



移动扫码阅读

计巧珍,顾先涛,张更,等. 铝系絮凝剂残留物对反渗透系统性能的影响[J]. 能源环境保护, 2022, 36(6): 144-149.

Ji Qiaozhen, GU Xiantao, ZHANG Geng, et al. Effects of residual aluminum flocculants on performance of the reverse osmosis system[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(6): 144-149.

铝系絮凝剂残留物对反渗透系统性能的影响

计巧珍^{1,2}, 顾先涛², 张更^{1,2}, 吴妍^{1,2}, 曹菊林^{1,2}, 宋纪双^{1,2}, 周仲康^{1,2}

(1. 安徽新力电业科技咨询有限公司, 安徽 合肥 230601;

2. 国网安徽省电力有限公司电力科学研究院, 安徽 合肥 230601)

摘要:针对电厂水处理设备前置保安过滤器污堵问题,通过能量色散X射线光谱、扫描电镜、透射电镜等方法对垢样进行成分分析,开展了水源成分分析和药剂兼容试验。结果表明:垢样主要成分为铝盐化合物,存在形式包括 AlPO_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}_3(\text{CO}_3)_2$;进水铝离子残留量为 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,过量铝离子和反渗透阻垢剂产生化学反应并生成白色不溶物;溶液浊度与阻垢剂投加量呈正相关关系,200 mL 试验用水加入 27 mL 阻垢剂后,溶液浊度变为 4.84 NTU;进水中残留的铝系絮凝剂与阻垢药剂不兼容,从而导致污堵。

关键词:反渗透;阻垢剂;聚合氯化铝;结垢

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)06-0144-06

Effects of residual aluminum flocculants on performance of the reverse osmosis system

Ji Qiaozhen^{1,2}, GU Xiantao², ZHANG Geng^{1,2}, WU Yan^{1,2}, CAO Julin^{1,2},
SONG Jishuang^{1,2}, ZHOU Zhongkang^{1,2}

(1. Anhui Xinli Electric Power Technology Consulting Co., Ltd., Hefei 230601, China; 2. State Grid Anhui Electric Power Co., Ltd., Electric Power Research Institute, Hefei 230601, China)

Abstract: In order to solve the fouling problem of pre-security filters of water treatment equipment in power plants, the chemical composition of scale sample were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The composition analysis of water source and the compatibility test of chemical agents were carried out. The results showed that the main components of the scale sample were aluminum compounds, which existing in the forms of AlPO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}_3(\text{CO}_3)_2$. The concentration of residual aluminum ion in the influent was $0.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Excess aluminum ion reacted with reverse osmosis scale inhibitor and generated white insoluble particulate matters. The turbidity of the solution was positively correlated with the dosage of scale inhibitor. When adding 27 mL scale inhibitor into 200 mL solution, the turbidity of the solution increased up to 4.84 NTU. The residual aluminum flocculants in the influent was incompatible with the scale inhibitor, which would result in fouling.

Key Words: Reverse osmosis; Scale inhibitor; Polymeric aluminum chloride; Scaling

0 引言

反渗透技术是水处理脱盐工艺中发展较为成

熟的技术之一^[1],其利用反渗透膜(选择性透过膜)在压力差的作用下使水分子与原水中的不溶性物质和无机盐分离,原水中的不溶性物质和无

机盐会随着水分子的透过而在进水/浓水通道中浓缩,随着浓缩倍数的增加,结垢风险也随之增加,反渗透膜结垢是一个急需解决的复杂问题^[2-13]。为了减缓膜污染且延长膜的使用寿命,往往会在反渗透的进水中添加阻垢剂从而抑制结垢的产生速率。目前,电厂使用较多的阻垢剂有共聚物阻垢分散剂和有机磷酸缓蚀阻垢剂两种类型。阻垢剂的投加虽然能够缓解结垢风险,但若阻垢剂类型选择不当,会造成阻垢剂与絮凝剂发生不兼容反应。不兼容反应是指,投加的阻垢剂与絮凝剂中的钙/铝或者铁离子发生化学沉淀反应,在膜表面沉积,加剧膜污染问题^[14-15]。

2021 年安徽某电厂新扩建水处理设备的反渗透装置及其前置保安过滤器发生不明原因污堵,制水运行周期短,对该厂发电机组供水造成压力,同时频繁更换保安过滤器滤芯造成一定的经济损失。技术人员根据实际情况反馈,首先建议该厂更换水源,顺利解决了设备运行周期短的问题。为了查明污堵具体原因技术人员对污染物(下文简称“垢样”)、水质等展开了一系列试验研究,具体情况如下。

新扩建水处理工程的工艺流程如图 1 所示。根据现场情况,技术人员首先对超滤运行工况进行调查,拟开展工作:(1)将反渗透保安过滤器污堵滤芯更换,同时对垢样进行采集、分析;(2)模拟现场加药环境,利用浊度法对阻垢剂进行药剂兼容性能试验,探索阻垢剂与反渗透进水的兼容性;(3)取进水处理厂的水(下文简称“原水”)和水处理厂处理后进入电厂反渗透系统的准水(下文简称“进水”)进行水质分析对比,以期查明污堵的原因。经过一系列实验分析,发现该厂使用的反渗透阻垢剂与进水中的混凝剂出现不兼容现象,由此判定此次保安过滤器污堵主要原因,建议电厂需要更换阻垢剂,并且新阻垢剂使用前需要做药剂兼容性匹配试验。

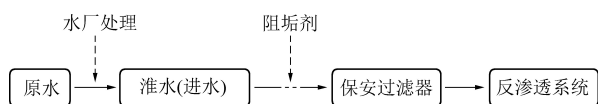


图 1 工艺流程简图

Fig.1 Process flow diagram

1 分析与讨论

1.1 垢样分析

1.1.1 EDX 分析

参照 HG/T 3533—2011《工业循环冷却水污

垢和腐蚀产物中灼烧失重测定方法》和 GB/T 31364—2015《能量色谱 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法》对保安过滤器中垢样原样进行成分分析,结果数据见表 1。垢样 950 ℃灼烧后数据见表 2。

表 1 原样成分分析结果

Table 1 Composition analysis results of the scale sample

成分	相对含量/%	成分	相对含量/%
Al ₂ O ₃	61.003	K ₂ O	0.067
P ₂ O ₅	29.285	Br	0.057
MgO	3.410	SrO	0.030
CaO	2.812	CuO	0.027
SO ₃	2.073	Cr ₂ O ₃	0.019
SiO ₂	0.561	Fe ₂ O ₃	0.232
Cl	0.354	ZnO	0.069

表 2 焙烧后的原样成分分析结果

Table 2 Composition analysis results of the scale sample after calcination

成分	相对含量/%	成分	相对含量/%
Al ₂ O ₃	68.487	As ₂ O ₃	0.030
P ₂ O ₅	27.633	Cr ₂ O ₃	0.027
CaO	2.651	BaO	0.020
SiO ₂	0.443	CuO	0.020
SO ₃	0.267	Cl	0.014
Fe ₂ O ₃	0.233	MnO	0.004
ZnO	0.068	NiO	0.004

注:1.原样经 105 ℃烘干后研磨成粉末状,再分别经 550 ℃和 950 ℃灼烧后检测;2.测试元素范围 Na—U;各成分仅为相对含量,非绝对含量

成分分析结果表明:垢样元素组成以 Al、P 为主,2 种元素的质量分数之和超过了 90%,排除了垢样是微生物造成的可能性。

1.1.2 垢样电镜分析

对垢样进行扫描电镜和透射电镜分析,观察垢样直径、形貌和元素分布,如图 2 和图 3 所示。

从垢样直径检测结果可以发现垢样主要颗粒直径集中在 5~15 μm,而反渗透前置过滤器过滤精度为 5 μm,当含有颗粒的杂质通过前置过滤器时,大部分颗粒会被截留在滤料表面,长时间累积造成堵塞。垢样的电镜分析结果表明,该垢样主要含有元素为 O (55.300%~57.100%), Al (32.500%~33.200%), P (10.400%~11.400%),这与 EDX 能谱成分分析结果相一致,推测垢样主要

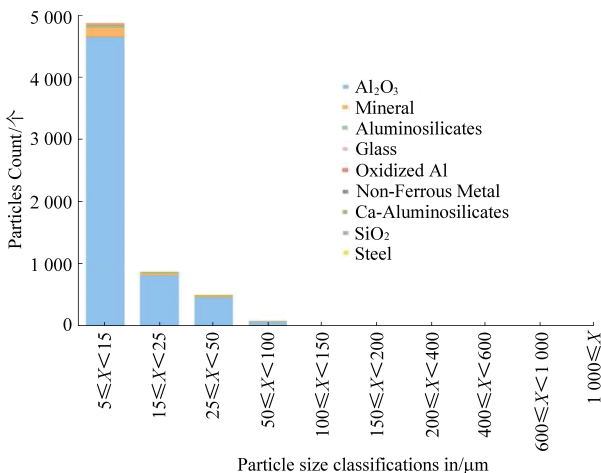


图 2 垢样颗粒直径

Fig.2 Particle diameter of the scale sample

Rank	ID	Size/ μm	Width/ μm	Class	Aspect
1	2 820	103.518	67.476	Al_2O_3	1.534
Area	Roun dness	ECD	O	Al	P
3 695.586	0.439	68.596	55.3	33.2	11.4

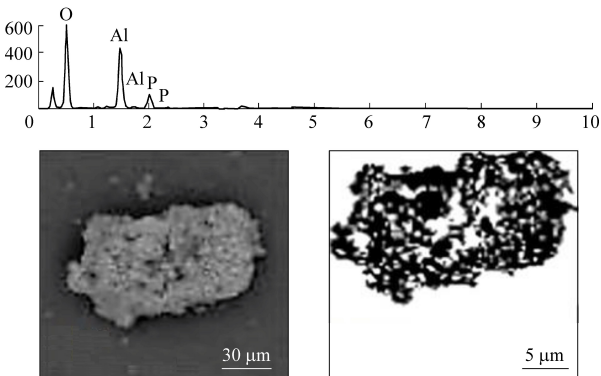


图 3 垢样的扫描电镜和透射电镜结果

Fig.3 SEM and TEM results of the scale sample

以磷酸铝和氢氧化铝的形式存在,而其中的磷元素来自含磷阻垢剂,铝元素则来自进水,氧元素则是因铝元素水解形成的。

1.1.3 垢样失重分析

同时,我们对垢样进行灼烧失重分析,灼烧过程见表 3,灼烧前后垢样由灰白色粉状物变为白色粉末物,如图 4 所示。

表 3 垢样灼烧失重分析

项目	含量/%	备注
550 ℃灼烧失重	27.97	垢样预先于 105 ℃下恒重
550~950 ℃灼烧失重	4.96	主要是二氧化碳
CaCO_3	11.27	干基垢样



(a) 灼烧前(灰白色) (b) 灼烧后(白色)

图 4 垢样灼烧前后外观对比

Fig.4 Comparison of the scale sample appearance before and after burning

550 ℃灼烧失重为 27.97%,主要包括有机物、生物黏泥、化合水、硫化物。550~950 ℃灼烧失重为 4.96%,主要是 CO_2 ,而 CO_2 主要来自于 CaCO_3 ,因此经换算,可知干基垢样中 CaCO_3 所占质量分数为 11.27%。

结合表 1、2、3 分析可知,垢样中有机物、生物黏泥、化合水和硫化物占比较高,达 27.97%,碳酸钙占比 11.27%,其他成分为铝、磷、钙等。从灼烧减重、荧光光谱检测结果及垢样性状可知,垢样为典型的铝盐垢,垢样中以氧化物计算的氧化铝占比达到 61.003%,铝盐多数以磷酸铝的形式存在,且有部分以氢氧化铝形式存在,有机物、生物粘泥、化合水和硫化物占 27.97%,其余主要为氧化钙、氧化镁等。

1.1.4 垢样 OH^- 分析

前述因 EDX 能谱对垢样的元素检测范围为 Na—U,C、H、O、N 元素未能准确检出,故采用测定聚合氯化铝盐基度的方法对垢样简单的进行分析。盐基度是指聚合氯化铝中某种形状的羟基化程度或碱化的程度,又叫碱化度,一般用羟铝摩尔比 $B(\%) = c(\text{OH}^-)/c(\text{Al}^{3+})$ 百分率表示,其中 $c(\text{OH}^-)$ 和 $c(\text{Al}^{3+})$ 分别表示氢氧根和铝离子的摩尔浓度。通过实验计算出垢样中 $c(\text{OH}^-)$,以便后续进行分析。

参照 GB/T 22627—2014《水处理剂 聚合氯化铝》的测试方法利用氢氧化钠标准滴定溶液对垢样进行盐基度滴定检测分析。

表 4 垢样 OH^- 含量检测结果

Table 4 OH^- content of the scale sample

垢样质量(0.115 g)	NaOH 消耗量/mL	结果(mol/100 g)
空白	21.70	/
样品	17.40	1.90(OH^- 计)

通过计算,可知 OH^- 含量为 1.90 mol/100 g,综合前面所述的垢样中有机物、生物黏泥等占比

为 27.97%, 碳酸钙占比 11.27%, 结合 EDX 分析数据可以粗略计算出每 100 g 垢样中含有铝元素的物质的量为 1.20 mol, 磷酸根的物质的量为 0.41 mol, 碳酸根的物质的量为 0.11 mol。计算结果满足阴阳离子平衡, 表明垢样中主要成分存在形式为 AlPO_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}_3(\text{CO}_3)_2$, 与前文分析结果吻合。

1.1.5 垢样 DCS-TGA 分析

为了进一步了解和确认垢样的组成成分, 对垢样分别在氮气和空气中进行了热重分析。对得到的数据进行处理, 画出垢样的 XRD 谱图(如图 5)。将 XRD 谱图的特征衍射峰与标准谱图进行对比, 发现热重的结果进一步验证了前文所得的结论, 其主要成分为铝盐, 存在形式为 AlPO_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}_3(\text{CO}_3)_2$ 。

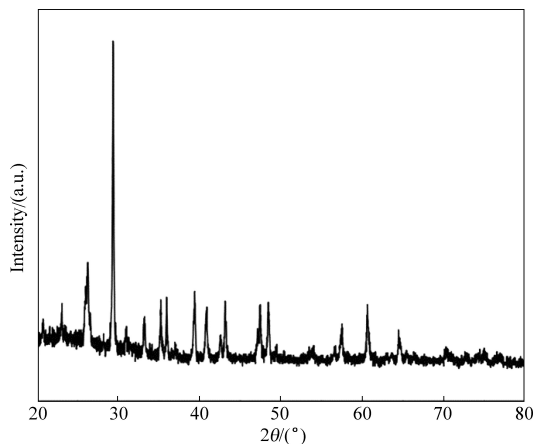


图 5 垢样 X 衍射谱图

Fig.5 XRD spectra of the scale sample

1.2 水质分析

为了进一步分析垢样中主要元素的来源, 对该系统进水和药剂进行测试分析。

参照 APHA 3120B 2011 和 APHA 4110B 2011 的测试方法利用仪器 ICP(等离子发射光谱仪)对该厂所用原水水样和反渗透系统进水水样进行金属元素和阴离子的含量进行检测分析, 结果见表 5。

根据表 5 可知, 从该厂原水和系统进水的金属元素和阴离子含量检测结果基本相同, 特别地, 两者水质检测结果显示金属元素铝的含量具有明显的差异变化。原水中铝含量的检测结果显示为 $<0.05 \text{ mg/L}$, 而进水中检测的铝含量为 0.34 mg/L , 导致结果中铝含量差异变化的原因是原水在进行预处理的过程中使用了铝系絮凝剂。结合垢样分析结果, 推测进水中大量的铝离子与后续

表 5 水样元素分析检测结果

Table 5 Elemental analysis test results of water samples

金属元素 (APHA 3120B 2011)	原水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	进水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
铝 (Al)	<0.05	0.34
硼 (B)	0.10	0.10
镉 (Cd)	<0.01	<0.01
钙 (Ca)	28.0	29.0
铜 (Cu)	<0.01	<0.01
铁 (Fe)	<0.05	<0.05
钴 (Co)	<0.01	<0.01
铅 (Pb)	<0.01	<0.01
铬 (Cr)	<0.01	<0.01
锰 (Mn)	<0.01	<0.01
钼 (Mo)	0.01	0.01
镍 (Ni)	<0.01	<0.01
钾 (K)	2.90	3.10
二氧化硅 (SiO_2)	1.30	1.30
锶 (Sr)	0.85	0.87
钒 (V)	<0.01	<0.01
锌 (Zn)	<0.05	<0.05
氯离子 (Cl^-)	79	83
溴离子 (Br^-)	<2	<2
硝酸根 (NO_3^-)	<2	<2
硫酸根 (SO_4^{2-})	130	130

注: 测试前水样已进行过滤

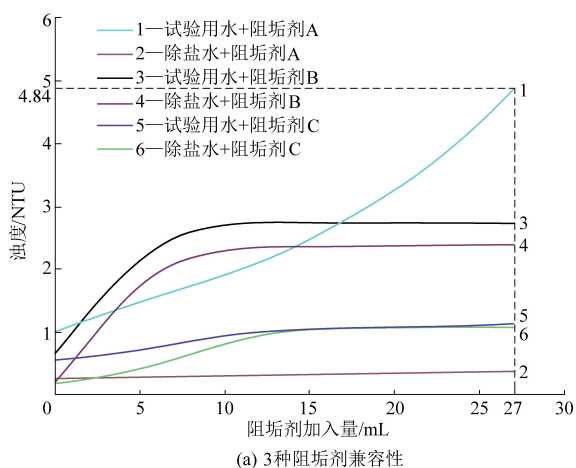
所使用的药剂发生了化学反应从而产生垢样, 污染反渗透系统。

1.3 药剂(阻垢剂)兼容性对比试验

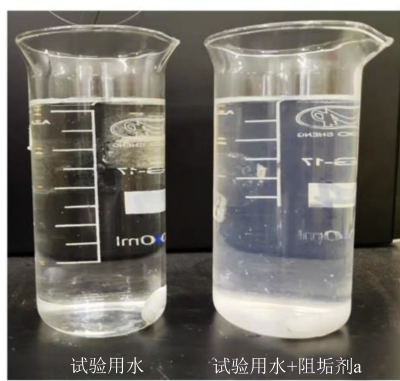
通过模拟现场加药和进水环境, 利用浊度法对药剂进行兼容性对比试验^[16]。

试验用水制样: 取 2 L 进水, 加入适量聚合氯化铝, 观察出现絮状沉淀, 静置 30 min, 用 2 mol/L 氢氧化钠调节 pH 至 7.10。静置 30 min 后, 用中速滤纸过滤, 备用。

取试验用水 200 mL, 用不同阻垢剂(A: 现场所用药剂; B 和 C: 待使用的新药剂)溶液作为滴定剂, 在室温条件下测定试验用水浊度与滴定体积(剂量)的变化曲线, 结果如图 6(a)所示, 当阻垢剂加入 27 mL 时, 溶液浊度达到 4.84 NTU。用除盐水作为对照实验。将阻垢剂 A 与试验用水进行混合均匀, 发现溶液浊度明显增加, 如图 6(b)所示。



(a) 3种阻垢剂兼容性



(b) 兼容性试验照片

图6 3种阻垢剂实验结果

Fig.6 Experimental results of three scale inhibitors

由图6(a)中阻垢剂加入量与浊度关系曲线的变化趋势可以看出,现场所用阻垢剂A与除盐水混合时,溶液浊度基本没有变化,但当其与试验用水混合时,溶液有白色不溶物出现和浊度明显变化的现象,充分说明溶液中发生了化学反应。值得注意的是,随着加药量的增加,溶液浊度呈现明显正增长趋势。新药剂B和C在与试验用水混合后,随着加药量的增加,浊度逐渐趋于稳定,且与除盐水的对比实验,浊度差别很小。相较于阻垢剂B和C,阻垢剂A与试验用水的兼容性差,兼容性更差。因此垢样的形成机理分析可能是:阻垢剂A中的磷酸根与系统进水中的铝离子发生化学反应并生成不溶产物磷酸铝沉淀,导致在运行过程中,药剂与水无法兼容从而堵塞保安过滤器,对反渗透系统造成很大的威胁,长期运行会加速反渗透膜的污堵,应尽快采取措施,维护系统的正常运行。

2 结 论

经过分析可知,垢样主要为铝盐垢,多数以磷

酸铝、氢氧化铝和碳酸铝形式存在,其次垢样中有有机物和水分等占27.97%,还有少量的钙盐、镁盐等。反渗透系统受到严重污染时,通过离线清洗基本可以恢复膜性能,而被污堵的保安过滤器需要频繁更换滤芯才能保证处理效果,这样严重影响机组运行并造成经济损失。因此找出污堵原因,避免再次发生类似事件显得至关重要。通过药剂兼容试验,发现这起保安过滤器污堵事故的根本原因是水厂在处理过程中使用了聚合氯化铝絮凝剂处理原水,从而导致进水中含有大量的残余铝离子,而这些铝离子能与电厂在反渗透系统中使用的含磷阻垢剂发生化学反应并生成不溶物磷酸铝。在实际运行过程中,阻垢剂与进水之间存在不匹配问题,药剂不兼容现象,会对设备产生恶劣的影响。因此,电厂在后续日常运行过程中,应根据实际进水水质和所需药剂的试验结果选择合适药剂投入并控制系统,以保证反渗透系统的安全稳定运行,降低对制水系统运行存在的威胁和隐患。

参考文献

- [1] 严备齐,王志斌,靳紫阳,等. 反渗透阻垢剂阻垢性能评价[J]. 工业水处理, 2010, 30(1): 90-92.
YAN Beiqi, WANG Zhibin, JIN Ziyang, et al. Scale inhibition performance evaluation of reverse osmosis antiscalant [J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(1): 90-92.
- [2] 王艺林. 药剂投加引起反渗透的污染及解决办法[J]. 广州化工, 2013, 41(13): 242-243.
WANG Yilin. Reverse osmosis membranes pollution caused by chemical dosing and the solutions [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(13): 242-243.
- [3] 侯文龙. 电厂反渗透系统污堵分析及处理[J]. 河北电力技术, 2016, 35(6): 34-36.
HOU Wenlong. Analysis and treatment of fouling in reverse osmosis system of power plant [J]. Hebei Electric Power, 2016, 35(6): 34-36.
- [4] 肖雄. 电厂反渗透系统污堵及清洗研究[J]. 清洗世界, 2020, 36(8): 93-94.
XIAO Xiong. Research on fouling and cleaning of reverse osmosis system in power plant [J]. Cleaning World, 2020, 36(8): 93-94.
- [5] 秦刚华. 反渗透膜污堵原因分析及应对策略[J]. 热能动力, 2021(5): 5-9.
QIN Ganghua. Analysis and treatment measures on reverse osmosis membrane fouling [J]. Thermal Power Engineering, 2021(5): 5-9.
- [6] 刘向朝. 反渗透系统保安过滤器滤芯污堵原因分析及处理[J]. 工业水处理, 2016, 36(6): 99-102.
LIU Xiangzhao. Cause analysis on the pollution and blockage in

- the security filter core of reverse osmosis system and its treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36 (6): 99-102.
- [7] 翟佳. 反渗透系统保安过滤器污堵分析及解决方案 [J]. *给水排水*, 2020, 46: 774-778.
ZHAI Jia. Analysis and solutions of fouling in reverse osmosis safety filter [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2020, 46: 774-778.
- [8] 江鹏威. 反渗透系统快速异常污堵事件的分析及处理 [J]. *电力安全技术*, 2019, 21 (4): 30-33.
JIANG Pengwei. Analysis and treatment of a rapid abnormal fouling and blockage event in reverse osmosis system [J]. *Power Safety Technology*, 2019, 21 (4): 30-33.
- [9] 樊轩. 反渗透系统污堵与化学清洗 [J]. *清洗世界*, 2019, 35 (9): 1-2.
FAN Xuan. Reverse osmosis system fouling and chemical cleaning [J]. *Cleaning World*, 2019, 35 (9): 1-2.
- [10] 黄丽金. 反渗透系统运行污堵诊断分析 [J]. *能源与环境*, 2021 (1): 80-82.
HUANG Lijin. Diagnosis and analysis of fouling blockage in reverse osmosis system operation [J]. *Energy and Environment*, 2021 (1): 80-82.
- [11] 薛伟, 胡明明, 成国辰, 等. 火电厂地表水处理反渗透系统污堵分析及清洗 [J]. *净水技术*, 2019, 38 (4): 112-116.
XUE Wei, HU Mingming, CHENG Guochen, et al. Fault analysis and cleaning of reverse osmosis system for surface water treatment in thermal power plant [J]. *Water Purification Technology*, 2019, 38 (4): 112-116.
- [12] 向磊. 热电厂反渗透系统污堵原因解析及处理 [J]. *工业用水与废水*, 2021, 52 (1): 40-42.
XIANG Lei. Analysis and treatment of pollution blocking in reverse osmosis system of thermal power plant [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2021, 52 (1): 40-42.
- [13] 龙潇. 中水回用反渗透系统污堵原因分析 [J]. *电站系统工程*, 2012, 28 (4): 53-55.
LONG Xiao. Analysis on fouling of reverse osmosis systems in reuse of intermediate water [J]. *Power System Engineering*, 2012, 28 (4): 53-55.
- [14] 王印忠, 张连强, 李雪, 等. 铝系絮凝剂残留对SW203海水阻垢剂性能的影响 [J]. *工业用水与废水*, 2014, 45 (2): 57-61.
WANG Yinzhong, ZHANG Lianqiang, LI Xue, et al. Influence of residual aluminiferous coagulants in seawater on scale inhibition performance of SW203 [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2014, 45 (2): 57-61.
- [15] 刘娟, 李茂东, 杨麟, 等. 一种快速评价反渗透阻垢剂性能的方法——浊度法 [J]. *清洗世界*, 2015, 31 (4): 17-21.
LIU Juan, LI Maodong, YANG Lin, et al. Evaluation method for the performance of reverse osmosis scale inhibitor: The turbidity method [J]. *Cleaning World*, 2015, 31 (4): 17-21.
- [16] 张龙明. 一种反渗透进水结垢临界点判别方法 [J]. *热力发电*, 2018, 47 (8): 85-90.
ZANG Longming. A distinguishing method of scaling critical point of reverse osmosis inlet water and its application [J]. *Thermal Power Generation*, 2018, 47 (8): 85-90.