

技术总结

## 北方某水厂超滤膜化学清洗方式优化研究

泰 佳, 苏 齐, 白 桦

(北京市自来水集团有限责任公司 第九水厂, 北京 100012)

**摘 要:** 以北方某水厂现有超滤膜车间化学清洗工艺为基础,通过改变清洗温度、药剂浓度以及清洗时长等技术参数对受污染膜丝进行模拟清洗,并结合实际生产中的经济指标,找出更合理、更经济的化学清洗方式。研究发现,膜丝上附着的有机污染物与无机污染物处于交错纠缠的板结状态,没有必要对其进行分别处理。通过改变清洗温度、药剂浓度以及清洗时长等技术参数,能够有效改善现有化学清洗模式,可节约大量的劳动力成本及时间成本,更可大幅降低化学清洗工作对超滤膜工艺产水能力的影响。

**关键词:** 超滤膜; 化学清洗; 酸洗; 碱洗

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)01-0038-05

## Optimization of Chemical Cleaning Method for Ultrafiltration Membrane in a Waterworks in North China

TAI Jia, SU Qi, BAI Hua

(No. 9 Waterworks, Beijing Waterworks Group, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Based on the existing chemical cleaning technology of the ultrafiltration membrane workshop in a waterworks in north China, the contaminated membrane fiber was cleaned by changing the cleaning temperature, reagent concentration and cleaning time. Combined with the economic indicators in production, a more reasonable and economical chemical cleaning method was proposed. It was found that membrane fibers with organic pollutants and inorganic pollutants remained in a crisscross and harden condition and were unnecessary to be separately treated. Changing the cleaning technology parameters such as temperature, reagent concentration and cleaning time, could effectively improve the existing chemical cleaning mode, which could substantially save labor cost and time cost, as well as significantly reduce the impact of chemical cleaning on the water production capacity.

**Key words:** ultrafiltration membrane; chemical cleaning; acid cleaning; alkaline cleaning

超滤膜工艺作为一种新兴的水处理技术,已在净水行业中得到越来越多的应用,该技术的过滤效果、出水水质等指标均已获得了业内的认可<sup>[1-3]</sup>。但在高产水率、高过滤精度的同时,耗费大量生产时间的恢复性化学清洗却严重制约了该工艺的推广<sup>[4-6]</sup>。北方某水厂为较彻底地解决超滤膜持续污染的问题,生产中需采用离线式化学清洗方式,使用

清洗药剂对膜组件进行长时间的浸泡,以清除附着于膜丝深处、常规清洗难以去除的污染物,较大幅度地恢复膜丝过水性能。笔者以该水厂现有超滤膜车间化学清洗工艺为基础,通过改变清洗温度、药剂浓度以及清洗时长等技术参数对受污染膜丝进行模拟清洗,同时对清洗药液中的金属离子、有机物等污染物进行检测,检验清洗效果,并结合实际生产中的经

济指标,找出更合理、更经济的化学清洗方式。

### 1 试验材料及方法

该水厂超滤车间现用离线式化学清洗工艺,在清洗过程中,工作人员借助天车将膜组件由膜池内单独吊出,首先对淤积于膜丝间的大块杂质进行初步冲洗及清理,随后将膜组件放入配有0.5% NaOH + 500 mg/L NaClO 的碱洗池中浸泡24 h,期间辅以曝气。碱液浸泡完成后,再将膜组件吊出,放入配有2% 柠檬酸的酸洗池中浸泡24 h,同样辅以曝气。酸液浸泡完成后,将膜组件吊回膜池,清洗废液经中和池处理后排入,清洗过程完毕。该车间共有72组膜组件,左、右两系列各36组,每系列均设置离线式化学清洗用碱洗池、酸洗池及中和池各1座,两系列可同时进行清洗。在实际生产中,该车间每年3月—5月及10月—12月期间对全部膜组件进行两次化学清洗,每次清洗时长皆为60 d,清洗过程中,车间净水能力大幅下降。

为了优化现有离线式化学清洗工艺,降低其对生产的影响和制约,笔者取该车间待清洗膜丝置于试验装置中进行模拟清洗,通过调整药剂、水温、时间等参数,以期寻求优化清洗过程的可能。试验中,按照生产中膜组件膜丝数量与浸泡水池容积的比例,制定试验清洗条件。浸泡比例 = 化学清洗池容积/1组膜组件膜丝长度 =  $4.2\text{ m} \times 1.5\text{ m} \times 2.5\text{ m} / 144\ 000\text{ 根} \times 2\text{ m} = 55\text{ mL/m}$ 。故试验采用220 mL 浸泡液,浸泡膜丝4 m(2根)。

取样方法:取生产用待清洗膜丝,每组试验中根据浸泡容器数量,将膜丝截断成相应数量,保证每根膜丝可平均分配至每一个浸泡容器中。比如,浸泡容器为4个,则将每根膜丝平均截成4段,分别放入每一个浸泡容器中。

#### 1.1 化学清洗药液温度

实际生产中,夏季化学清洗浸泡药液温度不超过20℃,冬季温度则在10℃以下,同时,生产用膜丝的耐热性为不超过40℃,故试验选择4个浸泡温度——25、30、35、40℃,用可调节温度的烘箱保持浸泡液的温度。

#### 1.2 化学清洗药液浓度

生产用碱洗药剂及其浓度:NaOH 药液浓度为0.5%,同时投加500 mg/L 的 NaClO;试验中选用NaOH 浓度为0.3%~0.8%,NaClO 浓度不变,仍为500 mg/L。

生产用酸洗药剂及其浓度:柠檬酸,2%;试验中选用柠檬酸浓度为2%~6%。

#### 1.3 浸泡时长

生产中化学清洗浸泡时长为酸、碱液各24 h;试验浸泡时长分别为2、4、8、24 h,4个时间点分别取样检测。

#### 1.4 检测指标

生产中碱洗主要去除膜丝附着物中的有机污染物,故试验中检测浸泡膜丝后碱洗液中的有机物( $UV_{254}$ )浓度。

生产中酸洗主要去除膜丝附着物中的无机污染物,同时,该生产车间投加 $FeCl_3$ 作为混凝剂,膜丝表面附着物也多呈暗红色,故试验以酸洗液中残余铁离子作为检测对象。

### 2 结果与分析

#### 2.1 碱洗效果

##### 2.1.1 感官验证

试验中,在25℃条件下,经0.5% NaOH + 500 mg/L NaClO 浸泡24 h的膜丝外表附着物并无明显脱落,而同时进行的2% 柠檬酸清洗液浸泡下的膜丝则在浸泡2~4 h后,其外表附着物有明显的脱落,如图1所示(左侧为碱洗,右侧为酸洗)。

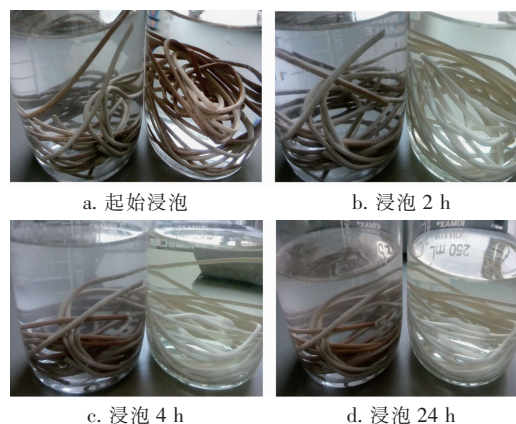


图1 不同浸泡时间下膜丝的变化

Fig.1 Change of membrane fibers under different soaking time

由图1可知,浸泡2 h后,碱洗液中膜丝无明显变化,而酸洗液中膜丝变化明显。浸泡4 h后,碱洗液中膜丝仍无明显变化,而酸洗液中膜丝更显洁净。浸泡24 h后,碱洗液中膜丝仍无明显变化,而酸洗液中膜丝较4 h时也无明显变化。由感官性状分析可知,单独酸洗效果明显,单独碱洗效果不明显。

### 2.1.2 检测数据分析

不同浸泡液中  $UV_{254}$  检测情况见图2。可知,碱洗液中  $UV_{254}$  的检测数值随清洗时间的延长呈现增加的趋势。将2%柠檬酸溶液中浸泡24 h后的膜丝同样放入0.5% NaOH + 500 mg/L NaClO 溶液中浸泡,发现浸泡液中仍可检出  $UV_{254}$ ,并呈先增加后降低的趋势,且短时清洗效果要优于单纯碱洗。对酸洗后的膜丝进行清水浸泡,发现仍可检出较高浓度的  $UV_{254}$ ,并与常规碱洗差别不大。

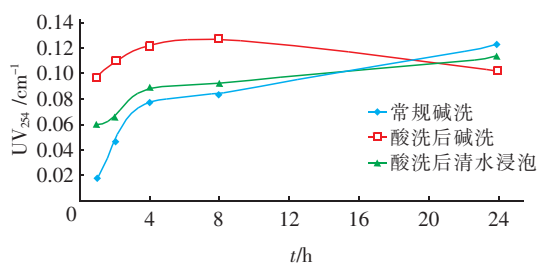


图2 不同浸泡液中  $UV_{254}$  检测情况

Fig. 2 Detection of  $UV_{254}$  in different soaking solutions

为排除酸洗后膜丝中残存的柠檬酸对  $UV_{254}$  检测的影响,试验以2%盐酸与常规碱洗对有机污染物的去除做比较,见图3。可知,酸洗对有机污染物的去除效果要优于碱洗。

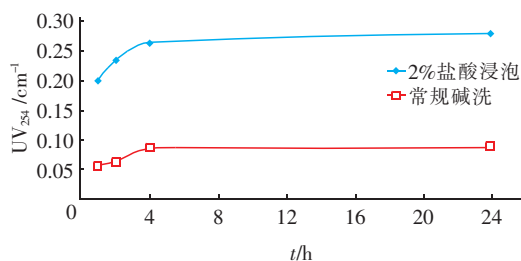


图3 盐酸和碱洗条件下  $UV_{254}$  检测情况

Fig. 3 Detection of  $UV_{254}$  under hydrochloric acid and alkali cleaning conditions

上述现象或可被认为附着于膜丝上的有机污染物和无机污染物是呈交织粘结状存在而并非相互分离的,酸洗使得污染物集中脱落,既去除了无机污染物,同时也去除了与无机污染物粘结在一起的有机污染物。

为验证上述推论,继续进行了一系列相关的浸泡清洗:

① 在25℃条件下,通过改变柠檬酸浓度,将柠檬酸溶液中浸泡24 h后的膜丝分别放入0.5%

NaOH + 500 mg/L NaClO 溶液、0.3% NaOH + 500 mg/L NaClO 溶液与清水中,分别检测溶液和清水中的  $UV_{254}$  值,结果见图4。

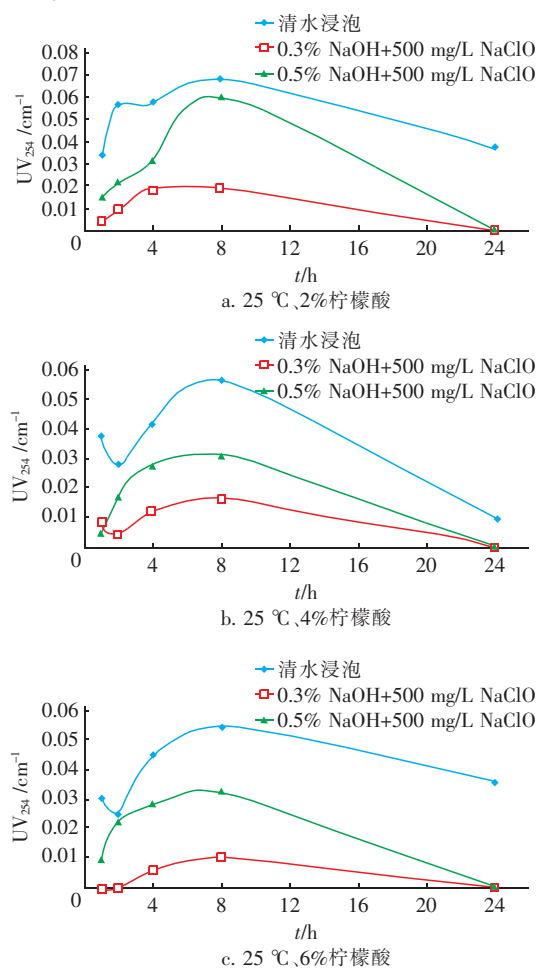
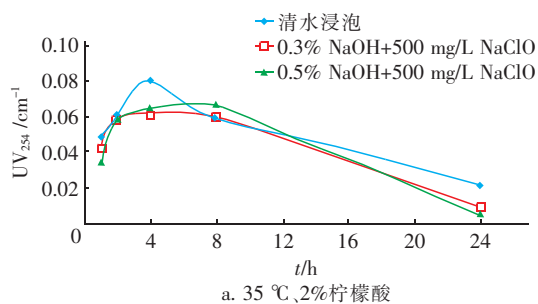


图4 25℃、不同浸泡条件下  $UV_{254}$  检测情况

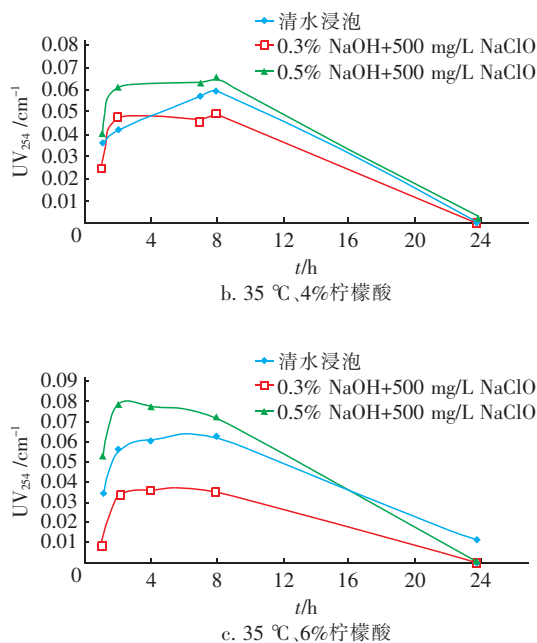
Fig. 4 Detection of  $UV_{254}$  under different conditions with temperature of 25℃

② 在35℃条件下,通过改变柠檬酸浓度,将柠檬酸溶液中浸泡24 h后的膜丝分别放入0.5% NaOH + 500 mg/L NaClO 溶液、0.3% NaOH + 500 mg/L NaClO 溶液与清水中,分别检测溶液和清水中的  $UV_{254}$  值,结果见图5。



a. 35℃、2%柠檬酸



图5 35 °C、不同浸泡条件下 UV<sub>254</sub> 检测情况Fig. 5 Detection of UV<sub>254</sub> under different conditions with temperature of 35 °C

大量试验数据证明,不论是调整浸泡温度,或是调整药液浓度,碱液浸泡对有机污染物的去除效果并不明显,特别是经柠檬酸酸洗后,碱洗效果与清水浸泡几乎没有差别。

## 2.2 酸洗效果

调整柠檬酸药液浓度、浸泡水温及浸泡时长进行酸洗试验,以寻找最优的清洗条件。结果表明,在25 °C的浸泡温度下,2%~6%的柠檬酸浓度对铁离子的去除影响不大。浸泡时长对铁离子的去除有着明显的促进作用,浸泡1 h后铁离子去除率已接近50%,浸泡2 h后铁离子去除率在77%~80%之间,而到4 h后铁离子去除率基本上接近90%,浸泡8 h后铁离子去除率已接近100%。

在30 °C的浸泡温度下,仍然是浸泡时长对铁离子的去除影响比较明显,浸泡温度的升高,对短时浸泡效果有明显的促进作用,浸泡1 h后铁离子去除率已超过70%,浸泡2 h后去除率均已超过80%,到4 h后去除率基本上可以达到90%左右,浸泡8 h后去除率超过95%。

在35 °C的浸泡温度下,浸泡1 h后铁离子去除率在67%~79%之间;浸泡2 h后铁离子去除率均已超过80%,但与30 °C时没有明显差别;浸泡4 h后铁离子去除率已全部大于90%;浸泡8 h后铁离

子去除率接近100%。

在40 °C的浸泡温度下,铁离子的去除效果并没有得到继续强化,浸泡1 h后铁离子去除率未能达到70%;浸泡2 h后铁离子去除率已超过80%,但较35 °C时略有降低;浸泡4 h后铁离子去除率基本在90%~92%之间,同样低于35 °C时的浸泡效果;浸泡8 h后铁离子去除率接近100%。

鉴于调整柠檬酸浓度对铁离子的去除并无明显差别,试验选取了去除效果较好的35 °C浸泡温度,并在2%柠檬酸中加入不同浓度的HCl,以期强化酸洗效果。结果表明,浸泡1 h后铁离子的去除率已全部超过80%,浸泡2 h后铁离子的去除率已接近90%,浸泡4 h后铁离子的去除率达到90%,浸泡8 h后铁离子的去除率在93%~96%之间。数据表明,在浸泡初期HCl的加入对柠檬酸去除铁离子有着明显的促进效果,但在浸泡4 h以后促进效果并不明显。此外,HCl浓度在0.5%~2%之间时,对铁离子的去除效果没有明显差异。

## 3 生产建议及经济效益分析

### 3.1 生产建议

以该水厂生产车间为例,建议取消现有化学清洗工艺中的碱洗程序,并将碱洗池用于酸洗浸泡,同时设置可以调节温度的浸泡液加温装置,将清洗温度保持在30~35 °C之间,采用2%柠檬酸浸泡4 h。同时,将化学清洗次数由每年2次增加为每年4次。

### 3.2 经济效益分析

该车间左、右两系列膜池的化学清洗均以每天工作12 h、2座酸洗池各清洗3组膜组件计算:

清洗1座膜池的全部6组膜组件只需要12 h,而现有工艺清洗1座膜池的全部6组膜组件则需要144 h(6×24 h)。

鉴于4 h清洗效果略低于原有清洗方式,且原有每6个月进行1次的化学清洗导致膜丝间淤积了大量杂质,故将化学清洗频率由原来的每年2次增加为每年4次。这既可弥补清洗效果上的细微差距,亦可增加清理膜丝的次数,从而有效避免杂质淤积现象。

同时,即使化学清洗的次数增加1倍,但全年实际清洗时长仍由原来的72 d缩短为12 d,时长缩短83.3%,若采用在柠檬酸中投加HCl进行辅助清洗的方式,还可再将全部清洗时长缩短一半。

数据表明,无论采用4 h还是2 h的清洗方式,

均可节约大量的劳动力成本以及时间成本,更可大幅降低化学清洗工作对超滤膜工艺产水能力的影响,推动超滤膜这种新兴水处理工艺的进步与成熟。

#### 4 结论

① 碱液浸泡对膜丝污染物的去除没有明显效果,故在有酸洗工艺的条件下,可将碱洗步骤省略。

② 柠檬酸对膜丝污染物有明显的去除效果,且柠檬酸浓度在2%~6%的范围内调整时,对膜丝污染物的去除效果没有明显差异。

③ 浸泡液温度对酸洗的促进效果十分显著,清洗温度宜设置在30~35℃之间。

④ 在浸泡初期HCl的加入对柠檬酸去除铁离子有着明显的促进效果,但在浸泡4h以后促进效果并不明显;HCl浓度在0.5%~2%之间时,对铁离子的去除效果没有明显差异。

⑤ 酸洗过程中,前4h对污染物的去除效率较高,4~24h之间去除效率较低。若在柠檬酸浸泡基础上添加HCl作为辅助,前2h对污染物的去除效果便与柠檬酸单独浸泡4h基本相当。

⑥ 试验中不具备定时曝气的条件,如有曝气辅助,或可更进一步强化清洗效果。

#### 参考文献:

- [1] 岳鹏,丁昀,杨庆,等. 超滤技术在城镇给水处理中的研究进展与应用[J]. 净水技术,2017,36(4):36-42.  
Yue Peng, Ding Yun, Yang Qing, *et al.* Research progress and application of ultrafiltration technology in urban drinking water treatment [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(4): 36-42 (in Chinese).
- [2] 丁昀,岳鹏,杨庆,等. 黄河刘家峡库水直接/混凝超滤给水处理效果研究[J]. 膜科学与技术,2016,36(4):119-125.  
Ding Yun, Yue Peng, Yang Qing, *et al.* Treatment effect studies on Yellow River Liujiata Reservoir water by UF and coagulation - UF for drinking water [J]. Membrane Science and Technology, 2016, 36(4): 119-125 (in Chinese).
- [3] 陈治安,刘通,尹华升,等. 超滤在饮用水处理中的应用和研究进展[J]. 工业用水与废水,2006,37(3):

7-10.

Chen Zhian, Liu Tong, Yin Huasheng, *et al.* Application and study progress of UF in drinking water treatment [J]. Industrial Water & Wastewater, 2006, 37(3): 7-10 (in Chinese).

- [4] 张阳. 饮用水处理中化学清洗对超滤膜性能影响及性能调控研究[D]. 天津:天津大学,2017.

Zhang Yang. The Effects of Chemical Cleaning on the Performance of Ultrafiltration Membranes in Drinking Water Treatment and the Control Methods [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017 (in Chinese).

- [5] 张磊,顾军农,游晓旭,等. 超滤处理丹江口水库源水的“零污染”技术研究[J]. 中国给水排水,2016,32(23):5-9.

Zhang Lei, Gu Junnong, You Xiaoxu, *et al.* Non-fouling ultrafiltration technology for treatment of source water from Danjiangkou Reservoir [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(23): 5-9 (in Chinese).

- [6] 张晓岚,王敏,柴文,等. 混凝-超滤组合工艺中受污染超滤膜的化学清洗及其对水质的影响[J]. 给水排水,2016,42(1):17-22.

Zhang Xiaolan, Wang Min, Chai Wen, *et al.* Chemical cleaning of membrane fouled in coagulation - ultrafiltration combined process and its effect on the effluent quality [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(1): 17-22 (in Chinese).



作者简介:泰佳(1982- ),男,河北涿州人,本科,高级工程师,研究方向为水处理技术。

E-mail:fangxinyinyong@163.com

收稿日期:2018-07-12