

# 高硫酸钙环境中反渗透水处理的实际应用研究

薛杨<sup>1\*</sup>, 刘钰龙<sup>2</sup>

(1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045;  
2. 北京世博恒业科技有限公司, 北京 100044)

**摘要:**采用反渗透中试装置对石化厂污水处理的可行性进行评价。结果表明,对反渗透装置的运行起关键作用的因素主要包括膜元件性能、机械密封、系统冲洗以及微生物污染等。对于高硫酸钙水质,阻垢剂可以有效防止在膜表面形成硫酸钙杂质,但在系统冲洗过程中清洗剂的加入仍有可能导致反渗透膜结垢的现象。因此,在系统运行、清洗以及停机重启过程中应随时监测压差、产水电导率等参数,根据水质特点以及实际需要建立合理的运维方案。

**关键词:**反渗透;工业废水;中试装置;阻垢剂;高硫酸钙水质

**中图分类号:**TH3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)06-0241-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.044

## Research on practical application of reverse osmosis water treatment technology in high calcium sulfate content environment

XUE Yang<sup>1\*</sup>, LIU Yu-long<sup>2</sup>

(1. SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China;  
2. Beijing Shibohengye Technology Co., Ltd., Beijing 100044, China)

**Abstract:** The feasibility of employing reverse osmosis pilot plant is evaluated for wastewater treatment in petrochemical plant. Evaluation results show that the factors such as the performance of membrane element, mechanical seal, system flushing, and microbial contamination play a key role in the operation of reverse osmosis unit. As for wastewater with high content of calcium sulfate, scale inhibitor can effectively prevent the formation of calcium sulfate impurities on the surface of membrane, but the addition of cleaning agent in the system flushing process may still lead to scale phenomenon on reverse osmosis membrane. Therefore, the parameters such as differential pressure and the conductance of water production shall be monitored at any time in the processes of system operation, cleaning, shutdown and restart, and the reasonable operation and maintenance schemes shall be established according to water quality characteristics and actual needs.

**Key words:** reverse osmosis; industrial wastewater; pilot plant; scale inhibitor; water with high content of calcium sulfate

随着人口增长以及工业的持续发展,对石油化工业产品的需求日益增加。然而水资源短缺和废水处理问题给炼油厂和化工厂带来了极大的生产限制<sup>[1-3]</sup>。炼油厂和化工厂在生产过程中产生大量的废水,在无有效的杂质去除及水、油分离技术的情况下排放工业废水,不仅会降低产品回收率,而且会导致严重的环境污染。因此随着石油产品产量的增加、水资源短缺和环境保护的日益严格,提高产能的同时也亟需新的工业废水处理方式<sup>[4]</sup>。

目前,膜基技术特别是反渗透技术已广泛应用于海水淡化和废水处理领域,反渗透以压差为推动力,可以显著改善出水水质,满足回收利用和环境保护的要求。膜渗透性和防污性能方面取得的进展使其成为改造石化厂污水处理厂的理想选择<sup>[5-6]</sup>。

反渗透技术应用于废水处理的尝试已广泛开展。然而,该技术的本地化是在工厂应用反渗透系统的关键步骤<sup>[7]</sup>。对大型反渗透装置运行起关键作用的因素包括预处理、低污染膜、流量、污染和结垢的回收和控制<sup>[8-9]</sup>。本工作对高硫酸钙水质采用反渗透处理的可行性进行了研究。

在反渗透技术中,无机污垢或矿物结垢主要是由碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡和硅酸盐引起的<sup>[10]</sup>。通常进料通道中可溶性无机盐(如硫酸钙和碳酸盐)的浓度会高于饱和水平,此类无机盐极易在膜上结晶,导致膜结垢<sup>[11-15]</sup>,进而导致通量下降,膜寿命降低。其中碳酸钙引起的结垢可以通过调节 pH 控制,影响相对较小,而硫酸盐结垢程度对反渗透工艺的影响尤为重要<sup>[16-20]</sup>。

收稿日期:2023-02-01;修回日期:2023-04-03

作者简介:薛杨(1993-),女,硕士,助理工程师,研究方向为催化剂表征,通讯联系人,xueyang.fshy@sinopec.com。

## 1 仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪,离子色谱仪,紫外-可见分光光度计,电导率仪,酸度计。反渗透水处理试验机,大型反渗透装置。高性能阻垢剂 A,反渗透膜,水处理剂 MSS239,十二烷基苯磺酸钠,乙二胺四乙酸四钠,氢氧化钠,盐酸。

## 2 试验机运行

原水中硫酸钙浓度高达 14 倍  $K_{sp}$ ,在试验机上不使用阻垢剂直接进行反渗透处理,如图 1 所示,在保持稳定回收率以及脱盐率的条件下,进水压力持续上涨,达到 2.4 MPa,为防止出现能耗过高以及装置漏溢现象,停止试验机反渗透程序。实验证明,对于高硫酸钙水质,不使用阻垢剂则系统无法稳定运行。

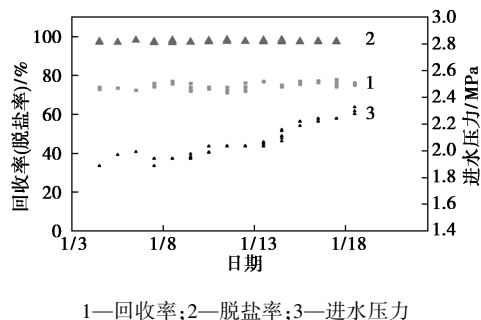


图 1 试验机回收率和脱盐率及进水压力

随后在现场试验机上考察阻垢剂 A 的适用性。阻垢剂 A 投加量为  $8.5 \times 10^{-6}$  mol/mol,试运行期间进水电导率最高达到 10 670  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,进水 pH 在 7.1~7.6 之间波动。

将试验机运行回收率提升到了 75%,在连续运行的半个月期间,试验机系统脱盐率未发生衰减。一段进水压力略有上涨,二段压差在 0.10~0.15 MPa,无明显上涨,说明在满足回收率要求的前提下,阻垢剂 A 可以防止系统结垢,运行期间试验机回收率和脱盐率曲线如图 2 所示。

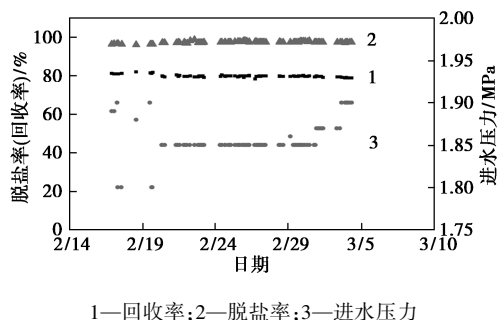


图 2 试验机回收率和脱盐率

## 3 反渗透系统运行

### 3.1 连续运行

在确定阻垢剂 A 在高硫酸钙水中可以确保试验机反渗透系统正常运行的前提下,系统使用阻垢剂 A 运行。反渗透装置流程见图 3。

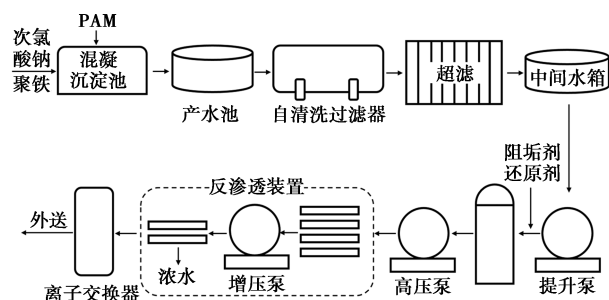


图 3 反渗透装置流程

稳定运行一段时间之后,将系统回收率由 65% 调至 73%。如图 4 所示,运行期间受原水水质和预处理影响,一段压差略有上涨,二段压差无明显上涨,反渗透系统可以以较高回收率稳定运行。

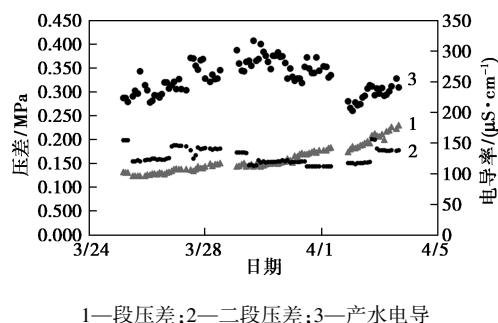


图 4 运行系统压差及产水电导率分布

### 3.2 系统清洗

为防止系统微生物、有机胶体、碳酸盐等污染物不断累积,运行系统需进行定期在线清洗。在洗过程中,脱盐率发生异常下降。随后对装置进行拆模检查,发现膜元件与膜壳之间缝隙中存在大量白色沉积物。

对白色沉积物进行取样分析,图 5 中 XRD 晶相

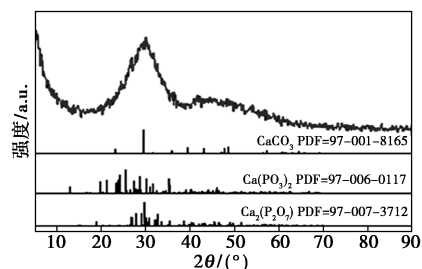


图 5 白色沉积物 XRD 晶相分析

分析结果表明,白色沉积物主要为  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  以及  $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ , 无  $\text{CaSO}_4$  沉积,表明阻垢剂 A 有很好的硫酸钙阻垢效果。

同时从 EDS 能谱结果(表 1)可以得出,白色沉积物大部分为钙、磷、氧组成的无机磷酸钙。几乎不含有碳元素,可排除有机磷酸阻垢剂污染的因素,追溯其来源为清洗剂中的三聚磷酸钠。

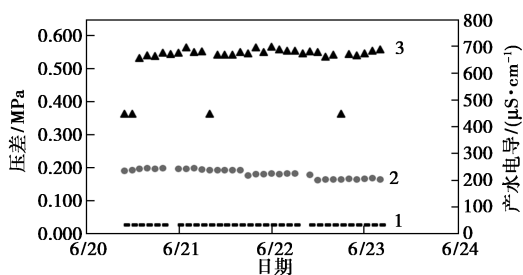
表 1 白色沉积物的元素组成 %

元素	O	Na	Mg	P	S	Ca	总量
质量分数	56.08	2.14	0.44	15.04	0.67	25.62	100.00

后续在清洗流程中去除三聚磷酸钠,在线清洗最后一步冲洗阶段,用反渗透产水进行大流量冲洗,冲洗水与冲洗原水的电导及 pH 接近或相同时结束冲洗。优化清洗方案后的清洗过程中,未发现新增的白色物质,系统清洗之后产水电导异常升高的问题逐步得到解决。

### 3.3 系统停机重启测试

在系统常规运行平稳条件下,考察系统停机重启后是否能正常运行。关停、重启系统,系统压差平稳,但产水电导率偏高。二段产水电导率上涨尤为明显,达 2 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以上。总产水电导率在 1 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以上,随后进行一系列启停冲洗,并进行倒膜操作,如图 6 所示,产水电导依然在 700  $\mu\text{S}/\text{cm}$  左右。



1—一段压差;2—二段压差;3—产水电导

图 6 倒膜操作后系统压差及产水电导率分布

对停机重启后二段压差升高明显、产水电导率异常升高现象进行分析,基于反渗透工作的原理,主要考虑膜元件、机械密封、微生物污染以及系统冲洗因素。

(1)膜元件:为了验证膜元件是否被氧化,对其进行了脱盐率检测,发现绝大多数的膜元件脱盐率在 97% 以上,说明膜元件的脱盐率没有异常。

(2)机械密封:若中心管、端板密封圈泄露会使

得浓水串流至产水侧,从而使得产水电导率上涨。针对这种情况,做了大量的探针实验,发现没有明显的电导突变点,可排除泄露因素。

(3)微生物污染:本套系统进水化学需氧量较高,水质波动较大,若预处理不完善,存在膜表面微生物影响产水水质的可能。进入 7 月份,现场在微滤进水池设置次氯酸钠的临时加药点,并且现场进一步降低运行过程中还原剂的投加量,但产水电导率变化不明显。

(4)系统冲洗:由于压差增大以及产水电导升高现象极易在清洗之后产生,考虑清洗方式以及加药成分的影响,若清洗之后冲洗不彻底,达不到陶氏规定指标,药剂残留会导致系统产水电导率偏高。为进一步查明导致产水侧电导率升高的主要离子,对不同电导率的产水取样分析,检测结果见表 2。

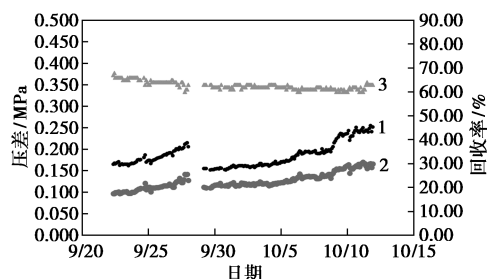
表 2 不同电导率的产水水质检测结果 mg/L

指标	880 $\mu\text{S}/\text{cm}$	2812 $\mu\text{S}/\text{cm}$	388 $\mu\text{S}/\text{cm}$
钙	52.10	263.01	7.25
镁	10.11	15.02	1.51
硅	0.16	1.82	未检出
磷	0.04	0.21	0.06
重碳酸盐	50.80	71.41	24.81
氯化物	71.72	191.03	54.32
氟化物	0.36	0.06	未检出
硫酸盐	254.00	968.05	58.00
硝酸盐	2.66	3.46	未检出

结果表明,产水侧硫酸根离子和钙离子含量较多,若排除从浓水侧渗漏的原因,可以推断为产水侧的盐结晶被溶解在产水中,使得产水电导率升高。

8 月初开始排查系统冲洗中的问题,发现此前设定的反渗透停机冲洗时间过短,冲洗流量不稳定,使得系统停机之后膜内电导一段在 10 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  左右,二段甚至高到 20 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,在长时间停机之后,会对系统造成严重的危害。首先,浓水侧污染物会沉积在膜表面,同时伴随结晶物质析出,形成交叉污染,造成清洗困难。其次,产水侧水分子向浓水侧渗透,使得产水侧离子浓度增大进而结晶析出。最后,原水没有被置换干净,在清洗时和清洗液混合,影响清洗效果,会造成二次污染。

针对上述分析结果,通过延长反渗透停机冲洗时间,并将冲洗流量调至足够大且保持恒定,使得系统可以在停机重启后以较高的回收率平稳运行(见图 7)。



1—一段压差;2—二段压差;3—回收率

图 7 重新冲洗后系统压差及回收率分布

## 4 结论

反渗透水处理技术已日益显现出成本低、适用性广以及回收率高等优势,在节能、环保领域也具有极大潜力。对反渗透装置的运行起关键作用的因素主要包括膜元件性能、机械密封、系统冲洗以及微生物污染等。对于高硫酸钙水质,阻垢剂可以有效防止在膜表面形成硫酸钙杂质,但在系统冲洗过程中要适当延长停机冲洗时间以防止产水电导率升高。同时要对系统电导、压差等参数实时监测,提高反渗透处理工业废水的效果及质量。

## 参考文献

- [1] Qiu Y, Shi H C, He M. Nitrogen and phosphorous removal in municipal wastewater treatment plants in China: A review [J]. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010, (2): 55-64.
- [2] Jafarnejad S, Park H, Mayton H, et al. Concentrating ammonium in wastewater by forward osmosis using a surface modified nanofiltration membrane [J]. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2019, (5): 246-255.
- [3] El-Naas M H, Alhaija M A, Al-Zuhair S. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 56-62.
- [4] 任冰雪, 秦元真, 赵明星. 关于反渗透水处理技术的探讨和应用 [J]. *河南化工*, 2018, 35(7): 43-44.
- [5] 朱泓宇, 赵海光. 反渗透水处理技术的研究及应用 [J]. *节能与环保*, 2019, (7): 92-93.
- [6] Rautenbach R, Linn T, Eilers L. Treatment of severely contaminated waste water by a combination of RO, high-pressure RO and NF-potential and limits of the process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 174(2): 231-241.
- [7] Madaeni S S, Eslamifard M R. Recycle unit wastewater treatment in petrochemical complex using reverse osmosis process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 404-409.
- [8] 杨旭光. 反渗透水处理设备在工业中的应用探讨 [J]. *化工管理*, 2018, (33): 178-179.
- [9] 李国庆. 反渗透水处理系统在电厂应用的研究分析 [J]. *科技创新与应用*, 2020, (4): 172-173.
- [10] Ashfaq M Y, Al-Ghouthi M A, Qiblawey H. Isolation, identification and biodiversity of antiscalant degrading seawater bacteria using MALDI-TOF-MS and multivariate analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 910-920.
- [11] Karabelas A J, Kostoglou M, Mitrouli S T. Incipient crystallization of sparingly soluble salts on membrane surfaces: The case of dead-end filtration with no agitation [J]. *Desalination*, 2011, 273(1): 105-117.
- [12] 刘建路, 岳茂文, 陈晓宇, 等. 反渗透海水淡化中无机结垢的现象及实时监测 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(7): 25-33.
- [13] 张龙明, 杨春艳, 赵晓林, 等. 一种反渗透进水结垢临界点判别方法 [J]. *热力发电*, 2018, 47(8): 85-90.
- [14] 陈浩. 含盐废水 CaSO<sub>4</sub> 结垢倾向及其软化工艺研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
- [15] 秦胜, 吴雪茜, 田莉雅, 等. 消除阻垢剂对碳酸钙结垢影响试验研究 [J]. *安徽理工大学学报: 自然科学版*, 2019, 39(2): 39-43.
- [16] Ashfaq M Y, Al-Ghouthi M A, Da'Na D A. Effect of concentration of calcium and sulfate ions on gypsum scaling of reverse osmosis membrane, mechanistic study [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 13459-13473.
- [17] 刘立军. 一种硫酸盐清洗剂在反渗透膜系统硫酸钙垢化学清洗中的应用 [J]. *清洗世界*, 2019, 35(2): 12-14.
- [18] 佟国建. 反渗透膜硫酸钙的污染及清洗 [J]. *中国资源综合利用*, 2017, 35(6): 131-132.
- [19] 崔进, 赵明喜, 王正伟. 反渗透阻垢剂阻硫酸钙垢性能的快速鉴别 [C]. 2015 中国水处理技术研讨会暨第 35 届年会论文集, 2015: 104-107.
- [20] 张鑫. 反渗透系统膜污堵原因分析及清洗方法研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2014. ■