

超纯水制备

张志坤,高学理,高从培
(中国海洋大学化学化工学院,山东 青岛 2660100)

摘要:采用预处理+2级反渗透+EDI+混床工艺制备超纯水。实验结果证明,出水 Ca^{2+} 质量浓度小于 $2 \mu\text{g/L}$, Na^+ 质量浓度小于 $5 \mu\text{g/L}$, SiO_2 质量浓度小于 $5 \mu\text{g/L}$, 电阻率稳定在 $17 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, 能满足生产要求。

关键词:超纯水;反渗透;电去离子;混床

中图分类号:TQ342.81;TQ425.62

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)04-0079-04

Preparation of ultra-pure water

ZHANG Zhi-kun, GAO Xue-li, GAO Cong-jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: A process based on the combination of pretreatment, double-stage reverse osmosis system, electrodeionization (EDI) module and mixed bed is used to produce ultra-pure water. The water quality parameters of the output water are shown as follows: Ca^{2+} concentration is less than $2 \mu\text{g/L}$, Na^+ concentration is less than $5 \mu\text{g/L}$, SiO_2 concentration is less than $5 \mu\text{g/L}$ and its electrical conductivity remains $17 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, which could reach the requirement of industrial production.

Key words: ultra-pure water; reverse osmosis; electrodeionization; mixed bed

随着科学技术的飞速发展,电子、电力、制药、食品、化工、轻工、航空航天和冶金等行业对纯水的需求量日趋增大,对纯水的水质要求也越来越高,尤其是在油田伴生气洗涤过程中,对超纯水的出水水质提出了更严格的要求。

油田伴生气是石油开采过程中所产生的副产品,主要成分是甲烷。油田伴生气以往的处理方式主要有2种^[1]:①伴生气重新注入采油井中;②伴生气放空燃烧掉。前者由于增加了油气的开采成本,后者更会造成一次性能源的极大浪费和环境污染,所以这2种方式正逐步被淘汰。随着科技水平迅速提高与制造业的迅速发展,油田伴生气逐渐被人们加工回收利用,但由于其成分复杂,在提纯过程中必须需要高纯水喷射。目前超纯水制备多数采用反渗透技术,但其处理效果不能满足某些特殊需要^[2],而电渗析、离子交换技术作为普遍的水去离子手段,具有操作简便、性能可靠、成本造价低、材料消耗少、安全实用等优点。

本文中以反渗透、电去离子法(EDI)^[3-5]和混床为基础,采用自动电气控制,综合设计工作过程,使其生产的去离子水在产量和质量上能满足生产的要求。本文针对山东某石化公司对超纯水出水水质要求,设计预处理系统+2级RO处理系统+EDI电再生除盐系统+抛光混床系统制备超纯水。

1 处理方案

1.1 原水及出水水质指标

原水为地下采出水,硬度、电导率和pH偏高,详细水质检测指标见表1。

表1 原水水质

Ca^{2+} 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Na^+ 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SiO_2 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
92.9	85.1	9.8	7.5~8.5	2032

出水用于油田伴生气洗涤水,水质要求见表2。

表2 出水水质

Ca^{2+} 质量浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Na^+ 质量浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	SiO_2 质量浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	电阻率/ $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$
≤ 2	≤ 5	≤ 5	6~8	≥ 17

1.2 工作原理

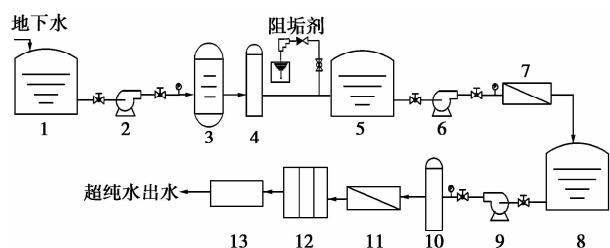
该工艺先是采用石英砂过滤器去除水中的一部分胶体、悬浮物和杂质,二级反渗透膜法去除原水中95.0%的溶解盐类和其他所有杂质^[6],再采用EDI电去离子装置去除RO产水中残余的盐分,然后再经过抛光精混床,使最终出水电导率始终稳定在 $17 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上,钠、钾等一价离子可以除去99.99%。

收稿日期:2010-11-23

作者简介:张志坤(1984-),男,硕士生,研究方向为膜法水处理, great_1000@163.com;高学理(1975-),硕士,高级工程师,主要研究方向是超滤膜、纳滤膜的研制及其在海水淡化中的应用,通讯联系人, 0532-66782017, gxl_ouc@126.com。

1.3 工艺设计

本方案为山东某石油化工股份有限公司 3 m³/h 超纯水制备工艺,以石化公司地下水为水源,采用反渗透系统 + EDI + 混床工艺制备超纯水。为保证设备的长期可靠稳定运行及产水水质稳定,必须在反渗透系统前设置预处理系统,以满足后续反渗透系统的进水指标,本工艺拟采用石英砂过滤器与保安过滤器作为预处理系统,以保证系统运行稳定。设计工艺流程简图见图 1。



1—原水箱;2—原水泵;3—石英砂过滤器;4,10—保安过滤器;
5—过滤水箱;6—高压泵;7—一级反渗透系统;8—纯水箱;
9—纯水泵;11—二级反渗透系统;12—EDI系统;13—抛光混床

图1 超纯水制备工艺流程图

1.4 工艺流程描述

1.4.1 预处理系统

预处理主要目的是去除原水中的悬浮物、胶体、色度、浊度、有机物等妨碍后续工艺系统正常运行的杂质。本方案由于原水为地下采出水,预处理系统由石英砂过滤器和保安过滤器组成。

石英砂过滤器^[7]采用石英砂作为填料,去除水中的杂质。石英砂过滤器通过优化滤料和过滤器的

设计,实现了过滤器的自适应运行,滤料对原水浓度、操作条件、预处理工艺等具有很强的自适应性,即在过滤时滤床自动形成上疏下密状态,有利于在各种运行条件下保证出水水质,反洗时滤料充分散开,清洗效果好。石英砂过滤器可有效去除水中的悬浮物,并对水中的胶体、铁、有机物、农药、锰、细菌、病毒等污染物有明显的去除作用。

保安过滤器的精度为 5 μm,为防止石英砂过滤器中未能完全去除或新产生的悬浮颗粒进入反渗透系统,从而保护高压泵和反渗透膜。

1.4.2 反渗透系统^[8-10]

反渗透是一种精密的膜法液体分离技术,它能阻挡所有溶解性盐及相对分子质量大于 100 道尔顿的有机物,但允许水分子透过,反渗透复合膜脱盐率一般大于 98%。它们广泛用于海水及苦咸水淡化,锅炉给水、工业纯水及电子级超纯水制备,饮用纯净水生产、废水处理及特种分离等过程。

本方案中反渗透系统(表 3)特点如下:①RO 装置的设计为 2 级,2:1 排列,每列都设有取样阀,可随时取样分析水质;②RO 膜组件的设计通量不大于各膜组件制造厂商《导则》规定的最大通量值,并应选择合理的设计通量,保证膜组件正常运行和合理的清洗周期;③RO 装置各段给水及浓水进水管均设有接口及阀门,以便清洗时与清洗液进出管相连;④RO 组合架的设计满足厂址的抗震裂度要求和组件的膨胀要求;⑤RO 装置应设有程序启停装置,停用后能延时自动冲洗;⑥RO 系统所配仪器、仪表的性能、配置及数量等将满足系统的安全、稳定、可靠运行之需要。

表3 反渗透系统主要组件

计量泵				药桶			RO			
型号	数量/台	流量/L·h ⁻¹	生产商	型号	数量/台	容积/L	型号	数量/台	流量/m ³ ·h ⁻¹	工作压力/MPa
X015-XP	1	0.48 ~ 1.60	美国帕斯菲达 (可调节)	PT-250L	1	250	DBRO-3.5	1	4	1.6
			(Pulsafeeder)公司							

1.4.3 EDI 系统^[11-13]

EDI(表 4)是一种将离子交换技术、离子交换膜技术和离子电迁移技术相结合的纯水制造技术。它巧妙地将电渗析和离子交换技术相结合,利用两端电极高压使水中带电离子移动,并配合离子交换树脂及选择性树脂膜以加速离子移动去除速率,从而达到纯化水的目的。在 EDI 除盐过程中,离子在电场作用下通过离子交换膜被清除。同时,水分子在电场作用下产生氢离子和氢氧根离子,这些离子对离子交换树脂进行连续再生,以使离子交换树脂保持最佳状态。

经过二级反渗透后,99% 以上的离子已经被除

去,为进一步提高水质制造出超纯水,除去溶解在水中的微量元素和 CO₂ 等溶解性气体还必须经过 EDI 处理。EDI 利用混合离子交换树脂吸附给水中的阴阳离子,同时这些被吸附的离子又在直流电压的作用下,分别透过阴阳离子交换膜而被去除的过程。这一过程中离子交换树脂是被电连续再生的,因此不需要使用酸和碱使其再生。

本方案 EDI 为北京 Grant 公司制造,进一步对 RO 纯水进行脱盐处理。本系统由 1 只 CEDI 膜堆和 1 台高频开关电源组成,仪器自身有缺水保护和漏电保护,安全可靠,产水量 3 m³/h。

表 4 EDI 系统主要组件

CEDI 膜堆					高频开关电源		支架	
型号	数量/个	流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	工作压力/MPa	工作温度/ $^{\circ}\text{C}$	电源型号	数量/套	数量/个	材质
XEL500RL	1	3.0	0.2~0.7	5~45	500V/6A	1	1	SUS304 不锈钢

1.4.4 抛光精混床^[14]

混床(表 5)就是把一定比例的阳、阴离子交换树脂混合装填于同一交换装置中,对流体中的各种离子进行交换、脱除。氢型阳离子交换树脂用于除去水中的阳离子;氢氧型阴离子交换树脂用于除去水中的阴离子。由于阳树脂的密度通常比阴树脂密度大,所以在混床内一般阴树脂在上面,而阳树脂在下面。阳、阴树脂装填的比例为 1:2,也有装填比例为 1:1.5,可按不同树脂酌情考虑选择。本系统采用同步再生式混床,其运行及整个再生过程均在混床内进行,再生时树脂不需要移出设备以外,且阳、阴树脂同时再生,因此所需附属设备少,操作简便。本实验采用抛光树脂对前级 EDI 超纯水进一步深度处理,以确保终端出水达到质量要求。

表 5 混床系统主要组件

设备尺寸 型号/mm	数量/ 台	流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	工作压 力/MPa	外筒体 材料	树脂生 产商	树脂填 装量/L
$\phi 250$	1	3	0.3	玻璃钢	美国陶氏 公司	60

2 结果与分析

本工艺制备超纯水运行 1 个月以来,出水水质好、运行稳定,能很好地满足油田伴生气洗涤水的需求。设备试运行 1 个月,水样数据每天检测或记录 2 次,分别为上午 9 点和下午 4 点,共记录数据 60 组。

2.1 Ca^{2+} 、 Na^+ 去除效果研究

Ca^{2+} 是形成结垢的主要因素, Na^+ 过高会影响超纯水水质,当超纯水喷射油田伴生气时,进而影响天然气质量。

该工艺除盐系统包括一、二级反渗透、EDI 和抛光精混床:一级反渗透作为预脱盐装置,脱除水中大部分的溶解盐类、颗粒、硬度、活性硅;二级反渗透和 EDI 作为精脱盐装置,进一步脱除水中微量的溶解盐类、硬度和 SiO_2 ,使整个系统的出水水质达到超纯水出水水质要求;抛光精混床作为第 3 套工序,主要起第 3 重保障作用,保障出水水质满足油田伴生气洗涤水质需要。

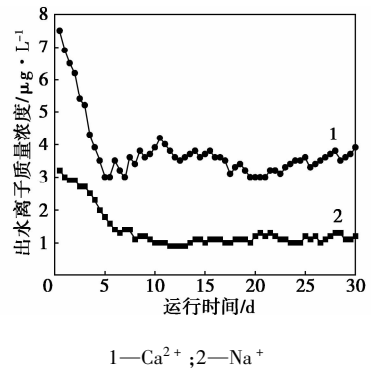


图 2 Ca^{2+} 、 Na^+ 去除效果

设备调试运行 1 个月,每天采集数据 2 次,分别为上午 9 点和下午 4 点,共记录数据 60 组,下面图中运行时间均和图 2 时间一致。

由图 2 可知,刚运行时 Ca^{2+} 和 Na^+ 均偏高,因为设备刚运行时,各方面性能没有调节到最佳条件。当设备运行 5 天后, Ca^{2+} 和 Na^+ 浓度达到水质要求指标。

2.2 SiO_2 去除效果研究

硅在水中常以水合二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的形式存在,属于非离子态,很难去除,是反渗透膜面形成结垢的 3 种主要物质(CaSO_4 、 CaCO_3 和 SiO_2)之一。 SiO_2 是洗涤水的 1 项重要检测指标,在运行中硅的含量被严格监测和控制。试验运行期间,对出水硅含量进行了监测分析。

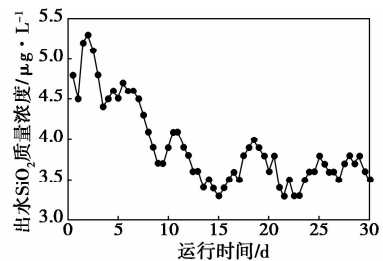


图 3 SiO_2 去除效果

由图 3 可以明显看出,运行一段时间后,出水 SiO_2 质量浓度始终小于 $5 \mu\text{g/L}$,完全满足油田伴生气洗涤水要求。

2.3 电导率影响

电导率测量主要用来检测水的纯净度,是检测水中离子杂质的一种有效、简便和可靠方法。

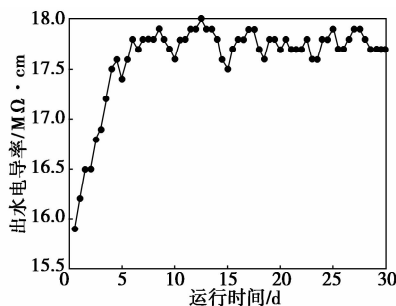


图4 出水电导率

从图4中可以看到,产水电导率在运行初期从不足 $16\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 逐渐稳定在 $17.7\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,满足生产需要($\geq 17\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

根据1个月运行数据显示,出水水质各指标均能满足洗涤水要求,满足生产需要水质指标。

3 结论

(1)通过选择合理的工艺流程,以石英砂过滤器和保安过滤器为预处理手段,充分发挥了反渗透膜的性能,增加了水回收率,降低了膜污染,使产水电导率能够始终稳定在 $17\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。

(2)运行结果表明,预处理系统+2级RO+EDI+刨光精混床工艺制备 $3\text{ m}^3/\text{h}$ 超纯水,设备工作性能可靠、出水水质稳定,可以很好满足油田伴生气洗涤水水质要求。

(3)超纯水生产给整个水处理行业的发展提供了良好的商机,相关企业应以此为契机,及时生产或引进行业配套的高水平材料、配件,以求与水处理行业同步发展,成套设备生产企业应进一步提高工艺

(上接第70页)

4 结语

(1)ECC工艺在单提升管催化裂化装置上通过采用主风冷却高温再生催化剂的方式实现了“低温接触、大剂油质量比”的技术思想,为重油催化裂化创造了良好的反应环境,实现了高效催化裂化的目的。该工艺可显著降低干气产率,提高总液收,在一定程度上改善产品分布及产品性质同时降低烟气中 SO_x 含量,具有广阔的应用前景。

(2)FDFCC-IV工艺继承“低温接触”的技术思想,并在FDFCC-III工艺对重油催化裂化反应进行优化的基础上,通过采用原料油与再生催化剂换热的方式为汽油改质创造了良好的反应环境,进一步降低了汽油提升管的干气产率,是灵活多效催化裂

设计水平,提高设备的生产、安装水平,进而提高设备投资效益,降低能耗,提高原水利用率。

参考文献

- [1] Sydney Thomas, Richard A Dawe. Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas from domestic[J]. Energy, 2003, 28: 1461-1477.
- [2] 闻瑞梅, 屈掘博. 反渗透膜在超纯水生产中应用[J]. 微电子学, 1996, 26(4): 271-274.
- [3] Ganzi G C. Electrodeionization for high purity water production[J]. Aiche Symp Ser, 1988, 84(261): 73-83.
- [4] 王建友, 王世昌. 反渗透/电去离子(RO/EDI)集成膜过程制备高纯水的研究[J]. 化工进展, 2002, 21(增刊): 172-177.
- [5] 何京生. 纯水、超纯水与饮用纯净水[J]. 四川地质学报, 1999, 19(3): 233-239.
- [6] 胡伟林. 反渗透法制取电子级超纯水工艺的改进[J]. 水处理技术, 2001, 27(5): 296-299.
- [7] 王利平, 张世华. 均质石英砂滤料过滤性能的实验研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 1996, 28(1): 65-69.
- [8] 韩朝晖. 谈二级反渗透+EDI水处理系统的原理及其工艺流程[J]. 大众科技, 2006(2): 115-116.
- [9] 姚向峰, 韩飞. 膜分离技术在超纯透析液制备中应用[J]. 水处理技术, 2009, 35(9): 108-110.
- [10] 周正立. 反渗透水处理应用技术及膜水处理剂[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2005.
- [11] Kamel-eddine Bouhidel, Aicha Akelal. Influence of voltage and flow rate on electrodeionization (EDI) process efficiency[J]. Desalination, 2006, 193: 411-421.
- [12] Thate S, Specogna N, Eigenberger G. A comparison of different EDI concepts used for the production of high-purity water[J]. Ultrapure water, 1999, 10: 42-56.
- [13] 赵毅, 王娜. 电去离子(EDI)技术及其在高纯水中应用[J]. 华北电力大学学报, 2007, 34(3): 72-75.
- [14] 刘卫东, 唐毅. 精处理混床各阶段出水水质探讨[J]. 湖南电力, 2003, 23(6): 56-58. ■

化工艺的又一进步。

(3)FDFCC工艺充分利用了炼厂的丁烯资源和灵活多效催化裂化工艺的技术平台,将丁烯催化裂解与汽油催化改质反应有机地结合于轻烃提升管,在确保汽油质量的前提下,为增产丙烯开辟了新途径。

参考文献

- [1] 孟凡东, 王龙延, 郝希仁. 降低催化裂化汽油烯烃含量的灵活多效催化裂化工艺[J]. 现代化工, 2004, 24(1): 46-48.
- [2] 陈曼桥, 孟凡东. 增产丙烯和生产清洁汽油新技术: FDFCC-III工艺[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(9): 1-4.
- [3] 孟凡东, 常剑, 王龙延, 等. 催化裂化低温接触大剂/油比理论与工艺开发[J]. 石油学报, 2010, 26(增刊): 41-50.
- [4] 魏飞, 汤效平, 周华群. 增产丙烯技术研究进展[J]. 石油化工, 2008, 37(10): 1-6. ■