

10.8 混合NF工厂的运行优化和膜性能

10.8.1 摘要

低污染纳滤膜在佛罗里达州庞帕诺比奇的一个10 mgd规模的工厂得到应用，处理有色、高污染给水的难题。基于大量中试和工艺设计，现场采用并安装了混合设计NF系统。2009年夏天，该工厂重新调试，在5套系统60天的性能验收测试中，能够满足所需的进水压力和产水水质目标。具有挑战性的产水水质目标是要求在保持钙浓度8-33 mg/L和碳酸钙碱度20-61 mg/L（以CaCO₃计）的同时，降低铁浓度到0.2 ppm以下，并把形成消毒副产物的可能性降到极低水平。这种部分软化需要一个优化形式的NF膜，来满足所有的要求。

该工厂在运作一年多时间里，发现膜表面有一些缓慢而稳定的污染状况。例如，在一套系统中，跨膜压差10个月内从75 psi上升到90 psi。在这期间，压差几乎没有变化，但透盐率在降低。在调试初期，通过降低pH值和减少阻垢剂加药可以使污染达到最小化。最近，该工厂使用了高pH值的药剂进行清洗，又将压力降低到90 psi以下。污染物分析表明膜表面除了存在胶体铁和硅酸铝以外，还存在有机物和磷酸盐胶体。SEM分析表明，污染较严重，足以覆盖膜表面，但未堵塞进水隔网。本文详细分析了污染物及其清洗效果。

该厂持续运行良好，满足了城市用水处理目标。对污染物组成的进一步分析是为了更好地恢复膜性能，且预防膜污染恶化趋势。

10.8.2 介绍

膜技术已成为一种净化高难度水源为饮用水的先进水处理工艺。原水可以是高盐度的海水，也可以是低盐度的地表水或井水。在后一种情况，处理目标往往涉及选择性地去除某些污染物，如硬度、色度、铁和消毒副产物等，以满足饮用水标准，改善水质。这种情况下，纳滤膜是水处理的合适选择，但仍需知道有关膜和水源的细节，以确保纳滤技术的成功应用。

位于佛罗里达州庞帕诺比奇的一个工厂应用纳滤膜处理这个有难度的需求。原厂于2002年建成并投产，使用混合设计的超低压RO和NF膜。然而，由于运行和设计问题，进水压力相对较高，进水中所需成分的脱除率也未达到目标。庞帕诺比奇水厂为确保达到严苛的净化水质要求进行了工艺改造，以更低能耗处理10mgd规模的净化水。此项目的目标是处理TDS为500 mg/L的比斯坎湾蓄水层原水，产水满足：HCO₃⁻（25-75 mg/L）、Ca（8-33 ppm）、色度（<3 CU）、Fe（<0.2 mg/L）、TDS（<250 mg/L）、总THM-FP（<40 µg/L）和总HAA-FP（<30 µg/L）的严格要求。为达到该目标，采用美国海德能公司的低污染ESNA1-LF和ESNA1-LF2混合膜的设计方案。选用这两种膜的组合是为了维持钙和碱度到规

定的最小值之上，并且铁、色度和消毒副产物的浓度不超标。

最初该系统的运行产生了一些膜性能和运营成本的实际问题。一开始工艺和中试的设计pH值为6.2至6.5。然而，在全规模投产后，硫酸的成本大幅增加，使得原设计pH值下的运行成本远高于预期。因此，工厂选择减少硫酸的使用，pH值从7.2只调到6.8。虽然有用同一个蓄水层原水的另一家工厂，不加酸也实现了运行目标（如：波卡拉顿&种植园）。但是，该地区其他成功案例的剔除或减少酸使用量的水平也不同。在此项目中，结垢的速度很快就超出了预期，且需要作出调整。本文综述了工厂的优化过程。

10.8.3 庞帕诺比奇NF工厂设计

庞帕诺比奇NF工厂为改善其性能和运行做了升级。目前配置的系统于2009年3月开始运行。系统有5套，每套膜为（36：16）X 7的二段排列方式（图10.36）。第一段采用ESNA1-LF纳滤膜。第二段压力容器前4支膜采用ESNA1-LF纳滤膜，后3支膜采用ESNA1-LF2纳滤膜。LF2型号的纳滤膜是“更疏松”的膜，给水压力低，产水中有更多的钙和碳酸氢盐。两种膜混用足够满足产水Fe <0.2ppm。该工厂的工艺流程图如图10.37所示。



图 10.36 庞帕诺比奇 10 MGD NF 工厂

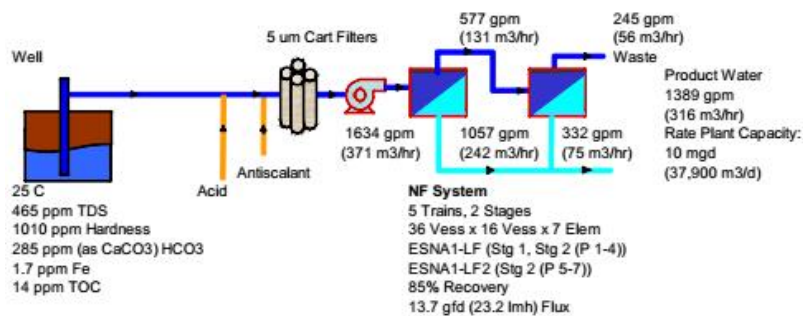


图 10.37 庞帕诺比奇 NF 工厂的工艺流程图

该工厂的挑战是进水中存在高浓度的硬度、铁、色度和总有机碳（图10.38）。给水经过配送系统加氯后，有机物提高了消毒副产物的浓度，能够迅速地污染许多RO膜。该厂对产水水质的要求也很难实现。实际的进水、浓水和产水成分与产水水质要求参见表10.22。对于这样的进水成分及产水水质要求，最大的挑战之一是既要实现铁和有机物的高脱除率，又要实现适度去除硬度和碱度。多篇论文都记录了成功应用新型低污染纳滤膜来实现这两个目标。这些膜通过调整硬度去除率来达到这些应用中的范围。



图 10.38 庞帕诺比奇工厂的高色度原水

表 10.22 实际水质和规定产水水质

项目	进水	浓水	产水	水质指标
钙 (mg/L)	96	763	9.7	8-33
镁 (mg/L)	5	42	0.5	
钠 (mg/L)	34	98	18	
铁 (mg/L)	1.7	10.3	0.15	<0.2
碱度 (mg/L, 以 CaCO ₃ 计)	154	1090	36	20-61
硫酸盐 (mg/L) ^	110	510	12	
氯化物 (mg/L)	45	301	45	
色度 (CU)	120	650	<0.5	<3
硬度 (mg/L, 以 CaCO ₃ 计)	262	2080	26	
TDS (mg/L)	465	3420	67	<250
TOC (mg/L)	14	120	0.4	<1
三卤甲烷 FP (mg/L)			<0.01	<0.040
卤乙酸 FP (mg/L)			<0.001	<0.030
TMP (psi) *	87			<90

^ 加酸后数值

* TMP 跨膜压差 (进水压力 - 产水压力), 60 天验收测试结束时记录。

10.8.4 工厂运行与性能趋势

工厂成功地开始运营，全部5套的平均TMP在第1天为80 psi（5.5 bar），第60天为87 psi（6.0 bar）。最高TMP极限值是90 psi（6.2 bar）。表1显示，通过第二段的膜壳采用前四支膜选择高脱盐纳滤膜，而后三支膜选择低脱盐纳滤膜的混装方式，实际产水水质达到并优于需求的水质指标。使用ESNA1-LF膜可使钙与碱度低于目标值。产水中最低钙浓度为9.7 mg/L，而目标是8-33mg/L。最低产水碱度为36mg/L（以CaCO₃计），而目标是20-61mg/L。实现钙与碱度控制到最低浓度的同时，产水中的铁浓度为0.15 mg/L，达到了<0.20 mg/L的目标。

#4系统前16个月运行的标准化性能曲线和TMP曲线参见图10.39。图中可以看出前16个月的运行，两段膜均存在缓慢又稳定的污染趋势。运行10个月后，TMP升高到目标值90 psi（6.2 bar）。为了控制运行成本，工厂决定在不影响长期运行的前提下，推迟洗膜。

运行13个月后（2010年8月），TMP上升到98 psi（6.8 bar），见图10.39 A。在这一时间点，工厂决定对该组膜进行第一次清洗。这是基于降低TMP来降低能耗；增加透盐率以便使钙透过率达到最低目标值；并希望每年只需进行一次清洗。只需对两段膜用高pH值药剂进行清洗就能够降低TMP和进水压力。清洗的结果，TMP降回到87 psi（6.0 bar），一段标准化产水流量恢复到基准值的84%，二段标准化产水流量恢复到基准值的80%。这个压力远低于之前工厂采用更高脱盐率的膜时换膜前的最大进水压力140 psi（9.7 bar），当时产水背压以22 psi（1.5 bar）计。同样地，第13个月清洗前的标准化透盐率（图10.39C）也降低了34%（第一段）和45%（第二段）。清洗的结果，第一段标准化透盐率恢复到基准值的84%，第二段恢复到基准值的81%。和预期一样，清洗导致了标准化透盐率上升，这表明污染物是造成脱盐率上升的主因，并且平均分布在系统的前端到后端。应注意的是，比斯坎湾蓄水层这样的富含有机质的原水，脱盐率随时间发生上升是正常现象。标准化压差缓慢而平稳增加，13个月时间只上升了4 psi（0.3 bar），通过清洗降低了压差。

运行16个月后（2010年11月），期间在13个月的时候仅清洗过一次，第一段TMP为91 psi（6.3 bar），见下图A。第一段标准化产水流量比开始时降低了21%，第二段标准化产水流量比开始时降低了25%，见下图B。标准化透盐率基本上回稳到清洗前3个月观察到的状态：第一段为7%，第二段为4.5%，见下图C。两段的标准化 Δp 都只上升了4 psi（0.3 bar），这表明进水隔网存在低浓度的污染，但完全在控制中，见下图D。

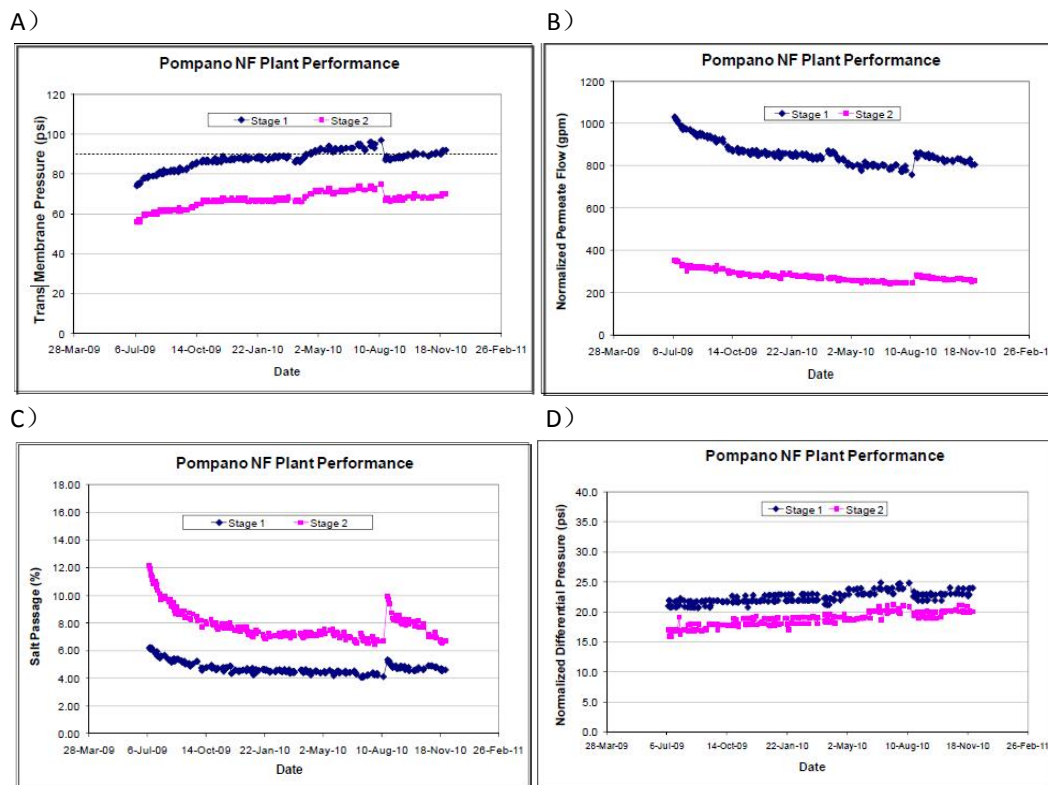


图 10. 39 庞帕诺比奇 NF 工厂的性能曲线：

(A) 跨膜压差，(B) 标准化产水流量，(C) 标准化透盐率，(D) 标准化压差

10.8.5 污染问题与分析

在性能验收测试 (PAT) 初期，观察到了第一套的污染情况，是在早前中试时未遇到过的污染。在第一套膜PAT的前几周，标准化产水流量开始快速下降（见图10.40）。周边工厂以往的经验表明，阻垢剂和较高pH值下运行可能是问题所在。这可能是由于膜的表面被“凝胶层”污染。这个“凝胶层”充当了RO/NF膜表面顶层的一个动态层，随着时间推移，它提高了膜进水压力的需求，并且降低了膜的透盐率。这个“凝胶层”可能由比斯坎湾蓄水层中的天然有机物 (NOM) 以及人造有机阻垢剂组成。其他水厂运行的经验性实例表明，NOM也带有阻垢剂的特性，允许减少该工厂阻垢剂的投加量。因此，感觉阻垢剂的投加量可以略微减少，而且不引起第二段的结垢问题。

开始启动时第一套的阻垢剂投加量是2.1 ppm，进水pH值为6.8。和中试的条件稍有不同，中试在进水pH值为6.2下膜的性能稳定。pH值增加的原因之一是硫酸的成本上升了350%。其它工厂也尝试削减进水中酸的投加量。经过43天连续运行后，一段和二段的标准化产水流量分别下降了12%和25%（见图10.40）。同时，一段和二段的透盐率也分别下降了7%和12%。控制“凝胶层”的形成速率对于控制污染速率非常重要。在第43天，为降低污染速率，对第一套系统的运行做了调整。进水pH值由6.8降到6.5，阻垢剂投加量从2.1ppm

降低到1.5 ppm。这就使得污染速度大幅降低，尤其是第二段，标准化产水流量得到改善（见图10.40）。阻垢剂的投加量在2009年7月3日进行了第二次调整，从1.5 ppm下降到1.0 ppm，污染速度仍然略有下降。

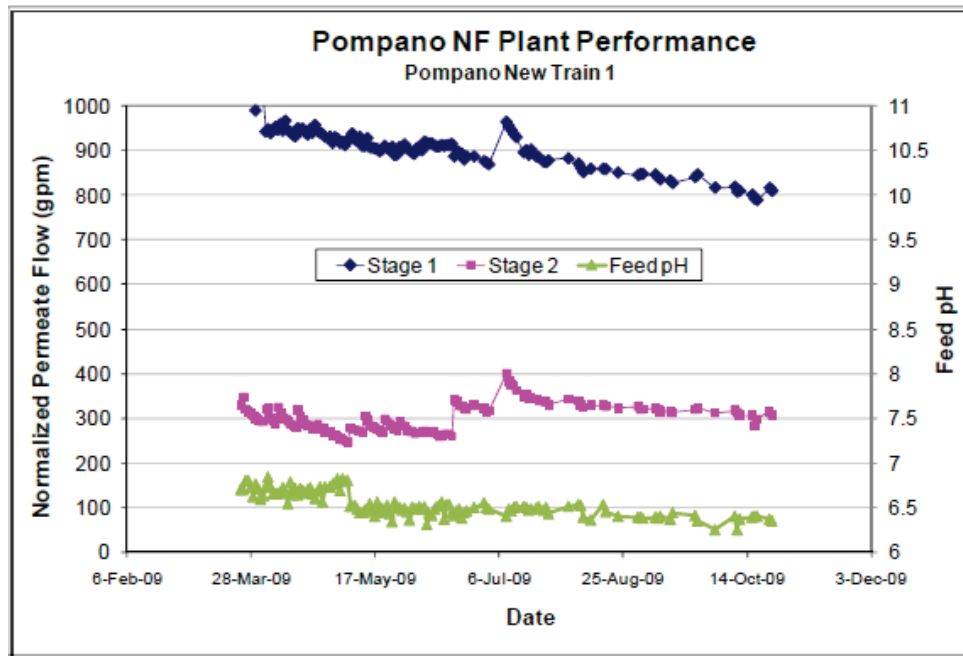
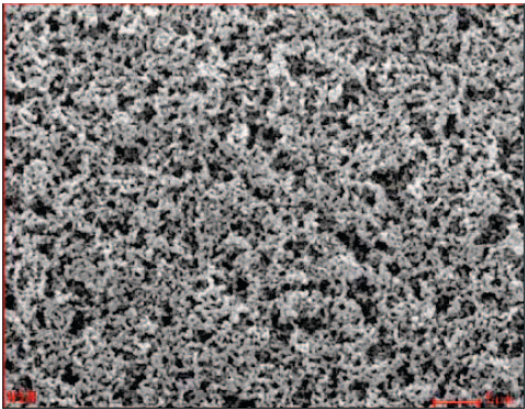


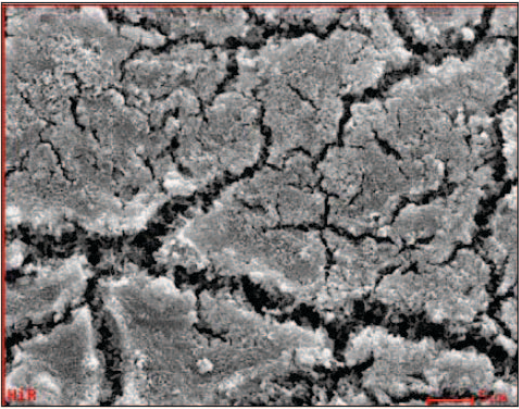
图 10.40 初始运行：第一套的标准化流量

为了鉴定NF进水中胶体污染物的组成，将大量进水在3.5小时内通过一个0.45微米的SDI膜片，并由SEM（电子显微镜扫描）和EDAX（X射线能谱）进行分析。0.45微米SDI膜片上收集到的大量污染物（图10.41B）显示是天然胶体，是无机物与有机物的混合。考虑到采样用了大量原水，且现场SDI值非常好为1.4-2.2，理论上胶体污染不是膜污染的主要贡献方。即使有污染，也限于第一段的首支膜。EDAX检测到主要的无机成分是钙、磷、铁、铝和硅，但重要的是应注意，检出这些成分不是系统问题。磷可能来源于进水或者磷基阻垢剂，以磷酸钙结垢的形式存在。SDI膜片截留的铁、铝、硅大概是黏土的天然成分。铁是膜元件上橙色组份（图10.42A）。

A) 新 SDI 膜片 SEM 照片



B) 过滤 3.5 小时后的 SDI 膜片照片



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	42.25	50.19
<i>NK</i>	12.31	12.55
<i>OK</i>	39.04	34.82
<i>NaK</i>	00.92	00.57
<i>ClK</i>	01.48	00.60
<i>KK</i>	00.41	00.15
<i>CaK</i>	02.02	00.72
<i>FeK</i>	01.55	00.40
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	33.43	46.99
<i>NK</i>	07.32	08.83
<i>OK</i>	29.92	31.57
<i>NaK</i>	00.75	00.55
<i>MgK</i>	00.34	00.23
<i>AlK</i>	01.23	00.77
<i>SiK</i>	02.03	01.22
<i>PK</i>	05.15	02.81
<i>ClK</i>	00.49	00.23
<i>KK</i>	00.21	00.09
<i>CaK</i>	07.70	03.24
<i>FeK</i>	11.42	03.45
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

图 10. 41 SDI 膜片上污染物的 SEM 和 EDAX 分析（过滤 3.5 小时）

10.8.6 膜分析

在开始运行30天之后，在第一套系统中取出两支膜，一支第一段首支，另一支是第二段末支。复测结果见表10.23。在标准测试条件下，首支膜元件A1413271的测试结果与出厂数据相比：产水量下降21%，脱盐率下降44%。末支膜A1546687显示流量下降58%和脱盐率上升38%。

表 10. 23 两支膜返厂复测数据

返膜标准测试性能数据							
膜编号	出厂性能		返膜性能			百分比变化率	
	脱盐率	流量 GPD	脱盐率	流量 GPD	压差 psi	透盐率	流量 GPD
A1413271	87.30%	10,011	92.89%	7,928	4.0	-44%	-21%
A1546687	84.90%	12,791	79.22%	5,380	3.9	+38%	-58%

经检查，末支膜上覆盖了少量棕色污染物（见图10.42A）。解体该膜展开膜片观察，膜表面较为干净，只有一层薄薄的污染物，见图10.42B。

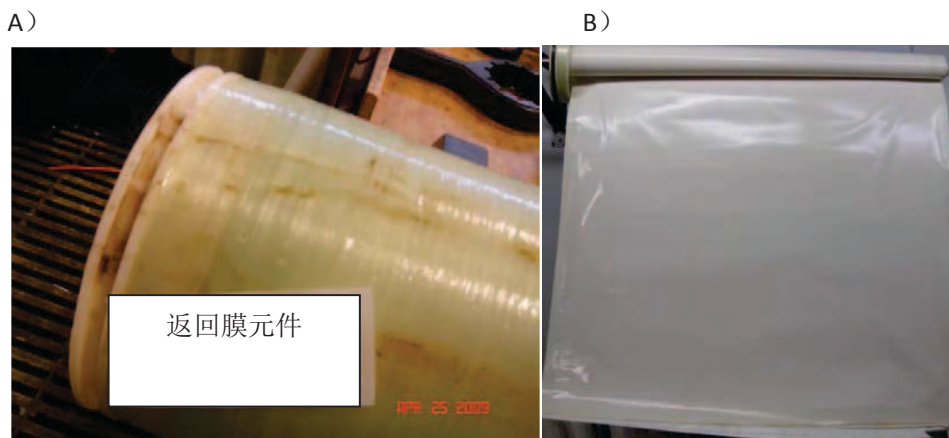
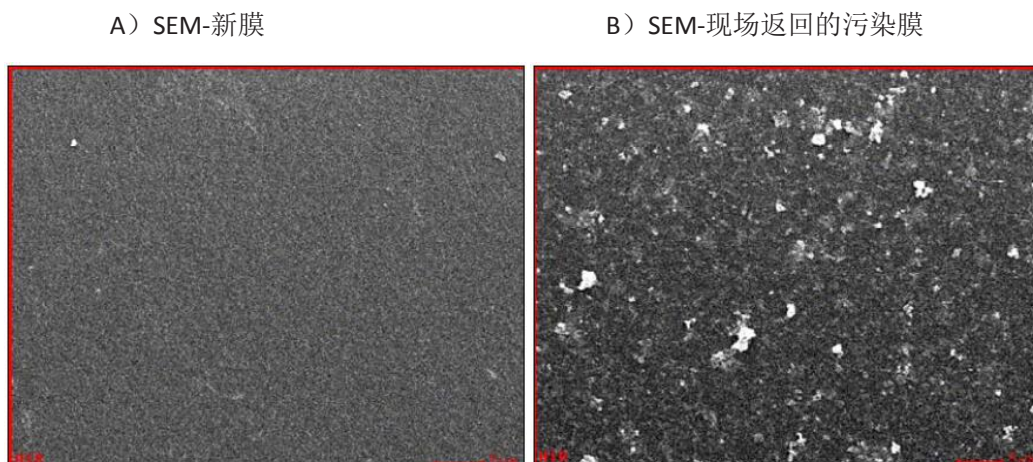


图 10.42 返回的末支膜元件外观 (A) 和膜叶展开 (B) 照片

对膜片采样进行SEM和EDAX表面分析。污染表面的SEM照片（见图10.43B）显示，污染物完全覆盖了膜表面。EDAX扫描污染物的组成，见图10.43下方列表。污染膜和新膜最主要的区别是碳大量增加，还有一些铁和铝。碳的增加主要是因为有机污染，比如NOM，或者可能是有机聚合阻垢剂。铁和铝的增加可能是由于胶体的存在，比如氢氧化铁或硅酸铝。钙可能是由于存在磷酸钙或碳酸钙。没有迹象表明胶体物质和钙结垢是导致系统污染的主因。碱性化学清洗有效证实了有机物才是导致膜污染的主要因素。



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	57.75	69.14
<i>NK</i>	05.78	05.93
<i>OK</i>	16.55	14.87
<i>NaK</i>	06.41	04.01
<i>SK</i>	13.18	05.91
<i>ClK</i>	00.33	00.13
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	70.11	79.25
<i>NK</i>	06.05	05.87
<i>OK</i>	11.76	09.98
<i>AlK</i>	00.14	00.07
<i>SK</i>	10.08	04.27
<i>ClK</i>	00.15	00.06
<i>CaK</i>	00.93	00.32
<i>FeK</i>	00.76	00.19
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

图 10.43 末支膜的 SEM/EDAX 分析

末支膜元件（A1546687）中提取了小片平膜样品进行平膜测试，因为末支膜元件的“凝胶层”污染应该最为显著，且复测时流量下降得最多。平膜测试验证了膜片的流量实际上较低。用电导率为2 μ S/cm、pH值为4.6的纯水冲洗平膜样品30分钟，然后浸泡2小时之后再测试，平膜的流量上升了88%，脱盐率提高了43%。脱盐率的提高应归功于流量的上升，因为流量上升可以稀释透过膜片的盐浓度。这种流量和脱盐率的改善也在现场通过将系统浸泡在产水中得到了确认。

10.8.7清洗

开始运行的前13个月期间，第四套系统没有进行过清洗。经过对该系统的污染程物评估和性能数据的经验，决定进行一次碱洗，以降低98 psi（6.8 bar）的TMP值，也有利于提高硬度的透过率高于8 mg/L Ca的目标值。这也是之前进行污染物分析的结果，发现膜表面存在高浓度碳基有机物。清洗使用高pH值的NaOH溶液，pH值调节到11.3，温度升到32℃。白天在循环模式和浸泡模式之间切换，晚间浸泡过夜，第二天早上再循环一次。彻底冲洗后，该组膜重新投入在线运行。

运行的积极结果参见图10.39的标准化曲线。清洗后，TMP跌回到87 psi，第一段标准化产水流量部分恢复到基准的84%，第二段恢复到基准的80%（见表10.24）。在这个案例，虽然评估认为低pH清洗有用，但仍未采用HCl进行低pH（2.5-2.7）清洗。目前思路是在每两至三次化学清洗中进行一次低pH值清洗。然而，这是此类进水常见问题且膜没有彻底清洗掉“凝胶层”，清洗后污染的速率起初很快，继而又稳定住。从这些结果看，如果TMP随着时间增加得比预期更快，可以考虑采取更强烈的清洗措施，或者进水pH值可以调到更低以减缓“凝胶层”的形成，稳定膜的性能。开始运行的前13个月期间，第四套系统没有进行过清洗。经过对该系统的污染程物评估和性能数据的经验，决定进行一次碱洗，以降低98 psi（6.8 bar）

的TMP值，也有利于提高硬度的透过率高于8 mg/L Ca的目标值。这也是之前进行污染物分析的结果，发现膜表面存在高浓度碳基有机物。清洗使用高pH值的NaOH溶液，pH值调节到11.3，温度升到32℃。白天在循环模式和浸泡模式之间切换，晚间浸泡过夜，第二天早上再循环一次。彻底冲洗后，该组膜重新投入在线运行。

运行的积极结果参见图10.39的标准化曲线。清洗后，TMP跌回到87 psi，第一段标准化产水流量部分恢复到基准的84%，第二段恢复到基准的80%（见表10.24）。在这个案例，虽然评估认为低pH清洗有用，但仍未采用HCl进行低pH（2.5-2.7）清洗。目前思路是在每两至三次化学清洗中进行一次低pH值清洗。然而，这是此类进水常见问题且膜没有彻底清洗掉“凝胶层”，清洗后污染的速率起初很快，继而又稳定住。从这些结果看，如果TMP随着时间增加得比预期更快，可以考虑采取更强烈的清洗措施，或者进水pH值可以调到更低以减缓“凝胶层”的形成，稳定膜的性能。

	初始透盐率	第 13 个月透盐率	透盐率变化率	清洗前透盐率	透盐率恢复率
	%	%	%	%	%
一段	6.2	4.1	-34%	5.3	85%
二段	12.2	6.7	-45%	9.9	81%

	标准化初始流量	第 13 个月标准化流量	标准化流量变化率	清洗前标准化流量	标准化流量恢复率
	gpm	gpm	%	gpm	%
一段	1030	757	-27%	861	84%
二段	356	247	-31%	285	80%

10.8.8 结论

可以看出，混合NF膜的设计能够满足处理高难度有色给水的工程需求。虽然起初有污染现象，TMP在运行60天后仍然低于90 psi，且60天后的压力也相当稳定。NF膜的操作压力低，产水流量充裕，能够达到去除有机物、脱色和不易产生消毒副产物的要求。通过允许透过足量的硬度和碱度保持最低水质标准，同时也保证产水铁低于0.2 mg/L，这个混合膜的设计挑战“穿针引线”般的巧妙地实现了目标。

运行数据显示开始运行时存在快速污染现象，主要原因是进水pH值偏高。为了解决这个问题，增加了硫酸的投加量以降低pH值，同时也减少了阻垢剂的用量保持在一个安全水准。这个措施帮助稳定了膜的性能。最终酸和阻垢剂的投加率是权衡化学试剂成本与膜清洗频率平衡的结果。

通常，系统能保持一年时间不做化学清洗。大多数运行时发生的污染似乎均匀分散到了整个NF系统。一段和二段的标准流量都发生了相同程度的降低。当进行高pH值清洗时，关键系统参数恢复到基准条件的80-85%。为了进一步恢复膜的性能，需要采取更强烈的清洗措施。

最后，可以看出，该工厂设备的运行情况与中试的工厂相似。稍高pH值（实际pH值为6.5，中试时为6.2）运行似乎会少许加快膜污染的速率。这点是能够容忍的，因为高pH值运行可以节省大量化学药剂。与最初工厂的运行条件相比，这个改进节约了大笔成本。正如前面阐明的，在使用了新型低压、低污染纳滤膜后，该市每年节省106,700美元的运行成本（电费按0.10美元/千瓦时）。