

# 污水膜分离法工程技术规范（征求意见稿）

## 编制说明

# 目 次

1 规范编制的来源及意义.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 标准编制的意义.....	1
2 制定本标准的原则、方法及技术依据.....	1
2.1 编制原则.....	2
2.2 制定标准的工作方法与技术依据.....	3
3 主要工作过程.....	3
4 膜技术概况及工程实例、经济分析.....	4
4.1 国内外膜法技术现状及发展趋势.....	4
4.2 相关标准、技术政策、指南制订情况.....	6
4.3 工程案例.....	7
5 标准的主要内容说明.....	19
5.1 污水来源及水质特点.....	19
5.2 进水指标控制.....	19
5.3 预处理.....	20
5.4 污水膜分离系统设计.....	25
5.5 运行管理与维护.....	30
6 与执行现行法律、法规、规章、政策的关系及实施建议.....	34

## 1 标准编制的来源及意义

### 1.1 任务来源

根据国家环境保护总局于 2007 年下达的《国家环境保护标准计划任务书》中，编制《污水油水分离工程技术规范》（项目统一编号：1400）的任务，江西金达莱环保研发中心有限公司作为主编单位承担了该规范的研究及编制工作，参编单位有华中科技大学和北京市环境保护科学研究院。

### 1.2 标准编制的意义

环境保护标准化是我国环境保护一项重要发展战略，建立与国际接轨的环境保护工程技术规范，是当前加强环境保护标准化步伐的一项重要任务，是国家环境管理的重要手段，在贯彻法律法规、落实环保规划目标、促进技术进步、优化产业结构、规范管理和执法行为等方面发挥着重要和不可替代的作用。

从 1973 年我国发布第一个国家环境保护标准《工业“三废”排放标准》起截至 2005 年底，经过三十多年的发展，我国环境保护标准体系已初具规模。各类现行有效的环境保护标准共计 841 项，包括环境质量标准、污染物排放标准、环境基础标准、监测分析方法标准和环境标准样品标准五类，以及国家标准、行业标准和地方标准三级。各省、市、自治区人民政府根据当地环境质量状况和环境管理需要，制订和发布了一系列地方环境标准。构成了以国家环境标准为主体，地方环境标准为补充的我国环境标准体系，这些环境标准为防治环境污染起到了重要的基础性作用。

环境工程技术标准属于国家环境保护行业标准。国家环保总局已组织制定了环境工程技术规范体系，编制了“十一五”环境工程技术规范编制计划；组织制定发布了十余项环境工程技术规范，以及涉及污染治理产品、环境监测仪器、环保药剂、材料等方面的 100 余项行业标准或技术要求。并指出“十一五”期间实现新型工业化，要重点解决国家重大工业布局规划以及相应的环境保护技术规范问题。受各种因素的制约和影响，我国部分现行国家环境标准（特别是环境保护行业标准、污染防治技术政策）还不够完善，已不适应当前形势，对行业技术进步的促进作用不足，和国际水准尚有较大差距。

污水膜分离处理，国外已有成熟的技术；而在国内，膜法水处理技术的主要应用领域是纯水制备及海水淡化，随着污水排放标准越来越严格以及污水资源化的要求，近年来才开始广泛地推广、应用膜分离法污水处理技术。目前，我国有针对海水利用领域的膜分离法技术标准，尚无系统的污水膜分离法行业标准；在环境保护行业标准中，仅有反渗透、超滤、电渗析装置的环境保护产品技术要求，针对性不强，不能对行业技术起到很好的指导作用。

制定本技术标准的目的是提供膜分离法处理污水的设计依据，建立一套突出行业特点、系统性强、可操作性强、针对性强的设计标准。

以生化法为核心的传统污水处理工艺，对于可生化性差的高浓度废水或含有重金属的工业废水，如印染废水、化工废水、电镀废水等，处理效果一般不理想，甚至很难达到排放标准。在工业生产中，不仅消耗水量大，且部分行业对工艺用水水质的要求高。膜分离技术既能对废水进行有效的净化，出水可达到工艺用水标准，又能回收一些有用物质，具备工艺流程短、抗负荷冲击能力强、出水水质稳定、占地面积小、易实现自动控制等特点，膜分离技术能够弥补传统污水处理工艺的不足，在废水处理中得到了广泛的应用并显示了广阔的发展前景和市场需求。

因此，有必要根据国家环保法规和膜技术产业的特点，结合国内外污水膜分离法工程技术现状，制订一个技术上先进、经济上合理、环境上容许、实践上可行的污水膜分离法工程技术规范，为污水处理和资源化提供技术支撑。

## **2 制定本标准的原则、方法及技术依据**

### **2.1 编制原则**

#### **2.1.1 科学性、完整性原则**

在技术选用方面，本标准以国家现已颁布的有关膜分离技术的标准、规范为基础，通过参考大量国内外相关的行业污染治理技术资料 and 工程实例，结合行业特点，将适合我国国情和技术水平，且经大量工程实践证明的经济、可靠、成熟的处理工艺和管理列入本标准的内容。同时在技术时效性方面，以当前行业污染现状、科技发展水平和经济发展状况为基础，条款规定的技术要求尽量与我国现有的技术水平相一致，避免起点过低。本标准将成为政府环保主管部门依法进行环境管理的主要依据之一，同时是评价膜分离工程可靠性的法定尺度。在污水膜分离工程技术研发、环保设施和装备的设计、建设和竣工验收等活动中，本标准将起到指导作用，并引导本行业的规范发展。

#### **2.1.2 系统性、兼容性原则**

由于废水的污染治理涉及环保、工业等相关部门，具有跨行业、跨部门的特点，因此在规范的制定过程中尽量与其它行业的相关规范保持兼容和协调。

#### **2.1.3 符合国家产业政策、服务环境管理、排放标准实施原则**

本标准制定的内容均符合国家相关的环保政策，国家不鼓励发展的技术，不列入本标准的技术内容之内，符合国家发展循环经济的政策和发展方向。作为环境管理技术体系中的一个规范性文件，本标准配合环境保护政策、法律、法规、环境标准的实施，可用来指导政府

部门的环境管理。促进“十一五”规划水污染控制目标、发改委与科技部的《十一五建设节水型社会的目标》和《中国节水技术政策大纲》关于建立节水型工业目标的实现，使环保法规与社会、经济发展相协调。

## 2.2 制定标准的工作方法与技术依据

在本标准编制过程中，以收集资料、研究国内外膜法污水分离技术为前提，分析其发展趋势和存在的问题，确定适合我国国情及国家节能减排要求的污水膜分离法技术方案。第二阶段对成功的污水膜分离法示范工程进行现场调研及汇总分析，对膜分离过程的进水要求、操作参数、日常运行维护管理及膜污染控制措施进行汇总。

环境保护工程技术标准是我国环境保护标准的一部分。国家环境保护标准由国家环境保护部组织制订、审批、发布，是环境保护法规的重要组成部分，其法律地位在《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《环境标准管理条例》等环保法律法规中得到确立。本标准引用的国家和行业标准有：

GB 50335-2002	污水再生利用工程设计规范
GB/T19249-2003	反渗透水处理设备
HY/T 054-2001	中空纤维反渗透技术
HY/T 060-2002	中空纤维超滤装置
HY/T 073-2003	卷式超滤技术
HY/T 074-2003	膜法水处理·反渗透海水淡化工程设计规范
HJ/T 270-2006	环境保护产品技术要求·反渗透水处理装置
HJ/T 271-2006	环境保护产品技术要求·超滤装置
CJ/T 169-2002	微滤水处理设备
GB/T 3753-1995	反渗透海水淡化装置
DL/Z952-2005	火力发电厂超滤水处理装置验收导则
DL/T951-2005	火电厂反渗透水处理装置验收导则

## 3 主要工作过程

2008.3~2008.4：依据《污水膜分离法工程技术规范编制大纲》和《污水膜分离法工程技术规范开题报告》，在查阅国家标准、行业标准、国内外相关技术文献及工程实例报道的基础上，编制完成《污水膜分离法工程技术规范》初稿。

2008.5~2008.8：了解国内的膜生产商及其产品现状、新产品开发，调查国外膜产品的引进吸收和国产化现状，调查国内的膜产品用户的进水水质，选择几家有成功制造、设计

或运行经验的典型企业，对其现有的工艺技术水平、所用膜组件系统设计参数、安装与调试过程、运行中的常见故障与排除进行调查及分析。

2008. 9~2008. 10: 通过以上工作，撰写《污水膜分离法工程技术规范》调查报告，并撰写《污水膜分离法工程技术规范》编制说明，编制说明中要明确标准制定的依据，如污染物去除率分析、运行稳定性分析、技术经济分析等。

2008. 10~2009. 07: 完善成果。提交《污水膜分离法工程技术规范》征求意见稿、《污水膜分离法工程技术规范》（征求意见稿）编制说明、《污水膜分离法工程技术规范》调研报告。

## **4 膜技术概况及工程实例、经济分析**

### **4.1 国内外膜法技术现状及发展趋势**

膜分离技术自问世以来得到了广泛的应用，目前在污水处理中应用较多的有微滤、超滤、反渗透、纳滤。和传统分离工艺相比，膜分离技术具有以下优势：

1. 膜分离过程不发生相变化，比其他分离法能耗低，因此膜分离技术又称节能技术。膜分离系统易于自动化，运行可靠性高，占地面积小，与常规水处理系统费用相当。
2. 常温下进行，因而特别适用于对热敏感物质的分离、分级、浓缩与富集。
3. 不仅适用于有机物、无机物、微生物到微粒的广泛分离范围，还适用于许多特殊溶液体系的分离，如溶液中大分子与无机盐的分离、一些共沸物或近沸点物系的分离等。对杂质的去除效率高，产水水质大大优于传统方法。
4. 只用压力作为膜分离的推动力，因此分离装置简单，容易维修，操作简单，水质稳定。
5. 减少化学药剂的使用，减少二次污染。
6. 分离效率高，水质优良，易于实现自动化。

半个世纪以来，膜分离产业得到了迅猛的发展，越来越广泛地被成功应用到各类污水的单元处理当中。多种工业废水（如含油废水、印染废水、造纸废水、重金属废水等）和生活污水，形成了污水单元处理的新工艺，包含微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)等，并由此产生了巨大的经济效益。

#### **4.1.1 美国膜技术产业发展概况**

美国膜市场销售总额已超过 11 亿美元，年均增长速度接近 10%。工业领域中增长速度较快的为反渗透和超滤，其中占市场份额较大的是超滤。

#### **4.1.2 日本膜技术产业发展概况**

日本十分重视分离膜及其应用技术的研究，先后组织了一系列国家攻关项目，并给予经常性的经费支持。日本膜企业界的特点是：①产业领域宽，几乎每家企业都在搞微滤（MF）、超滤（UF）、反渗透（RO）。②产品系列化和专用化，可根据用户的需要，开发多种类型的膜和不同系列膜组件。③注重利用本公司以往的技术积累，发挥自己的技术优势。

日本在多孔陶瓷膜方面，已处于世界领先地位，目标是将陶瓷过滤器商品化。反渗透 RO 膜主要用于海水淡化。

#### 4.1.3 欧洲膜技术产业发展概况

欧洲膜分离系统市场在 10 亿美元以上，在医药和生物技术应用方面约占 20%，食品和饮料占 15%左右。德国是该地区最大的膜市场，约占 30%；同时，德国也是膜生产机械设备制造大国，其加工水平世界一流，有制作各种中空纤维膜的生产线，已形成专业公司。

在欧洲整个膜分离市场中，微滤占据着主导地位，2004 年约占整个销售额的 46%，随着各种行业，特别是制药工业中的各项标准更为严格后，微滤将会有更大的发展。其次是超滤，2004 年约占销售收入的 23%，然后是反渗透和纳滤共占 17.5%，电渗析占 10.6%。虽然近年来纳滤得到了很快的发展，但与微滤、超滤和反渗透相比，纳滤在整个销售收入中所占比例还是比较小的。

总的来说，欧洲有关膜的研究覆盖了膜学领域的所有方面，在渗透汽化、超滤、膜催化和膜反应器以及一些膜过程传质机理方面，一直处于世界前列。

#### 4.1.4 中东国家和地区的膜技术发展概况

中东的过滤市场明显不同于其他地区，这里气候干旱，风沙较大，严重缺水，因此，海水淡化和空气过滤是膜技术在该地区的主要推广应用领域。在中东地区，空气过滤主要用于干燥地区的尘埃分离，以色列已开发出一种反冲洗过滤器，主要用于农田滴灌系统，防止小颗粒堵塞通道。这将为膜技术在该地区的推广提供良好的机会。国内膜环境工程市场已启动，多种工业废水和生活污水，都有膜处理的工程实例。同时，基于膜分离技术的污水回用，是膜分离技术主要应用方向之一，能减轻对周围水体的污染，同时节约大量水资源费，是促进经济、环境、社会协调发展的重要举措。今后 5 年~10 年期间，将是我国膜技术污水处理工程的大发展时期。2000 年污水处理领域采用膜法的占 4%，据专家预测，膜法在污水处理中应用的增长率将在 40%以上。

#### 4.1.5 我国的膜技术发展

我国分离膜研究始于 1958 年，四十余年来获得了迅速发展。随着“九五”国家科技攻关计划项目先后在我国嵊山泗礁岛和长山岛的反渗透法海水淡化示范工程的建立运行，以及

膜法废水处理工程项目的成功实施，我国的膜法水工业市场进入繁荣发展时期。现在，全国从事分离膜研究的院所、大学近 100 家，膜制品生产企业有 300 余家，工程公司近 1000 家。在几乎所有的分离膜领域我国都开展了工作，涉及反渗透、纳滤、超滤、微滤、电渗析等单元操作或集成的膜法水处理系统，单项处理能力达到 5 万 m<sup>3</sup>/日~10 万 m<sup>3</sup>/日。

中国膜工业协会的统计资料表明，我国 2005 年膜工业产值为 30 亿元人民币，加上相关工程，市场规模达 100 亿元人民币，其中，在水处理和水回用方面的份额占到 90%以上。反渗透/纳滤占 56.1%，超滤/微滤 37.4%，离子交换 2.3%，气体分离膜 2.75%，其它 1.54%。

按照我国当前的膜技术水平和市场开拓情况，每年按 10%~15%的增长速度发展是完全可能的，到 2010 年我国膜工业的产值将达 50 亿~80 亿元人民币，约占世界膜市场的 5%，其中液体分离膜市场将达到 25 亿~40 亿元人民币。

## 4.2 相关标准、技术政策、指南制订情况

### 4.2.1 国内相关规范和政策

目前，我国膜分离法水处理技术规范中，最为系统的是海水淡化领域的技术规范。20 世纪 70 年代，国家标准化管理委员会、国家发展和改革委员会、科技部、国家海洋局针对微孔滤膜、超滤膜、反渗透膜等水处理装置、组件和相关检测技术开展了企业标准、行业标准的制定工作。20 世纪 80 年代初，完成了《电渗析技术》系列行业标准的制定。目前，在海水利用领域已发布《膜法水处理·反渗透海水淡化工程设计规范》、《电渗析技术》、《中空纤维反渗透技术》、《卷式超滤技术》、《微孔滤膜孔性能测定方法》等 27 项行业标准。不仅对不同种类膜技术、产品进行了标准化，还制订了海水淡化工程设计规范，并将针对膜技术要求及性能测试方法、膜设备、不同材质的膜材料、膜组件进一步标准化。

在循环回用水领域，国家发展和改革委员会制订了《火电厂反渗透水处理装置验收导则》(DL/T 951-2005)、《火力发电厂超滤水处理装置验收导则》(DL/T 952-2005)，规定了应用于火力发电厂的反渗透、超滤水处理装置验收的技术条件。

国家质量监督检验检疫总局发布了《反渗透水处理设备》(GB/T 19249-2003)标准，规定了反渗透水处理设备的分类与型号、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输及贮存。建设部发布了城镇建设行业标准《微滤水处理设备》(CJ/T 169-2002)，规定了微滤水处理设备的有关定义、规格与型号、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输与储存。

我国环境保护行业标准中，国家环保总局发布了《环境保护产品技术要求·反渗透水处理装置》(HJ/T 270-2006)、《环境保护产品技术要求·超滤装置》、《环境保护产品技术要求·电渗析装置》(HJ/T 334-2006)，规定了反渗透、超滤、电渗析水处理装置的定义、



规格与型号、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。适用于工业废水的处理、城市污水处理再利用的膜分离法水处理装置，也适用于一般天然水的净化、除盐的膜分离法水处理装置。

建设部颁发的《污水再生利用工程设计规范》(GB 50335-2002)提到了使用微滤技术处理回用城市污水的技术指标。

#### 4.2.2 国外相关规范和政策

ASTM (美国材料和实验协会)规定了膜分离技术术语,制定了一系列膜组件、膜装置性能的标准测试方法,给出了不同处理量的膜法纯水制备单元工艺的标准。其中包括:

Practice for Integrity Testing of Water Filtration Membrane Systems (DRAFT STANDARD) [BSR/ASTM D6908-200x] (《水过滤膜系统的一体测试实用规程》标准草案)规定了膜过滤法水净化系统的整套测试方法。

Standard Guide for Recordkeeping for Reverse Osmosis Systems [ASTM D4472-89 (2003)]《反渗透膜的记录保持指南》等标准。

ASTM也制订了应用于减少危险化学废液渗漏的膜技术标准: Standard Guide for Use of Membrane Technology in Mitigating Hazardous Chemical Spills [ASTM F1525-96 (2001)]。

《减少危险化学物质泄漏中膜技术使用导则》

对于特种废液的膜分离法处理,美国也制订了一些国家标准,美国国防部颁布了一系列含油废水分离系统的军用标准,包括:

(1) Oily Wastewater Separation System, 6-7-Gallon Per Minute Navy Integrated Membrane System (Nims) [Mil-Prf-32007];《含油废水分离系统:6-7加仑/min海军膜集成系统》

(2) Ultrafiltration System, 10-Gallon Per Minute Oily Waste Membrane (Owms-10) [Mil-Prf-32098a];《超滤系统:10加仑/min含油废水膜》

(3) Ultrafiltration System, 50-Gallon Per Minute Oily Waste Membrane (Owms-50) [Mil-Prf-32041a]。《超滤系统:50加仑/min含油废水膜》

AWWA (美国水业协会)制订了 Water Treatment Membranes and Membrane Treatment Processes (DRAFT STANDARD) [BSR/AWWA B110-200x] (《水处理膜及膜处理过程》标准草案),叙述了膜技术处理不同来源水的净化工艺过程和原理,涉及到了反渗透、纳滤、微滤、超滤、电渗析。

#### 4.3 工程案例

### 4.3.1 北京清河再生水厂

1、设计规模 8 万 m<sup>3</sup>/d；是目前国内供水规模最大、品质最高的再生水厂，再生水主要用于奥林匹克中心区的景观及绿化项目，而且还成为“鸟巢”等奥运场馆的日常用水。

2、以北京清河污水厂的二级出水作为再生水的进水水源。

3、工艺流程：

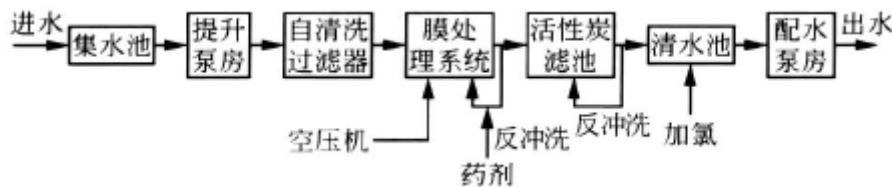


图 1 北京清河再生水厂工艺流程

4、工艺参数：

#### 1) 自清洗过滤器

6 套(4 用 2 备)。作为超滤装置的前置预处理工艺设备，过滤器主要去除水中较大的颗粒物，防止堵塞超滤膜组件，过滤精度为 300 μm。过滤器主要由罐体、过滤装置、清洗系统、压力表、压差开关控制柜等组成。进入过滤器的水流由下而上通过滤芯向外流动，滤后水由过滤器上部排出，固体杂质被截留在滤芯内侧。为保证出水效果，在进入自清洗过滤器前投加 PAC，进一步降低出水磷指标。当收到冲洗信号时，滤芯自动进行冲洗，而无需断流。自清洗过滤器采用 PLC 控制，实现复杂的控制功能并且具有较高的可靠性。

#### 2) 膜处理系统

膜池 6 列。每列膜池内为 9 组膜箱，膜系统设计进水量为 87471m<sup>3</sup>/d，净产水量 80000m<sup>3</sup>/d，每日最大废水排放量为 7471m<sup>3</sup>/d，回收率 91.3%。设计最高膜通量 23L/(m<sup>2</sup>·h)。膜组件主要由外压浸没式超滤膜构成，膜材料为聚偏氟乙烯(PVDF，亲水性)。超滤膜采用“由外至内”流动方式，经由孔径为 0.02 μm 的中空纤维膜进行过滤。这种微小的孔径几乎可以去除水中所有悬浮物或胶状颗粒物，包括贾第鞭毛虫和隐孢子虫，同时还可去除相当一部分自由悬浮或附着在颗粒物上的病毒。

超滤膜工作一定时间后采用气、水混合反冲洗及化学清洗。设计每列膜系统反冲洗持续时间约 30 s，每天每列膜系统反洗次数 29 次。反冲洗过程中透过液反向冲洗膜，同时从膜下方注入空气对中空纤维膜外表面进行擦洗，空气擦洗产生垂直方向的混合搅动并在膜表面形成剪切力，有利于将污染物质冲刷掉。

化学清洗分为维护性清洗及恢复性清洗。维护性清洗设计每日 1 次，每次 25 min；恢复性清洗设计每年 12 次，每列每次 6h。

### 3) 活性炭滤池

4座。每座池体分2格，单格活性炭池体有效过滤面积63 m<sup>2</sup>，体积113.4 m<sup>3</sup>。滤料为圆柱状颗粒活性炭(煤质)。滤料直径1.5 mm，长2mm~3mm。比表面积≥900 m<sup>2</sup>/g，装填密度450 g/L~530g/L。设计滤速13 m/h。活性炭不仅具有普通机械过滤截留悬浮物作用，同时还能去除部分常规手段难以去除的某些有机污染物，包括除臭脱色功效。

### 4) 加氯系统

ClO<sub>2</sub>发生器，3套。使用HCl、NaClO反应产生ClO<sub>2</sub>，ClO<sub>2</sub>纯度≥70%。再生水的使用安全性是其使用受限的一个主要方面，经超滤活性炭后，水中的病原微生物有所降低，但如不采取相应消毒措施，仍无法满足再生水用户的使用要求。

### 5、工艺运行情况

该工艺自投产以来，经过半年多运行，系统运行稳定。目前，进水量未达到设计值，平均透膜压差在7 kPa的情况下，膜通量平均值为16 L/(m<sup>2</sup>·h)，产水率91.4%。工艺对水中有机物质、悬浮物及胶体物质去除率较高，出水BOD<sub>5</sub>、COD<sub>Cr</sub>、SS及浊度能够达到设计值。设计出水对TN没有要求，但为避免再生水进入水体后爆发水华，应进一步去除TN、TP。TN的去除需要生物反硝化过程将NO<sub>x</sub>-N还原为N<sub>2</sub>。有文献报道，在活性炭池中可发生部分反硝化反应，但由于污水处理厂二级出水经超滤膜后，易利用碳源已明显不足，运行中没有反硝化现象发生。从清河再生水工艺特点分析，无论是超滤还是活性炭吸附对TN去除效果均有限，可考虑增加前置工艺如反硝化滤池去除TN。

## 4.3.2 电镀废水资源化工程

### 1. 含镍废水

企业生产废水主要来源于电镀生产线，工件镀镍后的漂洗水，废水量100m<sup>3</sup>/d，原水水质见表1。

表1 废水污染物浓度值

废水种类	主要污染物	浓度/(mg/L)
含镍废水	pH	5~6
	镍	150~200
	有机物	少量

工艺流程：

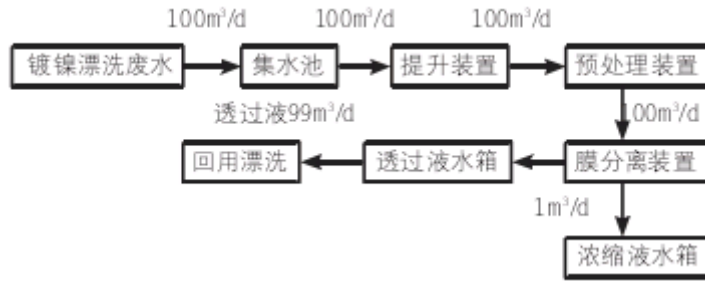


图 2 镀镍漂洗废水处理回用

技术经济效益分析:

年生产日 330 天计，每天运行 20 小时，处理量  $100 \text{ m}^3/\text{d}$ ，运行费用和收益状况见表 2。

表 2 运行费用和收益情况一览表

运行费用(元/吨废水)		回收收益(万元/年)	
电耗	2.50	镍回收	190.08
人工费	0.56	水回收收益	9.6
药剂费	0.20	节省排污费	29.7
膜材料更新和日常维修	1.51	年运行成本	-15.74
合计	4.77	年净收益	213.64

### 2. 含铜废水

废水主要来源于企业的电镀生产线镀铜漂洗废水，废水产量为  $500 \text{ m}^3/\text{d}$ ，原水水质见表

3。

表 3 废水污染物浓度值

废水种类	主要污染物	浓度/(mg/L)
含铜废水	pH	3~5
	铜	50~60
	有机物	少量

工艺流程:

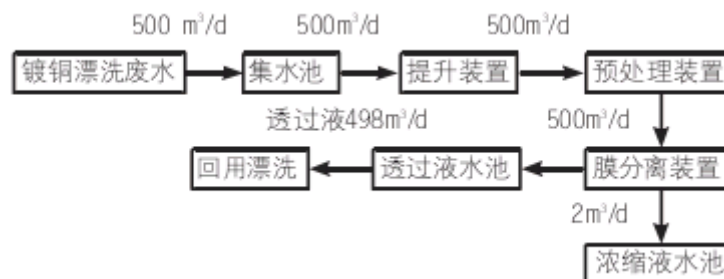


图 3 镀铜漂洗废水处理回用

技术经济效益分析:

用两级膜分离系统进行处理，处理后浓缩液中  $\text{Cu}^{2+} > 20\text{g/L}$ ，回用水电导率  $< 20\mu\text{s/cm}$ ，

pH6~8, 水回用率约 100%, 脱盐率 96%。按年平均生产日 300 天/年, 每天平均运行时间 24 小时/天计, 运行费用和收益情况见表 4。

**表 4 运行费用和收益情况一览表**

运行费用(元/吨废水)		回收收益(万元/年)	
电耗	1.27	铜回收	20.88
人工费	0.36	水回收收益	72.0
药剂费	0.25	年运行成本	-42.3
膜材料更新和日常维修	0.94		
合计	2.82	年净收益	50.58

### 4.3.3 中水回用工程

火电厂是工业用水大户, 同时也是废水排放大户。循环冷却水系统的用水占整个电厂用水量的 80%以上, 因此循环冷却排污水的回用势在必行。

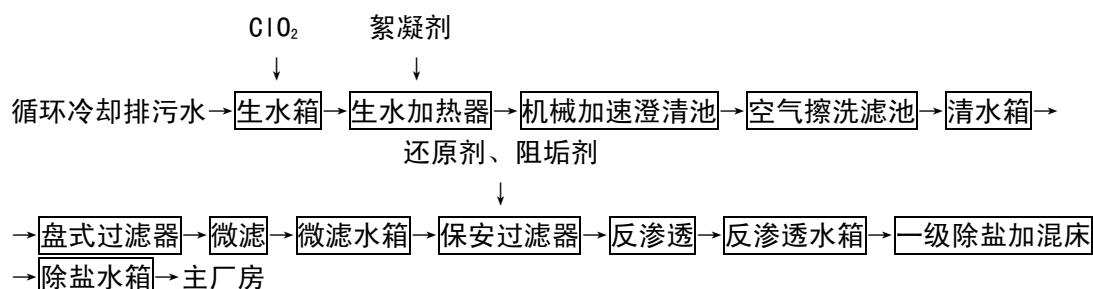
#### 1. 进水水质

天津陈塘庄热电厂三期建设的 2\*300MW 发电机组, 将循环冷却排污水, 应用于锅炉补给水的制备。主水源为循环冷却排污水, 补充水源为海河水, 紧急补充水源为自来水, 从而保证了锅炉补水量加大的情况下水源补给安全性。

**表 5 循环冷却排污水水质报告**

项 目		项 目	
K <sup>+</sup>	32.1 mg/L	总铁	0.79 mg/L
Na <sup>+</sup>	2566 mg/L	全硬度	15.56 mmol/L
Ca <sup>2+</sup>	129.88 mg/L	总碱度	6.71 mmol/L
Mg <sup>2+</sup>	297.5 mg/L	酚酞碱度	0.89 mmol/L
Ba <sup>2+</sup>	0.21 mg/L	全硅	0.83 mg/L
Sr <sup>+</sup>	2.0 mg/L	浊度	14 NTU
Cl <sup>-</sup>	3265.16 mg/L	悬浮物	179 mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	153.59 mg/L	溶解总固体	7289 mg/L
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	250.1 mg/L	电导率	6500 μ S/cm
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.89 mg/L	pH	8.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.0 mg/L	COD	201 mg/L

#### 2. 工艺流程



**图 4 循环冷却排污水回用为锅炉补给水**

#### 3. MF-RO 系统实际运行

#### a. 微滤前处理系统

循环冷却排污水浊度高，需进行膜前预处理。在生水箱中加入  $ClO_2$  对循环排污水灭菌。系统中设置了生水加热器，原因有两个，一方面，由于微滤膜进水温度要求在  $20^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$  之间，适当提高进水温度，可以降低水的粘度提高微滤膜和反渗透膜的透水量，亦可降低进膜压力。另一方面，进水温度的提高可以使后续的絮凝效果有所提高。絮凝剂为聚合铁，用量  $30mg/L$ ；助凝剂为聚丙烯酰胺，用量  $0.2 mg/L$ 。初步除浊的原水进入空气擦洗滤池，空气擦洗滤池为双介质过滤器，下层为石英砂，上层为无烟煤。经预处理后的循环冷却排污水进入清水箱，待进入膜系统。微滤前以以色列 ARKAL 的盘式过滤器，过滤精度为  $55 \mu m$ ，可防止较大颗粒进入微滤系统划伤膜表面，保证微滤系统的长期稳定运行。

#### b. 微滤单元

微滤膜为日本旭化成公司的 UNA-620A 中空纤维膜，过滤精度为  $0.1 \mu m$ 。膜元件材质为 PVDF，形式为中空纤维外压错流运行。PVDF 具有抗污染能力强的特点，更重要的是 PVDF 由于耐氯性能强，可以保证在污堵时用非常简单经济的办法恢复其通量和运行压差。外压错流运行方式保证了运行稳定，由于循环水内部处理的目标是分散，而补给水预处理的目标是凝聚过滤，这样在运行中就可能存在处理效果不理想的问题发生。如果采用内压系统，很难保证 RO 的稳定运行，采用内压系统常常造成 RO 高压泵入口吸入高度达不到要求。

本系统有 2 套微滤装置，单套微滤装置流量  $150m^3/h$ ，单套配置 56 支 PVDF 膜元件。中空微滤膜 UNA-620A 的壳体材质为 ABS 树脂，微滤组件尺寸  $2338 L \times 165 \Phi$ 。中空纤维外径  $1.2mm$ ，内径  $0.7mm$ 。MF 的出水 SDI 值远远小于 3，保证了 RO 入口的水质要求。

表 6 微滤系统运行结果

进水流量 t/h	进水压力 MPa	出水压力 MPa	压差 MPa	产水流量 t/h	产水浊度 NTU	水温 $^{\circ}C$
147.56	0.151	0.082	0.069	139.36	0.029	18.3
146.09	0.150	0.080	0.070	139.38	0.027	17.4
154.45	0.140	0.073	0.067	144.17	0.030	16.8
160.85	0.160	0.086	0.074	151.14	0.024	16.3
163.77	0.156	0.080	0.076	152.45	0.026	14.5

#### c. 反渗透单元

本系统有 2 套反渗透单元，为一级两段式。每套装置有 21 根压力容器按 2:1 方式排列，使用膜元件为 126 支。每套反渗透系统产水量为  $100m^3/h$ ，设计回收率控制  $>75%$ ，配置 126 根美国陶氏 BW30 (LE)-440 (FR) 型膜元件，每根膜组件有效膜面积为  $41m^2$ 。

表 7 反渗透系统运行结果

进水压力 MPa	一段压差 MPa	二段压差 MPa	产水流量 t/h	产水电导 $\mu\text{S/cm}$	脱盐率 %
1.23	0.16	0.10	102	21.35	98.8
1.24	0.16	0.11	100	22.65	98.62
1.24	0.15	0.11	100	30.25	98.15
1.23	0.16	0.12	103	29.12	98.23
1.24	0.16	0.11	101	26.3	98.6

#### 4.3.4 柳州垃圾填埋场纳滤膜技术

垃圾渗滤液含有浓度极高的 BOD、COD、含氮化合物、有机卤化物及硫化物、无机盐类等，由于垃圾渗滤液 BOD/COD 比值低，可生化性差，生物处理效果不高。膜分离法作为垃圾渗滤液新兴的处理技术，在国外已有较多的成功应用案例，在国内尚处于起步阶段。柳州垃圾填埋场渗滤液处理项目中，使用生化+絮凝沉淀作为预处理，纳滤膜设备为主要处理设备的工艺，使占地面积减少，投资和运行费用下降，两年的稳定运行表明取得了初步成功。

##### 1. 进水水质 垃圾渗滤液主要指标如下：

pH 为 6~9，

COD 为 1500 mg/L~2000mg/L，

BOD 为 540 mg/L~600mg/L，

SS 为 1000mg/L~2000mg/L，

氨氮为 700mg/L~1000mg/L。

垃圾渗滤液经现有的污水处理站生化、物化处理出水进入纳滤膜处理系统，纳滤处理系统的进、出水水质见表 8。

表 8 纳滤膜系统进、出水指标

项目	pH	COD mg/L	BOD <sub>5</sub> mg/L	SS mg/L	NH <sub>3</sub> -N mg/L	颜色
进水	6~9	≤300	≤150	≤200	≤15	黄色
出水	6~9	≤100	≤30	≤70	≤15	无色

##### 2. 工艺流程

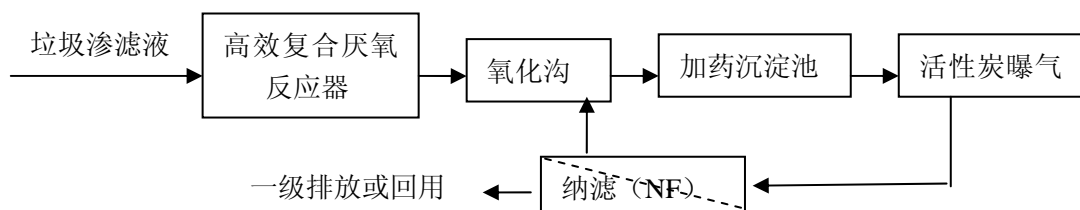


图 5 柳州垃圾渗滤液处理流程

膜系统的处理规模为：进水 600t/d，产水 450t/d，达到一级排放标准。浓缩液 150t/d

返回氧化沟重新处理，纳滤系统回收率 75%。

### 3. 纳滤膜系统设备配置

纳滤膜系统主要包括预处理系统、纳滤膜元件、高压泵、循环泵及清洗系统。

预处理设施包括袋式过滤器和保安过滤器等。装填纳滤元件的压力外壳选用国产的玻璃钢外壳。高压泵流量 30m<sup>3</sup>/h 扬程 200mH<sub>2</sub>O。选择 316 材料的循环泵一台，以满足纳滤元件正常运行所需的循环量，该泵进口压力满足入口耐高压要求，扬程可达 40mH<sub>2</sub>O。

纳滤膜采用杭州水处理技术研发中心研制的耐污染性缠绕式纳滤膜组件。有效膜面积为 35m<sup>2</sup>，膜材质为芳香聚酰胺，膜元件数量为 36 支。在进水温度 30℃ 以下，总回收率稳定在 75%，为保证每支纳滤膜组件运行的回收率在 15% 以内，在纳滤装置设计中采用了内循环模式，组合排列形式为一级一段。

### 4. 运行情况

纳滤膜系统的处理效果如表 9 所示。可以看出，选用的纳滤膜对电导率的截留率较低，而对 COD、BOD<sub>5</sub>、氨氮有着较高的截留率。在预处理条件较差的情况下，如果一级纳滤出水未达到排放标准，则可将一级透过液进入二级纳滤系统再循环，出水达标后排放。

表 9 纳滤处理效果

项目	pH	电导率 mS/cm	COD mg/L	BOD <sub>5</sub> mg/L	NH <sub>3</sub> -N mg/L
进水	7.3	2.78	265	33	23
出水	7.2	2.68	75	10	8
截留率%		3.6	71.7	69.7	65.2

### 5. 纳滤系统运行成本

与反渗透系统相比，纳滤系统因其运行压力低而运行电耗低、节能。纳滤膜在动力能耗上有较明显的优势：吨水电耗仅为 1.518kWh。在国内几个采用反渗透膜工艺处理垃圾渗滤液的工程中，一级 RO 运行压力 6MPa，折算为吨水电耗为 5kWh，更高操作压力的反渗透装置（12MPa 和 20MPa）的吨水电耗达到 15~39kWh，若按照所产生的全部产水来换算，反渗透的平均吨水电耗为 10kWh。纳滤远远低于反渗透的吨水电耗。

另一方面，反渗透膜处理工艺最终的浓缩液一般采用干燥和蒸发过程使其变为固体，需要较高的能耗和设备成本。本项目中，纳滤膜浓缩液回流到氧化沟，再次经过生化、物化、纳滤膜处理，达到循环处理利用，从而解决了膜浓缩液的出路问题，降低了膜浓缩液的处理成本，不必为此增加设备成本。

表 10 纳滤系统运行成本分析



项目	单价	吨水耗量	吨水运行费	备注
水	2 元/m <sup>3</sup>	0.10 m <sup>3</sup>	0.200 元	冲洗用
电	0.6 元/kWh	1.518 kWh	0.910 元	
絮凝剂	30 元/kg	0.010kg	0.300 元	
阻垢剂	60 元/kg	0.003kg	0.180 元	
酸碱	0.6 元/kg	0.03kg	0.018 元	
滤袋	35 元/支	0.00071 支	0.025 元	每周换一次
膜元件	6000 元/支	0.000067 支	0.400 元	两年换一次
人工	18000 元/人年	0.000022 人	0.400 元	4 人/月计
设备折旧	按 10 年使用	折旧率 10%	0.50 元	设备费 100 万
合计			2.933 元	

#### 4.3.5 天津膜天膜连续微滤 (CMF) 污水深度处理系统

天津膜天膜工程技术有限公司与天津泰达新水源科技开发有限公司,在吸收和消化国外先进膜过滤设备关键技术的基础上,于 2003 年联合开发和研制出连续微滤 (CMF) 系统,并在天津市开发区建成了一套 5000t/d 的再生水生产性试验工程。

##### 1. 设备组成

天津开发区污水深度处理项目采用 CMF 系统,水回收率 $\geq 95\%$ ,产水浊度 $\leq 0.5\text{NTU}$ ,产水 SDI $\leq 3$ ,产水水质符合生活杂用水标准并满足 RO 系统的进水水质要求。

CMF 是以中空纤维微滤膜为中心处理单元,并配以特殊设计的管路、阀门、自清洗单元、加药单元和 PLC 自控单元等形成闭路连续操作系统。当待处理水在一定压力下通过微滤膜过滤后,便达到了物理分离的目的。

CMF 装置主要包括预过滤系统、微滤主机、供水系统、反冲洗系统、压缩空气系统、化学清洗系统以及 PLC 自控系统等(见图)。

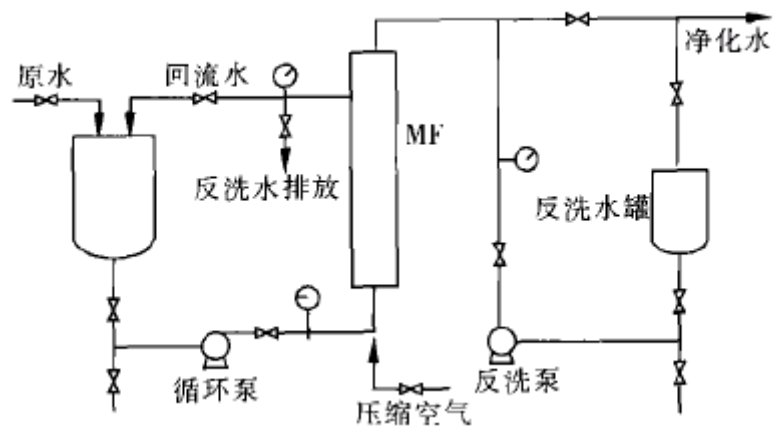


图 6 连续微滤工艺流程

##### ① 预过滤系统

为防止原水中的异物进入 CMF 系统, 在 CMF 系统前设置了过滤精度为 0.5 mm 的保安过滤器, 将可能造成膜损坏的较大杂质过滤掉。该保安过滤器为自动清洗型, 可根据压差和定时自动对过滤元件进行清洗, 清洗过程排水极少, 对设备的正常运行无影响。其过滤元件为不锈钢梯形丝, 具有过滤压差小、耐腐蚀、寿命长、易清洗、能全自动运行、可连续产水的特点。

### ② 微滤主机及供水系统

共设置 4 台 MT-CMF6-25 设备, 2 台设备公用一个机架, 恒流量独立运行。每台设备有膜组件 25 个, 膜组件采用中空纤维外压式膜, 材质为 PVDF, 膜孔径 $\leq 0.2 \mu\text{m}$ 。CMF 供水泵采用变频供电, 由 PLC 采集供水母管的压力, 经 PID 调节控制供水泵的转速, 达到使供水母管恒压的目的。在该多机组并联运行系统中, 供水泵采用变频恒压的供水方式, 可保证 CMF 主机的运行压力不会因运行设备台数及产水水量的变化而变化, 防止了对膜的冲击, 减少膜损坏的可能。另外, 供水泵的启停及转速由自控系统自动控制, 无需人工操作, 这样既降低了劳动强度, 又使设备的运行安全可靠。

### ③ 反冲洗系统

反冲洗系统包括反洗泵及相应管路、阀门等。反冲洗过程包括气、水双洗、大流量反冲、排污等过程, 在反洗过程中加入化学药品, 以有效洗脱膜表面的各种污染物。

### ④ 压缩空气系统

压缩空气系统包括空气压缩机、空气储罐及相应管路、阀门等, 主要是为自动阀门提供动力, 以及在反洗过程中提供压缩空气。考虑到系统的用气是间歇式的, 瞬时有气量大, 设置了缓冲气罐, 这样便可以选用小功率的空压机并均衡了各空压机的负荷。

### ⑤ 化学清洗系统

化学清洗系统包括酸洗泵、碱洗泵及相应管路、阀门等。一般来讲, CMF 系统运行 3~5 周进行一次化学清洗以除去膜污染物, 恢复膜通量。进行化学清洗时, 可采用杀菌性能优异的常用水处理药剂(如次氯酸钠、二氧化氯等)对系统进行杀菌处理, 药剂浓度为 200~500 mg/L; 采用 2000mg/L 的 NaOH 溶液去除膜系统的有机物污染; 采用 1%的 HCl 溶液去除膜系统的无机盐结垢污染。

### ⑥ 自控系统

自控系统由 PLC(可编程控制器)、流量传感器、压力传感器、变频器、触摸屏等组成, 其功用是对膜装置的运行和清洗状态进行控制以及在超过运行压力时对系统进行自动清洗。

## 2. 国产连续微滤设备运行状况的综合分析

通过近半年的生产试验运行, 根据所了解到的国外设备一些基本情况和特点, 对国产和

进口设备进行分析和比较,以便对国产设备有一个客观的评价。下面用几组对照表加以说明。

水质分析监测对照(表 11 和表 12); 设备综合性能对比(表 13); 运行成本对比(表 14)。

**表 11 2003 年国产 CMF 与 USF CMF 出水水质监测数据对比**

日期	COD <sub>cr</sub>		BOD <sub>5</sub>		SS		国产 细菌总数 个/L		USF 细菌 总数 个/L	国产 大肠菌群 个/L		USF 大肠 菌群 个/L
	国产	USF	国产	USF	国产	USF	加药前	加药后		加药前	加药后	
10.13	36.2	42.6	2.21	1.15	19	17	46000	88000	26000	52	38	<3
10.15	42.4	35	0.68	0.98	19	20						
10.20	37.1	33.9	2.5	1.34	17	24	18000	85000	17000	18	<3	13
10.22	22.3	23.3	1.25	0.81	12	15						
10.27	31.7	30.7	3.43	3.11	15	20	19000	8000	5000	>230	4	4
10.29	31.6	31.6	2.7	2.8	18	18						
11.03	57.5	40.9	1.77	1.65	17	21	8000	4000	4000	161	4	<3
11.05	29.8	47.5	3	6.2	14	17						
11.10	35.7	34	0.8	1.2	14	12	7000	8000	10000	11	<3	<3
11.12	27.8	27.8	0.7	4.2	17	7						
11.17	28.5	36.1	3.1	2.6	17	16	21000	4000	3	>230	27	<3
11.19	45.2	36	7.4	5.9	7	14						
11.25	38.2	36	2.9	3.8	20	20	11000	8000	0	43	<3	24
11.26	41.6	38.3	2.9	2.8	23	22						
12.01	30.1	43	4.22	1.52	15	12	104000	8000	44000	>230	27	4
平均值	35.71	35.78	2.64	2.67	16.27	17.00	29250	26625	13250	121.88	13.63	7.13
最高值	57.5	47.5	7.4	6.2	23	24	104000	88000	44000	>230	38	24
最低值	22.3	23.3	0.68	0.81	7	7	7000	4000	0	11	<3	<3

**表 12 2003 年 SDI 数值对比**

日期	国产		USF	日期	国产		USF
	加药前	加药后			加药前	加药后	
10.13	2.63	2.67	2.29	10.26	2.52	2.79	2.96
10.14	2.67	2.53	2.47	10.27	2.65	2.87	2.86
10.15	2.3	2.44	2.96	10.28	2.8	2.4	2.37

10.16	2.47	2.61	2.79	10.29	2.56	2.44	1.68
10.17	2.78	2.33	3.02	10.30	2.43	2.28	2.47
10.18	2.69	2.91	2.48	10.31	2.33	2.43	2.45
10.19	2.59	2.67	2.47	11.01	2.38	2.25	2.33
10.20	2.95	2.52	2.09	11.02	2.62	2.42	2.37
10.21	2.85	2.52	2.37	11.03	2.01	2.10	2.20
10.22	2.39	2.42	2.83	11.04	2.08	1.88	2.26
10.23	2.60	2.56	2.60	11.05	1.92	2.02	2.02
10.24	2.46	2.67	2.00	11.06	2.36	2.18	2.24
10.25	2.77	2.96	2.21	11.07	1.94	2.00	2.58

表 13 设备综合性能对比

内容	US filter CMF	国产 CMF
价格	较贵	较便宜
工艺布局	完善合理	有待完善和改进
自动化控制	程度高	比较高
操作界面	画面清晰，层次分明	画面清晰，层次待细化
膜柱的维修	维修操作繁杂	维修操作简单
运行稳定性	前期稳定，后期故障频繁	前期不稳定，后期稳定
出水水质	水质稳定且标准高	水质不稳定
数据监控	各种数据监控详细	监控数据较少
使用仪表	较多且贵	较少
维护成本	较高	低
工艺保护连锁	完备	不完备
化学清洗药剂	使用指定供应商进口产品较贵	国产便宜
抗氧化性	低	高
工作过滤压力	低	高
膜使用寿命（年）	5	3
PLC 控制	程序复杂，项目齐全	程序简单，项目一般
备品备件	国外指定供应商，供货周期长	采用国内通用，供货周期短

表 14 运行成本对比

名称	US filter CMF	国产 CMF
设备产水能力 t/d	29880	3600
设备总价 万元	600	195
设备折旧年限 年	5	10
设备折旧费用 元/t	0.185	0.099
膜更换费用 元/t	0.24	0.166

电费 元/t	0.126	0.087
人工费 元/t	0.0208	0.037
清洗药费 元/t	0.079	0.10
CMF 运行成本 元/t	0.651	0.489

## 5 标准的主要内容说明

### 5.1 污水来源及水质特点

理论上膜分离技术可以处理任意污水，但是，目前膜分离法主要用于含油废水、石化废水、印染废水、电镀电子废水、造纸废水、城市生活污水回用等领域。

含油废水如油田回注水、废润滑油、机床切削油、废食用油。含油废水中的油分为浮油、分散油、乳化油。前两种比较好处理，经机械分离、凝聚沉淀和活性炭吸附，可达到较好的去除效果，而乳化油含有表面活性剂，长期保持稳定，难以分离，应用膜分离法不需破乳，其透过液进行回用或排放处理，浓缩液采用焚烧处理。

印染废水是印染过程中的脱浆、漂白、染色、印刷、整理等工序排出的废水，通常含有染料、洗涤剂、硫化物等，水量大、色度高、成分复杂。印染废水经膜分离法处理可有效去除废水中的有机物、硬度和大部分离子，处理后的废水不仅可以作为工艺用水或冲洗用水，而且可回收部分染料或印染助剂等有效成分。此外，使用耐高温的膜处理印染废水还有望降低印染过程的能耗。

造纸过程的白水排放量取决于造纸系统中白水的封闭循环程度，去除造纸白水中的胶体及各种溶解物质对实现造纸用水全封闭循环是非常必要的。微滤预处理可去除白水中的各种悬浮物、胶体，再利用超滤技术，为实现造纸白水全封闭循环创造条件。

电镀电子废水中含有重金属，重金属离子废水的常规处理方法都只是一种污染转移，即将废水中溶解的重金属转化为沉淀或更加易于处理的形式，其最终处置常常是填埋，而重金属对地下水和地表水环境造成的二次污染依然存在，采用膜分离法不仅可以避免二次污染，还能获得高的金属离子截留率，回收重金属。

### 5.2 进水指标控制

为保证膜分离过程的正常进行，进水中的悬浮固体、微溶盐、微生物、有机物须进行预处理，进料液的温度、pH 视采用的膜材料予以控制。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、可形成沉淀而使膜结垢；水中溶解性总固体 TDS 由电导率表示；SDI 在一定程度上反映了进水的胶体物

质及悬浮物质的含量；不同的膜具有不同的 pH、水温适用范围以及耐微生物腐蚀能力。微滤、超滤系统进水，应符合表 15 的规定：表 15. 微滤、超滤系统进水水质限值

项目	浊度 (NTU)	SS (mg/L)	COD <sub>cr</sub> (mg/L)	pH	余氯 (mg/L)
限值	≤5	≤20	≤50	2~10	5

进水水质超过上表限值时，需增加预处理工艺。

纳滤、反渗透系统进水，应符合表 16 的规定：

表 16. 纳滤、反渗透系统进水水质限值

项目	浊度 (NTU)	SDI	余氯 (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	TOC (mg/L)
限值	≤1	≤5	≤0.1	≤4	≤3

在设计纳滤、反渗透薄膜分离系统时，应对进水水质进行分析。进水水质超过限值时，需增加预处理工艺解决。

### 5.3 预处理

为防止膜降解和膜堵塞，保证膜分离过程的正常进行，提高膜系统效率，必须进行预处理。预处理的目的在于：

- (1) 去除悬浮固体、降低浊度；
- (2) 抑制和控制微溶盐的沉淀；
- (3) 杀死和抑制微生物的生长；
- (4) 调节和控制进水的温度和 pH 值；
- (5) 去除各种有机物；
- (6) 防止铁、锰等金属氧化物和二氧化硅的沉淀等。

预处理方法包括物理法（沉淀或气浮、过滤、活性炭吸附、冷却或加热）、化学法（絮凝、氧化还原、pH 调节）、光化学法（紫外光照射）等。

预处理的深度取决于膜材料、膜组件的结构、原水水质、产水的质量要求及回收率。膜材料中的芳香族聚酰胺膜耐氯性差，要求余氯<0.1mg/L，而醋酸纤维素类膜(CA)耐氯性好，若在无余氯的进水条件下，在十多天内即可使膜完全失效。CA 膜的化学、热稳定性、压密性较差，且易降解。

对于超滤膜，溶液中的无机盐可以透过超滤膜，不存在无机盐的浓差极化和结垢问题，因此在预处理和调节水质过程中一般不考虑它们对超滤膜的影响，而重点防范的是胶质层的生成、膜污染和堵塞的问题。

对较低浊度的进水，采用 5 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$  的精密过滤器一般可以达到要求，但对于浊度较高的进水，在精密过滤器之前还需投加絮凝剂和设置双层或多层介质过滤器。一般情况下，过滤速度不超过 10m/h，以 7m/h~8m/h 为宜，过滤速度越慢，过滤水的质量越好。

以苦咸水为水源时，碳酸钙和硫酸钙是最普遍存在的沉淀；以海水为水源时，通常只考虑碳酸钙的沉淀；以天然水为水源时，在浓水中多发生碳酸钙的沉淀，浓水中的离子强度等于进水的离子强度乘以浓缩因子(CF)。

$$CF = \frac{1}{1 - R}$$

式中：

R —— 装置的回收率。

### 5.3.1 微滤/超滤的预处理

为了提高膜通量，保证膜的正常稳定运行，在微滤/超滤前需对料液进行预处理，虽然微滤/超滤的预处理过程不像反渗透/纳滤系统那样严格，但其也是保证实现微滤/超滤过程正常运行的关键。

通常用孔径 5 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$  的过滤器去除料液中的悬浮物、铁锈。对于 0.3 $\mu\text{m}$ ~5 $\mu\text{m}$  微细颗粒和胶体，可加入絮凝剂结成较大颗粒，再过滤。预处理工艺是根据原水水质情况及处理的要求决定的，没有固定的模式，下列原则可供参考：

1. 地下水及含悬浮物、胶体物质<50mg/L 时，宜采用直接过滤或在管道加入絮凝剂。
2. 地面水及含悬浮物、胶体物质>50mg/L 时，应采用混凝沉淀—过滤。
3. 当原水中油脂较多时，应先破乳，除去浮油，再按常规程序处理。
4. 原水中微生物较多时，先加氯杀菌再按常规预处理处理。
5. 低硬度水采用砂滤，高硬度水石灰软化后再砂滤。

介质过滤常用石英砂和无烟煤。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+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。

胶体悬浮物细小，且由于介质电荷之间的同性电荷排斥，单独过滤不起作用，在此情况下，必须投加絮凝剂，常用的絮凝剂有三氯化铁、铝剂和阳离子聚合物。阳离子聚合物在低剂量下就有效果，且不明显增加过滤器介质的固体符合，但是，它也是非常强的污染物，少量的阳离子聚合物就能堵塞膜，且往往难以去除，当选用其作为过滤助剂时，必须小心使用。

### 5.3.2 纳滤/反渗透的预处理

纳滤/反渗透的预处理包括防止膜化学损伤的预处理、预防胶体和颗粒污堵的预处理、预防微生物污染的预处理、控制结垢的预处理。

1. 防止膜化学损伤的预处理主要依据膜的耐氯性、适宜 pH 值范围、适宜水温来控制。

不当的 pH 值能导致膜水解，不但使产水量减少，而且会造成脱盐率持续性降低，直至膜损坏。醋酸纤维素类膜运行时，以偏酸性为宜，适合 pH：4~8。由于中空纤维聚酰胺膜和新型卷式复合膜自身的化学稳定性，pH 可放宽至 2~11。

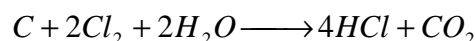
进水温度过低时(如<5℃)，可采取升温措施，使其在合适的温度下运行，以提高工作效率。进水温度过高会导致膜加速水解而降低分离性能，也可能导致膜的致密化。进水温度宜控制在 5℃~45℃。

因细菌会对反渗透膜产生侵蚀，使脱盐率减低，通常在反渗透前加氯杀菌，但又要控制游离氯含量。聚酰胺膜和新型复合膜对氧化型杀菌剂特别敏感，进水中余氯会引起膜水解而失效。而醋酸纤维素膜易受细菌侵蚀，存在少量余氯无不良影响，并能防止微生物滋长，故余氯量可适当放宽。

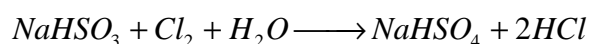
表 17 不同类型反渗透膜允许的氯浓度和 pH 值范围

类型	允许 Cl 浓度 (mg/L)	允许的 pH 范围
醋酸纤维素类	0.3~1.0	4~6
聚酰胺复合膜	0	2~11
芳香聚酰胺薄层复合膜	0.05	3~11
磺化聚砜薄层复合膜	1	3~11

活性炭脱氯，氯被活性炭吸附，并与炭、水反应生成二氧化碳和盐酸。



亚硫酸氢钠按以下反应脱氯：



2. 预防胶体和颗粒污堵的预处理

胶体和颗粒污堵可严重地影响膜元件的性能，如大幅度降低产水量，有时也会降低系统的脱盐率。典型的悬浮固体包括泥浆与淤泥、有机胶体、海藻、二氧化硅/砂、铁腐蚀产物、铁的沉淀物、锰的沉淀物，硬度的沉淀物等。



胶体和颗粒污堵的初期症状是系统压差的增加。判断反渗透和纳滤进水胶体和颗粒污堵程度的最好技术是测量进水淤积指数(SDI 值)。防止胶体和颗粒污堵的方法有：介质过滤、微滤/超滤预处理。

微滤/超滤预处理，优点是去除范围宽；可连续操作、性能优良、出水水质好，对高压泵和反渗透的保护性好；少用或不用药剂，物理消毒安全；投资、占地少、人工省。连续微滤多用孔径 0.2 $\mu\text{m}$  的聚丙烯中空纤维组件；连续超滤的水质比连续微滤的好，浊度 $<0.2\text{NTU}$ ，SDI $<1$ ，但水的回收率比连续微滤低。

### 3. 预防微生物污染的预处理

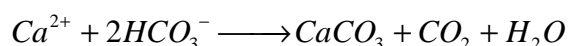
水中的细菌及其新陈代谢产物会对膜产生危害。微生物污染会形成致密凝胶层，会吸附高浓度的离子，使浓差极化更严重，降低流动混合效果，同时由于酶的作用也会促进膜的降解和水解。过量的絮凝剂，如六偏磷酸钠 SHMP，它是一种营养物质，会促进微生物繁殖；氯会使腐植酸分解，也为微生物提供营养物质；油和烃类也能够引起微生物生长。

杀菌剂一般为 500mg/L~1000mg/L 的次氯酸钠水溶液（投加后控制余氯浓度为 0.5mg/L~1.0mg/L）、0.5%~2%的福尔马林水溶液、1%~2%过氧化氢，对醋酸纤维素膜还可以采用 0.5%亚硫酸氢钠水溶液。后几者的制备费用高，预处理的用量大，不如次氯酸钠经济。254nm 的紫外光被证明有杀菌作用，它不需要向水中加入化学品，设备维护要求低，但紫外照射处理的适用情况限于比较干净的水源，因为胶体和有机物会影响光辐射的穿透性。

### 4. 控制结垢的预处理

当进水流经膜表面时，较纯的水透过膜形成产品水，同时进水中的含盐量逐渐增加，离子过饱和而形成沉淀，即结垢，垢最终会污染或损伤膜。按照结垢的顺序，形成下述化合物的垢：碳酸钙、硫酸钙、二氧化硅络合物、硫酸钡、硫酸锶、氟化钙。未列出的结垢化合物有铝、铁、锰的氢氧化物，通常它们在与膜接触之前就已沉淀，因而不在于膜面上结晶。水垢不是单一物质，而是聚集了各种各样的化合物，通常是一种化合物先沉淀，为其他沉淀提供成核的核心。

在反渗透中最常见的垢是  $\text{CaCO}_3$ ，



常用 Langelier 指数 LSI 来判断是否成垢：

$$\text{LSI} = \text{pH}_r - \text{pH}_s$$

式中：

pH<sub>R</sub> —— 浓水的 pH 值;

pH<sub>S</sub> —— 饱和时的 pH 值。

LSI < 0, 表示不会形成 CaCO<sub>3</sub> 沉淀; LSI > 0, 表示 CaCO<sub>3</sub> 沉淀将析出。

阻止 CaCO<sub>3</sub> 结垢通常的方法包括: 加酸去除全部或部分碳酸氢盐的碱性; 用钠离子交换水软化器或石灰软化澄清池去除大多数的钙离子。硫酸较其他酸价廉, 所以加酸中多用硫酸。在系统设计中, 经济性是一个重要的因素。硫酸与盐都是价格低廉的, 加入的酸按 1 个化学计量与水中碳酸氢根反应, 而水软化器用盐再生, 用于再生的盐是排除碳酸氢根所需化学计量的 3~5 倍, 相比之下, 使用硫酸更经济。但对某些水源, 因硫酸带入的硫酸根会导致钙、锶、钡的硫酸盐沉淀, 在这种情况下, 应以盐酸调节 pH。

阻止硫酸盐垢的最有效方法是强酸阳树脂软化。强酸阳树脂软化, 对 Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 的脱除效率大于 99.5%, 可消除各种硫酸盐垢的危险。而弱酸阳树脂脱除碱度, 只能实现部分软化, 仅仅与重碳酸根相同量的暂时硬度中的 Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 等为 H<sup>+</sup> 所取代而被除去, 这种方法仅对于重碳酸根含量高的水源适用。

过饱和二氧化硅自动聚合产生不溶性的胶体硅而污染膜。二氧化硅的溶解度似乎与离子强度无关, 然而 Fe、Al、Mn 的氢氧化物会吸附 SiO<sub>2</sub> 及催化 SiO<sub>2</sub> 复合体发生沉淀。降低二氧化硅的唯一的经济处理方法是石灰软化, 石灰软化可使 SiO<sub>2</sub> 浓度降低 50% 左右。另一选择方案是降低反渗透系统的回收率, 保持浓水中二氧化硅的浓度在其饱和点以下。

阻垢剂的选用: 阻垢剂的加入, 可防止溶解度小的无机盐沉淀析出。一些阻垢剂也包含分散剂, 这些化合物能保持沉淀物悬浮于水中而远离膜, 分散剂在防止过滤未能有效去除的细淤泥也是起作用的, 甚至能使金属氢氧化物的絮状物进一步断裂。酸阻垢剂如稀盐酸、柠檬酸溶液、硫酸氢钠、六偏磷酸钠 (SHMP) 等。碱抗垢剂如磷酸盐、碳酸盐和氢氧化物等, 可使沉淀物松动、乳化和分散。酶抗垢剂如 0.5%~1.5% 胃蛋白酶、胰蛋白酶等, 对蛋白质、多糖类、油脂类的清洗最有效。阻垢剂的加入量, 应咨询阻垢剂供应商, 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。

相对聚合、有机阻垢剂而言, SHMP 价廉但不太稳定, 还应防止它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; 多聚丙烯酸盐通过分散作用可以减少二氧化硅结垢的形成。但应注意, 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。

## 5.4 污水膜分离系统设计

### 5.4.1 纳滤/反渗透膜分离系统设计

#### 5.4.1.1 料液状态参数

料液状态参数：包括渗透压，悬浮固体（以浊度或 SDI 表示）、化学反应性、微生物含量、pH、温度、运动粘度、溶质分离系数。

溶液的浓度与溶质分离因数有关，溶质分离因数定义为：

$$f = \frac{c_i - c_0}{c_i}$$

式中：

$C_i$  —— 进料液浓度，mol/L；

$C_0$  —— 产品液浓度，mol/L。

化学反应性主要指料液对膜是否会产生有害化学反应，如果会产生有害化学反应将会损坏膜。

渗透压随溶质种类、溶液浓度和温度而变，表 18 列出了 NaCl 水溶液的渗透压和其他参数的关系。

表 18 NaCl—H<sub>2</sub>O 体系 25℃时的数据

溶质浓度 /(mol/100g 溶液)	溶质质量 /%	渗透压 /MPa	溶液的密度 /(g/mL)	运动粘度 $10^2 \times \text{cm}^2/\text{s}$
0	0	0	0.9971	0.8963
0.1	0.5811	0.466	1.0011	0.9009
0.2	1.1555	0.911	1.0052	0.9054
0.5	2.8395	2.255	1.0169	0.9193
1.0	5.5222	4.580	1.0357	0.9440

#### 5.4.1.2 化学工程参数

化学工程参数：包括产水量、最高进水流量和最低浓水流量、水通量、分离程度（以去除百分率  $\eta$  表示）、操作压力、高压侧进水流速。

操作压力 高压泵的压力应高于该 RO 单元在预期最低水温时所需压力的 10%；一般反渗透膜在正常使用前都应先进行预压力处理，即用蒸馏水在比预期压力高 15% 的压力下运行 1h，这种处理会使膜整个结构趋于稳定。

最高进水流量和最低浓水流量，设计应符合表 19 的要求：

表 19 最高进水流量和最低浓水流量

膜元件直径 (in)	4.0	6.0	8.0	8.5

最高进水流量 (m <sup>3</sup> /h)	3.6	8.8	17.0	19.3
最低浓水流量 (m <sup>3</sup> /h)	0.7	1.6	2.7	3.2

高压边进水流速应使水流达到紊流状态，一般雷诺数  $Re$  应大于 5000。

#### 5.4.1.3 浓差极化

在膜分离过程中，由于膜的选择渗透性，溶剂从高压侧透过膜，而溶质被膜截留，其浓度在膜表面处升高，同时发生从膜表面向本体的回扩散，当这两种传质过程达到动态平衡时，膜表面处的浓度高于主体浓度，这种现象称为浓差极化。

浓差极化的危害：

1. 膜表面溶质浓度增高，渗透压增大，从而减小传质驱动力；
2. 膜表面沉积层或凝胶层的形成会改变膜的分离特性；
3. 局部浓度的增高，通常会促使溶液中部分溶质饱和，结晶析出，将膜孔堵死，从而减少了膜的有效面积；
4. 当有机溶质在膜表面达到一定浓度有可能对膜发生溶胀或溶解恶化膜的性能。

改善浓差极化的措施：

1. 管式膜器中装入小球或海绵球，进料液流经膜器时流经长度减小而达到增大透过速度的目的。但是，对于板式和卷式组件而言，加填料的方法是不适宜的，主要是有将流道堵塞的危险。

2. 湍流器 湍流器一般是指可强化流态的多种障碍物。例如对管式组件而言，内部可安装螺旋挡板；对于板式或卷式组件可内衬网栅等物以促进湍流。湍流促进器的效果，一般可使系统的传质系数增加 4 倍~10 倍。湍流促进器的缺点是系统的压降增加，同时带来了拆洗的困难。

3. 脉冲法 脉冲的频率和振幅不同，效果也不同。对流速而言，振幅越大或频率越高，透过速度也越大。

4. 搅拌法 搅拌法主要是在膜面附近增设搅拌器，也可以把装置放在搅拌器上回转使用。

#### 5.4.1.4 工艺流程的特征方程

膜分离法中的流程一般均可分为一级一段式、一级多段式、多级式。在生产应用中，反渗透法究竟采用哪种级数流程有利，需根据不同的处理对象和条件而定。

对于常用的一级二段式，其计算方程式如下：

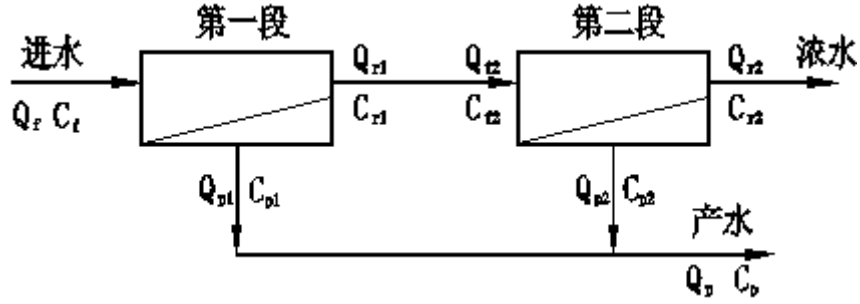


图 7 一级二段式反渗透流程

(1) 装置的回收率  $R$  与各段回收率  $R_i$  的关系:

$$R = R_1 + (1 - R_1) \times R_2$$

(2) 进水流量: 第一段进水流量:  $Q_{f1} = \frac{Q_p}{R}$

$$\text{第二段进水流量: } Q_{f2} = (1 - R_1) \frac{Q_p}{R}$$

式中:

$Q_p$  —— 装置产水量;

$R$  —— 装置的回收率;

$R_1$  —— 为第一段的回收率。

(3) 浓水流量: 第一段浓水流量:  $Q_{r1} = (1 - R_1) \frac{Q_p}{R}$

$$\text{第二段浓水流量: } Q_{r2} = (1 - R_1)(1 - R_2) \frac{Q_p}{R}$$

(4) 产水浓度: 第一段产水浓度:  $C_{p1} = \frac{1 - (1 - R_1)^{1-r}}{R_1} C_f$

$$\text{第二段产水浓度: } C_{p2} = (1 - R_1)^{-r1} \frac{1 - (1 - R_2)^{1-r2}}{R_2} C_f$$

式中:

$C_f$  —— 装置的进水浓度;

$r$  —— 脱盐率。

(5) 浓水浓度: 第一段浓水浓度:  $C_{r1} = (1 - R_1)^{-r1} C_f$

$$\text{第二段浓水浓度: } C_{r2} = (1 - R_1)^{-r1} (1 - R_2)^{-r2} C_f$$

## 5.4.2 微滤/超滤膜分离系统设计

### 5.4.2.1 工艺参数

包括料液流速、操作压力、温度、操作时间、进料浓度、膜通量。

- (1) 一般湍流体系中流速为 1m/s~3m/s, 在层流体系中通常流速小于 1m/s。
- (2) 实际中超滤操作应在临界透过量附近进行, 此时操作压力约为 0.5MPa~0.6MPa。
- (3) 操作温度应在膜设备和处理物质允许的最高温度下进行操作。
- (4) 操作时间依据不同的膜组件而定。
- (5) 进料浓度控制见表 18。

表 20 不同超滤应用中允许达到的最高浓度

应用类别	允许最高质量分数/%	应用类别	允许最高质量分数/%
颜料和分散染料	30~50	植物、动物、细胞	5~10
油水乳状液	50~70	蛋白和缩多氨酸	10~20
聚合物乳胶和分散体	30~60	多糖和低聚糖	1~10
尘泥、固体、泥土	10~50	多元酚类	5~10
低分子有机物	1~5	合成和水溶性聚合物	5~15

(6) 超滤在操作压力 0.1 MPa~0.7MPa, 温度 60℃ 以下时, 其膜通量应在 100 L/(m<sup>2</sup>·h)~500L/(m<sup>2</sup>·h) 为宜, 实际中比它要小得多, 一般为 1 L/(m<sup>2</sup>·h)~100L/(m<sup>2</sup>·h)。

### 5.4.2.2 工艺流程

超滤系统的工艺流程按运行方式分为间歇式、连续式、重过滤。按组件排列形式分为一级一段、一级多段和多级。

间歇式常用于小规模生产, 从保证膜透过量来看, 这种方式效率最高, 因为膜始终可保证在最佳浓度范围内进行操作。

连续式常用于大规模生产, 运行时采用部分循环方式, 而且循环量常比料液量大得多, 这种系统实际上是由密闭式循环操作串联起来的。

重过滤一般用于大分子和小分子的分离, 在料液中含各种大小分子溶质的混合物, 如果不断加入溶剂(水)以补充滤出液的体积, 这样的分子组分就逐渐被清洗出去, 从而实现大小分子的分离。

### 5.4.2.3 基本设计计算说明

一般情况下超滤装置的透水量随着运转时间的延长而逐渐减少，当下降到一定程度后会有一相对稳定期，在此期间，虽然透水量仍有下降的趋势，但经过清洗后基本上可以恢复到一个稳定值，此值为稳定透水量  $Q_s$ 。

稳定透水量占初始透水量之比率，称作稳定系数  $S_m$ 。

每个组件的实际透水量占标称透水量之比率，称作组装系数  $C_m$ 。

温度升高，透水量增加，反之则降低。压力对透水量的影响，在低压阶段（如 0.2MPa 以下），超滤组件的透水量与操作压力之间成正比关系，即透水量随着压力的升高而增加；工作压力超过 0.2MPa 时，虽然组件的透水量仍然随着压力的升高而增加，但增加的比率越来越小。料液浓度越大，透水量越少。料液流速过大反而会导致透水量下降，这主要是由于流速加快增大了组件的压力损失而造成的。

#### 5.4.3 膜组件的选择

膜设备的选择中应对膜装填密度、流层高度、流道长度、膜支撑体结构、操作压力以及膜的抗污染能力、膜成本进行综合考虑。膜组件的选用还需满足国家相关的产品技术要求。

表 21 常用反渗透膜组件一般特征比较

特征 \ 组件类型	螺旋卷式	中空纤维式	圆管式	板框式
膜装填密度/[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	800	6000	70	500
需要的原料流速/[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·s)]	0.25~0.5	0.005	1~5	0.25~0.5
操作压力/[kg/cm <sup>2</sup> ]	56	27	56 <sup>①</sup> 70 <sup>②</sup>	56
原料侧压降/[kg/cm <sup>2</sup> ]	3~6	0.1~0.3	2~3	3~6
单位体积透水量/[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·d)]	670	670	335 <sup>①</sup> 220	502
透水率/[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·d)] <sup>③</sup>	1	0.073	1.00 <sup>①</sup> 0.61 <sup>②</sup>	1
膜沾污性能	高	高	低	一般
容易清洗	差到好	差	很好	好
对原液过滤的要求/ $\mu$ m	10 20	5~10	不需要	10~25
相对费用	低	低	高	高

注：①内压管式。②外压管式。③指原液(5000×10<sup>6</sup>NaCl)脱盐率达 92%~96%时的透水率

表 22 常用超滤膜组件的一般特征比较

特征 \ 组件类型	螺旋卷式	中空纤维式	圆管式	板框式
膜装填密度/[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	600	1200	60	300
原料流速/[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·s)]	0.2~1.0	0.5~3.5	3~6	0.7~2.0
原料流道高度/mm	0.5~1	1~2.5	10~25	0.3~1
雷诺数 Re	100~1000	10~1000	10000~30000	100~6000
容纳体积	低	很低	高	一般

膜成本	低	一般	高	低
-----	---	----	---	---

## 5.5 运行管理与维护

### 5.5.1 运行

#### 5.5.1.1 启动与投运

1. 检查进水水质是否符合要求；
2. 在低压和低流速下排掉系统中所有的空气；
3. 检查系统是否渗漏；
4. 调节进水和浓水的调节阀，逐渐增大压力和流速到设计值；
5. 取浓水样品分析，确定有无结垢、沉淀和污染的可能；
6. 检查和试验所有在线传感器，设定时间延时保护和报警等；
7. 系统达到设计要求后，运行 1h~2h，产水全部排放，去掉残存的制膜试剂和膜元件出厂保护液；
8. 系统稳定运行后，记录操作条件和性能参数。
9. 系统停运后，再启动，开始也应低压下用预处理水冲洗，以冲走静止时膜表面上边疏松的沉淀物等。

#### 5.5.1.2 日常记录

每天收集记录的操作参数和性能参数宜包括以下内容（自动记录更好）：

1. 流速，包括进水、渗透水和浓水；
2. 压力，包括进水、渗透水、浓水和级间；
3. 净水温度；
4. 操作延续时间；
5. 清洗或分正常事件，如停车，预处理有问题等；
6. 启动时及以后每 3 个月的间隔，对进水、渗透水和浓水有一全化学分析；
7. 日常记录一定要有电导（进水、渗透水和浓水）、SDI、浊度、游离氯和 PH；
8. 记录标准化 为了能够评价性能变化趋势，收集数据必须标准化。

#### 5.5.1.3 停运

1. 先降压后停机，当需要停机时，慢慢开启浓缩水出口调节阀门，使系统压力下降至最低点再切断电源。
2. 停运后，马上用渗透水或预处理的进水冲洗整个系统；
3. 停运后不能有滴漏现象；
4. 若停机时间在一周内，每天向系统换新水减少微生物生长即可；
5. 若停机时间长于一周，则应向系统添加消毒液。



## 5.5.2 膜污染及清洗

### 5.5.2.1 膜污染的定义及产生

膜污染是指废水中的微粒、胶体粒子或溶质分子与膜发物理化学相互作用或因浓度极化,使某些溶质在膜表面的浓度超过其溶解度而引起的在膜表面或膜孔内吸附、沉积,造成膜孔径变小或堵塞,使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化现象。进水水质、膜材料、膜结构以及操作条件均是导致膜污染的因素,一般膜污染的种类包括:无机物( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , 磷酸钙,  $\text{SiO}_2$ , 硅酸盐, 无机胶体), 有机物(蛋白质, 碳水化合物, 微生物, 有机胶体, 腐殖质)。

### 5.5.2.2 防止膜污染的一般方法

防止膜污染的一般方法有:进水预处理、投加抗垢剂、改善操作条件。

1. 进水预处理包括杀菌、调节 pH、去除悬浮物、软化等。
2. 抗垢剂包括酸清洗剂、碱清洗剂、螯合剂、表面活性剂、酶剂。

3. 改善操作条件中的料液流速、压力,促进料液侧湍流可防止膜污染。高的料液流速可以减小浓差极化或沉积层的形成,提高透水量。在浓差极化现象不严重的情况下,通过增加压力来提高透水率,但压力的提高不可超过临界压力。

此外,防止膜污染还应考虑正确选择膜。膜材料的选择应考虑膜的亲疏水性、荷电性,因为其会影响到膜与溶质间的相互作用的大小,通常认为亲水性膜及膜材料与溶质电荷相同的膜较耐污染。膜孔径的选择,在保证能截留所需粒子的前提下,选择孔径较大的膜不一定好,因为当选择的孔径与待分离粒子相近时,在压力的作用下粒子极易堵塞膜面,而当选择的孔径小于待分离粒子时,由于横切流作用,粒子的膜面很难停留聚集,因而不易堵塞。

在出现下列情形之一时即应进行化学清洗:

1. 装置的产水量下降 10%~15%;
2. 装置的进水压力增加 10%~15%;
3. 装置各段的压力差增加 15%时;
4. 装置的盐透过率增加 50%时。

膜清洗时还应考虑膜的物化特性和污染物的特性。膜的物化特性指耐酸、耐碱、耐高温、耐氨性、耐化学试剂特性。一般来讲,各生产厂家对其膜产品的化学特性应给出简单说明。污染物的特性是指在不同 pH 溶液中,不同种类盐及浓度溶液中,不同温度下的溶解性、荷电性、可氧化性及可酶解性等。

### 5.5.2.3 纳滤/反渗透膜污染与清洗

反渗透膜清洗时添加的化学药剂应参照膜生产商提供的产品技术手册及要求,避免对膜造成不可逆的损伤。可考虑下列因素:清洗设备的需求、膜与清洗剂的相容性、结构材料、污染物鉴定、对使用过的清洗液的排放条件及由此造成的影响。

常用的物理清洗是用淡水冲洗膜面,也可以用原水来冲洗,在低压下以高速流冲洗膜面 30min。在管式膜组件中,用海绵球清洗膜面,海绵球高速循环冲刷膜面,可将膜面上的污垢机械去除。

常用的化学清洗如:1%~2%的柠檬酸溶液,在高压或低压下采用一次通水或循环方式对膜面进行冲洗,这种方法对去除氢氧化铁沉淀很有效。酶清洗剂对去除有机物,特别是蛋白质、多糖类、油脂等污染物是有效的,酶洗涤剂在 50℃~60℃下有很好的洗涤效果,但醋酸纤维素系和芳香族聚酰胺系膜的耐热性较差,所以要在 30℃~35℃下冲洗,浓度低时冲洗时间长,浓度高时冲洗时间短,清洗时要注意对膜的有害作用。

### 5.5.2.4 微滤/超滤膜污染与清洗

#### 1. 微滤/超滤的物理清洗

① 海绵球擦洗法 用于管式超滤组件的清洗。根据膜直径大小,选择适应尺寸的海绵球,利用专用设备将其通过膜管,依靠海绵球与膜面的摩擦力来去除污垢,海绵球可以循环使用,直到清洗完毕为止。

② 等压大流量冲洗法 任何构型的超滤组件均可利用这种方法进行冲洗。具体做法是关闭透过水阀门,打开浓缩水出口阀门,依靠增大的流速冲洗膜表面,这对去除膜表面上大量松软的杂质有效。

③ 水—气混合清洗法 将净化过的压缩空气与水一起送入超滤装置,水—气混合流体会在膜表面产生剧烈的搅动作用而去除比较顽固的杂质。

#### 2. 微滤/超滤的化学清洗

当超滤膜污染比较严重时,仅采用物理清洗不能使通量得以有效恢复时,必须采用化学法清洗,清洗剂的选择应根据污染物类型、污染程度、组件的构型和膜的物化性质等来确定。选择化学清洗剂的原则,一是不能与膜及其他组件材质发生任何化学反应,二是不能因为使用化学清洗剂而引起二次污染。

① 酸清洗剂 常用的有柠檬酸、草酸、盐酸,利用水泵循环操作或者浸泡 0.5h~1h,对去除无机杂质效果好。配制酸溶液的 pH 值因膜材质类型而定。如对 CA 膜,清洗液 pH=3~

4, 其他膜如 PS、SPS、PSA、PAN、PVDF, pH=1~2。

② 碱清洗剂 常用的碱主要是氢氧化钠。配制碱溶液的 pH 也是因膜材质类型而定。

如对 CA 膜, 碱清洗剂 pH=8 左右, 其他耐腐蚀膜 pH=12。

③ 酶清洗剂 加酶洗涤剂如 0.5%~1.5%胃蛋白酶、胰蛋白酶等, 对去除蛋白质、多糖、油脂类污染物有效。

④ 消毒剂 次氯酸钠

⑤ 螯合剂 EDTA、聚丙烯酸酯、六偏磷酸钠。

⑥ 表面活性剂 常用非离子表面活性剂, 起润湿、增溶、分散和去污作用。

### 5.5.3 维护

#### 5.5.3.1 膜元件的保存方法

1. 短期存放 (5 天~30 天) 操作:

① 定位清洗膜元件, 放空内部气体;

② 用消毒液冲洗膜元件, 出口处消毒液浓度达标;

③ 全部充满消毒液后, 关阀, 使溶液留在壳体内;

④ 据不同消毒剂, 每 3 天~5 天重复 (2)、(3) 步骤;

⑤ 恢复使用时, 先用低压进水冲洗, 产水排放 1h, 再高压下洗涤 5 min~10min, 检查消毒剂是否残存。

2. 长期存放操作: 同短期存放, 应注意的是 27℃以下每月重复 (2)、(3) 步骤一次, 27℃以上时, 每 5 天重复 (2)、(3) 步骤一次。

3. 干存放 元件本来是干的, 注意不要日晒, 放在干冷处 (20℃~30℃)。

#### 5.5.3.2 膜元件的杀菌

细菌及其他微生物被膜截留, 不但繁殖速度极快, 而这些原生动物的代谢物质形成一种粘滑的污染物质紧紧粘附于膜表面, 直接影响膜的透过水能力和透过水质量

反渗透膜灭菌的一般程序包括: 在 0.345MPa 和通常的盐水流量下, 用 1%的甲醛溶液冲洗膜元件, 最初的 20%溶液排弃, 将产水循环 1h 后排弃, 再用清水在高于正常的盐水流量下至少冲洗 2h 后可恢复生产。

超滤膜一般采用定期灭菌的方法, 灭菌的操作周期因供水水质情况而定, 对于城市普通自来水而言, 夏季 7 天~10 天, 冬季 30 天~40 天, 春秋 20 天~30 天。灭菌药品可采用 500mg/L~1000mg/L 次氯酸钠溶液或者 1%~2%的过氧化氢水溶液循环流动或浸泡约半小时即可。

## 6 与执行现行法律、法规、规章、政策的关系及实施建议

本标准制定的内容均符合国家相关的环保政策。鉴于《污水膜分离法工程技术规范》不同于以往发布执行的各类相关排放标准和防治技术规范,属于环境污染治理工程技术规范中的行业通用实用技术规范,应与《环境污染治理方法类工程技术规范》配套使用。同时,该工程技术规范作为我国环境技术管理体系中的一部分,在编制过程中,有关条款引用了现有国家标准或行业标准,尽量避免重复,力求简化。内容上力求突出膜分离法的技术要求,层次上尽量体现与各标准之间的衔接配套关系。鉴于本规范为首次制定,在实施一段时间后,根据反馈的问题和技术进步情况,进行修订完善,最终形成适用的、先进的行业污染治理的规范性技术管理文件,更好地满足我国环境保护管理的需要。此外,随着经济的发展和技术的进步,以及对环保技术研究的不断深入及实践经验的积累,根据环境管理的实际需要,标准的内容应不断得到完善、拓展、深入和更新。