

PROC10 增强型低污染反渗透膜元件 在钢铁废水回用中的应用

1 概述

依据相关部门统计，去年全国的粗钢产量已经接近 5 亿吨，占世界粗钢产量的 36%，排名世界第一，并且超过了第二到第八名的总和。预计今年的粗钢产量将达到 5.2 亿吨。钢铁行业是全国的用水大户，约占全国工业用水量的 14%，所以钢铁行业的节能减排，具有较好的经济效益和社会效益。

国外大型钢铁企业的吨钢新水消耗量一般为 4 吨，国内大型钢铁企业平均吨钢新水消耗量高达 8 吨左右，说明我国的吨钢耗水量有进一步下降的具大潜力。国内大型钢铁企业的新水流程大多采用多级串联使用，水的再利用率都在 90% 以上。随着循环再利用率的提高，水中溶解性总固体和各种难溶盐浓度成倍增加，设备的腐蚀和结垢趋势加剧。水中溶解性总固体和难溶盐的不断增多，已成为进一步降低吨钢耗水的瓶颈之一。为了提高水的重复使用率，必须对现有排放废水进行深度处理达到回用标准，降低新水的使用量。

反渗透技术已经是废水回用深度处理的主流工艺，国内许多大型钢铁厂已经建设和使用该技术。在使用过程中也发现了许多问题。最严重的问题之一是系统压差上升快，化学清洗频繁，本文介绍了美国海德能公司 2006 度推出的适用于废水处理中的低污染反渗透膜元件 PROC10 在某钢厂的废水实际工程运行情况。通过实际运行数据分析证明该款膜产品的特性更适用于钢铁废水的深度处理。

2 钢铁废水的分类和处理工艺

2.1 分类

钢铁厂废水主要包括：采矿、烧结、炼铁、炼钢（连铸）、轧钢等工艺产生的废水，还有一些来自辅助工艺的废水，像焦化和自备电厂等。

表 1 钢铁废水的来源和特点

工艺废水	特点
选矿废水	呈酸性，悬浮物、金属离子和选矿剂等污染物含量高；
烧结废水	除尘水和冲洗水悬浮物含量高；冷却水温度高；
炼铁废水	高炉煤气洗涤水和冲渣废水的水温高、悬浮物含量大；
炼钢废水	设备冷却水含有大量氧化铁和少量油脂；冲渣废水含有大量悬浮物；
轧钢废水	热轧废水含有大量氧化铁和油脂；冷轧废水含有油脂、乳化液和酸、碱；
焦化废水	焦化废水含有芳香族化合物和杂环化合物，还含有硫化物和氨盐等；

选矿厂多在山区，水循环系统自成体系。选矿废水又称尾矿水，废水进入尾矿坝后沉淀澄清，可以去除悬浮物，同样对重金属和浮选药剂也有一定的去除。尾矿坝的溢流水可以循环使用，水的循环利用率可以达到 80% 以上。尾矿水不经处理就排放或流失会严重污染水源和土壤，对周边居民的生产、生活造成严重影响。国内某钢铁企业曾尝试采用石灰法和反渗透对尾矿渗漏水进行处理。通过两个月的中试，反渗透系统的产水量、产水水质和运行压力等参数都很稳定。目前制约尾矿水深度处理的因素，主要因选矿厂的位置偏僻，导致反渗透的产水没有用户。

对于其它来源的废水，多数钢铁企业是将主要的生产废水汇总到总排车间统一处理排放，其中轧钢废水和焦化废水通常经过单独处理后再汇入总排系统。钢铁废水的深度处理在某种程度上可以说是钢铁总排废水的深度处理。

我国南北方钢铁总排废水深度处理工艺是有差异的，南方水资源丰富，取新水成本较低，如果采用深度处理工艺，例如：反渗透，经济效益通常不够理想，但在节能减排的今天社会效益仍很显著。此外，南方水系中溶解性总固体少，废水深度处理的目的是除油、除浊和去除重金属氧化物，提高水的循环利用率。相对于南方而言，北方地区严重缺水，新水的取水成本高，这时采用反渗透作为深度处理工艺，就具有相当可观的经济效益和社会效益。

2.2 处理工艺

钢铁行业废水深度处理的主要目的是减少新水用量，深度处理后的产品水可以大致分为三个使用目的。（1）作为循环冷却水的补给水，提高循环利用率，减轻了主体设备腐蚀；（2）供给锅炉作为补给水；（3）高端设备的冷却循环水。

传统钢铁废水总排处理系统包括：高密度澄清、混凝澄清、爆气生物滤池、深度氧化、快速过滤等。钢铁废水经过总排处理工艺后的特点为：

- ① 水温高（轧钢废水的温度可以达到 70℃），夏天的水温多在 30℃左右，即使是寒冷的北方地区，冬天水温也都保持在 15℃以上。
- ② 溶解性总固体高，在新水含盐量较高的北方地区，总排废水的溶解性总固体都在 1500 以上；
- ③ 油含量 2mg/L 左右，轧钢厂在设备检修时，才有一定量的油泄漏到废水中；
- ④ COD 保持在 30 以上，COD 的主要贡献是焦化废水，焦化废水中含有大量的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、苯酚，并入总排废水后 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的含量维持在 30mg/L 左右；如果能将焦化废水单独处理，不并入深度处理的反渗透系统，将会大幅度的提高反渗透系统的清洗周期；
- ⑤ 重金属 Fe、Mn 含量高，冶炼和轧钢废水的铁离子含量 2-10mg/L，通过爆气、混凝沉淀等工艺，总排废水的铁锰离子含量都能控制在 1mg/L 以下；
- ⑥ 悬浮物、浊度高，通过各分厂混凝沉淀处理后的废水，悬浮物含量都在 200mg/L 以上，通过总排废水处理悬浮物含量稳定在 30mg/L 左右。

为了降低钢铁废水中的溶解性总固体以及其他影响其回用的污染物，使得钢铁废水可以进一步回用，膜法水处理技术就不可或缺。做为脱盐为目的的单元分离工艺，反渗透技术以其性能稳定、占地面积小、运行费用低、管理简单等特点，被广泛应用于钢铁废水回用领域。其中太原钢铁、莱钢钢铁、国丰钢铁等钢铁公司，反渗透技术几年前就早已应用到废水回用的项目中，并成功的使吨钢新水耗量都下降到 3.5 吨左右，优于世界先进水平。并且在反渗透系统运行过程中积累了丰富的经验，为其他钢铁公司采用反渗透等膜法水处理技术回用总排废水提供了可参考的实例。

通过不同组合完成总排废水的处理工艺+双膜工艺（超滤+反渗透）。还有一些项目是采用多介质过滤+活性炭+反渗透的工艺路线。两种工艺路线的主要区别是超滤和活性炭。超滤主要去除水中非溶解性的杂质，在钢铁废水中，超滤能够很好的去除废水中的总铁，超滤出水的总铁都能保证在 0.1mg/L 以下；当入水水质发生波动时，超滤产水水质也能保证在稳定的水平。超滤产水的浊度 $<1\text{NTU}$ ， $\text{SDI}_{15}<3$ 。活性炭工艺可以吸附一些油类和小分子有机物，从某钢铁企业的废水深度处理的数据得知，活性炭对 UV254 的去除率是超滤膜的 4 倍。反渗透膜能够去除悬浮固体、盐类和小分子有机物，是一种以压力为驱动力的脱盐装置，在反渗透使用过程中最困扰的问题就是膜污染，膜污染的种类主要分为：颗粒污染、胶体污染、难溶盐析出和生物污染。所有的工程公司（OEM）在系统集成时，都会增强预处理，减轻膜污染，而所有的膜制造厂又以抗污染膜为研发的方向。

钢铁总排废水深度处理的核心部分就是反渗透系统，反渗透系统运行的好坏，主要评价三个方面：脱盐率、产水量和系统压差，美国海德能公司 2006 年推出的 PROC10 在这三个方面都有优越的表现。在正式推出这款产品之前，美国海德能公司已经有了三年的中试数据，脱盐率、产水量和系统压差的稳定性和化学清洗恢复效果都令人非常满意。

3 系统信息

3.1 设计信息

某钢铁企业采用综合废水做为水源，经过预处理和深度处理使废水达到回用标准，现就该反渗透系统的实际运行做一案例分析。

反渗透设计出力：3×200 m³/h

单套排列方式：30:15（6 芯膜壳）

设计回收率：75%

设计膜通量：19.9L/m²·h

反渗透膜选用美国海德能公司的增强型低污染反渗透膜 PROC10，这是目前全世界脱盐率最高的抗污染反渗透膜元件。并且在膜元件结构和耐清洗性上做了增强处理。

表 2 PROC10 的产品规格与性能

标准脱盐率, %	99.75
最低脱盐率, %	99.6
产水量, GPD (39.8m ³ /d)	10500
给水格网厚度 (专利隔网结构), mil/mm	34 (0.86)
有效膜面积, ft ² /m ²	400 (37.2)

测试条件：2000mg/L 的 NaCl 溶液；测试压力：1.55MPa；温度：25℃；回收率 15%；pH:6-7；

3.2 标准化分析

反渗透系统投运 6 个月内没有经过任何化学清洗，由于原水含盐量、温度变化，系统的操作压力和产水量也随之变化。为了能够准确的把握反渗透系统的运行状况，我们对实际运行数据进行标准化分析，经过标准化后的系统运行数据，可以消除系统运行温度以及操作压力对产水量和产水水质对的影响，能够真实反应反渗透系统的运行状况。

(1) 标准化下的产水量：

$$Q_{P, \text{標準化值}} = Q_{P, \text{現在實測值}} \times \frac{NDP_{r, \text{初期有效壓力}}}{NDP_{\text{現在實測值}}} \times \frac{TCF_{\text{現在溫度校正值}}}{TCF_{r, \text{初期溫度校正值}}} \quad (1)$$

Q_p: 产水量 (m³/hr)

NDP: 净推动压力 (bar)

TCF: 温度校正系数

(2) 标准化透盐率：

$$SP_{\text{標準化值}} = SP_{\text{現在實測值}} \times \frac{Q_{P, \text{現在實測值}}}{Q_{Pr, \text{初期產水量}}} \times \frac{TCF_{\text{現在溫度校正值}}}{TCF_{r, \text{初期溫度校正值}}} \quad (2)$$

SP: 透盐率 (%)

Q_p: 产水量 (m³/hr)

TCF: 温度校正系数

4. 运行数据

4.1 产水量稳定性

标准化下的产水量运行数据表示在图 1 中，反渗透的进水压力是实测值，反渗透系统是冬天投运的，随着水温的逐步回升，操作压力也逐渐降低，冬季系统运行压力保持在

1. 1MPa，夏季系统压力 0.92MPa。标准化产水量是消除温度、压力影响的后的计算值。从上图我们看到，初始产水量在 140-150m³/hr 之间，半年左右的运行数据显示，产水量一直稳定在 170m³/h 左右，说明 PROC10 这款膜元件的耐污染性能强。

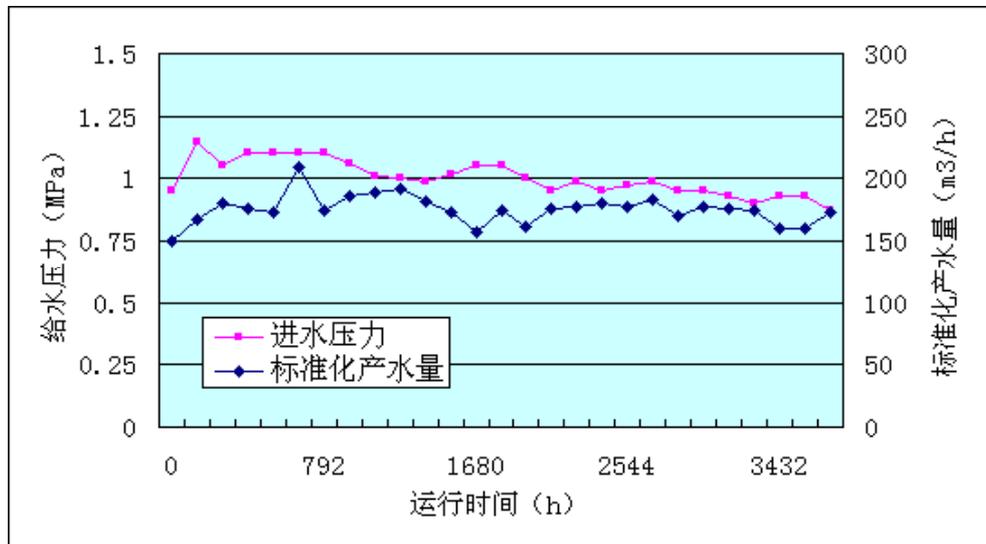


图 1 反渗透系统产水量的标准化曲线

4.2 透盐率稳定性

图 2 可以看到，反渗透系统的透盐率 1-2% 之间（透盐率是指盐的透过率，它是 100% 减去脱盐率得出的）。影响反渗透系统透盐率的主要因素是给水温度和给水水质。随着给水温度升高，透盐率增加；给水水质发生变化时，透盐率也会发生相应的变化，变化的趋势依具体情况判定。钢铁总排废水的水质和温度每天都会发生波动，反渗透系统的透盐率也会相应的变化。系统在多数运行时间的透盐率均为 1%，由于给水水质的波动，透盐率在某一时间段出现起伏，但未影响反渗透膜的性能，期间没有经过化学清洗。

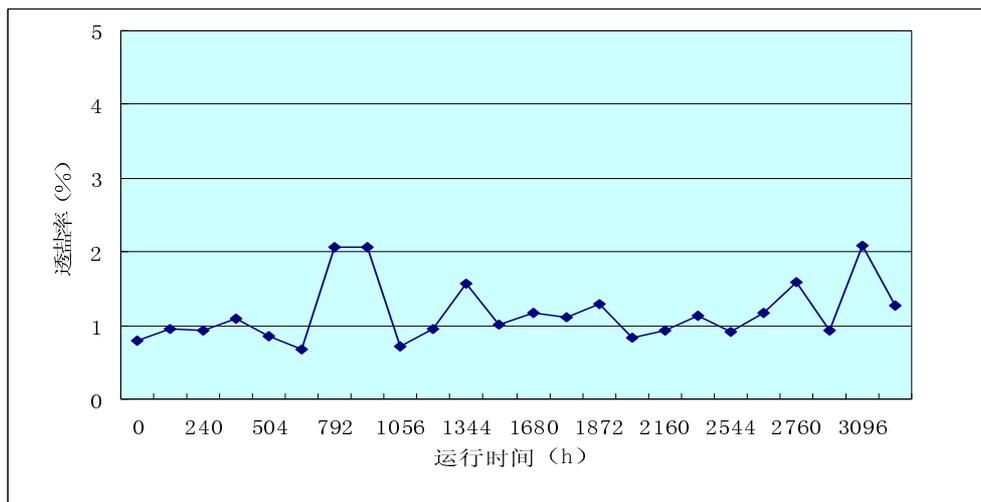


图 2 反渗透系统透盐率变化

4.3 系统压差稳定性

图 3 看到，反渗透系统在整个运行期间，总系统压差都保持在 0.1MPa 左右，两段压差都在 0.05MPa。如果系统压差出现上升的趋势，则说明污染物在膜表面积聚，其速度会随

着污染的加重而加快，系统压差会在很短的时间内达到设计极限值（单支膜元件的承受最大压差 0.1MPa）。系统压差的变化是反渗透受污染程度的一个重要的指标，该套系统的压差没有出现上升的趋势，在某种程度上可以说明膜表面没有发生污染，体现了专利隔网结构的宽通道抗污染膜元件的优势。

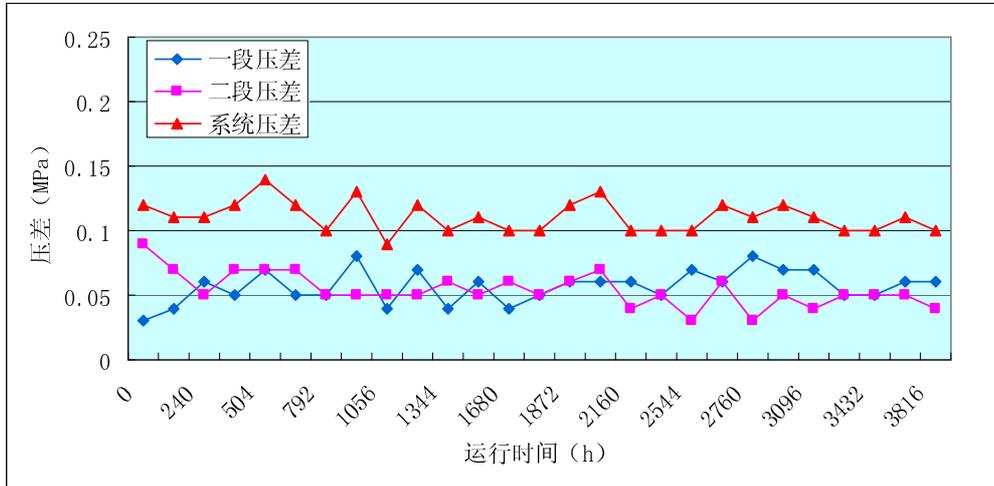


图 3 各段压差和系统压差的变化

5 讨论

美国海德能公司的增强型低污染反渗透复合膜 PROC10 能在此项目上获得成功，与业主和工程公司的设计、施工和管理密不可分。就这套系统的设计、选型、设备管理等方面的内容，提出以下几点供大家探讨。

5.1 膜通量

膜污堵的速率和膜通量有直接的关系，通量越高，就会加快污染物向膜表面迁移的速度，污染物积聚在膜表面的情况就会加剧。污染物的聚积会改变水在膜表面的流动状态，流动状态的改变又是其它难溶盐和胶体物质析出的诱因。膜污染和膜表面流动状态的变化互为因果、相互影响。在反渗透系统设计时，膜通量的选取至关重要，废水处理中膜通量的经验数值是 $17-20\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

5.2 给水隔网结构

给水隔网的厚度决定了膜元件的压差大小。对于给水隔网来说，通常被关注的是它的厚度，即人们通常说的 28mil、31mil 和 34mil。膜元件的压差降低与隔网的厚度成反比。在正常的给水流量范围内，34mil 厚度的给水隔网比 28mil 厚度的给水隔网的膜元件的单只膜的压降降低 50% 以上。但这仅仅是描述给水隔网性能的众多参数之一，其他的参数还包括：隔网经纬线的截面形状，经纬线夹角角度等。因此，同为 34mil 厚度的给水隔网在实际工作中表现的性能也不相同。PROC10 型膜元件采用了美国海德能公司的专利隔网，从而大幅度降低了系统的运行压力损失。由于压力损失的减小，延长了反渗透系统压差到达上限值的周期，并且宽通道膜元件在化学清洗时，污染物也能比较顺畅的排出系统，清洗效果优于其它膜元件。给水隔网的厚度对单只膜系统压差的影响表示在图 4 中。

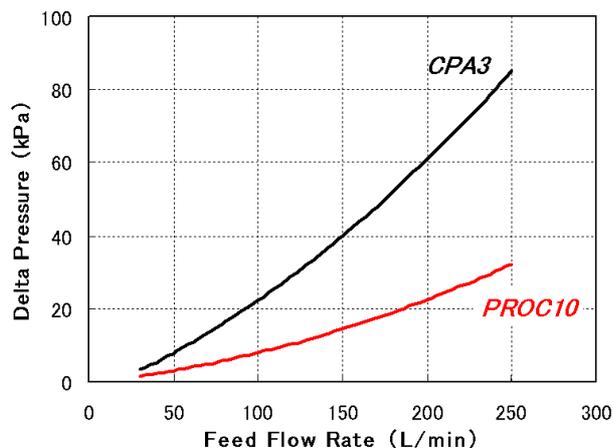


图 4 给水隔网的厚度对单只膜系统压差的影响

5.3 浓水流量

在反渗透系统计算报告中，都会出现一个 β 值即浓差极化因子，一级反渗透系统的允许的最大浓差极化因子为 1.20。浓差极化因子越大，发生膜污染的可能性就越大。增加膜系统给水侧的切向流速是降低系统污染的有效方法之一。在其它条件（产水量、回收率、膜通量）不变的情况下，浓差极化因子的大小取决排列方式，选用膜面积大的膜元件，能够减小用膜数量，增大浓水流量，减小 β 值。同样，选择 7 芯装压力容器，也可以增大浓水流量。所以，很多钢铁废水回用项目上都采用 400ft² 的反渗透膜并选用 7 芯装压力容器，目的就是增大浓水流量，加大反渗透膜表面的切向流速，减缓污染物富集。此外，还可以通过增加浓水循环来降低 β 值，但这样能耗会稍稍增加，在给水处理条件很恶劣情况下，也可以考虑采用浓水循环。

5.4 膜元件机械破损

膜元件外壳的玻璃钢（FRP）与压力容器之间有一定的间隙，没有端面排气构造的膜元件，间隙里是充满空气的。反渗透系统在启动过程中，膜元件外壳与压力容器内壁间的压力差很大，可达 1MPa 以上。FRP 受力膨胀变形，易造成 FRP 疲劳破裂。尤其是在污水系统中，污染物富集迅速、压差大，FRP 破裂几率更大。FRP 破裂会造成膜元件性能下降（主要影响脱盐率），在系统选膜时，应当予以考虑。PROC10 采用专利技术排出间隙中的空气，可减少 FRP 的破损率。

5.5 药剂投加

钢铁废水深度处理工艺中有很多加药点，常规的加药点有：酸、碱投加（调节 pH）、混凝剂投加、氧化型杀菌剂投加、还原剂投加、阻垢剂投加等。加药设备和药剂的选型、投加、计量在这里不做讨论，只想强调这些药剂投加对反渗透系统的影响都非常大，酸、碱投加可以影响反渗透系统脱盐率和碳酸盐结垢倾向。过量投加混凝剂会造成反渗透系统污堵，可以适当放宽混凝沉淀、快速过滤等设备的出水指标，混凝剂投加应当和反渗透的污堵挂钩。杀菌剂、还原剂和阻垢剂对反渗透膜系统的稳定运行非常重要，如果这三种药剂在系统运行过程中出现故障，可能会对膜元件性能造成不可逆的破坏，对这三种药剂投加的运行管理，要做到每天校核投加计量。设备制造时也应该考虑有一些方便校核的计量装置。

5.6 数据纪录与分析

反渗透系统一定要有完整的运行数据纪录：给水压力、中间压力、浓水压力、给水流量、浓水流量、给水电导率（或者是 TDS）、产水电导率、浓水电导率（或者是 TDS）、给水 pH、给水温度、给水 ORP。将每天的运行数据录入反渗透的标准化软件，标准化软件能以图形的方式将系统运行的情况体现出来，方便管理人员判断系统是否出现异常情况，及时检查设备、调整参数，避免事故发生。

6 结论

PROC10 增强型低污染反渗透复合膜具有：高脱盐、宽通道、耐清洗、膜面积大、机械破损率低等性能优点。本系统的脱盐率，压差以及产水量表现稳定，实例表明，PROC10 适用于钢铁废水深度处理，证明了反渗透膜法水处理技术适用于钢铁废水的深度处理。

当然，反渗透系统的设计、制造、运行维护对于整个系统的稳定性同样至关重要，必须给予高度重视。