某钢厂纯水制备系统超滤异常原因分析

Analysis of Abnormal Ultrafiltration in Pure Water Preparation System of a Steel Plant

丁宗琪

Zongqi Ding

宝山钢铁股份有限公司能源环保部 中国・上海 200941

Ministry of Energy and Environmental Protection, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai, 200941, China

摘 要:某钢厂"双膜法"纯水制备系统中的超滤系统发生了未达设计清洗时间就必须进行化学清洗的情况,且化学清洗 4 小时后通量又迅速衰减。论文从日常运行状态和清洗过程入手,克服了疫情封控期间无相关数据积累等诸多不利因素,从技术推断出发,梳理现象背后的因果联系,分析了造成本次异常事件的原因,并提出了相关反思。

Abstract: The ultrafiltration system in the "double membrane method" pure water preparation system of a steel mill had to be cleaned without the designed cleaning time, and the flux decays rapidly after 4 hours of chemical cleaning. Starting from the daily operation state and cleaning process, the paper overcame many unfavorable factors such as no relevant data accumulation during the epidemic closure and control period, combed the causal relationship behind the phenomenon from the perspective of technical inference, analyzed the causes of this abnormal event, and put forward relevant reflections.

关键词:超滤;污堵;清洗

Keywords: ultrafiltration; dirt blockage; clean

DOI: 10.12346/etr.v4i10.7205

1 某钢厂纯水制备工艺概述

1.1 纯水制备工艺的优缺点比较

"离子交换法"与"双膜法(超滤+反渗透)"是钢铁行业常用的两种纯水系统制备方法。根据不同水质,两种方法可能在钢厂共存。例如,江西新余钢铁有限公司^[1]就是如此。两种方法各有优缺点,离子交换法在 20 世纪 70、80年代应用较为广泛,具有预处理简单,工艺成熟,出水水质稳定等,缺点是离子交换树脂再生时需要大量用到酸碱^[2];"双膜法"是 21 世纪以来逐渐兴起并流行的工艺,目前在国内外已运行稳定成熟,是当前业内比较主流的纯水制备工艺技术,本钢厂 2009 年另一纯水扩容改造项目中,新增的纯水制备工艺即采用"双膜法"工艺,目前运行情况良好。

"双膜法"之所以能逐渐替代"离子交换法"成为当前 主流纯水制备工艺,主要因其具有种种优越性,主要体现在: ①系统自动化程度高,现场操作维护量低,能够做到无人化 值守,运行操作管理方便;②当前膜处理技术已发展成熟, 各种高性能膜越来越普遍,膜元件、膜组件的选择范围广, 工程投资及运行成本均大大降低;③标准式膜壳组装,可任 意更换膜组件规格型号,给生产管理、备件更换等带来极大 便利;④由于离子交换法一般需要用盐酸和氢氧化钠进行再 生以恢复其制水功能,故需要排放大量的高盐浓度的废液, 对后续废水处理系统带来较大压力,而"双膜法"无离子交 换系统再生废液的排放,大大减轻了废水的处理负担,降低 了对环境的影响,故在环保上也具有一定优越性。

虽然"双膜法"具有较大优越性,但是从长久以来的实践经验来看,其出水的某些关键指标也有可能存在超标风险,尤其是硅。纯水制备系统产水硅过高,容易对锅炉系统造成结垢,导致受热面的传热性能变差,降低锅炉热效率,浪费大量燃料,造成大量碳排放;更为严重的是,实测数据表明,金属壁温是随着水垢厚度增加而增加的,水垢越厚,金属壁温就越高引起金属过热,强度过低,引起锅炉事故发生的概率越大;另外锅炉一旦结垢,就必须清除,水垢结

【作者简介】丁宗琪(1983-),男,中国江苏镇江人,本科,高级工程师,从事钢铁工业水处理研究。

生的越厚,消耗的相关药剂就越多,投入的资金就越多,同时又增加检验量,浪费大量资金^[3]。

1.2 制水工艺流程

考虑到钢厂内各种锅炉等用户对水中硅含量的要求较高,本钢厂某纯水生产中心最终采用"预处理+一级反渗透+二级反渗透+混床"作为纯水制水工艺,确保出水二

氧化硅含量≤ 0.1 mg/L。

纯水制备工艺流程如图 1 所示。

主体工艺流程为:过滤水→自清洗过滤器→超滤装置→超滤产水池→一级反渗透装置→中间水池→二级反渗透装置→反渗透产水池→混床→纯水。

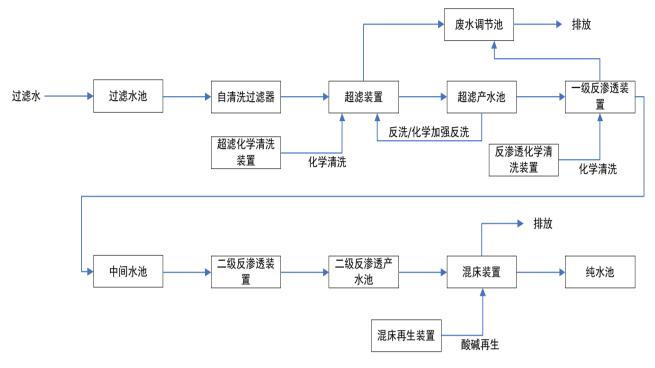


图 1 纯水制备系统工艺流程图

2 超滤设备概述

超滤是一种加压膜分离技术,即在一定的压力下,使小分子溶质和溶剂穿过一定孔径的特制的薄膜(一般为0.002~0.1 µm),而使大分子溶质不能透过,留在膜的一边,从而使大分子物质得到了部分的纯化。超滤是以压力为推动力的膜分离技术之一,以大分子与小分子分离为目的^[4]。

超滤设备按进水水流方式不同可分为内压式和外压式。按膜系统制造方式不同可分为压力式和浸没式。

外压式与内压式的区别如下[5]:

①外压式:系统进水从中空纤维膜丝的外部由外向内通过膜产生产品水(进水在外,产品水在内),所以水流通道没有被固体悬浮物阻塞的风险。对压力式膜而言,纤维间死角易导致堵塞,不易清洗,一般外压式膜厂家会采用有效的端头配水方式解决这个问题。

②内压式:系统进水从中空纤维膜丝的内部由内而外通过膜产生产品水(进水在内,产品水在外),无死角,适于水质良好的原水。但如果来水水质较差,则较外压式膜而言抗污染能力差,且需要更严格的预处理,此时一般可考虑选择内压式毛细管膜(膜丝内径较中空纤维膜丝粗,通常大于

1 mm)错流过滤或外压式膜。

3 超滤系统异常发生及处理过程

纯水系统单套超滤通水量正常为 270 m³/h。4月 29 日夜 间 10 点开始,制水流量明显下降(前期已有开始下降的趋势),5月1日早晨下降至 170 m³/h。4月 30 日至 5月1日 凌晨,现场人员对超滤进行了加碱化学清洗、循环浸泡等方式清洗,通水量恢复至 270 m³/h,4小时后通水量又开始下降。

后现场管理者在查阅相关设计资料,询问现场运行人员污堵过程后,重新确定以"加热、浸泡碱洗+酸洗"的方法重新进行化学清洗,清洗过程中排水异常浑浊。清洗后通水量恢复,进膜压力下降至标准压力。产水量稳定在270 m³/h 左右,未出现下降趋势。

4 异常点及原因分析

本次事件暴露出的异常点有两个:

①设计中超滤化学清洗间隔时间为90天,实际运行将近60天就不得不进行离线化学清洗,加剧了供水紧张状态。

②4月30日第一次清洗时超滤通量恢复,但是4h后

又极速衰减,进一步延长了事件处置周期。

由于本次事件发生期间正处疫情期间,不具备水质相关 检测手段,故只能从现场照片、事件发生时人员口述,按照 技术逻辑进行推断。

4.1 异常点 1 的分析

造成超滤清洗时间缩短的可能性有两个:

- ①系统进水污染物增加,在原设计的各种超滤反洗、气洗、CEB等日常辅助维护单元运行参数不变的情况下,反洗出的污染物总量变化不大,造成清洗时间缩短。
- ②系统进水污染物无较大变化,但超滤反洗、气洗、 CEB等日常维护单元运行参数有变或不正常。

4.2 可能性 1 的分析

本项目进水采用长江原水加混凝沉淀等基本工艺进行预处理,根据每日数据分析结果并未发现异常,且其余生产单元也并未发生异常,故判断可能性1(即系统进水污染物增加)发生概率极小。

4.3 可能性 2 的分析

检查整个系统辅助设备的运行情况, 发现如下问题:

①关键辅助设备(氯酸钠投加和 CEB 反洗)未投运。

超滤设备在日常工作中,设计方为了频繁采用高浓度药剂的化学清洗,延长超滤使用寿命,也避免造成本次事件中污堵过度,短时间无法清洗的问题,设计了多种方式避免悬浮物和细菌的堵塞,主要有氯酸钠投加、反洗、气擦洗和CEB 反洗。

经询问现场人员,由于其主观判断水质较好,故次氯酸钠投加和 CEB 反洗功能均未投入。无次氯酸钠投加和 CEB 反洗造成运行期间微生物生长加剧,污堵污堵加剧,缩短了膜清洗的周期,增加了膜清洗的难度。

②反洗流量设定有误, 造成反洗流量不足。

根据设计方提供的设计参数,单套膜运行时"膜反洗流量"应为 $621~\text{m}^3/\text{h}$,"反洗时间为" 30~s。

经询问现场人员,在调试过程中,发现反洗 30 s 反洗 出水量很少,起不到反洗效果,后调整至 60 s,出水正常。但整个过程中调试人员未消化资料,没有仔细检查反洗流量,忽视了反洗流量需达到 621 m³/h 这一要求,实际仅为 407 m³/h (CEB 模式)进行了反洗。反洗水量不足直接导致污染物累积在膜丝表面,没有有效反洗。

③超滤污堵物的分析验证。

超滤系统的进水来源于工业水,工业水的原水取自于长江,处理工艺以混凝沉淀为主,可能的污染物有:悬浮物、细菌、油分等。

污堵物的推断最好的方式反洗水样检测化验。因事件发 生时正处疫情阶段,只能从后续清洗效果反推。

超滤化学清洗主要分为酸洗和碱洗。酸洗一般去除以无机盐为主的污染物,碱洗一般去除以有机物和微生物为主的污染物。从超滤加温碱洗效果较好的情况推断,污染物主要

是微生物或有机物,此结果也和次氯酸钠未投加导致的后果较为吻合。

4.4 异常点 2 的分析

在进水条件无变化的前提下,造成 4月 30 日第一次清洗时超滤通量恢复,但是 4 h 后又极速衰减的原因基本判断为第一次清洗并未彻底,也就是通量恢复并不完全代表清洗已经结束。拟从清洗前超滤的运行方式和清洗过程两方面尝试分析此问题。

4.4.1 清洗前超滤的运行方式

超滤系统在日常控制模式中,可以采用恒压和恒流量两种方式进行运行控制。

恒压控制,即膜压差不变,随着污染物的污堵,产水流 量减少,小于一定流量后进行化学清洗。

恒流量控制,即出水总量不变,随着污染物的污堵,提升膜进口端压力,维持产水量,但膜两端压差升高,压差大于一定值后进行化学清洗。

根据厂家提供的产品说明书:两种模式进行化学清洗的 建议值如图 2 所示。

跨膜压差比初始运行压力上升了0.1-0.15 MPa,或产水通量下降 20~30%(相同进水温度和运行压力下),且通过上述常规反洗 步骤反复多次或化学分散后不能恢复到理想效果时

图 2 超滤厂家提供的超滤清洗频率说明

本项目采用的是恒流量控制,即主要通过压差进行化学 反洗。鉴于事件发生期间的进口压力、出口压力和相关流量 曲线并未保存,现根据技术逻辑推断如下:

在恒流量模式下,通水量仍然从正常的 270 m³/h 明显至下降到 170 m³/h,下降幅度达 37%,远超厂家提供说明最高值 30%,说明当时压力已经升至高位,污堵已经较为严重。因此按照常规的化学清洗参数或方法应该无法在短期内恢复通量,需要进一步采取提高水温、增加浸泡时间,延长清洗时间、增加药剂浓度、更换药剂种类等方式加大清洗力度。4.4.2 第一次清洗过程分析

现场清洗人员可能已经意识到污堵已较为严重,故在 4 月 30 日早晨第一次异常处置过程中选择了按照设计值清洗时间 240 min 进行碱洗,并未按照产品说明书的 60~90 min 进行清洗,这对于及时排除异常是有利的,也清洗出了部分污染物。故第一次循环清洗之后,通量也恢复到了正常水平。

但本项目是采用恒流量控制的模式(即变压保流量), 因此主导清洗效果的是压差,故达到初始流量并不一定代表 污染物已清洗干净。故达到初始流量,同时达到初始压差方 可判断为清洗终点。

据现场清洗人员回忆,当时进膜压力在 0.1 MPa 左右(由于出水管连通水池,初步判断压力变化不大,故用进膜压力替代压差进行分析),实际正常的运行压力为 0.07 MPa 左右。

但现场人员急于维持生产,并未采用继续进行清洗或加

温清洗等其他方式,导致4h后流量再次下降,延长了事件的处置时间。

4.5 分析结论

①主要清洗功能未投入:次氯酸钠投加和 CEB 反洗均未能投入,超滤日常反洗流量不足,造成运行期间膜污堵情况加剧。

②现场人员应急处置欠缺:现场人员对技术资料消化不全、工艺理解不深刻、清洗经验不足,且急于投入生产,延长了膜清洗的时间。

5思考

本次事件发生后的整改措施也是围绕上述两个问题的, 就不再赘述。但是整个事件可以带给我们如下思考。

5.1 必须克服经验主义的影响

本项目的项目负责人和现场清洗者均负责多套膜系统的 技术管理,现场经验丰富,加之在前期进水池改造的过程 中,现场人员检查多次未发现水池壁有明显的青苔和微生物 粘泥,又在投运前清扫过,就主观误认为细菌和微生物少, 所以一些关键辅助设备未投运,也敢将整个系统投入生产。 本次事件再次提醒各现场运行和管理人员,无论经验多么丰 富,必须克服经验主义的影响,对于关键辅助设备来不得半 点大意,必须保证其功能的正常投入。

5.2 必须充分消化技术资料

前文已提到无论是设计方还是厂家提供的产品说明书中都明确了相关清洗的技术要求,若按相关要求进行细心检查,可能也能避免此次事件影响扩大。由于设计方和厂家提供的设计资料页数和篇幅都较长,消化技术资料需要较长时间,故很多项目调试及生产过程中,相关人员往往不注重资料消化,仅听厂家或者设计人员口述一些重点就急于投产运行,最终无法保证设备的稳定运行,同时影响设备的使用寿命。

参考文献

- [1] 吴霞,杨锐.双膜法及离子交换法在新钢除盐水制备系统的应用 [J].能源研究与管理,2016(4):3.
- [2] 钟文波.离子交换法和全膜法技术应用比较[J].中国科技博览,2016(29).
- [3] prince枫枫.二氧化硅对锅炉有什么危害[OL].
- [4] 孙福璋,韩天国.海洋生化制备技术[M].青岛:青岛海洋大学出版 社.1993.
- [5] 德兰梅尔膜技术中心.工业用超滤膜外压式与内压式区别[OL].