

APA 反渗透膜化学清洗技术研究

管国斌¹, 沙正国¹, 郑华智¹, 孔亮¹, 章书维¹, 柯从玉^{2*}

(1. 江苏核电有限公司, 江苏连云港 222041; 2. 西安石油大学, 陕西西安 710065)

摘要:江苏田湾核电站的 3、4 号机除盐水厂房反渗透系统运行中出现压差增大、产水量过低以及脱盐率下降等问题。通过对水质及垢样分析发现, 由于水样中的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度都较高, 导致膜系统 CaCO_3 结垢严重。根据结垢原因, 通过单因素及正交实验筛选出最优酸液清洗配方为 0.1% HCl+2% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ +0.01% SDBS+0.05% AEO₅+0.05% MSDS, 采用该配方进行一步清洗可使膜通量恢复率达到 95.25%, 跨膜压差下降了 58.3%, 清洗效果良好。

关键词: 反渗透膜; 超滤膜; 膜清洗; 化学清洗

中图分类号: TQ051.893

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0160-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.033

Study on chemical cleaning technology for APA reverse osmosis membrane

GUAN Guo-bin¹, SHA Zheng-guo¹, ZHENG Hua-zhi¹, KONG Liang¹,
ZHANG Shu-wei¹, KE Cong-yu^{2*}

(1. Jiangsu Nuclear Power Co., Ltd., Lianyungang 222041, China;

2. Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: During the operation of the reverse osmosis membrane system in the demineralized water plant of unit 3 and 4 of Jiangsu Tianwan Nuclear Power Plant, there happens some problems, such as higher differential pressure, lower water production and the decreased desalination rate. It is found through analyzing water quality and scale sample that CaCO_3 scaling in the reverse osmosis membrane system is serious due to high concentration of Ca^{2+} and HCO_3^- in water samples. According to the cause of scaling, the optimal acid cleaning formula -0.1% HCl+2% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ +0.01% SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate)+0.05% AEO₅+0.05% MSDS (isothiazolinone) is obtained through single factor and orthogonal experiment methods. By using this formula for one-step cleaning, the membrane flux recovery rate can reach 95.25%, and the transmembrane differential pressure can be reduced by 58.3%.

Key words: reverse osmosis membrane; ultrafiltration membrane; membrane cleaning; chemical cleaning

膜分离技术是一种使用半透膜实现选择性分离的技术, 具有耗电量低、过滤效率高及操作简单等优点^[1], 现已广泛应用于饮用水纯化、苦咸水除盐以及油田污水处理等各个方面^[2-3]。随着我国水处理技术的发展, 膜分离技术的应用也越来越广泛。然而, 在膜分离技术使用过程中, 膜污染问题会造成膜通量下降、分离性能降低、系统压降增大以及能耗增大等危害。若不及时对膜表面的污染进行清理, 会对膜造成一系列的不可逆损害, 从而大大缩短膜的使用寿命^[4-6]。因此, 在膜使用过程中需要对其进行及时有效的清洗和维护, 其中化学清洗是目前最为有效的方法^[7-11]。然而, 由于导致膜污染的因素较多, 而且形成的污垢成分也较复杂, 因此对应的清洗配方和工艺也存在较大差异, 这也是膜分离技

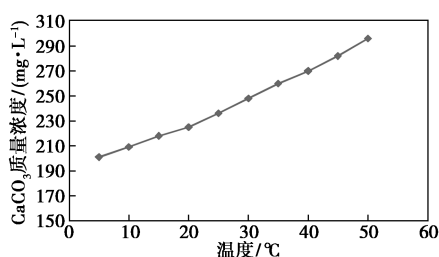
术中存在的一个技术难点^[12-14]。

江苏田湾核电站的 3、4 号机除盐水厂房除盐水系统选用了成熟可靠的超滤以及反渗透技术, 超滤系统和反渗透系统采用的膜材料分别为聚醚砜树脂 (PES) 和芳香聚酰胺 (APA)。由于田湾核电采用水源为地表水, 受季节变化、水质和其他污染等多重因素的影响, 造成膜表面污垢具有多样性及结垢严重等特点, 目前反渗透系统已经出现压差增大、产水量过低以及脱盐率下降等问题。利用现有的盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH) 等常规化学药品和清洗技术不仅配液和操作流程繁琐, 而且清洗效果不佳, 导致膜系统清洗频繁。采用项目外包不利于清洗工艺的掌握, 影响机组的用水安全, 在面向膜化学清洗工艺要求高、药品配方不公开、生产成本增加的情况

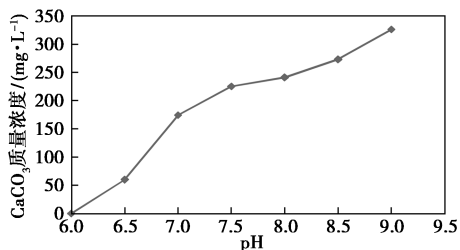
收稿日期: 2022-02-19; 修回日期: 2022-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21676215); 陕西省教育厅科研计划项目 (20JY057)

作者简介: 管国斌 (1982-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向为水处理, guangb@cnnp.com.cn; 柯从玉 (1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向为污水处理技术, 通讯联系人, key@xsyu.edu.cn。



(a) 结垢趋势受温度的影响



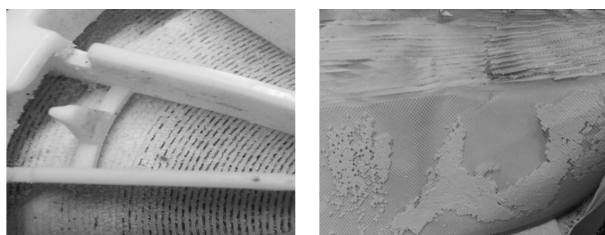
(b) 结垢趋势受 pH 的影响

图 2 APA 反渗透膜浓水入口水样结垢预测趋势

度升高而升高。同样 pH 也显著影响其结垢趋势, 当 pH 控制在 6.0 左右时无结垢趋势, 而当 pH 大于 6.5 时 CaCO₃ 结垢趋势显著增加, pH 越高, 结垢趋势越显著。因此, 针对反渗透入口水样, 可控制温度低于 25°C 且 pH 在 6.0 左右, 这样便可以有效避免或减少 CaCO₃ 垢的生成。

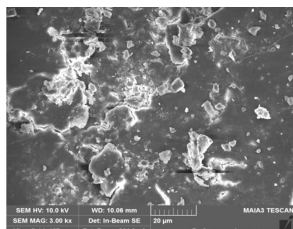
2.1.3 垢样表观分析

使用电锯将膜外壳切开, 取出被污染 APA 反渗透膜进行表观分析, 见图 3。



(a) 反渗透膜进水端结垢情况

(b) 反渗透膜表面结垢情况



(c) 反渗透膜表面垢样扫描电镜图

图 3 反渗透膜结垢效果图

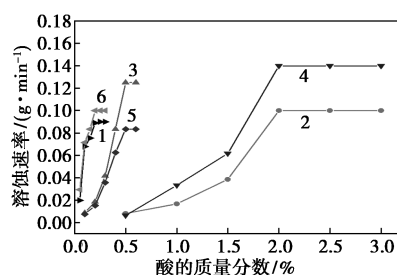
由图 3(a) 和图 3(b) 可以明显看出, APA 反渗透膜结垢非常严重, 膜表面附着较厚的一层白色粉末状固体物质, 质地较为疏松, 用手轻轻触碰便会脱落。采用扫描电镜放大 3 000 倍[图 3(c)] 可以看出片状堆积的晶体。由晶体形状结合能谱分析获得

垢样中的主要元素为 C、O、P 及 Ca, 相对含量分别为 7.17%、33.47%、2.59% 及 56.77%。结合酸溶解实验及灼烧减量法分析可以确定膜污染物的主要成分是 CaCO₃ 垢, 此外, 还有少量 Mg、Ba、Sr、Fe、有机物及胶体污染, 其中 CaCO₃ 含量达到 90% 以上。

2.2 清洗配方筛选优化

2.2.1 酸液体系筛选

实验以盐酸、硝酸、磷酸、柠檬酸、甲酸及对甲苯磺酸为研究对象, 通过测试不同酸在不同浓度下对 CaCO₃ 垢样的溶蚀速率来对酸液种类进行筛选。结果如图 4 所示。



1—硝酸;2—对甲苯磺酸;3—甲酸;4—柠檬酸;5—磷酸;6—盐酸

图 4 6 种酸液不同浓度梯度下对垢样的溶蚀率

从图 4 可以看出, 针对实验中的 6 种酸, 当其质量分数低于 0.25% 时, 盐酸和硝酸对垢样的溶蚀速率最高, 且溶蚀速率随酸液质量分数的增加而显著增大, 最终分别稳定在 0.10 和 0.09 g/min; 当酸液质量分数大于 0.25% 时, 甲酸和磷酸的溶蚀速率才开始显著增加, 在酸液质量分数为 0.5% 时溶蚀速率达到最大, 分别为 0.12 和 0.08 g/min; 而柠檬酸和对甲苯磺酸在酸液质量分数达到 0.5% 以上时对垢样才有明显的溶蚀效果, 而且其溶蚀速率随着酸液浓度的增加而缓慢增加, 当其质量分数达到 2.0% 时溶蚀速率最大, 分别为 0.14 和 0.10 g/min。

经这 6 种酸清洗前后的膜通量变化见图 5。其中盐酸的清洗效果最好, 清洗后的膜通量提升了 76.55%, 其次是柠檬酸和硝酸, 膜通量提升率分别为 51.55% 和 51.11%, 而其他 3 种酸的膜通量恢复率都低于 50%。

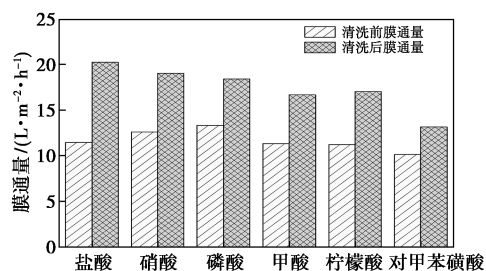


图 5 不同酸清洗膜前后膜通量变化

由于盐酸和硝酸是强酸,因此其对 CaCO_3 垢具有很高的溶蚀速率,但由于膜清洗时清洗液的 pH 不能低于 2,因此这两种酸只能在很低的浓度下使用,导致其不适合单独用于对结垢比较严重的膜进行清洗,因为在清洗过程中加入的酸会很快被消耗掉,需要不断地补充,这样不仅会大大延长膜清洗时间,而且操作繁琐,故只适用于结垢较轻的膜清洗。另外,由于硝酸为氧化性酸,因此也不太适合于 APA 浓水反渗透膜。柠檬酸虽然酸性较弱,在低浓度时清洗效果较差,但当其浓度增加到 2.0% 时同样对碳酸盐垢有较高的溶蚀速率,甚至比盐酸还快,更重要的是较高浓度的柠檬酸不仅具有较高的酸容量,而且对垢样中的一些高价金属离子具有较强的络合作用,因此清洗效果甚至优于盐酸;另外,其对膜不会造成伤害,可以用柠檬酸对膜进行较长时间的浸泡,故在结垢严重的情况下采用柠檬酸的效果更好。

在实际应用过程中,可以采用低浓度的盐酸和较高浓度的柠檬酸复配使用,这样既可以发挥盐酸对某些垢样的快速溶解,又能发挥柠檬酸对垢样的持续溶解作用,从而更好地达到对 APA 反渗透膜的彻底清洗。

2.2.2 表面活性剂筛选

由膜污染分析可知,被污染的反渗透膜表面除了无机垢外,还有少量的有机垢,而这些有机垢通过单纯的酸洗很难彻底清理掉,因此需要加入表面活性剂进行辅助清洗。由于在酸洗体系中只能使用阴离子或非离子表面活性剂,因此实验选用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、曲拉通 X-100(Triton X-100, 辛基苯基聚氧乙烯醚)及脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO₅) 3 种表面活性剂进行筛选优化,分别测定其单独使用以及复配体系在不同浓度下的接触角,实验结果见图 6。

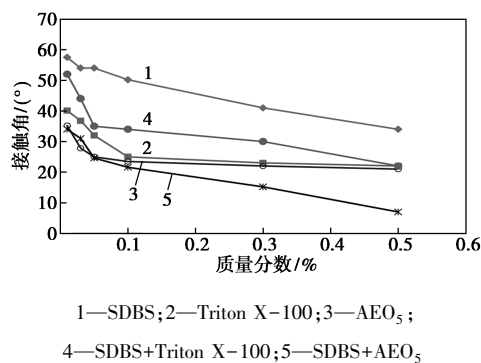
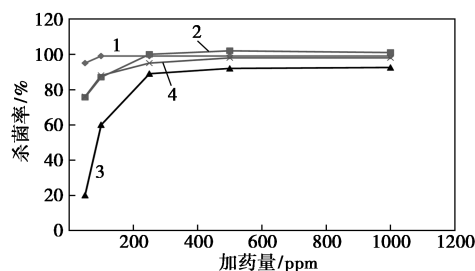


图 6 优选出的表面活性剂复配后与膜之间的接触角

从实验结果可以看出,在单独使用时,表面活性剂 AEO₅ 的接触角最低,表明效果最好,其次是曲拉通 X-100 和 SDBS,但当将 SDBS 分别与曲拉通 X-100 和 AEO₅ 复配使用时,前者的接触角反而增大,而后者的接触角相对于单剂进一步降低,表明 SDBS 与 AEO₅ 复配后可以发挥二者间的协同作用,因此应用效果也会更好,当二者复配的质量分数为 0.5% 时接触角达到最低,为 6.79°。但考虑到清洗效果及性价比的问题,实验可采用 0.05% 的 SDBS+AEO₅ 作为 APA 反渗透膜清洗的复配表面活性剂。

2.2.3 杀菌剂筛选优化

实验分别以异噻唑啉酮(MSDS)、甲醛(CH_2O)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)及戊二醛($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)为研究对象,测定其在不同浓度下的杀菌率,结果见图 7。



1—MSDS; 2— CH_2O ; 3— NaHSO_3 ; 4— $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

图 7 不同杀菌剂在不同浓度梯度下的杀菌率

从图 7 可以看出,在加药量为 50 mg/L 时 MSDS 就显示出了良好的杀菌效果,杀菌率达到 97%,远超其他 3 种杀菌剂。当加药量达到 100 mg/L 时其杀菌率达到 100%,而其他杀菌剂浓度需要达到 500 mg/L 以上才具有比较理想的杀菌效果。整体来看,4 种杀菌剂的杀菌率大小依次为: MSDS > $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ > CH_2O > NaHSO_3 。MSDS 之所以具有良好的杀菌效果,是因为所有的细胞生物都以 DNA 为遗传物质,MSDS 可以直接攻击细菌细胞内的 DNA 分子,从而从根源上杀死细菌。除此之外,MSDS 还具有配伍性好、性价比高及毒性小等优点,因此本研究采用 MSDS 作为膜清洗中的杀菌剂。虽然 MSDS 在加量为 100 mg/L 时便可有效杀灭细菌,但适当提高其浓度,还具有黏泥剥离剂的效果,因此在膜清洗时可以考虑使用 0.05% 的浓度。

2.2.4 清洗配方优化

酸洗除垢配方包含酸液、表面活性剂以及杀菌剂。根据正交实验原则,确定除垢剂配方复配研究的 5 个因素,包括盐酸、柠檬酸、SDBS、AEO₅、MSDS,根据常规的清洗经验和药剂使用浓度,分别确定以

上 5 因素的 3 个水平研究值,如表 2 所示。

表 2 酸性清洗剂配方的因素和水平 wt%

水平	因素				
	盐酸	柠檬酸	SDBS	AEO ₅	MSDS
1	0.03	0.05	0.01	0.01	0.01
2	0.10	1.00	0.05	0.05	0.05
3	0.20	2.00	0.10	0.10	0.10

根据静态化学清洗实验方法,以膜通量提升率作为考察指标,按照 L27 (3¹³) 正交实验表进行实验。结果获得最佳清洗效果的组合为:0.1% 盐酸+2% 柠檬酸+0.01% SDBS+0.05% AEO₅+0.05% MSDS。该配方在清洗中可以得到更高的膜通量,清洗效果最好。

2.2.5 响应曲面法优化清洗参数

针对膜清洗工艺中温度、压力和时间 3 个参数,以有机和无机污染的反渗透膜为研究对象,采用 Design Expert7.0 软件中的 Box-Behnken Design 部分进行响应面实验,从而确定各因素之间的交互作用对酸液配方清洗效果的影响,结果见图 8。

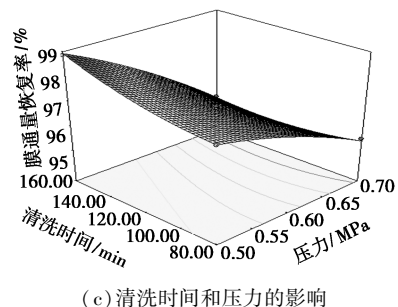
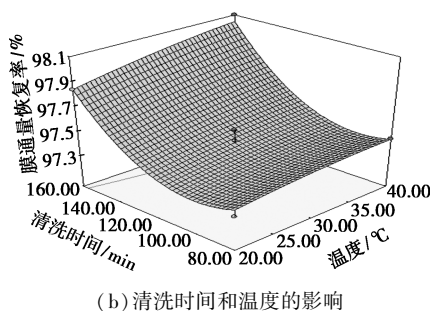
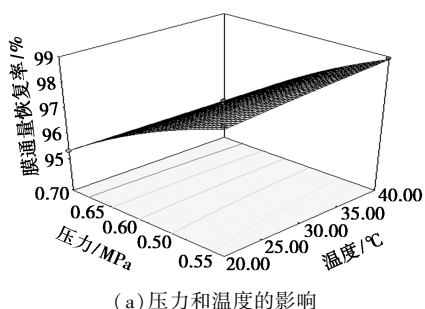


图 8 清洗时间、温度和压力对酸液清洗膜通量恢复率的响应曲面图

从图 8 中可看出,在酸性除垢剂清洗过程中,当清洗时间一定时,清洗压力比温度对膜通量恢复率影响更大,随着清洗压力的增加膜通量恢复率减小,故清洗时应在低压高流速下进行。当清洗压力一定时,清洗时间比清洗温度对清洗效果的影响更为明显,在清洗 100 min 后有明显的上升,此刻无机垢经过酸性清洗剂浸泡更易脱落,膜通量很快提升。当清洗温度一定时,清洗压力比温度对膜通量恢复率的影响更显著。经过软件的模拟与分析,酸性除垢剂对膜通量变化影响显著程度为:压力>时间>温度。

使用软件模拟酸性除垢剂最佳使用条件:温度 30℃、压力 0.50 MPa、清洗时间 160 min,此时膜通量恢复率达 99.86%。

2.3 清洗效果评价

为了评价本研究优化得到的清洗配方对反渗透膜的清洗效果,实验采用该清洗配方对污染后的反渗透膜进行一步清洗,清洗前后跨膜压差和膜通量变化见图 9。

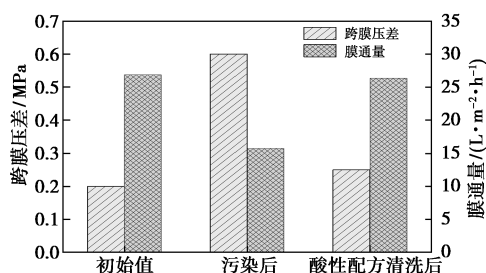
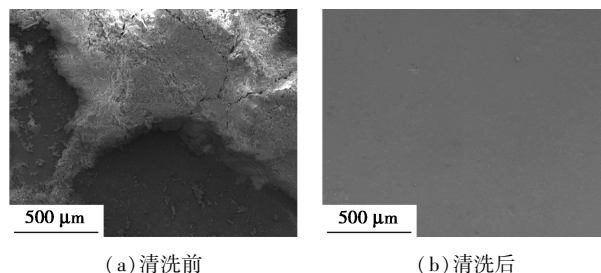


图 9 APA 浓水反渗透膜清洗前后跨膜压差、膜通量变化

从图 9 可以看出,反渗透膜在经过长时间使用后,跨膜压差显著升高,膜通量降低,说明膜污染严重。采用复配的酸性清洗配方对 APA 反渗透膜进行一步清洗后,膜通量恢复率可达到 95.25%,跨膜压差也从污染后的 0.6 MPa 恢复至 0.25 MPa,完全达到清洗要求,效果显著。对清洗前后的反渗透膜进行扫描电镜分析,见图 10。



(a) 清洗前 (b) 清洗后

图 10 APA 反渗透膜清洗前后扫描电镜图

通过扫描电镜分析发现,污染较为严重的反渗

透膜在经过一步化学清洗后,大量的 CaCO_3 无机垢被清洗掉,膜面上无明显颗粒物以及 CaCO_3 晶体堆积。清洗后的膜表面变得光滑平整。通过能谱分析未检出 Ca、P 元素,说明采用复配的酸性清洗配方可一步实现对反渗透膜的彻底清洗。

3 结论

(1) 田湾核电 3、4 号机除盐水厂房反渗透系统结垢较为严重,其中无机垢主要为 CaCO_3 ,其含量达到 90% 以上。原因是来水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量较高,在长期运行过程中逐渐形成 CaCO_3 垢,最终使反渗透膜跨膜压差显著升高,膜通量下降。通过控制温度低于 25°C ,且 pH 为 6.0 左右,便可以有效避免或减少 CaCO_3 垢的生成。

(2) 通过实验筛选出的最佳清洗配方为:0.1% 盐酸 + 2% 柠檬酸 + 0.01% SDBS + 0.05% AEO_5 + 0.05% MSDS。采用该配方可使膜通量恢复率达到 95.25%,跨膜压差下降 58.3%,清洗效果良好。

(3) 该清洗配方由不同功能的清洗药剂通过复配优化得到,只需要配制一种清洗液,便可一步实现对无机垢、有机垢及胶体的清洗及杀菌作用,有效克服了传统清洗方法的复杂操作流程。

参考文献

- [1] 黄维菊,魏星.膜分离技术概论[M].北京:国防工业出版社,2008:1-55.
- [2] 赵庆山.膜分离技术在水处理方面的应用[J].中国新技术新产品,2019,(6):55-56.
- [3] 王榴,蒙义舒.膜分离技术的应用现状及研究进展[J].现代矿业,2016,32(11):239-240,244.
- [4] Kucera J. Biofouling of polyamide membranes: Fouling mechanisms, current mitigation and cleaning strategies, and future prospects[J]. Membranes, 2019, 9(9): 111-192.
- [5] 沈悦啸,王利政,莫颖慧,等.膜污染和膜材料的最新研究进展[J].中国给水排水,2010,26(14):16-22.
- [6] 李永红,张伟,张晓健,等.超滤膜的污染控制研究进展[J].中国给水排水,2009,25(2):1-4.
- [7] 王冬梅,叶治安,程家庆,等.反渗透污堵与清洗对策分析[J].工业水处理,2015,(9):107-109.
- [8] 林帅.反渗透膜清洗药剂和设备的研究[J].分析仪器,2021,(3):80-84.
- [9] Ibrar I, Yadav S, Altaee A, et al. Treatment of biologically treated landfill leachate with forward osmosis: Investigating membrane performance and cleaning protocols[J]. Science of The Total Environment, 2020, 744. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140901.
- [10] 刘亚兵.延长反渗透系统化学清洗周期的研究[J].化工管理,2020,(17):201-202.
- [11] 黄丽金.反渗透系统运行污堵诊断分析[J].能源与环境,2021,(1):80-82.
- [12] 向磊,陈刚.热电厂反渗透系统污堵原因解析及处理[J].工业用水与废水,2021,(1):40-42.
- [13] 李洋.化工废水处理中反渗透膜污染的产生及清洗研究[J].煤炭与化工,2021,(4):157-160.
- [14] Jafari M, D'Haese A, Zlopasa J, et al. A comparison between chemical cleaning efficiency in lab-scale and full-scale reverse osmosis membranes: Role of extracellular polymeric substances (EPS)[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 609: 1-9. ■
- [39] 郑志雯.生物医用聚合物材料表面功能化构建及抗蛋白吸附研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [40] Bayramoğlu G, Yılmaz M, Batislam E, et al. Heparin-coated poly(hydroxyethyl methacrylate/albumin) hydrogel networks: In vitro hemocompatibility evaluation for vascular biomaterials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(2): 749-757.
- [41] 黄佳磊,郁李胤,王境鸿,等.可持续抗非特异性蛋白质吸附的凝血酶响应型水凝胶涂层[J].高分子学报,2021,52(9):1118-1128.
- [42] Xia Y, Cheng C, Wang R, et al. Surface-engineered nanogel assemblies with integrated blood compatibility, cell proliferation and anti-bacterial property: Towards multifunctional biomedical membranes[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(20): 5906-5919.
- [43] Alexandre N, Costa E, Coimbra S, et al. In vitro and in vivo evaluation of blood coagulation activation of polyvinyl alcohol hydrogel plus dextran-based vascular grafts[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2015, 103(4): 1366-1379.
- [44] Chung Y M, Jung M J, Lee M W, et al. Surface modification effects on film growth with atmospheric Ar/Ar+O₂ plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174-175: 1038-1042.
- [45] 李辉,陈群清,李少彬,等.改良小口径人工血管的血液相容性研究[J].中国医学创新,2013,10(15):10-12.
- [46] Motlagh D, Yang J, Lui K Y. Hemocompatibility evaluation of poly(glycerol-sebacate) in vitro for vascular tissue engineering[J]. Biomaterials, 2006, 27(24): 4315-4324.
- [47] 潘仕荣,黄宝鑫,贾磊,等.聚六亚甲基碳酸酯聚氨酯脲的抗凝血性[J].中山大学学报(医学科学版),2005,26(1):88-91,94. ■

(上接第 159 页)