

A Case Study of Using RO Membrane to Treat Ceramics Wastewater Used for Boiler Make-up Water

Yajun ZHANG^{1,2}, Wen ZHU¹, Junqi WU¹

¹Department of Municipal Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, China.

²School of Environment Science and Technology, Tianjin University, Tianjin, China.

Email: zhangyajun@bucea.edu.cn

Abstract: The characteristic of make-up water for steam boiler is great quantity and high quality. Except suspend solids, the concentration of organic matter, nitrogen and phosphorus are very low in ceramics industrial wastewater. This kind of wastewater can be reused as normal reclaimed water after flocculation and filtration. Low pressure RO membrane elements are adopted to treat this reclaimed water in a pilot-scale treatment plant. The effluent quality of the pilot plant meets the standard of make-up water for steam boiler. In addition, the membrane fouling is very slight according to the test.

Key words: RO membrane; ceramic industrial wastewater; steam boiler; make-up water

RO 膜处理陶瓷废水用于热力厂锅炉补水的试验研究

张雅君^{1,2}, 朱文¹, 吴俊奇¹

¹北京建筑工程学院, 市政工程系, 北京, 中国, 100044

²天津大学, 环境科学与工程学院, 天津, 中国, 300072

Email: zhangyajun@bucea.edu.cn

摘 要: 热力厂蒸汽锅炉补水具有补水量大, 水质要求高等特点。生产陶瓷废水除了悬浮物含量较高外, 有机物、氮、磷等含量都很低, 经过简单的加药絮凝沉淀后即是优质中水。采用低压反渗透膜处理该中水, 其出水水质可以达到低压蒸汽锅炉补水标准, 而且膜污染程度较弱。

关键词: RO 膜; 陶瓷工业废水; 蒸汽锅炉; 热力补水

1 热力厂锅炉补水概述

1.1 补水水源

热力厂大多使用低压蒸汽锅炉, 补水有两个来源, 一是蒸汽凝结水, 另一是经过软化的常规水源(即地下水或自来水)。蒸汽凝结水水质较好, 经过机械过滤除铁即可用于锅炉补水。虽然理论上蒸汽凝结水可以达到锅炉补水总量 96% 以上, 但由于回水管线的跑、冒、滴、漏, 再加上蒸汽损失, 使得蒸汽凝结水水量远远低于理论值^[1-2]。以北京某热力厂为例, 其使用的两台 35T/h 低压蒸汽锅炉平均每天补水约占总量 22.15% (见图 1)。因此在供暖季节热力厂须具有一定制备软化水的能力。

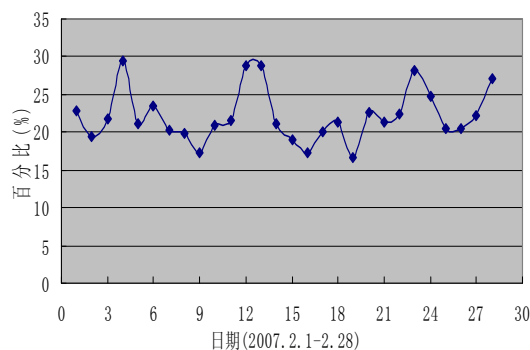


Figure 1. Water compensation percentage for one thermal power plant of Beijing

图 1. 北京某热力厂补水百分比

1.2 低压蒸汽锅炉补水标准

根据锅炉补水标准^[3], 压力低于 2.5Mpa 蒸汽锅炉的补水悬浮物 ≤ 5 mg/L, 总硬度(碳酸钙) ≤ 0.03 mmol/L,

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”科技重大专项“城市节水关键技术与示范”(2009ZX07317-005)

含铁量 $\leq 0.3\text{ mg/L}$ 。当前低压蒸汽锅炉补水水处理主要采用树脂软化,消耗大量的酸和碱,不仅操作复杂,而且设备腐蚀严重,污染环境。

1.3 陶瓷厂生产废水水质

陶瓷厂是用水大户,也是排污大户,但是生产陶瓷废水经过简单的絮凝沉淀后,即是优质中水。以北京某有限公司为例,生产废水经过加药絮凝沉淀后,各项检

测指标如表 1 所示。从表中可看出,陶瓷废水水质较好,主要是悬浮物较多。利用激光粒度仪检测沉淀池出水,水中颗粒粒径分布情况见图 2,从图中可以看出沉淀池出水的颗粒粒径主要介于 $21\mu\text{m}$ - $49\mu\text{m}$ 。将表 1 与国标(锅炉补水标准 GB1576-2001)对比发现陶瓷废水的悬浮物、铁、总硬度超出标准,满足低压蒸汽锅炉补水要求,须进行砂滤、除铁、软化。

Table 1. Wastewater quality of the ceramic plant in Beijing
表 1. 北京某有限公司出水水质 (三个月的平均值)

项目	COD _{Mn}	COD _{Cr}	[Ca ²⁺]	余氯	碱度	总硬度	总磷	氨氮	总铁	[Cl ⁻]	TDS	SS	浊度	细菌	油	pH
单位	mg/L	mg/L	mg/LCaCO ₃	mg/L	mg/LCaCO ₃	mg/L CaCO ₃	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	NTU	个/ml	mg/L	
沉淀出水	1.78	7.71	272.34	0.04	112.31	405	0.24	0.66	0.20	62.98	496	30	30.2	1000	<0.05	7.06

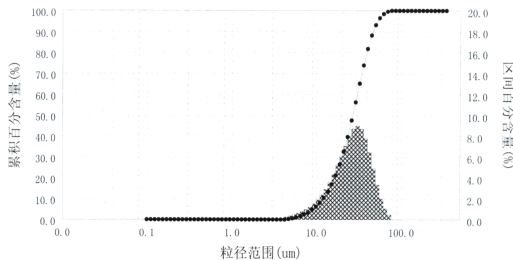


Figure 2. Particulate size distribution of effluent water
图 2. 沉淀出水颗粒粒径分布图

2 试验装置设计

随着反渗透技术的发展和反渗透膜价格的下降,反渗透膜脱盐或软化已经开始在电厂高压蒸汽锅炉补水中使用。由于高压蒸汽锅炉对水质要求远高于中低压蒸汽锅炉,其补水一般采用两级反渗透,或一级反渗透+电去离子装置^[4-6](EDI)。但对于中低压蒸汽锅炉补水,可以采用一级反渗透软化。本试验以北京某有限公司絮凝沉淀后的废水为水源,结合低压蒸汽锅炉补给水标准,设计了规模为 1.8T/h 的试验水处理流程:

多介质过滤器(砂滤)→微孔过滤→活性炭过滤→加药阻垢→保安过滤→超滤→反渗透

2.1 反渗透膜前预处理工艺设计

多介质过滤器、微孔过滤器、活性炭过滤器主要用于去除铁、余氯和部分有机物,超滤用于截流细菌、大分子有机物,防止膜生物污染。由于水源的硬度大,故

须加药阻垢。试验装置设计进水量为 1.8T/h 。活性炭过滤、超滤工艺均设置了超越管,以保证工艺流程的灵活性。预处理设备的规格,数量及精度见表 2。

Table 2. Pretreatment facilities
表 2. 预处理设备

设备名称	规格	数量	备注
多介质过滤器	$\Phi 2000\text{mm}$, H3650mm	1	滤料是无烟煤和石英砂,滤速 6m/h ,进水与出水压差超过 0.1Mpa 时反洗
微孔过滤器	精度 $20\mu\text{m}$	2	并联,前后两只过滤器压差超过 15%时,更换滤芯
活性炭过滤器	$\Phi 400\text{mm}$, H1730mm	1	自动反洗,反洗时间为 15min
保安过滤器	精度 $5\mu\text{m}$	2	并联,前后两只过滤器压差超过 15%时,更换滤芯
超滤	精度 $0.05\text{-}0.1\mu\text{m}$	2	中空纤维膜并联,自动反洗

2.2 反渗透膜设计

反渗透膜采用美国 DOW 子公司 FILMTECTM 生产的 BW30HRLE-4040 型元件四支,每支膜的长度 1016mm ,直径 99mm ,主要参数见表 3。该种型号膜主要特点是高脱盐率,低能耗、抗污染,适用于苦咸水和废水回收利用。但是由于采用了聚酰胺复合膜,膜的抗氧化分解能力较弱,故在前面的预处理环节中采用了活性炭,用于去除水中的余氯。按照三段 2-1-1 形式排列,如图 3 所示。

Table 3. BW30HRLE-4040 membrane component characteristics
表 3. BW30HRLE-4040 型元件主要参数

膜片类型	最大给水SDI15	有效面积m ²	产水量m ³ /h	应用压力Mpa	最大给水浊度NTU	允许游离氯含量ppm
聚酰胺复合膜	5	7.2	0.475	1	1	<0.1

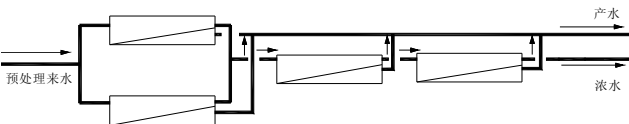


Figure 3. 2-1-1 style membrane component fixing sketch
图 3. 2-1-1 膜元件组合示意图

3、试验装置的运行

3.1 试验条件

水温为 19℃，进水流量约为 30L/min，根据陶瓷厂沉淀池出水硬度，采用 Osmotreat OSM 35 阻垢剂，投加量^[7-8]定为 5mg/l，取 6 个压力点运行：0.9MPa、0.8MPa、0.7 MPa、0.6 MPa、0.5 MPa、0.4 MPa。从 0.9 MPa 开始，通过调节阀改变膜前压力。每个压力点连续运行 5 个小时后取浓水和产水水样，24 小时内完成水样各项指标的测试工作。

3.2 装置操作参数的确定

本装置主要的操作参数是确定最适宜的反渗透系统操作压力。最适宜操作压力的限制条件是：回收率较高，浓水测膜表面浓差极化程度较弱。

以体积浓缩倍数作为标准，图 4 为氯离子、硬度、钙离子、TDS、碱度浓缩倍数随操作压力变化的情况，各条曲线上 6 个点依次是 0.4MPa、0.5MPa、0.6MPa、0.7MPa、0.8MPa、0.9 MPa，从图中可以看出 0.4-0.7 MPa 范围内各物质浓缩倍数与体积浓缩倍数非常接近，浓差极化程度低；0.8-0.9 MPa 范围内各物质浓缩倍数与体积浓缩倍数偏离较大，这说明浓水测浓差极化现象很严重，或者说有些易生成沉淀的离子已经沉积在膜上。

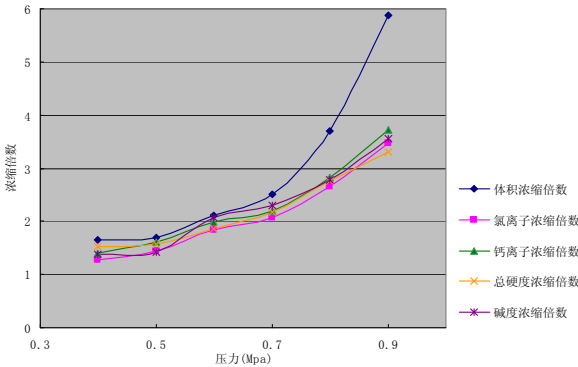


Figure 4. Volume concentration compared with other matters
图 4. 体积浓缩倍数与各物质浓度浓缩倍数比较

因此，操作压力控制在 0.4-0.7 MPa 范围内，浓差极化程度低，膜上不易形成沉淀物。操作压力越低，浓差极化程度也越低，但随着操作压力的降低，回收率也不断降低，0.4-0.7 MP 时，回收率依次为 39.66%、40.98%、52.54%、60.32%，0.4-0.6 MPa 范围内回收率低，造成水资源浪费，故选择 0.7 MPa 作为操作压力。

3.3 0.7 MPa 条件下浓水侧结垢倾向分析

以表 4 中 0.7 MPa 下浓水中钙离子浓度、pH 值、碱度为依据计算兰哥缪尔指数 LSI^[9]。

$$LSI = pH - pHs \quad (1)$$

式中 pH——运行温度下，水的实际 pH 值；

PHs——CaCO₃ 饱和时，水的 pH 值。

若 LSI>0，则水中有形成 CaCO₃ 的倾向；若 LSI<0，则水中有溶解 CaCO₃ 的倾向。

首先计算 pHs

$$pHs = (9.30 + A + B) - (C + D) \quad (2)$$

$$A = (\lg[TDS] - 1) / 10$$

$$B = 13.12 \times \lg(t + 273) + 34.55$$

$$C = \lg[Ca^{2+}] - 0.4$$

$$D = \lg[Alk]$$

$$A=0.2, B=2.1, C=2.5, D=2.4, pH=7.05$$

$$pHs=4.81$$

LSI=2.24>0，因此有结垢倾向，用该压力运行时须加阻垢剂。

Table 4. Concentrated water quality with 0.7Mpa

表 4. 0.7Mpa 条件下浓水水质					
物质名称	[Ca ²⁺]	[Alk]	TDS	pH	温度
单位	mg/L	mg/L	mg/L		。C
	CaCO ₃	CaCO ₃			
浓度	709.92	251.05	1020	7.05	19

4 连续试验

4.1 试验出水水质

连续运行试验的操作压力选择在 0.7-0.75 MPa 之间。运行初期由于超滤膜易堵, 出水量不稳定, 压力不能维持恒定, 经过调试, 使保安过滤后水量的 50%直接

进反渗透装置, 其余经超滤后再进反渗透装置, 这样不仅使操作压力得以稳定, 同时在保证反渗透进水水质的情况下, 解决了超滤膜易堵的问题。试验连续运行了 360 小时, 每 20 小时检测进水(多介质过滤后出水)、反渗透出水的各项水质指标, 水质检测数据见表 5。

Table 5. Influent, effluent and concentrated water quality

表 5. 连续运行进水、出水、浓水水质

时间	流量 (L/min)		回收率 (%)	总硬度 (mg/L.CaCO ₃)		[Cl] (mg/L)		碱度 (mg/L.CaCO ₃)		铁 (mg/L)
	浓水	出水		进水	出水	进水	出水	进水	出水	
0	10.8	18.5	63.14	413.7	1.82	32.78	0.96	118.57	4.60	0
20	11.5	19	62.30	420.62	2.02	34.71	0.48	117.42	5.18	0
40	11.5	19.2	62.54	420.62	1.82	34.71	0.48	119.72	4.60	0
60	11.5	19	62.30	440.94	1.88	34.71	0.48	124.32	5.18	0
80	11.5	18.5	61.67	442.98	1.88	34.71	0.48	126.63	4.60	0
100	11.5	18.5	61.67	402.34	2.30	33.27	0.48	105.91	4.03	0
120	11.3	18	61.43	357.63	2.09	37.18	0.48	113.96	5.76	0
140	11.2	18	61.64	353.98	1.88	33.27	0.48	124.32	5.18	0
160	11.5	18	61.02	366.32	1.67	32.78	0.48	122.02	5.76	0
180	10.5	17	61.82	384.85	1.67	31.34	0.48	118.57	4.60	0
200	10.5	16.5	61.11	399.25	2.09	30.86	0.48	119.72	4.60	0
220	10.2	16.5	61.80	421.89	2.09	30.86	0.48	110.51	4.60	0
240	9.5	16.5	63.46	413.66	2.09	32.78	0.96	112.81	5.18	0
260	9.8	15.5	61.26	442.47	1.67	34.71	0.48	108.21	4.68	0
280	9.5	15.3	61.69	448.58	1.67	33.75	0.48	114.09	5.23	0
300	9.5	14.5	60.42	446.47	2.19	34.71	0.48	102.45	5.76	0
320	9.3	14.3	60.59	450.68	1.88	34.23	0.48	108.2	4.6	0
340	9.3	14	60.08	451.74	1.67	34.71	0.48	104.75	5.18	0
360	9.3	14	60.08	450.68	1.88	34.71	0.48	112.26	4.6	0

经连续运行 360 小时, 反渗透膜的硬度、碱度去除率没有下降。进水总硬度在 353.98-451.74mg/LCaCO₃ 之间变化, 出水总硬度在 1.67-2.19 mg/LCaCO₃ 之间变化, 此外在炭滤工艺后, 悬浮物和铁基本被去除。虽然产水量有所下降, 但阻垢剂起到良好的阻垢效果, 反渗透膜没有被碳酸钙、硫酸钙等沉淀物堵塞。产水量下降的主要原因是超滤膜被粒径介于 0.1~1 μ m 颗粒物堵塞, 这种悬浮物容易去除, 试验后期对超滤膜加强正洗和反洗, 超滤膜恢复到运行初期的产水量。

4.2 膜污染评估

从第 60 小时开始检测浓水总硬度、钙离子、氯离子、碱度、总溶解固体, 分析浓水中碳酸钙结晶情况、膜上结晶情况。因含氯离子的盐一般易溶于水, 不易在水中析出, 氯离子浓缩倍数可以作为标准来衡量其他物质在膜上沉积程度^[10-11]。理论上氯离子的浓缩倍数应该比其他易结垢的物质浓缩倍数大。图 5 显示氯离子的浓

缩倍数在 100 小时以后高于其他几种物质, 但偏离程度不大, 在整个试验过程中钙离子浓缩倍数与氯离子浓缩倍数很接近, 这表明含钙离子沉淀物析出程度较低, 阻垢剂具有良好的阻垢效果。

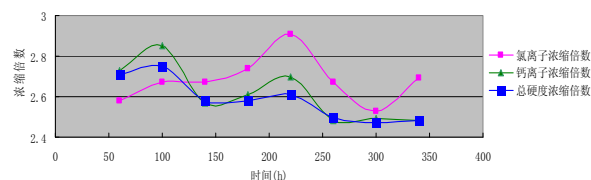


Figure 5. Scaling trend of concentrated water

图 5. 浓水结垢分析

5 结论

陶瓷废水经过预处理、RO 工艺处理后用作低压蒸汽锅炉补水是可行的。预处理采用“多介质过滤→微孔过滤→活性炭过滤→加药阻垢→保安过滤→超滤”工艺组合, 可有效地控制膜污染。BW30HRL-4040 型元件

具有低压、耐污染的特点。

References (参考文献)

- [1] ZHAO Meng. Reclamation of condensate water[J]. *Heating Ventilating & Air Conditioning*, 2003, 33(5), P63-64(Ch).
- [2] Beijing city water conservation office (Eds.), Water-saving new technology and the demonstration project example[M]. Beijing: China architecture & Building Press, 2004.
- [3] GB1576-2001, Industrial boiler water quality standards[S].
- [4] SHAO Gang. Membrane method for water treatment technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [5] XIE Chun-sheng. Application of Reverse Osmosis Technology in Power Plants of China and Developing Tendency Thereof[J]. *Thermal Power Generation*, 2006, (7), P7-10(Ch).
- [6] P. Hillis (Eds.), LIU Li-guang, ZHAO Guang-ying. Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [7] Nalco Company (Eds.), OSMOTREAT RO Pharmacy Technical Manual [Z].
- [8] ZHOU Zheng-li, Reverse osmosis membrane water treatment technology and water treatment agent [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [9] FENG Yi-xian, YANG Shi-chun. Reverse Osmosis Water Treatment Works[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2000.
- [10] ZHANG Bing-ru. Experimental research on eliminating pretreatment of dosing acid in RO plant by antiscalant TJRO101[J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(2), P26-29(Ch).
- [11] ZHANG Bing-ru. A laboratory technique applied to the fast-evaluation of RO antiscalant performance[J]. *Membrane Science and Technology*, 2004, 24(6), pp. 38-43(Ch).