

超滤器的膜污染控制与处理

祝 生 杰

(湖州水处理设备厂,湖州 313000)

摘 要 在简述超滤器普遍存在问题的基础上,分析其原因并着重介绍了多种物理和化学的方法来控制和处理膜污染.

关键词 超滤器 超滤膜 浓差极化 膜污染

分类号 TQ028.5

超滤器作为膜分离设备,它的关键部分是一种由极薄的表皮层构成的不对称半透膜.与反渗透器不同的是其截留的溶质分子量大,约 $300 \sim 3 \times 10^5$,操作压力一般为 $0.2 \sim 0.4$ MPa.超滤器对去除溶液中的微粒、胶体、细菌、热源和各种有机物有较好的效果,在水处理系统工程中和物质分离领域里,愈来愈成为不可缺少的设备^[1].但是,随着运行时间的增长,超滤器性能逐渐下降的问题显得比较普遍和突出.对这种时效的变化,认真研究分析并采取预防控制和处理措施是十分必要的.

1 问题与原因分析

由于超滤器的物质分离功能是依靠“膜”来实现的,所以,它和其他膜分离设备一样,在使用过程中,总会发生膜污染和通量的递减.不过,这个问题对于以滤膜筛分为原理的超滤器来说,更为显著.这种膜污染常发生在三种场合,即浓差极化、大溶质的吸附和吸附层的聚合^[2].

1.1 浓差极化

超滤器运行时,溶质中分子混合物由静压力带到膜表面,某些分子透过膜,而另一些分子则被阻止.这就导致在临近膜表面的边界层中被阻止组分的聚集,且常常因溶解度过饱和而沉积在膜的表面,形成凝胶层,致使透过组分的量减少,因而,降低了膜的通量,改变了对低分子物质的截留率和过滤特性^[3].但是,浓差极化产生的作用是“可逆”的.所以,是可以减轻和加以控制的^[4].

1.2 膜的污染

主要有两种情况:一种是附着层,它是由料液(原水)中悬浮物堆积于膜面(滤饼)、由溶解性有机物浓缩后粘附于膜面(凝胶层)、由溶解性无机物生成的水垢积附于膜面(水垢层)以及由胶体物质或微生物等吸附于膜面(吸附层)所构成;另一种是堵塞,即由上述料液中溶质等浓

收稿日期:1995-11-27

作者:男,58岁,高级工程师

缩、结晶或沉淀致使膜孔产生不同程度的堵塞^[5]。由于膜污染是亚微细粒子或小分子溶质吸附、积累在膜表面或在膜孔中结晶沉积所致,所以,膜污染引起通量衰减往往是不可逆的^[4,6]。

浓差极化和膜污染都能引起膜性能的变化,使膜的实用性能变坏,而膜污染是膜通量和分离性能下降的主要原因。因此,对于超滤器来说,要特别注意区别情况进行维护和膜的污染控制与处理。

2 维护与预防控制

超滤器的维护与污染预防控制,首先要根据其膜材料和膜分离特点,从设计、工艺流程到设备操作运行、储运和停机保养等各个环节加以考虑,制定维护与预防措施,使浓差极化的影响和膜污染减少到最低程度。多年来,国内外在理论研究与应用实践的基础上,积累了不少行之有效的经验和方法,例如以下简介的办法^[1,4~10],可供选择采用。

2.1 料液的有效处理

对料液(原水)采取有效的预处理,以达到膜组件进水的水质指标。如设计上在超滤器前先装上孔径为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的过滤器,以去除胶体、固体悬浮物及铁锈等;或采用加入某类凝聚剂,进行预凝聚、预过滤;或改变溶液 pH 值等方法,以脱除一些能与膜相互作用的溶质。

2.2 改善膜面流体力学条件

改善膜面附近料液(原水)侧的流体力学条件。如提高超滤器的进水流速以增大膜面水流速度,或采用湍流促进器和设计合理的流道结构等方法,使被截留的溶质及时地被水流带走。

2.3 定时和不定时的冲洗

一般在超滤结束后向整个超滤系统注入清洗用水,排出料液(原水)进行冲洗。可采用等压冲洗或压差反洗(后者适宜中空纤维超滤器)。多少时间冲洗一次,每次冲洗时间是多少,要根据料液(原水)的实际情况和试验来确定。

2.4 减少设备结构的死角和死空间

在超滤设备设计中,除考虑清洗的要求外,还应注意减少设备结构中的死角和死空间间隙,以防止滞留物在此变质,扩大膜污染。

2.5 提高料液水温

适当提高水温(以采用的超滤膜所允许的最高温度为限),加速分子扩散,增大滤速;或降低膜两侧的压差或料液浓度,均可减轻已经产生的浓差极化现象。

2.6 消毒试剂的使用

为防止微生物、细菌及有机物的污染,常使用消毒试剂,如含氯试剂、过氧化物、碘化物等。一般每月需用浓度为 $1\% \sim 2\%$ 的 H_2O_2 清洗膜一次。

2.7 停用与保管

长期停用(5 d 以上)、长期保管时,在设备中需用 0.5% 甲醛液浸泡。若保管三个月以上时,尚需每月用 H_2O_2 清洗一次。

2.8 膜的清洗与保养

在膜清洗保养中的最基本原则是不能让膜变干。储运、保存和不运转时每个组件也应充水,使膜保持湿润状态。

2.9 膜面预处理

研究表明,在超滤前将膜表面进行适当的预处理,对减少膜面吸附有极大的帮助。例如,以

一种对膜的分离特性不会产生很大影响的小分子化合物覆盖住膜面,形成保护层,防止膜表面和料液中某些组分起作用。同时,它还可防止酶在膜处理过程中的失活。

2.10 膜的保存

膜是超滤器的关键部分,保存也很重要。不同的膜有不同的要求。对于聚砜中空纤维膜,停止运行时必须在湿态下保存,并以防腐溶液浸泡。对于醋酸纤维膜,为使其水解降低至最低限度,保存于 $\text{pH} = 4.5 \sim 5$ 的去离子水中为宜,一般添加 0.5% 的甲醛溶液。对于芳香聚酰胺类膜,保存方法报道较少;但考虑水中游离氯容易导致该膜破坏,所以最好不要放在自来水中,而应保存在离子水中。

另外,根据实际水质和水处理要求,注意选择膜材料,因为对溶质有强烈吸附的膜易被污染和堵孔,且不易清洗。从抗污染的角度,预先考虑选择膜材料也是比较重要的。

3 膜污染处理技术

尽管已经采取了上述的维护与预防控制措施,但是膜污染还是不同程度地客观存在。因此,必须不断地及时地进行对污染膜的处理,才能保证超滤器正常地工作和取得预期的效果。所以,应该较好地掌握处理技术,包括物理的和化学的方法。

3.1 物理方法^[1,7,8,11]

3.1.1 等压冲洗 适用于中空纤维膜超滤器。冲洗时首先降压运行、关闭超滤液出口并增加原水(料液)进入速率。此时中空纤维内腔压力随之上升,直至达到与中空纤维外侧腔体操作压力相等,使膜两侧压差为零,滞留于膜表面的溶质分子,即会悬浮于溶液中并随浓缩液排出。

3.1.2 反冲洗 一般采用两个超滤器并联运行,用一个超滤器的出水对另一个超滤器进行反冲洗。这应在较低的操作压力下进行(约 132 kPa 左右),以免引起膜破裂。反冲洗时间一般需要 20 ~ 30 min。对于卷式超滤器,定时反冲洗是稳定其产水量的必要手段。

3.1.3 静置浸泡加水力反冲洗 研究结果表明,对于因长期连续运转透水量下降而再生又有困难的超滤装置,在停止运转时用高纯水浸泡静置 10 h 以上,然后再进行水力反冲洗是提高超滤透水量的有效方法。

3.1.4 采用水和空气混合流体 混合流体在低压下冲洗膜表面 15 min。这种处理方法简单,对于初期受有机物污染的膜的清洗是有效的。

3.1.5 去除污染物 对管式超滤器可采用软质泡沫塑料球、海绵球(直径略大膜管内径),对内压管膜进行清洗。在管内用水力让泡沫、海绵球反复经过膜表面,对污染物进行机械性的去除。这种方法对软质垢几乎能全部去除,但对硬质垢则不但不易去除,且容易损伤膜表面。因此,该法特别适用于以有机胶体为主要成分的污染膜表面的清洗。

3.1.6 蒸汽消毒 蒸汽消毒可用于无机膜和聚砜膜组件。

3.2 化学清洗方法^[1,3,7,8,12]

超滤器化学清洗所采用的清洗剂种类,一般与反渗透器所用相同。但是,在具体选择的时候,应根据污染的类型和程度、膜的物理和化学性能来选择和确定清洗剂。清洗剂可以单独使用,但更多的情况下是复合使用。例如污垢的主要组成是无机物质像水垢、铁盐、铝盐等,则可用酸类、螯合剂、非离子型表面活性剂以及分散剂的复合配方。如果污垢主要是有机污垢,包括粘泥和油类,则通常采用阴离子型或非离子型表面活性剂、碱类、氧化剂或还原剂、分散剂和酶洗涤剂的复合配方。

常用的化学清洗液如:

去无机物污染用:

(1) 柠檬酸 2 % + TRITON x - 100 0.1 % + RO 水 97.9 %,氨水调节 pH 至 3;

(2) 柠檬酸 2 % + 39 %EDTA 钠 2 % + RO 水 96 %,氨水调节 pH 至 4;

(3) 三聚磷酸钠 2 % + TRITON x - 100 0.1 % + 39 %EDTA 钠 2 % + RO 水 95.9 %,硫酸调节 pH 至 7.5;

(4) 盐酸或柠檬酸调节 RO 水至 pH = 4.

去有机物污染用:

(1) 1 %加酶洗涤剂水溶液;

(2) 30 %H₂O₂ 0.5 L + 去离子水 12 L.

去细菌、微生物用:

(1) 次氯酸钠溶液 5 ~ 10 mg/L ,用 H₂SO₄ 调节 pH 至 5 ~ 6 (芳香聚酰胺膜则用 1 %甲醛液);

(2) 1 % ~ 2 % H₂O₂ 溶液.

去浓厚胶体用:

(1) 高浓度盐水;

(2) 含酶清洗剂.

参 考 文 献

- 1 闻瑞海,王在忠.高纯水技术.北京:科学出版社,1988.186 ~ 196
- 2 薛怀德.超滤膜法简要介绍(二).膜科学与技术,1992,12(1):64 ~ 68
- 3 刘双进.污水处理新技术.北京:海洋出版社,1985.11 ~ 12
- 4 朱长乐,刘茉娥,高从谐,等.膜科学技术.杭州:浙江大学出版社,1992.247 ~ 231
- 5 陈昌骏.高分子分离膜性能下降的原因与对策.净水技术,1989(4):6 ~ 10
- 6 刘茉娥.超滤膜污染机理的研究.水处理技术,1989,15(3):163 ~ 168
- 7 薛怀德.超滤膜法简要介绍(三).膜科学与技术,1992,12(2):60 ~ 64
- 8 高以煊,叶凌碧.膜分离技术基础.北京:科学出版社,1989.286 ~ 294
- 9 化纤工艺研究室.聚砜中空纤维 - 超滤器性能的研究.天津纺织工学院学报,1984(1):20 ~ 21
- 10 刘廷惠.超滤发展中的主要问题.水处理技术,1988,14(4):196 ~ 200
- 11 任德谦,徐志勤.卷式超滤装置的水洗再生行为的实验研究.水处理技术,1986,12(4):191 ~ 192
- 12 陆 柱.水处理中的化学清洗技术.净水技术,1988(3):1 ~ 4

Controlling and treating of membrane fouling in UF device

Zhu Shengjie

(Huzhou Water Treatment Equipment Factory, Huzhou 313000)

Abstract The problems which often happened when the UF device was used, and the reasoning of these problems were described. The physical and chemical methods for controlling and treating the UF membrane fouling were also discussed.

Key words UF device UF membrane concentration polarization membrane fouling