

反渗透膜的污染分析及其清洗

清华大学环境科学与工程系(北京,100084) 赵广英 罗 敏 刘国庆 王占生
沧 州 炼 油 厂(河北沧州,061000) 李艳芝 孙培毅

[摘要] 通过自制的平板膜对沧州炼油厂热电厂水处理车间反渗透设备的膜污染进行了研究,经电镜扫描与 EDX 能谱分析,测出 RO 膜膜面 C、O、Ca 和 Si 等元素的分布情况,确定膜面上的主要污染物是胶体的污染物、微生物污染物以及一定量的 SiO₂ 颗粒,其中胶体污染物的主要成分是 Si、Al、Fe 和一定量的有机物。针对其特殊的膜污染物质选择了恰当清洗剂、合理的清洗工艺,快速恢复了其设备的膜通量。

[关键词] 反渗透膜;清洗;污垢

[中图分类号] TU991.2 [文献标识码] B [文章编号] 1000 - 829X(2000)01 - 0025 - 03

RO membrane fouling analysis and cleaning

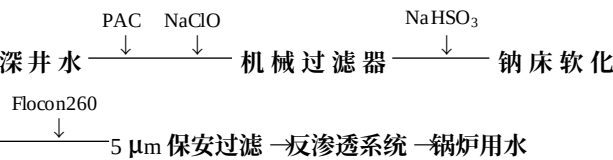
ZHAO Guang-ying¹,LUO Min¹,LIU Guo-qing¹,WANG Zhan-sheng¹,LI Yan-zhi²,SUN Pei-yi²

(1. Dept. of Environ. Sci. and Eng. Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Cangzhou Refinery, Cangzhou 061000, China)

Abstract: This paper introduces the reasons and causes of RO membrane fouling including looking closely at the foulants with the small self-made plate membrane equipment at Heat and Power Plant of Cangzhou Refinery. It also introduces the determination of the appropriate cleaning method for a particular foulant and the choosing of the most appropriate cleaner for membranes and their foulants and chemical cleaning programs. The cleaning process and fast flux level recovery are also both explained.

Key words: RO membrane; fouling; cleaning

中国石化集团沧州炼油厂热电厂水处理车间反渗透设备是 1997 年 1 月投资 400 多万元由离子交换脱盐系统改造而成的,主要为锅炉供水,其设计采用一级两段的处理工艺,产水能力为 60 m³/h,工艺流程是:



其中,钠离子交换设备从 1999 年以来,没有使用。

该系统 1998 年 2 月换膜以来一直没有清洗,1999 年 3 月 10 日该设备的运行情况见表 1。

表 1 1[#] RO 设备的运行情况

1 段压力 /MPa	2 段压力 /MPa	末端压力 /MPa	产水量 /m ³ h ⁻¹	温度 /℃
1.15	0.85	0.68	31.4	22

该系统的产水能力与最初设计相比,基本上减少了 50%,为了恢复其产水能力,沧州炼油厂委托清华大学对该套 RO 膜的污染情况进行研究与清

洗。要求达到的清洗结果是:在 1 段压力为 1.15 MPa 的情况下,产水量恢复到 60 m³/h,脱盐率要在 96%以上。

1 分析方法与仪器

(1) SEM:JSM -6301F 型场发射扫描电镜;(2) TOC:TOC -5000 总有机碳分析仪;(3) Fe:原子吸收光谱法;(4) Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺:ICP(等离子光发射光谱仪);(5) Cl⁻、SO₄²⁻:美国戴安公司 4500 i 离子色谱仪;(6) pH:pHS -9V 型酸度计;(7) 电导率:DDB -6200 型数字电导仪;(8) 耗氧量(OC 或 COD_{Mn}):酸性高锰酸钾滴定法;(9) SiO₂:硅钼蓝光度法;(10) 硬度:EDTA 滴定法;(11) 碱度:酸碱指示剂滴定法。

2 原水和膜进水的水质分析

对 1[#] RO 设备的原水及膜进水进行了水质分析,分析结果见表 2。

由表 2 可知,1[#] RO 设备使用的原水是高含盐量低硬度的苦咸水,可能对反渗透膜造成污染的物质有 SiO₂、Fe、Al、微生物及一定量的有机物。现有的净水工艺的设计又没有充分考虑到水质的这个特点,使得膜进水的水质达不到要求,进膜水的水质要

求见表 3。

表2 原水水质分析结果

分析项目	原水	膜进水
SiO ₂ /mg L ⁻¹	17.6	19.3
总铁/mg L ⁻¹	0.39	0.30
Al ³⁺ /mg L ⁻¹	0.024	0.142
细菌总数/个 mL ⁻¹	9	260
TOC/mg L ⁻¹	4.260	4.42
COD _{Mn} /mg L ⁻¹	1.0	1.4
总溶解固体/mg L ⁻¹	950	930
电导率/μS cm ⁻¹	1560	1435
硬度/mg L ⁻¹	29	24
CO ₃ ²⁻ /mg L ⁻¹	30	18
HCO ₃ ⁻ /mg L ⁻¹	317.2	327.4
Cl ⁻ /mg L ⁻¹	82.9	78.32
SO ₄ ²⁻ /mg L ⁻¹	86.0	83.52
Mg ²⁺ /mg L ⁻¹	16.15	12.50
Na ⁺ /mg L ⁻¹	410	400
Ca ²⁺ /mg L ⁻¹	7.04	6.03
SDI	—	0.3~0.6
pH	8.71	8.67
浊度/NTU	3.0	1.0

表3 聚酰胺膜卷式组件进水水质要求

指标	要求	指标	要求
浊度/NTU	<1	Al/mg L ⁻¹	<0.05
SDI	<5	Fe/mg L ⁻¹	<0.05
游离余氯/mg L ⁻¹	0	pH	2~11
COD _{Mn} /mg L ⁻¹	<1.5	最高温度/℃	45

3 膜污染分析

3.1 电镜扫描与 EDX 能谱分析

3.1.1 电镜扫描分析

使用自制的平板膜进行膜污染的研究,由于试验时间较短,我们在 BW30 - 400 膜组件的膜进水、膜浓水端各安装了一个平板膜,平板膜安装位置流程见图 1。

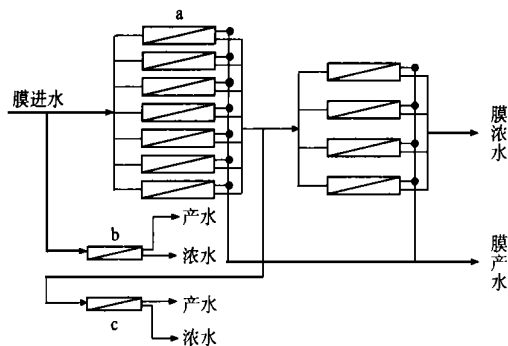


图 1 平板膜安装位置

图 1 中,a 为 Filmtec 公司的 BW30 - 400 膜组件,b、c 为平板膜。

其中,平板膜 b 是安装在膜进水端的,它与 BW30 - 400 膜组件平行运行来观察膜进水带来的污染;平板膜 c 是安装在膜一级浓水端,它是采用加速污染的办法来研究膜污染。将污染的膜面进行电镜扫描分析,结果见图 2。

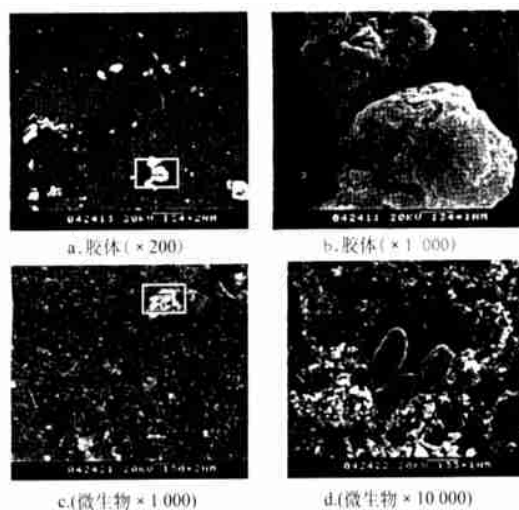


图2 电镜扫描分析结果

图 2a、2b 是观察平板膜 c 的结果,在平板膜 b 上也有同样的结果。图 2c、2d 是观察平板膜 b 的结果。

由图 2 可知,膜面上的主要污染物是胶体状污染物和微生物污染物。

对污染物的成分进行了 EDX 能谱分析,以及对污染膜的膜面进行了线扫描分析。

3.1.2 EDX 能谱分析

(1) EDX 能谱分析。

在污染膜的平板膜 b、平板膜 c 的膜面上各取一个区域进行 EDX 能谱分析,结果见表 4。

表 4 EDX 能谱分析结果(质量百分比)

元素	Mg	Al	Si	Ca	Fe
平板膜 c	4.54	10.97	14.61	3.73	1.64
平板膜 b	5.10	17.67	23.81	4.80	10.96

通过 EDX 分析可知,膜面上胶体污染物中以 Si、Al、Fe 为主,还含有 Ca、Mg。

(2) 线扫描分析。

对平板膜 b 的膜面进行了线扫描分析,结果见

图 3、图 4。

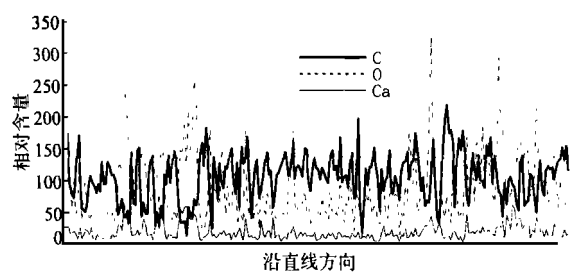


图 3 RO 膜膜面污染物 C、O、Ca 元素的分布情况

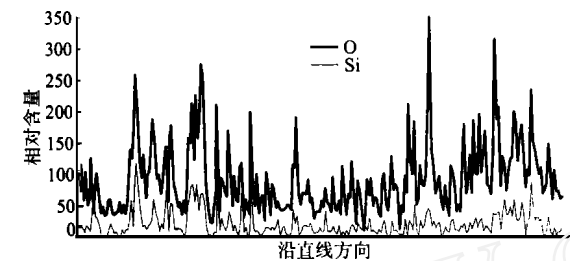


图 4 RO 膜膜面污染物 O、Si 元素的分布情况

由图 3 可知,膜面污染物中,元素钙、碳与氧的含量没有很明显的相关关系(按 CaCO_3 的分子组成来考虑),可以推断膜面上污染物中, CaCO_3 的含量

不多。由图 4 可知,膜面污染物中,元素硅与氧的含量在一些区域和局部点上有很好的正相关的关系,说明膜面上有 SiO_2 的胶体和颗粒的存在。

膜面上的主要污染物是胶体状的污染物和微生物污染物,并有一定量的 SiO_2 颗粒存在。其中胶体污染物中主要成分是 Si、Al、Fe 及一定量的有机物。

4 反渗透设备的清洗

根据以上试验及测定分析,有针对性地选择了清洗液并于 1999 年 5 月,对该反渗透系统进行了清洗。达到了满意的清洗效果,清洗前后运行状况的比较见表 5。

表 5 清洗前后运行状况的比较

	一段 压力 / MPa	二段 压力 / MPa	末端 压力 / MPa	产水 量 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	产水 电导率 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	膜进水 电导率 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	脱盐 率/ %
清洗前	1.15	0.93	0.74	25.2	39.8	1 428.8	97.2
清洗后	1.15	0.93	0.78	65	21.1	1 645	98.7

[作者简介] 第一作者赵广英,男,27 岁,博士研究生。

收稿日期:1999 - 07 - 17

(续 1999 年第 6 期) 中国拟建和在建部分项目所需关键设备(环保项目)

项目编号	项目名称	建设内容/ 主要产品	关键设备	设备采购
H0265	年产 8 万 t 啤酒技改扩建项目	老发酵、过滤系统清酒间的搬迁、改造,新增糖化锅,过滤槽,120 m^3 、360 m^3 发酵缸,制冷系统,锅炉 CO_2 回收装置,啤酒包装生产线,污水处理设施。设计生产能力由年产 45 000 t 扩建至年产 80 000 t	360 m^3 露天发酵缸; 20 000 瓶/h 的啤酒包装线; CO_2 回收装置;糖化锅;过滤槽;10 t/m 锅炉	国内采购
I0440	植物油厂环保综合治理项目	通过实施清洁工艺,将菜籽(棉籽)处理能力由 2 000 t/a 提高到 40 000 t/a,出油能力由 600 t/a 提高到 1 200 t/a,副产糠醛 300 t/a,脂肪酸 200 t/a,建设日处理污水 150 t 污水生化处理厂	榨油设备;废渣回收设备;脂肪酸生产线	国内采购
I0699	30 万 t/d 污水处理厂	厂区三通一平;厂区工艺建(构)筑物土建工程,设备安装及调试;排海管道工程;厂区护岸堤工程。规模:日处理污水 30 万 t,设计最大流方 4.52 m^3/s ,活流方 94.5 t/d,确保出水水质达到 II 类标准	潜水泵、栅渣压实系统、曝气系统、桥式刮泥机、鼓风机机组、污泥浓缩机、沼气搅拌系统、污泥离心脱水机、沼气发动机等	国外引进
E0085	某化肥厂水污染防治工程	该项目主要是提高循环水利用率,减少废水排放量,兼顾企业效益,实行清洁工艺生产 2 万 t/a 水扬酸	氮气压缩机、空气压缩机、氢化液泵、碱液泵、制氮机组、离心机轴流风机等。	国内采购
E0830	污染综合治理工程	综合利用生产车间排出的废水、废渣,生产蛋白复合饲料 2 万 t,碳化砖 3 500 万块,沼气 450 万 m^3 ,废水处理站规模 7 500 t/d	1. 离心分离器、滚筒干燥机、剥装机; 2. 轮碾机、搅拌机、压砖机; 3. 鼓风机、冷却塔、加压机、潜污泵	国内采购

(待续)