

# 石化废水双膜法深度处理工艺分析及优化研究

叶鸿宇<sup>1</sup>, 蔡晓健<sup>2</sup>, 陈雷<sup>2</sup>, 董良飞<sup>1</sup>

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 扬子石化分公司水厂, 江苏 南京 211500)

**摘要:** 某石化污水处理厂采用双膜法深度处理石化废水并回用,但由于膜污染问题导致系统难以长期稳定运行。水厂于2016年6月—9月优化了超滤给水泵运行模式,改善了超滤膜的清洗方案并增设了消缺改造,产水效果明显改善。为比较工程在改造前后的运行情况,结合双膜工艺流程分析了超滤系统和反渗透系统的产水指标。结果表明,超滤装置的产水流量较改造前稳定上升,跨膜压差稳定在0.04 MPa以下,超滤膜与反渗透膜的清洗频次降低,反渗透装置产水流量、脱盐率和回收率也趋于稳定。

**关键词:** 石化废水; 深度处理; 双膜法; 优化

**中图分类号:** TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0120-05

## Analysis and Optimization of Double-membrane Process for Petrochemical Wastewater Advanced Treatment

YE Hong-yu<sup>1</sup>, CAI Xiao-jian<sup>2</sup>, CHEN Lei<sup>2</sup>, DONG Liang-fei<sup>1</sup>

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Water Plant of Yangzi Petrochemical Company, Nanjing 211500, China)

**Abstract:** A petrochemical wastewater treatment plant adopts a double-membrane system in the treatment and reuse of petrochemical wastewater. However, the system has difficulties in reaching long-term stable operation due to membrane fouling. From June to September 2016, renovations including optimization of the operation mode of UF water-feeding pump, improvement of the cleaning solution of UF membrane, and reconstruction of eliminating defects, significantly improved the water production efficiency. This article analyzed and compared indexes of water production collected both before and after the renovation including water quality and trans-membrane pressures, in perspective of the double-membrane process. Results showed that the water production of the UF device rose stably, the trans-membrane pressure was constantly under 0.04 MPa, and the frequency of UF and RO membrane cleaning was reduced. Moreover, the water production, desalination rate, and recovery rate of reverse osmosis devices all tended to be more stable.

**Key words:** petrochemical wastewater; advanced treatment; double-membrane (UF-RO); optimization

近年来,随着水资源短缺问题的日益突出,我国逐步开始重视石化废水深度处理及回用工作<sup>[1]</sup>。

某石化污水处理厂的污水回用工程采用双膜法组合工艺(浸没式超滤 UF + 反渗透 RO),该工程自运行以来出现了超滤膜断丝、通量衰减速率加快、化学清洗频次增加、保安过滤器滤芯结垢严重且更换频率高、RO 膜脱盐率下降和氯化致使产水回收率不可逆损失等问题,导致运行成本增加及生产效益降低,严重影响了水厂的可持续发展。为此,针对污水回用的实际状况,水厂于 2016 年 6 月—9 月优化了超滤给水泵运行模式、调整了超滤膜的清洗方案并增设了消缺改造,提升了清洗效果,使系统产水量逐步升高。

## 1 双膜工艺分析

### 1.1 工艺流程

某石化污水处理厂双膜法工艺流程如图 1 所示。

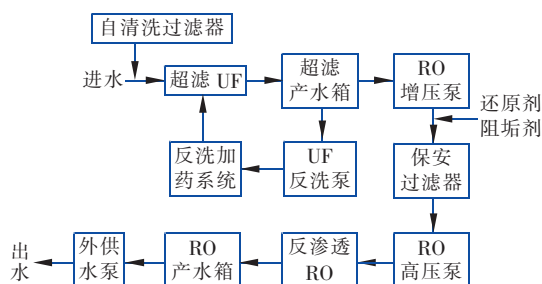


图1 双膜法工艺流程

Fig.1 Flow chart of double-membrane process

### 1.2 超滤系统

本工程共设 6 套 UF 装置,分为一期和二期,一期编号为 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>,二期编号为 3<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>,其中一期设计进水规模为 400 m<sup>3</sup>/h,二期设计进水规模为 850 m<sup>3</sup>/h。2015 年 7 月之前,一期装置设计原水为雨水,后来一期和二期的设计原水均为污水厂处理后的尾水。

自清洗过滤器是超滤系统的预处理装置,其可以减少超滤膜的堵塞,超滤膜元件采用美国 KOCH 公司的 PURON<sup>®</sup>浸没式超滤膜,膜面积为 1 475 m<sup>2</sup>,膜通量为 37.3 L/(m<sup>2</sup>·h),回收率超过 90%,膜元件自装置运行以来并未进行更换。超滤产水通过真空抽吸作用从膜丝的内侧抽出,随着污染物在膜表面的积累,需要对超滤膜进行反洗,反洗周期为 30 min。

通过正常的反洗不能彻底恢复超滤膜组件的性能,因此需要对超滤膜进行维护性清洗和恢复性清

洗。维护性清洗:通过计量泵和产水/反洗泵投加 125 mg/L 的 NaClO 至膜丝内部,清洗周期为 100 h;恢复性清洗:首先排空膜池,然后通过计量泵和清洗泵向池内投加 1 500 mg/L 的 NaClO,浸泡一定时间后排空膜池,然后再投加 2 000 mg/L 的柠檬酸至膜池,浸泡一定时间后排空膜池,清洗结束后系统可继续产水,清洗周期为 2~3 个月。

### 1.3 反渗透系统

本工程共设 6 套反渗透装置,一期反渗透系统采用 2 套出力为 125 m<sup>3</sup>/h 的一级二段反渗透处理装置,编号为 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>,每套反渗透装置有 33 根压力容器,按 22:11 方式排列,每根压力容器内装有 6 支聚酰胺抗污染复合膜元件,单支膜元件脱盐率可达 99.5% 以上,装置脱盐率在 97% 以上。二期反渗透系统共设计 4 套反渗透装置,每套装置的出力为 125 m<sup>3</sup>/h,编号为 3<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>,反渗透系统的设计回收率为 70%,按一级两段设置,排列方式为 23:12,每根压力容器内装有 6 支聚酰胺抗污染复合膜元件。2015 年 11 月,1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>反渗透装置的膜元件由于氧化原因被全部更换,其他反渗透装置的膜元件未曾更换。每套反渗透装置配置一台出力为 180 m<sup>3</sup>/h 的 5 μm 保安过滤器和一台出力为 180 m<sup>3</sup>/h、扬程为 1.2 MPa 的高压泵。

反渗透清洗系统分为低压冲洗系统和化学清洗系统。低压冲洗过程中,反渗透装置在启动前、停运后或短期保护时,将反渗透系统浓水侧的高浓度盐冲洗干净,同时可以防止膜元件中微生物的滋生。化学清洗过程中需配置一套专用的清洗装置,将 2 台出力为 150 m<sup>3</sup>/h、扬程为 0.3 MPa 的清洗水泵,1 台出力为 150 m<sup>3</sup>/h 的 5 μm 精密过滤器,1 台 5 m<sup>3</sup>的清洗水箱和 1 台控制柜安装在组合架上,清洗周期为 1~2 个月。

## 2 工程改造与优化效果分析

### 2.1 工程改造

#### 2.1.1 主体改造

2016 年 6 月—9 月,针对超滤给水泵的运行模式和超滤膜的清洗方案对该石化污水处理厂进行改造。2016 年 6 月延迟次氯酸钠在线清洗时间,从 24~36 h 延迟至 80~100 h;2016 年 7 月增设盐酸和柠檬酸在线清洗过程,盐酸和柠檬酸的浓度分别为 2% 和 1%,清洗周期为 20~30 d;2016 年 8 月降低超滤进水的总管压力,减少超滤给水泵的运行台数,

在满足超滤膜池正常用水条件下,消除多余的管道压力,8月份开始先运行一台泵,12月下旬待产量提高后,运行两台泵,其中一台为变频泵,压力从0.35~0.15 MPa降低至0.25~0.10 MPa,该方案不仅可以解决超滤进水总管频繁爆管的问题,同时还可避免膜池因高管压和阀门启闭迟缓而造成的溢流,大幅减少浓水,提升回收率;2016年9月改造次氯酸钠投加系统,撤掉室内储药罐,减少中间倒药环节,减少误操作,避免跑药溢流,再通过控制次氯酸钠投加量,减少药剂投量,同时缓解保安过滤器滤芯结垢问题。

### 2.1.2 消缺改造

消缺改造过程中,污水调节池加装电动阀。废水泵更换吸入管,解决泵漏气和膜池排空问题。膜池排空由单一时间控制改为时间与膜池最低液位设定控制,以确保膜池可以实现真正意义上的排空,两

个条件不同时满足,膜池不结束排空程序。延长产水时长,由20 min变为30 min。延长产水次数,在基本保证出水水质稳定的前提下,产水次数由6~12次延长至20~40次,该过程可控制浓水量,提升回收率,同时确保出水水质。改变反渗透系统的启动方式,降频启动、升频运行,以解决防爆膜频繁破裂问题。通过锁定氧化还原电位、余氯报警值及报警停机值,阻断氯氧化的可能性。

分析水厂双膜装置在改造前后超滤和反渗透的产水情况以及清洗频次,监测时间为2015年11月18日—2016年12月12日,改造时间为2016年6月—9月。

## 2.2 优化效果分析

### 2.2.1 超滤产水

系统运行期间,6套装置的超滤产水流程及跨膜压差的变化如图2所示。

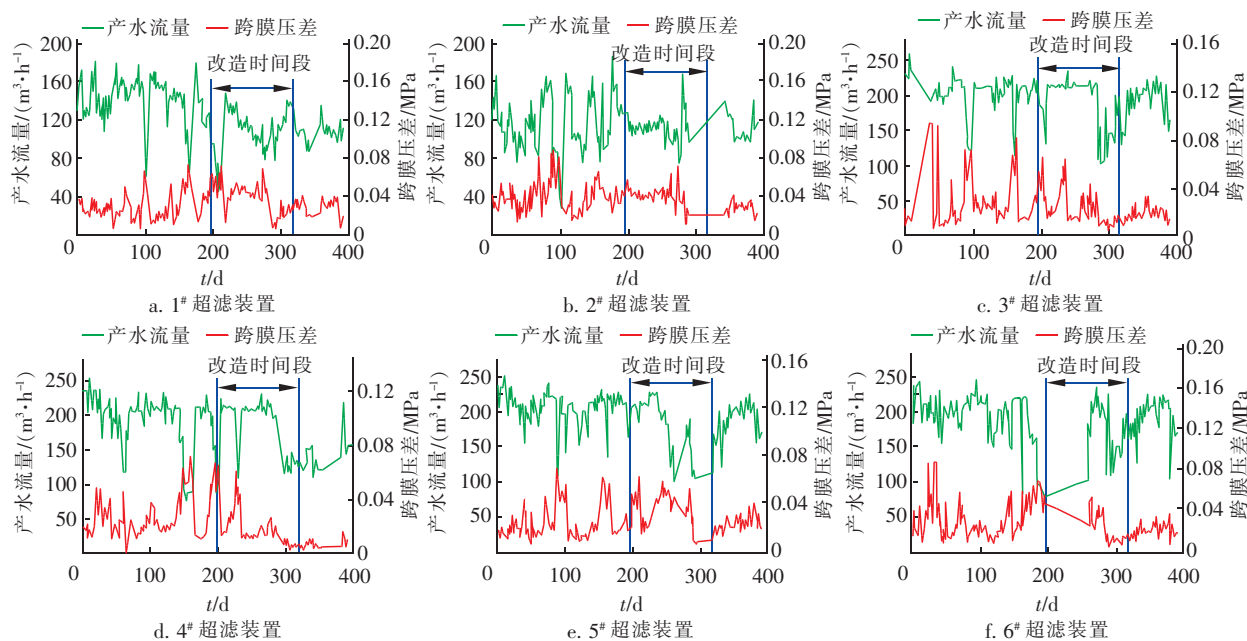


图2 超滤产水流量及跨膜压差的变化

Fig. 2 Change of water production and transmembrane pressure of ultrafiltration

从图2可以看出,工程改造前6套超滤装置的产水流量波动较大,且1#~4#超滤装置的产水流量波动更明显,表明清洗次数频繁。由于装置投入运行的顺序不同,1#与2#装置的平均产水流量明显低于其他装置。工程改造前,3#~6#装置的平均产水流量可以达200 m³/h以上,而1#和2#装置在改造前的平均产水流量在120 m³/h左右。工程改造后,1#和2#装置的产水流量维持在110 m³/h左右,改造效

果不明显,而3#、5#和6#装置的优化效果显著,产水流量波动变小。

随着超滤膜上污染物的累积,跨膜压差逐渐增大,进而降低装置的产水流量。由图2可以看出,当装置需要清洗时,6套超滤装置的跨膜压差也达到峰值。

工程改造前,跨膜压差的峰值基本在0.06~0.08 MPa之间,而工程改造后,6套装置的跨膜压差

都低于 0.04 MPa,其中 4<sup>#</sup>装置的跨膜压差更是低于 0.02 MPa。可见,此次工程改造对降低跨膜压差效果明显。

## 2.2.2 反渗透产水

系统运行期间 6 套 RO 装置的反渗透产水流量、脱盐率及回收率的变化如图 3 所示。

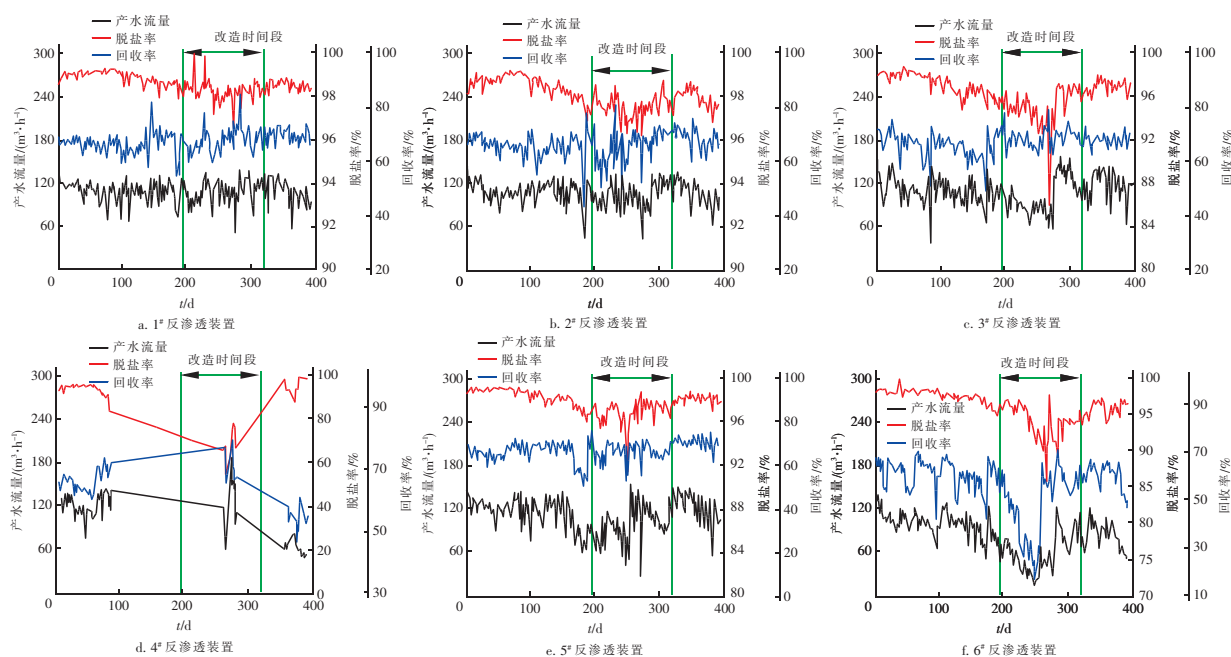


图3 反渗透产水流量、脱盐率及回收率的变化

Fig. 3 Change of water production, desalination rate and recovery rate of reverse osmosis

由图 3 可知,4<sup>#</sup>反渗透装置由于第一段反渗透膜发生氧化已经停运,其他 5 套装置的脱盐率变化趋势相近。系统运行至 200 d 左右时,脱盐率均有一定的下降。工程改造完成后,5 套装置的脱盐率均呈平缓上升的趋势,其中 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>装置可以达到 97% 以上。

工程改造完成前,5 套反渗透装置的回收率波动较大,特别是 6<sup>#</sup>反渗透装置在运行至第 248 天时,回收率一度跌至 17.6%,改造完成后,回收率稳定在 60% 左右,而其他 4 套反渗透装置的回收率可以稳定在 70% 左右。产水流量与回收率成正比,工程改造后 6<sup>#</sup>反渗透装置的平均产水流量在 90 m<sup>3</sup>/h 左右,而其他 4 套反渗透装置均可稳定在 100 m<sup>3</sup>/h 以上。

## 2.2.3 UF-RO 的清洗频次

工程改造前,1<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>超滤装置的清洗次数分别为 3、3、2、2、1、1,工程改造后分别为 1、1、0、0、2、0。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>反渗透装置的清洗次数分别为 2、1、3、3、3,工程改造后分别为 0、2、1、0、2。可以看出,工程改造后 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>与 6<sup>#</sup>超滤装置的清洗次数明显少于改造前,且 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>超滤装置在工程改造后还

未清洗过。1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>与 6<sup>#</sup>反渗透装置工程改造后的清洗次数少于改造前,且 1<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>反渗透装置在工程改造后也未经过清洗,而 2<sup>#</sup>反渗透装置与 5<sup>#</sup>超滤装置在工程改造后的清洗次数却高于改造前,这是由于膜元件频繁堵塞,其主要污堵成分为碳酸钙。总体来看,此次工程改造降低了绝大多数装置的清洗次数。

## 2.2.4 水质变化

### ① 浊度

系统对浊度的去除效果如图 4 所示。

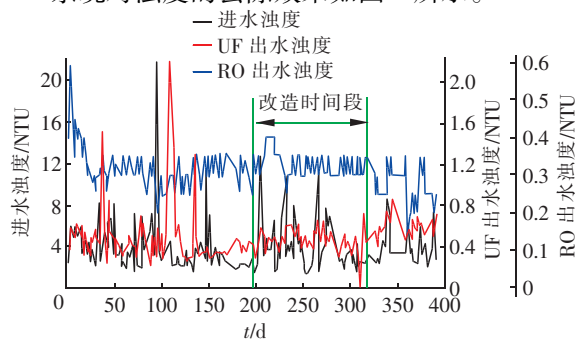


图4 系统对浊度的去除效果

Fig. 4 Removal effect of turbidity



由图4可知,工程改造前,进、出水浊度波动较大,超滤出水浊度可达到2.2 NTU,经反渗透处理后出水浊度可稳定在0.3 NTU左右。工程改造后,反渗透装置产水的平均浊度低于工程改造前的产水浊度,但曲线幅度相对不稳定。

### ② 电导率

系统进、出水电导率的变化如图5所示。

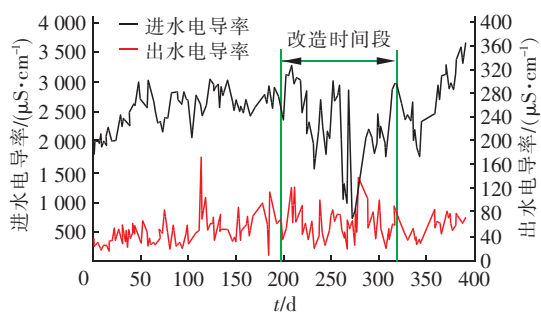


图5 系统进出水电导率的分析

Fig. 5 Conductivity of influent and effluent

由图5可知,工程改造前进水电导率稳定在2750  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右,出水电导率稳定在60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右。而工程改造期间,当系统运行至272~279 d时,进、出水的电导率比较接近,表明系统对水中盐、离子以及杂质的去除效果较差。工程改造后,虽然出水电导率仅维持在60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右,但进水电导率上升明显,可见工程改造效果较好。

### ③ 硬度

工程改造前原水总硬度约为275 mg/L。工程改造期间,原水总硬度波动较大,平均总硬度增加至300 mg/L左右,最高可达375 mg/L,而出水总硬度维持平稳状态。工程改造后,产水总硬度基本与改造前持平,在3~4 mg/L之间。

综上所述,工程改造以后,对浊度的去除效果较之前有所改善,系统对水中盐、离子以及杂质的去除效果较之前也有所提高。由于水厂处理的污水大多回用于锅炉补给水,经过检测,产水电导率和浊度都低于《工业锅炉水质》(GB 1576—2001)的限值,但是总硬度略高于标准限值,因此需要进行除硬、脱盐处理。

## 3 结论

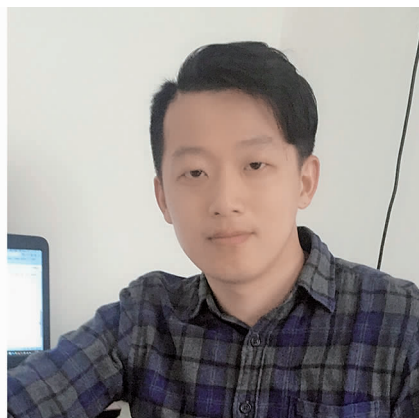
① 工程改造后,6套超滤装置的跨膜压差均稳定在0.04 MPa以下。3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>与6<sup>#</sup>超滤装置的产水流量较改造前稳定提升,可恢复至200  $\text{m}^3/\text{h}$ 以上。

② 工程改造后,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>和6<sup>#</sup>反渗透装置的脱盐率平缓上升,其中1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>和5<sup>#</sup>装置的脱盐率可以达到97%以上,且该4套装置的回收率和产水流量也趋于稳定,回收率在70%左右,产水流量在100  $\text{m}^3/\text{h}$ 左右。

③ 工程改造后,1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>超滤装置与1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>反渗透装置的清洗频次减少了,且3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>超滤装置和1<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>反渗透装置甚至在工程改造后还未清洗过。

## 参考文献:

- [1] 陶文杰,叶世威,陈斌,等. 处理石化污水中的超滤膜清洗方法的研究[J]. 工业水处理,2012,32(4):90-92.  
Tao Wenjie, Ye Shiwei, Chen Bin, et al. Study on the cleaning methods of ultrafiltration membrane in the treatment of petrochemical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(4): 90-92 (in Chinese).



作者简介:叶鸿宇(1992-),男,江苏常熟人,硕士研究生,主要研究方向为膜法水处理技术。

E-mail: 1925198590@qq.com

收稿日期:2017-12-07