

超滤膜分离技术在炼油废水深度处理中的应用

方忠海 薛家慧 仝志明 沈霖

浙江欧美环境工程有限公司

[摘要] 针对石化厂炼油废水回用至锅炉补给水的节水技术进行了工艺研究。经二级生化处理后的废水，再经过直流絮凝和超滤去除悬浮物、降低浊度后，完全能够满足下游反渗透的进水要求，并最终实现整个回用水系统的可靠运行。

【关键词】 炼油废水 超滤 反渗透 膜分离

Application of ultrafiltration to the reuse of wastewater from petrochemical plant

Fang Zhonghai, Xue Jiahui, Tong Zhiming, Shenlin

(Zhejiang OMEX Environmental Engineering, Ltd)

Abstract: A 2-month pilot study for reuse of oily wastewater from petrochemical plant was carried out to verify the process of “Multimedia filter+ ultrafiltration + Reverse Osmosis”. The results show that the turbidity and SDI of ultrafiltration permeate is low enough to meet the requirements of feedwater of the following reverse osmosis.

1. 前言

近些年随着我国工业化和城市化的进程，大量的工业和生活污染物排放到环境中，给水体带来越来越严重的污染。恶化的水质危及工业生产和人们的健康，增加了整个社会获取水资源的成本。目前水资源短缺已成为制约我国经济社会发展的重要因素。为此在各个领域，特别是高耗水的冶金、石化、电力等行业广泛开展了节水工作。除了通过提高循环水浓缩倍数、选择低耗水工艺等方式节约用水外，还努力开辟新水源，污水资源回用即是其中一项主要内容。

污水回用中遇到的一个重要技术问题是水源水质复杂，处理难度大。依靠传统的混凝、沉淀、过滤等工艺往往往往不能高效地去除污染物，将废水变成满足使用要求的净水。这些需求大大促进了新技术的应用和成熟—这就是膜分离技术。

某石化公司拟建一套污水回用处理系统，对经过二级生化处理的外排工业污水进行深度处理后，作为该公司化工厂锅炉补给水。针对业主要求、工程条件和小型试验结果，欧美环境工程有限公司提出了以超滤加反渗透为主的工艺方案。并与该石化公司合作，进行了中型试验，以验证超滤技术在此水质下做为反渗透预处理工艺的可靠性。

2. 膜分离技术

膜分离技术是一大类技术的总称。和水处理有关的主要包括微滤、超滤、纳滤和反渗透等几类。这些膜分离产品均是利用特殊制造的多孔材料的拦截能力，以物理截留的方式去除水中一定颗粒大小的杂质。在压力驱动下，尺寸较小的物质可通过纤维壁上的微孔到达膜的另一侧，而尺寸较大的物质则不能透过纤维壁而被截留，从而达到筛分溶液中不同大小组分的目的。

这些分离膜的“孔径”和分离的对象如下表和下图所示：

| 膜孔径 | 微滤 0.05-2.0 μm | 超滤 0.001-0.1 μm | 纳滤 <0.02 μm | 反渗透 < 10 A |
|------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------|
| 被拦截物 | 细菌、悬浮物 | 蛋白质、病毒 | 杀虫剂 颜料、胶体 | 盐 |
| 透过物 | 蛋白质、病毒 盐、胶体 | 盐、胶体 杀虫剂 | 部分盐 | |

图 1. 几类膜分离技术及其分离特性

上图显示了水中各种杂质的大小和去除它们所使用的分离方法。反渗透主要用来去除水中溶解的无机盐；而超滤则可以去除病毒、大分子物质、胶体等；微滤一般能够去除水中的细菌、灰尘，具有很好的除浊效果。这些都是传统的过滤（如砂滤、多介质过滤等）无法实现的。

因此，使用超滤或者微滤替代传统的混凝、过滤，为下游反渗透膜提供最大限度的保护，成为近些年来一个技术热点。其中关注的要点包括：

- 1) 超滤/微滤的产水水质；
- 2) 超滤/微滤的抗污堵性能；
- 3) 经济性，即投资及运行费用。

3. 中试流程及装置

根据该石化厂具体情况，欧美环境工程公司设计了如下的污水回用中试流程：

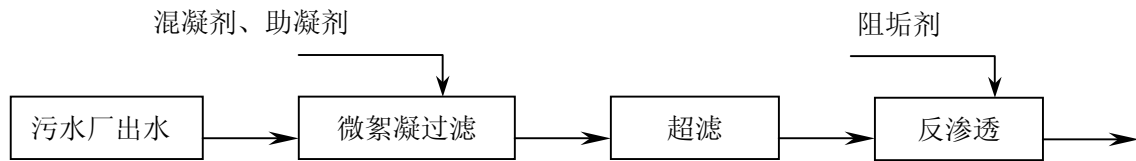


图 2. 废水回用的深度处理流程

试验的目的是确定“微絮凝直接过滤+超滤+反渗透”工艺流程处理该外排污水的可行性及可靠性。特别是考察超滤的各项性能。

试验装置紧凑地布置在一个集装箱中，包括：

- 多介质过滤器 1 台；
- OMEXELL™ SFP2660 超滤膜 4 支；
- LFC1-400 低污染反渗透膜 4 支；
- 相应的提升泵、反洗泵、高压泵、加药泵数台；
- 浊度仪一台、SDI 仪一台；
- 在线电导率仪、在线温度计、在线流量计、在线 PH 计等。

中试装置中 OMEXELL™SFP 2660 是欧美环境工程公司引进生产线制造的超滤元件。该型号专为废水处理和反渗透预处理而设计、制造，采用改性的 PVDF 材质，耐污染、抗氧化。



经污水厂二级生化处理后的外排污水，经过微絮凝直接过滤去除水中部份的悬浮固体、胶体微粒和大分子有机物等后，进入超滤装置。经过超滤装置后水中的细菌残体、胶体微粒、大分子的有机物被去除。保证出水浊度小于 1.0NTU、SDI 值小于 3（工程方案设计参数），为反渗透装置的进水提供保证。

超滤出水投加还原剂、阻垢剂进入反渗透装置，反渗透膜选用的是 LFC1 抗污染膜，经过反渗透装置可去除 98% 的盐以及残余有机物。

中试中监测了流程各点的浊度、SDI、流量、压力、水温、电导率、pH，并进行了 COD 的测定。

4. 试验结果

7月、9月、10月三次对原水取样进行了分析，其水质基本稳定，平均结果列于下表：

表 1. 经二级生化处理后炼油废水水质

| 项目 | 含量 (mg/L) | 项目 | 含量 (mg/L) | 项目 | 含量 (mg/L) |
|----------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------------|---------------------|
| Na ⁺ , K ⁺ | 165.24 | Cl ⁻ | 60.71 | 总碱度 | 300 |
| Ca ²⁺ | 37.86 | SO ₄ ²⁻ | 148.65 | 总硬度 | 103.92 |
| Mg ²⁺ | 16.73 | HCO ₃ ⁻ | 339.10 | PH 值 | 8.1 |
| 总 Fe | 0.04 | NO ₃ ⁻ | 3.70 | 胶体硅 | <0.3 |
| NH ₄ ⁺ | 0.62 | CO ₃ ²⁻ | 0 | 溶解硅 | 1.03 |
| Mn ²⁺ | 0.0094 | NO ₂ ⁻ | 0.032 | COD _{Cr} | 89 |
| Ba ²⁺ | 0.024 | F ⁻ | <0.1 | 异氧菌数 | 4.5×10 ⁵ |
| Sr ²⁺ | 0.18 | | | 悬浮固体 | 22 |
| Cu ²⁺ | 0.03 | | | COD _{Cr} (mg/L) | 88 |
| AL ³⁺ | 0.11 | | | 浊度 (NTU) | 13.7 |

4.1 浊度的去除

经过试验，混凝剂的投加量确定为 10mg/L。微絮凝直流过滤工艺是将混凝与过滤集为一体，絮凝剂与原水通过管道混合器混合后直接进入深床多介质过滤器，可去除中部分的悬浮固体、胶体微粒和藻类等。

中试装置超滤采用的是欧美环境工程公司的 SFP2660 超滤膜 4 支，并联运行，产水 5m³/h（水温 ≥5℃ 时，每支膜处理量 1.25m³/h）。每支膜每 30 分钟水反洗一次，反洗时间 1 分钟（包括浓排时间），反洗水流量 2m³/h，每支膜每次反洗用水量 0.13m³，SFP 超滤回收率达 95%。每 12 小时气洗 1 次，进气压力 0.1bar。1 支反洗时另 3 支过滤、4 支膜交替反洗。

微絮凝直流过滤和超滤对浊度的降低作用如下图所示：

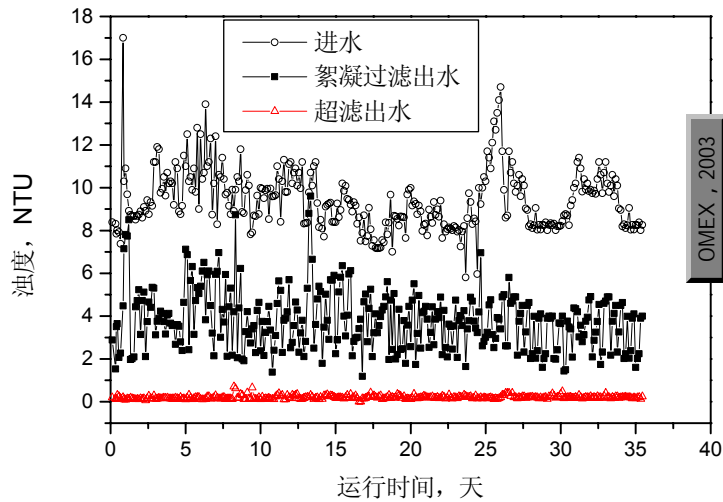


图 3. 絮凝过滤和超滤对浊度的去除

从图中看出，原水浊度绝大部份在 8~12NTU 之间，絮凝过滤的出水浊度绝大部份在 3~6NTU，超滤出水浊度始终小于 0.50NTU，完全能满足 RO 进水对浊度的要求（RO 进水浊度要求 ≤ 1.0 NTU）。

4.2 SDI 的降低作用

SDI (污泥密度指数，或称污染指数)，是反渗透系统中，用来衡量反渗透进水水质的一个重要指标。由于原水水质较差，经过直流絮凝后，进入超滤的水的五分钟 SDI_5 仍然无法检测。这也表明了该石化厂污水经过絮凝过滤后的水质不能达到反渗透进水要求。而经过超滤后，十五分钟 SDI_{15} 如下图所示：

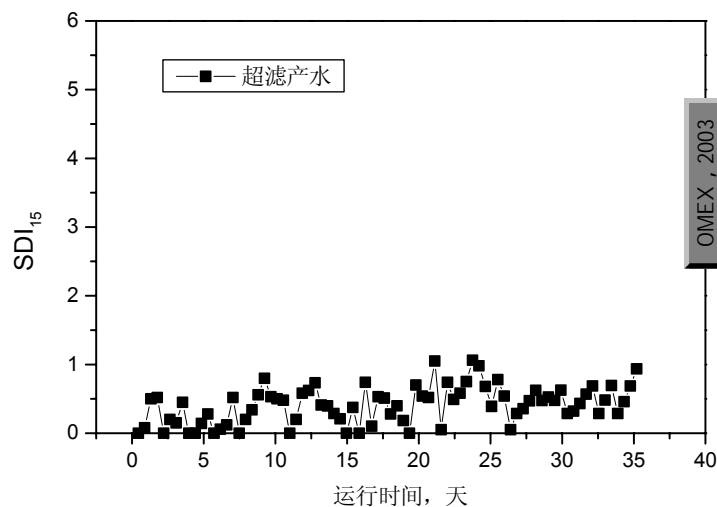


图 4. 超滤产水的 SDI_{15} 曲线

从图中可以看出，中试阶段 SFP 超滤产水的 SDI 值均小于 1，完全满足 RO 进水要求（RO 进水要求 SDI 值小于 5）。

4.3 COD 的去除

COD 是很多工业用水系统严格控制的指标，受到特别的关注。预处理系统（微絮凝直流过滤+超滤）对 COD 的去除效果如下图所示：

试验期间原水的 COD_{Cr} 在 58.6~90.3mg/L 之间，从图中进出水 COD_{Cr} 数据分析计算，直流絮凝对 COD_{Cr} 的去除率为 27%—54%，超滤对 COD_{Cr} 去除率为 27%—49%，而两部分合计去除率为 50%—70%。SFP 超滤出水 COD_{Cr} 小于 32mg/L（ COD_{Mn} 小于 9mg/L）。

由于炼油废水中有机物与天然水体中有机物差异较大，其中各种烃类及其衍生物较多，因而造成混凝沉淀以及超滤对其中 COD 的去除率有限。但超滤产水进入反渗透后，在近 40 天的试验中，分析表明反渗透膜的通量、脱盐率等重要指标均为发生变化，表明“超滤+反渗透”的工艺在该水质条件下是可行的（反渗透系统另文详述）。

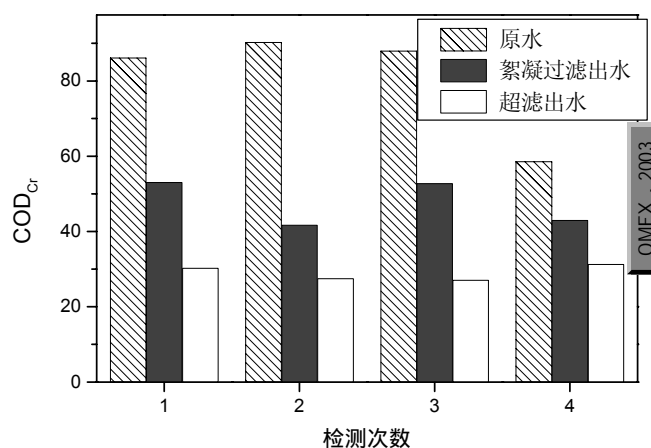


图 5. 絮凝过滤和超滤对 COD 的去除

4.4 超滤污堵情况

超滤的产水水质是超滤性能的一个重要方面，另一个重要方面则是超滤的抗污堵性能。这是超滤在废水回用领域更重要的一面，直接影响超滤大规模应用的可行性。

试验期间在保持超滤产水量恒定的情况下，记录了超滤进出水的压差变化曲线。在校正了温度的影响后，得到下图的曲线。

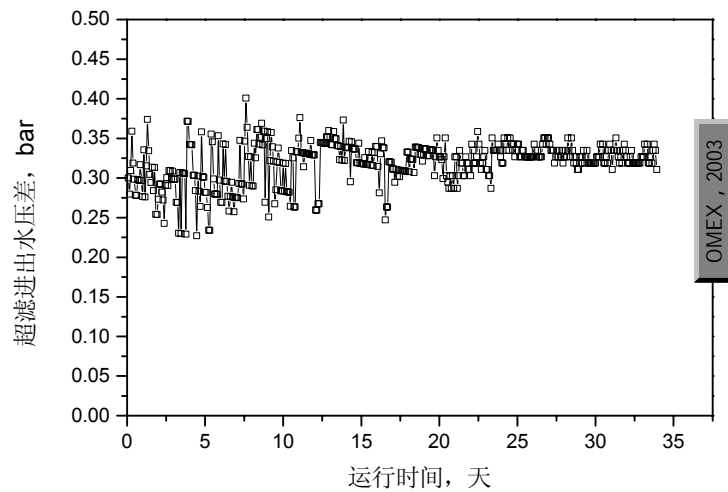


图 6. 超滤进出水压差的变化曲线

图中显示，在试验期内超滤的进水和产水侧之间的压力降几乎没有明显的变化。这表明超滤的污堵情况十分轻微。

5. 结论

“微絮凝直流过滤+超滤+反渗透”工艺的可行性和可靠性能够满足该石化厂炼油废水回用至锅炉补给水系统的要求；

超滤出水浊度小于 0.5NTU、SDI 值小于 1、 $COD_{Cr} < 30 \text{ mg/L}$ ($COD_{Mn} < 10 \text{ mg/L}$)，满足低污染反渗透膜的进水水质要求。相比于混凝、沉淀、过滤等常规预处理流程，超滤显示了更佳的除污效果；

试验期间超滤的产水流量无衰减，其稳定性优于设计性能。相比规预处理流程，超滤系统具有更好的稳定性。