



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

### 目 录

<b>4-1</b>	序 言.....	<b>4 - 3</b>
<b>4-2</b>	原水分析.....	<b>4 - 3</b>
<b>4-3</b>	结垢控制.....	<b>4 - 6</b>
4-3.1	引 言.....	4 - 6
4-3.2	加 酸.....	4 - 7
4-3.3	加阻垢剂.....	4 - 7
4.3.4	强酸阳树脂软化.....	4 - 7
4.3.5	弱酸阳树脂脱碱度.....	4 - 8
4.3.6	石灰软化.....	4 - 8
4.3.7	预防性清洗.....	4 - 9
4.3.8	调整运行参数.....	4 - 9
<b>4-4</b>	预防结垢.....	<b>4 - 10</b>
4-4.1	预防碳酸钙结垢.....	4 - 10
4-4.1.1	苦咸水水源.....	4 - 10
4-4.1.2	海水水源.....	4 - 10
4-4.2	预防硫酸钙结垢.....	4 - 10
4-4.3	预防硫酸钡结垢.....	4 - 11
4-4.4	预防硫酸锶结垢.....	4 - 11
4-4.5	预防氯化钙结垢.....	4 - 11
4-4.6	预防硅垢.....	4 - 11
4-4.7	预防磷酸钙结垢.....	4 - 11
<b>4-5</b>	预防胶体和颗粒污堵.....	<b>4 - 13</b>
4-5.1	引 言.....	4 - 13
4-5.2	介质过滤.....	4 - 13
4-5.3	氧化 - 过滤.....	4 - 14
4-5.4	在线过滤.....	4 - 15
4-5.5	絮凝 - 助凝.....	4 - 15
4-5.6	微滤或超滤.....	4 - 15
4-5.7	滤芯式过滤.....	4 - 15
4-5.8	其它方法.....	4 - 16
4-5.9	设计和操作考虑.....	4 - 16
<b>4-6</b>	预防生物污染.....	<b>4 - 17</b>
4-6.1	引 言.....	4 - 17
4-6.2	生物污染评估方法.....	4 - 17
4-6.2.1	培养法.....	4 - 17

\* 陶氏化学公司商标

FILMTEC 膜 • FilmTec 公司是陶氏化学公司的全资子公司



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

4-6.2.2	直接细菌计数 .....	4 - 17
4-6.2.3	生物膜检测 .....	4 - 17
4-6.2.4	其它方法 .....	4 - 18
4-6.3	氯杀菌 .....	4 - 18
4-6.3.1	氯化反应 .....	4 - 18
4-6.3.2	氯的投加量 .....	4 - 18
4-6.3.3	海水加氯处理 .....	4 - 19
4-6.4	脱 氯 .....	4 - 19
4-6.5	冲击式杀菌处理 .....	4 - 20
4-6.6	周期性消毒 .....	4 - 20
4-6.7	其它方法 .....	4 - 20
4-6.7.1	微滤或超滤 .....	4 - 21
4-6.7.2	硫酸铜 .....	4 - 21
4-6.7.3	臭 氧 .....	4 - 21
4-6.7.4	紫外照射 .....	4 - 21
4-6.7.5	亚硫酸氢钠 .....	4 - 21
4-6.7.6	粒状活性炭 .....	4 - 21
4-6.8	预处理的设计和操作 .....	4 - 22
4-6.9	选用抗污染膜元件 .....	4 - 22
4-7	预防有机物污染 .....	4 - 22
4-8	预防膜本身的降解 .....	4 - 22
4-9	预防铁和锰的污堵 .....	4 - 23
4-10	含 H <sub>2</sub> S 水源的处理 .....	4 - 25
4-11	预处理方法汇总 .....	4 - 25



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

### 4-1 序 言

为了提高反渗透和纳滤膜系统效率，必须对原水进行有效地预处理。针对原水水质情况和系统回收率等主要设计参数要求，选择适宜的预处理工艺，就可以减少污堵、结垢和膜降解，从而大幅度提高系统效能，实现系统产水量、脱盐率、回收率和运行费用的最优化。

【污堵】定义为有机物和胶体在膜面上的沉积。

【结垢】定义为部分盐类的浓度超过其溶度积在膜面上的沉淀，例如碳酸钙、硫酸钡、硫酸钙、硫酸锶、氯化钙和磷酸钙等。

预处理必须考虑全系统连续可靠运行的需要，例如，若混凝澄清池设计或操作不合理时，会对砂滤器或多介质滤器产生超过其极限的负荷。这样的不合理预处理常常造成膜的频繁清洗，其结果是清洗费用、停机时间和系统性能的衰减将会十分明显。

适宜的预处理方案取决于水源、原水组成和应用条件，而且主要取决于原水的水源，例如对井水、地表水和市政废水要区别对待。通常情况下，井水水质稳定，污染可能性低，仅需简单的预处理，如设置加酸或加阻垢剂和 5 $\mu$ m 保安滤器即可。相反，地表水是一种直接受季节影响的水源，有发生微生物和胶体两方面高度污染的可能性。所需的预处理应比井水复杂，需要其它的预处理步骤包括氯消毒、絮凝/助凝、澄清、多介质过滤、脱氯、加酸或加阻垢剂等。工业和市政废水含有更加复杂的有机和无机成份，某些有机物可能会严重影响 RO/NF 膜，引起产水量严重下降或膜的降解，因而必须有设计更加周全的预处理。

一旦确定了所选用的进水水源，就须进行全面而准确的原水全分析。它是确立合适预处理方案和 RO/NF 系统排列设计最关键的依据。

最后，行业的不同也往往决定了 RO/NF 预处理的类型或复杂程度，例如在电子行业，其预处理要比以市政膜法水处理行业复杂和严格得多。

### 4-2 原水分析

进入 RO/NF 预处理系统的原水类型可按如下规定划分：

- ❖ 来自一级 RO 产水的低盐度高纯度产水或超纯水系统中的抛光阶段的给水，总可溶性固体含量 TDS，最高为 50mg/L；
- ❖ TDS 小于 500mg/L 的低盐度自来水；
- ❖ 天然有机物含量低，TDS 小于 5,000mg/L 的中等含盐量地下水；
- ❖ TDS 小于 5,000mg/L 的中等含盐量苦咸水；
- ❖ TOC 和 BOD 含量高，TDS 小于 5,000mg/L 的中等含盐量三级废水；
- ❖ TDS 介于 5,000~15,000mg/L 的高含盐量苦咸水；
- ❖ TDS 在 35,000mg/L 左右的海水。

含盐量为 35,000mg/L 的海水称为标准海水，这是因为世界上绝大多数的海水具有上述的含盐量，其中的离子组成比例全世界也十分相近，但是实际总 TDS 变化范围很宽，从波罗的海的海水含盐量为 7,000mg/L 到红海和波

\* 陶氏化学公司商标

FILMTEC 膜 • FilmTec 公司是陶氏化学公司的全资子公司



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

斯湾的海水含盐量为 45,000mg/L。由于土壤影响和内陆水的渗入，近海岸井水的含盐量及组成却变化极大。

表 4-1 标准海水组成

离子	浓度(mg/L)	离子	浓度(mg/L)
钙	410	硫酸根	2,740
镁	1,310	氟	1.4
钠	10,900	溴	65
钾	390	硝酸根	<0.7
钡	0.05	碳酸氢根	152
锶	13	硼	4 ~ 5
铁	<0.02	其它项目	
锰	<0.01	TDS	35,000mg/L
硅	0.04 ~ 8	pH	8.1
氯	19,700		

海水淡化系统其制约因素是物理性质，即高 TDS 所导致的极高渗透压；苦咸水处理系统的制约因素主要是化学性质，即碳酸钙或硫酸钙等化合物因进水不断被浓缩，当超过其溶度积时，会在膜面上发生沉淀或结垢；工业或市政废水处理系统存在大量有机物、无机物、病毒与细菌等微生物和藻类，这样其制约因素不仅仅是物理与化学因素，还有微生物指数，即与膜有亲和反应的有机碳或生物可降解的溶解性有机碳。苦咸水的变化范围极宽，为了提出较佳的工艺设计方案，必须进行水质全分析。



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

所需原水分析报告如下

原水分析单位：_____	分析者：_____
水源概况：_____	日期：_____
电导率：_____	pH 值：_____
	水样温度：_____ °C
组成分析(分析项目请标注单位, 如 mg/L, ppm, meq/L, 以 CaCO <sub>3</sub> 计等)：	
铵离子(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) _____	二氧化碳(CO <sub>2</sub> ) _____
钾离子(K <sup>+</sup> ) _____	碳酸根(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) _____
钠离子(Na <sup>+</sup> ) _____	碳酸氢根(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) _____
镁离子(Mg <sup>2+</sup> ) _____	亚硝酸根(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) _____
钙离子(Ca <sup>2+</sup> ) _____	硝酸根(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) _____
钡离子(Ba <sup>2+</sup> ) _____	氯离子(Cl <sup>-</sup> ) _____
锶离子(Sr <sup>2+</sup> ) _____	氟离子(F <sup>-</sup> ) _____
亚铁离子(Fe <sup>2+</sup> ) _____	硫酸根(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) _____
总铁(Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> ) _____	磷酸根(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) _____
锰离子(Mn <sup>2+</sup> ) _____	硫化氢(H <sub>2</sub> S) _____
铜离子(Cu <sup>2+</sup> ) _____	活性二氧化硅(SiO <sub>2</sub> ) _____
锌离子(Zn <sup>2+</sup> ) _____	胶体二氧化硅(SiO <sub>2</sub> ) _____
铝离子(Al <sup>3+</sup> ) _____	游离氯(Cl <sup>·</sup> ) _____
其它离子(如硼离子)：_____	
总固体含量(TDS) _____	生物耗氧量(BOD) _____
总有机碳(TOC) _____	化学耗氧量(COD) _____
总碱度(甲基橙碱度)：	
碳酸根碱度(酚酞碱度)：	
总硬度：	
浊度(NTU)：	
污染指数(SDI <sub>15</sub> )：	
细菌(个数/mL)：	
备注(异味、颜色、生物活性等)：	

注：当阴阳离子存在较大不平衡时，应重新分析测试，相差不大时，可添加钠离子或氯离子进行人工平衡。

Ba<sup>2+</sup>和 Sr<sup>2+</sup>必须分别检测到 1μg/L(ppb)和 1mg/L(ppm)数量级，同时还要考虑到温度在一定范围内变化的可能，因为温度变化也会引起系统出现结垢的危险，特别是在原水中硅和碳酸氢根含量较高时更应注意这一点。

一旦系统投入运行，原水还应该定期进行分析，以便能随时掌握原水水质的波动情况，并及时调整预处理运行工艺参数和整个水处理工厂的运行条件。



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

### 4-3 结垢控制

#### 4-3.1 引言

当难溶盐类在膜元件内不断被浓缩且超过其溶解度极限时，它们就会在反渗透或纳滤膜膜面上发生结垢，如果反渗透水处理系统采用 50%回收率操作时，其浓水中的盐浓度就会增加到进水浓度的两倍，回收率越高，产生结垢的风险性就越大。

目前出于水源短缺或对环境影响的考虑，设置反渗透浓水回收系统以提高回收率成为一种习惯做法，在这种情况下，采取精心设计、考虑周全的结垢控制措施和防止微溶性盐类超过其溶解度而引发沉淀与结垢尤为重要，RO/NF 系统中，常见的难溶盐为  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ，其它可能会产生结垢的化合物为  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$  和  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，下表列举了难溶无机盐的溶度积数据。

表 4-1 难溶盐溶度积

化合物	分子式	温度 °C	溶度积 $K_{sp}$	- Log $K_{sp}$
氢氧化铝	$\text{Al}(\text{OH})_3$	25	$3 \times 10^{-34}$	33.5
磷酸铝	$\text{AlPO}_4$	25	$9.84 \times 10^{-21}$	20
碳酸钡	$\text{BaCO}_3$	25	$2.58 \times 10^{-9}$	8.6
硫酸钡	$\text{BaSO}_4$	25	$1.1 \times 10^{-10}$	10
碳酸钙	$\text{CaCO}_3$	25	方解石: $3.36 \times 10^{-9}$	8.5
			文石: $6 \times 10^{-9}$	8.2
氟化钙	$\text{CaF}_2$	25	$3.45 \times 10^{-11}$	10.5
磷酸钙	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25	$2.07 \times 10^{-33}$	32.7
硫酸钙	$\text{CaSO}_4$	25	$4.93 \times 10^{-5}$	4.3
氢氧化亚铁	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	25	$4.87 \times 10^{-17}$	16.3
硫化亚铁	$\text{FeS}$	25	$8 \times 10^{-19}$	18.1
氢氧化铁	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	25	$2.79 \times 10^{-39}$	38.6
水合磷酸铁	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25	$9.91 \times 10^{-16}$	15
碳酸铅	$\text{PbCO}_3$	25	$7.4 \times 10^{-14}$	13.1
氟化铅	$\text{PbF}_2$	25	$3.3 \times 10^{-8}$	7.5
硫酸铅	$\text{PbSO}_4$	25	$2.53 \times 10^{-8}$	7.6
氨化磷酸镁	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	25	$2.5 \times 10^{-13}$	12.6
碳酸镁	$\text{MgCO}_3$	12	$2.6 \times 10^{-5}$	4.58
		25	$6.82 \times 10^{-6}$	5.17
氟化镁	$\text{MgF}_2$	18	$7.1 \times 10^{-9}$	8.15
		25	$5.16 \times 10^{-11}$	10.3
氢氧化镁	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	18	$1.2 \times 10^{-11}$	10.9
		25	$5.61 \times 10^{-12}$	11.25
磷酸镁	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	25	$1.04 \times 10^{-24}$	24
氢氧化锰	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	18	$4.0 \times 10^{-14}$	13.4
		25	$2 \times 10^{-13}$	12.7
碳酸锶	$\text{SrCO}_3$	25	$5.6 \times 10^{-10}$	9.25
硫酸锶	$\text{SrSO}_4$	17.4	$3.8 \times 10^{-7}$	6.42
碳酸锌	$\text{ZnCO}_3$	25	$1.46 \times 10^{-10}$	9.84



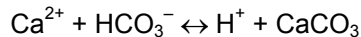
## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

为了防止膜面上发生无机盐结垢，应采用如下措施：

#### 4-3.2 加酸

大多数地表水和地下水中的  $\text{CaCO}_3$  几乎呈饱和状态，由下式可知  $\text{CaCO}_3$  的溶解度取决于 pH 值：



因此，通过加入酸中的  $\text{H}^+$ ，化学平衡可以向左侧转移，使碳酸钙维持溶解状态，所用酸的品质必须是食品级。在大多数国家和地区，硫酸比盐酸更易于使用，但是另一方面，进水中硫酸根的含量增加了，就硫酸盐垢而言，问题会严重。

$\text{CaCO}_3$  在浓水中更具有溶解的倾向，而不是沉淀，对于苦咸水而言，可根据朗格利尔指数(LSI)，对于海水可根据斯蒂夫和大卫饱和指数(S&DSI)，表示这种趋于溶解的倾向。在饱和 pHs 的条件下，水中  $\text{CaCO}_3$  处于溶解与沉淀之间的平衡状态。

LSI 和 S&DSI 的定为：

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s (\text{TDS} \leq 10,000 \text{ mg/L})$$

$$\text{S\&DSI} = \text{pH} - \text{pH}_s (\text{TDS} > 10,000 \text{ mg/L})$$

仅采用加酸控制碳酸钙结垢时，要求浓水中的 LSI 或 S&DSI 指数必须为负数，加酸仅对控制碳酸盐垢有效。

#### 4-3.3 加阻垢剂

阻垢剂可以用于控制碳酸盐垢、硫酸盐垢以及氯化钙垢，通常有三类阻垢剂：六偏磷酸钠(SHMP)、有机磷酸盐和多聚丙烯酸盐。

相对聚合有机阻垢剂而言，六偏磷酸钠价廉但不太稳定，它能少量的吸附于微晶体的表面，阻止结垢晶体的进一步生长和沉淀。但须使用食品级六偏磷酸钠，还应防止 SHMP 在计量箱中发生水解，一旦水解，不仅会降低阻垢效率，同时也有产生磷酸钙沉淀的危险。因此，目前极少使用 SHMP，有机磷酸盐效果更好也更稳定，适应于防止不溶性的铝和铁的结垢，高分子量的多聚丙烯酸盐通过分散作用可以减少  $\text{SiO}_2$  结垢的形成。

但是聚合有机阻垢剂遇到阳离子聚电解质或多价阳离子时，可能会发生沉淀反应，例如铝或铁，所产生的胶状反应物，非常难以从膜面上除去。对于阻垢剂的加入量，请咨询阻垢剂供应商。必须避免过量加入，因为过量的阻垢剂对膜而言也是污染物。

在含盐量为 35,000mg/L 的海水反渗透系统中，结垢问题没有苦咸水中那样突击，海水中受浓水渗透压所困，其系统水回收率在 30 ~ 45% 之间，但是为了安全起见，当运行回收率高于 35% 时，推荐使用阻垢剂。

阳离子聚电介质可能会与负电性的阻垢剂发生协同沉淀反应并污染膜表面，必须保证当添加阴离子阻垢剂时，水中不存在明显的阳离子聚合物。

#### 4-3.4 强酸阳树脂软化

可以使用  $\text{Na}^+$  离子置换和除去水中结垢阳离子如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ 。交换饱和后的离子交换树脂用  $\text{NaCl}$  再生，这一过程称为原水软化处理。在这种处理过程中，进水 pH 不会改变。因此，不需要采取脱气操作，但原水中的溶解气体  $\text{CO}_2$  能透过膜进入产品侧，引起电导率的增加，操作者仍可以在软化后的水中加入一定量  $\text{NaOH}$  (直到 pH8.2) 以便将水中残留  $\text{CO}_2$  转化成重碳酸根，重碳酸根能被膜所脱除，使反渗透产水电导率降低，FT30 膜的脱盐率在中性 pH 范围内较高。



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

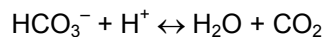
采用 Dowex 离子交换树脂脱除  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  的脱除效率大于 99.5%，可消除各种碳酸盐或硫酸盐垢的危险。

如果及时进行再生的话，采用强酸阳离子交换树脂进行软化是非常有效和保险的阻垢方法，但主要用于中小型苦咸水系统中，而海水淡化中不会使用软化法。

这一过程的主要缺点是相当高的 NaCl 消耗，存在环境问题，也不经济。选用 Dowex Monosphere 均粒树脂和逆流再生工艺，如 UPCORE 工艺，可以减少 NaCl 的耗量到 110% 的理论再生剂所需用量。

### 4-3.5 弱酸阳树脂脱碱度

采用弱酸阳离子交换树脂脱碱度主要是大型苦咸水处理系统，它能够实现部分软化以达到节约再生剂的目的。在这一过程中，仅仅与重碳酸根相同量的暂时硬度中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  等为  $\text{H}^+$  所取代而被除去，这样原水的 pH 值会降低到 4~5。由于树脂的酸性基团为羧基，当 pH 达到 4.2 时，羧基不再解离，离子交换过程也就停止了。因此，仅能实现部分软化，即与重碳酸根相结合的结垢阳离子可以被除去。因此这一过程对于重碳酸根含量高的水源较为理想，重碳酸根也可转化为  $\text{CO}_2$



在大多数情况下，并不希望产水中出现  $\text{CO}_2$ ，这时可以对原水或产水进行脱气来实现，但当存在生物污染嫌疑时(地表水，高 TOC 或高菌落总数)，对产水脱气更为合适。在膜系统中高  $\text{CO}_2$  浓度可以抑制细菌的生长，当希望系统运行在较高的脱盐率时，采用原水脱气较合适，脱除  $\text{CO}_2$  将会引起 pH 的增高，进水 pH>6 时，膜系统的脱除率比进水 pH<5 时要高。

采用弱酸脱碱度的优点如下：

- ❖ 再生所需要的酸量不大于 105% 的理论耗酸量，这样会降低操作费用和对环境的影响；
- ❖ 通过脱除重碳酸根，水中的 TDS 减低，这样产水 TDS 也较低；

本法的缺点是：

#### ❖ 残余硬度

如果需要完全软化，可以增设强酸阳树脂的钠交换过程，甚至可放置在弱酸树脂同一交换柱内，这样再生剂的耗量仍比单独使用强酸树脂时低，但是初期投资较高，这一种组合仅当系统容量很大时才有意义。

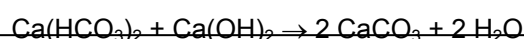
另一种克服这一缺点的方法是在脱碱度的水中加阻垢剂，虽然迄今为止，人们单独使用弱酸阳树脂脱碱时，还从未出现过结垢问题，但是我们仍极力建议你计算残留难溶盐的溶解度，并采取相应的措施。

#### ❖ 处理过程中水的会发生 pH 变化

因树脂的饱和程度在运行时发生变化，经弱酸脱碱处理的出水其 pH 值将在 3.5~6.5 范围内变化，这种周期性的 pH 变化，使工厂脱盐率的控制变得很困难。当 pH<4.2 时，无机酸将透过膜，可能会增加产水的 TDS，因此，我们推荐用户增加一个并联弱酸软化器，控制在不同时间进行再生，以便均匀弱酸处理出水 pH，其它防止极低 pH 值出水的方法是脱除  $\text{CO}_2$  或通过投加 NaOH 调节弱酸软化后出水的 pH 值。

### 4-3.6 石灰软化

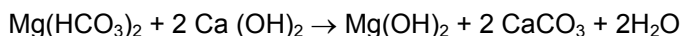
通过水中加入氢氧化钙可除去碳酸盐硬度。



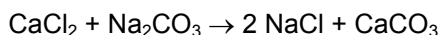


## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理



非碳酸钙度可以通过加入碳酸钠(纯碱)得到进一步地降低。



石灰-纯碱处理也可以降低二氧化硅的浓度，当加入铝酸钠和三氯化铁时，将会形成  $\text{CaCO}_3$  以及硅酸、氧化铝和铁的复合物。通过加入石灰和多孔氧化镁的混合物，采用 60 ~ 70°C 热石灰硅酸脱除工艺，可将硅酸浓度降低到 1mg/L 以下。

采用石灰软化，也可以显著地降低钡、锶和有机物，但是石灰软化处理需要使用反应器，以便形成高浓度作晶核的可沉淀颗粒，通常需要采用上升流动方式的固体接触澄清器，本过程的出水还需设置多介质过滤器，并在进入 RO/NF 之前应调节 pH 值，使用含铁絮凝剂，不论是否同时使用或不使用高分子助凝剂(阴离子或非离子型)，均可提高石灰软化的固-液分离作用。

仅当产水量大于 200m<sup>3</sup>/hr 的苦咸水系统才会考虑选择石灰软化预处理工艺。

#### 4-3.7 预防性清洗

在某些场合下，可以通过对膜进行预防性清洗来控制结垢问题，此时系统可不需要进行软化或加化学品阻垢。通常这类系统的运行回收率很低，约 25% 左右，而且 1 ~ 2 年左右就考虑更换膜元件。这些系统通常是以自来水或海水作水源，制造饮用水的单元件不重要的小型系统，其最简单的清洗方式是打开浓水阀门作低压冲洗，设置清洗间隔短的模式要比长的模式有效，例如常用每运行 30 分钟低压冲洗 30 秒。

也可以采用类似于废水处理中的批操作模式，即在每批操作之后清洗一次膜元件。清洗步骤、清洗化学品和清洗频率等需要作个案处理和优化。特别要注意采取措施不让结垢层随运行时间的延长进一步的加剧。

#### 4-3.8 调整操作参数

当其它结垢控制措施不起作用时，必须调整系统的运行参数，以防止产生结垢问题，因为保证浓水中难溶盐浓度低于溶度积，就不会出现沉淀，这需要通过降低系统回收率来降低浓水中的浓度。

溶解度还取决于温度和 pH 值，水中含硅时，提高温度和 pH 可以增加其溶解度，二氧化硅常常是唯一考虑需要调节这些运行参数以防止结垢的原因，因为这些参数的调节存在一些缺点，如能耗高或其它结垢的风险(如高 pH 下易发生  $\text{CaCO}_3$  沉淀)。

对于小型系统，选择低回收率并结合预防性清洗操作模式是控制结垢最简便的手段之一。

在电脑上使用陶氏 FILMTEC 反渗透/纳滤系统分析软件，可以计算出系统是否会有结垢的倾向，以便提醒客户采取相应的对策。



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

### 4-4 预防结垢

#### 4-4.1 预防碳酸钙结垢

##### 4-4.1.1 苦咸水水源

对于浓水含盐量  $TDS \leq 10,000 \text{mg/L}$  的苦咸水，朗格利尔指数( $LSI_C$ )作为表示  $\text{CaCO}_3$  结垢可能性的指标。

$$LSI_C = pH_C - pH_S$$

式中  $pH_C$  为浓水 pH 值                       $pH_S$  为  $\text{CaCO}_3$  饱和时的 pH 值

当  $LSI_C \geq 0$ ，就会出现  $\text{CaCO}_3$  结垢。

#### 【 $LSI_C$ 的调节】

大多数天然水未经处理时， $LSI_C$  将会是正值，为了防止  $\text{CaCO}_3$  结垢，除非在膜系统进水中投加阻垢剂或采取前面介绍的预防性清洗措施，否则必须确保  $LSI_C$  为负值。

控制  $\text{CaCO}_3$  结垢的条件为：

$LSI_C < 0$ ，不需要投加阻垢剂；

$LSI_C \leq 1.8 \sim 2.0$ ，单独投加阻垢剂或完全采用化学软化

$LSI_C > 1.8 \sim 2.0$ ，加酸至  $LSI_C$  达  $1.8 \sim 2.0$ ，然后再投加阻垢剂；或完全采用化学软化。

##### 4-4.1.2 海水水源

当浓水含盐量  $TDS > 10,000 \text{mg/L}$  的高盐度苦咸水或海水水源，斯蒂夫和大卫饱和指数( $S\&DSI_C$ )作为表示  $\text{CaCO}_3$  结垢可能性的指标。

$$S\&DSI_C = pH_C - pH_S$$

式中  $pH_C$  为浓水 pH 值                       $pH_S$  为  $\text{CaCO}_3$  饱和时的 pH 值

当  $S\&DSI_C \geq 0$ ，就会出现  $\text{CaCO}_3$  结垢。

#### 【 $S\&DSI_C$ 的调节】

大多数天然高含盐量水源未经处理时， $S\&DSI_C$  一般是正值，为了防止  $\text{CaCO}_3$  结垢，必须通过加酸使  $S\&DSI_C$  变为负值，如果通过投加阻垢剂防止  $\text{CaCO}_3$  沉淀的话， $S\&DSI_C$  值可以为正值，最大允许  $S\&DSI_C$  值和所需要的阻垢剂投加量，请参考阻垢剂制造商的技术资料。如果上述条件不能满足，就必须采取以下措施：

- ❖ 降低回收率，直到  $S\&DSI_C$  值满足上述任一条件的规定；
- ❖ 采用石灰或石灰 - 纯碱软化方法，脱除进水中的钙硬和碱度，直到  $S\&DSI_C$  值满足上述任一条件的规定；
- ❖ 在进水中加酸( $\text{HCl}$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$  等)，直到  $S\&DSI_C$  值满足上述任一条件的规定。

针对海水淡化系统，通常投加硫酸，其加入量为  $10 \text{mg/L}$ ，以达到  $\text{pH}7$ ，使浓水  $S\&DSI_C$  保证负值。

#### 4-4.2 预防硫酸钙结垢

就  $\text{CaCO}_4$  垢而言，采用下述措施之一，就可以实现更高的反渗透回收率：



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

- ❖ 强酸阳树脂软化或弱酸阳树脂除碱，可以进行钙的全部或部分脱除；
- ❖ 石灰或石灰 - 纯碱软化，降低水中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度；
- ❖ 根据阻垢剂供应商的规定，在进水中投加阻垢剂；或
- ❖ 降低系统回收率。

#### 4-4.3 预防硫酸钡结垢

硫酸钡是所有碱土金属中溶解性最低的盐类，当进水中存在硫酸钡时，会引起大量的沉淀现象，这是因为它对硫酸钙和硫酸锶垢的形成起促进作用。

大多数天然水中，钡的含量会导致浓水中硫酸钡的沉淀，海水中的钡极限浓度为小于  $15\mu\text{g/L}$ ，苦咸水中钡的极限浓度为小于  $5\mu\text{g/L}$ ，当前面加入硫酸的话，则应小于  $2\mu\text{g/L}$ 。

预防措施与硫酸钙的预防措施相同。

#### 4-4.4 预防硫酸锶结垢

预防措施与硫酸钙的预防措施相同。

#### 4-4.5 预防氟化钙结垢

如果钙的浓度较高，只要水中氟离子的含量达到  $0.1\mu\text{g/L}$ ，就有可能产生氟化钙沉淀。预防措施与硫酸钙的预防措施相同。

#### 4-4.6 预防硅垢

大多数水源溶解性二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的含量在  $1 \sim 100\text{mg/L}$ 。过饱和  $\text{SiO}_2$  能够自动聚合形成不溶性的胶体硅或胶状硅，引起膜的污染。浓水中的最大允许  $\text{SiO}_2$  浓度取决于  $\text{SiO}_2$  的溶解度。

浓水中硅的结垢倾向与进水中的情形不同，这是因为  $\text{SiO}_2$  浓度增加的同时，浓水的 pH 值也在变化，这样  $\text{SiO}_2$  的结垢计算要根据原水水质分析和反渗透的操作参数(回收率)而定。

如果出现一定量的金属，如  $\text{Al}^{3+}$  的话，可能会通过形成金属硅酸盐改变  $\text{SiO}_2$  的溶解度。硅结垢的发生大多数为水中存在铝或铁。因此，如果存在硅的话，应保证水中没有铝或铁，并且推荐使用  $1\mu\text{m}$  的保安过滤器滤芯，同时采取预防性的酸性清洗措施。

- ❖ 为了提高回收率，进行石灰 - 纯碱软化预处理时，应添加氧化镁或铝酸钠以减少进水中的  $\text{SiO}_2$  浓度，同时确保软化过程有效运转十分重要，以防止反渗透系统会出现难溶金属硅酸盐；
- ❖ 由于 pH 值低于 7 或 pH 值高于 7.8，可以增加硅的溶解度，就防止硅的结垢而言，加酸或加碱可以提高水的回收率，但在高 pH 条件下，要防止  $\text{CaCO}_3$  的沉淀；
- ❖ 当采用热交换器增加进水温度时，就二氧化硅的结垢而言，可以显著地提高水的回收率，但膜系统的最高允许温度为  $45^\circ\text{C}$ ；
- ❖ 高分子量的聚丙烯酰胺阻垢剂可以用于增加二氧化硅的溶解度。

#### 4-4.7 预防磷酸钙结垢



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

出现磷酸钙结垢的情况不太普遍，但是自从反渗透用于市政废水的处理时，情况就变了，目前，由于水资源的短缺，市政废水循环再利用成为陶氏反渗透的最主要应用领域之一，伴随这种大规模应用领域的出现，必须采取针对磷酸盐结垢的预防措施。

磷是自然界的丰度元素，存在于许多化合物中，在天然水和废水中，含磷化合物的存在形成为：

- ❖ 颗粒状磷酸盐；
- ❖ 正磷酸盐( $\text{PO}_4^{3-}$ )，根据 pH 值的不同，正磷酸盐的表现形态为  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{HPO}_4^{2-}$ ，和  $\text{PO}_4^{3-}$ ，在中性废水中， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 和  $\text{HPO}_4^{2-}$ 为主要成份；
- ❖ 聚合磷酸盐，这是纺织品洗涤剂或其它洗涤产品中的重要成份，因所生产产品的种类而异，一般含有 2~7 个磷原子；
- ❖ 有机磷，它是生命体的必需元素。

最常见的含磷矿为磷灰石，这是含有各种  $\text{OH}^-$ ， $\text{Cl}^-$ ，和  $\text{F}^-$ 基团的磷酸钙，其它的含磷矿物质有时含有铝或铁，下列含磷化合物的溶解度偏低，会引起 RO/NF 的运行出现结垢。

表 -1. 低溶解度含磷化合物

化合物	分子式	pK <sub>sp</sub>
透钙磷石	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.68
磷酸钙	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.9
酸性磷酸钙	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	46.9
碱性磷灰石	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	57.74
氟化磷灰石	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	60
磷酸氨镁	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	12.6
磷酸铝	$\text{AlPO}_4$	20
磷酸铁	$\text{FePO}_4$	15

据报道，磷酸钙和磷灰石在中性或碱性条件下，不易溶解，但可以溶解在酸中。磷酸铝和磷酸铁在中等酸性条件下，也不易溶解，这样在预处理阶段，除去铝和铁就十分重要，由于磷化学的复杂性，也就难以预测发生磷酸盐垢的极限值。

为了降低磷酸盐垢的风险，降低正磷酸根的同时还应及其注重降低钙、氟和铝的浓度，市面上也有适宜的阻垢剂可供选择。在北美一家市政废水处理厂，对膜面上磷酸盐垢的分析表明，主要成份为钙和磷并伴有少量的铝，可在 pH2.4~2.8 左右采用柠檬酸进行清洗。

建议采用的预防措施是将进水 pH 减低到 6。

# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

### 4-5 预防胶体和颗粒污堵

#### 4-5.1 引言

胶体和颗粒污堵可严重地影响反渗透及纳滤元件的性能，如大幅度降低产水量，有时也会降低系统脱盐率，胶体和颗粒污染的初期症状是系统压差的增加。

反渗透及纳滤进水中的淤泥和胶体的来源有相当大的差异，通常包括细菌、粘土、胶体硅和铁的腐蚀产物。澄清池或介质过滤器所用的预处理絮凝剂如聚合氯化铝、三氯化铁、阳离子聚电解质，会与微小的胶体和颗粒结合，聚集成大尺度絮凝体，以便于被填料介质或滤芯截留住，这类絮凝就使得人们对介质过滤器和滤芯的孔径要求降低了，仍能发挥出色的过滤效果。当这些絮凝剂投加过量少许时，过量部分的絮凝剂本身之间会发生自凝聚生成大颗粒，可被过滤过程截留住，但应特别注意的是，如果超极限投加极有可能在元件内因被截留而污染膜表面。此外，带正电性的聚合物与负电性的阻垢剂也会发生沉淀反应而污染膜元件。

判断反渗透和纳滤进水胶体和颗粒污染程度的最好技术是测量进水淤积指数(SDI 值)，有时也称为污染指数(FI 值)。它是设计 RO/NF 预处理系统之前应该进行测定的重要指标，同时在 RO 日常操作时也需定时地检测(地表水一般建议每天三次)。淤积指数的测定方法在美国材料工程协会 ASTM 标准测试方法 D 4189-82 中已作了规定。

测量仪器(向膜系统供应商购买)

- ❖ 47 mm 直径测试膜盒
- ❖ 47 mm 测试用膜片(孔径 0.45 $\mu$ m)
- ❖ 1 ~ 5bar(10 ~ 70psi)压力表
- ❖ 调压针型阀

图 1 为 SDI 测量装置

测量步骤

1. 将测试膜片小心放在测试膜盒内，用少许水润湿膜片，拧紧“O”形密封圈，将膜盒垂直放置，还应注意膜片有正反面的区别
2. 调节进水压力至 2.1bar(30psi)并立即计量开始过滤 500mL 水样的时间  $t_0$ (通过连续不断的调节，使进水压力始终保持不变)
3. 在进水压力为 2.1bar(30psi)下连续过滤 15 分钟
4. 15 分钟后继续记录过滤同样 500mL 所需的时间  $t_{15}$ ，保留滤器上的膜片以便作进一步的分析

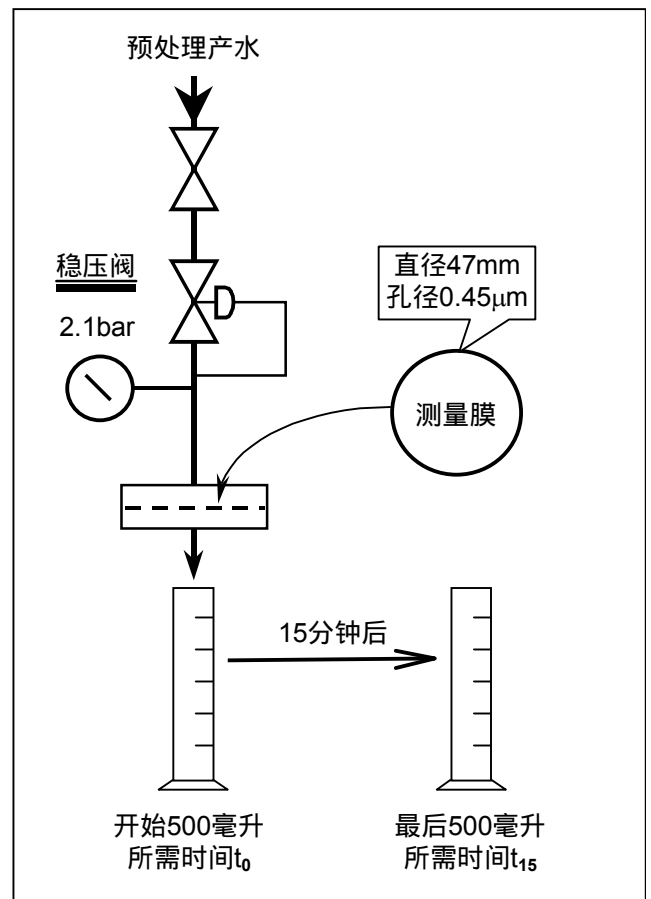


图1. 淤积指数测量仪

\* 陶氏化学公司商标



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

### 5. 计算

当  $t_{15}$  是  $t_0$  的 4 倍时,  $SDI_{15}$  值是 5。如果水样完全将膜片堵塞住时,  $SDI_{15}$  值为 6.7。

设计导则要求保持  $SDI_{15}$  小于等于 5。实际证明降低  $SDI_{15}$  的一些预处理技术包括介质过滤器(如石英砂和无烟煤), 超滤和微滤。过滤器前通常添加聚电介质提高脱除  $SDI_{15}$  的能力。防止胶体污染的方法综述如下。

#### 4-5.2 介质过滤

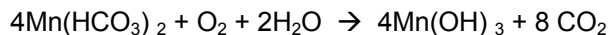
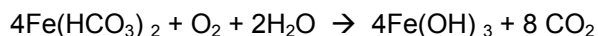
介质过滤器可以除去颗粒、悬浮物和胶体, 这是基于当水流流过滤介质的床层时, 颗粒、悬浮物和胶体会附着在过滤介质的表面。过滤出水水质取决于杂质和过滤介质的大小、表面电荷和形状、原水组成和操作条件等, 设计和操作合理的话, 通常经过介质过滤器处理就可以达到  $SDI_{15} \leq 5$ 。

水处理系统最常用的过滤介质是石英砂和无烟煤, 细砂过滤器石英砂颗粒有效直径为 0.35 ~ 0.5mm, 无烟煤过滤器颗粒有效直径为 0.7 ~ 0.8mm, 当采用石英砂上填充无烟煤的双介质过滤器时, 它允许悬浮物等杂质进入过滤层内部, 产生更有效的深层过滤而延长清洗间隔。过滤介质的最小设计总床层深度为 0.8m, 在双介质过滤器中, 通常填充 0.5m 高的石英砂和 0.4m 高的无烟煤。

有两种形式的过滤器, 重力过滤和压力过滤。因为压力过滤器筒体可耐压, 能用较高的过滤床层、较精细的过滤介质粒径和较高的过滤流速, 设计过滤流速通常小于 10 ~ 20m/h, 反洗流速 40 ~ 50m/h。对高污染倾向的原水(如地表水、受污染的井水或废水), 过滤流速必须小于 10m/h(一般为 5m/h)或采用二级介质过滤器。操作过程中, 待过滤的原水进入滤器顶部, 渗滤透过滤层, 进入底部的集水系统, 当压力式滤器进出口间压差增加 0.3 ~ 0.6bar, 重力式滤器压差增加 1.4mH<sub>2</sub>O 时, 先反洗和然后正洗滤器以除去沉积物, 反洗一般需要 10 分钟以上, 大直径的滤器还须设置辅助气源擦洗。必须避免频繁地开机和停机, 因为每次流速的急却变化会将原先已沉积在介质上的物质又释放出来。介质过滤的设计和运行细节可以在相关文献中获得。

#### 4-5.3 氧化 - 过滤

通常含盐量为苦咸水范围的某些井水呈还原态, 典型特点是含有二价的铁和锰, 有时还会存在硫化氢和氨。如果这类水源进行氯化处理, 或当水中含氧量超过 5mg/L 时,  $Fe^{2+}$  将转化成  $Fe^{3+}$ , 形成难溶性的胶体氢氧化物颗粒。铁和锰的氧化反应如下:



由于铁的氧化在很低的 pH 值时就会发生, 因而出现铁污染的情况要比锰污染的情况更多, 即使  $SDI$  小于 5, RO 进水的铁含量低于 0.1mg/L, 仍会产生铁污染问题。碱度低的进水铁离子含量要高, 这是因为  $FeCO_3$  的溶解度会限制  $Fe^{2+}$  的浓度。

处理这类水源的一种方法是防止其在整个 RO 过程中与空气和任何氧化剂如氯的接触。低 pH 值有利于延缓  $Fe^{2+}$  的氧化, 当  $pH < 6$ , 氧含量  $< 0.5mg/l$  时, 最大允许  $Fe^{2+}$  浓度 4mg/L, 另一方法是用空气、 $Cl_2$  或  $KMnO_4$  氧化铁和锰, 将所形成的氧化物通过介质过滤器除去, 但需要注意的是, 由硫化氢氧化形成的胶体硫可能难以由过滤器除

$$SDI = \left[ 1 - \frac{t_0}{t_{15}} \right] \times \frac{100}{15}$$

去, 在介质过滤器内添加氧化剂通过电子转移氧化  $Fe^{2+}$ , 即可一步同时完成氧化和过滤。



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

海绿石就是这样一种粒状过滤介质，当其氧化能力耗尽时，它可通过  $\text{KMnO}_4$  的氧化来再生，再生后必须将残留的  $\text{KMnO}_4$  完全冲洗掉，以防止对膜的氧化破坏。当原水中含  $\text{Fe}^{2+}$  的量小于  $2\text{mg/L}$  时，可以采用这一处理方法，如原水中含更高的  $\text{Fe}^{2+}$  时，可在过滤器进水前连续投加  $\text{KMnO}_4$ ，但是在这种情况下，必须采取措施例如安装活性炭滤器以保证没有高锰酸钾进入膜元件内。

Birm 过滤也可以有效地用于从 RO/NF 进水中去除  $\text{Fe}^{2+}$ ，Birm 是一种硅酸铝基体上涂有二氧化锰的过滤介质，它对溶解氧和二价铁之间的反应起催化作用，使可溶性的二价铁和锰形成沉淀，并且通过过滤器反洗可将这些沉淀冲出过滤器。由于该过程 pH 将升高，可能会发生 LSI 值的变化，因而要预防过滤器内和 RO/NF 系统内出现  $\text{CaCO}_3$  沉淀。

#### 4-5.4 在线过滤

如果过滤前对原水中的胶体进行絮凝或助凝处理，可以大幅度地提高介质过滤器降低 SDI 的效率，在线过滤可以用于 SDI 略高于 5 的水源，这种被称为在线絮凝或在线絮凝 - 助凝的方法在 ASTM D4188 标准中有详细的表述。原水中注入絮凝剂时经过有效地混合，与胶体形成的微小絮状物并能当即就被介质过滤器的介质所截留住。

硫酸铁和三氯化铁可以用于对胶体表面的负电荷进行失稳处理，它将胶体捕捉到新生成的氢氧化铁微小絮状物上，使用含铝絮凝剂其原理相似，但因其可能有残留铝离子污染问题，并不推荐使用，除非使用高分子聚合铝。迅速的分散和混合絮凝剂十分重要，建议采用静态混合器或将注入点设在增压泵的吸入段，通常最佳加药量为  $10 \sim 30\text{mg/L}$ ，但应针对具体的项目确定加药量。

为了提高絮凝剂絮体的强度进而改进它们的过滤性能，或促进胶体颗粒间的架桥，助凝剂与絮凝剂一起或单独使用，助凝剂为可溶性的高分子有机化合物，如线性的聚丙烯酰胺，通过不同的活性功能团，它们可能表现为阳离子性、阴离子性或中性非离子性。絮凝剂和助凝剂可能直接或间接地干扰 RO 膜，间接干扰是它们的反应产物形成沉淀并覆盖在膜面上，例如当过滤器发生沟流而使絮凝剂絮体穿过滤器并发生沉积；当使用铁或铝絮凝剂，但没有立即降低 pH 值时，在 RO 阶段会因进水浓缩诱发过饱和现象，就会出现沉淀。还有在多介质过滤器后加入化合物也会产生沉淀反应，最常见的是投加阻垢剂，几乎所有的阻垢剂都是荷负电的，将会与水中阳离子性的絮凝剂或助凝剂反应。一些 RO 工厂曾被阳离子聚电解质和阻垢剂的反应凝胶层所严重污染。

当添加的聚合物本身影响膜导致通量的下降，这属于直接的干扰，水的离子强度可能对絮凝剂或助凝剂与膜间的界面有影响，若是如此，苦咸水条件下的结果会不同于海水时的结果。为了消除 RO/NF 膜直接和间接的干扰，阴离子和非离子的助凝剂比阳离子的助凝剂合适，同时还须避免过量添加。

#### 4-5.5 絮凝 - 助凝

当原水所含悬浮物高，SDI 很高时，最好采用传统的混凝 - 助凝处理工艺，产生的氢氧化絮体在特别设计的反应空间内长大沉淀，以淤泥形式排掉，上清液进入多介质过滤器作进一步的处理。在混凝 - 助凝过程中，可采用固体接触型澄清器或紧凑的混凝 - 助凝反应器，请参阅相关水处理教科书。

#### 4-5.6 微滤或超滤

微滤(MF)或超滤(UF)膜能除去所有的悬浮物，根据有机物分子量和膜截留分子量的大小，超滤还能除去一些有机物，如果设计和操作管理得当，SDI 可以小于 1，此时将污染问题从 RO/NF 膜转移到 MF 或 UF 膜上了，并由微滤或超滤系统来解决，但是采用 MF 或 NF 作预处理之后，只是减轻了污染，RO/NF 部分仍须考虑很多因素，例如膜元件选择、排列和运行经济性，一般要求 MF/UF 的系统回收率要高，膜通量要高，可采用定期地正



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

向或逆向反洗，实现这些目标。如果微滤和超滤膜材料能耐氯，如聚砜膜或陶瓷膜，还应在清洗水中加氯防止生物污染。

#### 4-5.7 滤芯式过滤

每台反渗透和纳滤系统应配置滤芯式保安过滤器，其孔径的最低要求为小于 10 $\mu$ m，它对膜和高压泵起保护作用，防止可能存在的悬浮颗粒的破坏，通常它是预处理的最后一道，我们推荐使用孔径小于等于 5 $\mu$ m，预处理做得越好，RO/NF 膜所需的清洗次数就越少。当浓水中的硅浓度超过理论溶解度时，建议滤芯孔径选择 1 $\mu$ m，以降低硅与铁和铝胶体的相互作用。

滤芯式滤器必须按制造商的建议选择过滤流量，在压降超过允许极限前及时更换，但最好不要超过三个月，由于清洗滤芯的效率较低并存在更高的生物污染的危险性，不推荐选用可清洗滤芯式滤器。滤芯材料必须是非降解的合成材料，如尼龙或聚丙烯，滤器应装有压力表指示压降，以便表示滤芯上截留污染物的数量。

定期检查用过的滤芯可帮助系统操作者获得污染危险警报和需要清洗的有用信息。如果滤芯式滤器压差增加过快，表示预处理过程或水源可能出现的问题，在采取对策之前，滤芯式滤器仅提供某种程度地短暂保护。如果滤芯每 1~3 个月就得更换的话，说明预处理部分存在某些问题，滤芯式过滤器不是用来过滤大量杂质的设备，不能设计选择不当的话，不仅会产生昂贵的更换费用，而且还会因为某些物质极易穿透滤芯而导致膜系统过早的故障。当然也可以考虑在过滤孔径较小的滤芯式滤器的上游设置第二个更大孔径的滤芯式滤器。

#### 4-5.8 其它方法

除了前面提到的方法之外，还有一些其它方法用来防止胶体及颗粒污染。

【石灰软化】可用于除硅，在结垢控制章节中已作了介绍，它的另一个优点是能够去除铁和胶体物质。

【强酸阳离子交换树脂软化】不仅能脱除硬度，而且能够降低常会污染膜的铁和铝的浓度，经过软化的水表现出比未软化的水更低的污染倾向，因为胶体通常含负电荷，这样多价阳离子能自发地促进胶体的相互粘附。在滤芯式滤器上游或许需要设置可清洗的精密过滤器以避免发生这些情况，但不能代替更换型的滤芯滤器。

#### 4-5.9 设计和操作考虑

防止胶体和颗粒污染不仅关系到合适的预处理技术，而且也涉及合理的系统设计和操作，举一个极端的例子，地表水可以采用絮凝 - 助凝或超滤进行预处理，RO/NF 系统可以以很高的通量运行，几乎无需清洗，但如果是相同水源，仅采用滤芯式过滤，那么，RO/NF 系统就会需要更多的膜面积，而膜本身还会需要更频繁的清洗和维护，一个不良的预处理只能依靠使用和更换更多的膜元件、调整系统运行参数或更频繁更严厉的清洗来弥补。但改善前处理可以节省膜的费用及运行费用。

为减低前处理负担、提高进水质量，应尽量使用较好水质的水源。地表水和海水处理系统的取水极其重要，原水如果受到废水排放的污染，那将引起 RO/NF 工厂严重的操作问题，因为现有的系统不是按照废水水源设计考虑的，最好从靠近海岸和河流的深井取水，如果必须采用表面开放式取水，应尽可能远离堤岸并要求取水口低于水面以下几米。新建井在使用最初几天会释放悬浮物，需注意先进行适当地清洗。氧化铁的污染也是普遍出现的问题，必须选用非腐蚀的材料制造系统。



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

### 4-6 预防膜生物污染

#### 4-6.1 引言

所有的原水均含有微生物：即细菌、藻类、真菌、病毒和其它高等生物。细菌的一般尺寸为 1~3 $\mu\text{m}$ ，微生物可以看成是胶体物质，可以按防止胶体污染一节讨论的预处理方法进行除去，但它与无生命的颗粒不同之处在于他们有繁殖能力，在适宜的生存条件下形成生物膜。

微生物进入反渗透系统之后，找到了水中溶解性的有机营养物，这些有机营养物伴随反渗透过程的进行而浓缩富集在膜表面上，成为形成生物膜的理想环境与过程。膜元件的生物污染将严重影响反渗透系统的性能，出现进水至浓水间压差的迅速增加，导致膜元件发生“望远镜”现象与机械损坏以及膜产水量的下降，有时甚至在膜元件的产水侧也会出现生物污染，导致产品水受污染。

一旦出现生物污染并产生生物膜，清洗就非常困难。因为生物膜能保护微生物受水力的剪切力影响和化学品的消毒作用，此外，没有被彻底清除掉的生物膜将引起微生物的再次快速的滋生。

因此微生物的防治是预处理过程中最主要的任务。地表水比井水出现生物污染的机会要多得多，这就是为什么地表水、海水、废水更难处理的主要原因。以下章节将讨论这种污染出现的可能性和针对生物污染应采取的措施。

#### 4-6.2 生物污染评估方法

##### 4-6.2.1 培养法

水中细菌的浓度与该水源生物污染可能性是有直接关系的，细菌总数(TBC)是水样中已有微生物总数的定量表示值，按照 ASTM F60 规定的方法，用膜过滤方式过滤一定量的水样来确定细菌总数。将截留在过滤介质表面的生物组织，置于一定的营养物中进行培养，形成菌落，通过低倍放大镜就可以观察到并对菌落进行计数。

这一方法的主要优点是无需昂贵的仪器设备就可以进行，但是测定结果要等到 7 天之后才能得出，被计数的菌落也仅为实际活微生物总量的 1~10%左右。然而，培养技术仍然是表示微生物污染可能性程度和趋势的有效方法。它可以用于观察进水、浓水和产水中的情况。如果浓水中总细菌数增加，就表明膜元件内出现了生物膜污染。

##### 4-6.2.2 直接细菌计数

直接计数技术采取先过滤水样，然后在显微镜下直接对截留在过滤介质上的微生物进行计数。为了使得微生物能够观察到，必须对微生物用沙黄进行着色，然后在透光荧光显微镜下进行计数。

这样总微生物的精确数量就可以立刻获得，微生物的类型可以从沉积颗粒上进行区分。但是细胞组织的死活情况就无法进行区分。这时要采用 INT 技术，INT 出现着色减少的地方就是被活细胞富集所致，这样可以使用相差与微分干扰显微镜，从死细胞中区分出活细胞来。因为它比培养法更快更精确，应优先选择直接细菌计数法。

##### 4-6.2.3 生物膜检测

未经处理的原水、膜装置进水和浓水中的微生物含量是评估潜在生物污染的重要指标。但其它因素如营养成份的浓度和种类、操作参数也决定了生物膜的发展，某些研究者开展生物膜形成的研究表明，人们还没有充分认识清楚生物膜，早期确认产生生物膜的最好办法是观察进水中试样的表面，即所谓“Robbin 试样”，它是将小型试样置于水样中的一个简单的装置，这些安置在表面的试样可以按一定时间间隔移走，检查所附着的细菌情况。实

\* 陶氏化学公司商标

FILMTEC 膜 • FilmTec 公司是陶氏化学公司的全资子公司

文件号：609 - 00309 - 702XQRP



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

际系统操作过程中，定期仔细地检查保安滤器滤芯以及进水和浓水管内表面，也是有效的做法，当出现粘泥和异味时就表明有微生物污染。

#### 4-6.2.4 其它方法

可以用 Werner 方法估计某一水源细菌出现的可能性，它是样品进行移植的方法。水样经过滤并灭菌，然后加入灭菌过的无机盐营养液，用灭菌过的过滤器过滤水样，再从该过滤介质表面冲洗下来一定体积细菌悬浮物进行移植培养。用光散射的方法，定量地根据浓度的增加来确定细菌的产生速率。别的方法还有测量可吸收有机碳或生物可降解有机碳的含量。

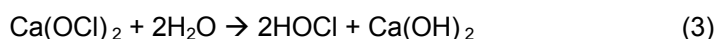
#### 4-6.3 氯灭菌

长久以来，氯作为灭菌剂处理市政、工业给水和废水，这是因为它能使许多致病微生物快速失活。氯的效率取决于氯的浓度，接触时间和水的 pH 值。它常用在对饮用水进行灭菌消毒上，一般余氯浓度为 0.5ppm，在工业水处理流程中，通过维持水中余氯浓度 0.5 ~ 1.0ppm 以上就可预防热交换器和砂滤器上的微生物污染，氯加药量取决于进水中有机物的含量，因为有机物会耗氯。

针对地表水，通常需要在反渗透预处理部分采用氯消毒以防止微生物的污染，方法是在取水口加氯，并维持 20 ~ 30 分钟的反应时间，让整个预处理管线内保持 0.5 ~ 1.0ppm 余氯浓度。但在进入膜元件之前必须经过彻底地脱氯处理，防止膜受到氯的氧化破坏。

##### 4-6.3.1 氯化反应

常用的含氯消毒剂为氯气、次氯酸钠或次氯酸钙。在水中，它们迅速水解成次氯酸。



次氯酸在水中会分解氢离子和次氯酸根离子：



$\text{Cl}_2$ 、 $\text{NaOCl}$ 、 $\text{Ca(OCl)}_2$ 、 $\text{HOCl}$  和  $\text{OCl}^-$  的总和称为自由氯(FAC)或残留余氯(FRC)，并以 mg/L  $\text{Cl}_2$  计，正如以下将讨论的那样，氯与水中氨类物质反应将形成氯胺，这类氯胺化合物被称为结合氯(CAC)或结合余氯(CRC)，余氯和结合氯的总和称为总残留氯(TRC)。



余氯的杀菌效率与未分解的  $\text{HOCl}$  的浓度成正比，次氯酸比次氯酸根的杀菌效力要高 100 倍，未解离次氯酸的比例随 pH 值的降低而增加。

在  $\text{pH}=7.5$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{TDS}=40\text{mg/L}$ ) 时，仅有 50% 的余氯以  $\text{HOCl}$  存在，但在  $\text{pH}=6.5$  时，90% 为  $\text{HOCl}$ ， $\text{HOCl}$  的比例也随温度的降低而增加，在  $5^\circ\text{C}$  时， $\text{HOCl}$  的分子分数是 62% ( $\text{pH}=7.5$ ,  $\text{TDS}=40\text{mg/L}$ )，在高含盐量的水中， $\text{HOCl}$  的比例很少(当  $\text{pH}=7.5$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $40,000\text{mg/L TDS}$  时，比例为 30 % 左右)。

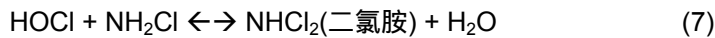
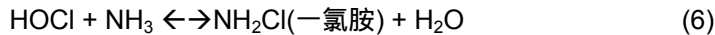
##### 4-6.3.2 氯的投加量

加入的一部分氯与水中氨氮发生反应，按下列反应步骤形成结合氯：



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理



上述反应主要取决于 pH 和氯/氨的质量比，氯胺也有杀菌作用，但是要低于氯的效果。另一部分的氯气转变成非活性氯，这部分的需氯量取决于还原剂如亚硝酸盐、氯化物、硫化物、二价铁和锰等，水中有机物的氧化反应也要耗氯。

为了确定最佳的加氯量、最佳的加药点、pH 值和接触时间，可以采纳 ASTM D1291 “确定水中所需氯的标准方法”，为了获得更多的资讯，请参阅氯化手册(Handbook of Chlorination)。

#### 4-6.3.3 海水加氯处理

与苦咸水中的情况不同，通常海水中含有 65mg/L 左右的溴，当海水进行氯的化学处理时，溴会与次氯酸快速反应生产次溴酸



这样对海水进行氯的处理时，起杀菌作用的主要是 HOBr 而不是 HOCl，次溴酸会分解成次溴酸根离子。



HOBr 的分解程度比 HOCl 的分解程度低，在 pH8 时，仅有 28% 的 HOCl 不会分解，但却有 83% 的 HOBr 是不会分解的。换句话说，针对海水在高 pH 条件下，仍比在苦咸水时的杀菌效果好，次溴酸和次溴酸根离子会干扰余氯的测定，包含在余氯测量值内。

HOBr 与其它化合物的反应与 HOCl 的反应情况相类似，溴胺和含溴化合物为其反应产物。

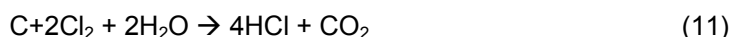
#### 4-6.4 脱氯

当采用 FT30 膜元件时，为了防止膜被氧化，RO 的进水应进行脱氯处理。在出现明显的脱盐下降之前，FT30 膜具有一种程度的抗氯性，大约为与 1ppm 余氯接触 200~1,000 小时后，可能会出现膜的降解(简称 200~1,000ppm hr 的抗氯能力)。氯对膜的攻击速率取决于进水特征，在碱性条件下，氯的攻击速度比在中性或酸性条件下快。不管怎样，采用氯化灭菌工艺的话，酸性 pH 条件更为适宜，当重金属含量高(如铁)、高水温条件，氯的攻击也会加快，它们催化了膜的降解反应。

有经验的工程公司和用户了解到，其它生产商销售的聚酰胺反渗透和纳滤膜元件本质上完全不能耐氯，FT30 优异的耐氯性能要归功于其更厚的脱盐层(大约 0.2μm)和 FT30 聚酰胺脱盐层的全芳香高交联度的显著特点，假如使用 FT30 反渗透膜系统流程中的脱氯部分出现故障，但又能及时地、在膜性能出现下降之前排除脱氯设备故障，膜被完全破坏的情况不会发生。

FT30 对氯胺的承受能力是 300,000ppm.hr，这就意味着脱除氯胺是没有必要的，但是因为氯胺是由于将氨加入水中与氯反应形成的，反应结束后仍有可能存在余氯，所以仍应该采取脱氯措施。

余氯可以通过活性炭或化学还原剂将其还原成无害的氯离子，由下述反应可知，活性炭柱是非常有效的对 RO 进水脱氯：





## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

焦亚硫酸钠(SMBS)是最常用的去除余氯以及抑制微生物活性的化学品，其它的还原剂如二氧化硫并未被证明比 SMBS 更有成本的优势：

当它溶于水时，SMBS 形成亚硫酸氢钠(SBS)



SBS 然后还原次氯酸：



根据理论计算 1.34mg 的 SMBS 可以脱除 1.0mg 的余氯，但是在工程实践中，每脱除 1.0mg 的余氯需要加入 3.0mg 的 SMBS。

在干燥阴冷的贮存条件下，固体 SMBS 的有效期为 4~6 个月，但在水溶液中，亚硫酸氢钠(SBS)会随时与空气中的氧发生氧化还原反应，根据所配制的溶液浓度的不同，溶液的有效期为：

溶液浓度( wt % )	2	10	20	30
最长有效期	3 天	1 周	1 个月	6 个月

SMBS 必须是食品级，不含杂质，还需是未经过钴活化过的产品，虽然脱氯本身速度很快，但仍应与待处理的水有完全的混合，建议的加药点设置静态混合器。为了保证保安滤器滤芯仍处于余氯的灭菌保护之下时，注入点可以设置在保安滤器的出口处。此时，要求加入的 SMBS 溶液要经过过滤。不能让经过脱氯的水在水箱内贮存时间太长。

在混合点的下游管线上，可以安装氧化 - 还原电极，监测氯是否被脱除掉，当发现有余氯时，检测电极应能发出信号停掉高压泵。

#### 4-6.5 冲击式杀菌处理

冲击处理方式是在有限的时间段内以及水处理系统正常操作期间，向反渗透或纳滤的进水中加入杀菌剂，亚硫酸氢钠常常被用于这种处理目的，有一般情况下，500~1,000ppm 的 NaHSO<sub>3</sub> 加入 30 分钟左右即可。

冲击处理可以按固定的时间间隔周期性地，例如每隔 24 小时一次，或怀疑出现生物滋生时处理一次。但是这种处理方法的有效性有待印证。在这种冲击处理期间所产的产水会含有所加入的亚硫酸氢钠浓度的 1~4%。根据产水的用途，可以决定是否应将冲击杀菌期间的产水回收还是排放掉，亚硫酸氢钠对需氧的细菌比对需氧的微生物更有效。因此，采用冲击杀菌处理应事先经过仔细评估。

#### 4-6.6 周期性消毒

除了连续地向原水加入杀菌剂外，也可以定期对系统消毒以控制生物污染。这种处理方法用于存在中等生物污染危害的系统上，但在有高度生物污染危害的系统，消毒仅是进行连续杀菌剂处理的辅助方法。

进行预防性的消毒比进行纠正性杀菌更为有效，因为孤立附着的细菌比厚实、老化的生物膜要容易被杀死和清除掉。

一般的消毒间隔是每月一次，但有严格卫生要求的系统(如制药工艺用水)和高污染原水(例如废水)也许会每天一次，当然膜的寿命受到所用化学品种类、浓度的影响，经过强烈的消毒，可能会缩短膜寿命。

#### 4-6.7 其它方法



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

#### 4-6.7.1 微滤或超滤

它们具有除去微生物，特别是藻类的优势，藻类有时是难以由标准介质过滤工艺过程除去的，MF/UF 必须采用耐氯的材质制成，经受得起定期的消毒。

#### 4-6.7.2 硫酸铜

能够用于控制生物生长，一般情况下，连续加入  $\text{CuSO}_4$  的浓度为  $0.1 \sim 0.5\text{mg/L}$ ，但不推荐广泛地使用  $\text{CuSO}_4$ ，原因如下：

- ❖ 商品  $\text{CuSO}_4$  可能含有杂质，它对 RO 膜有损坏可能
- ❖  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  在一定的 pH 范围之外会产生沉淀，导致 RO 的污染，使得  $\text{CuSO}_4$  效果不佳。
- ❖  $\text{Cu}^{2+}$  离了对环境有害
- ❖  $\text{CuSO}_4$  仅对有限的微生物有效(如藻类)，但对大多类细菌效果甚微
- ❖ 某些国家的环保法规限制对铜盐的排放总量，如果某一特定反渗透水厂需用它控制生物时，就难以更换成其它的化学品。

#### 4-6.7.3 臭 氧

比氯的氧化性更强，但它能快速分解，因此，需要维持一定量的水平才能杀灭微生物，同时还要考虑所用设备的耐臭氧能力，通常应选用不锈钢。为了保护膜元件，必须仔细地认真地脱除臭氧。紫外照射可以成功地达到这一目标。

#### 4-6.7.4 紫外照射

254 纳米的紫外光被证明有杀菌作用，它已经在小型水厂得到应用，它不需要向水中加入化学品，设备维护要求低，仅需定期的清洗或更换水银蒸汽灯管。但紫外照射处理的适用情况非常有限，仅适用于较干净的水源，因为胶体和有机物会影响光辐射的穿透。

#### 4-6.7.5 亚硫酸氢钠

当其浓度在海水淡化系统的进水中达到  $50\text{mg/L}$  时，控制生物污染就有效果。通过这种方法，还可以减少胶体污染。由于亚硫酸的酸性反应生成氢离子，因而无需加酸控制碳酸钙，这是亚硫酸的一个额外优点。



#### 4-6.7.6 粒状活性炭(GAC)

人们发现当活性炭过滤作为预处理时有细菌再脱落的危险，导致膜的生物污染，活性炭内孔表面积大，会吸附有机营养物，使得活性炭过滤器将促进生物滋生，仅当这类过滤器运行的流速足够低( $2 \sim 10\text{m/hr}$ )并有足够高的床层高度( $2 \sim 3\text{m}$ )时，所有的生物活动才会仅仅发生在滤层的上部区域，这样过滤后的产水就几乎不含细菌和营养物质了，这一设计技巧被广泛地用于公共水务工程的设计中。另一个值得注意的现象是如果进水经过臭氧处理后再进入活性炭过滤器的话，则会促进活性炭过滤器上的微生物活动。

在限定的区域采用促进微生物生长的策略，而不是企图杀灭它们，或许是一种控制膜生物污染的有效途径之一，但到目前为止，积累的实际经验仍很少。



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

#### 4-6.8 预处理的设计和操作系统

为了防止膜受生物的污染，从取水到膜装置本体的整个系统，必须保持干净而卫生的状态。

#### 4-6.9 选用抗污染膜元件

FILMTEC FR(抗污染)膜元件能显著地减少或延缓生物污染的发生，请参阅相关章节或与陶氏液体分离部代表 联络，以获得更多 FILMTEC FR 膜元件及其应用资讯。

### 4-7 预防有机物污染

有机物在膜表面上的吸附会引起膜通量的损失，特别严重的情况下会出现不可逆的通量损失。当高分子量的有机物是憎水性的或带正电荷时，这种吸附过程更易进行；当  $\text{pH} > 9$  时，膜表面及有机物均呈负电荷，因而，高  $\text{pH}$  值将有利于防止有机物污染。但以乳化态出现的有机物会在膜表面形成有机污染薄层，引发严重的膜性能衰减，必须在预处理部分除去。

在天然水体中存在的有机物主要为腐植酸类物质，其以 TOC 含量计通常在 0.5 至 20mg/L，当 TOC 超过 3mg/L 时，预处理部分应作专门的脱除有机物的考虑，腐植酸物质可以采用含氢氧根类絮凝剂的絮凝过程、超滤或活性炭吸附等方法除去，请参阅关于预防胶体和颗粒类污堵方面的信息。

当进入 RO/NF 的进水中油(碳氢化合物或硅基类)和油脂含量超过 0.1mg/L 时，必须采用絮凝或活性炭过滤。这些有机物质会随时吸附到膜表面上，然而，如果由此引起的通量值下降不超过 15%时，它们能被碱性的清洗剂清洗掉。

在废水处理应用中，脱除和浓缩有机物是主要目标，有机物含量即使在百分数范围内仍可以进行处理，这要取决于有机物的种类，而且需要针对每一个具体的对象进行现场试验。请参阅估计有机物和其它化合物脱除特性的单独 资 讯 。

### 4-8 预防膜本身的降解

除了 RO/NF 进水中某些物质对膜有污染外，还需要考虑膜材料本身对这些物质的化学稳定性。一般情况下，所有的氧化剂对聚酰胺类复合膜均有损害作用，必须采用“预防膜生物污染”一节中所介绍的脱氯方法将它们脱除掉，其它化学品只要呈溶解状态，不会聚集成有机相，在  $\text{pH} 2 \sim 11$  范围内，与其接触，膜元件对大多数化学品是 稳 定 的 。

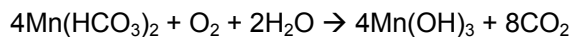
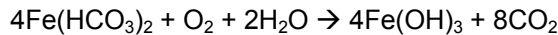


# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

### 4-9 预防铁和锰的污堵

一般地，含盐量为苦咸水范围的某些井水水源是呈还原态的，这类水源的典型特点是含有二价铁离子和锰离子，此时膜发生污堵的主要原因之一就是铁、铝和淤泥(硅酸铁或硅酸铝)，如果对这类水源进行加氯处理，然后进行脱氯处理或水中含氧量达到 5ppm 以上，二价铁就会转化成三价铁，并形成难溶性的胶体氢氧化物颗粒，下面为亚铁和锰的氧化反应：



因为铁氧化发生的 pH 值更低，使得铁污堵出现的频度比锰污堵要高得多。即使 SDI<sub>15</sub> 小于 5，反渗透和纳滤进水中的亚铁含量低于 0.1mg/L，仍然会出现污堵问题。由于 FeCO<sub>3</sub> 的溶度积低，而 Fe<sup>2+</sup> 的浓度则受到 FeCO<sub>3</sub> 溶解度的制约，通常碱度低的水源含铁的浓度比碱度高的水源要高。

引起膜面上沉积可溶性的二价铁和相关三价铁的污染物的可能情况为：

- ❖ 氧气进入到含二价铁的进水中；
- ❖ 高碱度水源形成 FeCO<sub>3</sub>；
- ❖ 铁与硅反应形成难溶性的硅酸铁；
- ❖ 受铁还原细菌氧化作用影响，将会加剧生物膜的滋生和铁垢的沉积；
- ❖ 由含铁絮凝剂转变引起的胶体状铁；
- ❖ 来自钢管或其它部件腐蚀产物的沉淀；
- ❖ 含二价铁的水源与含 H<sub>2</sub>S 的水源混合，形成黑色难溶硫化铁 FeS。

处理这类水源的一种方法是防止整个系统与空气或任何氧化剂(如氯)的接触，低 pH 值有利于抑制 Fe<sup>2+</sup> 的氧化，当 pH<6，氧<0.5mg/L 时，最大允许 Fe<sup>2+</sup> 浓度为 4mg/L，下表罗列了几种除去亚铁或铁离子以及防止铁的污堵的方法。

方 式	说 明
离子交换软化	采用阳树脂软化可以从水中除去溶解状铁，脱除效率取决于铁的种类，Fe <sup>2+</sup> 和 Fe <sup>3+</sup> 可以十分有效的被强酸阳树脂所吸附，但当进水中其含量超过 0.05ppm 时，会污染离子交换树脂并对树脂有催化降解作用。胶体或有机物 - 铁复合物通常完全不能被离子交换所吸附，仍残留在离子交换出水中，其颗粒的大小、离子交换运行流速和离子交换床层深度则决定了它们能否被树脂本身所过滤掉。  当处理亚铁含量高的水源时，人们必须特别关注铁污堵，有报道称，添加焦亚硫酸钠可以防止树脂受铁污染。
絮凝	在线絮凝可以脱除亚铁
阻垢剂	一些阻垢剂对防止 Fe 污染有效，最大允许 Fe 含量因阻垢剂品牌的不同而不同。

\* 陶氏化学公司商标



## 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

### 4. 水化学与预处理

<p>先氧化后介质过滤</p> <p>【充气】</p> <p>【加氯处理】</p> <p>【臭氧处理】</p>	<p>经过氧化反应和紧接的过滤可以除去铁和锰。但即使在较高的 pH 值条件下，希望通过加气能有效脱除二价锰的氧化反应太慢。为了提高脱除效率，常常采用高锰酸钾或 ClO<sub>2</sub> 氧化二价锰。</p> <p>【充气】利用空气可以将溶解态铁转化成难溶性铁，但当水中含有高浓度的二氧化碳时，会形成非常微小的胶体状铁沉淀，过滤脱除十分困难。</p> <p>【加氯处理】次氯酸钠或漂白粉投加到进水中用于将 Fe<sup>2+</sup>氧化成 Fe<sup>3+</sup>，经氧化的进水再通过多介质过滤器将 Fe<sup>3+</sup>过滤掉。</p>
<p>同步氧化过滤</p> <p>❖ 锰砂</p> <p>❖ 软锰矿 MnO<sub>2</sub></p> <p>❖ 专门产品 (Birm 等)</p>	<p>通过电子转移反应，采用能氧化 Fe<sup>2+</sup>的过滤介质，可以使氧化和过滤同时完成，锰砂就是这类粒状介质，干燥状态时，锰砂为海绿矿石，当其失去氧化能力时，可以用 KMnO<sub>4</sub> 进行再生。再生后再次投入运行时，必须充分地冲洗掉 KMnO<sub>4</sub>，以防止其对膜的氧化损伤，当水中 Fe<sup>2+</sup>的含量小于 2mg/L 时，可以采用这一工艺过程；但当水源 Fe<sup>2+</sup>含量高时，KMnO<sub>4</sub> 应连续不断地加入到锰砂过滤器的进水中，但应千万注意，必须采取有效防范措施，确保高锰酸不会接触到膜面上，例如可在锰砂滤器之后按装活性炭过滤器。</p> <p>Birm 过滤可从 RO 进水中高效地脱除 Fe<sup>2+</sup>，当采用 Birm 过程时，pH 值会增加，结果 LSI 值会随之发生变化，此时应采取措防止 CaCO<sub>3</sub> 在过滤器和 RO 系统中发生沉淀。</p>
<p>氧化—MF/UF 过滤</p>	<p>这是相当新的处理技术，经过氧化形成的铁和锰颗粒可以经过 MF/UF 除去。</p>

在反渗透或纳滤系统的第一段和最后一段常常发生硅酸铝的污堵，低浓度的铝(例如 50ppb)就会引起系统性能的下降，原因如下：

- 1) 铝会与硅反应，即使硅浓度较低(10ppm)同样会导致硅酸铝污堵，因此在预处理部分使用含铝的化合物将显著地增加铝污堵的风险，此时，建议不要使用含铝的产品，而是使用含铁的产品。
- 2) 低 pH(<7)将影响铝的溶解度，根据原水组成，只要不会形成碳酸垢污染，建议系统运行 pH 在 7~9 之间。
- 3) 聚合物类阻垢剂(如丙烯酸类)对铁和锰等重金属更为敏感，因此选择适宜的阻垢剂十分重要，否则，阻垢剂就会失去作用(即阻垢剂本身中毒)，从而出现膜的结垢现象或出现阻垢剂本身的污堵。阻垢剂本身的污堵产物将会成为微生物的养份，进而发生生物污染。
- 4) 微细淤泥/砂粒，处理部分应当设置多介质过滤器、超滤或微滤以除去淤泥/砂粒，有时还需要使用絮凝剂让它们变大以提高多介质过滤器或微滤/超滤的脱除效率。

当不在原水中投加絮凝剂和阻垢剂时，一般允许进水中铁、锰和铝的指标如下：

成 份	最大含量(ppm)	条 件
亚铁	4	pH<6, 氧<0.5ppm
铁和锰	0.05	
铝	0.05	

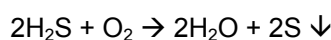
注：由于絮凝剂和材料腐蚀也会引起铁和铝的污堵，必须在保安滤器进水或出水中分析这些离子的含量。

## 4-10 含 H<sub>2</sub>S 水源的处理

一般地, 含盐量为苦咸水范围的某些井水水源是呈还原态的, 有时这类水源含有硫化氢, 当不存在氧时, 硫化氢表现为溶解性气体。由硫化氢引发的胶体硫极难清洗, 受污染的元件性能下降严重, 例如产水量和脱盐率降低。胶体硫污染的早期信号常常是系统压差增加, 当有二价铁存在时, 还会与硫化氢反应生成硫化铁污染, 只要按照 FilmTec 清洗导则选用磷酸清洗就可达到有效地清洗。

避免胶体硫或硫化物污堵的建议如下:

- 1) 通过添加亚硫酸氢钠等还原剂维持系统的绝氧状态;
- 2) 对进水脱气以除去 H<sub>2</sub>S, 既可以设置在膜系统的上游, 也可以设置在下游, 如果 RO/NF 系统不能保证 H<sub>2</sub>S 呈溶解气体状态, 则建议将脱气设置在膜系统上游(进水侧), 如果产水输送系统中不能保证 H<sub>2</sub>S 呈溶解气体状态, 则建议将脱气设置在下游(产水侧);
- 3) 将 H<sub>2</sub>S 氧化成难溶硫, 此时可以使用空气、氯或高锰酸钾, 难溶硫可以通过多介质过滤器或絮凝和 UF/MF 组合处理工艺:



## 4-11 预处理方法汇总

Table 4-2. 膜系统结垢和污堵预防措施一览表

预处理	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SDI	Fe	Al	细菌	氧化剂	有机物
加酸	●							○				
投加阻垢剂	○	●	●	●	●	○						
离子树脂软化	●	●	●	●	●							
离子交换脱碱	○	○	○	○	○							
石灰软化	○	○	○	○	○	○	○	○				○
预防性清洗	○					○	○	○	○	○		○
调节操作参数		○	○	○	○	●						
多介质过滤						○	○	○	○			
氧化 - 过滤							○	●				
在线凝聚							○	○	○			○
絮凝 - 助凝						○	●	○	○			●
微滤 / 超滤						●	●	○	○	○		●
滤芯式过滤						○	○	○	○	○		
氯化氧化										●		
脱氯											●	
冲击处理										○		
预防性杀菌										○		

**注意:** 任何人不得推定其在本文件下有使用卖主或其他人所拥有的专利的自由。由于使用条件和适用法律可能因时因地而异, 顾客有责任确定本文件里的产品和产品信息是否适合顾客使用, 并确保自己的工作场地和处理产品的方式符合可适用的法律和其它政府法规。卖主对本文件中的信息不承担任何责任或义务, 也未提供任何保证。在本文件下关于产品的可售性或某一特殊用途的可适用性的所有默示保证均在此明确地予以排除。



# 陶氏 FILMTEC™ 膜元件 >>> 美国原装进口膜元件

## 4. 水化学与预处理

粒状活性炭过滤										○	●	●
---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	---	---

○ 可能有效

● 非常有效