

纳滤软化锅炉用水的试验研究

张显球, 王力友, 张玉清

(南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] 采用小型纳滤装置对长江水源的南京市自来水进行了软化处理的试验研究. 试验结果表明在较宽的操作压力和温度范围内, 硬度的去除率在 90% 以上, 产水的总硬度在 0.3 mmol/L 以下, 满足热水锅炉的用水要求. NF90 膜对硬度的去除率接近 100%, 产水总硬度在 0.01 mmol/L 以下, 满足中、低压蒸汽锅炉用水要求. 试验结果能很好地应用溶解-扩散理论模型和 Donnan 效应加以解释.

[关键词] 纳滤, 软化, 溶解扩散理论, Donnan 效应

[中图分类号] TQ028.8, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292(2004)02-0019-03

水的软化是水处理的一个重要方面. 在锅炉、印染、医药等很多领域需要大量的软化水. 目前常用的软化方法主要有石灰软化法、离子交换法、电渗析以及这些方法的组合, 其中以离子交换软化法应用最为广泛. 随着膜技术的发展, 纳滤(Nanofiltration)应用于水的软化显示出良好的前景.

纳滤是介于反渗透和超滤之间的一种压力驱动膜过程. 它可以很好地截留多价盐和分子量在 200~1 000 之间的低分子有机物, 而对低价盐和小分子物质的截留率较低. 纳滤膜的这种分离特性决定纳滤应用于水的软化具有明显的优势. 与反渗透相比, 纳滤操作压力低, 因而实际能耗低; 纳滤软化在去除硬度的同时, 还可以去除水中的浊度、色度和有机物, 其出水水质明显优于其它软化工艺; 纳滤软化具有无须再生、无污染、操作简单、自动化程度高、占地面积省等优点, 其应用具有明显的社会效益和经济效益.

纳滤软化在美国已很普遍, 很多软化水厂都采用纳滤软化, 代替常规的石灰软化和离子交换. 国内首套工业化纳滤系统—144 t/d 纳滤法制备饮用水示范工程于 1997 年在山东长岛南隍城建成投产, 至今运行良好^[1]. 近几年来, 随着纳滤技术的发展和纳滤膜组件价格的不断下降, 纳滤在投资、操作、维护等方面已接近于常规法^[2].

1 实验器材与测试方法

1.1 实验器材

小型纳滤装置为一级两段式, 国家海洋局水处理技术研究中心制造, 其流程见图 1, No. 1 纳滤膜

浓水直接进入 No. 2 纳滤膜, 两种纳滤膜的产水则以并联的方式连接.

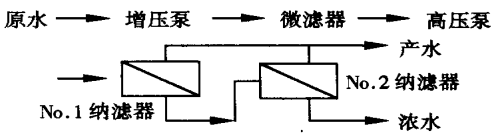


图 1 小型纳滤装置流程图

微滤器为孔径 5 μm 的组件; 纳滤膜系美国 Filmtec(Dow Chem. Co.) 卷式纳滤膜, No. 1 纳滤膜的型号为 NF90-2540 型; No. 2 纳滤膜的型号为 NF270-2540 型. 两种膜的基本性能见表 1.

表 1 纳滤膜的基本性能参数

NF 组件型号	操作温度/ ℃	操作压力/ MPa	通量/ L/h	脱盐率/ %
NF90-2540	25	0.48	110.4	≥85
NF270-2540	25	0.48	134.0	≥40

注: 数据是以浓度为 2 000 mg/L 的 NaCl 通过实验得到的.

1.2 分析方法

含盐量用电导仪测量; 硬度采用 EDTA 滴定法; pH 采用 pH 计测量; 碱度采用酸碱指示剂滴定法^[3].

2 实验水质

软化实验用水采用长江水净化后的南京自来水, 其相关水质指标见表 2.

表 2 试验水质

总硬	Ca ²⁺ 浓度	HCO ₃ ⁻ 浓度	电导率	pH
2.9	2.1	2.3	256	7.2

注: 总硬、HCO₃⁻ 浓度、Ca²⁺ 浓度均以 mmol/L 计; 电导率以 μs/cm 计; 数据为实测平均值.

3 结果与分析

3.1 纳滤过程的迁移方程

根据溶解—扩散理论模型,水和盐在膜中的迁移遵循下列方程式^[1]:

$$J_w = A \cdot NDP \tag{1}$$

$$J_s = B (c_{s1} - c_{s2}) \tag{2}$$

式中, J_w 、 J_s 分别为水与盐的膜通量; A 为纯水透过系数; B 为溶质(盐)透过系数; NDP 为膜净驱动力; c_{s1} 、 c_{s2} 分别为进水与产水中的溶质(盐)浓度.

3.2 影响纳滤软化除盐效果的因素

进水水质与纳滤装置已选定,水的软化效果主要受操作压力和水温的影响.

3.2.1 操作压力

操作压力为高压泵出口压力与膜出口浓水侧压力的平均值,本实验过程中两者相差(即压降)很小(小于 0.01 MPa),两段纳滤膜的操作压力相同.操作压力对产水量、硬度去除率(脱硬率)、脱盐率、产水率的影响分别如图 2、图 3、图 4 所示.

的产水量基本上呈线性增大.由纳滤膜基本迁移方程(1)可知,增加操作压力,使驱动力增加,膜通量的增大与操作压力的增加呈线性关系.

从图 3 看,纳滤膜的脱硬率基本维持在 90% 以上,脱盐率则低一些,也达到 85% 以上,可见该纳滤装置的软化效果较好.图 3 还表明,随着操作压力的增加,脱除率缓慢增加.根据纳滤膜基本迁移方程(2)可知,盐通量与操作压力无直接关系,由于产水量随操作压力增加而增大,所以脱除率增加.另一方面,产水量增大后,膜两侧的浓度差增大,根据(2)式,溶质(盐)的透过率有增加(截留率降低)的趋势.两方面共同作用的结果,表现为脱除率的缓慢增加.

图 4 揭示了操作压力对产水率的影响.产水率为产水量与进水量之比.随着操作压力的增加,纳滤膜的产水量增大,表现出产水率随操作压力的增加而增加.从实际应用讲,希望有较高的回收率,以降低制水成本,但过高的回收率又会增加浓差极化并且降低膜的出水水质.本装置的产水率可定在 35% 左右.

3.2.2 操作温度的影响

水温对脱硬率、脱盐率的影响见图 5.按溶解—扩散理论,溶质是以浓度差为推动力并以扩散的方式渗透通过膜的,由于溶质的扩散速度随温度升高而提高,表现为(2)式中的 B 增大,所以溶质的透过率增加,截留率下降,但另一方面,温度升高,水的粘度减小,渗透通量增加,即产水量会增加,所以两方面的共同作用的结果表现为渗透液中的溶质浓度增加不大,即脱除率下降缓慢.

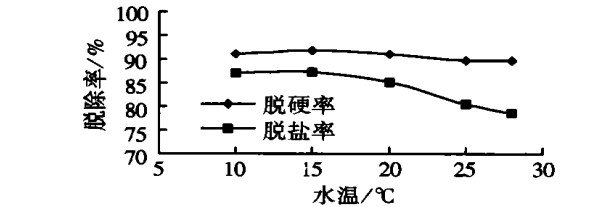


图 5 水温对脱除率的影响(操作压力= 1.0 MPa)

从试验结果还可以看出,纳滤膜对硬度的去除率大于脱盐率,这正是纳滤膜所具有的分离特点.由于大多数纳滤膜荷负电,存在 Donnan 效应,按电中性原则,多价阳离子与一价阳离子相比较,单位离子所带的电荷较多,相应地富集于纳滤膜膜孔中,起中和、平衡膜体负电荷作用的离子数量较少,所以多价阳离子与一价阳离子相比较,截留率较高^[4].

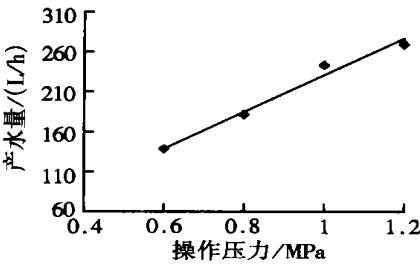


图 2 操作压力对产水量的影响

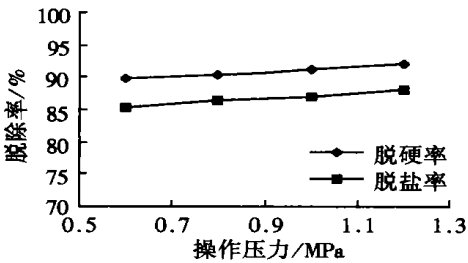


图 3 操作压力对脱除率的影响

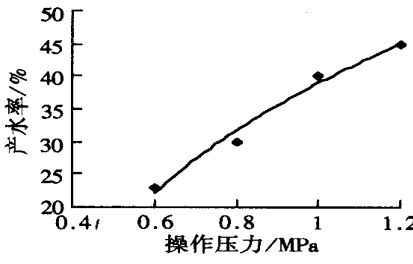


图 4 操作压力对产水率的影响

注:图 2、图 3、图 4 的试验的水温为 20℃,进水流量为 600L/h.

由图 2 可知,随着操作压力的增加,纳滤装置

3.3 小型纳滤装置的软化效果

小型纳滤装置的软化效果见表 3. 从纳滤产水的水质看, 在较宽的操作压力和温度范围内, 硬度的去除率在 90% 以上, 产水的总硬度在 0.3 mmol/L 以下, 按照《中低压锅炉水质标准》(GB1576—85) 规定, 热水锅炉的补给水采用化学处理后其硬度应低于 0.6 mmol/L (以 Ca^{2+} 50%, Mg^{2+} 50% 计) 的标准, 小型纳滤装置的产水水质完全满足这一要求. 但对于蒸汽锅炉, 这种一级两段式的纳滤装置产水尚不能达到规定的水质指标(硬度低于 0.03 mmol/L).

表 3 纳滤装置的软化效果

运行条件		产水硬度	硬度去除率
水温/℃	操作压力/MPa	/ (mmol/L)	/ %
20	0.6	0.29	90
20	0.8	0.27	91
20	1.0	0.25	91
20	1.2	0.22	92
10	1.0	0.23	92
15	1.0	0.24	92
20	1.0	0.26	91
25	1.0	0.29	90
28	1.0	0.29	90

3.4 NF90 膜与 NF270 膜的软化效果

将小型纳滤装置改造成完全并联, 分别获得了两种纳滤膜的软化效果, 见表 4. 可以看出, NF270 膜的产水总硬度在 0.5 mmol/L 以下, 满足热水锅炉的用水要求; NF90 膜的产水总硬度在 0.01 mmol/L 以下, 接近于 0, 软化效果更好, 完全满足中低压蒸汽锅炉的用水要求.

表 4 NF270 和 NF90 纳滤膜的产水硬度/(mmol/L)

运行条件		NF270	NF90
水温/℃	操作压力/MPa	产水硬度	产水硬度
20	0.4	0.48	0.01
20	0.6	0.44	0.01
20	0.8	0.40	0
20	1.0	0.38	0
15	0.8	0.32	0
20	0.8	0.40	0
25	0.8	0.46	0
28	0.8	0.48	0

4 结论

(1) 小型纳滤装置在较宽的操作压力和温度范围内对硬度的去除率在 90% 以上, 产水硬度在 0.3 mmol/L 以下, 满足热水锅炉的所需软化补给水的水质要求. 其中 NF90 膜对硬度的去除率接近 100%, 产水总硬度在 0.01 mmol/L 以下, 满足中、低压蒸汽锅炉用水要求.

(2) 纳滤的分离过程遵循溶解—扩散理论模型. 同时由于纳滤膜一般荷负电, 存在 Donnan 效应, 按电中性原则, 可以较好解释膜对多价阳离子截留率高的原因.

(3) 长江是我国水质较好的水系, 特别是南水北调工程实施后, 长江水供给范围更广, 因此对长江水的处理研究包括软化处理非常具有代表意义.

陈建军、金星、戴朝杰等同学参加了本文实验工作, 在此表示感谢.

[参考文献]

[1] 张国亮. 高硬度水质下纳滤系统的运行状态及分析[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(2): 43-48.
[2] 俞三传, 金可勇, 高从. 膜软化及其应用[J]. 工业水处理, 2000, 20(11): 10-13.
[3] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
[4] Garba Y, Taha S, Gondrexon N, et al. Cadmium salts transport through a NF membrane: experiment results and predictions[J]. Wat Sci Tech, 1998, 38(4): 529-537.

Study on Water Softening for Boiler by Nanofiltration

ZHANG Xianqiu, WANG Liyou, ZHANG Yuqing

(School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: Softening experiments on Nanjing (China) tap water were conducted using minitype Nanofiltration device. The results showed the hardness removal efficiency was higher than 90%, and the total hardness concentration of the produced water was lower than 0.3 mmol/L, meeting the water quality standard of heating-water boiler. Moreover, the total hardness concentration of the produced water of NF90 was lower than 0.01 mmol/L, meeting the water quality standard of middle low pressure steam-boiler. In addition, dissolve diffusion model and Donnan effect model were applied for the analysis and explanation of the experimental results.

Key words: Nanofiltration, water softening, dissolve-diffusion model, Donnan effect

[责任编辑: 严海琳]