

反渗透膜元件损坏诊断研究

张 栋, 赵凤霞, 樊兆世

(北京国电富通科技发展有限公司, 北京 100070)

摘 要: 为保证电厂锅炉补给水系统稳定运行, 针对蒙古国第四电厂反渗透系统运行过程中出现的异常现象, 通过采用外观检测、脱盐率检测、探针测试、染色试验及电子光谱化学分析 (ESCA) 等检测分析手段检测膜元件, 结果表明反渗透膜元件在靠近进水侧 300 mm 处有物理损坏, 并被证实是受到含氯化物污染所致, 氯含量高达 1.01%。通过更换新反渗透膜元件, 反渗透系统恢复正常运行。为进一步提高反渗透系统的运行稳定性, 今后应以研发可替代聚酰胺的新型抗氧化膜材料或对聚酰胺进行抗氧化改性为研究方向, 并同时兼顾通量和压力损失等因素。

关键词: 电厂; 反渗透; 清洗; 电导率

中图分类号: TQ342⁺.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2016)03-0112-04

Damage diagnosis of reverse osmosis membrane

ZHANG Dong, ZHAO Fengxia, FAN Zhaoshi

(Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: In order to improve the stability of water supply system of boiler in power plant, it was necessary to take full-scale and accurately detection for the abnormal situation during the operation. The abnormal operation situation of No. 4 thermal power plant in Mongolia was taken as an example, one of RO membranes were detected by a series of methods, including outside view detection, ion rejection detection, probe detection, coloration test and electron spectroscopy for chemical analysis. The detection results indicated that, there was a physical broken at 300 mm area near the inlet port, and the membrane were contaminated by oxychloride, the amount of chlorine reached 1.01%. The research and development of new antioxidant membrane material which could replace polyamide and the modification of polyamide improved the stability of water supply system.

Key words: power plant; reverse osmosis; wash; conductivity

0 引 言

水处理技术工艺繁多, 反渗透作为一种基于膜技术发展起来的水处理工艺^[1-2], 因优异的除盐性能和经济效益而被广泛应用在工业给水及废水处理中^[3-4]。而在电力工业, 随着电厂超超临界汽轮机组的逐步推广, 锅炉补给水系统对给水电导率的要求也进一步提高 (一般要求电导率 $\leq 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ (25 °C)), 因此我国电厂格外注意除盐技术。自 20 世纪 70 年代末我国首次在电厂锅炉补给水处理中引入反渗透技术以来, 良好的运行效果使其在我国

各电厂中得以快速、广泛地应用^[5-6]。在电厂实际运行过程中, 反渗透每运行一段时间, 由于膜元件的污堵需进行必要的化学清洗以恢复正常运行^[7-8]。然而, 若化学清洗时操作不当, 有可能造成反渗透膜元件不可逆的氧化损伤^[9-10], 进而影响电厂正常运行。本文通过对蒙古国第四电厂在运行过程中遇到的反渗透膜氧化问题进行诊断和研究, 认为简单易行的检测手段对于快速判断反渗透运行故障、恢复电厂正常运行有重要意义, 并提出了今后反渗透膜的研究方向, 即以研发可替代聚酰胺的新型抗氧化膜材料或对聚酰胺进行抗氧化改性为研究方向, 并

收稿日期: 2016-01-15; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.024

作者简介: 张 栋 (1987—), 男, 河北邢台人, 工程师, 硕士, 主要从事电厂化学水处理方面设计工作。E-mail: hbuzhd@163.com

引用格式: 张 栋, 赵凤霞, 樊兆世. 反渗透膜元件损坏诊断研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(3): 112-115.

ZHANG Dong, ZHAO Fengxia, FAN Zhaoshi. Damage diagnosis of reverse osmosis membrane in No. 4 thermal power plant of Mongolia[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 112-115.

同时兼顾通量和压力损失等因素,以期对电厂化水部门及反渗透膜研究等提供参考。

1 试 验

1.1 试验材料与仪器

500 mg/L 甲基紫溶液、塑料导管、AND SE-30KBM 天平、哈希 HQ14d 手持式电导率仪、PHI 5000 VersaProbe 光电子能谱仪。

1.2 试验方法

脱盐率通过电导率仪分别测定进水与产水的电导率,再通过公式: $\eta_r = 1 - c_o/c_i$ 确定(c_i 为进水电导率; c_o 为产水电导率)。

探针测试通过使用一根塑料管插入整个膜元件的产水中心管内,引出产水,再用电导率仪检测产水电导率,即可确认产水在中心管内的分布。

光电子能谱测试,首先将反渗透膜剖开,取 10 mm×10 mm 的样品,然后利用光电子能谱仪在 150~250 eV 内进行宽程扫描,后在特征峰附近进行窄程扫描。通过特征峰谱图确定元素种类及化合价,通过峰面积分析元素含量。

2 结果与讨论

2.1 主要设计参数

蒙古国第四电厂位于蒙古国首都乌兰巴托市市郊,是蒙古国境内首家锅炉补给水系统采用全膜法工艺(UF+RO+EDI)的电厂。本系统水源为电厂附近地下水,水质见表 1。

由于当地温度变化较大,常年温度较低,最低可达-45℃,平均温度-1.9℃,故设计时增设了蒸汽加热器,锅炉补给水处理工艺流程如下:

原水→换热器→叠片过滤器→超滤(UF)→超滤产水箱→反渗透(RO)→反渗透产水箱→膜脱气→EDI→除盐水箱系统来水由 3 个 10 000 m³ 的水箱供水,来水首先进入蒸汽加热器进行加热,然后至叠片过滤器,过滤精度为 100 μm,将较大的颗粒、杂质和胶体截留在叠片凹槽中,通过自反洗排出系统外。其产水保持一定的压力送至超滤装置,根据来水的情况,超滤选用外压式中空纤维膜,孔径为 0.02 μm,运行通量为 55 L/(m²·h)。超滤产水满足 SDI(淤泥密度指数,Sludge Density Index)≤2.5,浊度≤0.2 NTU。超滤产水经反渗透给水泵送至反渗透系统,反渗透膜选用 TORAY 公司生产的型号 TML20D-400 的膜元件,膜通量为 22 L/(m²·h),

表 1 电厂锅炉补给水进水水质

Table 1 The feed water quality of boiler feed water system

项目	最大	最小	平均值
总硬度/(mg·L ⁻¹)	47.20	32.68	43.80
$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	39.20	28.00	36.80
$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	8.04	4.68	6.60
碱度/(mg·L ⁻¹)	97.60	79.30	89.70
pH	7.50	6.75	6.87
$\rho(\text{CO}_2)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	5.50	2.12	4.44
$\rho(\text{O}_2)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			3.00
总溶解固体(TDS)/(mg·L ⁻¹)	146	99	119
电导率/(μS·cm ⁻¹)	293	210	249
$\rho(\text{NO}_2^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	19	3	6.3
$\rho(\text{Fe}^{3+})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	130	40	62
$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			2.9
$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	31	18	23
$\rho(\text{NH}_4^+)/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	170	37	58
$\rho(\text{SiO}_2)/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	19	11	23
$\rho_{\text{油}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.30	0.10	0.20

单套反渗透装置共有压力容器 27 支,采用 18:9 排列方式,每支压力容器 6 个膜元件,回收率 75%。超滤反洗排水、叠片过滤器的排水以及反渗透的冲洗水送至回收水池,再次处理并回收利用。反渗透产水经膜脱气设备使出水的 CO₂ 气体含量≤3 mg/L 后进入 EDI(电去离子设备,Electrodeionization),EDI 可使最终除盐水电导率≤0.7 μS/cm(25℃), $\rho(\text{SiO}_2) \leq 0.025 \text{ mg/L}$,系统最终设计出力为 2×85 m³/h。

2.2 反渗透运行状况分析

采用全膜法工艺的锅炉补给水除盐系统移交至电厂后,反渗透系统运行始终稳定,但伴随电厂操作人员对反渗透装置实施第一次化学清洗后,反渗透装置的一段、二段压差和产水电导率均快速升高,产水水质变差,运行数据见表 2。

表 2 反渗透清洗前后运行数据

Table 2 Operation data before and after RO cleaning

项目	清洗前	清洗后
进水压力/MPa	1.02	0.81
一段压差/kPa	151	192
二段压差/kPa	209	282
产水电导率/(μS·cm ⁻¹)	6.86	17.75

由表 2 可以看出,清洗后,除进水压力降低外,

一段、二段的压差不但没有降低反而升高,产水电导率也大幅上升,反渗透系统运行出现反常现象,立即抽取运行有问题的反渗透装置中一支膜元件运回我国进行检测。

2.3 膜元件检测与分析

2.3.1 外观检测

先对返回的膜元件进行了称重,结果显示质量为 14.90 kg,与出厂新膜相比,没有超重现象,但该膜元件有望远镜现象及格网冲出现象,实际测得,望远镜处膜片间隙变大 0.1 mm,格网冲出 21.8 mm,表明膜元件受到了超过其可承受的压力冲击。从表 2 中可推出,反渗透装置一段、二段压差过高,直接导致了膜元件的望远镜现象和格网冲出。

2.3.2 脱盐率检测

对返回的膜元件进行脱盐率评价,其二价盐 $MgCl_2$ 的脱盐率为 98.07%,略低于单价盐 $NaCl$ 的脱盐率(98.10%)。而产水量为 $63.2 m^3/d$,高于新膜产水量的 $58.3 m^3/d$,表明膜元件可能存在氧化或其他损伤。

2.3.3 探针测试

为确定膜元件是否存在机械损伤或化学损伤而导致的渗漏或不正当操作导致的背压现象等,并确定膜元件物理渗漏点的具体位置,实施了探针测试。中心管探针测试结果显示,返回膜元件靠近进水侧 300 mm 左右处产水电导率偏高,说明膜元件存在明显的物理损伤。

2.3.4 染色试验

染色试验可直观的观察膜片受损位置。将膜元件解剖展开后,在常压条件下,将 500 mg/L 甲基紫溶液均匀涂覆于膜片表面。如果膜表面的功能层被氧化,膜片截留性能将受到影响,甲基紫溶液可能穿透膜片,膜片背面会呈点状的均匀显示的甲基紫颜色。如果膜表面的功能层受到物理损伤,甲基紫溶液将从损伤的位置穿透膜片,膜片背面会呈面状显示的甲基紫颜色。染色试验结果表明,在进水侧约 300 mm 处有明显的染料渗透痕迹,这与中心管探针检测结果相符,再次表明膜元件有物理损伤。

2.3.5 光电子能谱化学分析

光电子能谱化学分析(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)是一种无损的表面分析技术。其原理是用 X 射线辐射样品,使样品表面原子或分子的内层电子(或价电子)被激发出来成为光电子。检测光电子结合能,然后以光电子的结合能

为横坐标,相对强度为纵坐标做出光电子能谱图,从而获得试样元素组成、化学键信息和含量。在这里,ESCA 法主要用于鉴别膜材料是否被氧化,分析膜片表面的元素比例及化学官能团组成结构,并且可以定量分析氧化物的含量。

未经污染或氧化的新膜片应该仅由 C、O、N 和 H 组成,没有其他元素,对于使用过的膜片,可以通过分析膜材料中增加的元素种类和含量来确定膜片是否被氧化或污染。经过与同型号新膜的 ESCA 测试数据对比,分析结果见表 3。

表 3 ESCA 元素测试数据对比

Table 3 Testing data contrast of ESCA elements

样品	质量分数/%			
	C	O	N	Cl
新膜片(参考值)	70.47	21.89	7.50	0.14
检测膜片	68.68	19.22	9.87	1.01

ESCA 测试结果表明,返回检测膜片中 Cl 的含量是新膜片的近 7 倍,说明膜元件被含有氯的化学物质污染、氧化。

综合以上定性和定量试验数据,反渗透系统在电厂实施的第一次化学清洗时,膜元件受到了含氯氧化剂的氧化,造成不可逆的损伤,进而导致产水水质降低。事实上,根据在电厂的勘察以及与电厂操作人员的沟通,操作人员曾将用于超滤反洗的 $NaClO$ (次氯酸钠)错加至反渗透清洗水箱中,造成整套反渗透系统的膜元件被氧化损伤。

正值蒙古国冬季用电高峰,为解决这一问题,使反渗透装置尽快恢复正常运行,重新购置了一批新膜,安装新膜后,反渗透装置得以正常运行。安装新膜后的运行参数见表 4。

表 4 反渗透新膜元件安装前后运行数据对比

Table 4 The operation data contrast before and after loading new RO membranes

项目	安装前	安装后
进水压力/MPa	0.81	0.82
一段压差/kPa	192	69
二段压差/kPa	282	82
产水电导率/ $(\mu S \cdot cm^{-1})$	17.75	3.92

由表 4 可以看出,安装新的反渗透膜元件后,一段、二段压差较安装前大幅降低,产水电导率也恢复至正常水平。

除了本文提及的人为失误可能导致的反渗透膜氧化外,在其他水处理工艺预处理段中,有时也会涉及 NaClO 杀菌、臭氧氧化等工艺^[11],由于是长期运行,如若在运行操作时稍有偏差,则有可能导致残留氧化剂进入到反渗透系统,造成不可逆的氧化损伤。这主要是因为反渗透膜材质以聚酰胺为主,受材质的化学特性所限,反渗透系统对进水中痕量的氧化剂都很敏感。基于此,研究机构都在积极研发抗氧化反渗透膜^[9-10,12]。市场上也有较为成熟的产品,有的反渗透膜即可长期耐受 0.1 mg/L 的余氯^[13]。

3 结 语

以蒙古国第四电厂在实际运行中遇到的反渗透运行故障为例,在诊断研究已损坏的反渗透膜元件过程中,通过一系列定性、定量检测手段分析,确定了氯氧化是造成膜元件损坏的原因。为进一步提高反渗透系统的运行稳定性,今后应以研发可替代聚酰胺的新型抗氧化膜材料或对聚酰胺进行抗氧化改性为研究方向,并同时兼顾通量和压力损失等因素。

参考文献 (References) :

[1] Gupta V K, Ali I, Saleh T A, *et al.* Chemical treatment technologies for waste water recycling - an overview [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2 (16) : 6380-6388.

[2] Tang C Y, Fu Q S, Robertson A P, *et al.* Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (23) : 7343-7349.

[3] 苏艳敏,郑化安,付东升,等. 煤化工反渗透浓水浓缩的研究现状 [J]. *洁净煤技术*, 2014, 20 (1) : 104-109.

Su Yanmin, Zheng Huanan, Fu Dongsheng, *et al.* Research progress of desalination-concentration of reverse osmosis drained waste water from coal chemical industry [J]. *Clean Coal Technology*, 2014, 20 (1) : 104-109.

[4] Williams A R. Effective industrial membrane processes; benefits and opportunities [M]. Essex: Elsevier Publication Ltd., 1991: 102-110.

[5] 谢春生,张小平,黄瑞敏. 反渗透技术及其在我国电厂的应用和发展趋势 [J]. *热力发电*, 2006, 35 (7) : 7-10.

Xie Chunsheng, Zhang Xiaoping, Huang Ruimin. Application of reverse osmosis technology in power plants of China and developing tendency [J]. *Thermal Power Generation*, 2006, 35 (7) : 7-10.

[6] 周仲康,陈 鸽,郑敏聪,等. 电厂反渗透及离子交换除盐系统去除水中有机物的试验 [J]. *净水技术*, 2015 (2) : 37-41.

Zhou Zhongkang, Chen Ge, Zheng Mincong, *et al.* Experiment of RO and IE water treatment system for organic matter removal in power plant [J]. *Water Purification Technology*, 2015 (2) : 37-41.

[7] 霍随立. 反渗透膜元件胶体污染的预防 [J]. *洁净煤技术*, 2004, 10 (2) : 67-68.

Huo Suili. Colloid pollution prevented of reverse osmosis membrane parts [J]. *Clean Coal Technology*, 2004, 10 (2) : 67-68.

[8] 刘立军,何政伟,高润生. 某电厂反渗透膜系统的化学清洗 [J]. *清洗世界*, 2014, 30 (6) : 6-9.

Liu Lijun, He Zhengwei, Gao Runsheng. Chemical cleaning of reverse osmosis membrane system for a power plant [J]. *Cleaning World*, 2014, 30 (6) : 6-9.

[9] 蔡志奇,梁松苗. 抗氧化复合反渗透膜的制备及其在强氧化环境下的结构与性能研究 [J]. *水处理技术*, 2015, 41 (1) : 20-24.

Cai Zhiqi, Liang Songmiao. Preparation of antioxidative composite reverse osmosis membranes and characterization of their structures and performance with strong oxidants [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41 (1) : 20-24.

[10] 陶 杰,何 平,夏敏玲,等. 芳香聚酰胺反渗透复合膜的抗氧化性能研究 [J]. *水处理技术*, 2010, 36 (3) : 42-45.

Tao Jie, He Ping, Xia Minling, *et al.* Study on the oxidation resistance of thin-film composite aromatic polyamide reverse osmosis membrane [J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36 (3) : 42-45.

[11] 郭 军. 臭氧催化氧化-超滤-反渗透深度处理焦化废水的工程实例 [J]. *工业用水与废水*, 2015 (4) : 60-62.

Guo Jun. Project example of coking wastewater advanced treatment by ozone catalytic oxidation-ultrafiltration-reverse osmosis [J]. *Industrial Water & Waste Water*, 2015 (4) : 60-62.

[12] 高从塔,杨尚保. 反渗透复合膜技术进展和展望 [J]. *膜科学与技术*, 2011 (3) : 1-4.

Gao Congjie, Yang Shangbao. Progress and prospect on reverse osmosis composite membrane technology [J]. *Membrane science and technology*, 2011 (3) : 1-4.

[13] 周寒萍. 蓝星东丽推出高脱盐率反渗透膜-拓夫™ [J]. *水处理技术*, 2011, 37 (10) : 20.

Zhou Hanping. TBMC produce high salt rejection RO membrane-TOUGH™ [J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37 (10) : 20.

(上接第 111 页)

Wang Jian, Liang Qinfeng, Shen Zhongjie, *et al.* Characteristic of slag flow in upper space of gasification radiant syngas cooler [J]. *Chemical Engineering*, 2013, 41 (10) : 58-62.

[14] 莫日根,王燕芳. 气化炉辐射废热锅炉优化计算 [J]. *煤质技术*, 2015 (3) : 58-62.

Mo Rigen, Wang Yanfang. Optimization calculation on gasifier radiant syngas cooler [J]. *Coal Quality Technology*, 2015 (3) : 58-62.

[15] 黄 斌,杨建荣. 德士古气化炉废锅结渣原因分析与探讨 [J]. *大氮肥*, 2009, 32 (4) : 228-230.

Huang Bin, Yang Jianrong. Reasons for slagging of WHB of Texaco gasifier [J]. *Large Scale Nitrogenous Fertilizer Industry*, 2009, 32 (4) : 228-230.