处理变得更为有效和简单。

本文通过对比各种脱盐水处理工艺和各项技术经济指标,确定合理的工艺方案,现场进行中试试验,通过数据分析确定各项指标均达到处理效果,从而确定了实际工程方案。通过对实际装置运行一年半的数据分析,得出结论:超滤法做为反渗透的预处理工艺是非常胜任的,出水 SDI 值达到 1 以下,并能够将浊度值从原水的 1.5~10NTU 降至小于 0.2,产水指标非常优秀,即使遇到水质突然恶化也能适应,这是其它预处理工艺设备无法比拟的;反渗透装置进水电导率为 1458~2042 $\mu\text{s/cm}$,产水电导率为 1.03~3.55 $\mu\text{s/cm}$,脱盐率达到 99%,回收率达到 65%以上。

在本套装置实际运行中,通过在超滤反洗水中加入微量的 FeCl_3 和 NaClO ,以及对反渗透膜化洗频次的改进,可明显改善超滤膜及反渗透膜的污堵现象,有效缓解因首钢水质的特性而造成的出水量下降的难题。

超滤+反渗透法针对进水水质差,彩涂板用脱盐水要求高而设计,制备的脱盐水产水指标稳定,脱盐率高,运行成本低,用于彩涂板生产中,大大提高了彩涂板的产品质量,提高了彩涂板的耐腐蚀性能,延长了彩涂板的使用寿命。并综合考虑节约成本,采用部分脱盐水回用,分一、三系列设计,运行成本低,占地面积少,操作简单,产水效率高,在彩涂行业有较高的推广价值,在其它钢铁业生产中也有较高的利用价值。

关键词 超滤; 反渗透; 脱盐水

Abstract

Color coil coating line is a new industry in recent years, and the quality of desalting water needed during manufacture influences the quality of the production directly. Now the water used in Shougang with high salt and hardness is not suitable for the traditional method of the desalting water making. Ultrafiltration being used to be the pre-processing for Revers Osmosis is put forward in this article. This method breaks through the traditional method of water treatment. It can make function of Ultrafiltration to cut down the pollution index more enough, and make pre-process which is the key point of the Revers Osmosis application to be more effective and more simple.

The article confirms the reasonable processing technique according to contrasting all kinds of processing technique about desalting water and their technical and economic index. After middle-test in locale we analyse the data. We found that all index are reached the needed result. So we made an actual engineering project. We got a conclusion after analyzing the data of installation during one and half year: the method that Ultrafiltration being used to be the pre-processing for Revers Osmosis is competent. The draining SDI is below 1. Turbidity value is cut down from 1.5~10NTU to 0.2NTU. The draining index is much more excellent. It can be seasoned with the deterioration of raw water. Revers Osmosis installation can depress the conductivity from 1458~2042 μ s/cm to 1.03~3.55 μ s/cm, desalting rate reaches 99%, reclaimable rate is over 65%.

We add a little FeCl_3 and NaClO in the Ultrafiltration water of reverse rinse, and increase frequentce of Revers Osmosis rinse during running of this installation. The pollution of double membranes are improved by this way.

Ultrafiltration + Revers Osmosis method is designed for Color coil coating line with poor raw water and high quality of desalting water. It can make sure that index of desalting water keeps stability, desalting rate is high and operating cost is low. The method being used in color coil coating line can improve the quality and anticorrosion of coil coating product, and prolong the product's life. Considering the cost, desalting water is recycled partly and designed with the first and the third series. This installation is low cost, small occupying area, simple operation, high efficiency. There is high value to generalize this method in the color coil coating industry and other field in steel and iron industry.

Key words Ultrafiltration; Revers Osmosis; desalting water

独创性声明

本人声明所提交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 王庆华 日期： 2005.11.1

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签名： 王庆华 导师签名： 彭永清 日期： 2005.11.1

第1章 绪论

1.1 课题背景

随着世界经济的飞速发展, 钢结构建筑以其坚固、轻巧、美观的特性深受人们的喜爱, 而彩色钢板的内外墙装饰在其中充当了重要的角色。彩色钢板的生产从 60 年代以来发展较快, 美国有 200 多条生产线, 日本有 50 多条, 西欧国家共有 80 多条。我国彩涂板生产起步较晚, 到目前为止, 大约有 10 条左右^[1]。在这个新兴的产业中, 首钢彩涂板生产线 2003 年投产, 年产 17 万吨彩涂板(带), 是国内几条大的彩涂板生产线之一, 引进美国 FATA 公司全套设备。

彩涂板生产中原料基板的脱脂清洗和成品冷却是非常重要的两道工序, 直接影响到产品质量的优劣, 这两道工序用水均要求使用脱盐水。但是, 首钢厂区内工业水水质复杂, 水质变化大。首钢原水水质为首钢污水处理厂出水和厂区工业循环水池生产水混合供水。污水处理厂出水为首钢生产污水经混凝、除硬、澄清、过滤后回用, 厂区工业循环水池生产水为各生产厂净环排水汇集后回用的水。由于首钢工业水水质波动大, 含 Al^{3+} 离子高, 不适合传统的脱盐水制备方法。

目前, 反渗透法制备脱盐水以其无相变、不需加热、设备简单、效率高、污水排放量少等优点在国际水处理界逐步受到青睐^[2]。由于反渗透法具备操作方便、占地面积小、反洗用酸碱量少, 排水污染程度低等优势, 因此在近年来的脱盐水制备工艺中已逐步取代了传统的离子交换工艺。

但是, 首钢经首钢污水处理厂处理的水因加了大量的铝盐(混凝剂)而含 Al^{3+} 离子过高, 且含 SiO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 等离子, 易在反渗透膜上形成胶体污堵, 并且工业水质波动大, 化学预处理工艺难以做到在线跟踪, 及时调整。因此, 首钢水质不符合反渗透的进水条件, 原水经过普通预处理无法达到反渗透的进水条件。首钢焦化厂曾采用杀菌、混凝、多介质过滤等传统预处理方法进行反渗透制备脱盐水, 反渗透膜易污堵, 产水量下降很快, 一般运行半月需化学清洗一次, 大超出了每三个月化洗一次的频率, 降低了反渗透膜的寿命, 从而大大增加成本, 而频繁的清洗经常又会对生产造成影响, 2002 年曾一度处于停止运行状态。另外, 首钢即将上马的 150 万吨冷轧项目、两条 35 万吨汽车用镀锌板生产线及彩涂板

二号线都有大量脱盐水用量。因此，寻找一种经济高效且适用于首钢水质的脱盐水制备方法意义重大。

预处理方法的选择对反渗透法制备脱盐水是至关重要的。本文提出了用超滤作为反渗透预处理的新工艺，解决了传统预处理方法难以解决的污堵问题，更加充分地发挥出超滤降低污染指数的作用。超滤作为新的预处理工艺，使反渗透应用的关键之处——预处理变得更为有效和简单。传统的预处理工艺庞大复杂、操作困难，对于水质波动大时更是难以达到反渗透的要求。而超滤使这些问题迎刃而解，为更有效地在大范围内推广反渗透技术提供了保证^[3]。

1.2 脱盐水在彩涂板生产中的重要性

彩色涂层钢板是以冷轧钢板、电镀钢板或热镀锌钢板为基板，经过脱脂、化学预处理后，涂上有机涂料经烘烤而制成的产品，简称彩涂板，广泛应用于建筑业、家用电器、家具和办公器具等领域。

首钢彩涂板生产线主要工艺流程为：基材开卷→脱脂清洗→化学预处理→涂底漆→烘烤→冷却→涂面漆→烘烤→冷却→卷取

彩涂板生产中原料基板的脱脂清洗和成品冷却是非常重要的两道工序，直接影响到产品质量的优劣，这两道工序用水均要求使用脱盐水。其中，“脱脂清洗”工序设 8 个水槽：预脱脂→预漂洗→脱脂 A→刷洗→脱脂 B→漂洗 A→漂洗 B→漂洗。

原料“脱脂清洗”工序是为了给带钢涂覆前提供清洁的、无腐蚀性的表面，增大带钢与涂层之间附着力的关键工序。其中 1、3、5 号槽液需用脱盐水配制碱液，以达到原料基板脱脂清洗的目的，2、6、7、8 号槽为脱盐水漂洗，使带钢具有清洁的表面。

彩涂板生产过程中有两次冷却：在初涂底漆后，经烘烤炉高温烘烤，进行一次冷却，吹干后精涂面漆，再次经烘烤炉高温烘烤，然后二次冷却，得到成品。两次冷却非常重要，均要求用脱盐水进行冷却。

如果清洗用水和冷却水杂质多、含盐量高，不但会影响板材的耐腐蚀性，更会影响板面与涂料之间附着力，以及成品的色彩、光泽度，甚至会在表面形成大片的印记，成为残次品。

因此，制备高质量的脱盐水在彩涂板生产中具有非常重要的意义。

1.3 超滤发展概况

1.3.1 超滤的基本原理

超滤技术进行物质分离的基本原理是：在一定的外界压力作用下，当待分离溶液以一定的流速沿着超滤膜一侧表面流动时，溶剂（如水）和低分子溶质（如无机盐类）将透过微孔膜的另一侧，而溶液中的高分子物质、胶体微粒、热原质及细菌、微生物等被膜所截留下来，从而实现分离、浓缩与提纯、净化的目的^[4]。

超滤膜对溶质的分离过程主要有：在膜表面及微孔内吸附（一次吸附）；在孔中停留而被去除（阻塞）；在膜面的机械截留（筛分）。

而一般认为超滤是一种筛分过程。如图 1-1 表示超滤过程的原理。

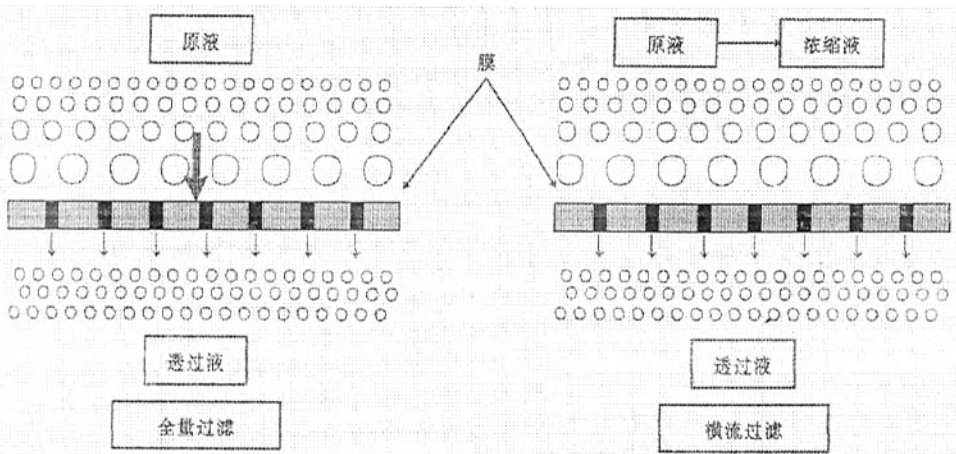


图 1-1 超滤原理示意图

Fig.1-1 Sketch map of UF principle

在压力作用下，原料液中的溶质和小的溶质粒子从高压料液侧透过膜到低压侧，一般称滤液，而大分子及微粒组分被膜阻挡，料液逐渐被浓缩而后以浓缩液排出。按照这种分离机理，超滤膜具有选择性表面层的主要作用是形成具有一定大小和形状的孔，它的分离机理主要是靠物理的筛分作用。而膜孔径比溶质分子大，又比溶剂分子大，本不该有截留作用，而令人意外的是，它却有明显的分离效果。因此更全面的解释应该是膜的孔径大小和膜表面的化学特性等，它们将分别起着不同的截留作用。索里拉金博士认为“不能简单的分析超滤现象。孔结构是重要的因素，但不是唯一因素，另一重要因素是膜表面的化学性质”^[5]。

1.3.1.1 浓差极化

超滤法分离中, 主体溶液带到膜表面的溶质, 被膜截留而累积增多, 所以在膜表面出的溶质浓度变得比原主体溶液浓度高, 这种现象称为浓差极化, 是对膜透过现象产生很大影响的因素之一^[6]。当膜面上溶质浓度增达到一定值时, 在膜面上会形成一层称凝胶层的非动层, 这个凝胶层对膜的透过通量有很大阻力, 因而膜的透过通量急剧下降, 这是超滤过程中一个很大的问题。

超滤的特性一般可用两个基本量表示: 膜的透过通量 (J_v), 他表示单位时间内单位面积膜上透过的溶液量, 通常它是容易测定的^[7]; 溶质的截留率, 可通过溶液的浓度变化测出, 即由原液浓度和透过液浓度可求出表观截留率 (R_E)。其定义如下^[8]:

$$R_E = 1 - C_p / C_b \quad (1-1)$$

式中 C_p ——透过液浓度, mg/L;

C_b ——原液浓度, mg/L。

1.3.1.2 速率方程

膜透过速率方程式, 可以从不可逆过程热力学现象论方程式推倒如下^[9]:

$$J_v = L_p (\Delta P - \delta \Delta \pi) \quad (1-2)$$

$$J_s = P (C_m - C_p) + (1 - \delta) C J_v \quad (1-3)$$

式中: J_v ——透过膜通量

J_s ——不荷电的溶质流率

L_p ——纯水渗透系数, $m^3 / (m^2 \cdot Pa \cdot S)$;

ΔP ——跨膜的压差

$\Delta \pi$ ——渗透压差

P ——溶质渗透系数, m/s

δ ——反射系数, 通常 δ 为 $0 \sim 1$;

C ——膜两侧溶质平均浓度, mg/L。

当膜两侧浓度差大时, 用下式代替:

$$R = (1 - F) \delta / (1 - \delta F) \quad (1-4)$$

式中 F 为:

$$F = \exp \{-J_v (1 - \delta) / p\} \quad (1-5)$$

上两式表明随着压力的增加,而透过膜的通量 J_v 增大时,真实截留率 R 也增大,此式可以作为表示截留率的速率方程式使用,也包括高截留率的情况在内^[10]。

(1) 微孔膜型

超滤膜的透过机理基本上是“筛分机理”,所以通常用微孔模型来评价膜的性能^[11]。纯水渗透系数是膜的固有值,而溶质渗透系数及反射系数是由溶质决定的数值。

(2) 渗透压模型

超滤的溶质是高分子,因此低浓度时期渗透压与操作压力相比可以忽略不计,随着溶液浓度升高,渗透压成指数关系急剧上升,因此用超滤浓缩是必须考虑渗透压的影响。用纯水测定透过膜的通量时,其值与操作压力成正比例增加,但用高分子溶液进行超滤时透过膜的通量与压力不成比例,在达到某一定值后,就不随压力变化了。并且这个置于膜的渗透阻力(纯水渗透系数的倒数)也无关。此时膜的透过通量,称为极限通量。它随着料液浓度增加而变小,随着膜表面的传质条件变化而变大^[12]。

(3) 凝胶极化模型

当膜面溶质浓度达到溶质的凝胶浓度时,浓差极化公式可以表示为:

$$J_v = K \ln [C_g - C_p] / (C_b - C_p) \quad (1-6)$$

形成凝胶层时,溶质截留率极高,即 $C_p=0$,上式简化为:

$$J_v = K \ln (C_g / C_b) \quad (1-7)$$

上式称为凝胶极化方程式,凝胶浓度决定于溶质的性质,在一定压力下极限通量与主体料液浓度的关系是一条斜率为 k 的直线^[13]。

1.3.2 超滤的发展及技术特点

1.3.2.1 超滤技术的发展

超滤现象在 130 多年前就已被发现,但超滤技术的发展是从 1960 年开始的,在 Loeb-Sourirajan 试制成功不对称反渗透 CA 膜的影响下,1963 年 Michaels 开发了不同孔径的不对称 CA 超滤膜。基于 CA 膜物化性能的限制,1965 年开始,不断有新品种的高聚物超滤膜问世,并很快商品化。1965~1975 年是超滤技术大发展的阶段,膜的材料从 CA 发展到 PS (聚苯乙烯)、PVDF (聚偏二氟乙烯)、PES (聚醚砜) 等,孔径从 1~100nm,形式有板式、管式、中空纤维式和卷式^[14]。

我国对超滤技术的研究较中外晚 10 年左右，二十世纪 70 年代中期起步，80 年代大发展，90 年代获得广泛应用。

1.3.2.2 超滤技术的特点

超滤技术有如下特点^[15]：

- (1) 超滤过程不发生相变，能耗较低；
- (2) 超滤过程在常温下操作，无需加热；尤其适合于生物制品、果汁、药物、菌体、蛋白质等热敏性物质的分离；
- (3) 超滤技术适合于从病菌、细菌、高分子物质到微粒的广泛分离范围，特别适用于许多溶液体积的分离；
- (4) 超滤装置简单，操作方便，容易控制和维修，分离效率高。超滤作为一种新型的水处理方法，与常规的水处理方法相比，具有占地面积小、处理效率高特点。

1.3.2.3 我国超滤技术的现状

我国超滤技术是从二十世纪 70 年代才开始进行研究的。在我国不同形式的超滤装置是与膜的发展同时进行的。我国已经成功开发了板式、管式和中空纤维式等四种形式的超滤组件，其中对管式和中空纤维式研究得比较深入。1983~1985 年我国成功的研制了聚砜中空纤维式超滤膜和组件，在原有研制的醋酸纤维素管式超滤膜和聚砜中空纤维超滤膜的基础上，又先后研制成功了一批耐高温、耐腐蚀、抗污染能力强、截留性能好的膜和组件。同时在荷电膜、合金膜、成膜机理、膜污染机理等方面的研究也取得了一定的进展。目前，我国用于超滤技术的膜材料已有 10 多种；板式、管式、卷式、中空纤维式等形式齐全；切割分子量从几千到十几万，主要用于电泳漆回收、酶和蛋白质等的浓缩、废水处理、食品加工等领域^[16]。离心式、电磁搅拌式、薄层流路等多种形式的实验室用超滤装置，为许多领域的科研、生产提供了有力的工具。

超滤工艺的研究不管膜品种、组件形式、处理对象以及工艺流程的研究中都存在一个共同的问题是如何防止浓差极化。近十五年来，我国在发展超滤技术的同时，从各个方面对超滤工艺做了广泛的研究。刘延惠以表面力-孔流模板为基础，通过平板薄型通路实验池的超滤的实验和液相色谱实验以及理论分析，讨论了聚全物膜材料-溶质-溶剂的相互作用，孔径和孔径分布对膜污染的影响，证

明超滤膜的污染和溶质相互作用以及膜的孔径、孔径分布有关。王乃忠通过实践及理论分析研究了超滤浓差极化模式与凝胶层模式的联系与统一^[17]。

随着我国国民经济的不断发展，膜的品种和应用领域也不断地扩展。目前，我国超滤膜及装置已经在食品加工、制药、化学、纺织、造纸、机械加工与表面加工、原子能及电子等工业中进行了深入的研究和应用，有许多项目已产生了显著的效益，可以说超滤技术正在我国成为一项具有独特优点的水处理技术。

十多年来我国超滤技术的研究和生产紧密结合，并且各自趋于专门化，研究单位着重开发新品种、高性能的超滤膜，同时开展广泛的应用研究，因而我国超滤膜的品种和组件较多，效益较高，但是对于超滤技术的基础理论研究较薄弱，装置的容量以及处理规模较小，有些物料的处理尚用国外的超滤膜^[18]。

由于浓差极化的影响，使得超滤技术的应用范围不广，因此超滤一般用于纯水设备的终端处理，不能充分发挥其切割分子量的作用，这是超滤的主要缺陷。近年来将超滤在用于反渗透预处理装置的方面有了很大发展，利用膜处理替代常规过滤作为反渗透的预处理，使得设备变得更简单、操作更方便，水质更稳定，同时还可延长反渗透膜的使用寿命，使膜技术在水处理方面的应用得到大为拓展。

1.4 反渗透发展概况

1.4.1 反渗透的基本原理

1.4.1.1 反渗透基本原理

反渗透简称 RO，是六十年代发展起来的一种膜分离技术，其原理是原水在高压力的作用下通过反渗透膜，水中的溶剂由高浓度向低浓度扩散从而达到分离、提纯、浓缩的目的，由于它同自然界的渗透方向相反，因此称它为反渗透。当纯水和盐水被半透膜隔开，半透膜只允许水通过而阻止盐通过，这时膜纯水侧的水会自发地通过半透膜扩散盐水一侧，这种现象称为渗透，若在膜的盐水侧施加压力，那么水的扩散将受到抑制而减慢，当施加的压力达到某一数值时，水通过膜的净流量等于零，这个压力称为渗透压力，当施加在膜盐水侧的压力大于渗透压力时，水的流向就会逆转，这时，盐水中的水将流入纯水侧，这种现象就是水的反渗透处理的基本原理^[19]，见图 2-1 所示。

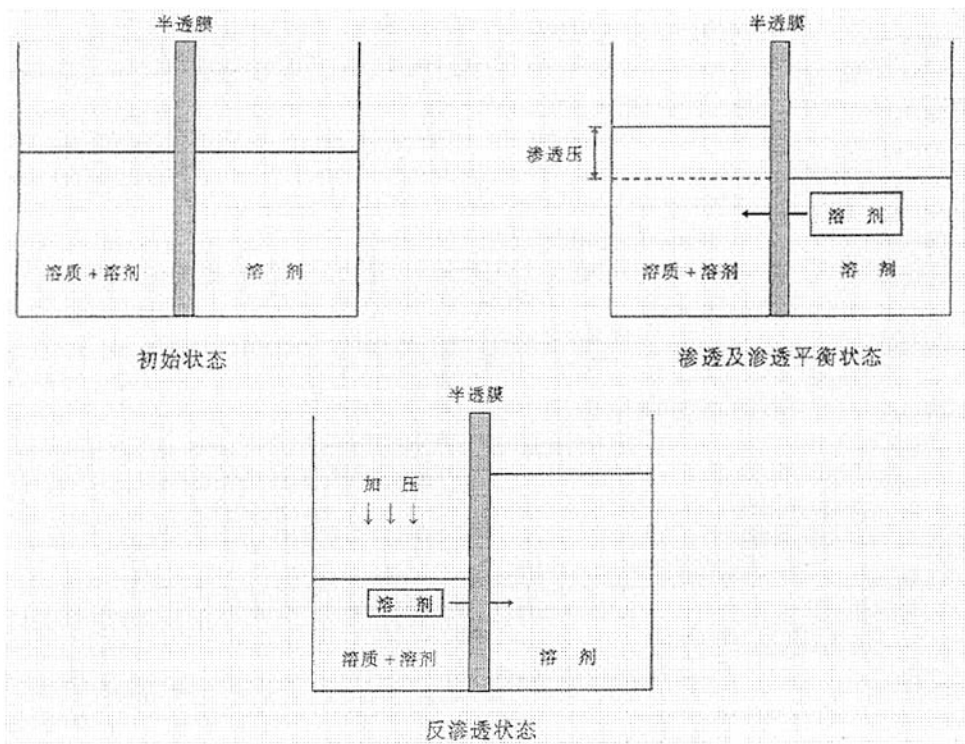


图 1-2 反渗透原理示意图

Fig.1-2 Sketch map of RO principle

反渗透除了在苦咸水、海水淡化中使用外，还广泛用于纯水制备、废水处理、饮用水及饮料、化工产品的浓缩/回收等多种领域。

允许溶剂分子透过而不允许溶质分子透过的一种功能性的半透膜称为反渗透膜。是一种用特殊材料和加工方法制造而成的具有半透性能的膜。以聚酰胺复合膜为例，其基本结构为：聚酯支撑层 $120\ \mu\text{m}$ 、微孔聚砜层 $40\ \mu\text{m}$ 、聚酰胺阻隔层 $0.2\ \mu\text{m}$ ^[20]。其中聚酰胺阻隔层真正起截留作用。

1.4.1.2 反渗透的基本传质理论

反渗透以压力差为推动力，从溶液中分离出溶剂的过程情况与超滤大致相同，两者的差别在于反渗透截留的对象为无机盐，一般都有很高的截留率，也不会膜表面形成凝胶层^[21]。反渗透的溶质通量可表示为下式：

$$J_w = (\Delta P - \delta \Delta \pi) / R_m \quad (1-8)$$

式中： ΔP —膜两侧的压力差 MPa

$\Delta \pi$ —膜两侧的渗透压差 MPa

R_m —膜的阻力系数 $\text{Mpa} \cdot \text{S/m}$

反渗透过程有浓差极化,产生原因和情况与超滤情况相同,因此可以导出以下关系式:

$$J_w = D/t \cdot \ln[(C_r - C_f) / (C_b - C_f)] \quad (1-9)$$

式中: D—溶质扩散系数 m^2/S

t—边界层厚度 m

C_b —主体浓度 mol/L

C_w —膜面浓度 mol/L

C_f —渗透液浓度 mol/L

反渗透膜对于无机离子的截留率较高,所以 $C_f \ll C_b$,因此关系式可简化为:

$$J_w = D/t \cdot \ln C_w / C_b \quad (1-10)$$

同时,溶质的膜透过率为 $J_s = A \Delta C$

式中: ΔC —浓度差

A—透过系数

1.4.2 反渗透的发展及技术特点

1.4.2.1 反渗透技术的发展

渗透现象早在 1748 年就被法国人所发现。是二十世纪五十年代美国人提出利用与渗透相反的过程进行海水淡化的设想。反渗透作为一种新型的膜分离技术最早是在 1953 年由美国 C·E Reid 教授在佛罗里达大学首先发现醋酸纤维素类有良好的半透性为标志的。同年,美国加利福尼亚大学的 Yuster,Loeb 和 Sourirajan 等对膜材料进行了广泛的筛选工作,采用氯酸镁水溶液为添加剂,经反复研究和试验,终于在 1960 年首次制成了世界上具有历史意义的高脱盐率(98.6%)、高通量(10.1Mpa 下渗透通量为 $259L/d \cdot m^2$),膜厚约 $100 \mu m$ 的非对称醋酸纤维反渗透半透膜,大大地促进了膜技术的发展^[22]。从此,反渗透法开始作为经济实用的海水和苦咸水淡化技术进入实用和研制阶段。20 世纪 70 年代初,杜邦公司的芳香族聚酰胺中空纤维反渗透器“Permasep B-9”问世,使反渗透的性能有了大幅度的提高^[23]。80 年代初,全芳香族聚酰胺复合膜及其卷式元件问世。80 年代末,高脱盐全芳香族聚酰胺复合膜工业化,90 年代中,超低压高脱盐全芳香族聚酰胺复合膜也开始进入市场,从而为反渗透技术的进一步发展开辟了广阔的前景。

目前,反渗透已成为海水和苦咸水淡化最经济的技术,并成为超纯水和纯水制备的优选技术。另外,反渗透在各种液料的分离、纯化和浓缩,锅炉水的软化,废液再生回用,以及对微生物、细菌和道不同病毒进行分离控制等方面都发挥着应有的作用。

反渗透形成工业化在我国已有近 30 年的历史,我国 1975 年就有小时百吨级的反渗透工程。随着各种类型反渗透膜的开发和膜性能的不不断提高,以及成本的不断降低,反渗透膜分离技术已拓展到水的再利用和废水回收,以及食品加工、生物学和生物医药的研究^[24]。

1.4.2.2 反渗透技术的特点

反渗透水处理工艺基本上属于物理方法,它借助物理化学过程在诸多方面具有传统的水处理方法所没有的优异特点^[25]。

(1) 反渗透脱盐率高、出水水质稳定可靠

反渗透是在室温条件下,采用无相变的物理方法将含盐给水进行脱盐、纯化。目前,反渗透超薄复合膜元件的脱盐率可达 99.5%以上,并可同时去除水中的胶体、有机物、细菌、病毒等;更有新一代的高脱盐率的复合抗污染膜,使用先进的制作工艺和优越的膜处理,其抗污染性比普通膜元件有很大的提高。

(2) 能耗低、产水量高

反渗透仅依靠水的压力作为推动力,其能耗在许多处理方法中最低,目前处理 1 吨水的电耗大约为 0.6~0.8 度电,产品水回收率可达 75~80%。

(3) 环境污染小

反渗透不用大量的化学药剂和酸、碱再生处理,化学废液及废酸、碱液排放量极少。

(4) 操作简单,安全可靠,自动化程度高

反渗透装置可连续运行制水,系统简单,操作方便,维护工作量少。反渗透装置采用 PLC 自动控制,可自动完成运行、停止、冲洗操作程序。系统设有压力保护、水位联锁、故障报警与联锁、数据监控等功能,安全可靠、自动化程度高。

(5) 装置结构紧凑、占地面积少,需要的空间也小

1.4.2.3 我国反渗透技术的现状

我国反渗透技术的应用与开发是1966年开始的,与国外起步时间相距不远,但由于原材料及基础工业的条件限制,生产的膜原件性能偏低,生产成本较高。近年来已有数条引进的生产线陆续投产,这将使国内膜生产水平有较大的提高和改进。

国内反渗透技术应用始于20世纪70年代后期,最早多限于电子、半导体纯水。大规模的应用始于电力工业,然后又逐步扩大到其它工业。目前在反渗透的研究方面已经形成了一支相当规模和一定水平的研究队伍,出现了一批反渗透的生产厂家,反渗透已经在很多方面得到应用和发展。国内反渗透技术在以下方面得到了重大发展^[26]:

(1) 用国产反渗透组件对苦咸水进行淡化的工程已经在海岛、油田、煤矿等地区建成投产,运行良好。其中最大规模的可日产淡水180吨,经济效益十分明显,仅胜利油田一年节约的酸碱就达200多万吨。

(2) 大型反渗透装置普遍应用于现代企业。我国完成了国产反渗透装置制备电厂锅炉供水和电子工业用超纯水工程,用国产膜组件取代进口组件,已建成和在建的100t/h以上的反渗透装置已普遍用于锅炉补给水系统。电子工业用超纯水制备现场试验结果表明,采用国产预处理、反渗透和离子交换设备,可节约设备投资费30%。

(3) 国产管式反渗透装置成功用于丝绸工业污水处理方面,DDS公司板框式反渗透装置用于造纸废水处理并回收木质素碳酸钠。

(4) 用反渗透法浓缩甜菊干、木糖醇、乌龙茶水溶液,制备无菌注射水等方面,取得了良好的效果。

(5) 反渗透膜的特殊形式——纳滤膜应用得到重视。纳滤膜在饮用水净化处理,污、废水排放处理,各种水溶液的浓缩与精制领域的优越性虽然已逐渐为人们所认识,但由于膜成本较高和应用经验不足,在此领域国内还刚刚起步。

1.5 我国超滤、反渗透技术与国外的差距和发展方向

我国超滤和反渗透技术与国外尚存在着较大差距,主要表现在以下几个方面:

(1) 膜材料规格性能少,性能低,使应用面受到限制,同时也影响经济效益的发展,若干高性能滤膜仍需从国外进口^[27]。

(2) 应用面不广泛, 尽管在许多领域中已经使用了超滤及反渗透技术, 但行业比较局限, 在大型工业中应用较少。

(3) 工艺流程较单一, 只有几个典型的工艺流程在实际中使用。超滤主要只作为终端处理工艺, 而未能发挥其切割分子量的优越性。

(4) 配套水平低, 膜材料单一, 缺乏高效系列高压泵。一般配套的高压泵和通用机械、阀门、控制仪表等质量较差, 多依靠从国外进口。

(5) 缺乏对应用的高水平工程研究, 这也是我国超滤、反渗透技术未得到更快、更有效发展和推广的主要因素。

因此, 尽管我国某些反渗透工艺技术已接近国际水平, 但膜及其组件的技术和性能与国外相比仍有较大的差距, 复合膜性能比国外同类产品低且还未规模化生产, 卷式组件和中空纤维组件离海水淡化的目标还有很大距离。我国应大力开发复合膜用材料, 加强醋酸纤维膜类及复合膜工艺开发, 进一步提高所制成膜的性能: 耐温、抗氧化、抗污染、低操作压、高水通量和脱除率等, 开发卷式和中空纤维式的最大潜力, 扩大超滤、反渗透的工艺开发, 充分发挥其高效节能的优势, 使超滤和反渗透在更广阔的领域发挥其更大的作用。

1.6 本文主要研究内容及意义

由于彩涂板和热镀锌板是国内近几年新兴的钢铁工业, 国内大规模生产线较少, 其工艺还不很成熟, 如某些高端的家电板和汽车板国内生产很少, 其它普通产品质量还有待提高。如普通建筑板, 国外生产的彩涂板寿命为 15 年甚至更长时间, 而我国的产品大多在 7~8 年左右, 许多小规模彩涂板生产线生产的彩涂板寿命更是在 5 年左右。国内的这种产品状况, 除了在涂料性能和生产设备上有待提高外, 其中的重要因素是由于生产中清洗用水和冷却用水达不到要求。许多小的彩涂板生产线的产品之所以在短短 3~5 年内生锈、漆膜脱落, 就是因为其为了降低成本, 不使用脱盐水生产, 只用自来水甚至工业水来生产, 根本达不到清洁板面, 提高附着力和耐腐蚀性能的效果。

本文旨在针对首钢水质, 通过对比各种脱盐水处理工艺和各项技术经济指标, 确定合理的脱盐水制备工艺方案, 提出用超滤+反渗透的方法制备彩涂板生产用脱盐水, 设计中试试验方案, 现场进行中试试验, 记录各项数据, 通过数据分析确定是否达到处理效果。通过计算确定实际工艺、设备参数, 根据工艺要求,

对比相关国内外设备的性能、价格、使用寿命等情况，选择合理的机电设备，确定技术参数。通过一年的实际运行，对产水数据进行分析，研究出各种操作条件对出水效果的影响，找出实际运行与设计值之间的差距，提出二期的改进方案。

目前，脱盐水在钢铁工业中的使用越来越广泛，如炼钢中超纯静钢的生产用脱盐水的要求也很高，在现代化的焦化、轧钢中均使用脱盐水。

离子交换法是一种典型的制备脱盐水工艺，其缺点是：占地面积大，操作过程复杂，离子交换树脂再生频繁，且为了再生需要大量的酸碱，从而造成工人劳动强度大和劳动条件差，还会产生大量的酸碱废水，造成环境污染。这种方法不适宜水质变化大和水质恶劣的情况。

电渗析法是一种比离子交换法较为先进的脱盐方法，其脱盐原理主要基于含盐水在阴阳离子交换膜和隔板组成的电渗析槽中经过时，在直流电场的作用下，发生离子迁移，阴阳离子分别通过阴阳离子交换膜，从而达到了除去的目的。尽管电渗析—离子交换联合操作比单一的离子交换有其一定的优越性，但也存在不少缺点，电渗析的维修和保养极其困难，且脱盐率比反渗透低得多，只有 70% 左右，其水的利用率也较反渗透低，可以说反渗透代替电渗析是一个趋势。为此，本文提出用反渗透法来制备彩涂板生产用脱盐水，并充分考虑首钢水质的不稳定性，确定使用超滤方法做为反渗透的预处理工艺，为反渗透装置提供稳定的进水，充分发挥反渗透高脱盐率、高回收率的性能。

本文通过对中试实验和实际生产运行数据的分析，研究出最佳运行条件和最佳操作参数，对实际运行中出现的问题进行分析，并在二期热镀锌线脱盐水工程中加以改进。超滤+反渗透法在本工程中的成功应用，为首钢即将上马的 150 万吨冷轧工程、35 万吨汽车板生产线用脱盐水奠定了基础，更将为首钢产品结构调整中高端产品生产用脱盐水制备找到了一条出水稳定、节能高效，且运行稳定的方法。

第 2 章 工艺流程的确定

2.1 预处理工艺的确定

2.1.1 预处理的重要意义

膜技术在水处理方面的应用日趋重要,国外反渗透技术在水处理中的应用在前二十年就已相当普遍,而为了充分发挥该技术的优越性,保持良好性能的长期经济运行,特别是为了保证膜的使用寿命,必须对原水进行适当的预处理,准确控制反渗透进水的各项参数,才能保证反渗透系统的长期安全运行^[28]。尽管反渗透在节能、环保、改变水质等方面都具有显著的优势,但对预处理的要求却比一般工艺严格得多。如果预处理未达到要求,会导致反渗透膜渗透容量下降,使组件寿命减短,需要不断更换,造成成本费用升高,因此,在任何一个设计和研制中,都必须确定合理的预处理系统,以确保达到反渗透进水水质的要求。

2.1.1.1 反渗透进水水质要求

一般的反渗透芳香聚酰胺复合膜给水水质的要求如下:

PH 值: 2~11

温度: 1~45℃

浊度 (NTU): <1.0

污染指数: (SDI) : <5

其中 SDI(Silt Density Index)是反渗透给水要求的重要指标,控制反渗透的进水质量,主要是控制进水的 SDI 值。SDI 也叫污染指数,表示水中所含颗粒物质的含量,其表达式如下:

$$SDI=PI/15 \quad (2-1)$$

其中: $PI=(1-t_1/t_2) \times 100$

PI——阻塞指数

t_1 ——在直径为 47mm,孔径为 0.45 μ m 的微孔膜中,在操作压力为 0.21Mpa 的连续进行条件下,从开始过滤到过滤出 500ml 过滤水时所需的时间 (min);

t_2 ——从连续过滤 15 分钟后开始计时,再过滤 500ml 水所需时间^[29]。

试验得出 SDI 对反渗透膜的产水量的影响曲线如图 2-1。从图中可以得出:

反渗透进水 SDI 在 1~3 时, 反渗透膜的产水流量较好, SDI 在 5~6 时产水流量下降较快。有很多反渗透的装置(简称反渗透)因进口预处理不当, SDI 值 > 4~5, 进口膜半年即近报废, 国产膜 3 个月已不能使用。对反渗透, 我们要“取其长避其短”, 就是只能充分用它滤除溶解盐类的特长, 避开非溶解物质会污堵它而损害它滤除溶解盐类的性能。

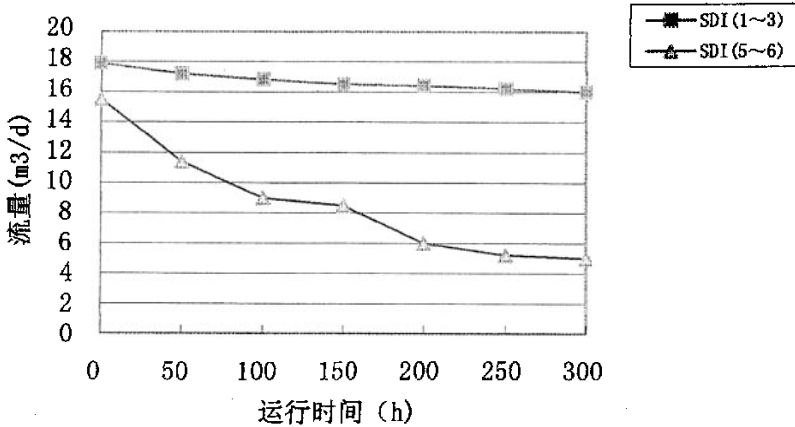


图 2-1 SDI 对膜的产水量的影响曲线
Fig.2-1 Influencing curve of flux by SDI

2.1.1.2 SDI 值与反渗透膜经济性的关系

对于卷式反渗透膜 SDI 最初限定值为 < 5, 以后限定 < 4, 可见日趋严格。SDI 值的高低与反渗透的额定处理量及使用寿命有直接关系, 因为我们选择反渗透的主要目的是去除溶解盐类, 溶解盐类在浓水侧不允许达到饱和值, 否则会产生盐垢, 而非溶解物质除被自身水流冲刷掉的部分外, 在膜表面上都会聚集, 这些非溶解物质在膜表面是基本均匀分布的, 他们会很快增加膜层的总阻力, 阻碍膜的透水能力, 引起系统出水能力降低, 恢复不好, 就形成膜寿命的衰竭^[30]。由于卷式反渗透膜不能反洗也不能用强氧化物质进行氧化处理, 对反渗透膜的恢复是有一定难度的, 同时在依靠反渗透作为主要脱除溶解盐类的时候, 又由它来滤除胶体物和有机物, 反渗透膜很快被污染, 而无法正常运行。现时, 我们国家天然水的污染比较严重, 含有机物、胶体物量较大, 污染物质复杂给水处理带来更大问题, 已被许多已建成的反渗透装置出现的问题所证明。

由于 SDI 值与污染物的绝对量之间, 不是直线关系, 而是类似抛物线形状曲

线, SDI 由 5 降到 3, 污染的量降低很多^[31]。如果反渗透进水 SDI 值长期 <2 下运行, 三年内阻力、流量、水质都十分稳定, 估计寿命可以延长 50%, 所以 SDI 值不单纯是一个技术界限, 有影响较大的技术经济关联的效果问题, 因此或许可以这样认为, SDI 值 ≥ 5 , 绝对不行, SDI ≥ 4 也并不好, 而是 SDI 值应当尽量低, 当 SDI 值 <2 时, 反渗透在满负荷下运行 3 年, 反渗透产水量毫无降低, 可见 SDI 值对保护反渗透的价值和意义, 这是所有使用反渗透的用户在多年的实践中感受到的, 是对反渗透保护意义的认识加深而获得的, 也是在试验及计算总经济价值中了解到的, SDI 标准的适当提高, 长期经济性也得到提高^[32]。

另外, 在日常生产运行中, 有机物、胶体物、菌藻类很难及时监督测定, 故它们发生变化, 形成危害时, 生产人员往往只能通过反渗透的阻力增加或流量降低得知, 此时反渗透膜已经被污染^[33]。因此, 预处理方法的选择对反渗透法制备脱盐水是至关重要的。

2.1.2 预处理工艺的确定

2.1.2.1 首钢原水水质分析

首钢原水水质不稳定, 为首钢污水处理厂出水和厂区大水池生产水混合供水。污水处理厂出水为首钢生产污水经混凝、除硬、澄清、过滤后回用, 厂区大水池生产水为各生产厂较干净外排水汇集后回用的水。首钢原水水质如表 2-1 所示。

可以看出, 首钢经首钢污水处理厂处理的水因加了大量的铝盐(混凝剂)而含 Al^{3+} 离子过高, 且含 SiO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 等离子, 易在反渗透膜上形成胶体污堵, 并且工业水质波动大, 化学预处理工艺难以做到在线跟踪, 及时调整。因此, 首钢水质不符合反渗透的进水条件, 原水经过普通预处理无法达到反渗透的进水条件。首钢焦化厂曾采用杀菌、混凝、多介质过滤等传统预处理方法进行反渗透制备脱盐水, 反渗透膜易污堵, 产水量下降很快, 一般运行半月需清洗一次, 降低了反渗透膜的寿命, 从而大大增加成本, 而频繁的清洗经常又会对生产造成影响。

2.1.2.2 几种反渗透预处理方法的比较

从理论上讲, 机械过滤只能截留大于 $0.5\ \mu m$ 的微粒, 要分离更小的颗粒须以膜为过滤介质, 各种预处理方法对污染指数的去除效果及技术经济比较^[34]如表 2-2 所示。

表 2-1 首钢原水水质

Table2-1 Raw water of Sougang

序号	项 目	单 位	指 标	备注
1	PH	mg/l	7.0-8.5	
2	SS	mg/l	63	
3	COD _{Cr}	mg/l	<30	
4	BOD ₅	mg/l	<10	
5	油	mg/l	<2	
6	总硬度	mg/l	200-400	以 C ₂ CO ₃ 计
7	暂时硬度	mg/l	<300	以 C ₂ CO ₃ 计
8	钙硬度	mg/l	<200	以 C ₂ CO ₃ 计
9	总碱度	mg/l	<200	以 C ₂ CO ₃ 计
10	含盐量	mg/l	600~1100	
11	总铁	mg/l	<0.1	
12	Al ³⁺	mg/l	0.2~1.0	
13	Cl ⁻	mg/l	<100~300	
14	SO ₄ ²⁻	mg/l	<400	
15	F ⁻	mg/l	<3	
16	温度	°C	<35	
17	浊度		1.5~2	
18	电导率	μ s/cm	1000~2000	
19	细菌总数	万个/ml	10.1	

表 2-2 几种预处理方法效果比较

Table2-2 Compare of some pretreatment methods

预处理方法名称	进水 SDI	出水 SDI	技术经济比较
双介质过滤	10	5~6	水质难以达标
聚丙烯蜂房滤芯过滤	10	4~6	水质差, 造价高
活性炭过滤	10	4	造价高, 再生困难
凝聚澄清过滤	10	3	水质较好, 不稳定, 操作复杂
超滤	10	0~1	水质好、稳定, 造价一般

现代常用的凝聚澄清过滤预处理技术,除浊度大部分除去外(也难以达到较高标准),对轻质胶体物或有机物,只能去除较少的部分,常规水处理随自然条件的变化就更无法保证出水水质。原水过滤后仍含有较多的胶体、悬浮物等杂质和污染物,这些杂质和污染物处理不当会增加反渗透装置的清洗频率和减短膜的使用寿命,严重影响反渗透系统的运行^[35]。传统的预处理工艺(如:沉淀+澄清+滤池+絮凝剂+助凝剂+杀菌剂+多介质过滤+活性炭过滤)系统庞大、操作复杂,对于这些杂质和污染物的去除效果也不很理想,若要进一步降低 SDI,满足反渗透的进水要求,则需增加过滤级数,这不仅造成预处理设备和土建成本庞大且对降低 SDI 作用甚微。

超滤(UF)是当今最为先进的预处理过滤技术,其利用聚丙烯晴、聚醚砜、聚砜等材料制成的中空纤维式超滤膜的细微孔径来过滤、去除和分离水中的有效直径 0.005-0.1 微米的颗粒和分子量在 5000-150000 范围内的杂质,广泛应用于地表水、海水及废水中有机物、胶体、细菌及其它悬浮物微细颗粒杂质的去除^[36]。

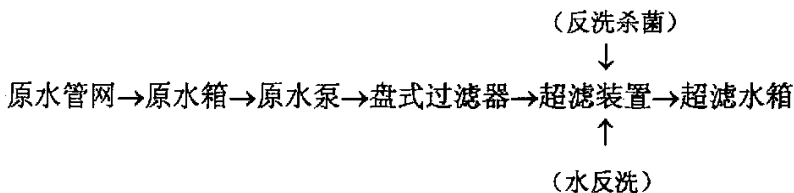
现代超滤技术发展很快,并且技术已经相当成熟,并得到广泛应用,基本滤除所有非溶解物质,经超滤过滤的出水 $SDI < 2$,甚至 $<< 2$,对原水中的悬浮物颗粒、胶体、有机大分子细菌、微生物、对小于膜孔径的胶体都有很好的去除率,超滤应用在反渗透进水预处理,综合经济技术指标是最佳的^[28]。

2.1.2.3 超滤工艺流程的确定

用超滤作为反渗透的预处理工艺,出水水质达到或超过反渗透进水要求,且水质稳定,使反渗出水相对稳定,设备运行良好。国内用于水处理的设备有相当一部分反渗透装置由于设计时对预处理重视不够或水源水质变化大及用常规工艺处理不能达到反渗透进水要求,影响反渗出水水质,化学清洗频率及使用寿命,使很大一部分反渗透设备不能投入运行或不能正常运行,给企业造成不必要的损失。

用超滤作预处理,由于经超滤过滤的出水 $SDI < 2$,因此对于水质不稳定的原水在进行反渗透系统设计时,可以大大减少反渗透膜元件的使用数量,降低反渗透系统的投资成本,产水量和使用寿命有明显的提高。

预处理的工艺方案:



工艺说明:

超滤的进水水质要求悬浮颗粒物粒径 $<100\mu\text{m}$, 因此原水进入超滤装置之前, 首先经过盘式过滤器过滤处理。盘式过滤器具有以下特点:

(1) 精确过滤。可根据用水要求选择不同精度的过滤盘, 可选规格有 20μ 、 50μ 、 100μ 等;

(2) 高效反洗。高速而彻底的反洗, 只在 20 秒时间 (需要设定) 内即可完成, 自用水率 $<2\%$;

(3) 化学清洗。聚醚砜化学性能稳定, 对酸碱和较频繁的化学清洗有较好的适应性, 适应首钢原水。

(4) 全自动运行, 连续出水: 过滤器组内反洗过程交替进行, 工作与反洗间自动切换, 连续出水, 系统压力损失小;

(5) 标准模式化设计, 占地面积小, 运行可靠维护简单;

(6) 使用寿命长。

超滤膜组件选用中空纤维超滤膜组件, 其平均截留分子量为 150,000, 一支直径为 8.9 英寸超滤膜组件包含大约 12,000 条内径为 0.8mm 的中空纤维丝, 其化学成分为聚醚砜。水在 0.1~0.4MPa 的压力下透过滤膜, 微粒则被截留在膜的内表面。由于膜的微孔很小, 可有效地除去细菌、微生物在内的所有悬浮物^[38]。当污染物在膜表面积聚, 产水量下降时, 用大流量的反洗水冲洗膜表面, 恢复膜的过滤性能, 具有优异的抗污染性和可恢复性。

2.2 反渗透工艺的确定

反渗透膜是反渗透系统的核心, 是脱盐的关键部件。膜元件的选取主要依据原水水质条件和产品水水质要求等具体参数。反渗透装置排列方式和膜元件数量的选取主要取决于所选膜元件的性能、原水水质、产品水量和回收率的要求。排

列方式不合理、膜元件数量不足或过多，都会加速膜元件的污染或结垢，给实际运行带来许多问题。

与实际生产需要相结合，本脱盐水处理站分为三个系列，第一、二系列分别制备彩涂板和热镀锌生产线（预留）全厂性脱盐水处理用水（直流供给和各系统补水），第三系列专为彩涂板生产线脱脂段第 8 段的脱盐水处理而设。第一、二系列的原水是首钢污水处理厂的回用水和首钢大水池水的单独或混合供给；第三系列的原水为漂洗的循环回水及第一系列的部分产水作补水。根据生产用水量，设计三个系列的产水量均为 $15 \text{ m}^3/\text{h}$ 。考虑到热镀锌生产线将在二期建设，因此本脱盐水处理站一期建设为第一、三系列，第二系列预留在二期建设。

2.2.1 第一系列反渗透工艺流程

第一系列反渗透产水供给彩涂板生产线全线用脱盐水处理，为了达到高的产品水质，确保彩涂板生产用脱盐水的电导率达到 $10 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下，第一系列使用二级反渗透装置。因第三系列的部分补水（补水量为 $4\sim 5 \text{ m}^3/\text{h}$ ）设计为第一系列的一级反渗透产品水；所以第一系列一级反渗透的产水量应为 $22 \text{ m}^3/\text{h}$ ，超滤产水量为 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

第一系列反渗透装置技术指标：

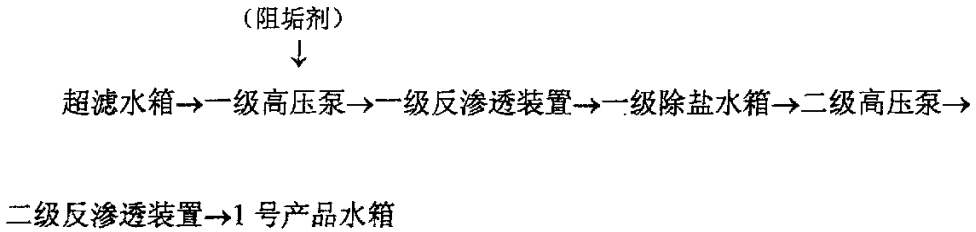
（1）一级反渗透装置技术指标

进水量：	$29 \text{ m}^3/\text{h}$
回收率：	75%
总脱盐率：	>97%
产水量：	$22 \text{ m}^3/\text{h}$
产水电导率：	$<40 \mu\text{s}/\text{cm}$

（2）二级反渗透装置技术指标

进水量：	$18 \text{ m}^3/\text{h}$
回收率：	85%(浓水回流至一级反渗透进水)
总脱盐率：	>97%
产水量：	$15 \text{ m}^3/\text{h}$
产水电导率：	$<10 \mu\text{s}/\text{cm}$

第一系列反渗透工艺流程如下：



工艺说明:

预处理水经一级反渗透处理后,其浓水中各种离子被浓缩4倍,因此在进入反渗透系统前需加阻垢剂以防止反渗透浓水侧结垢。使用高效阻垢/分散剂,可有效控制碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡结垢,对 SiO_2 、铁铝氧化物及胶体具有很强的分散效果。

原水进入反渗透之前设有不合格排放阀,当反渗透给水SDI等指标不合格时,将不合格原水排放掉。

一级反渗透装置中设有浓水自动冲洗系统,每当反渗透装置停止运行时,自动打开冲洗排水门,对膜元件进行低压冲洗,以防止膜表面受浓水污染。设置一套膜元件清洗装置,因预处理出水为超滤出水,这样大大减少反渗透清洗次数,当系统运行半年以上或当膜元件受到污染时可进行化学清洗,使膜元件恢复原有性能。反渗透膜的化学清洗是根据膜受到的不同污染情况而选择相应的清洗药剂。大致来说,清洗分为酸性清洗和碱性清洗两大类,酸性清洗主要是除去膜表面的氧化铁、Ca、Mg垢类,碱性清洗则主要应用于有机物污染的清洗。

2.2.2 第三系列反渗透工艺流程的确定

第三系列专为彩涂板生产线脱脂段第8段的脱盐水漂洗而设,水源为脱盐水漂洗回水与第一系列一级反渗透产品水的混合水,仅受轻微污染,电导率 $<100\mu\text{s}/\text{cm}$,考虑用一级反渗透装置即可达到产水要求电导率 $<10\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

第三系列反渗透装置技术指标为:

进水量:	20m ³ /h
工作温度:	45° C
循环流量:	2-3m ³ /h
回收率:	75%
总脱盐率:	>97%

产水量: $15\text{m}^3/\text{h}$
产水电导率: $<10\mu\text{s}/\text{cm}$

第三系列工艺流程为:

漂洗回用水→原水泵→精密过滤器(带反洗)→高压泵→一级反渗透装置
→第三系列产品水箱

精密过滤器的设置是为了保证反渗透设备不被水中的机械颗粒损坏,它不承担通常的过滤作用,只起保护作用。该系统设计为带反洗的精密过滤器,采用耐高温的紧密型聚丙烯滤芯,过滤精度为 $5\mu\text{m}$ 。

2.3 本章小结

反渗透对预处理的要求却比一般工艺严格得多。如果预处理未达到要求,会导致反渗透膜渗透容量下降,使组件寿命减短,需要不断更换,造成成本费用升高。反渗透进水 SDI 值在 1~3 时,反渗透膜的产水流量较好。首钢水质硬度高、含盐量高,不适合离子交换等传统的脱盐水制备方法。本章通过对比各种预处理工艺,得到结论:采用超滤做为反渗透的预处理工艺的最佳方案,SDI 值可降到 3 以下,满足反渗透进水条件,能最大限度地保护反渗透膜,延长膜的使用寿命。

与实际生产需要相结合,本脱盐水处理站分为三个系列,第一、二系列分别制备彩涂板和热镀锌生产线(预留)全厂性脱盐水用水(直流供给和各系统补水),原水是首钢污水处理厂的回用水和首钢大水池水的单独或混合供给;第三系列专为彩涂板生产线脱脂段第 8 段的脱盐水漂洗而设,原水为本漂洗段的循环回水及第一系列的部分产水作补水。这种工艺方案可以充分提高水的回用率,降低成本。

第3章 超滤+反渗透中试实验

3.1 中试实验方案

3.1.1 实验目的

实验目的：现场进行中试实验，验证和考核超滤对于现有水源的出水指标及适应性；模拟实际系统的设计和运行参数，以考核超滤和反渗透的各项技术指标能否满足彩涂板生产实际用水指标要求，通过实验数据分析，验证或完善实际系统的合理性和稳定可靠性；检验初步的经济技术指标。

技术指标要求：

反渗透：产水量 $15\text{m}^3/\text{h}$ ，脱盐率 $>97\%$ ，水回收率 $>75\%$ ，电导率 $<10\ \mu\text{s}/\text{cm}$ ，膜寿命不低于 5 年；

反渗透预处理采用超滤技术：产水量 $30\text{m}^3/\text{h}$ ，产水浊度小于 0.2NTU ，污染指数 SDI 小于 2，膜寿命不低于 5 年；

3.1.2 实验工艺流程

实验用原水为首钢实际供水，水源为首钢厂区污水处理厂经过混凝、除硬、澄清、过滤后回供首钢水源系统和首钢大水池水库水和循环冷却水等水源组成。水质报告如表 2-1。全套系统采用集中 PLC+ 上微机控制。

实验工艺流程：

原水→原水箱→原水泵→手动盘式过滤器→全自动超滤装置→超滤水箱
→高压泵→反渗透装置→出水
↑
(加阻垢剂)

3.1.3 实验装置与实际设备比较

实验装置与实际设备比较如表 3-1。

实验装置盘式过滤器采用手动。超滤膜采用 4 根 4 英寸的国产超滤膜，自动运行和反洗，可代表实际大型超滤装置的运行状态，因国产超滤膜的性能不如进口超滤膜，因此更具有挑战性。反渗透应体现反渗透装置的回收率、脱盐率等实际运行参数，故中试装置采用 4 根 4 英寸的进口反渗透膜，可代表实际大型反渗透运行参数，故中试装置采用 4 根 4 英寸的进口反渗透膜，可代表实际大型反渗

透装置的运行状态。

由于中试装置本身的限制，其设备配置（包括阀门、控制元件等）和工艺措施不如实际系统完善、齐备和先进，因而实际系统的运行结果将比实验效果好很多。

表 3-1 实验装置与实际装置的比较

Table3-1 Experiment installation compare with actual installation

序号	工艺设备名称	中试装置	实际装置
1	加杀菌剂装置	无	有
2	盘式过滤器	手动	自动
3	全自动超滤装置	国产膜	进口膜
	自动反洗	有	有
	加氯反洗	手动	自动
	清洗装置	时间短，无需	有
4	反渗透装置	有	有
	清洗装置	时间短，无需	有
5	自动控制	简单	电脑全自动

3.2 实验过程

3.2.1 实验参数

超滤运行水通量：5LMH(升/平方米膜/小时)

回流率：30%

水回收率：90%

反洗频率：每隔 30 分钟一次

正冲频率：每隔 30 分钟一次

加氯反洗频率：一次(4 月 22 日)

化学清洗频率：未做

预过滤的反洗：4 月 22 日后每天洗 2 次

反渗透的产水量：0.8m³/h

化学清洗频率：未做

3.2.2 实验过程

实验从2003年4月16日至5月15日共运行了30天,697小时,运行率96.8%。

(1) 4月22日前,由于预处理的盘式过滤器(手动)从未做过反洗处理,使盘式过滤器积累杂质较多,导致在超滤反洗时杂质堵塞电磁阀,于4月18日和19日两次被迫故障停车,以检修和更换电磁阀。

(2) 4月22日前,由于超滤的反洗程序未设正冲步骤,使超滤装置在4月18-21日通量下降较多,说明超滤膜受到了污染,被迫于4月22日进行了加氯反洗,清除了污染,同时在反洗的自控程序中增加了正冲步骤,同时要求操作人员及时对盘式过滤器进行反洗。

(3) 4月22日14:00时,原水浊度增高,超滤通量瞬时下降,但通过正常反洗后随即恢复。

(4) 5月1日,原水浊度增大较多,至使盘式过滤器堵塞,被迫停机反洗过滤头,并要求操作人员以后一天反洗2次,同时对超滤进行了加氯反洗,清除了污染后正常,一直到中试结束。

(5) 5月9日至12日,原水浊度再度增高,水温也增高,但超滤运行正常。

3.3 实验数据分析

3.3.1 超滤实验数据分析

考核超滤的产水指标主要从SDI值、浊度值和水通量的变化三个方面来分析。

3.3.1.1 超滤产水SDI值分析

共测得超滤产水SDI有效数据42个,其数据折线如图3-1。

从图中可以看出,超滤产水的SDI值均稳定在1.5以下,而且大部分小于1。其中,SDI<0.5的数据7个,占16.6%; $0.5 \leq \text{SDI} < 1$ 的数据23个,占54.8%; $1 \leq \text{SDI} < 1.5$ 的数据12个,占28.6%。说明超滤出水的SDI值完全满足反渗透的进水条件。

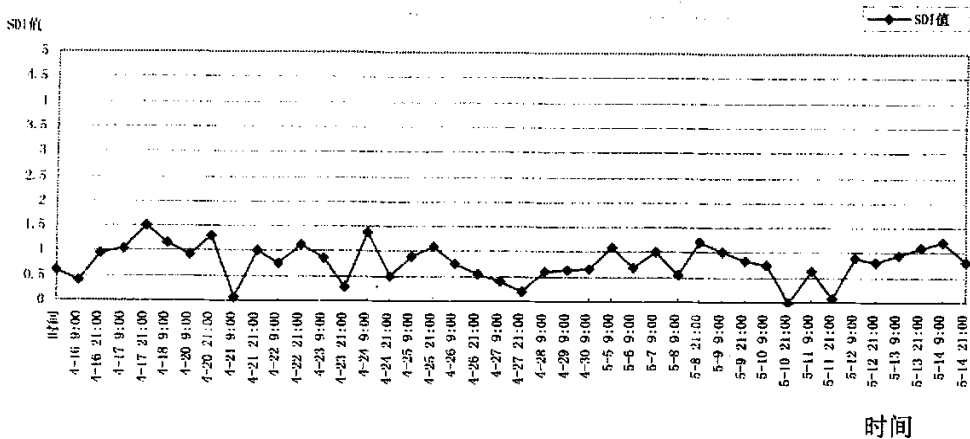


图 3-1 超滤产水 SDI 数据折线图

Fig.3-1 SDI curve of UF outflow

3.3.1.2 超滤出水浊度数据分析

原水与超滤产水的浊度折线如图3-2。

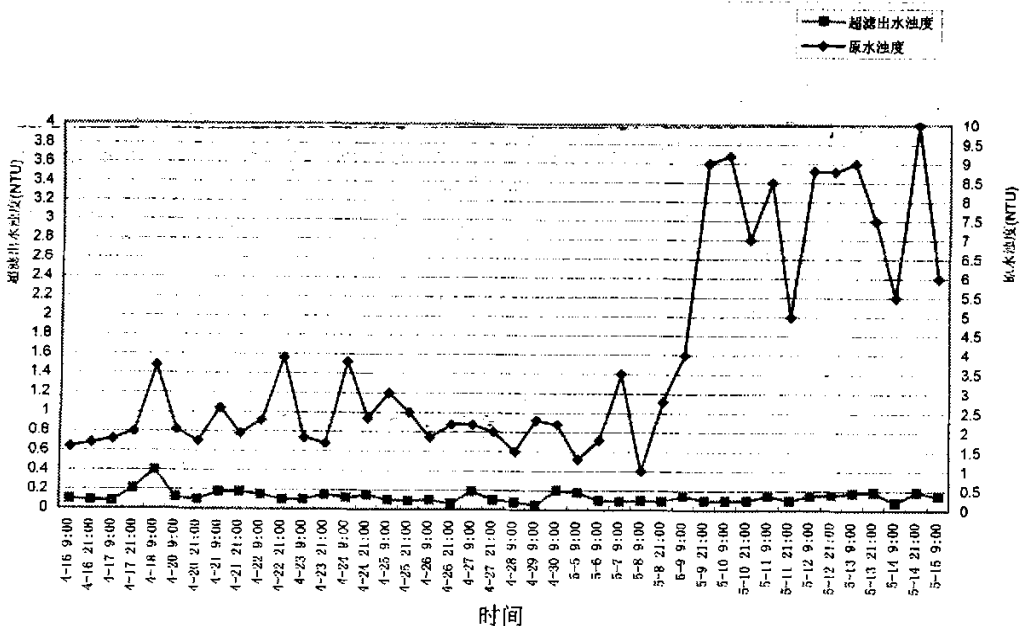


图 3-2 原水与超滤产水浊度数据折线图

Fig.3-2 Curve of turbidity value of raw water and UF outflow

原水浊度值和超滤出水浊度值效数据各测得42个,其中超滤出水浊度值<0.1的数据10个,占23.8%; $0.1 \leq$ 浊度<0.2的数据29个,占69%;浊度 ≥ 0.2 的数据3个,占7.2%。从折线图和统计数据可以看出,尽管原水浊度从0.6到10NTU,变化范围很大,但超滤产水的浊度绝大多数稳定在0.2以下,而且有近1/4的数值小于0.1,特别是5月9日后,原水浊度突然增高很多(1.04~10NTU),而超滤产水全部稳定在0.2NTU以下。可见,超滤膜的性能非常出色,说明超滤膜在本系统的进水条件下是完全可以胜任的,这是其它工艺设备无法相比的。

3.3.1.3 超滤产水的水通量变化分析

超滤产水的水通量变化折线如图3-3。

由图中可看出:4月22日前,由于预处理的盘式过滤器(手动)从未做过反洗处理,超滤的反洗程序未设正冲步骤,使盘式过滤器积累杂质较多,导致4月20、21日超滤产水通量下降较多,说明超滤膜受到了污染,被迫于4月22日进行了加氯反洗,清除了污染,同时在反洗的自控程序中增加了正冲步骤,水通量恢复正常,并且在4月22日后运行稳定在60~65LMH。

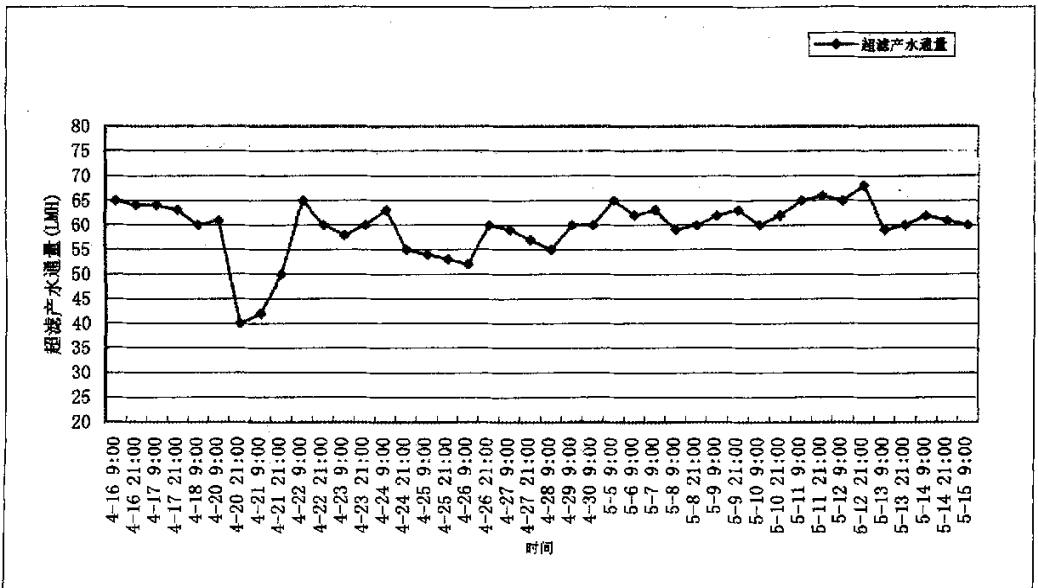


图 3-3 超滤产水通量数据折线图

Fig.3-3 Curve of flux of UF outflow

3.3.1.3 超滤实验小结

从以上实验过程可以看出,超滤预处理操作的改善和超滤本身反洗程序的完善对于超滤装置稳定、高效的运行起到至关重要的作用。在整个实验过程中,尽管超滤的水通量由于预处理操作、反洗程序以及阀门、泵的故障原因,有不稳定的现象,并且受到了污染,但是出水的SDI和浊度始终保持稳定并达到反渗透的进水条件,而且超滤本身的压差也一直稳定在0.1-0.3Mpa,通过改进预处理的操作和超滤的反洗程序以及加氯反洗后(未进行化学清洗),超滤的水通量均能很快恢复稳定。而在实际系统中,预处理盘式过滤器的操作是自动控制,超滤的自动反洗程序非常完善(包含了正冲和加氯反洗步骤)完全可以保障系统在进水条件下的运行安全,本中试装置在后一阶段的稳定运行,也验证了这一点。

3.3.2 反渗透实验数据分析

考核反渗透产水的指标最主要的是电导率,其它还有回收率、脱盐率等。

3.3.2.1 反渗透进水、出水电导率分析

电导率是考核水中含盐量的重要指标,根据在线电导率仪记录的数据,绘制出反渗透进水(即超滤出水)和出水的电导率折线图如图3-4。

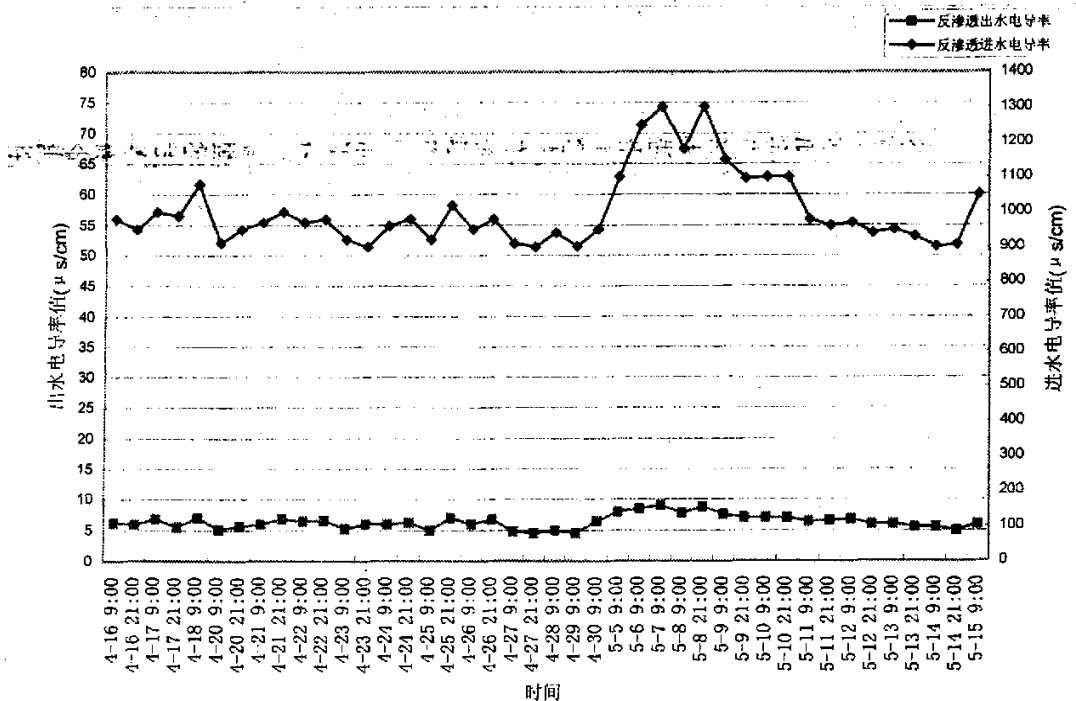


图 3-4 反渗透进水、出水电导率折线图

Fig.3-4 Curve of RO inflow and outflow

从图中可以看出，反渗透进水的电导率在 900~1300 $\mu\text{s/cm}$ 之间，经过反渗透装置处理后，出水电导率全部达到 10 $\mu\text{s/cm}$ 以下，而且绝大多数在 4.8~7 $\mu\text{s/cm}$ 之间，达到了生产用水电导率的要求 $<10 \mu\text{s/cm}$ 。从图中显示：反渗透的产水电导率随着进水电导率的增加而略有增大，但水温的波动也影响到产水电导率，产水电导率随着水温的增大也会增大。

3.3.2.2 反渗透装置脱盐率的计算

衡量水中含盐量的最简便和迅速的方法是测定水的电导率，因为组成水含盐量的主要物质为离子，而离子具有导电性，水本身的电导率非常小，所以只要水中含有少量杂质离子，它的电导率便可反映出水中杂质离子的多少^[39]。一般情况水的电导率越高，其含盐量越大。但水温也会对水的电导性能产生一定的影响。暂不考虑温度对水是导率的影响，通过对进、出水的电导率的测定，可计算出反渗透装置的脱盐率，计算公式为：

$$\text{脱盐率} = 1 - \frac{\text{反渗透产水电导率}}{\text{反渗透进水电导率}} \times 100\%$$

将实测的反渗透进水和产水的电导率数据进行计算，得到的脱盐率全部在 99% 以上，达到了产水的要求指标 $>97\%$ 。

3.3.2.3 反渗透装置回收率的计算

在保证高的脱盐率的同时，确保一定的回收率，将大大降低系统的处理成本。反渗透的回收率计算公式如下：

$$\text{回收率} = \frac{\text{反渗透产水流量}}{\text{反渗透产水流量} + \text{浓水流量}} \times 100\%$$

将实测的反渗透进水和产水的电导率数据进行计算，得到的回收率在 72.6~78.3% 之间，其中 92% 的数据达到了产水回收率 $>75\%$ 的要求指标。

根据反渗透原理：回收率低，脱盐率就高，而回收率高脱盐率就低。系统要

求回收率 $>75\%$ ，脱盐率 $>97\%$ ，而本装置的脱盐率在 99% 以上，如果在实际设计中提高一些回收率，脱盐率也会达到 97% 以上。

3.3.2.4 反渗透实验小结

本中试系统的反渗透装置完全模拟实际系统的设计参数，即回收率为 75% ，在此条件下，脱盐率应达到 97% 以上。从实验过程来看，反渗透装置基本一直保持着较高的回收率($72\%-78\%$)，而反渗透的脱盐率基本维持在 99% 以上，5月12日，原水水温升高至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，反渗透脱盐率略有下降，后降低了回收率，浓缩倍率也随之下落，而脱盐率提高了，此后一段时间采取较低的回收率（浓缩倍率）运行，可明显发现反渗透的脱盐率有明显提高，这也证明了回收率（浓缩倍率）低、脱盐率就高，而回收率（浓缩倍率）高、脱盐率就相对较低的原理。反渗透的产水电导率随着进水电导率的增加而增大，由于脱盐率随着水温的增大而降低，所以产水电导率随着水温的增大也会增大。

从以上实验数据的分析可以看出，本中试系统的反渗透装置在实际系统的设计参数（即回收率为 75% ）的条件下，脱盐率完全可以达到 97% 以上，而且绝大多数的脱盐率可达 99% 以上。

3.4 本章小结

通过中试实验的运行及实验数据分析，可以得出以下结论：原水通过超滤装置可以将SDI值稳定地降低到 1.5 以下，而且大部分小于 1 ；将浊度值从原水的 $0.6\sim 10\text{NTU}$ 稳定地降低到出水的 0.2NTU 以下，同时在实际系统的设计参数和运行条件下考核超滤膜的水通量，完全达到稳定运行。通过自动的反洗或加氯反洗即可改善超滤膜的轻微污染。起滤产水指标非常优秀，对于本系统的进水条件是完全胜任的。反渗透进水的电导率在 $900\sim 1300\text{ }\mu\text{s/cm}$ 之间，经过反渗透装置处理后，出水电导率全部达到 $10\text{ }\mu\text{s/cm}$ 以下，而且绝大多数在 $4.8\sim 7\text{ }\mu\text{s/cm}$ 之间，达到了生产用水电导率的要求 $<10\text{ }\mu\text{s/cm}$ 。反渗透在实际系统的设计参数和运行条件下考核，在回收率为 75% ，脱盐率可以达到 97% 以上，完全可达到产水技术指标要求。

综上所述，超滤+反渗透的实验装置对于首钢水质的脱盐处理是成功的，

完全可达到彩涂板生产的水质要求。

第4章 实际工艺参数计算及工艺说明

4.1 系统设计导则及膜通量、数量的计算

4.1.1 设计导则

4.1.1.1 系统中平均膜通量的计算

根据系统的出水量和膜数量可计算出平均膜通量:

$$\text{平均膜通量} = \frac{\text{出水量}}{\text{单根膜面积} \times \text{膜数量}}$$

膜通量的公制单位为 LMH, 各个膜厂家通用的平均膜通量导则如表 4-1^[40]。

表 4-1 平均膜通量导则

Table4-1 Leading rule of average flux of flim

水源	平均膜通量/LMH
处理后的地表水(SDI=3~5)	13.6-23.8
地下水(SDI<3)	23.8-30.6
超滤产水(SDI<2)	17.0-37.4

4.1.1.2 系统中膜数量的计算

根据膜通量的设计导则和系统出水量, 可计算系统的膜数量:

$$\text{设计最少膜数量} = \frac{\text{出水量}}{\text{单根膜面积} \times \text{导则中规定的最大膜通量}}$$

4.1.2 膜通量、数量的计算

4.1.2.1 超滤膜的计算

本系统采用美国海德能公司生产的 HYDRAcap 中空纤维超滤膜组件。选用 60 英寸长的膜组件 (膜面积为 46m²)。根据水量要求, 产水量应为 30 m³/h, 根据原水水质条件分析, 每支膜组件产水量设计为 3.5 m³/h, 则超滤组件数量为 10 支, 则超滤系统的膜通量为:

$$\begin{aligned} \text{膜通量} &= \frac{\text{出水量}}{\text{单根膜面积} \times \text{膜数量}} \\ &= \frac{30000}{46 \times 10} = 65.2 \text{ LMH} \end{aligned}$$

4.1.2.2 反渗透膜的计算

反渗透膜是反渗透系统的核心，是脱盐的关键部件。膜元件的选取主要依据原水水质条件和产品水水质要求等具体参数。本系统选用了国际市场知名品牌：美国 DOW 公司反渗透膜。

一系列的一级反渗透产水为 22 m³/h，其中部分用于第三系列的补水，补水为 4-5 m³/h。选用反渗透膜为 BW30-365FR 系列抗污染膜（膜面积为 34m²）。一系列的二级反渗透产水为 15 m³/h，选用高脱盐率低压复合膜元件 BW30-400。

二级 RO 产水量为 15m³/h。根据表 4-1 的平均膜通量导则，可计算二级反渗透膜的最少膜数量：

$$\begin{aligned} \text{设计最少膜数量} &= \frac{\text{出水量}}{\text{单根膜面积} \times \text{导则中规定的最大膜通量}} \\ &= \frac{15000}{34 \times 37.4} \approx 12 \text{ 根} \end{aligned}$$

计算得出二级膜数量最少为 12 支，为提高系统回收率，采用二段式排列，方式为 2: 1，三根压力容器，每根压力容器内装 5 支 BW30-400，共计 15 支，产水有较大余量，其浓水量 2.65 m³/h 回到一级进水，给水量为 17.65m³/h。

一级 RO 产水量应为 22m³/h。计算一级反渗透系统膜数量：

$$\begin{aligned} \text{设计最少膜数量} &= \frac{\text{出水量}}{\text{单根膜面积} \times \text{导则中规定的最大膜通量}} \\ &= \frac{22000}{34 \times 37.4} \approx 18 \text{ 根} \end{aligned}$$

设计回收率为 75%，为提高系统回收率，采用二段式排列，方式为 3: 2，五根压力容器，每根压力容器内装 5 支 BW30-365FR，共计 25 支，用 DOW 公

司计算软件 ROSA5.0 符合系统要求，产水有较大余量。

4.2 工艺系统说明

4.2.1 一般说明

本系统是根据原水水质情况和对产水水质要求以及针对首钢水质的中试试验而设计的。系统的配置和设置完全能够满足在进水条件下的要求，以全自动、节能、操作简单、环保及安全为原则，并保证系统能长期稳定和连续运行。由于第一、二系列和第三系列的水源差别很大，故本系统分别进行配置但最终出水也可以互为备用，以达到系统设计和资源利用的最优化。

4.2.2 工艺流程系统图

4.2.2.1 第一、二系列工艺流程图

第一系列与第二系列处理方案相同，水处理装置各自独立，第二系列预留在二期进行建设。第一、二系列工艺系统图相同，见图 4-1。

4.2.2.2 第三系列工艺流程图

第三系列原水为生产线上第八个水槽的漂洗回用水和部分补水(补水量为 $4\sim 5\text{m}^3/\text{h}$)，补水为第一系列的一级反渗透产品水，其工艺系统流程图见图 4-2。

4.2.3 第一、二系列工艺系统说明

4.2.3.1 预处理工艺说明

原水箱体积为 100m^3 ，原水泵两台，一用一备，单台流量为 $40\sim 45\text{m}^3/\text{h}$ ，扬程为 $40\sim 44\text{m}$ 。

(1) 盘式过滤器

超滤的进水水质要求悬浮颗粒物粒径 $<100\mu\text{m}$ ，因此原水进入超滤装置之前，首先经过盘式过滤器过滤处理。盘式过滤器具有以下特点：

- 精确过滤：可根据用水要求选择不同精度的过滤盘，可选规格有 20μ 、 50μ 、 100μ 等。

- 高效反洗：高速而彻底的反洗，只在 20 秒时间（需要设定）内即可完成，自用水率 $<2\%$ 。

- 全自动运行，连续出水，过滤器组内反洗过程交替进行，工作反洗间自动切换，连续出水，系统压力损失小。

- 标准模式化设计，占地面积小，运行可靠维护简单。

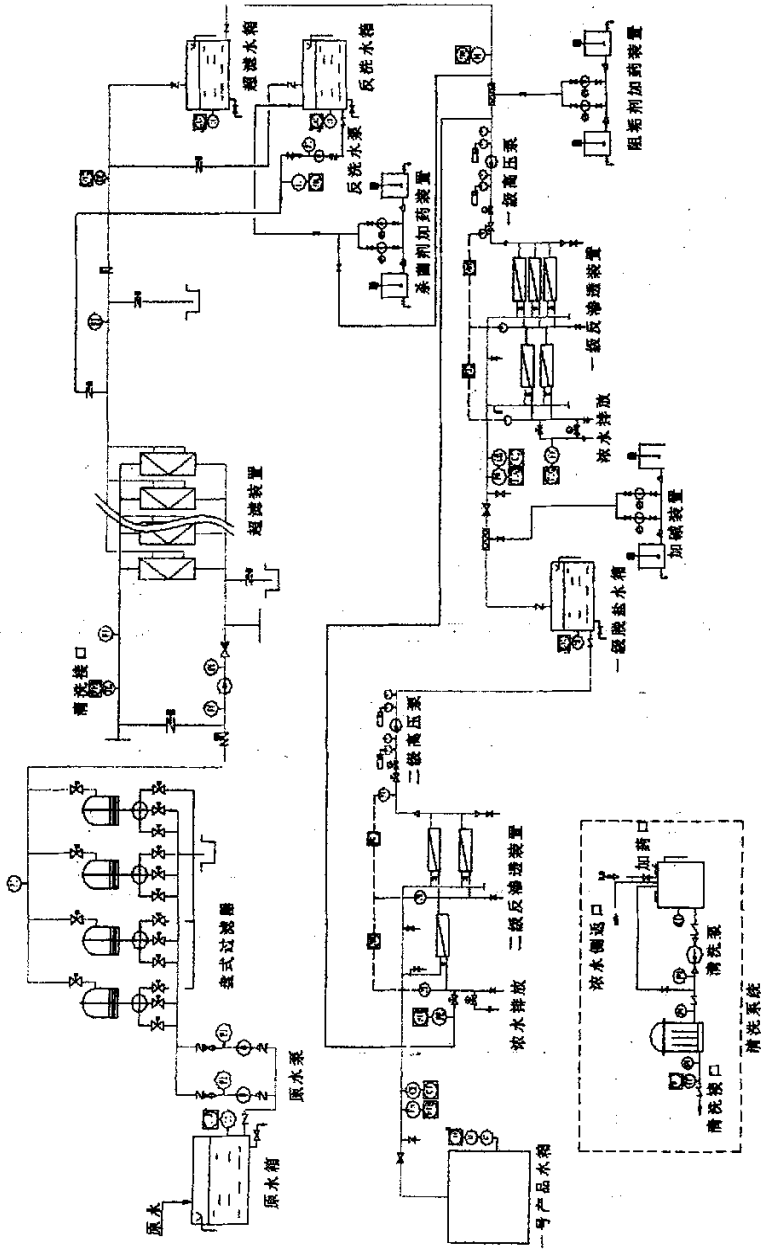


图 4-1 第一系列脱盐水系统图

Fig.4-1 System drawing of No.1 desalting water

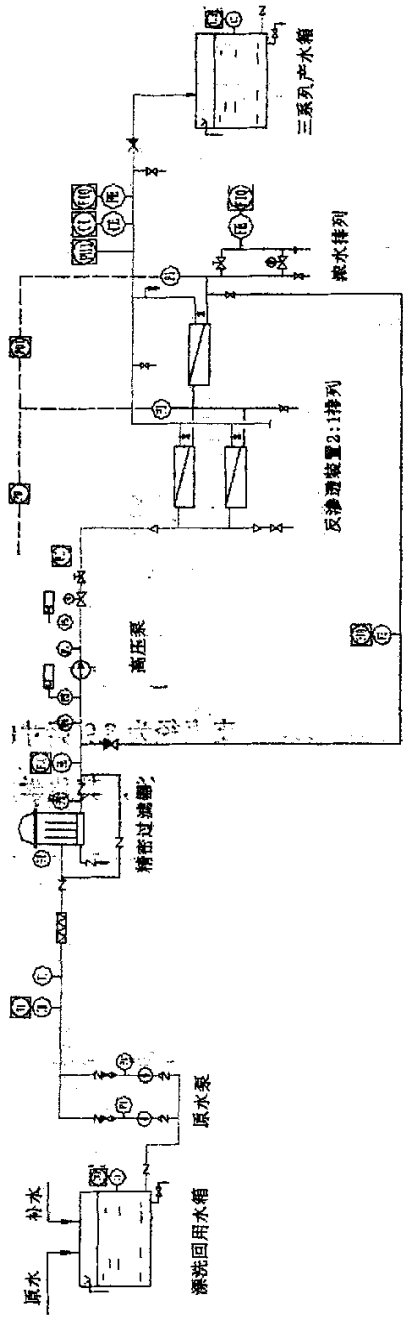


图 4-2 第三系列脱盐水系统图
Fig.4-2 System drawing of No.3 desalting water

- 使用寿命长。

盘式过滤器选用以色列 ARKAL 公司生产的 2SK-4 型盘式过滤器,过滤精度 $50\mu\text{m}$ 时过滤流量为 $45\text{m}^3/\text{h}$ 。过滤器全自动运行,连续出水;过滤器进出口装有压力表和压差表,根据运行时间(需要设定)对 4 个过滤头逐一进行自动反洗。

2SK-4 型盘式过滤器主要技术参数:

过滤头规格: 2"

过滤头数量: 4 只

过滤精度: $50\mu\text{m}$

产水量: $45\text{m}^3/\text{h}$

工作压力: 0.3-0.8MPa

反洗压力: 0.28-0.6MPa

反洗时间: 5-20 秒可调

反洗水用量: <100 升/单个过滤头

过滤头材质: 增强聚酰胺塑料

(2) 超滤装置

选用海德能超滤装置。采用美国海德能公司生产的进口 HYDRAcap 中空纤维超滤膜组件,其平均截留分子量为 150,000,一支直径为 8.9 英寸的海德能超滤膜组件包含大约 12,000 条内径为 0.8mm 的中空纤维丝,其化学成分为聚醚砜。水在 0.1~0.4MPa 的压力下透过滤膜,微粒则被截留在膜的内表面。由于膜的微孔很小,可有效地除去细菌、微生物在内的所有悬浮物。当污染物在膜表面积聚,产水量下降时,用大流量的反洗水冲洗膜表面,恢复膜的过滤性能,具有优异的抗污染性和可恢复性。

选用 60 英寸长膜组件,单套产水量应为 $30\text{m}^3/\text{h}$ (自用水率按 15%计),每支产水量 $3.5\text{m}^3/\text{h}$,第一系列超滤组件数量为 10 支。

盘式过滤器出水进入超滤膜组件,给水在膜表面呈错流运行状态,即一部分水透过膜表面成为产品水,另一部分水沿膜表面流动,可以将截留在膜上的杂质冲走,该部分水从膜组件出来后,作为回流水经升压泵升压后回至超滤组件的入口。

由于物理吸附、化学吸附等多种原因,进入膜孔内部的微粒不能被反洗完全

除去，所以每次反洗后，膜的过滤能力并不能完全恢复到初始水平，而是随着每一个过滤—反洗的周期的重复，膜的过滤阻力逐渐增加，为了补偿阻力增加而造成的流量下降，控制系统自动增大过滤压力，这样，正常生产经过一段相当长的时间后运行压力增加到上限，额定生产流量还不能保持，这时就需要使用化学清洗液对超滤膜进行化学清洗。通过化学作用使膜表面的吸附物分解，从而使膜的过滤性能得到很好的恢复^[41]。一般来说，经过化学清洗后，膜的过滤能力可以完全恢复到初始水平，设备又可以恢复正常生产。化学清洗装置包括清洗水箱、清洗泵、保安过滤器及流量控制显示等。

超滤装置主要技术参数：

产水量：30m³/h

回收率：85%

材料：亲水性聚醚砜

类型：内压式中空纤维

长度：1680mm

直径：250mm

单支膜面积：46 m²

使用年限：5 年以上

最大进水压力：0.4MPa

PH 范围：2-13

反洗频率：15~60 分钟一次

4.2.3.2 反渗透系统工艺说明

(1) 反渗透装置

根据原水条件，一级反渗透产水含有二氧化碳，不能直接用反渗透除去，需在一级反渗透产品水中加氢氧化钠调节其 PH 值为 8.0~8.3，送至一级反渗透水箱（第一系列与第二系列共用）。考虑第三系列补水部分，水箱容积设计为 30 m³。再经高压泵进入二级反渗透系统，产水电导率在 10 μs/cm 以下，送至 1 号产品水箱（一、二系列共用）。

反渗透膜是反渗透系统的核心，是脱盐的关键部件。膜元件的选取主要依据原水水质条件和产品水水质要求等具体参数。本系统选用了国际知名品牌：美国

DOW 公司的 BW30-365FR, 脱盐率可达到 99.5%。

FR 系列是 Filmtec 开发的第二代抗污染膜产品, 它是针对生物污染膜的关键, 如何减小和抵抗膜对微生物的吸附, 研究专家们认为增加膜表面的光滑度是首要的一环。他们用大量的事实, 在电子显微镜照片上所提供的资料的基础上, 在多种影响污染因素中找到了: 光洁度高于传统 40% 的 FR, 最大程度地抑制了微生物附着; 其膜元件流量损失小, 易于清洗, 并且压差不到普通膜的一半的抗污染膜。抗污染膜已广泛应用于污染较严重的地表水、生活污水、工业废水的处理, 实际应用结果证明, 其抗污染性比普通膜元件确有很大的提高。

反渗透装置排列方式和膜元件数量的选取主要取决于所选膜元件的性能、原水水质、产品水量和回收率的要求。排列方式不合理、膜元件数量不足或过多, 都会加速膜元件的污染或结垢, 给实际运行带来许多问题^[42]。

压力容器是容纳膜元件的环氧玻璃钢耐压外壳, 承压为 300psi (约为 21bar)。本系统中采用美国 CODELINE 公司产品, 型号为 80A30-5, 内装 5 支膜元件, 外型美观, 拆装方便, 无泄漏。二级反渗透和高压泵安装在同一滑架上, 结构紧凑, 运行控制方便可靠。

原水进入反渗透之前设有不合格排放阀, 当 RO 给水 SDI 等指标不合格时, 将不合格原水排放掉。

一级反渗透装置中设有浓水自动冲洗系统, 每当反渗透装置停止运行时, 自动打开冲洗排水门, 对膜元件进行低压冲洗, 以防止膜表面受浓水污染。

设置一套膜元件清洗装置, 因预处理出水为超滤出水, 这样大大减少反渗透清洗次数, 当系统运行半年以上或当膜元件受到污染时可进行化学清洗, 使膜元件恢复原有性能。反渗透膜的化学清洗是根据膜受到的不同污染情况而选择相应的清洗药剂。大致来说, 清洗分为酸性清洗和碱性清洗两大类, 酸性清洗主要是除去膜表面的氧化铁、Ca、Mg 垢类, 碱性清洗则主要应用于有机物污染的清洗。

反渗透装置技术指标

一级反渗透装置技术指标

进水量: 29m³/h

回收率: 75%

总脱盐率: >97%

产水量：22m³/h

产水电导率：<40 μs/cm

二级反渗透装置技术指标

进水量：18m³/h

回收率：85%(浓水回流至一级反渗透进水)

总脱盐率：>97%

产水量：15m³/h

产水电导率：<10 μs/cm

(2) 阻垢剂加药单元

预处理水经一级反渗透处理后，其浓水中各种离子被浓缩4倍，因此在进入反渗透系统前需加阻垢剂以防止反渗透浓水侧结垢。使用高效阻垢/分散剂，可有效控制碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡结垢。

阻垢剂加药单元包括二台溶液箱和二台计量泵，计量泵加药量可根据给水流量的变化自动按比例调整。计量泵选用进口隔膜计量泵，耐腐蚀无泄漏，运行可靠。

(3) 高压给水泵

反渗透系统为二级，各级分别设置高压泵。反渗透高压泵是为反渗透过程提供动力的给水泵，工作压力在1.0~1.5MPa（与水温及含盐量有关）。一级高压泵流量30~35m³/h，扬程150m，选用质量可靠的丹麦格兰富高压不锈钢泵。二级高压泵流量为20~25m³/h，扬程100m，材质316S.S，选用质量可靠的丹麦格兰富高压不锈钢泵。

(4) 电动慢开门

高压给水泵出口设有电动慢开门，电动慢开门的作用是为了防止给水泵启动或停止时对反渗透元件发生的突然的瞬间水流冲击的水锤作用。水锤是高频率水流形成的强大水力冲击，它可能造成膜元件的膜口袋的层间错位以致使膜损坏。本系统设置了蝶阀，配套小型电动马达控制器，可以在扭矩力196N·M(20kgf·m)下，以30W的动力25秒内完成阀门的开关，因而流量的增减是渐变的，对反渗透运行起到保证安全的作用。

(5) 压力保护

为了保护高压泵的正常安全运行,在高压泵的进口和出口分别设置了低压开关和高压开关,它们保证了高压泵不会在缺水的情况下运行出现泵的空穴现象而损坏泵,也不致因出口压力过高而造成膜损坏。

4.2.4 第三系列工艺系统说明

第三系列的水源为脱盐水漂洗回水与第一系列一级反渗透产品水的混合水,仅受轻微污染,温度较高,在50℃左右,电导率 $<100\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

产水要求电导率 $<10\mu\text{s}/\text{cm}$,温度为50℃,PH值8~9可调。

漂洗回用水温度一般在50℃左右,常规反渗透系统不能胜任,因产品水仍有温度要求,所以选择耐高温的反渗透系统,无其它温度处理措施,系统简单,安全可靠,运行稳定。

4.2.4.1 精密过滤器

漂洗回用水经不锈钢水泵送到精密过滤器,精密过滤器的设置是为了保证反渗透设备不被水中的机械颗粒损坏,它不担当通常的过滤作用,只起保护作用。该系统为带反洗的精密过滤器,过滤精度为 $5\mu\text{m}$ 。

4.2.4.2 反渗透系统

反渗透装置技术指标为:

进水量: $20\text{m}^3/\text{h}$

工作温度: 45°C

循环流量: $2\sim 3\text{m}^3/\text{h}$

回收率: 75%

总脱盐率: $>97\%$

产水量: $15\text{m}^3/\text{h}$

产水电导率: $<10\mu\text{s}/\text{cm}$

反渗透系统采用美国进口 OSMONICS 耐高温的高脱盐率膜元件,能在50~60℃条件下正常除盐,最大耐受温度可到90℃。此膜元件的特性如下:

最高操作压力: 4.1MPa

进水温度: 50℃

给水 PH 范围: 2~10

进水 SDI 值: <3

平均脱盐率: 99.4%

每支膜产水流量: $35\text{m}^3/\text{D}$

本系列反渗透装置处理水质为漂洗回用水和第一系列一级反渗透产水作补水, 水的电导率小于 $100\mu\text{s}/\text{cm}$, 反渗透装置产水量 $15\text{m}^3/\text{h}$, 水的回收率设计为 75%, 产水电导率 $<10\mu\text{s}/\text{cm}$ 。因此, 反渗透装置设为一级二段式 2: 1 排列, 为三只压力容器, 每个容器内装 5 支膜元件, 共计 15 支。除盐水送入 3 号产品水箱, 水箱容积为 50m^3 。

4.2.5 仪表及控制系统说明

4.2.5.1 仪表系统

(1) 超滤装置的仪表系统

超滤装置上分别设产品水和回流水流量计, 可监视瞬时流量, 记录累积流量。超滤水箱上装设液位计, 在线监视水箱液位。每套超滤装置进水设有压力控制器, 防止和保护超滤装置。超滤系统设仪表控制盘一块, 将流量、压力等监测仪表集中布置。

(2) 反渗透装置的仪表系统

反渗透装置的入口装设流量计, 除可监视瞬时流量, 记录累积流量外, 还可发出 $4\sim 20\text{mA}$ 信号控制计量泵加药量。每级反渗透设产品水流量计、浓水流量计和浓水回流流量计, 根据这三个流量值观察反渗透的运行状况, 调节系统回收率。

一级反渗透产品水设有 PH 仪, 在线监测产品水 PH 并控制计量泵的加碱量。一级除盐水箱和产品水箱装设液位计, 在线监视水箱液位。

反渗透的进水和产水分别装设电导率表, 具备显示产水电导率和高、低限报警功能。

各级高压泵进出口、反渗透装置一、二段、浓水侧分别装设压力表, 以监视运行压差的变化。

反渗透系统设有就地仪表盘 1 块, 就地反渗透压力表盘 1 块, 将反渗透系统的压力、流量、电导率等测量仪表集中装设在仪表盘, 便于维护管理和监测。

4.2.5.2 控制系统

(1) 超滤装置的控制系统

超滤装置的自动运行、杀菌剂加药、自动水反洗。超滤出水水箱和超滤装

置的连锁启停运行。超滤装置进水压力保护，异常状况的监测和报警。

每套超滤装置和杀菌剂加药单元设就地操作箱，箱上设有自动/手动选择开关，既可以由 PLC 控制程序操作，也可以在就地电控箱上就地操作。

系统配备相应的声光报警装置，可对系统异常运行状态进行报警提示。

(2) 反渗透装置的控制系統

反渗透装置的自动启、停、冲洗操作。由 PLC 控制完成包括阻垢剂计量泵、高压泵、电动慢开门的顺序启动和停止。停运时反渗透装置的自动低压冲洗。各转动设备的运行监测和报警。

每套反渗透装置和阻垢剂加药单元设就地操作箱，箱上设有自动/手动选择开关，既可以由 PLC 控制程序操作，也可以在就地电控箱上就地操作。

系统配备相应的声光报警装置，可对系统异常运行状态进行报警提示。

(3) PLC 控制系统

现场所有的控制监测内容均通过 PLC 来实现，同时 PLC 与上位机进行通讯，实现上位机的监控功能。

设一套监控系统 and PLC 控制系统，由 PLC 和工控机完成对原水泵、盘式过滤器、超滤装置、反渗透装置的监测和控制。进行数据处理，如量程转换、上下限报警等。对现场多介质过滤器、超滤装置、反渗透装置和原有部分阀门在计算机显示屏上进行远程控制。

第 5 章 脱盐水处理实际运行状况研究

5.1 实际运行状况综述

首钢彩涂板生产线脱盐水处理站于 2003 年 10 月建成投入运行,至今已运行一年半的时间,方式为间歇式运行,运行状况良好,出水水质稳定。期间超滤和反渗透各进行了一次化学清洗。2004 年 10 月反渗透装置进水与浓水压差较大,进行了一次化学清洗。2005 年 2 月超滤装置进、出水压力差较大,进行了一次化学清洗。图 5-1 为首钢彩涂板脱盐水处理系统的照片。

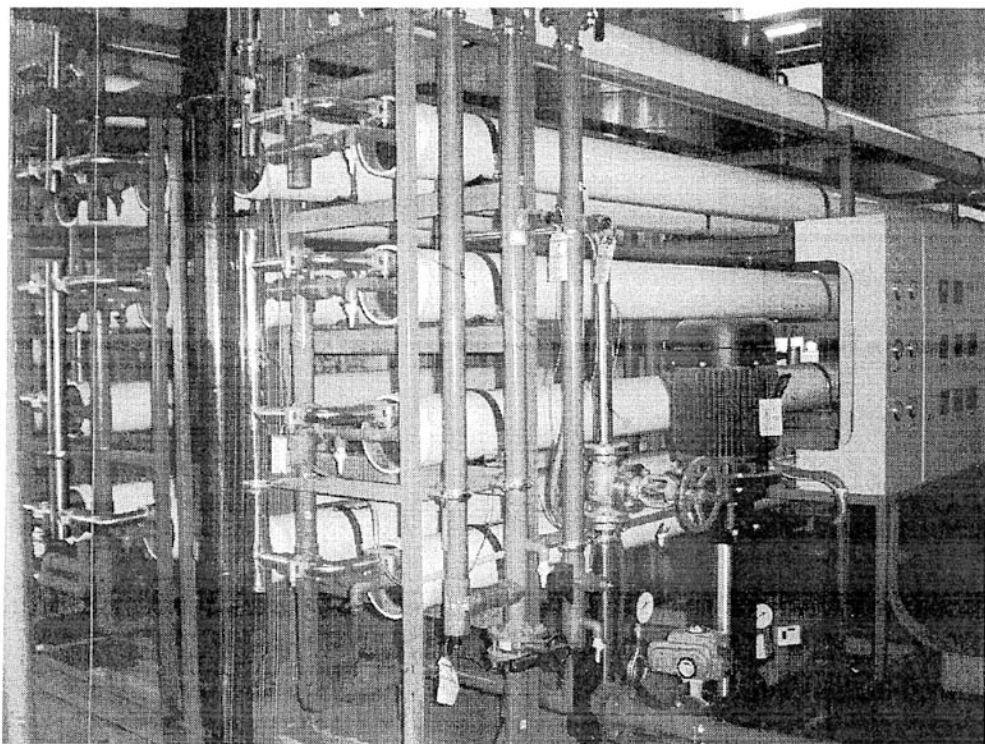


图 5-1 首钢彩涂板脱盐水处理系统

Fig.5-1 Desalting water system of Shougang coil coating line

5.2 超滤系统实际运行状况研究

5.2.1 超滤装置产水效果

本套系统至今已运行将近一年半时间,前三个月跟踪进行超滤产水 SDI 值和

浊度值监测。每周取水样两次，测得 SDI 值和浊度值各 25 个，SDI 值全部在 1 以下，在 0.5~0.8 之间的数值占 84%；浊度值全部小于 0.2，在 0.1 以下（包括 0.1）的数值占 56%，以后不定期抽测，得到超滤 SDI 值全部在 1 以下，浊度值全部小于 0.2。

从以上数据可以看出，实际运行中超滤产水情况明显比中试实验中的产水情况更好，超滤膜的性能非常出色，说明超滤膜装置做为反渗透的预处理工艺是完全胜任的，这是其它预处理工艺设备无法比拟的。

5.2.2 操作压力对超滤产水量的影响

初始调试期，由泵提供不同的操作压力，考察操作压力对超滤装置的水通量及其截留率的影响关系，如图 5-2 所示。

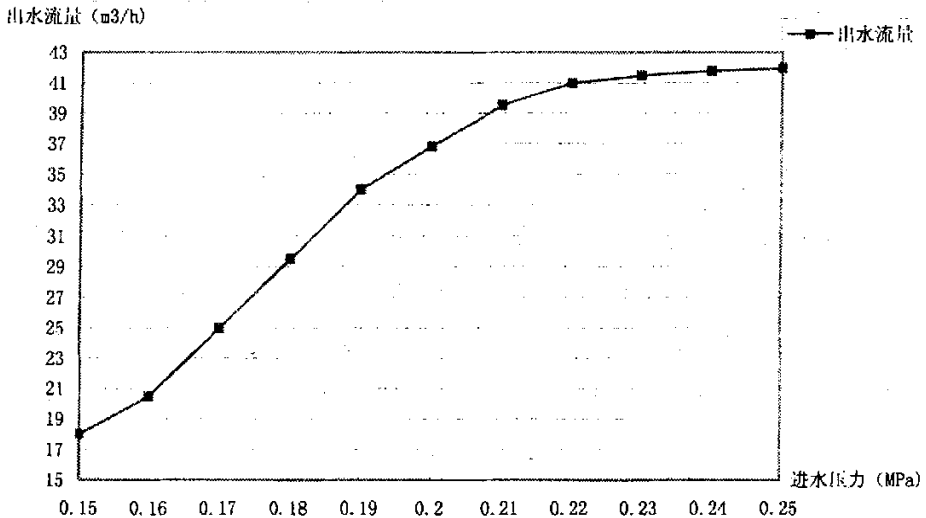


图 5-2 压力对超滤产水量的影响曲线

Fig.5-2 Influencing curve of UF outflow by pressure

由图 5-2 可以看出：当压力从 0.15Mpa 升高到 0.22Mpa 时，超滤产水量随着压力的升高而升高，且大致成线性关系，但当压力继续升高时，产水量与压力的关系由线性逐渐变成曲线，相对来说水通量减小了。这说明随着压力的进一步提高，可以使超滤膜压密，且由于溶质分子在压力差的作用下，堵塞超滤膜微孔的现象随着压力的上升而加剧。另外，高分子及胶体物质在膜表面的积累会形成一

个凝胶层，即所谓的第二动态膜（浓差极化），这层动态膜的形成严重影响了液体流动的状态，增加了溶剂低分子物质的透过阻力，致使增加的外界压力与所产生的阻力相平衡其结果只能使凝胶层的厚度增加，而无法再使水通量升高。因此，超滤装置应尽可能在低压力下运行。本装置的最佳操作压力为 0.20~0.22Mpa。

5.2.3 进水温度对超滤性能的影响

据资料显示，超滤水通量随着温度的升高而直线上升，由于温度的升高可以降低料液的粘度，从而改善料液的流动状态，使水分子更容易透过超滤膜，因而水通量上升^[43]。

本套装置在实际运行过程中，超滤进水温度冬季水温最低时为 10°C 左右，夏季水温最高可达 30°C。图 5-3 为 2003 年 11 月~2004 年 9 月中超滤进水水温变化对超滤出水流量的影响。图中所取数据为超滤进出口压差均为 0.08Mpa 时（压差稳定时可认为超滤膜污染情况较轻，可忽略不计）的温度变化所对应的出水流量。

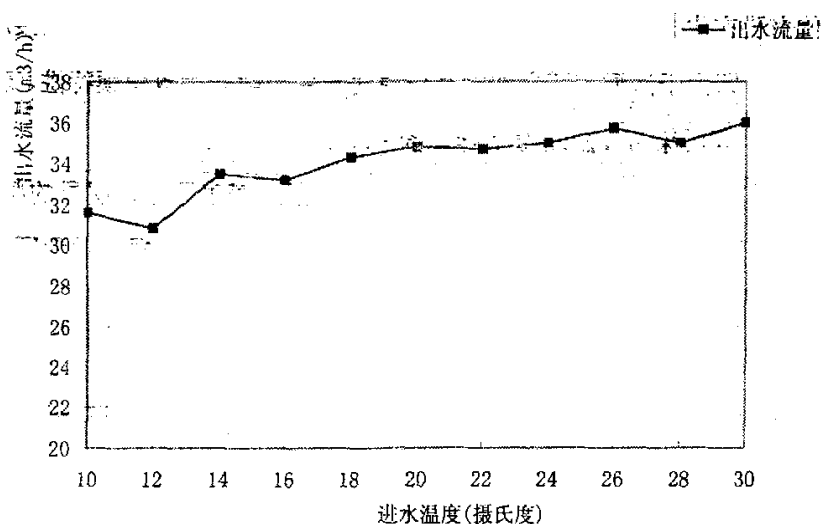


图 5-3 温度对超滤产水量的影响曲线

Fig.5-3 Influencing curve of UF outflow by temperature

从图 5-3 可以看出：实际运行中，超滤产水量随着温度的升高而升高，但水温最低时产水量均在设计值（30m³/h）之上。由此说明本套超滤装置在实际运行中，由于正常的季节温度变化而使水温变化（10°C~30°C），对超滤的产水量

影响完全可以达到设计产水量，满足生产要求。

5.2.4 超滤装置的污染原因及解决办法

5.2.4.1 超滤过程的膜污染

超滤膜在使用过程中，一个主要的问题是透过流量随着运行时间的延长而降低。造成超滤通量的降低的原因主要有以下几项：

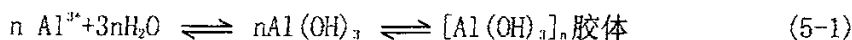
(1) 浓差极化 它使膜面上溶质局部的浓度增加，即边界层流体阻力增加（或局部渗透压的升高），将使传质推动力下降和渗透通量降低。

(2) 膜孔的阻塞 由于被分离溶质（尤其是大分子）与膜的相互作用将在膜表面或膜孔内产生吸附或沉淀，膜孔道的阻塞使膜透过流量降低。

(3) 凝胶层的出现及其固化 在低流速、高溶质浓度下，浓差极化使膜面达到或超过溶质饱和溶解度时，将有凝胶层出现，导致膜的透过量不依赖于所加压力，引起膜通量的急剧下降。浓差极化的严重恶化还将导致凝胶层的固化^[44]。

膜污染是指处理物料中的微粒，胶体粒子或溶质大分子，由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的膜表面或膜孔内吸附，沉积造成膜孔径变小或堵塞，使有膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化^[45]。一旦料液与膜接触，膜污染即开始，即由于溶质与膜之间相互作用而产生吸附开始改变膜特性。若超滤膜选择不当，膜污染可使膜通量下降 20%~40%，严重时下降 80%。

在我厂超滤+反渗透运行了一年后，发现超滤超滤膜表面出现明显的凝胶层，化学分析表明，凝胶层主要为含铝化合物和固态颗粒物构成。根据对我厂水源的分析，其来源为首钢污水处理厂采用铝盐做为絮凝剂，处理后的水送至各厂或到净环调节大水池做为工业补水，因此水源中 Al^{3+} 浓度高，在 0.2~1mg/l。 Al^{3+} 在中性条件下水解成 $Al(OH)_3$ 及 $Al(OH)_3$ 胶体，被超滤膜阴于其表层及纤维内部，经过一段时间后，部分胶体脱水形成凝胶，清洗和短时间的化洗难以清除，其化学反应式如下：



2.5.4.2 超滤膜的反洗

本套超滤装置采用美国海德能公司生产的 HYDRAcap 中空纤维超滤膜组件，其化学成分为聚醚砜。水在 0.1~0.4MPa 的压力下透过滤膜，微粒则被截留在膜的内表面。由于膜的微孔很小，可有效地除去细菌、微生物在内的所有悬浮

物。当污染物在膜表面积聚，产水量下降时，用大流量的反洗水冲洗膜表面，恢复膜的过滤性能，具有优异的抗污染性和可恢复性。

盘式过滤器出水进入超滤膜组件，给水在膜表面呈错流运行状态，即一部分水透过膜表面成为产品水，另一部分水沿膜表面流动，可以将截留在膜上的杂质冲走，该部分水从膜组件出来后，作为回流水经升压泵升压后回至超滤组件的入口。

为防止胶体产生的污堵，经多次反复试验，在反洗水中加入微量的 FeCl_3 和 NaClO 之后，进入膜内部的胶体明显减少，表层凝胶在反洗时易被清除，显著减缓了污堵现象。

本套超滤系统设有自动反洗装置，实际运行中设为每 30 分钟反洗一次，清洗 7 次为一周期，每周期在第 7 次反洗时加氯反洗。反洗的过程如下：

(1) 正向冲洗 15 秒钟左右 正向冲洗是从超滤组件的给水端冲至浓水端。所有的给水在加压后通过中空纤维的内表面，以物理剪切方式剥落膜内表面的颗粒物。

(2) 反洗水至进水口 15 秒钟 反洗水从产水侧渗入进水侧，从进水口排放。

(3) 反洗水至浓水口 15 秒钟 反洗水由产水侧渗入进水侧，再从浓水口排放。在这一步中加入氯微量的 FeCl_3 和 NaClO 化学品。

(4) 浸泡 20 秒钟到 5 分钟 这是必不可少的，使加氯水有足够杀菌的时间，关闭所有的阀门。

(5) 15 秒钟冲洗 这是反洗的最后一步，目的是在正常运行之前除去所有的污染物和余氯。

5.2.4.3 超滤膜的化学清洗

由于物理吸附、化学吸附等多种原因，进入膜孔内部的微粒不能被反洗完全除去，所以每次反洗后，膜的过滤能力并不能完全恢复到初始水平，而是随着每一个过滤—反洗的周期的重复，膜的过滤阻力逐渐增加，为了补偿阻力增加而造成的流量下降，控制系统自动增大过滤压力，这样，正常生产经过一段相当长的时间后运行压力增加到上限，额定生产流量还不能保持，这时就需要使用化学清洗液对超滤膜进行化学清洗。通过化学作用使膜表面的吸附物分解，从而使膜的过滤性能得到很好的恢复^[46]。

本套超滤装置运行一年多时间,产水量及压差一直较稳定,故没有进行过化学清洗。2005年2月初发现压差逐渐增大,由原来的0.08MPa增大到0.16Mpa。产水量也逐步下降由初始运行时的36.7 m³/h下降至27.6 m³/h,已不能满足设计产水量30m³/h。产水量下降和压差的逐渐增高说明超滤膜污染严重,正常的反洗已不能满足保证产水量。海德能公司产品手册中推荐压差达到20psi(约0.14MPa)时,需进行化学清洗。

2005年2月利用生产线检修时间,超滤系统进行了第一次化学清洗。化学清洗的过程如下:

(1) 清洗准备工作 化学清洗循环槽内注满反渗透脱盐水,共2m³,通入蒸气进行加热至水温32℃。

(2) 碱洗 按200ppm的浓度加入工业用NaClO杀菌剂,共计4L。开启水泵,调节好阀门进行自循环,使药剂搅拌均匀,取适量NaOH固体(100g左右),放于1L烧杯中,并加入脱盐水后搅拌使之充分溶解;测量循环槽内溶液PH值,并缓慢加入已溶解完全的NaOH溶液,调节PH值至12。

碱洗过程:

- 将清洗回流管蝶阀全部打开;
- 缓慢开启清洗供水管蝶阀,同时缓慢关闭自循环回流蝶阀,使清洗液进入到超滤系统中并循环回流。此过程中,透膜清洗产水回流管上的球阀处于关闭状态,系统处于不透膜清洗状态,循环半小时;
- 停止循环泵,关闭清洗进水管和清洗出水管上的蝶阀,浸泡1小时;
- 将清洗进水管、清洗出水管上的蝶阀调整到不透膜清洗的状态,开启循环泵进行清洗;缓慢开启清洗产水回流管上的球阀,产水回流至化学清洗循环槽;此过程是透膜清洗,维持透膜清洗1小时;
- 关闭清洗产水回流管上的球阀,停止循环泵,关闭清洗进水管和清洗出水管上的蝶阀,浸泡半小时;
- 进行不透膜清洗半小时,系统停止后排空;
- 按正常操作顺序启动超滤系统,正洗时间延长至5分钟,产水直排,观察产水量、进出水压差情况,与清洗前数据进行对比,观察清洗效果;

(3) 酸洗 按1%浓度,称取20kg柠檬酸固体,加入清洗液循环槽中,并

启动循环泵进行自循环，以促使柠檬酸尽快溶解；柠檬酸全部溶解完毕后，测PH值，并缓慢加入氨水将PH值会调至2~2.2。

酸洗过程：同“碱洗”的过程。

化学清洗过程中，清洗液温度控制在32~35℃，一般为稳妥起见我们取下限32℃。如果温度超过了40℃（超滤膜工作允许最高温度），超滤膜将会在高温作用下很快老化失效，寿命缩短，造成的损失较大，所以温度控制一定要准确；

清洗效果较好，表5-1中的数据为清洗前后的效果对比。从表中数据可以看出：碱洗后，产水量增大了3 m³/h，压差减小了0.05 MPa，说明碱洗起到了一定的效果，但仍未达到理想状态，所以继续进行酸洗；酸洗后，产水量变化不大，压差在碱洗的基础上又减小了0.04 MPa，说明酸洗也起到了作用，总体状态基本恢复到最初水平。

表 5-1 超滤装置清洗前后数据比较

Table5-1 Data compare before and after chemical rinse

	产水量 m ³ /h	进水压力 MPa	产水压力 MPa	进出水压差 MPa
清洗前	27~29	0.28	0.12	0.16
碱洗后	34	0.21	0.10	0.11
酸洗后	35	0.23	0.16	0.07

5.3 反渗透系统实际运行状况研究

5.3.1 反渗透装置的产水效果

反渗透装置装有在线电导率仪，一年多的在线记录显示：进水电导率为1458~2042 μs/cm，产水电导率在1.03~3.55 μs/cm，脱盐率达到99%以上，回收率达到65%以上。

5.3.2 操作压力对反渗透产水量的影响

在进水流量相同，温度不变的情况下，以第一系列一级反渗透为单元，压力

对产水量的影响如图 5-4 所示。

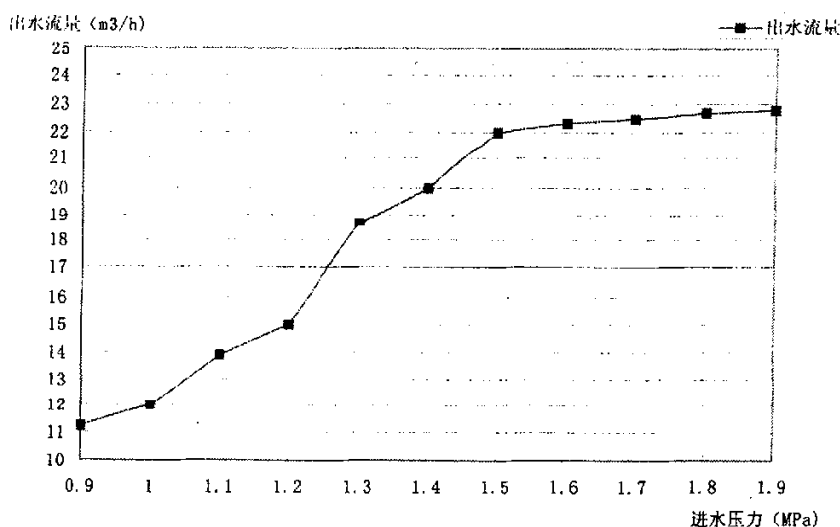


图 5-4 压力对反渗透产水量的影响曲线

Fig.5-4 Influencing curve of RO outflow by pressure

从图中可以看出，当压力从 0.9Mpa 升高到 0.15Mpa 时，反渗透产水量随着压力的升高而升高，且大致成线性关系，但当压力继续升高时，产水量与压力的关系逐渐趋于平衡。这是由于浓差极化的影响，在膜表面形成了一层浓差极化层，层内浓度高于主体浓度，其渗透压也增大了，因此纯水的膜透过有效动力 $\Delta P - \Delta \pi$ 也将减小，于是尽管增大操作压力也不能使产水量继续增长。当压力增长到一定值时，增加的压力将与由浓差极化层引起的渗透压相平衡，此时的产水量就成一条水平线了。本套 RO 系统第一系列一级反渗透的进水最佳操作压力为 1.5Mpa。

由此可以推导出压力与回收率的关系：回收率是产水量与进水流量之比，而进水流量不变，产水量变化如图 5-4 所示，因此回收率与压力的关系应与图 5-4 相似，即回收率随着压力的增加而增加，而后平缓，再变成一条水平线。

5.3.3 进水温度对反渗透产水量、脱盐率的影响

本套脱盐装置与于 2003 年 10 月投产，初始产水量达到设计产水量 $18\text{m}^3/\text{h}$ 左右，但随着天气的转冷，到冬季最低进水水温 10°C 时产水量降低到 $9 \sim 10\text{m}^3/\text{h}$

左右,到2004年夏季7、8月时,产水量又上升到 $16\text{ m}^3/\text{h}$ 左右,满足设计产水量,如图5-5所示。图中所取数据为反渗透进水压力均为 1.5 Mpa 时的温度变化所对应的出水流量(由于初始产水量一般较高,未取2003年10月的数据)。考虑到运行过程有膜污染的因素,图中曲线不能单纯理解为温度与产水量的关系曲线,只能表示温度与产水量关系的趋势线。

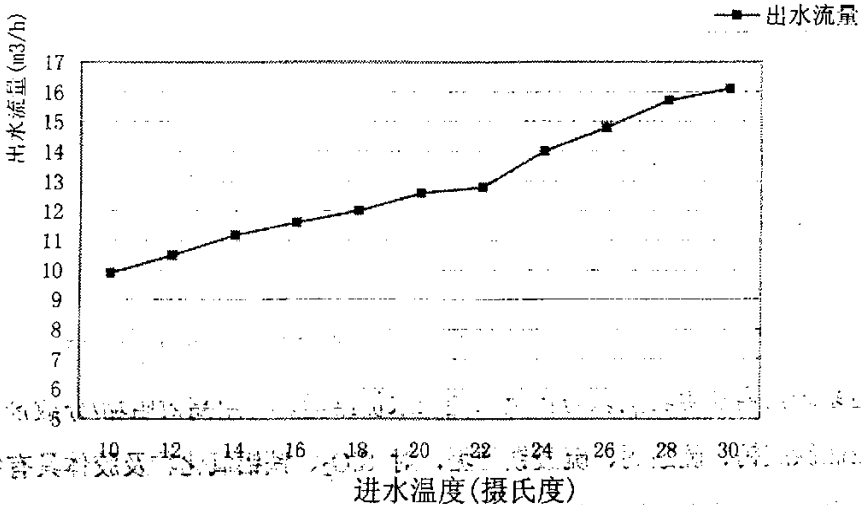


图5-5 温度对反渗透产水量的影响曲线

Fig.3-5 Influencing curve of RO outflow by temperature

温度是影响反渗透产水量的主要因素,产水量对温度的变化非常敏感,进水温度的提高使脱盐率也相应提高。水温对产水量的影响主要是通过影响水的粘度而实现的,水温升高而粘度降低,从而使水的流动性提高,大大改善了其流动状态,从而减小了浓差极化的影响。因此,提高温度是提高膜透过速率的一个主要办法。为了提高装置的产水量及脱盐率,应尽可能提高进水温度。但是温度过高,超过膜的极限温度(本套RO膜最高不能超过 45°C),反渗透膜将迅速老化,缩短寿命。

由于产水量在冬季与设计产水量相差较远,因此考虑以后添加换热器以提高冬季水温。

5.3.4 反渗透膜的污染及清洗改进的研究

5.3.4.1 反渗透膜的污染

人们将反渗透膜组件的性能随着时间变化的现象称为污染。反渗透膜的污染可分为两大类：一类是可逆污染——浓差极化，它可通过流体力学的优化及回收率的控制来减轻和改善；另一类为不可逆膜污染——膜表面的电性及吸附引起的污染和膜表面孔隙的机械堵塞而引起的污染，这一类污染目前尚未有有效的措施加以改善，只能靠水质的预处理或抗污染膜的研制和定期的清洗来延缓其污染速度^[17]。

本套反渗透装置同样存在 $[Al(OH)_3]$ 胶体污堵的现象，由于(5-1)式为可逆反应，部分 $Al(OH)_3$ 分子和胶体逆向电离出的 Al^{3+} 通过超滤膜在反渗透膜表面被截留，继续发生水解反应，生成 $Al(OH)_3$ 及其胶体，使反渗透膜发生污堵，甚至是不可逆型污堵。

5.3.4.2 反渗透膜的清洗

预处理水经一级反渗透处理后，其浓水中各种离子被浓缩4倍，因此在进入反渗透系统前需加阻垢剂以防止反渗透浓水侧结垢。使用高效阻垢/分散剂，可有效控制碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡结垢，对 SiO_2 、铁铝氧化物及胶体具有很强的分散效果，加药剂量仅为3~4克/吨水。

在正常操作过程中，反渗透元件内的膜片会受到无机盐垢、微生物、胶体颗粒和不溶性的有机物质的污染。操作过程中这些污染物沉积在膜表面，导致标准化的产水流量和系统脱盐率分别下降或同时恶化。当下列情况出现时，需要清洗膜元件(基准比较条件取自系统经过最初48小时运行时的操作性能)：

- (1) 标准化产水量降低10%以上；
- (2) 进水和浓水之间的标准化压差上升了15%；
- (3) 标准化透盐率增加5%以上；

由于产水量受水温的影响，冬季的产水量降低超过了10%，因此暂不考虑第(1)项。只要满足第一、二项就应进行化学清洗。第一系列的二级反渗透装置的进水为一级的出水，水质较好，基本无需清洗。一级反渗透进水为超滤出水，因此，主要清洗对象为一级反渗透装置。一级反渗透进水与浓水之间的标准化压差为0.2Mpa，产水电导率为 $40\mu s/cm$ 。2004年10月，脱盐水处理站已运行了一年，一级反渗透进水与浓水的压差达到0.25Mpa左右，比标准化压差0.2上升了25%，

产水电导率为 $43 \mu\text{s/cm}$ 左右，上升了 7.5%，因此我们对一级反渗透膜装置进行了化学清洗，清洗过程如下：

(1) 清洗前的准备工作

- 连接好清洗管路。
- 清洗水箱接入蒸汽管或电加热装置。
- 检查清洗水泵和保安过滤器滤芯，必要时更换滤芯。
- 冲洗清洗系统。
- 准备好清洗所需的各种药品。

(2) 淡水低压冲洗

用反渗透产品水低压冲洗反渗透系统 20—30 分钟。

(3) 清理机械杂质

将一级一段压力容器进水端的端板打开，清理每根膜元件端头上的机械杂质。

(4) 酸洗

- 用反渗透产品水配制清洗液 将渗透水注入清洗水箱至 $2/3$ 高度，用蒸汽或临时加热器将水温加热至 32°C ，按 0.2% 加入盐酸，用清洗泵将药液循环混和均匀，检测清洗液 PH 值，用盐酸将 PH 值调至 2。
- 低流量 ($3\sim 4 \text{ m}^3/\text{h}$ /根压力容器) 输入清洗液 清洗液配好后，以尽可能低的清洗液压力置换元件内的原水，其压力仅需达到足以补充进水至浓水的压力损失即可，即压力必须低到不会产生明显的渗透产水。低压置换操作能够最大限度的减低污垢再次沉淀到膜表面。
- 循环 当原水被置换掉后，浓水管路中就应该出现清洗液并循环返回清洗液水箱。循环清洗液 15 分钟或直到 PH 值不变为止。如果 PH 值仍发生变化，及时补充盐酸使 PH 值控制在 2 左右。
- 浸泡 停止清洗泵的运行，让膜元件完全浸泡在清洗液中。元件浸泡时间 $1\sim 15$ 小时(浸泡过夜将更好)。为了维持浸泡过程的温度，可采用很低的循环流量 ($2\sim 3 \text{ m}^3/\text{h}$ /根压力容器)。浸泡时间随污染严重程度而定，对于轻度污染，浸泡 $2\sim 3$ 小时足够。
- 高流量循环清洗 按 $6\sim 9 \text{ m}^3/\text{h}$ /根压力容器的流量循环 45 分钟。高流量

能冲洗掉被清洗液清洗下来的污染物。如果污染严重，可采用高流量的50%的流量将有助于清洗。

- 冲洗 启动冲洗水泵，用RO产品水冲洗清洗液，系统冲洗时间约30分钟。检测排水PH值，直至排水PH值与进水PH值相同。

(5) 碱洗

- 用反渗透产品水配制清洗液 将渗透水注入清洗水箱至2/3高度，用蒸汽或临时加热器将水温加热至32℃，0.2%NaOH+0.025%十二烷基苯磺酸钠配制清洗液，PH值12。
- 其它程序与酸洗相同，循环过程中，循环清洗液15分钟或直到PH值不变为止，如果PH值仍发生变化，及时补充氢氧化钠使PH值控制在11左右。

(6) 重新启动系统

必须等待元件和系统达到稳定后，记录系统重新启动后的运行参数，清洗后系统性能恢复稳定的时间取决于原先污染的程度。为了获得最佳的性能，有时需要多次的清洗和浸泡步骤。

清洗效果较好，表5-2中的数据为清洗前后的效果对比。

表5-2 反渗透装置清洗前后数据比较

Table5-2 Data compare before and after chemical rinuse

	产水量 m ³ /h	进水与浓水压差 MPa	电导率 μ s/cm
清洗前	17.6	0.25	43.3
酸洗后	20.2	0.22	41.5
碱洗后	22.4	0.20	37.1

从以上数据可以看出：酸洗后，产水量增大了3 m³/h，压差减小了0.05 MPa，说明碱洗起到了一定的效果，但仍未达到理想状态，所以继续进行酸洗；酸洗后，产水量变化不大，压差在碱洗的基础上又减小了0.04 MPa，说明酸洗也起到了作用，总体状态基本回复到最初水平。

5.3.4.3 反渗透膜清洗的改进

为防止污堵现象的进一步恶化,我们加大了化学清洗的频次,改为每月清洗一次(一般要求3月清洗一次),适量减少了酸碱的加入量,以减轻对膜的损害。通过一段时间的试验,改善了化洗效果。

在对化洗效果改进了之后的半年多以来,反渗透膜的污堵现象没有进一步增加的趋势。

5.4 本章小结

从脱盐站的实际运行情况可以得出如下结论:本套超滤+反渗透装置完全适用于首钢水质进行脱盐水制备,能够满足彩涂板生产用脱盐水的要求。

超滤作为反渗透的预处理设施,出水水质非常出色,得到超滤SDI值全部在1以下,浊度值全部小于0.2NTU。超滤产水量随着压力的升高而升高,且大致成线性关系,但当压力继续升高时,产水量与压力的关系由线性逐渐变成曲线到水平线。超滤装置的最佳操作压力为0.20~0.22Mpa。内压式聚醚砜中空纤维超滤膜对由于四季水温变化而引起产水量变化(10°C~30°C)的影响不大,产水量影响完全可以达到设计产水量,满足反渗透的进水要求。超滤装置运行一年多时间后有一定程度的污染,经过化学清洗后,产水效果比清洗前有所提高,但不能达到最初水平。在反洗水中加入微量的FeCl₃和NaClO之后,进入膜内部的胶体明显减少,表层凝胶在反洗时易被清除,显著减缓了污堵现象。

反渗透装置进水电导率为1458~2042 μ s/cm,产水电导率为1.03~3.55 μ s/cm,脱盐率达到99%以上,回收率达到65%以上。反渗透产水量随着压力的升高而升高,且大致成线性关系,但当压力继续升高时,产水量与压力的关逐渐趋于平衡。本套反渗透系统第一系列一级反渗透的进水最佳操作压力为1.5Mpa。反渗透产水量对温度的变化非常敏感,进水温度的提高使脱盐率也相应提高。冬季产水量与设计产水量相差较远,因此考虑以后添加换热器以提高冬季水温。反渗透装置运行一年时间有一定程度的污染,一级反渗透进水与浓水的压差达到0.25Mpa左右,比标准化压差上升了25%,产水电导率为43 μ s/cm左右,上升了7.5%,经过化学清洗后,产水效果比清洗前有所提高,但不能达到最初水平。经过改进清洗工艺,加大了化学清洗的频次,改为每月清洗一次(一般要求3月清洗一次),适量减少了酸碱的加入量,以减轻对膜的损害。通过改进清洗方法,

反渗透膜的污堵现象没有进一步增加的趋势。

通过在超滤反洗水中加入微量的 FeCl_3 和 NaClO 之后，以及对反渗透膜化洗频次的改进，可明显改善超滤膜及反渗透膜的污堵现象，有效缓解因首钢水质的特性而造成的出水量下降的难题。

第 6 章 运行成本及经济效益分析

6.1 运行成本分析

每年满负荷生产时，设备运行时间为 5500 小时，超滤产水量 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ ，反渗透一、三系列各 $15 \text{ m}^3/\text{h}$ 。超滤膜和反渗透膜的使用寿命均按 5 年计算，则各项运行费用为：

(1) 电费： $27\text{kw} \times 5500\text{h}/\text{年} \times 0.42 \text{ 元}/\text{度} = 6.24 \text{ 万元}/\text{年}$

(2) 超滤膜更换费用： $16 \text{ 万元} \div 5 \text{ 年} = 3.2 \text{ 万元}/\text{年}$

(3) 反渗透膜更换费用： $40 \text{ 万元} \div 5 \text{ 年} = 8 \text{ 万元}/\text{年}$

(4) 反渗透阻垢剂消耗费用（阻垢剂只用于第一系列一级反渗透，产水量 $22 \text{ m}^3/\text{h}$ ，每产 1 m^3 水加阻垢剂 0.001kg ，每公斤阻垢剂 60 元，）：

$$0.001\text{kg}/\text{m}^3 \times 22 \text{ m}^3/\text{h} \times 5500 \times 60 \text{ 元}/\text{kg} = 0.73 \text{ 万元}/\text{年}$$

(5) 超滤膜反洗加氯费用（每 3.5 小时加氯一次，每次加 1kg ）：

$$0.5\text{kg}/\text{次} \times (5500 \div 3.5) \text{ 次} \times 10 \text{ 元}/\text{kg} = 0.78 \text{ 万元}/\text{年}$$

(6) 超滤膜清洗费用（每年清洗一次，每次药剂费 500 元）： $0.05 \text{ 万元}/\text{年}$

(7) 反渗透清洗费用（每年清洗两次，每次药剂费 500 元）：

$$500 \text{ 元}/\text{次} \times 2 \text{ 次} = 0.1 \text{ 万元}/\text{年}$$

(8) 设备折旧费（按 15 年计）： $108 \text{ 万元} \div 15 \text{ 年} = 7.2 \text{ 万元}/\text{年}$

合计每年运行成本：26.3 万元

单位运行成本： $263000 \text{ 元} \div (30 \text{ m}^3/\text{h} \times 5500\text{h}) = 1.59 \text{ 元}/\text{m}^3$

本套装置运行成本较低，如果操作维护较好，运行参数适当，可延长膜的使用寿命，运行成本将会进一步降低。

6.2 经济效益分析

彩涂板生产中如果没有高质量的脱盐水，只能生产普通建筑板。首钢彩涂线年产彩涂板 17 万吨，由于脱盐水质量较高，每年可生产 10% 的家电板等高端彩涂板，约 1.7 万吨，每吨价格比普通板高 200 元，每年可创效益 340 万元。

结 论

- 1、超滤+反渗透法在首钢彩涂板生产线脱盐水制备中的应用是完全成功的。
- 2、超滤法做为反渗透的预处理工艺是非常胜任的，出水 SDI 值达到 1 以下，并能够将浊度值从原水的 1.5~10NTU 降至小于 0.2，产水指标非常优秀，即使遇到水质突然恶化也能适应，这是其它预处理工艺设备无法比拟的。
- 3、反渗透装置进水电导率为 1458~2042 $\mu\text{s/cm}$ ，产水电导率为 1.03~3.55 $\mu\text{s/cm}$ ，脱盐率达到 99%，回收率达到 65%以上。
- 4、超滤装置的最佳操作压力为 0.20~0.22Mpa。内压式聚醚砜中空纤维超滤膜对由于四季水温变化而引起产水量变化（10°C~30°C）的影响不大，冬季产水量完全可以达到设计产水量，能够满足反渗透的进水要求。超滤装置运行一年多时间后有一定程度的污染，压差逐渐增大，经过化学清洗后，产水效果比清洗前有明显提高。
- 5、反渗透系统的进水最佳操作压力为 1.5Mpa。反渗透产水量对温度的变化非常敏感，进水温度的提高使脱盐率也相应提高。冬季产水量与设计产水量相差较远。由于超滤预处理出水质量好，反渗透膜污染较轻，运行一年时间有一定程度的污染，经过化学清洗后，产水效果比清洗前有明显提高。
- 6、通过在超滤反洗水中加入微量的 FeCl_3 和 NaClO 之后，以及对反渗透膜化洗频次的改进，可明显改善超滤膜及反渗透膜的污堵现象，有效缓解因首钢水质的特性而造成的出水量下降的难题。
- 7、需要进一步研究与改进的是：反渗透膜对水温非常敏感，第一系列反渗透系统在冬季的产水量明显低于夏季，一级反渗透产水量只有设计量的一半（11 m^3/h ）。改进方法可以在超滤水箱出水管上增加一个换热器，将超滤产品水加热，使其达到最适宜于反渗透系统运行的水温。但一旦引起水的局部过热会对膜组件造成冲击性的高热损坏。找到最佳温度并精确控制水温是有待研究的重点方向。
- 8、超滤+反渗透法制备的脱盐水产水指标稳定，脱盐率高，运行成本低，用于彩涂板生产中，大大提高了彩涂板的产品质量，提高了彩涂板的耐腐蚀性能，延长了彩涂板的使用寿命。本法针对进水水质差，彩涂板用脱盐水要求高而设计，

并综合考虑节约成本，采用部分脱盐水回用，分一、三系列设计，运行成本低，占地面积少，操作简单，产水效率高，在彩涂行业有较高的推广价值，在其它钢铁业生产中也有较高的利用价值。

参考文献

- 1 宋加. 浅谈彩涂板生产. 南方钢铁. 2000, (04): 26~27
- 2 张葆宗. 反渗透水处理应用技术. 中国电力出版社, 2004: 1~3
- 3 Gupta B B, Chaibi A, Jaffrin MY. Separation Science and Technology. 1995, 30(1):55~56
- 4 马成良. 我国超滤、微滤技术发展浅析. 膜科学与技术. 1998, 58~59
- 5 Eykamp, W. "Ultrafiltration" in "Membrane Separation Systems—Recent Developments and Future Direction" ed. Barker, R W, Cussler, F. L, Eykamp, W. Noyes Data Corporation, 1991
- 6 Cheryan M. Ultrafiltration Handbook Technomic Publishing. 1986
- 7 高从指. 液体分离膜进展. 第二届全国膜和膜过程学术报告会论文集. 杭州: 1996: 2~6
- 8 袁权, 郑领英. 膜与膜分离. 化工进展. 1992, (6)
- 9 李吴. 内燃机车冷却水制备工艺新装置新研究. 大连铁道学院硕士论文. 1994: 3~8
- 10 王湛. 膜分离技术基础. 化学工业出版社, 2001: 207~208
- 11 冯敏. 工业水处理技术. 海洋出版社, 1992: 623~624
- 12 朱长乐, 刘荣娥等. 膜科学技术. 浙江大学出版社, 1992: 54
13. Dibakar B, Michal E Williams Reverse Osmosis in : Membrane Handbook ed Ho WSW. Nostrand New York 1992
- 14 Richard Chu et.al.. J Membrane Science. 1985(22):77~80
- 15 马成良. 我国反渗透技术发展浅析. 膜科学与技术. 1998, (6): 62~63
- 16 中垣正幸. 膜物理化学. 科学出版社, 1997, 78~79
- 17 张勉仙. 反渗透水处理. 电力出版社, 1995
- 18 梁轩平. 反渗透技术在电厂脱盐水系统中的应用. 冶金动力. 2003, (4)
- 19 赵广英. 饮水净化中反渗透膜过程的预处理和污染的研究. 清华大学博士论文. 2000: 21~25
- 20 耿爱平, 赵江楼. 反渗透技术在脱盐水中的应用. 河南化工. 1998(6), 22~23
- 21 Fane A G. Concentration polarization and membrane fouling, causes, consequences and cures. Preprints of International Conference on Membrane Science and Technology, June 1998:129~130
- 22 Strathmann H. 水处理技术, 1984, 10(6): 39

- 23 Rautenbach R, Albrecht R. *J Membr Sci.*1985,25:1
- 24 刘荣娥等. 膜分离技术. 化学工业出版社. 1998: 374~376
- 25 Liu Y R, Lang K M, et al. *Desalination*, 1981:54
- 26 刘玉荣, 良康民, 陈一鸣等, 水处理技术. 1985, 11(6): 18~19
- 27 安藤雅明, 贾世荣, 谢春玲. HYDRAcap 中空超滤膜技术与应用. 中国膜科学与技术报告会论文集. 北京: 2003: 107~110
- 28 J. G. Wijmans, S. Nakao, J. W. A. Vander Berg et all. Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration. 1985,22(1):117~125
- 29 日本日东电工集团. 美国海德能公司产品简介. 北京: 1999: 1~4
- 30 在矢晴彦等. 膜. 1990,15(2):62~71
- 31 Nakao S. ,Wijmans J. G., Smolders C. A. Resistance to the Permeate flux in unstirred ultrafiltration of dissolved macromolecular solutions. *J. Sci.* 1986,26(2):185~186
- 32 刘吕胜, 邬行彦, 潘德维, 林剑. 膜的污染及其清洗. *膜科学与技术.*1996, (2):25~30
- 33 Weijnen, M. P. , Kimura, S.. *Desalination*, 1985,54:239~261
- 34 殷琦, 朱华杰. 海盐水溶液渗透压计算的探讨. *水处理技术.*1989, 15(6): 340~342
- 35 Mehdizadeh, H. and J. Kickson. Theoretical modification of the surface force-pore flow model for reverse osmosis transport. *J. Membr.Sci.*1989,42:119
- 36 S. Nakao and S. Kimura. Models of Membrane Transport Phenomena and Their Applications for Ultrafiltration Data. *J. of Chem. Eng. Of Japan.* 1982, 15:200~203
- 37 Logan, D. P., kimura, S.. *Desalintion.* 1985,54:321~328
- 38 闻瑞梅, 王在忠. 高纯水的制备及检测技术. 科学出版社. 1997, 95
- 39 罗敏, 王占生, 侯立安. 纳滤膜污染的分析与机理研究水处理技术. 1998, 6: 318~320
- 40 郑鸿, 叶永安, 郑鸾. 反渗透膜的污染机理及其危害. *膜科学与技术.* 1990, 16(4): 42~45
- 41 Dibakar B, Michal E Williams Reverse Osmosis in : *Membrane Handbook* ed Ho WSW, sivkar K K Van. Nostrand Reinbold New York, 1992
- 42 邵海玲, 费敏玲, 范光辉. 膜缺陷及其应用. *水处理技术.* 1995, (5): 263~265
- 43 王志, 甄寒菲, 王世吕. 膜过程中防治膜污染强化渗透通量技术进展. *膜科学与技术.* 1999,(1):1~5
- 44 赵杰, 王晓琳. 膜的污染和劣化及其防治对策. 化工领域应用研讨会论文集. 北京: 中

- 国膜工业协会, 1999: 49~53
- 45 Huang Y-C, Batchelor B, Koseoglu S.S. Separation Science and Technology. 1994,29(15)
- 46 R.Rautenbach and I Janisch. Reverse Osmosis for the Separation of Organics from Water Solutions. Chem. Eng. Process 1998,23:67~75
- 47 陈翠仙, 余立新, 戴猷元, 新膜及膜过程的研究现状及发展方向. 第二届全国膜和膜过程学术报告会论文集. 杭州: 1996, 16~18

个人简历

1988年9月~1992年7月 于昆明理工大学材料系金属压力加工专业读书

1992年8月~1999年9月 在北京首钢设备处工作 技术员

1999年10月~2002年4月 在北京首钢技术研究院工作 环保科研人员

2002年5月~至今 在北京首钢富路仕彩涂板有限公司工作 环保管理及质量
工程师

致 谢

本文的研究是在导师彭永臻教授的悉心关怀和指导下,以及在首钢环保处吕杰高级工程师、许桦高级工程师、首钢富路仕彩涂板公司邓玉波先生、北京中能恒业水处理公司夏正儒先生的支持、帮助下完成的。特别是彭教授为我提供了大量资料,丰富的科研经验给我很大的启发和帮助,在学习方面给予了无私的指导和帮助,使本人受益匪浅,值此成文之际,特向导师、单位领导和同学表示衷心的感谢!对关心和支持我的亲人表示诚挚的谢意!