

反渗透膜的污染及其控制

王乐云

(徐州华润电力有限公司化学分部, 江苏 徐州 221142)

摘 要: 本文综合分析了引起反渗透膜污染的各种物质的形成特点及其危害, 并针对每种污染提出了预防与控制措施。

关键词: 反渗透膜; 污染; 控制

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3770(2003)02-0102-04

1 反渗透系统介绍

1.1 反渗透(RO)工艺流程

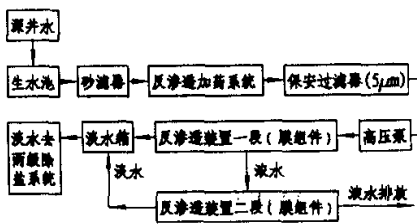


图 1 反渗透系统工艺流程方块图

徐州华润电力有限公司彭城电厂一期工程为 $2 \times 300\text{MW}$ 亚临界燃煤发电机组, 锅炉补给水系统采用反渗透预脱盐加两级除盐系统, 以满足两台机组对合格除盐水的正常使用需求, 系统工艺流程方块图见图 1。

反渗透系统设计产品水出力为 $2 \times 55\text{m}^3/\text{h}$, 每列按一级二段 8-4 排列, 每列共有压力容器 12 个, 每个压力容器内装有 6 根膜元件。采用的膜元件为 DOW 公司生产的 FILMTEC BW30-330 卷式复合膜元件, 此膜有芳香聚酰胺等高分子有机物合成, 具有稳定性好, 脱盐率高, 抗有机物污染能力强, 不易压实, 对氧化性物质和悬浮物要求严格等特点。系统设置两段的目的是为了提高反渗透装置的系统回收率, 我厂反渗透装置的系统回收率设计值为

75%, 系统运行时反渗透装置第一段的浓水进入第二段, 进一步利用之后浓水排放, 两段的产品水汇合后送入淡水箱。

反渗透系统中还设置了一砂滤器出水旁路, 旁路反渗透系统可直接给二级除盐系统供水, 此旁路 (0~100%) 的设计使制水方式更加灵活, 可满足多种出力下的制水需要, 即使反渗透系统停运检修或清洗, 也可满足锅炉补给的供水需求, 大大增加了机组运行的安全性与可靠性。反渗透作为锅炉补给水系统的预脱盐系统, 是一种十分有效的物理脱盐过程, 其良好的脱盐性能, 可极大地降低除盐系统离子交换器的进水含盐量, 延长除盐系统运行周期, 减少再生次数从而减少再生过程中再生酸、碱废液的排放量, 符合生产与环境保护相协调发展。

本套反渗透装置的预处理设备为: 四台砂滤器用于去除源水中的悬浮物, 以满足反渗透系统给水对 SDI、浊度的要求; 反渗透阻垢剂加药系统, 通过调整加药泵的出力, 确保以合适的剂量均匀加入到反渗透给水中, 从而达到浓水侧阻垢的目的; 每套反渗透装置前配备一保安过滤器, 以进一步去除砂滤器出水中 $5\mu\text{m}$ 及以上的颗粒, 满足反渗透的最终进水水质要求; 高压泵用于提供满足反渗透系统设计出力所需动力。由于我厂反渗透用水为地下水, 水中悬浮物、胶体含量较小, 再加上每月对砂滤器进行两次强制性的彻底反洗, 完全保证了反渗透系统的进水水质, 现在实际运行中 SDI 的监测数值均小于 1,

收稿日期: 2001-07-30

作者简介: 王乐云(1965-), 男, 1988 年毕业于合肥工业大学化学工程系, 工程师, 现在江苏省徐州华润电力有限公司化学分部工作。

实践证明这套反渗透系统的预处理系统完全可以满足反渗透膜的进水水质要求,且反渗透进水水温比较稳定,受气温影响较小,一般在 18℃ 左右,完全符合进水温度条件。

1.2 反渗透系统进水水质和产品水水质数据

反渗透系统进水水质和产水水质典型数据见表 1。

表 1 反渗透系统进、出水水质数据表

项目	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	电导率	SDI	pH	温度	溶固	硬度
单位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	μs/cm			℃	mg/L	mmol/L
进水水质	126.0	25.3	38.0	75.0	390.4	12.0	900.0	<1	7.3	19	569.6	8.4
出水水质	—	—	1.25	1.8	—	0.076	16		5.4	20	13.5	0.040

由于反渗透系统脱盐率的计算公式为:

$$P = \frac{\text{进水含盐量} - \text{产品水含盐量}}{\text{进水含盐量}} \times 100\%$$

$$\text{则 } P = \frac{569.6 - 13.5}{569.6} = 97.6\%$$

脱盐率也可以以水中某一特定阳、阴离子在反渗透系统中的变化情况进行计算,以 SiO₂ 含量变化情况为例: $P_1 = \frac{12 - 0.076}{12} \times 100\% = 99.4\%$; 以

$$\text{Na}^+ \text{ 含量变化为例: } P_2 = \frac{38 - 1.25}{38} \times 100\% = 96.$$

7%,由此可以得出本厂反渗透系统的脱盐率均在 95% 以上。为了节约水资源,提高水的利用效率,我厂反渗透系统采用的为一级二段排列方式,系统回收率为 75% 时,目前产品水量仍可达到 2×55m³/h。

我厂反渗透系统投运 5 年来,除定期进行维护性质的清洗以外,目前运行工况依然稳定,各项运行指标正常。

2 反渗透膜污染的严重性

反渗透膜在运行过程中易受水中悬浮物、胶体、微生物、结垢物以及有机物等引起的膜污染,造成膜性能下降进而影响出力。一般认为有三种情况可使膜性能下降:一是膜本身的化学变化,包括膜的水解、游离氯等的氧化以及强酸强碱的作用;二是膜本身的物理变化,包括压密、反压力作用使膜被破坏;三是膜受污染,这主要包括结垢物、微生物、胶体、悬浮物、有机物等在膜面及内部污染堵塞。这三种情况都可使膜性能下降,并造成进水压力升高、产水量下降、脱盐率下降。现在主要是采用适当的给水预处理措施,严格控制反渗透装置进水水质,以及在膜污染后采用合适的化学清洗来解决。

3 反渗透膜污染的种类及形成特点和抑制措施

一般情况下,水中污染物有悬浮物、胶体、铁(氧

化铁和亚铁)、微生物、不易溶解的沉淀、结垢物(如碳酸钙垢、硫酸钙垢、SiO₂)、有机污染物(腐植酸和富里酸)等都易造成反渗透膜表面及内部的污染堵塞。

3.1 碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、硫酸锶、二氧化硅、氟化钙等结垢物质的污染

反渗透膜运行时,盐类的浓缩是反渗透膜结垢的主要原因,即浓水中它的浓度积超过了该条件下的溶度积,而又没有采取合适的防垢措施则可能结垢,因此控制合适的进水条件(温度、pH 等)、降低系统的回收率和使用合适的阻垢剂可防止结垢物质的生成。当浓水中的 SiO₂ 过饱和则可能聚合形成不溶解的胶体硅或者硅胶而引起结垢,温度、pH 对 SiO₂ 溶解度影响较大,硅垢一旦形成非常难于去除,应严格控制系统回收率和进水温度,采取有效的抑制措施防止硅垢的形成。对于较易形成的碳酸钙垢,早期的阻垢措施主要是采取加酸处理和加无机阻垢剂六偏磷酸钠防垢,但六偏磷酸钠对 SiO₂ 几乎无阻垢作用,且在溶解箱中存在水解问题,不但影响其阻垢效果,转化的正磷酸盐不但是微生物的营养源,还可能生成磷酸钙垢。且加六偏磷酸钠系统易堵,加酸装置的维护量大,操作环境差。采用有机复合阻垢剂一般比无机阻垢剂效果更好,使用也更简便,近几年来在反渗透上开始逐渐采用(如 FLCON260、PTP-0100 等均为进口阻垢剂),既可以减少加酸设备投资又可以降低运行成本、改善操作环境,但在使用前最好针对进水水质进行阻垢模拟试验,在掌握了一定的试验数据与合适的加入量的基础上,再谨慎应用于工业试验,并注意监测浓水水质情况和反渗透装置的运行情况,因为有些阻垢剂有时会与阳离子聚电解质或铝铁等阳离子反应生成粘胶状沉淀,很难从膜元件中除去。同时对于饮用食品行业还应该注意阻垢剂应符合有关行业标准规定。

若经济性比较可行,对碳酸盐硬度较高的水也

可采用弱酸离子交换器加喷淋式脱碳器的处理方式作为反渗透的预处理,可有效预防碳酸钙垢的形成。

3.2 悬浮固体、胶体和金属的污染

以前一般只重视地表水的处理,而往往忽视了地下水的预处理,认为只要防垢措施做好就可以了,实际情况远非如此,有的反渗透装置投运时间不长即出现膜性能下降,甚至无法运行,轻的需不断地进行周期性清洗,重的最后不得不换膜,不但影响生产,经济损失也相当惨重。地下水虽然悬浮物和胶状物含量较少,但水中原先溶有的二价铁、锰或 H_2S 等还原性物质,还有系统中产生的金属锈蚀物等遇有空气或氯可能发生氧化和沉淀,而形成 $Fe(OH)_3$ 、 MnO 、重金属氧化物等不溶性胶体和微细沉淀等,从而导致机械过滤器、过滤器等预处理系统污染堵塞以及膜的氧化和堵塞,且很难恢复。实验表明水中 Fe^{2+} 在氯或溶解氧含量大于 $5mg/L$ 时即会转化为 Fe^{3+} 而生成不溶解的胶体物质,对反渗透膜造成污染。即使是反渗透给水 $SDI < 5$, 铁的含量小于 $0.1mg/L$, 仍可能发生铁的污染问题,必须引起足够重视。所以应采取除铁锰的措施,一般采取氧化、曝气、凝聚、澄清、过滤的方法除去,以防止胶态铁、锰对膜的危害。

3.3 微生物污染

防止微生物污染的方法通常是采取有效的杀菌处理措施,有氯及 $NaClO$ 、 ClO_2 、 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 、 O_3 、紫外线照射等,控制重点是选取合适的杀菌剂,足够的接触时间,根据不同的反渗透膜控制合适的残余氯量。另外还可以采用氧化性和非氧化性杀菌剂(如 $Na_2S_2O_8$ 、 $NaHSO_3$ $50mg/L$, 异噻唑啉酮 $15 \sim 25mg/L$)定期、交替冲击性、大剂量杀菌,可杀灭系统中大部分微生物,甚至可以穿透粘附于系统中的生物粘泥膜,起到杀灭、剥离作用。再就是严格控制给水中的有机物含量(以总有机碳 TOC 表示不超过 $2mg/L$),抑制细菌的生长繁殖。最好同时注意监测反渗透系统各环节的水中细菌总数(TBC)以便有效的预防,当发现有微生物污染的症状时(压差升高 10% , 产水量降低 10%)应及时采取清洗措施(包括对预处理系统和 RO 系统的清洗),以免污染加重。

对于使用较多的加氯杀菌处理和选用聚酰胺复合膜元素的系统,必须保证进反渗透装置给水中的残余氯量在控制范围内,以免膜受氧化。现在主要采用加 $NaSO_3$ 、 $NaHSO_3$ 、 $Na_2S_2O_3$ 或通过活性炭过滤器进行脱氯。

3.4 有机物污染

反渗透给水中有机物不仅是微生物的营养物质,而且其含量高时可溶解膜材料,使膜性能劣化,造成膜污染。地表水中有机物种类繁多,目前常采用加入氧化剂(Cl_2 、 $NaClO$ 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 O_3)促其氧化,并通过絮凝、澄清、沉淀、过滤除去,或用活性炭吸附有机物,从而保持水中总有机碳(TOC)不超过 $2mg/L$ 。

另外,通过试验表明采用生物活性处理也可以有效去除有机物含量。

4 反渗透膜污染的清洗

4.1 清洗的必要性

即使反渗透进水质符合要求,运行控制正常,反渗透膜也会逐渐被浓水中的无机物、微生物、金属氢氧化物、胶体和不溶性有机物等所污染,当膜表面污染物累积到一定程度后,压差逐渐升高,产水量和脱盐率即会下降。一般认为反渗透装置出现下列症状之一时,则需要考虑对其进行清洗,以恢复其正常工作能力:标准化后的产水量下降了 $10\% \sim 15\%$; 标准化后的脱盐率下降了 $10\% \sim 15\%$; 为了维持正常的产品水流量,经温度校正后的进水压力增加了 $10\% \sim 15\%$; 已证实反渗透装置内有严重的污染物; 反渗透装置长期停运前; 反渗透装置的例行维护。

4.2 清洗时的注意事项

在反渗透膜清洗过程中有几点应引起高度重视:清洗时的水温最好不超过 $35^\circ C$; 控制好清洗液浓度和 pH 值(在 $2.0 \sim 12.0$ 之间); 确保清洗液不含游离氯和其它氧化性物质; 清洗方向必须和运行方向相同,决不允许反向清洗,否则会损坏膜元件,清洗过程中管路连接或阀门切换时要确认后再操作; 反渗透装置只允许并联清洗,每一段必须分别清洗即分段清洗; 最好采用膜厂家推荐的专用清洗配方; 可用阴离子型或非离子型表面活性剂,禁用阳离子型表面活性剂,因可能发生不可逆转的污堵; 清洗液进膜元件前必须经过保安过滤器; 清洗后的反渗透装置在开始运行时应先排掉初期的产品水; 清洗用药一定要溶解完全,且药品质量符合标准。

5 问题与结论

5.1 与膜污染有关的几种观点的讨论

在反渗透预处理系统中采用大通量中空纤维超滤系统代替原预处理系统,与传统工艺相比,占地面

积少, 设备投资少, 可实现全自动操作, 包括自动反洗、正洗、运行成本降低, 出水水质稳定 ($SDI < 1$), 可有效除去胶体物、高分子物质、油等, 完全符合反渗透进水要求, 可有效延长反渗透膜的使用寿命。

另外还有一种观点认为可以在反渗透装置前不设预处理, 只有简单的过滤设施, 而采用加阻垢剂的方法防止结垢并进行周期性的清洗(水冲洗和化学清洗), 从而省去了预处理系统的投资与运行费用。此方法的局限性在于水质不能太差、回收率不能太高。

5.2 几点体会

采用多级清洗有时也是必要的, 如先用酸来清除金属氧化物, 再用碱清除有机物, 效果可能会更好。尽量避免反渗透装置的频繁启停, 尽可能保持长期稳定运行。反渗透停运后立即进行低压水冲洗, 最好采用反渗透产品水, 利用流体的紊流作用使污物自膜面剥离而被冲走。膜组件污染或结垢使产水量

下降, 不能靠增加运行压力来维持原来的产水量, 否则会加剧膜元件的恶化。为防止反渗透装置发生水锤现象, 启动时缓慢提升压力和水量, 在给水泵出口应装设电动慢开门, 并保证开启时间在规定值, 防止膜元件的损坏压实; 产品水管上应装爆破膜或压力保护开关, 防止产品水侧压力过大而产生反压力。反渗透运行时要确保阻垢剂已正常加入。我厂反渗透装置自 1996 年投运五年来先后进行了四次化学清洗, 不同程度地改进了膜性能, 目前运行依然平稳, 各项运行指标正常。希望膜生产厂家开发出更为高效而且抗污染能力更强的膜。

综上所述, 要保证反渗透装置的良好运行状态, 必须保证反渗透与预处理系统正常而有效, 防止各种膜污染的发生, 并及时进行有效的化学清洗, 使反渗透这项技术更好的为我所用, 为我国的国民经济发展发挥作用。

POLLUTION AND CONTROL OF REVERSE OSMOSIS MEMBRANE

WANG Le-yun

(China Resources Xuzhou Electric Power CO., LTD, Xuzhou Jiangsu 221142, China)

Abstract: In this paper, all kinds of substance forming characteristics and damage of pollution on reverse osmosis membrane are expounded, the concrete measures that control and prevent all kinds of pollution has been discussed.

Key words: reverse osmosis membrane; pollution; control

反渗透膜的污染及其控制

作者: [王乐云](#)
 作者单位: [徐州华润电力有限公司化学分部, 江苏, 徐州, 221142](#)
 刊名: [水处理技术](#) **ISTIC** **PKU**
 英文刊名: [TECHNOLOGY OF WATER TREATMENT](#)
 年, 卷(期): 2003, 29(2)
 被引用次数: 13次

本文读者也读过(10条)

1. [侯钰, 桑军强, 李本高, HOU Yu, SANG Jun-qiang, LI Ben-gao](#) [反渗透膜污染成因与防治](#) [期刊论文]-[工业用水与废水](#) 2008, 39(1)
2. [赵广英, 罗敏, 李艳芝](#) [反渗透膜的污染分析及其清洗](#) [期刊论文]-[工业水处理](#) 2000, 20(1)
3. [苏长剑, 邹为和](#) [反渗透膜污染分析及其清洗](#) [期刊论文]-[华电技术](#) 2008, 30(7)
4. [李福勤, 王宏伟, 杨久坡, 赵美英, 王锦, 陈靖, LI Fu-qin, WANG Hong-wei, YANG Jiu-po, ZHAO Mei-ying, WANG Jin, CHEN Jing](#) [反渗透膜微生物污染特性及影响因素研究](#) [期刊论文]-[工业用水与废水](#) 2008, 39(2)
5. [朱琳](#) [反渗透膜的污染与防治](#) [期刊论文]-[华东电力](#) 2004, 32(7)
6. [黄征青, HUANG Zheng-qing](#) [延长反渗透膜使用寿命的方法](#) [期刊论文]-[水处理技术](#) 2000, 26(6)
7. [孙培毅, SUN Pei-yi](#) [反渗透膜的污染及在线清洗](#) [期刊论文]-[工业水处理](#) 2000, 20(6)
8. [张兴鹏, ZHANG Xingpeng](#) [抗污染反渗透膜的研究进展](#) [期刊论文]-[材料导报](#) 2009, 23(z2)
9. [靖大为, 江海, 仲怀明, 徐平, Jing Dawei, Jiang Hai, Zhong Huaiming, Xu Ping](#) [反渗透膜清洗过程中的污染评价](#) [期刊论文]-[净水技术](#) 2007, 26(6)
10. [曹占平, 张景丽, CAO Zhan-ping, ZHANG Jing-li](#) [反渗透膜有机物污染及微生物清洗的研究](#) [期刊论文]-[水处理技术](#) 2008, 34(2)

引证文献(13条)

1. [尹涵, 许社华](#) [反渗透装置在成昆铁路沿线小站的应用](#) [期刊论文]-[铁道劳动安全卫生与环保](#) 2004(5)
2. [戴天翔](#) [反渗透技术在小区直饮水工程中的应用](#) [期刊论文]-[武汉理工大学学报](#) 2004(2)
3. [赵静, 王英武](#) [焦化废水深度处理技术及应用](#) [期刊论文]-[燃料与化工](#) 2011(1)
4. [李木俊, 周礼岗, 王凯](#) [反渗透浓水对污水生化处理系统影响研究](#) [期刊论文]-[贵州化工](#) 2011(2)
5. [杨飞黄, 杨顺生, 曹冬梅, 魏代波](#) [反渗透膜及其在城市垃圾渗沥液处理中的应用](#) [期刊论文]-[工业安全与环保](#) 2007(3)
6. [孔祥西](#) [焦化废水深度处理及回用技术方案探讨](#) [期刊论文]-[中国环保产业](#) 2010(5)
7. [苏浩, 杨庆峰](#) [停留时间分布技术在膜分离应用中的研究进展](#) [期刊论文]-[化工进展](#) 2008(3)
8. [胡国付, 沙布, 刘耀璘, 顾平](#) [海水预处理一体化混凝-微滤工艺](#) [期刊论文]-[膜科学与技术](#) 2007(4)
9. [刘耀璘](#) [混凝-微滤工艺用于反渗透海水淡化预处理的试验研究](#) [学位论文] 硕士 2005
10. [纪荣平, 吕锡武](#) [膜处理工艺对饮用水生物稳定性的影响](#) [期刊论文]-[扬州大学学报\(自然科学版\)](#) 2005(1)
11. [赵锦龙](#) [反渗透海水淡化系统的设计及运行](#) [学位论文] 硕士 2005
12. [刘杰](#) [超低压反渗透膜分离性能和胶体污染研究](#) [学位论文] 硕士 2005
13. [刘研萍](#) [碟管式反渗透膜设备用于垃圾渗滤液处理与回用的研究](#) [学位论文] 博士 2005