

· 节能与环保 ·

反渗透膜污染分析及其清洗

The analysis on reverse osmosis membrane pollution and cleaning technology

苏长剑, 邹为和

SU Chang-jian, ZOU Wei-he

(华电国际十里泉发电厂, 山东 枣庄 277103)

(Shiliquan Power Plant, Huadian Power International Corporation Limited, Zaozhuang 277103, China)

摘要:反渗透膜因其出水稳定、节省费用、无污染等优良性能而被广泛应用于生产纯水工艺中。在正常运行中,反渗透膜元件会受到悬浮物质或难溶物质的污染,若不及时采取措施,污染将会在短时间内损坏膜元件的性能,因此膜的清洗成为实际应用中的一个至关重要的环节。对华电国际十里泉发电厂反渗透系统膜的污染进行分析和定期清洗,从清洗配方、工艺方面探索出了一套可行的膜清洗技术,供相关同行借鉴和参考。

关键词:反渗透膜;污染分析;清洗工艺;效果评估

中图分类号:TK 223.5⁺1

文献标志码:B

文章编号:1674-1951(2008)07-0071-04

Abstract: The reverse osmosis membrane is applied widely in pure water production process due to its excellent performance of steady production, low operation cost, non-pollution to environment et cetera. The reverse osmosis membrane may be polluted itself by suspended particles and indissoluble matters in normal operation, and this will lower the performance of reverse osmosis membrane, therefore cleaning membrane is very important. By analyzing the membrane pollution of reverse osmosis system in Shiliquan Power Plant of Huadian International Corporation Limited, a set of feasible membrane cleaning technology, including the prescription and process, was developed, which may offer the same pure water production process as a reference.

Key words: reverse osmosis membrane; pollution analysis; cleaning technology; effect assessment

1 水处理系统的反渗透改造

华电国际十里泉发电厂(以下简称十里泉电厂)锅炉补给水处理系统原设计为一级除盐+混床联合除盐系统。近年来由于原水含盐量高(达0.8‰以上),酸碱耗量大,设备运行周期短,同时废水排放二次污染环境,故此进行了水处理系统的反渗透改造,将单纯离子交换系统改进为以反渗透(RO)脱盐为主并与原离子进行交换联合处理的脱盐系统。改造后的系统工艺为:工业水泵→无阀滤池过滤→清水箱→清水泵→20 μm 过滤器→超滤→净水箱→净水泵→5 μm 过滤器→高压泵→反渗透→淡水箱→淡水泵→一级除盐+混床处理系统。

反渗透设备投运以来,系统基本稳定运行,出水水质达到了设计标准,但也暴露出一些问题,集中表现为:地下水源随季节性变化较大,简单的反渗透前置处理工艺影响了反渗透装置进水水质,从而造成反渗透膜的污染。2001年底,反渗透膜由于运行中受到不同程度的污染,运行压力增加15%,产品水质降低15%,反渗透装置各段间的压差也明显增加,为此,决定对反渗透膜进行化学清洗。反渗透膜清洗是一项技术要求很高的工作,作者尝试对污染的膜元件进行化学清洗,但清洗不久后系统出力随之下降,出水水质不理想。针对这个特点,作者认真查阅了国内外清洗技术的有关文献,结合水处理工艺特点,根据不同时期的水质变化和污染物特征进行现场实物试验,寻找有效清洗配方,摸索了一套行之有效的工艺流程和规范操作监督标准,形成了一

套完整的膜清洗技术,取得了良好的清洗效果。

2 污染过程分析

2002年1月,#1反渗透装置在运行中出现异常,查找了运行报表,对反渗透装置进、出口压力和流量进行分析,某日具体运行参数见表1。

表1中的 p_1 、 p_2 和 p_3 分别是反渗透一段入口压力、二段入口压力和浓排压力。从表中可以看出,02:00—04:00又出现一次运行参数的明显变化,二段压差急剧增大,应该属于明显的二段结垢污染特征。

3 反渗透膜的污染特征和原因分析

反渗透膜投入使用后,就要受到水中杂物的污染,由于各地水源、水质不同,所采取的预处理工艺方法也不相同,所以,反渗透的污染物各不相同,污堵的速度差别很大。即使同一个系统,每个周期的污染物也不完全相同,常常不止一种污染物,它们相互影响,加大了污堵速率和污染的复杂性,增加了清洗难度。作者将反渗透装置打开进行检查,发现反渗透压力容器及膜表面沉积了大量的白色物质,经化验确定其成分主要为碳酸钙垢。为了找出结垢的原因,作者将反渗透装置及其前面的过滤系统进行了仔细的检查,对造成结垢的原因进行了分析逐一进行了论证。

3.1 密封圈有损伤

将反渗透膜单元取出后发现,#1反渗透装置二段压力容器(编号为527065)内壁、推力环及端部总成等部位结垢厚度达1~2 mm,入口端板密封面处的两侧有二处划伤,环形,长约2 cm以上,深度无法测量,用手摸有明显感觉,浓水端密封盘的密封面处有一处划伤,环形,长半周以上,这些划伤会直接影响密封盘上密封圈的密封效果。

3.2 加药量不足

2001年6月以前,用药为调试期间所用的Argo

HYPERSPERSE AF150UL,2001年6月后,开始换用PTP-2000阻垢剂。根据十里泉电厂反渗透装置的给水水质,美国清力公司推荐的PTP-2000阻垢剂在反渗透给水的加药量为2.8~3.5 mg/L。以反渗透单套给水80 m³/h进行计算,采暖期为双套反渗透运行,非采暖期为单套交替运行,以此粗略估算阻垢剂的消耗量。

2001年6月初到10月底,PTP-2000阻垢剂的消耗量为806~1008 kg;2001年11月初到12月底,PTP-2000阻垢剂的消耗量为645~806 kg;2002年1月初到2002年3月6日,PTP-2000阻垢剂的消耗量为322~403 kg。

以上PTP-2000阻垢剂的总消耗量约为1773~2217 kg。

2001年6月初到2002年3月6日,反渗透装置满负荷运行的条件下计算(因加药泵是按照满负荷状态下的加药量加药,日常不做调整)PTP-2000阻垢剂总消耗量应为约1773~2217 kg,而实际统计消耗总量约为1000 kg,可以看出,PTP-2000阻垢剂在使用过程中的加药量不足。

3.3 阻垢剂有杂质沉淀

2001年1月8日,反渗透调试及后续使用的反渗透阻垢剂为Argo公司生产的HYPERSPERSE AF150UL,2001年6月开始换用美国清力公司的产品PTP-2000阻垢剂。

2001年1月8日调试到2001年4月27日,HYPERSPERSE AF150UL使用期间,阻垢剂药液箱的液位计干净透明。

PTP-2000阻垢剂开始使用到2002年1月6日,阻垢剂药液箱的液位计有褐黑色霉点状物质附着。

2002年2月3日,第1次清洗阻垢剂药液箱,清洗椭圆底部时,清洗毛刷上有黑色粘性物质。

由于阻垢剂PTP-2000在加药系统管路内产生的污堵尚未彻底清除,2002年7月,在一个运行

表1 反渗透装置运行参数

时刻	p_1 / MPa	p_2 / MPa	p_3 / MPa	产水电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	浓水电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	进水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	产水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	浓排量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	产水率 /%
02:00	1.40	1.30	0.98	23.0	4000	62.7	45.8	16.9	73.0
04:00	1.25	1.15	0.60	22.5	3500	54.3	39.8	14.5	73.3
06:00	1.25	1.15	0.60	23.5	3500	54.7	39.4	15.3	72.0
10:00	1.26	1.18	0.55	26.5	3400	57.4	41.3	16.1	72.0
12:00	1.08	1.02	0.45	27.0	3500	48.8	35.8	13.0	73.3

班内 Argo MDC220 的加药量明显减少,仅为正常加药量的 20% 左右;立即对加药泵前后的管道进行了清理,清理时发现,管道内壁黏附灰褐色的黏性物质,清理后反渗透阻垢剂的加药量得以恢复正常。在 2002 年 12 月,又出现黑色粘性物质,而且数量较多,沉积在加药箱底部,严重影响了加药量。后来清理加药箱时发现搅拌器的法兰腐蚀严重,有大量铁锈。清理掉腐蚀产物后每次配药将液位控制在法兰以下,再没有出现黑色粘性物质,这说明铁锈是使阻垢剂产生沉积物的最根本原因。

3.4 所选阻垢剂不合适

作者用 pH 试纸测试 PTP-2000 阻垢剂 4 倍浓缩液配制成的阻垢药液时呈碱性, $\text{pH} = 8 \sim 9$ 。用 pH 试纸测试 Argo 公司的 HYPERSPERSE MDC220 配制成的阻垢药液时呈酸性, $\text{pH} = 4 \sim 5$, HYPERSPERSE AF150UL, $\text{pH} = 4 \sim 5$ 。十里泉发电厂反渗透所选用的 CPA3 膜的适用 pH 为酸性,为了反渗透设备的安全运行,作者决定更换性能优良的酸性阻垢剂。为查找结垢原因和安全运行,对两种不同类型的阻垢剂进行混合试验,按照使用条件将 Argo HYPERSPERSE MDC220 稀释到药液箱的正常浓度与少量 PTP-2000 原液在 2 000 ml 的烧杯中混合,经观察混合液中无沉淀及絮状物产生。

3.5 排污不足

排污不足是会引起过度浓缩的重要原因,仅从运行日志一般不容易发现,如果排污阀门没有误操作时,只有在过负荷时才可能发生排污量不足的现象。十里泉发电厂反渗透装置投运以来没有过负荷运行的情况。值得提醒,即使排污量过少的时间很短,一旦生成碳酸钙结晶体,也会引发结晶的生长蔓延。

3.6 浓缩比例不合适

与上节情况类似,浓淡水比例保持为 1/3,十里泉发电厂反渗透系统只用排污门调节水量关系,操作比较简单准确,除了在排污量足够或定量排污时发生过负荷运行,正常运行时不会发生比例失当的情况。

4 膜清洗

膜污染后其运行指标与刚投运时相比,在产水量降低 15%,校正后的压差变化达 15% 或归一化后的盐通量达 15% 时应进行清洗,这些指标是一种预防性的保守指标,另外,作者了解到有些单位也采用预防性清洗,即每月定期清洗一次来保持膜的清洁度和安全稳定运行。

5 高效的清洗配方是确保清洗质量的关键

目前,反渗透膜的清洗配方一般都是膜生产商提供的,按性能一般分为酸洗、碱洗、盐洗和氧化清洗 4 大类。其配方具有保守性和关键技术的保密性,且有不同地区,不同水质的差异性,不同单位使用后的清洗效果相差很大。所以,应根据理论分析和现场试验来选择了有效的配方。

5.1 选择配方的理论依据

要想选择合适的药剂进行清洗,首先需要确定污染物的成分,然后根据污染物的性质来选择合理的清洗药剂。选取垢样品进行试验后,确定了垢的成分主要是碳酸盐垢,因此,决定采用盐酸或柠檬酸做为清洗药剂,而反渗透经过这么长时间的运行,因其中有少量有机物或微生物存在的可能,采用磷酸三钠 + DDS 药剂作为辅助清洗药剂。

5.2 现场试验确定有效配方

将筛选出来的药剂根据膜的要求调整配好浓度, pH 值分装在试验杯中,将试验的挂片或刮下的污染物等量的放入烧杯中,加热到清洗温度观察其分散溶解状况。有的能将污物分散成丝线状,有的能将其污物完全剥落分散溶解成溶液。根据这种试验结果,考虑药剂的兼容性,再分析药剂对人、对反渗透膜和环境的影响效果来科学合理地选用有效复合配方来清洗反渗透膜,取得了良好效果。

6 清洗工艺对清洗效果的影响

清洗配方确定后,清洗工艺和操作是确保清洗质量的有效保证。为此,在现场进行了无数次的试验对比,找出了最佳的清洗工艺和操作方式。

6.1 顺流清洗和逆流清洗比较

顺流清洗就是清洗剂流向与运行时水流方向一致的清洗方式。逆流清洗是清洗液与运行时水流方向相反的清洗方式。顺洗是普遍采用的清洗工艺,它对胶体污堵、结垢污堵的清洗效果较好。这 2 种物质易化学溶解,且结垢主要在二段,所以脱落溶解后易随水流冲出。由于结垢的成分主要是碳酸盐垢,主要沉积于二段,因此,决定采用了顺流清洗的方式,通过试验,证明了顺流清洗的效果优于逆流清洗的效果。

6.2 分段清洗与混合清洗效果比较试验

膜生产厂家对膜的清洗要求是分段清洗,且各段应配制新药剂,其目的是预防交叉污染。在此基础上,进行了混合清洗试验,即用同一箱药对一、二

段进行动静交替,串联清洗。多次清洗试验证明,分段清洗效果优于混合清洗的效果,因此,采用了分段清洗方式。

6.3 动态清洗与动静交替情况的比较

动态清洗就是一直以流动状态清洗到结束。动静交替清洗就是流动状态时将温度、pH 值等调好后再静态浸泡一段时间的清洗方式。试验说明,动静交替清洗效果比单一动态清洗效果好。这是因为单一动态清洗冲刷、剥落下的污物被冲压到格栅的边角处成为死角,分散、溶解的时间增长。至静态浸泡时,压实的污物又还散到药液中,反应溶解加快,因此,采用了动静交替清洗的方式。

7 清洗技术参数控制对清洗质量的影响

7.1 清洗温度、pH 值对清洗效果的试验

清洗温度和 pH 值直接影响膜的化学稳定性和清洗效果。温度升高,有利于化学反应加快,提高清洗质量,但也增加了膜的溶解性,温度低则效果差。对于芳香族聚酰胺膜,温度宜控制在 35 ~ 40 °C 内,对膜无影响,效果大有提高。pH 值高有利于有机物、微生物的清洗,pH 值低有利于垢和金属氧化物的清洗。开始时用的是盐酸,由于盐酸是强酸,对于垢和金属氧化物的清洗效果比较理想,但其酸性强,因此加药量不宜过大,且可能会对反渗透膜造成伤害,因此,选用了柠檬酸做为酸洗药剂,并加入少量氨水调节 pH,用酸浓度为 2% ~ 4%,pH 控制 2 ~ 3。由于反渗透膜垢类的成分除了含有碳酸盐垢外,还含有少量的有机物和微生物,因此,在清洗后期配制磷酸三钠溶液,pH 值宜控制在 10 ~ 11,对设备内少量有机物进行清洗。为了使清洗下来的垢能及时排出设备,在碱溶液中加入少许清洗药剂(DDS),增加了溶液的润滑性,使清洗下来的垢和氧化物无法黏附在反渗透膜上。清洗后设备脱盐率达到 97% 以上,说明清洗效果较为理想。

7.2 清洗流量、压差与清洗效果的关系

清洗的原则应是低压差,大通量的清洗方式,单个膜的平均压降应控制在 0.06 MPa 以内。清洗流量小容易发生偏流,有死角,流量大易损坏膜。试验证明,清洗流量是运行流量的 1.0 ~ 1.2 倍最合适。在药剂的作用下,这个流速就能保证在正常运行时粘附在膜表面、网络中的污染物充分接触药剂反应溶解分散后冲刷出去,若没有死角和偏流现象,清洗效果会更好。

8 清洗监督和效果评估

在清洗过程中,必须认真监督系统压降,清洗流

量、温度,分析监测药液浓度、pH 值及清洗液颜色变化情况,应严格控制规定的范围内。当 pH 值小于 0.2 时,清洗结束。然后用甲醛或异噻唑啉酮等杀菌剂对全系统杀菌。投运后,对其清洗效果进行了评估,各段压力、流量、脱盐率等指标与上周期投运时的指标换算成标准状态进行了比较,脱盐率应无变化,出力相差在 2% 内,效果理想,大于 3% 时,下次清洗应调整配方,严格控制清洗参数。经过清洗后反渗透装置主要指标的比较见表 2。

表 2 反渗透装置清洗前、后主要指标比较

比较项目	清洗前	清洗后
进水电导率/($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	900	910
淡水电导率/($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	37	25
脱盐率/%	96	97
一段入口压力/MPa	1.37	1.29
二段入口压力/MPa	1.18	1.10
二段浓水压力/MPa	0.78	1.01
进水流量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	65	76
淡水流量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	42	54
回收率/%	65	71

9 结束语

反渗透处理地表水,应重点做好预处理,减少清洗频率,延长膜的使用寿命。十里泉电厂正在寻找新效药剂,强化混凝杀菌处理,缩短预处理设备的反洗或清洗周期,严格监督超滤运行情况并定期对超滤进行清洗,保证反渗透进水水质。由于阻垢剂加药系统也容易沉淀杂质,因此,应对阻垢剂加药箱进行定期换药并清洗,做到不会因为阻垢剂杂质沉淀而污堵反渗透膜。膜的清洗是项新技术,膜的污染又有很强的地域水源性,在理论和实践中需要不断探索、完善,形成一套规范的清洗技术,以确保膜的安全稳定运行。

参考文献:

- [1]王方. 反渗透 - 电取离子脱盐系统[J]. 工业水处理, 2002,22(10):12 - 15.
- [2]靖大为,宋京. 反渗透纯水技术的现状、发展与研究[J]. 工业水处理,2002,22(10):16 - 18

(编辑:王书平)

作者简介:

苏长剑(1966—),男,山东滕州人,华电国际十里泉发电厂助理工程师,从事化学水处理方面的工作。