

第八章 反渗透和纳滤系统的清洗

8.1 膜污染简介

反渗透系统运行时，进水中含有的悬浮物质，溶解物质以及微生物繁殖等原因都会造成膜元件污染。反渗透系统的预处理应尽可能的除去这些污染物质，尽量降低膜元件污染的可能性。污染物的种类、发生原因及处理方法请参见表 8.1。通常，造成膜污染的原因主要有以下几种：

- 新装置管道中含有油类物质和焊接管道时的残留物，以及灰尘且在装膜前未清洗干净；
- 预处理装置设计不合理；
- 添加化学药品的量发生错误或设备发生故障；
- 人为操作失误；
- 停止运行时未作低压冲洗或冲洗条件控制得不正确；
- 给水水源或水质发生变化。

表 8.1 反渗透膜污染的种类、原因及处理方法

污染物种类	原因	对应方法
堆积物	胶体和悬浮粒子等膜面上的堆积	提高预处理的精度或采用 UF/MF
结垢	由于回收率过高导致无机盐析出	调整回收率，加阻垢剂
生物污染	微生物吸附以及繁殖	定期杀菌处理
有机物的吸附	荷电荷性/疏水性有机物和膜之间的相互作用	膜种类的选择需正确

污染物的累积情况可以通过日常数据记录中的操作压力、压差上升、脱盐率变化等参数得知。膜元件受到污染时，往往通过清洗来恢复膜元件的性能。清洗的方式一般有两种，物理清洗（冲洗）和化学清洗（药品清洗）。物理清洗（冲洗）是不改变污染物的性质，用力量使污染物排除膜元件，恢复膜元件的性能。化学清洗是使用相应的化学药剂，改变污染物的组成或属性，恢复膜元件的性能。吸附性低的粒子状污染物，可以通过冲洗（物理清洗）的方式达到一定的效果，像生物污染这种对膜的吸附性强的污染物使用冲洗的方法很难达到预期效果。用冲洗的方法很难除去的污染应采用化学清洗。为了提高化学清洗的效果，清洗前，有必要通过对污染状况进行分析，确定污染的种类（请参见第三部分第七章 7.5）。在了解了污染物种类时，选择合适的清洗药剂就可以适当的恢复膜元件的性能。

8.2 物理清洗（冲洗）

8.2.1 冲洗的作用

冲洗是采用低压大流量的进水冲洗膜元件，冲洗掉附着在膜表面的污染物或堆积物。

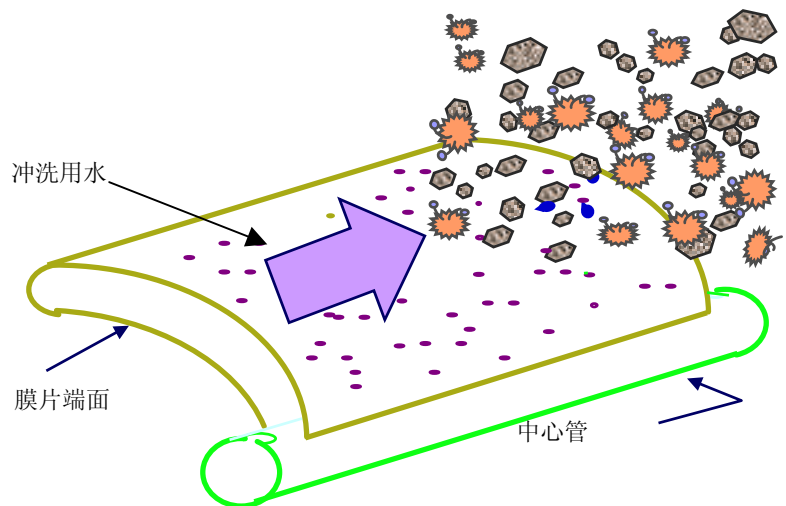


图 8.1 冲洗时膜面的状态示意图

8.2.2 冲洗的要点

8.2.2.1 冲洗的流速。

装置运行时，颗粒污染物逐渐堆积在膜的表面。如果冲洗时的流速和制水时的流速相等或略低，则很难把污染物从膜元件中冲出来。因此，冲洗时要使用比正常运行时更高的流速。

通常，单支压力容器内的冲洗流速为：

- 8 英寸膜元件：7.2 – 12 m³/h；
- 4 英寸膜元件：1.8 – 2.5 m³/h。

8.2.2.2 冲洗的压力。

正常高压运行时，污染物被压向膜表面造成污染。所以在冲洗时，如果采用同样的高压，污染物仍会被压在膜表面上，清洗的效果不会理想。因此在冲洗时，应尽可能的通过低压、高流速的方式，增加水平方向的剪切力，把污染物冲出膜元件。压力通常控制在 0.3 MPa 以下。如果在 0.3 MPa 以下，很难达到一定的流量时，应尽可能控制进水压力，以不出产水或少出产水为标准。一般进水压力不能大于 0.4 MPa。

8.2.2.3 冲洗的频度。

条件允许的情况下，建议经常对系统进行冲洗。增加冲洗的次数比进行一次化学清洗更有效果。一般冲洗的频度推荐以一天一次为好。根据具体的情况，用户可以自行控制冲洗的频度。

表 8.2 冲洗的条件¹

膜尺寸	流量, m ³ /h	压力, MPa	频度, 次/日	时间, 分钟
8 英寸	7.2 – 12	< 0.3	> 1	10 – 15
4 英寸	1.8 – 2.5	< 0.3	> 1	10 – 15

8.2.3 冲洗的步骤

① 停止反渗透系统的运行。缓慢地降低操作压力并停止装置。如果快速停止装置，压力会急速下降，这可能会对管道、压力容器以及膜元件造成损坏。

② 调节阀门：

- 全开浓缩水阀门；
- 关闭进水阀门；
- 全开产水阀门（如果运行时产水阀门没有全开的情况）。

如果错误的关闭产水阀门，压力容器中的后半部的膜元件可能发生产水背压，造成膜元件破损。

③ 冲洗作业：

- 启动低压冲洗泵；
- 在缓慢打开进水泵的同时，查看浓缩水流量计的流量；
- 调节进水阀门，调节流量和压力达到标准值；
- 10 – 15 分钟后慢慢地关闭进水阀门，停止进水泵。

④ 恢复正常运行。按日常启动程序启动系统。

8.2.4 注意事项

① 进水水泵需要满足正常运行时的进水流量（进水流量 = 产水流量 + 浓缩水流量），同时必须考虑满足冲洗流量的要求。

② 浓缩水管路和阀门的选择也要考虑冲洗时的大流量。制水时，因为回收率高，浓缩水流量相对很小。冲洗作业时，要求低压高流量，几乎所有的进水都从浓水管路排除，所以设计浓水管路和阀门时不仅要考虑造水时的流量也要考虑符合冲洗时的流量需要。如果仅仅

¹ 冲洗所采用的水最好是反渗透系统的产水，这是由于反渗透的产水对污染物的溶解性更好。若系统由于设计原因无法采用反渗透的产水进行冲洗时，请采用反渗透系统的给水（经过预处理系统后的给水）进行系统冲洗。

考虑造水时的流量来设计管路和阀门，则在冲洗时浓水管路以及浓水阀门处的压降升高，有可能达不到要求的流量或超过冲洗要求压力。当然，也可以考虑另外设置冲洗专用管路。

③ 选定流量计时要考虑到可以读取冲洗时的最大流量。

④ 对于多段反渗透系统，如图 8.2 所示，为了能够更有效的冲洗膜元件，系统的设计有必要按可以分段冲洗进行设计。这样的系统具有以下优点：

- 如果进行全段冲洗，前段的冲洗水和污染物会一起流入后一段中，容易造成后段的堵塞。
- 段数的增加同时也意味着冲洗水流经的膜元件数量增加。为了能够达到流量要求，需要加大进水压力。由可能会超过冲洗压力的允许值，导致膜表面的压力升高，降低冲洗的效果。
- 进行第一段冲洗时，全开第一段冲洗浓水排水管路的阀门，关闭第一段浓水和第二段进水间阀门、第二段和第三段的进水冲洗阀门。
- 进行第二段冲洗时，全开第二段冲洗浓水排水管路的阀门，关闭第一段，第三段的进水冲洗阀门，关闭第一段浓水和第二段进水间阀门，关闭第二段浓水和第三段进水间阀门。
- 进行第三段冲洗时，全开第三段冲洗浓水排水管路的阀门，关闭第一段，第三段的进水冲洗阀门，关闭第二段浓水和第三段进水间阀门。

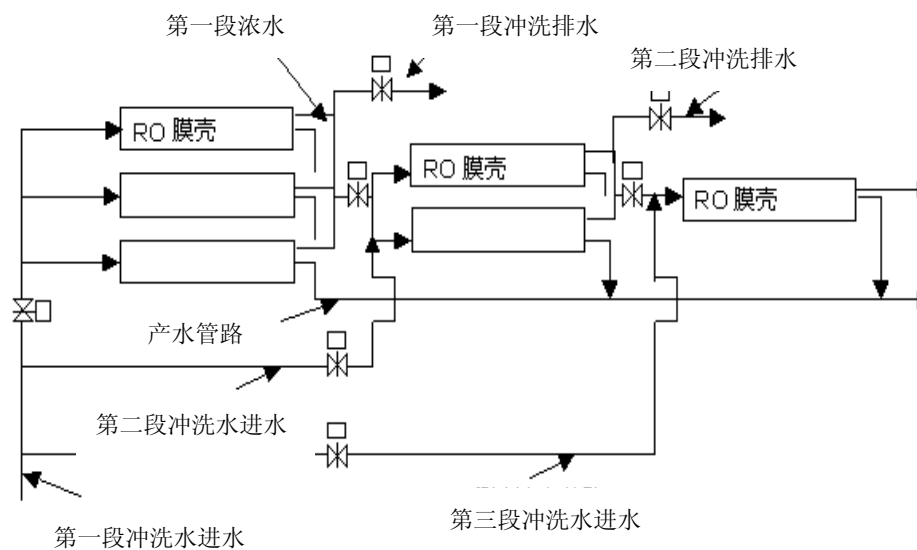


图 8.2 可分段冲洗系统

8.3 化学清洗

8.3.1 化学清洗的目的

发生以下情况时，冲洗已经不能使反渗透膜的性能恢复，这时就需要进行化学清洗。

- ① 标准化条件下的产水量下降 10 – 15 %;
- ② 进水和浓水之间的系统压差升高到初始值的 1.5 倍;
- ③ 产水水质明显下降。

8.3.2 化学清洗的频度

化学清洗的时机可以参考以上的标准。即使在没有发生异常时，为了能够更好的保证系统正常运行，一般可以考虑每 6 个月进行 1 次化学清洗。

8.3.3 清洗药剂的选择

可以使用的常规化学清洗试剂请参见表 8.4。选用哪个试剂进行化学清洗，可以按以下方法判断。

- 按反渗透进水水质判断;
- 进行全系统膜元件清洗之前，可以从系统中取出一、两支膜元件，通过进行清洗试验，选择最佳的清洗药品。

8.3.4 污染物的种类及其影响

一般无机物结垢的污染，用酸清洗；有机物及微生物的污染，用碱清洗。污染物的种类以及发生污染时系统运行的变化列在表 8.3 中。

表 8.3 污染的种类和系统显示现象

污染物质	可能发生的位置	系统压降	进水压力	透盐率
金属氧化物污染	第一段，最前端膜	迅速增加	迅速增加	迅速增加
胶体污染	第一段，最前端膜	逐渐增加	逐渐增加	轻微增加
无机物结垢	后段，最末段膜	逐步增加	轻微增加	显著增加
二氧化硅	后段，最末段膜	通常增加	增加	通常增加
生物污染	任意位置，通常前段	明显增加	明显增加	通常增加
有机物污染（溶解性天然有机物）	所有段	逐渐增加	增加	降低
阻垢剂污染	前、后段均可能	通常增加	增加	通常增加
膜氧化	第一段最严重	通常降低	降低	降低
膜水解（超出 pH 使用范围）	所有段	通常降低	降低	增加
膜面磨损（活性炭粉和沙粒等）	第一段最严重	通常降低	降低	增加
O 型圈泄漏（内接管或适配器）	无规则	通常降低	通常降低	增加
膜元件泄漏（产水背压）	最末段膜元件	降低	降低	增加

8.3.5 美国海德能公司推荐的常规清洗化学试剂

表中：HCl —— 盐酸；

STPP —— 三聚磷酸钠；

Na-EDTA —— 乙二胺四乙酸钠；

NaOH —— 氢氧化钠；

SDS —— 十二烷基磺酸钠；

Na-DDBS —— 十二烷基苯磺酸钠。

表 8.4 污染物质和清洗药品

污染物	常规化学清洗	增强化学清洗
碳酸钙结垢	2.0 wt% 柠檬酸 pH4.0 (用氨水体调节 pH 值)	HCl, pH 2.5
硫酸钙, 硫酸钡, 硫酸锶结垢	2.0 wt% STPP 和 0.8 wt% Na-EDTA (pH10)	HCl, pH 2.5
金属氧化物 金属氢氧化物	2.0 wt% 柠檬酸, pH 4.0 (用氨水调节 pH 值)	1.0 wt% 的亚硫酸氢钠, pH 11.5 (Fe、Mn 采用 0.2 wt% 的草酸, pH 2)
无机胶体污染	2.0 wt% 的柠檬酸, pH 4.0 (用氨水体调节 pH 值)	HCl, pH2.5
无机有机混合胶体污染	2.0 wt% STPP 和 0.8 wt% Na-EDTA, pH10	0.1 wt% NaOH 和 0.03 wt% SDS, pH 11.5
硅	无	0.1 wt% NaOH, pH 11.5
生物污染	2.0 wt% STPP 和 0.8 wt% Na-EDTA, pH10.0	2.0 wt% STPP 和 0.25 wt% Na-DDBS, pH 10 或 0.1 wt% NaOH 和 0.03 wt% SDS, pH 11.5
溶解有机污染物	2.0 wt% STPP 和 0.8 wt% Na-EDTA, pH 10.0	2.0 wt% STPP 和 0.25 wt% Na-DDBS, pH10 或 0.1 wt% NaOH 和 0.03 wt% SDS, pH 11.5

药品清洗时 pH 值的范围受到清洗液水温的限制。表 8.5 给出了在不同温度下清洗不同膜元件时的 pH 值的限定范围。超出这一范围膜元件可能会造成不可恢复的损坏。

表 8.5 清洗液 pH 值和水温的关系¹

膜型号	清洗液 pH 值		
	< 30 °C	30 – 35 °C	35 – 40 °C
CPA	1 – 12	2 – 11.5	2 – 10
ESPA	1 – 12	2 – 11.5	2 – 10
PROC10	1 – 12	1 – 12	1 – 12
LFC	2 – 12	2 – 11.5	2 – 10
SWC	2 – 12	2 – 11	2 – 10
ESNA	2 – 12	2 – 11.5	3 – 10

在清洗过程中，污染物会消耗清洗药品，pH 值会因此发生变化，药品的清洗能力会降低。因此要随时监测 pH 值的变化，及时调节 pH 值。一般测定 pH 值偏离于设定 pH 值 0.5 以上时

8.3.6 在线化学清洗

8.3.6.1 化学清洗设备

在线清洗是膜元件保留在压力容器中进行，如图 8.3 所示。清洗设备一般包含清洗水槽，过滤器、循环泵、压力表、温度计、压力表、阀门、取样点以及管线。清洗水槽的容积要保证满足连接软管、管路和反渗透压力容器内置换用水水量的要求。

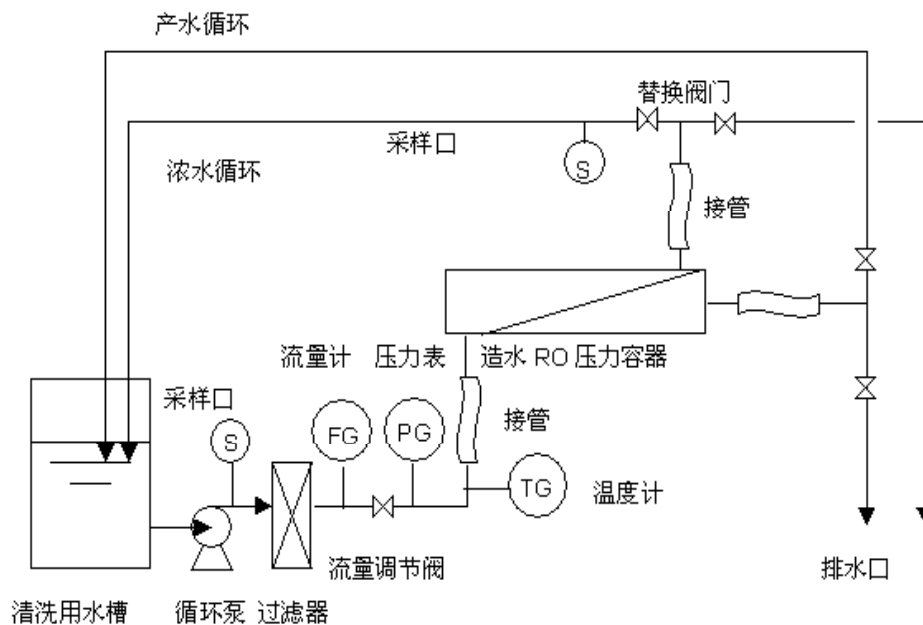


图 8.3 化学清洗装置示意图

¹ 从表中的数据可以发现最高清洗 pH 值是 12，但是这并非是由于反渗透膜分离皮层不能承受更高的 pH 值。例如：PROC10 的平膜在 pH = 13 的碱溶液中加温到 35 °C 进行清洗也不会影响性能，但是其支撑材料——无纺布却不能长时间耐受。

8.3.6.2 化学清洗系统规格和注意事项

表 8.6 化学清洗系统规格和注意事项¹

设备及工具	规格及注意事项
清洗水槽	① FRP 或聚乙烯；② 药剂容易添加的高度，保证添加口的宽度，容易混合；③ 药品液的出口尽可能的设计在清洗槽的底部；④ 设有液位计；⑤ 清洗液体积刻度。
循环清洗泵	① 离心泵；② SUS316 以上材质；③ 循环泵的出口处设有排气口，兼用为取样口；④ 循环泵的压力为 0.5 MPa。
保安过滤器	除去化学清洗中产生的 5 微米以上的粒子。
流量计	测定清洗流量。
压力表	① 测定 RO 进水压力；② 范围 0—0.6 MPa。
温度计	测定水的温度。
阀门	① 调节冲洗流量；② 球阀。
取样	设置在供给水和浓水管路，测定 pH 值、TDS 或电导率。
配管	① 软管；② 聚氯乙烯 (PVC)
便携式计量器	① pH 计；② TDS 计 (或电导仪)
秤	称量药品 (粉末状)。
量筒	称量药品体积 (液体药品)。
取样瓶	取样用。

8.3.6.3 清洗系统用水体积

计算反渗透膜元件、保安过滤器以及管路的体积，估算所需清洗液的体积，保证清洗液量。反渗透膜元件清洗时所需清洗液的体积的计算法表示在表 8.7 中。

表 8.7 反渗透膜元件所需清洗液的体积

膜元件	反渗透膜元件膜清洗液计算方法
8 英寸	34 — 68 升 × 膜元件数量
4 英寸	9.5 — 19 升 × 膜元件数量

8.3.6.4 清洗用水的水质

清洗用水是用于溶解化学试剂，因此要求使用反渗透的产水。如果没有反渗透的产水，所使用的水必须没有硬度、游离氯和铁。

8.3.6.5 清洗前的注意事项和准备工作

- ① 使用药品前，仔细阅读从药品公司处得到的药品安全表格(MSDS)和药品说明；
- ② 操作时，穿戴安全眼镜、防护手套和工作服；
- ③ 使用前校正 pH 计；

¹化学清洗用设备使用酸和碱等化学药品，设备材质需要选择耐腐蚀

- ④ 估算所用清洗液体积；
- ⑤ 保证清洗液进入系统前，所有的清洗药品完全溶解和混合；
- ⑥ 清洗液的温度和 pH 值范围符合规定值。

8.3.6.6 清洗方法¹

一般的化学清洗步骤如下所示。具体的事项根据现场的工作条件及清洗的要求确定。

① 冲洗膜元件。冲洗的方法请参见第三部分第八章 8.2.2。用反渗透产水或离子交换水进行几分钟冲洗。

② 配置药品。保证药品完全溶解。

③ 循环。用低流量置换膜元件中的水，排放一部分清洗液后，进行循环。循环流量以表 8.8 的范围为准。污染严重时，如果选择大流量循环，则有可能会产生压差过高的问题，从而损坏膜元件（单支膜元件最大压降 0.07 MPa）。此时，采用以下方法进行操作比较可靠：

- 循环运行开始 5 分钟，按设定流量 1/3 的量进行循环；
- 循环 5 – 10 分钟间，按设定流量 2/3 的循环流量循环；
- 10 分钟后按流量要求循环。

循环的时间要根据具体情况决定。一般已 1 小时为准。这期间要随时检测 pH 值是否变化。压力应该尽量保持较低的水平，尽可能的没有产水出现。同时监测压差是否有变化。

表 8.8 清洗循环流量

膜元件尺寸	单支压力容器进水流量, m ³ /h
8 英寸	5.5 – 9.1
4 英寸	1.4 – 2.3

④ 浸泡及再循环。缓慢关闭反渗透膜元件入口的阀门，循环量接近零时，关闭循环泵。为了防止液体流出压力容器，浸泡时可以关闭相关的阀门。浸泡的时间根据污染的程度决定。一般在 1 – 12 小时范围。浸泡后打开相关阀门再进行循环。

⑤ 冲洗。用反渗透产水或离子交换水冲洗膜元件和清洗装置中的药液。这时系统从循环状态替换到排放状态。用供给水冲洗膜系统。冲洗的时间大约为 20 – 60 分钟。可以通过测定排水的 pH 值和电导率来判断冲洗是否彻底，pH 值和电导率的数值和进水的数值相近，

¹ 对于任何清洗液而言，清洗液和膜元件的接触时间最为重要。有时清洗和浸泡步骤需要反复进行数次才能获得令人满意的清洗效果。

并不再发生变化时就可以停止冲洗。

⑦ 试运行。正常启动系统，初期产水要排放掉，直至产水的水质达到要求为止。为了得到稳定的反渗透产水水质，恢复的时间有时要几小时到几天时间。尤其采用碱性溶液清洗（高 pH 值）后，水质恢复需要较长的时间。

8.3.7 离线清洗

离线清洗是指从大系统中取出一支膜元件，用特定的清洗装置进行化学清洗。离线清洗主要有三个优点：

- 对系统中出现问题的膜元件进行有针对性的检测；
- 对大系统进行清洗前，检验单支膜元件的清洗效果试验；
- 用于小系统清洗，单支膜的清洗方式可以增加清洗的效果。

单支膜元件的清洗系统示意图显示在图 8.4 中。离线清洗的步骤和方法请参见第三部分第八章 8.3.6。

8.3.8 系统消毒

虽然可以使用氯对系统进行消毒，但是氯对反渗透膜有破坏作用，因此使用氯作为杀菌剂时，一定要防止消毒液进入反渗透系统。或者是取出反渗透膜元件，在杀菌作业后，可以使用 SBS 中和系统中的余氯。一般 1mg/L 的余氯需用 1.8 – 3.0 mg/L。

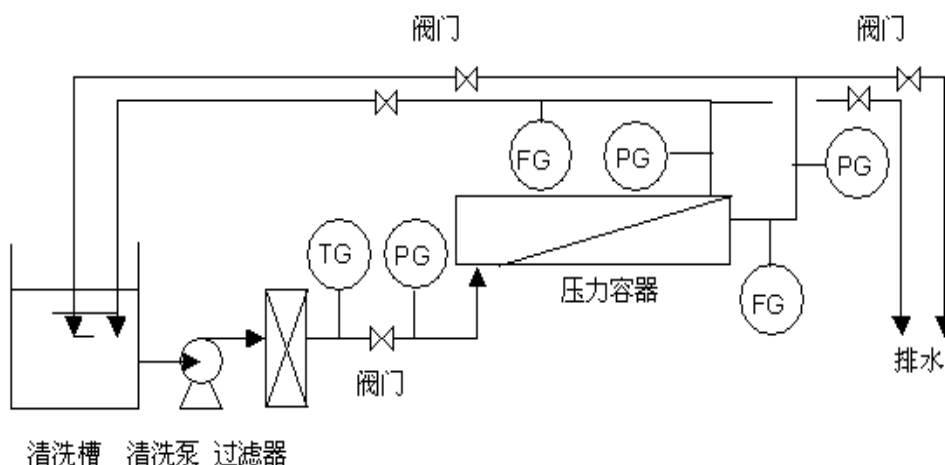


图 8.4 离线清洗系统示意图