

反渗透膜的化学清洗

膜分离技术广泛的应用和发展，在反渗透系统运行的过程中，膜元件不可避免地产生污染现象。膜元件的污染物，主要是有机物、无机物与微生物三大类，而化学清洗可以有效地提高反渗透膜元件的各项性能参数，使得被污染的膜元件恢复到较高的水平。

1 反渗透膜污染的种类、原因及对应的处理方法

一般认为有三种情况可使反渗透膜性能下降，一是膜本身发生的化学变化，包括膜的水解、游离氯等的氧化以及强酸强碱的作用；二是膜本身发生的物理变化，包括压密、反压力作用使膜被破坏；三是膜受污染，包括结垢物、微生物、胶体、悬浮物、有机物等在膜表面及内部污染而致使膜堵塞[1]。而膜的污染则是其中最主要的一种。常见的反渗透膜污染的种类、原因及对应的处理方法如表 1 所示。

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。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。对于已经污染的膜元件，则必须根据膜面污染物的性质，有针对性地制定清洗方案，进行反复清洗才能收到良好的清洗效果[2]。

2 反渗透膜污染物质的分析

针对特定的污染物，只有采取相应的清洗方法，才能达到好的效果，若错误地选择化学清洗药品和方法，可能会使反渗透系统污染加剧。因此在清洗之前需先判定反渗透膜表面的污垢种类。可采用以下几种分析方法：

- 1) 分析反渗透系统运行记录；
- 2) 分析原水水质，找出潜在的污染、结垢成分；
- 3) 检查前几次的清洗效果；
- 4) 分析测定 SDI 值的微孔滤膜面上所截留的污物；
- 5) 分析保安过滤器滤芯上的沉积物；
- 6) 检查进水管内表面及膜元件的进出水端面，如为红棕色，则表示可能已发生铁的污染；泥状或胶状沉积物通常为微生物或有机物污染[3]。
- 7) 必要时剖开膜元件进行分析，查找污染、结垢成分[4]。

3 反渗透膜的清洗恢复

3.1 物理清洗（冲洗）

3.1.1 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。

3.1.2 冲洗的要求

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。

3.2 化学清洗

3.2.1 化学清洗的作用

在进行化学清洗时，清洗药剂扩散进入污染物在膜表面形成的沉积层并与污染物发生化学反应。清洗药剂的扩散速度取决于包括清洗液湍流特性在内的不同因素。在水解、溶解和分散等化学反应的作用下污染物被从反渗透膜表面去除[3]。

3.2.2 进行化学清洗的条件及频度

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。

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。

3.2.3 清洗药剂的选择

可以使用的常规化学清洗试剂请参见表 2。选用哪个试剂进行化学清洗，可以按以下方法判断。

- 1) 按反渗透进水水质判断;
- 2) 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。

3.2.4 推荐的常规清洗化学试剂

化学清洗中常用的化学试剂包括酸、碱、表面活性剂、氧化剂、螯合剂等[5]。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。同时也可用其它药品，如在酸性洗液中加入氨水可克服单纯酸性洗液中可能形成难溶性亚铁柠檬酸盐的现象；在碱性洗液中加入 EDTA 来辅助去除胶体、有机物、微生物及硫酸盐垢；目前的研究表明 EDTA 和 SDS 对于清洗天然有机物的效果显著[6]。

以下的清洗剂是标准的清洗药品，酸性清洗剂用于清除包括铁污染在内的无机污染物，而碱性清洗剂用于清洗包括微生物在内的有机污染物。污染物的种类以及发生污染时系统运行的变化列在表 2 中。由于使用硫酸会引起硫酸钙沉淀的危险，不应选作清洗剂。最好采用膜系统的产水配制清洗液，当然在很多情况下也可以使用经过预处理的合格预处理出水来配制清洗液。原水可能缓冲容量很大，需要消耗更多的酸或碱才能达到规定的 pH 值，酸性清洗的 pH 约为 2 左右，碱性清洗的 pH 约为 12 左右。

表中：NaOH —— 氢氧化钠；STPP —— 三聚磷酸钠；Na-EDTA —— 乙二胺四乙酸钠；HCl —— 盐酸；SDS —— 十二烷基磺酸钠；Na-DDBS —— 十二烷基苯磺酸钠。

3.2.5 清洗步骤

采取如下六个步骤清洗膜元件：

- 1) 配制清洗液
- 2) 低流量输入清洗液

首先用清洗水泵混合一遍清洗液，预热清洗液时应以低流量(表 3 所列值的一半)。

然后以尽可能低的清洗液压力置换元件内的原水，其压力仅需达到足以补充进水至浓水的压力损失即可，即压力必须低到不会产生明显的渗透产水。低压置换操作能够最大限度的减低污垢再次沉淀到膜表面，视情况而定，排放部分浓水以防止清洗液的稀释。

- 3) 循环

当原水被置换掉后，浓水管路中就应该出现清洗液，让清洗液循环回清洗水箱并保证清洗液温度恒定。

- 4) 浸泡

停止清洗泵的运行，让膜元件完全浸泡在清洗液中。有时元件浸泡大约 1 小时就足够了，但对于顽固的污染物，需要延长浸泡时间，如浸泡 10~15 小时或浸泡过夜。为了维持浸泡过程的温度，可采用很低的循环流量(约为表 3 所示流量的 10%)。

5) 高流量水泵循环

按表 3 所列的流量循环 30~60 分钟。高流量能冲洗掉被清洗液清洗下来的污染物。如果污染严重，请采用高于表 3 所规定的 50%的流量将有助于清洗，在高流量条件下，将会出现过高压降的问题，单元件最大允许的压降为 1bar(15psi)，对多元件压力容器最大允许压降为 3.5bar(50psi)，以先超出为限。

6) 冲洗

预处理的合格产水可以用于冲洗系统内的清洗液，除非存在腐蚀问题(例如，静止的海水将腐蚀不锈钢管道)。为了防止沉淀，最低冲洗温度为 20°C。

3.2.6 清洗的要点

1) 高流速

清洗流速应比正常运行时的流速高，一般为正常运行浓水流速的 1.2 倍。

2) 低压力

清洗压力应尽可能低，建议控制在 0.3 MPa 以下。如果在 0.3 MPa 以下很难达到流量要求时，应尽可能地控制进水压力，以不出产水为标准。一般进水压力不能大于 0.4 Mpa。

3) 清洗液用水

清洗溶液要用反渗透过滤水配制，以防二次污染。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。

4) 清洗液的温度和 pH 值

清洗液的温度对清洗效果的影响极大。在合理的温度范围中，尽可能地提高清洗液温度可更有效地恢复膜的原有性能。这是因为：较高的清洗温度可以使清洗液的溶解度和洗涤能力有所提高；另外，高于正常工作温度的清洗液有助于膜微孔的扩张，促进微孔内污物的排出。清洗操作时要严格按照规定的 pH、允许的温度、压力及流量进行，否则会给膜系统造成不可逆的损伤。

5) 清洗顺序

通常合理的清洗顺序为：酸洗→水洗至呈中性→碱洗→水洗至呈中性或碱洗→水洗至呈中性→酸洗→水洗至呈中性。这主要与膜污染的形成有关。如果污染中含有油，应先用高 pH 后用低 pH 的洗液。

6) 循环冲洗

对回流清洗液视情况进行处理。如果回流清洗液已明显变色或变浊则应排放掉，重新配置清洗液；若回流清洗液 pH 变化超过 0.5 时，最好调整 pH，必要时更换清洗液。如果系统加入清洗剂后，溶液马上变浑浊，应先排掉 15%，以免污垢再返回到膜上[7]。在碱洗过程中，必须保证 pH 值在 11.5 左右，当清洗液颜色发黄发深出现大量泡沫时，说明清洗效果较好。污染严重者，可适当延长清洗时间或加大药量。

7) 冲洗

清洗结束后，可用压力低于 0.4 MPa 反渗透产品水或合格的预处理出水冲洗系统内的清洗液，最低冲洗温度为 20°C，进行最终冲洗 15~60min 至完全冲洗干净。

值得注意的是，在长流程反渗透系统中，流程前部元件多为有机物污染，流程后部元件多为无机物污染。记录膜元件在系统流程中的工作位置，并通过在线或离线检测不同位置膜元件性能衰减的程度，可有效掌握系统污染性质与程度，并明确指导膜清洗的工艺参数[8]。

4、结论

反渗透膜组件结垢和污染不但使产水水质恶化，造成了产水率下降、系统压降增大、能耗增加，如不及时清洗还会对膜造成不可逆的损伤，缩短膜寿命，严重时必须提前更换膜元件[9]。

膜清洗是膜技术应用中的重要问题，反渗透膜清洗的效果是否令人满意，是保证反渗透膜在寿命期内能否正常运行的关键[10]。针对不同的膜过程，首先应研究膜污染原因，确定引起膜污染的污染物性质与膜的作用方式等，然后选择合适的清洗剂和清洗方法。在确定清洗剂和清洗方法时，应同时考虑清洗方法的经济性、对膜寿命和膜分离效率的影响。

应当注意的是，清洗并不能保证使反渗透膜恢复到最佳运行状态，特别是当反渗透膜污染严重时，清洗能够使膜恢复的程度会更小。因此在运行中，首先要保证反渗透给水指标的合格，再借以定期的清洗，才能保证反渗透系统的正常运行。