

SHUANGMOFA SHUICHULI
YUNXING GUZHANG JI ZHENDUAN

双膜法水处理 运行故障及诊断

郑书忠 陈爱民 滕厚开 聂明 等编著



化学工业出版社

SHUANGMOFA SHUICHULI
YUNXING GUZHANG JI ZHENDUAN

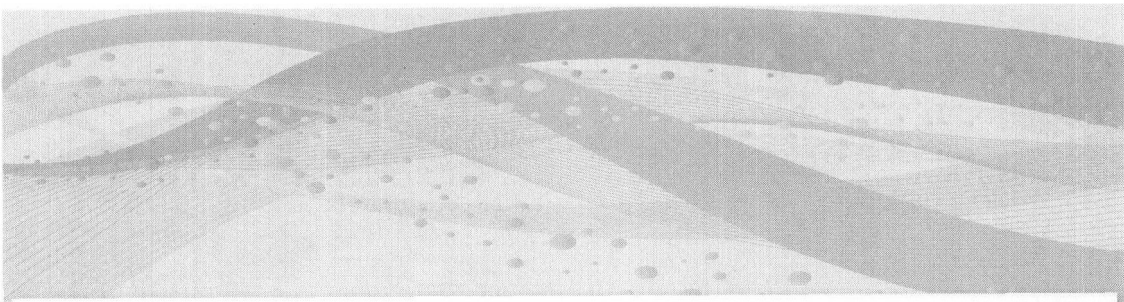
双膜法水处理 运行故障及诊断

郑书忠 陈爱民 滕厚开 聂明 等编著



化学工业出版社

·北京·



前言

膜分离技术被认为是 21 世纪最有发展前途的高新技术之一，目前已广泛应用于生活饮用水、生活污水和工业废水处理等各个领域。但是膜法水处理工程的长期稳定运行一直是其主要的技术难题和瓶颈，尤其是双膜法在处理工业废水方面，因废水中污染物种类千差万别，常常导致双膜法工业废水处理工程刚建成几个月就导致污堵、产水率降低，无法恢复，有些工程运行仅 1~2 年就瘫痪，无法正常运行，被迫更换膜元件，造成严重的经济损失。

在国家科技部“十五”重大科技专项的支持和推动下，十年来，我们一直致力于膜法在工业节水和废水回用工程的应用研究，取得了可喜的进步，尤其在双膜水处理工程长周期运行方面，积累了许多宝贵的经验。例如天津某污水厂采用双膜法工艺处理生活污水，UF 为进口 PVDF 材质膜元件，但运行过程中仍因细菌黏泥的严重滋生造成了污堵，在线清洗很难恢复膜元件产水性能，被迫更换了新的超滤膜，我们通过对污染物的剖析和研究，制定了有针对性的清洗方案，采用表面活性剂清洗结合杀菌剥离的方式对超滤膜进行了处理，恢复了膜元件的产水性能。众所周知，反渗透系统投加阻垢剂来抑制垢类污染物对膜元件的污堵，但是如果药剂投加不当或与系统中其他化学品不兼容，阻垢剂也会导致膜污堵，这种情况必须采用特殊清洗才能恢复膜元件性能，因此必须根据不同的污水水质、不同类型的反渗透膜、不同的处理工艺等工况条件，选用不同的膜用化学品，才能在充分发挥其阻垢效能的同时，不会引起反渗透系统的污染。最初的双膜是作为一种消耗品使用的，一般膜厂家规定 3~5 年的使用寿命，其实，只要采取专业的处理方案和正确的维护手段，超滤和反渗透膜元件的寿命都可以达到 10 年以上甚至更久，只是反渗透膜的脱盐率会随运行年限的增加有所衰减。很多同行的朋友希望我们把这些成功的经验总结起来，与大家共同分享，以推动膜法在工业节水和废水资源化方面的应用。

在广大合作伙伴的大力支持下，经过一年多的努力，我们将近十年来在双膜水处理工程运行中遇到的问题和处理对策，以案例的形式进行总结，写成此书，希望能给广大从事水处理工作者一些借鉴和帮助。因知识有限，书中不足之处在所难免，请广大读者给予批评和指正。

编著者

目 录

第一章 双膜技术梗概

第一节 双膜法基本原理	2
一、超滤和微滤技术	4
二、反渗透技术	12
第二节 双膜工艺膜组件	19
一、超滤膜元件的型式及特点	19
二、反渗透膜元件的型式及特点	27
参考文献	34

第二章 双膜工艺的预处理

第一节 絮凝沉淀	35
一、混凝机理	35
二、絮凝沉淀工艺流程	39
三、絮凝工艺中的沉淀和过滤	40
四、因混凝沉淀而出现的问题及解决方法	41
第二节 机械过滤设备	42
一、石英砂过滤器	42
二、多介质过滤器	47
三、活性炭过滤器	50
四、锰砂过滤器	52
五、高效纤维过滤器	55
六、核桃壳过滤器	58
七、机械过滤器的污染与清洗	61
第三节 膜生物反应器	62
一、膜生物反应器的工作原理	62
二、膜生物反应器的工艺特点	63
三、膜生物组件的清洗	63
第四节 自清洗过滤器	65
一、自清洗过滤器的工作原理	65

二、自清洗过滤器的分类	66
三、自清洗过滤器常见的问题及解决办法	68
四、清洗过滤器选型标准	69
五、清洗过滤器的清洗	70
第五节 保安过滤器	70
一、保安过滤器的原理	71
二、保安过滤器的类型	71
三、保安过滤器的选用原则	72
四、保安过滤器的特点	73
五、应用范围	73
六、保安过滤器的运行	73
七、保安过滤器的清洗	73
参考文献	74

第三章 双膜工艺的后处理技术

第一节 混合离子交换器	75
一、离子交换的原理	75
二、离子交换树脂的基本类型	76
三、离子交换树脂基体的组成	77
四、离子交换树脂的物理结构	78
五、离子交换树脂的离子交换容量	78
六、离子交换树脂的吸附选择性	79
七、离子交换树脂的物理性质	79
八、离子交换器的优缺点	80
九、离子交换处理工艺流程	81
十、离子交换剂污染的形成	82
十一、离子交换树脂常见问题及解决办法	83
第二节 连续电去离子技术	87
一、EDI 的工作原理	87
二、EDI 装置的进水要求	88
三、EDI 技术的特点	88
四、EDI 的清洗	89
参考文献	94

第四章 超滤膜的污染和清洗

第一节 超滤系统的污染	96
一、引发超滤重度污染的原因	97
二、超滤污堵原因的剖析	101
第二节 超滤系统的清洗	108
一、UF 膜系统清洗的必要性	108
二、UF 膜系统的清洗条件	109

三、UF 膜组件的常规在线清洗	112
四、UF 系统在线化学清洗	115
五、UF 离线清洗	117
六、不同材质膜组件的清洗	121
参考文献	123

第五章 反渗透膜的污染和清洗

第一节 反渗透系统的污染	124
一、RO 污染的原因	124
二、反渗透污染物的种类	126
第二节 反渗透系统的清洗	141
一、RO 膜系统清洗的必要性	141
二、RO 膜系统的清洗条件	143
三、常规清洗	144
四、专业在线化学清洗	152
五、离线清洗	153
六、典型重度污染物的清洗	155
七、修补	159
参考文献	159

第六章 双膜技术典型运行实例

第一节 高温地区反渗透系统的合理化改造	160
一、原系统运行状况分析	160
二、系统改造	161
三、反渗透设备诊断及化学清洗	163
四、保安过滤器系统诊断及更换	164
五、1# 和 2# 反渗透设备改造清洗后的连续运行	165
六、小结	165
第二节 双膜法处理含油污水的问题及对策	166
一、大庆某炼化公司污水处理流程	166
二、双膜技术在运行过程中存在的问题及解决办法	167
三、RO 系统其他污堵的形式及原因	169
四、小结	170
第三节 矿井疏干水处理系统污染的问题及解决对策	171
一、系统概况	171
二、系统工艺过程存在的问题	172
三、针对性措施	173
四、运行状态的改善	175
五、几点建议	176
第四节 超滤离线清洗堵丝	177
一、系统概述	177

二、运行中出现的问题	178
三、问题的解决	180
四、几点建议	181
第五节 反渗透膜现场离线清洗	182
一、系统概况	182
二、系统存在问题的分析	182
三、解决的方法	182
四、清洗过程	184
第六节 纳滤膜的污染问题及解决方法	187
一、废水处理工艺流程	188
二、纳滤膜进水水质情况	188
三、纳滤膜在运行中遇到的污染	188
四、纳滤系统长周期运行的管理经验	190
五、小结	192
第七节 反渗透系统无机盐结垢问题及对策	192
一、系统概况	192
二、反渗透系统中存在的问题	193
三、改进后的工艺流程和措施	195
四、运行效果	196
第八节 药剂不兼容引起的反渗透膜污堵问题及解决方法	196
一、系统概况	196
二、在线清洗	197
三、药剂兼容性对比试验	199
四、工艺的合理化建议	200
第九节 二次絮凝沉积引起的反渗透膜污染问题及对策	201
一、系统概况	201
二、工艺流程	202
三、污染的直观现象	202
四、污染的结果	203
五、污染的原因	204
六、解决办法	204
七、小结	204
第十节 含油凝结水过滤滤芯的清洗	205
一、工艺流程	205
二、常规的收集凝结水方式	205
三、除油滤芯的清洗	207
四、清洗步骤	207
第十一节 超滤严重断丝造成反渗透污染的对策	208
一、工艺流程	208
二、运行中的问题	209
三、离线清洗	212

四、在线清洗	213
五、建议	215
第十二节 线绕、喷熔、大通量滤芯的清洗回用	215
一、滤芯的分类	215
二、滤芯的污染	217
三、滤芯污堵的排除实例	218

附录一 反渗透膜膜用阻垢剂性能评价试验方法	
-----------------------------	--

附录二 反渗透系统膜元件清洗技术规范	
--------------------------	--

第一章 双膜技术梗概

水的脱盐膜分离技术诞生于 20 世纪 60 年代初, 经过 50 年的发展, 目前已成为工业过程中不可缺少的、最实用的分支之一。1960 年美国加利福尼亚大学的 Yuster、Loeb 与 Sourirajan 制成了第一张高脱盐率、高透水率的非对称型醋酸纤维素膜, 从此反渗透 (RO) 技术进入了工业化阶段, 使膜技术得到了发展。如今 RO 膜已形成系列产品, 可用于地下水、高盐水、污水、甚至垃圾渗透液的处理。从 20 世纪 90 年代初开始, 反渗透技术在全球进入了更加广泛和高速的开发与应用时代, 反渗透膜产品也开始进入大规模工业化生产阶段^[1]; 同时, 随着外企进入中国, 小型反渗透技术也随之而来, 90 年代末, 国内开始大规模发展, 不但其使用广泛发展, RO 的制作技术也在国内逐步发展成熟起来。

超滤 (UF) 技术是为反渗透 (RO) 技术的预处理配套的。最早 RO 的功能主要是脱盐, 来水主要为地下水, 属杂质含量较低的水源; 而污水、海水、黑水、湖水等有机物或杂质含量高的水源, RO 由于污染程度高而不能连续运行, 为了达到 RO 进水的 SDI 要求, 超滤可以作为 RO 的预处理。微滤的研究始于 20 世纪 20 年代的德国, 1908 年, 法国化学家布兰登伯首先发明了规模化生产硝化纤维滤膜的工艺, 并于 1921 年获得了专利。1925 年, 在哥丁根 Sigmondy 成立了世界上第一个滤膜公司, 专门生产和经销滤膜。第二次世界大战后, 德国用孔径 $0.5\mu\text{m}$ 的滤膜监测自来水中的大肠杆菌, 英国、美国等国家也开展了深入的研究。我国滤膜的研制起步于 20 世纪 70 年代的医药用膜, 80 年代海洋研究所已有产品替代进口。膜过滤以其无相变、能耗低、设备简单、占地少等优点, 在很多领域受到关注。微滤膜在所有的膜过滤中是应用最广、经济价值最大的技术, 其销售额高于其他膜过程加起来的总和。

微滤、超滤虽都是在压差下借滤膜进行液体的分离, 但从膜的分离范围来看, 微滤最适合液体介质的降浊、除菌处理, 而超滤主要可用于对低分子溶解物与有机大分子的分离 (通常是指分子量在 500 以上、 10^6 以下的大分子从溶液中分离)。对于反渗透水处理中的预处理来说是分离水中全部的有机物、微生物和胶体颗粒, 由于其过滤的独特性, 被广泛地用于 RO 系统的前处理。

双膜法就是将超滤或微滤 (UF/MF) 和反渗透 (RO) 结合起来的一种水处理方法, 因此称为双膜法。该法目前也可以和生化相结合, 来对污水进行深度处理。对含 COD 较低的工业废水可进行絮凝沉淀, 过滤后进入双膜系统。现今, 双膜技术的用途已越来越广泛, 单套规模也越来越大。在实际使用过程中, RO 部分设计为双级, 然后和电渗析 (EDI) 技术相接。或单级 RO 加离子交换技术, 达到锅炉用水的要求。从运行成本和实际效果来看, 由于 EDI 无需加碱, 双级 RO 和 EDI 的结合更加实用, 发展更为迅速。EDI 技术也是由进口

迅速转化为国产化，投资成本也越来越低。该方法是指污水经过前期处理，达到 UF 进水要求，再经过 UF 处理后能达到 RO 进水要求，整个过程先经过微滤或超滤装置，再经过反渗透脱盐的水处理技术。双膜法主要包括预处理单元和脱盐单元，其中预处理单元指的是以超滤或者连续微滤为主体的单元，主要去除水中的悬浮物，从而达到进入反渗透膜的要求。双膜法的主要处理单元即反渗透单元，经过这一单元，去除水中盐度，对污水进行深度处理，达到回用标准。

膜生物反应器（MBR，从原理上看，MBR 是微滤膜的一种），也是目前应用较为广泛的膜工艺。MBR 是一种将生化反应器和膜分离相结合的高效污水处理系统，它采用超滤/微滤替代常规的生化工艺的二沉池，既有一体式（淹没式）MBR 的形式，还有分置式的 MBR 形式。MBR 通常采用 UF、MF 膜，具有处理效率高、分离效果好、占地少、操作简便且易实现自动化控制等特点，在废水处理领域应用也越来越广泛。

双膜与 MBR 作为新型的膜工艺技术，在目前集成的技术上将很大程度取代传统的分离技术，达到节能降耗、提高产品质量的目的。在水处理领域具有广阔的发展前景，膜技术及与作为水资源综合利用和污水回用的核心技术，对保护环境、实现污水资源化具有重大意义，膜技术的应用和发展正迎来前所未有的机遇。



第一节 双膜法基本原理

膜（membrane），通俗地讲，可以说是一种过滤物质，更确切地讲是半透膜，它是一种薄层物质。当有一定的推动力作用于膜两侧时，它能按照物质的物理化学性质使该物质分离。常见的膜分离技术有反渗透（RO）、超滤（UF）、微滤（MF）、透析（dialysis）、电渗析（EDI）以及渗透汽化（PV）、纳滤膜（NF）等，还有些相关分离方法的出现大大地促进了膜技术在分离领域中的应用。这些膜技术已在废水处理、海水淡化、湿法冶金、食品保鲜和环境保护等方面得到了广泛的应用。在高新技术领域中，如生物技术、药物学和生物医学等方面，膜技术的应用也已崭露头角。在膜技术中，超滤和反渗透这两种膜技术的发展最为迅速，常常作为污水的三级处理技术，使污水得到再生和利用。因此常被大家称为“双膜”系统。

我国自 1958 年开始进行离子交换膜技术的开发，到如今已相继建立了超滤、反渗透的重点实验室和生产基地，使国产膜技术开发也取得了巨大的进展，目前国产超滤膜已在应用中占有重要的一席之地。从 20 世纪 60 年代不对称膜问世以来，人们对膜技术的兴趣不断增加；尤其进入 21 世纪后，膜分离技术已经成为研究开发和大规模应用的热点课题。建设和和谐社会的目标、可持续发展的要求、水资源的匮乏和膜技术的高效能已经有机地结合在了一起。

膜技术与其他技术的集成将在很大程度上取代目前采用的传统分离技术，达到节能降耗、提高产品质量的目的；作为水资源综合利用和污水回用的核心技术，膜技术的应用和发展正迎来前所未有的机遇。

膜分离技术的基础是分离膜。分离膜是具有选择性透过性能的薄膜，某些分子（或微粒）可以透过薄膜，而其他的则被阻隔。这种分离总是要依赖于不同分子（或微粒）之间的某种区别，最简单的区别是尺寸大小，三维空间之中，什么尺寸的分子都有。当然分子（或微粒）还有其他的特性差别可以利用，比如荷电性（正、负电）、亲和性（亲油、亲水）、溶解性等。按照阻留微粒的尺寸大小，液体分离膜技术有反渗透（亚纳米级）、纳滤（纳米级）、超滤（10nm 级）和微滤（微米和亚微米级），另外还有气体分离、渗透蒸发、电渗

透脱盐工艺处理，可以有效截流包括钠和氯离子在内的所有物质，因此微滤+反渗透的“双膜法”工艺甚至可以去除病毒微生物。

一、超滤和微滤技术

(一) 超滤和微滤

超滤和微滤是在压差推动力作用下，借助膜对水溶液中的物质进行分离的过程。

微滤和超滤的过滤过程常是以直流过滤方式（包括表面过滤、深度过滤）和错流过滤方式进行的。研究者认为大多数物理过程的模型可分成扩散型或流体力学模型两类。具有代表性传质过程的机理主要是渗透压模型和沉积模型，或是以直接阻留、惯性沉淀、拦截、扩散、静电作用等机理解释的模型。

微滤膜和超滤膜最明显的差异是孔径的不同。微滤膜一般指孔径在 $0.02\sim 10\mu\text{m}$ 的滤膜，高度均匀，具有筛网特征的多孔固体连续相。而超滤膜的孔径为 $0.002\sim 1\mu\text{m}$ ，在进行分离时微滤膜和超滤膜的压力也各自分别为 $0.01\sim 0.3\text{MPa}$ 和 $0.2\sim 1.0\text{MPa}$ 。如图 1-2 所示为膜工艺与膜孔径和推动压力的关系。

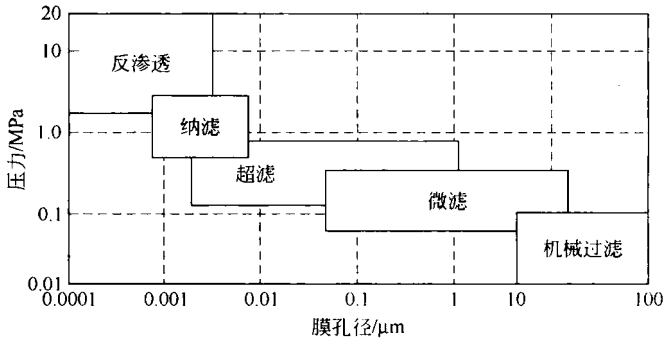


图 1-2 膜工艺与膜孔径和推动压力的关系

微滤膜多为对称膜，近年来的发展又出现了非对称膜。最常见的微孔是曲孔，结构类似于内有相连孔隙的网状海绵，还有一种毛细孔，膜孔呈圆筒状垂直贯通膜面，膜孔隙率低于 5%，但厚度仅为曲孔型的 1/15。非对称的微滤膜，膜孔呈截头圆锥体状贯通膜面，过滤过程中，原料液流经膜孔径小的一面，进入膜内的渗透液将沿着逐渐加大的膜孔流出，这种结构可促进传质，并防止膜孔堵塞。此外，微孔膜作为筛网状过滤介质，可制成平面膜、管状膜、中空毛细管状膜，也可制成卷式膜。

微滤膜的制备方法很多，用于水处理的微滤膜材料和制造工艺见表 1-2。

表 1-2 用于水处理的微滤膜材料和制造工艺

类 别	膜材料	举 例
纤维素酯类	纤维素衍生物类	醋酸纤维素、硝酸纤维素、乙基纤维素等
非纤维素酯类	聚砜类	聚砜、聚醚砜、聚芳醚砜、磺化聚砜等
	聚酰胺(亚)胺类	聚酰胺、芳香族聚酰胺、含氟聚酰胺等
	聚酯、烯烃类	涤纶、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯腈等
	含氟(硅)类	聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚二甲基硅氧烷等
	其他	壳聚糖、聚电解质等

滤膜在过滤领域里的重要特点如下。

① 使所有比网孔大的粒子全被拦截在膜的表面，克服了常规过滤的深层过滤介质达不到“绝对值”过滤器的问题。

② 孔径均匀，过滤精度高。

微孔滤膜的孔径十分均匀，故为均匀膜，其与反渗透、超滤有明显的不同，其最大孔径与平均孔径的比值一般为 3~4，孔径基本呈正态分布，因而常被作为起保护作用的手段，过滤精度高，分离效率高。

分离效率是微孔膜最重要的特性，该特性受控于膜的孔径和孔径分布。如图 1-3 所示为微孔滤膜与定量分析用滤纸的孔径分布比较。

图 1-3 中微孔滤膜曲线越陡直，孔径分布越好，这是微孔膜的重要特性指标之一。只有达到孔径的高度均匀，滤膜的过滤精度才能达到高度准确。

③ 孔隙率高，流速快。微孔膜的微孔数达每平方厘米 $10^7 \sim 10^{11}$ 个孔，孔隙率在 60%~90% 之间，由于孔隙率高，其对液体的过滤速度在同等过滤精度下，比常规过滤介质快 40 倍。

④ 厚度薄，吸附量小。微孔膜的厚度一般为 90~200 μm ，与一般深层过滤介质比，只有它们厚度的 1/10，因而过滤速度快，过滤时对价格昂贵的被滤物质液体的吸附量极小。

⑤ 无介质脱落，不产生二次污染。微孔膜是均匀、连续的整体结构，没有一般的深层过滤介质可能产生滤材脱落的缺点。

⑥ 颗粒容纳量小，易堵塞。微孔膜阻留颗粒大多数只限于膜表面，因而易被物料中与膜孔径大小相近的微粒或凝胶物质所堵塞，微滤和超滤在处理系统上视水质需要适当采取预过滤，常用 50~200 μm 的自清洗过滤器或筛网。

截留分子量 (MWCO: molecular weight cutoff) 是使用分子量大小表示的超滤膜的截留性能，又称作切割分子量。在能自由通过某种有孔材料的分子中最大分子的分子量即为该材料的截留分子量。大于截留分子量的分子，被材料截留；小于截留分子量的分子，则可自由通过。截留分子量是凝胶过滤介质、半透膜、超滤膜等材料的重要技术参数。

由于直接测定超滤膜的孔径相当困难，所以使用已知分子量的球状物质进行测定。如膜对被截留物质的截留率大于 90% 时，就用被截留物质的分子量表示膜的截留性能，称为膜的截留分子量。我国商品化所选用的超（微）滤膜，截留分子量大约可达 10^5 以上，选用的材料主要是聚丙烯 (PP)、磺化聚醚砜 (PES)，分别作为支持层和活性层。

超滤膜材料及其特性见表 1-3，多采用相转变法制备。

表 1-3 超滤膜材料及其特性

结 构	活性层	支撑层	适用 pH 值	最高温度/℃	MWCO
不对称/复合	PS	PP/聚酯	1~13	90	1000~500000
不对称/复合	PES	PP/聚酯	1~14	95	1000~300000
复合	DAN	聚酯	2~10	45	10000~400000
复合	PA	PP	6~8	80	1000~50000
不对称/复合	CA	CA/PP	3~7	30	1000~50000
复合	PVDF	PP	2~11	70	50000~200000
复合	PE	聚酯	2~12	40	20000~100000

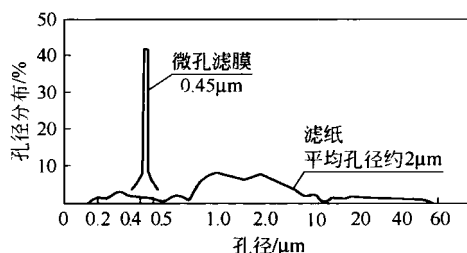


图 1-3 微孔滤膜与分析用滤纸的孔径分布比较

尽管微滤膜、超滤膜设备前设置了必需的前处理装置,但是在运行过程中,膜组件的水通量仍会随运行时间而有所下降,因而要采取经常清洗膜表面的措施,还要定期进行化学清洗。

微滤的连续性过滤就是通过周期性的运行反洗(压缩空气吹扫、水冲洗)过程以达到整体组件的连续过滤。

由于微滤膜的膜孔径不同,通过膜孔的空气泡所需要的压力(称泡点压力)也不同。膜的泡点压力基于空气、水和膜间的相互作用,是通过毛细管现象来解释的。把膜孔也视作毛细管时,毛细管中的水上升的高度与管子的直径成反比,为了克服自然水柱的界面张力从孔隙排除水,所需要的空气压力,可通过下式计算:

$$p = \frac{4\delta \cos\theta}{D} \quad (1-1)$$

式中 p ——水从膜孔内逸出所需要压缩空气的压力, Pa;

δ ——水的表面张力, N/m;

θ ——水与滤膜孔壁之间的接触角, ($^{\circ}$);

D ——膜孔的直径, μm 。

当水与膜间是完全湿润时,接触角视为 0° ,则上式可写为:

$$p = \frac{4\delta}{D} \quad (1-2)$$

由于超滤膜孔径较微滤膜孔径小很多,跨膜压差达 $0.3 \sim 1.0\text{MPa}$,按式(1-2)计算,泡点压力很高。为防止损坏膜,超滤运行中的清洗不能使用压缩空气吹扫,故难以采取连续过滤的方式。在反渗透预处理的实际运行应用中,超滤采用 $0.02 \sim 0.2\mu\text{m}$ 的中空细管式的膜(截留分子量估计为 $10^5 \sim 5 \times 10^5$),这一孔径相当于微滤与超滤的交叉重叠的孔径范围,应用中称这种超滤膜为超微滤膜。选用滤孔为上限的膜,按泡点计算可使用压缩空气而不致损坏膜组件,在运行中,过滤后的水质 SDI 要好于微滤的效果。

国内已有较多的厂商生产微/超滤膜,如杭州、天津等地在采用压缩空气配合脉冲清洗,以 PLC 程序控制的连续方式运行中,这种微/超滤膜与处理方式已取得了较好的效果。

(二) 超滤、微滤在反渗透给水预处理中的应用

微滤、超滤用于反渗透的预处理,在某一程度上,可以取代传统的加次氯酸钠、凝聚、澄清、过滤等过程。但对工业废水和中水来说,在絮凝沉淀后,才能进入微超滤系统,因其还能除去一定量的 COD。微滤一般采用 $0.2\mu\text{m}$ 或 $0.1\mu\text{m}$ 的微孔滤膜,因此可以防止反渗透膜被胶体污堵,同时 $0.2\mu\text{m}$ 孔隙的微滤膜也能将细菌基本滤除。

单纯地对微滤和超滤去除污水中的 COD 来说,其性能大致相当,这是因为在运行中较小的孔径会因运行而遭堵塞,去除 COD 的能力趋于相近,这从聚醚砜膜和 MBR 对污水的 COD 去除率可以看出。现今已有多种专利性的连续微滤成套产品可供选择。目前的连续微滤与传统的杀菌凝聚澄清过滤比较,在技术上有很大的优越性,如设备占地面积小、运行自动化水平高、自用水率低、出水 SDI 值低且稳定、可以适当提高反渗透膜通量同时减少膜元件用量等。但应说明,连续微滤对有机物的去除有限,有必要在进入微滤膜之前加一些助凝剂和凝聚剂,以提高有机物的去除率。

目前,超滤技术的发展已极为成熟,不但在特殊溶液的分离方面有独到的作用,而且在工业给水方面也用得越来越多。例如在海水淡化、纯水及高纯水的制备中,超滤可作为预处理设备,确保反渗透等后续设备的长期安全稳定运行。在食品饮料、矿泉水生产中,超滤也发挥了重要作用。因为超滤不仅去除了水中的悬浮物、胶体微粒和细菌等杂质,还保留了对

人体健康有益的矿物质。

超滤作为一种膜分离技术,其膜为多孔性不对称结构。过滤过程是以膜两侧压差为驱动力,以机械筛分原理为基础的一种溶液分离过程,使用压力通常为 $0.03 \sim 0.6 \text{ MPa}$,筛分孔径从 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$,截留分子量为 $10^3 \sim 5 \times 10^5$ 。

超滤膜孔径为 $2 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ m}$,也可用于预处理。对于海水和苦咸水脱盐而言,超滤、纳滤和微滤均是有效的预处理技术,可脱除大肠杆菌和细菌,并截留分子量为 $10^3 \sim 10^6$ 的物质,膜组件多为中空纤维结构,膜材料为聚丙烯、磺化聚醚砜等。与常规预处理相比,有设计易于标准化、操作易于自动化、无需连续投入化学试剂、节省能耗和人力等优点。实验以中空纤维超滤和微滤膜用于海水反渗透脱盐的预处理,处理后水的胶体浓度低,过程简单、经济。

用超滤作预处理,应先用一个孔径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的过滤器除去其中的悬浮物、铁锈,必要时也可先絮凝,再预过滤。在超滤中,被截留分离的组分,如蛋白质、酶、微生物本身会对膜形成极强的污染,一般可通过调节料液的 pH 值使这些污染组分远离其等电点,减少膜面上凝胶层的形成。加入阻垢剂可防止二价盐沉淀析出。为了减轻滤膜的负担,延长滤膜的使用寿命,进入微滤或超滤组件前,可用化纤绕线型滤芯、玻璃纤维做成的筒式预滤器、砂棒过滤器、自清洗过滤器等进行预过滤。一般大于组件的最小流道尺寸的 $1/5$ 的粒子必须脱除,如卷式组件的进水应经 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 过滤,则中空纤维壳侧进料应经 $5 \mu\text{m}$ 过滤。

在工业水处理中,特别是工业水回用,超滤得到非常广泛的应用,近几年冶金行业、石化、电厂等大型污水处理中都得到应用,在大庆某炼化厂,UF 处理含油废水直接回用循环水。

(三) 超滤、微滤膜处理技术术语

1. 截留分子量 (molecular weight cut off)

膜的一种特性,描述对一种已知进料体系中溶质的公称截留率,即被截留污染物的最小尺寸。

2. 不对称膜 (anisotropic membrane)

人工合成聚合中空纤维,由一层均匀致密的、很薄的外皮层及起支撑作用的海绵状内层结构构成。这层均匀、致密的外皮层起真正截留污染物的作用。

3. 原水 (feed)

进入超滤系统的水,然后分为产水及浓缩液。

4. 浓水或浓缩液 (concentrate or reject)

原水中不能透过膜的那部分,它包含了比原水浓度高的颗粒、胶体、细菌和热原体等杂质。

5. 产水或透过液 (water production)

正常工作时透过滤膜的那部分水,基本上无胶体、颗粒和微生物等。

6. 通量 (透水率) (flux)

产水透过膜的流率,通常表达为单位时间内单位膜面积的产水量,其单位多用 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

7. 浓差极化 (concentration polarization)

引起被排斥的悬浮物在膜表面聚集的现象。纤维内的高剪力(高流速)能降低极化。

8. 透膜压差 (trans-membrane pressure)

简称 TMP,即产水侧和原水进出口压力平均的差异,即膜两侧平均压力差 (average trans-membrane pressure)。

$$\text{膜两侧平均压力} = \frac{\text{进水压力} + \text{浓水压力}}{2} - \text{产水出口压力} \quad (1-3)$$

如全流过滤，则：

$$\text{膜两侧平均压力差} = \text{进水压力} - \text{产水出口压力} \quad (1-4)$$

9. 回收率 (recovery)

$$\text{产水占总原水的百分比(回收率)} = \frac{\text{产水}}{\text{原水}} \times 100\% \quad (1-5)$$

10. 损失率 (loss rate)

因在线酸碱反洗后的水加入调节池后，通过絮凝沉淀再回到沉淀池，故损失率一般为 95% 左右，但多采用 5% 反洗水回至沉淀池经絮凝沉淀达到近乎 100% 回收。

11. 错流过滤 (cross-flow)

进入超滤膜的原水，一部分透过膜成为产水；另一部分浓水沿平行于有效膜面方向流动，进而冲刷掉膜表面的污染物碎片，并最终由膜出口排出。

12. 死端过滤或全量过滤 (dead-end)

进入超滤膜的原水，全部透过膜成为产水。

13. 正洗 (forward wash/rinse)

物理清洗的一种方式。在运行过程中，利用超滤进水泵从进水侧的正洗阀进入，让进入超滤的原水，从浓水排放侧的正洗排放阀排出，全部通过膜并从浓水口排除，进一步冲洗超滤膜表面污堵物，从而冲走膜表面的污染物，也能起到灌水的作用。

14. 反洗 (backwash)

物理清洗的另一种方式。从中空纤维膜丝的产水侧把等于或优于透过液质量的水输向进水侧，与过滤过程的水流方向相反。因为水从反方向透过中空纤维膜丝，使其松解，从而可以冲走膜外表面在过滤过程中形成的污物。

15. 反冲 (back flushing)

反洗的一种，一下把流量增至一定量后，自动回落。

16. 气洗 (air-wash)

让无油压缩空气通过中空纤维膜丝的进水侧表面，通过压缩空气与水的混合振荡作用使其松解，并冲走膜外表面在过滤过程中形成的污物。

17. 循环化学清洗 (cleaning in place-CIP/chemical-cleaning)

通过化学药剂与膜内污染物反应，从而对污染物起到消解和离散作用，最终清洗掉污染物。通过设置清洗水箱、清洗泵、用配置好的酸碱清洗液、杀菌剂或其他化学药剂从进水侧进入超滤，从浓水侧和产水侧回流至清洗水箱，循环进行清洗的方式，以有效去除超滤的污染物。

18. 酸洗

运行中自动加入酸性清洗剂进行清洗。

19. 碱洗 + NaClO

运行中自动加入碱性清洗剂和 NaClO 清洗剂进行清洗。

20. 专业化学清洗 (diffuse chemically wash)

加入专用清洗剂，通过循环流动、浸泡等方式，将膜外表面在过滤过程中形成的污物清洗下来的方式。

(四) 超滤分离的特性

超滤分离有以下特性：

① 分离过程不发生相变化，耗能少；

② 分离过程可以在常温下进行，适合一些热敏性物质如果汁、生物制剂及某些药品的浓缩或提纯；

③ 分离过程仅以低压为推动力，设备及工艺流程简单，易于操作、管理及维修；

④ 应用范围广，凡溶质分子量为 $10^3 \sim 5 \times 10^5$ 或者尺寸大小为 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 的液体，都可以利用超滤分离技术。此外，采用系列化不同截留分子量的膜，能将含有不同分子量溶质的混合液中各组分实行分子量分级。

(五) 超滤与其他常规过滤及微孔过滤的区别

超滤与其他常规过滤及微孔过滤有下列区别。

① 筛分孔径小，几乎能截留溶液中所有的细菌、病原体、病毒及胶体微粒、蛋白质、大分子有机物。

② 能否有效分离除取决于膜孔径及溶质粒子的大小、形状及刚柔性外，还与溶液的化学性质（pH 值、电性）、成分（有否其他粒子存在）以及膜致密层表面的结构、电性及化学性质（疏水性、亲水性等）有关。

③ 整个过程在动态下进行，无滤饼形成，使膜表面不能透过物质，仅为有限的积聚，过滤速率在稳定的状态下可达到一个平衡值而不致连续衰减。

这种过滤膜对大分子溶质的分离主要依赖于膜的有孔性，即膜对大分子溶质的吸附、排斥、阻塞及筛分效应。

(六) 影响超滤性能的因素

制造超滤膜的材质很多，包括：聚偏氟乙烯（PVDF）、聚醚砜（PES）、聚丙烯（PP）、聚乙烯（PE）、聚砜（PS）、聚丙烯腈（PAN）、聚氯乙烯（PVC）等。20 世纪 90 年代初，聚醚砜材料在商业上取得了应用；而 90 年代末，性能更优良的聚偏氟乙烯超滤开始被广泛地应用于水处理行业。因此聚偏氟乙烯和聚醚砜成为目前最广泛使用的超滤膜材料，而聚偏氟乙烯最突出的特点——抗氧化能力十分出众。

聚偏氟乙烯材料的分子结构如图 1-4 所示。

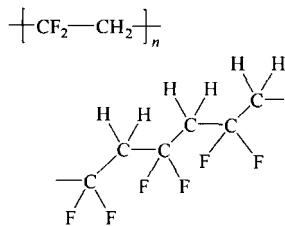


图 1-4 聚偏氟乙烯材料的分子结构

当超滤和微滤用于水处理时，其材质的化学稳定性和亲水性是两个最重要的性质。化学稳定性决定了材料在酸碱、氧化剂、微生物等的作用下的寿命，它还直接关系到清洗可以采取的方法；亲水性则决定了膜材料对水中有机污染物的吸附程度，主要影响膜的通量。

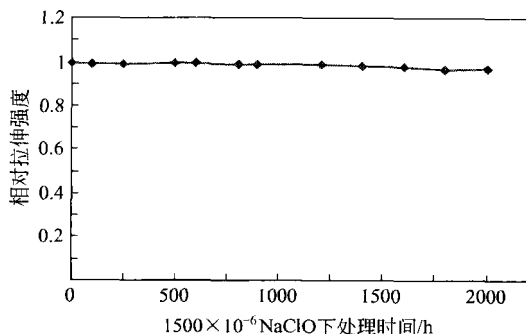


图 1-5 PVDF 材料耐受氧化剂示意

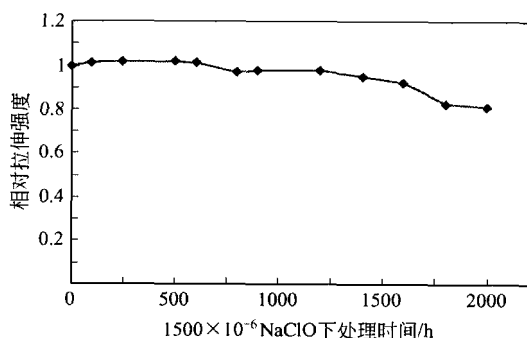


图 1-6 PES 材料耐受氧化剂示意