



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102527244 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201210005663. 3

6-26 段.

(22) 申请日 2012. 01. 10

CN 102285705 A, 2011. 12. 21, 实施例 1-8.

CN 101264424 A, 2008. 09. 17, 实施例 1-3.

(73) 专利权人 蓝星环境工程有限公司

地址 101300 北京市顺义区空港工业 B 区安
详路 5 号

审查员 史芸

(72) 发明人 李江 郭春禹 吉春红 郑东晟
海龙洋 杨慧敏 赵雪娜 郭嘉
朱东华 杨昆 王晓琴

(74) 专利代理机构 北京五月天专利商标代理有
限公司 11294

代理人 梁庆丰

(51) Int. Cl.

B01D 65/06 (2006. 01)

B01D 61/10 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2010/0000942 A1, 2010. 01. 07, 实施例
1-6.

CN 101721916 A, 2010. 06. 09, 实施例 1.

CN 102294174 A, 2011. 12. 28, 说明书第

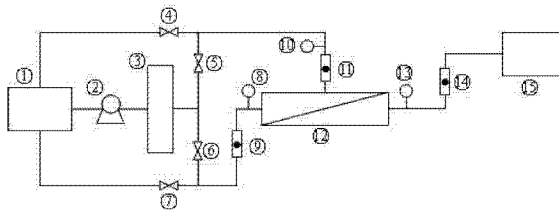
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种反渗透膜的清洗方法

(57) 摘要

本发明涉及一种反渗透膜的清洗方法。针对被聚丙烯酰胺污染的反渗透膜元件, 利用化学药剂与清洗装置, 实现连续清洗与间歇清洗、正向洗与反向洗、酸性清洗剂与碱性清洗剂交替使用以及纯水正渗透冲洗的多种清洗方式。本发明具有清洗剂制备简单、清洗操作过程易于控制、清洗条件温和、对反渗透膜元件无损坏、高效恢复反渗透膜性能等特点。



1. 一种反渗透膜的清洗方法，包括如下步骤：

(1) 将发生污染的反渗透膜元件从压力容器中取出后尽快竖直放入水槽中，为防止微生物的生长繁殖，在水槽中添加非氧化性杀菌剂，200ppm 异噻唑啉酮溶液；

(2) 配制酸性清洗剂：这类膜清洗液中含有酸、还原剂、杀菌剂、盐和水；清洗剂含有质量分数为 0.5% 的硝酸，使用盐酸将 pH 值调为 2；还原剂是亚硫酸氢钠、其质量浓度为 0.5%；为防止微生物在膜元件上生长繁殖，在药剂中添加非氧化性杀菌剂，200ppm 异噻唑啉酮；氯化钠的质量浓度为 3%；用于配制清洗剂的溶剂水选自反渗透系统产水；

(3) 使用酸性清洗剂对膜元件进行清洗：将膜元件从水槽中取出，并用清水将残留的清洗剂冲洗干净，之后再将膜元件装入反渗透膜离线清洗设备；对膜元件进行清洗时，单支膜元件的冲洗流量为 8t/h、冲洗时间为 2h、冲洗温度为 35℃、入口压力 0.1MPa；

(4) 将使用酸性清洗剂清洗过的膜元件从反渗透离线清洗设备中取出，并用清水将残留的清洗剂冲洗干净；

(5) 配制碱性清洗剂：该类清洗剂中含有碱、表面活性剂、络合剂、盐、醇以及水；清洗剂中的碱是氢氧化钠，使用氢氧化钠调节 pH 值为 12；表面活性剂是十二烷基苯磺酸钠，其质量浓度为 0.1%；络合剂是 EDTA 四钠，其质量浓度为 2.0%；氯化钠的质量浓度为 3%；乙醇的质量浓度为 0.5%；用于配制清洗剂的溶剂水选自反渗透系统产水；

(6) 将反渗透膜元件置于碱性清洗剂中浸泡 24h；

(7) 使用碱性清洗剂对膜元件进行清洗：将膜元件装入反渗透膜离线清洗设备；对膜元件进行清洗时，单支膜元件的冲洗流量为 8t/h、冲洗时间为 6h、冲洗温度为 35℃、入口压力 0.1MPa，为加强清洗效果，清洗过程中使用清洗剂冲刷与清洗剂浸泡相结合、正向洗与反向洗相结合的方式，即正向洗 30min 后，不拆卸膜元件的前提下休止 30min，再反向洗 30min，之后休止 30min，以此方式实现连续清洗与间歇清洗、正向洗与反向洗的交替过程；产水高位水箱液面在清洗过程中高于反渗透膜压力容器 2m；

(8) 性能测试：从清洗设备中取出反渗透膜元件，用清水将反渗透膜元件中的残留清洗剂冲洗干净，将膜元件放入测试设备，对膜元件性能的恢复进行测试。

一种反渗透膜的清洗方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种反渗透膜的清洗方法。

背景技术

[0002] 目前反渗透膜法水处理工艺是污水深度处理回用的主要方法之一。由于化工、石化、钢铁工业中的工艺水、冷却循环水排污水,存在水质差、水质复杂、胶体、菌藻含量高等特点,容易对反渗透系统造成污堵。受污染后发生污堵的反渗透膜会出现衰竭现象,致使膜元件在运行过程中压差上升,脱盐率、流量下降,甚至无法正常工作。

[0003] 聚丙烯酰胺是一种大分子化合物,作为污水处理过程中常用的絮凝剂,可产生较好的絮凝作用。在进行反渗透膜处理前,经过过滤和超滤等过程可以去除大部分聚丙烯酰胺及其絮凝物,但由于预处理方式不当、加化学药品系统不正常等问题,少量的聚丙烯酰胺及其絮凝物可能会进入后续单元,随着反渗透运行时间的增加,反渗透膜就可能会发生污堵,从而影响反渗透系统的正常工作。

[0004] 聚丙烯酰胺污染物常与其他有机污染物结合在一起,污染物组成复杂并具有胶体特性。常规在线清洗的清洗效果不佳,已不能彻底解决该膜污染问题,导致系统不得不更换新的膜元件,造成成本的无端浪费。而现有离线清洗技术中的化学清洗配方和清洗方法针对性不强,虽然适用于一般被污染的膜元件清洗,但对于一些特殊污染或是污染比较严重的膜元件,往往无能为力,并不能满足聚丙烯酰胺污染物形成后的膜清洗要求。因此,迫切需要开发一种方便实用的可以用于清洗反渗透膜上聚丙烯酰胺污染物的清洗方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供了一种反渗透膜的化学清洗方法,该方法能够有效洗脱聚丙烯酰胺污染物以及与其相互包裹的少量无机污染物与有机污染物,清洗后,反渗透膜的运行通量和压差均能基本恢复到污染前的水平。

[0006] 为达到上述目的,该方法包括如下步骤:

[0007] 1、将发生污染的反渗透膜元件放入水槽中浸泡;

[0008] 2、使用酸性清洗剂对反渗透膜元件进行清洗;

[0009] 3、将反渗透膜元件置于碱性清洗剂中浸泡;

[0010] 4、使用碱性清洗剂对反渗透膜元件进行清洗。

[0011] 该方法采用酸性清洗剂在 pH 值 2-3 条件下清洗可能存在的碳酸盐污垢、多数金属氧化物引起的污堵;采用碱性清洗剂在 pH 值 10-12 条件下去除聚丙烯酰胺污染物、并去除可能存在的部分碳酸氢钙、碳酸氢镁、剥离微生物黏膜以及与聚丙烯酰胺污染物包裹的其他有机物。

[0012] 具体的步骤包括:

[0013] (1) 对于发生污染的反渗透膜元件,从压力容器中取出后尽快竖直放入水槽中,以免因干燥导致膜元件发生损坏。为防止微生物的生长繁殖,在水槽中添加非氧化性杀菌剂,

如 10-300ppm 异噻唑啉酮或 0.1%-1.5% 质量浓度的甲醛溶液。

[0014] (2) 使用酸性清洗剂对膜元件进行清洗:将膜元件从水槽中取出,并用清水或膜的产水将残留的清洗剂冲洗干净,之后再將膜元件装入反渗透膜离线清洗设备;对膜元件进行清洗时,单支膜元件的冲洗流量为 0-10t/h、冲洗时间为 2-12h、冲洗温度为 15-45℃、入口压力 0.1-0.3MPa。

[0015] 酸性清洗剂包含酸、还原剂、杀菌剂、盐和水;清洗剂中的酸为盐酸、草酸、硝酸、柠檬酸、氢氟酸中的一种或几种,并使用盐酸或硝酸溶液将 pH 值调为 2-3;还原剂可以是亚硫酸氢钠,其质量浓度为 0.05-1.0%;杀菌剂可以是非氧化性杀菌剂,如 10-300ppm 异噻唑啉酮或 0.1%-1.5% 质量浓度的甲醛溶液;盐可以是氯化钠、硝酸钠、氯化钾或硝酸钾,质量浓度为 1-10%;用于配制清洗剂的溶剂水选自反渗透系统产水、蒸馏水或工业新鲜水。

[0016] (3) 将使用酸性清洗剂清洗过的膜元件从反渗透离线清洗设备中取出,并用清水或膜的产水将残留的清洗剂冲洗干净。

[0017] (4) 将反渗透膜元件置于碱性清洗剂中浸泡:视反渗透膜的污染程度,浸泡时间为 2-72h。

[0018] 碱性清洗剂中包含碱、表面活性剂、络合剂、盐、醇、酮以及水;清洗剂中的碱可以是氢氧化钠或氢氧化钠与碳酸钠的混合物,使用氢氧化钠调节 pH 值为 10-12;表面活性剂可以是十二烷基苯磺酸钠,其质量浓度为 0.1-0.2%;络合剂可以是三聚磷酸钠、乙二胺四乙酸四钠(EDTA 四钠)或二乙烯三胺五羧酸五钠(DTPA 五钠),其质量浓度为 0.1-2.0%;盐可以是氯化钠、硝酸钠、氯化钾或硝酸钾,质量浓度为 1-10%;醇、酮可以是丙酮、乙醇、乙二醇、丁醇中的一种或几种,所含醇、酮的总质量浓度为 0.1-2.0%;用于配制清洗剂的溶剂水选自反渗透系统产水、蒸馏水或工业新鲜水。

[0019] (5) 使用碱性清洗剂对膜元件进行清洗:将膜元件装入反渗透膜离线清洗设备;对膜元件进行清洗时,单支膜元件的冲洗流量为 0-10t/h、冲洗时间为 2-12h、冲洗温度为 15-45℃、入口压力 0.1-0.3MPa。为加强清洗效果,清洗过程中可以使用清洗剂冲刷与清洗剂浸泡相结合、正向洗与反向洗相结合的方式进行,即正向洗 30min 后,不拆卸膜元件的前提下休止 30min,再反向洗 30min,之后休止 30min,以此方式实现连续清洗与间歇清洗、正向洗与反向洗的交替过程。休止 30min 可以通过关闭清洗剂水泵实现,为了保持污染物不发生沉淀,也可将清洗剂流量调节至很低,如清洗流量的 5% 以下实现休止 30min。连续清洗中可利用水流动能对膜表面的冲刷利于污染物的剥离,而间歇浸泡过程中则会有利于处于冲洗死角的污染物的溶解。正向洗是指冲洗水流方向与膜元件在原反渗透系统中运行时水流的方向相同,反向洗是指冲洗水流方向与膜元件在元反渗透系统中运行时水流的方向相反,正向洗与反向洗的交替可以实现膜表面水流的状态变动从而进一步加快污染物的剥离过程。本专利中,反渗透膜离线清洗装置的采取了专门的特殊设计,将压力容器的产水侧与产水高位水箱连接,并保证产水高位水箱液面在清洗过程中高于反渗透膜压力容器 1-5m,来满足清洗过程中反渗透膜的产水侧有充足纯净水供给。因为清洗剂中存在的盐主要是调整清洗剂的渗透压。在清洗过程中,清洗剂侧的盐浓度大于产水侧的盐浓度,如果清洗的反渗透膜的产水侧有充足纯净水供给,同时,在适当的清洗压力下,就可以发生膜产水侧纯净水透过膜,向清洗剂里的渗透流动,区别于原来的反渗透,就称之为正渗透。通过正渗透,水透过膜流动而形成了对膜表面的污垢物理冲洗,起到剥离作用。

[0020] (6)性能测试:从清洗设备中取出反渗透膜元件,使用清水将反渗透膜元件中的残留清洗剂冲洗干净,将膜元件放入测试设备,对膜元件性能的恢复进行测试。

[0021] 其中反渗透膜离线清洗设备包括清洗剂贮槽,水泵,保安过滤器,阀门,压力表、流量计、放置有反渗透膜的反渗透膜压力容器和产水高位水箱。

[0022] 在清洗过程中,清洗剂从贮槽中经水泵泵出,流经保安过滤器后进入反渗透膜压力容器中,通过第一阀门、第二阀门、第三阀门和第四阀门的协同调节,可以实现清洗剂在反渗透膜压力容器中沿不同方向流动。如打开第二阀门、第四阀门,关闭第一阀门和第三阀门,由反渗透膜进水口流入后从反渗透膜出水口流出,即实现正向洗过程;打开第一阀门和第三阀门,关闭第二阀门和第四阀门,清洗剂由反渗透膜出水口流入从反渗透膜进水口流出,即实现反向洗过程。清洗过程中,通过第一压力表、第二压力表和第三压力表观察入口、出口、产水侧压力,通过第一流量计、第二流量计和第三流量计观察入口、出口、产水侧流量。

[0023] 采用本发明的方法,对由于聚丙烯酰胺造成污染的反渗透膜元件进行化学清洗,膜组件表面吸附的聚丙烯酰胺污染物以及与其相互包裹的少量无机污染物和有机污染物均可得到有效的洗脱,而反渗透膜元件的运行通量、运行压差和脱盐率均能基本恢复至污染前的水平,因此可以有效地保障反渗透膜法水处理过程的连续稳定运行。

[0024] 本发明提供的反渗透膜上聚丙烯酰胺污染物清洗方法具备以下有益效果:所使用的清洗剂制备简单,原料方便易得,清洗操作过程易于控制,清洗条件温和;能够有效清除反渗透膜上聚丙烯酰胺污染物,能够较快恢复反渗透膜的产水通量;对反渗透膜元件无损坏。

附图说明

[0025] 附图 1 是本发明中的反渗透膜清洗装置流程示意图。

[0026] 其中,清洗剂贮槽 1,水泵 2,保安过滤器 3,第一阀门 4、第二阀门 5、第三阀门 6、第四阀门 7,第一压力表 8、第二压力表 10、第三压力表 13、第一流量计 9、第二流量计 11、第三流量计 14,放置有反渗透膜的反渗透膜压力容器 12,产水高位水箱 15。

具体实施方式

[0027] 结合附图,本发明处理方法的具体实施步骤为:

[0028] 实施例 1

[0029] 选用东丽反渗透膜元件 TML20-370 作为实验用膜,在水温为 25℃ 的条件下,使用氯化钠和纯净水配制成总含盐量为 2000mg/L 的盐溶液作为原水,控制进水压力 1.5 MPa,进水流量 10t/h,膜元件正常运行时,浓水压力 1.4 MPa,产水 1.5t/h,产水盐含量 6mg/L。在原水中加入阴离子聚丙烯酰胺(分子量 1200 万,泰和水处理有限公司),浓度为 10mg/L,运行 2 小时后,进水压力 1.5 MPa,进水流量 8t/h,浓水压力 1.1MPa,产水 0.6t/h,产水盐含量为 39mg/L,参数变化说明膜已经被污染,其中脱盐率有少许下降,产水通量下降 60%。

[0030] 取上述受聚丙烯酰胺污染的膜元件进行清洗操作。

[0031] (1) 将发生污染的反渗透膜元件从压力容器中取出后尽快竖直放入水槽中,为防止微生物的生长繁殖,在水槽中添加非氧化性杀菌剂,200ppm 异噻唑啉酮溶液。

[0032] (2) 配制碱性清洗剂:该类清洗剂包含碱、表面活性剂、络合剂、盐、醇以及水;清洗剂中的碱是氢氧化钠,使用氢氧化钠调节 pH 值为 12;表面活性剂是十二烷基苯磺酸钠,其质量浓度为 0.1%;络合剂是 EDTA 四钠,其质量浓度为 2.0%;氯化钠的质量浓度为 3%;乙二醇的质量浓度为 0.5%;用于配制清洗剂的溶剂水选自反渗透系统产水。

[0033] (3) 将膜元件从含有杀菌剂的水槽中取出,并用清水将残留的清洗剂冲洗干净。将反渗透膜元件置于碱性清洗剂中浸泡 24h。

[0034] (4) 使用碱性清洗剂对膜元件进行清洗:将膜元件装入反渗透膜离线清洗设备;对膜元件进行清洗时,单支膜元件的冲洗流量为 8t/h、冲洗时间为 6h、冲洗温度为 35℃、入口压力不超过 0.1MPa。为加强清洗效果,清洗过程中使用清洗剂冲刷与清洗剂浸泡相结合、正向洗与反向洗相结合的方式进行,即正向洗 30min 后,不拆卸膜元件的前提下休止 30min,再反向洗 30min,之后休止 30min,以此方式实现连续清洗与间歇清洗、正向洗与反向洗的交替过程。

[0035] 反渗透膜离线清洗设备包括清洗剂贮槽 1,水泵 2,保安过滤器 3,阀门,压力表、流量计、放置有反渗透膜的反渗透膜压力容器 12 和产水高位水箱 15。

[0036] 产水侧与产水高位水箱连接,产水高位水箱 15 液面在清洗过程中高于反渗透膜压力容器 2m。在清洗过程中,清洗剂从贮槽 1 中经水泵 2 泵出,流经保安过滤器 3 后进入反渗透膜压力容器 12 中,通过第一阀门 4、第二阀门 5、第三阀门 6 和第四阀门 7 的协同调节,可以实现清洗剂在反渗透膜压力容器 12 中沿不同方向流动。如打开第二阀门 5、第四阀门 7,关闭第一阀门 4 和第三阀门 6,由反渗透膜进水口流入后从反渗透膜出水口流出,即实现正向洗过程;打开第一阀门 4 和第三阀门 6,关闭第二阀门 5 和第四阀门 7,清洗剂由反渗透膜出水口流入从反渗透膜进水口流出,即实现反向洗过程。清洗过程中,通过第一压力表 8、第二压力表 10 和第三压力表 13 观察入口、出口、产水侧压力,通过第一流量计 9、第二流量计 11 和第三流量计 14 观察入口、出口、产水侧流量。

[0037] (5) 性能测试:从清洗设备中取出反渗透膜元件,用清水将反渗透膜元件中的残留清洗剂冲洗干净,将膜元件放入测试设备,对膜元件性能的恢复进行测试。

[0038] 通过上述方法的清洗过程,在 25℃、进水压力 1.5MPa、原水中氯化钠含量为 2000ppm 的标准条件下,对清洗后的膜元件进行性能测试的结果为,进水流量 10t/h,浓水压力 1.4MPa,产水 1.46t/h,产水盐含量 17mg/L。测试结果表明,反渗透膜上的聚丙烯酰胺污染物得到了有效地去除,膜元件的通量恢复至新膜元件 97%。

[0039] 实施例 2

[0040] 选用东丽反渗透膜元件 TML20-370 作为实验用膜,在水温为 25℃的条件下,使用纯净水配制氯化钙、碳酸钠浓度均为 10ppm 的水溶液,向该溶液中添加氯化钠,使得溶液的总含盐量为 2000mg/L。使用该溶液作为原水,在原水中加入阴离子聚丙烯酰胺(分子量 1200 万,泰和水处理有限公司),浓度为 10mg/L,运行 2 小时后,进水压力 1.5 MPa,进水流量变为 7.4t/h,浓水压力 0.9 MPa,产水 0.53t/h,产水盐含量为 45mg/L,参数变化说明膜已经被污染,其中脱盐率有少许下降,产水通量下降 65%。

[0041] 取上述受聚丙烯酰胺污染的膜元件进行清洗操作。

[0042] (1) 将发生污染的反渗透膜元件从压力容器中取出后尽快竖直放入水槽中,为防止微生物的生长繁殖,在水槽中添加非氧化性杀菌剂,200ppm 异噻唑啉酮溶液。

[0043] (2) 配制酸性清洗剂:这类膜清洗液中含有酸、还原剂、杀菌剂、盐和水;清洗剂含有质量分数为 0.5% 的硝酸,使用盐酸将 pH 值调为 2;还原剂是亚硫酸氢钠,其质量浓度为 0.5%;为防止微生物在膜元件上生长繁殖,在药剂中添加非氧化性杀菌剂,200ppm 异噻唑啉酮;氯化钠的质量浓度为 3%;用于配制清洗剂的溶剂水选自反渗透系统产水。

[0044] (3) 使用酸性清洗剂对膜元件进行清洗:将膜元件从水槽中取出,并用清水将残留的清洗剂冲洗干净,之后再將膜元件装入反渗透膜离线清洗设备;对膜元件进行清洗时,单支膜元件的冲洗流量为 8t/h、冲洗时间为 2h、冲洗温度为 35℃、入口压力 0.1MPa。

[0045] (4) 将使用酸性清洗剂清洗过的膜元件从反渗透离线清洗设备中取出,并用清水将残留的清洗剂冲洗干净。

[0046] (5) 配制碱性清洗剂:该类清洗剂中含有碱、表面活性剂、络合剂、盐、醇以及水;清洗剂中的碱是氢氧化钠,使用氢氧化钠调节 pH 值为 12;表面活性剂是十二烷基苯磺酸钠,其质量浓度为 0.1%;络合剂是 EDTA 四钠,其质量浓度为 2.0%;氯化钠的质量浓度为 3%;乙醇的质量浓度为 0.5%;用于配制清洗剂的溶剂水选自反渗透系统产水。

[0047] (6) 将反渗透膜元件置于碱性清洗剂中浸泡 24h。

[0048] (7) 使用碱性清洗剂对膜元件进行清洗:将膜元件装入反渗透膜离线清洗设备;对膜元件进行清洗时,单支膜元件的冲洗流量为 8t/h、冲洗时间为 6h、冲洗温度为 35℃、入口压力 0.1MPa。为加强清洗效果,清洗过程中可以使用清洗剂冲刷与清洗剂浸泡相结合、正向洗与反向洗相结合的方式进行,即正向洗 30min 后,不拆卸膜元件的前提下休止 30min,再反向洗 30min,之后休止 30min,以此方式实现连续清洗与间歇清洗、正向洗与反向洗的交替过程。此外,产水高位水箱液面在清洗过程中高于反渗透膜压力容器 2m。

[0049] (8) 性能测试:从清洗设备中取出反渗透膜元件,用清水将反渗透膜元件中的残留清洗剂冲洗干净,将膜元件放入测试设备,对膜元件性能的恢复进行测试。

[0050] 通过上述方法的清洗过程,在 25℃、进水压力 1.5MPa、原水中氯化钠含量为 2000ppm 的标准条件下,对清洗后的膜元件进行性能测试的结果为,进水流量 10t/h,浓水压力 1.4MPa,产水 1.47t/h,产水盐含量 18mg/L。测试结果表明,反渗透膜上的聚丙烯酰胺污染物得到了有效地去除,膜元件的通量恢复至新膜元件 98%。

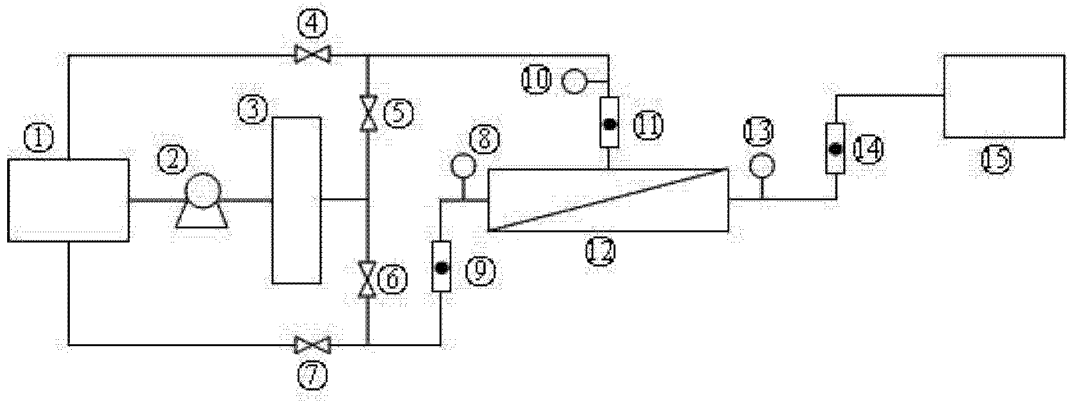


图 1