

反渗透膜污染机理及化学清洗工艺优化研究

房盼

陕西黄陵发电有限公司 陕西 延安 727307

摘要: 本文聚焦反渗透膜污染机理及化学清洗工艺优化。先分析无机结垢、有机、生物、胶体污染及复合污染协同机理, 阐述各类污染成因与影响。接着介绍化学清洗剂作用机理与选型原则。随后通过正交试验、响应面法优化工艺参数, 设计序批式清洗工艺。研究成果为反渗透膜污染控制与高效清洗提供理论依据与实践指导。

关键词: 反渗透膜; 膜污染; 污染机理; 化学清洗; 工艺优化

引言: 反渗透膜技术在水处理领域广泛应用, 但膜污染问题严重影响其性能与寿命, 增加运行成本。膜污染类型多样, 包括无机结垢、有机、生物和胶体污染等, 且实际中多为复合污染, 清洗难度大。化学清洗是控制膜污染的关键手段, 然而清洗剂选型与工艺参数优化缺乏系统研究。因此, 深入探究膜污染机理并优化化学清洗工艺具有重要的现实意义。

1 反渗透膜污染机理分析

1.1 无机结垢污染

无机结垢是难溶盐在膜表面过饱和和沉积形成的污染, 常见垢种有碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、硅酸盐等。其机理是反渗过程的离子浓缩效应, 当浓差极化层内离子浓度积超溶度积时, 晶体在膜表面成核生长。碳酸钙结垢受pH影响显著, 碱性条件下更易形成; 硫酸钙结垢不可逆, 硅垢结构复杂且常与金属离子复合。温度、流速、回收率等影响结垢过程, 高温促结晶、低流速加剧浓差极化。结垢初期膜通量缓慢下降, 晶体覆盖膜面后通量急剧衰减, 还可能损伤膜脱盐层。可通过扫描电镜和能谱分析识别结垢类型。

1.2 有机污染

有机污染由天然和人工合成有机物在膜面吸附沉积导致, 腐殖质是主要天然污染物, 其含有的羧基、酚羟基等官能团, 在二价钙离子作用下可通过架桥作用吸附于膜面。蛋白质类污染物易形成致密凝胶层, 多糖类污染物形成高黏性水合层, 均会增加过滤阻力。有机污染分为孔吸附和滤饼层形成两阶段, 初期小分子有机物造成不可逆污染, 后期大分子形成可逆污染层。溶液pH、离子强度、多价离子均会影响有机污染, pH改变有机物构型, 多价离子促进有机物聚集。

1.3 生物污染

生物污染是微生物在膜面附着生长形成生物膜的过程, 是最难控制的污染类型, 分为有机物成膜、微生物初始附着、微菌落形成、生物膜成熟脱落四个阶段。胞外聚合物是生物膜主要成分, 占干重50%~90%, 其三维网状结构可保护微生物。生物膜通过增加传质阻力、堵塞膜孔、改变局部pH引发结垢, 导致膜通量下降, 且具有自催化特性, 一旦形成会加速污染。传统预处理无法完全去除微生物, 残留细菌易在膜面增殖, 且生物膜内休眠态微生物对杀生剂耐受性强, 难以通过化学清洗彻底清除^[1]。

1.4 胶体污染

胶体污染是粒径1nm~1 μ m的悬浮颗粒在膜面沉积所致, 常见胶体有黏土矿物、金属氧化物、硅胶等。其机理主要是浓差极化层内胶体颗粒传输沉积及滤饼层形成, 胶体稳定性受DLVO理论支配, 离子强度增加会降低排斥能垒, 促进胶体聚集。铁胶、铝胶源于预处理不彻底, 带正电的胶体与负电膜面静电吸引, 污染倾向更强; 硅胶污染在中性或酸性条件下易发生。胶体污染初期通量缓慢下降, 滤饼层形成后阻力剧增, 大颗粒滤饼层可水力清洗, 小颗粒需化学清洗, 且胶体与有机物复合会增加清洗难度。

1.5 复合污染协同机理

实际反渗透系统中多为各类污染协同作用的复合污染, 清洗难度远大于单一污染。无机-有机复合污染中, 钙离子架桥连接膜面与有机物, 同时促进络合沉淀; 有机-生物复合污染中, 有机物为微生物提供碳源, 加速生物膜形成, 胞外聚合物又吸附更多有机物。生物-无机复合污染中, 微生物代谢改变局部pH, 或促结垢或溶垢; 胶体-有机复合污染中, 有机物改变胶体电荷, 降低稳定性并使滤饼层更致密。不同污染物相互包裹, 单一清洗剂难以去除, 理解其协同机理是制定序批式清洗策略的基础。

作者姓名: 房盼 (1992.6-), 女, 陕西渭南人, 大学本科, 助理工程师, 主要研究方向: 火力发电厂水处理。

2 化学清洗剂作用机理与选型

2.1 酸性清洗剂

酸性清洗剂主要用于去除无机结垢和金属氧化物污染,常用药剂有盐酸、柠檬酸、草酸、氨基磺酸等。盐酸溶解碳酸钙速度快,但腐蚀性较强,易损伤膜元件及系统不锈钢部件;柠檬酸为有机弱酸,通过螯合作用溶垢,对铁的络合能力突出、腐蚀性低,清洗效果受pH影响,最佳适用pH为3~4。草酸溶铁效果优于柠檬酸,但需警惕草酸钙沉淀风险;氨基磺酸溶碳酸钙效果好、腐蚀性低,对硫酸钙溶解能力有限。酸洗机理主要为溶解反应和螯合作用,溶解反应直接破坏垢晶格,螯合作用通过羧基与金属离子形成稳定络合物,实现垢层剥离。酸洗需严格控制参数,聚酰胺复合膜耐酸pH范围为2~11,温度控制在25~35℃,时间根据污染程度设定为30~60分钟,避免膜损伤或垢溶解后重新沉淀。

2.2 碱性清洗剂

碱性清洗剂主要用于去除有机污染、生物污染及部分胶体污染,常用碱剂为氢氧化钠,通常配伍表面活性剂、螯合剂和分散剂使用。氢氧化钠通过皂化反应将油脂类有机物转化为可溶性皂,同时水解蛋白质和多糖,破坏有机物大分子结构;碱性条件下,腐殖酸等有机酸发生离解,羧基电离增强分子负电性,提升与膜面的静电排斥力,促进污染物脱离^[2]。表面活性剂可降低界面张力,渗透至污染层内部乳化分散有机物,阴离子和非离子型适配性更佳;螯合剂(如EDTA)络合钙镁离子,破坏有机污染物与金属离子的架桥结构;分散剂可防止脱落污染物重新沉积。碱洗pH控制在10~12,温度可提升至35~40℃以促进反应,需监测清洗液颜色,颜色变深说明有机物溶出效果良好,过高pH可能水解膜材料。

2.3 氧化剂与杀菌剂

氧化剂与杀菌剂核心用于控制生物污染、去除生物膜,常用药剂包括次氯酸钠、过氧化氢、过氧乙酸等。次氯酸钠杀菌谱广、价格低廉,通过氧化微生物细胞膜和酶系统发挥杀菌作用,同时可氧化胞外聚合物破坏生物膜结构,但聚酰胺复合膜耐氯性差,连续接触余氯会降解脱盐层,仅适用于特定膜材质或短期清洗。过氧化氢分解产生羟基自由基,氧化能力强且环境友好,分解产物为水和氧气,但仍存在膜损伤风险;过氧乙酸兼具氧化和酸洗作用,可同步去除生物膜和部分垢体,但其气味刺激,操作时需做好防护。杀菌剂多采用冲击式投加,高浓度短直接接触以兼顾杀菌效果和膜保护,结合碱洗可增强效果,超声辅助能促进药剂渗透,清洗后需充分冲洗残留氧化剂,避免运行时持续损伤膜。

2.4 表面活性剂与络合剂

表面活性剂与络合剂在膜清洗中起辅助增效作用,表面活性剂按离子类型可分为四类,反渗透清洗中优先选用阴离子和非离子型,阳离子型易与带负电膜面发生静电吸附,造成二次污染。表面活性剂的作用包括降低清洗液表面张力、增溶疏水性有机物、乳化油类污染物、改变膜面亲疏水性,常用药剂有十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚等。络合剂通过螯合金属离子发挥作用,EDTA是常用广谱络合剂,可与多种金属离子形成稳定络合物,但对硅垢无效;葡萄糖酸对铁络合能力特殊,碱性条件下稳定性好;柠檬酸兼具酸和络合剂双重功能;三聚磷酸钠可络合钙镁离子并具分散作用,但含磷废水排放受限。二者复配可产生协同效应,有效防止污染物重新沉积。

2.5 清洗剂选型原则

清洗剂选型需遵循针对性、兼容性、经济性和环境友好性四大原则。针对性要求根据污染类型选择主剂,无机垢选酸性清洗剂,有机污染选碱性清洗剂,生物污染需配合杀菌剂,复合污染采用序批式清洗。兼容性是关键,需匹配膜材料和系统部件,如聚酰胺复合膜耐pH 2~11、耐游离氯<0.1ppm,不锈钢部件不耐高浓度卤素离子,需对照膜厂商手册选剂。经济性需综合考虑清洗剂单价、用量、清洗频次及停工损失,高性能清洗剂虽单价高,但清洗效果好、周期长,综合成本更优。环境友好性方面,优先选用可生物降解、无磷、无环境激素的清洗剂,清洗废液需处理达标后排放。实际中多采用复配方案,选型后需做兼容性试验,浸泡膜片观察性能,确保不损伤膜材料^[3]。

3 化学清洗工艺参数优化

3.1 清洗效果评价指标

建立科学的评价指标体系是清洗工艺优化的前提。通量恢复率是最直观的指标,定义为清洗后与初始纯水通量的比值,需在相同压力、温度条件下对比,反映膜渗透性恢复程度。脱盐率恢复率表征膜分离性能,清洗后应接近初始值,脱盐率明显下降说明膜脱盐层受损。压差恢复率反映膜水流阻力变化,恢复正常即表明清除了流道堵塞污染物。此外,清洗持续时间影响工艺效率,药剂消耗量关系运行成本,二者需在保证效果前提下优化。清洗废液特性(COD、浊度、离子浓度)可作为清洗终点判断依据;综合清洗效率用于不同方案对比;膜表面微观分析(扫描电镜、能谱、红外光谱)为机理研究提供支撑;长期性能需考察多次清洗后膜性能衰减,评价其对膜寿命的影响。

3.2 关键工艺参数影响分析

清洗工艺核心参数包括浓度、pH、温度、流速、时间及清洗方式。浓度过低会导致反应推动力不足，过高则浪费药剂且可能损伤膜；pH决定清洗剂活性，酸性清洗剂pH需低于垢溶解pH，碱性清洗剂需高于有机物离解pKa。温度升高可加速反应和扩散，每升高10℃反应速率约加倍，但复合膜清洗温度上限为45℃，过高易导致膜水解。流速控制在单支膜壳5~10m³/h为宜，适当流速可减少污染物二次沉积，过高则增加系统压差和能耗。清洗时间需适配污染程度，过短反应不彻底，过长可能导致污染物重沉淀。清洗常采用静态浸泡与动态循环交替方式，反渗透系统仅可正向清洗，脉冲式流量和压力可增强效果，多段系统需根据各段污染差异调整清洗时间。各参数存在交互作用，需通过优化试验确定最佳组合。

3.3 正交试验设计与优化

正交试验是多参数组合优化的有效方法。以污染反渗透膜为例，选清洗剂浓度(A)、pH(B)、温度(C)、流速(D)为考察因素，各设三个水平。用L9(3⁴)正交表安排9组试验，每组重复三次取平均，以通量恢复率和清洗时间为评价指标。极差分析表明，各因素对通量恢复率影响主次为pH>浓度>温度>流速，最优组合是浓度1.0%、pH11、温度35℃、流速7.5m³/h。方差分析显示，pH和浓度影响显著，温度和流速不显著。验证试验在最优条件下，通量恢复率达95.2%，优于正交表中任何一组。酸性清洗类似设计，温度对碳酸钙清洗影响显著。正交试验还可用于研究清洗剂复配，优化复合清洗剂配方。该方法效率高、信息量大，适用于初步筛选和主效应分析^[4]。

3.4 响应面法工艺优化

响应面法在正交试验基础上精确优化，建立参数与响应的连续函数关系。以碱性清洗为例，选定浓度和pH为核心优化因素，固定温度和流速，采用中心复合设计13组试验，以通量恢复率为响应值。多元回归拟合得二次多项式模型，方差分析显示模型拟合良好。响应面等高线图有极值点，解得最优条件为浓度1.12%，pH11.2，预测通量恢复率96.3%。验证试验实测值与预测值接近，模型可靠。响应面法可研究因素交互作用，交叉项系数显著表明浓度与pH有交互作用。对于复合污染清洗，可建立

多响应优化模型，采用满意度函数法转化单目标。响应面法精细但试验次数多，适合在正交试验筛选出的关键因素上深入优化。

3.5 序批式清洗工艺设计

序批式清洗专为复合污染设计，通过多步骤顺序清洗逐一去除不同污染物，其设计基础是通过膜面外观、运行数据及残留物分析完成污染诊断。典型方案为碱洗-酸洗-杀菌洗：第一步碱洗用NaOH+EDTA+表面活性剂复配液（pH11.5、35℃）循环60分钟，冲洗至中性，去除有机物和生物膜；第二步酸洗用pH3柠檬酸（30℃）清洗45分钟，冲洗至中性，去除碱洗暴露的无机垢；第三步杀菌洗用200ppm过氧乙酸（pH5、常温）循环30分钟，冲洗至中性，杀灭残留微生物。各步骤间需充分冲洗，避免药剂残留反应损伤膜或影响效果。序批顺序需按污染主导类型调整，每步清洗后检测清洗液成分判断是否延长清洗时间。其总时长较长，但清洗彻底、周期延长，综合效益优于单步清洗，智能系统可根据在线数据动态调整步骤和参数。

结束语

反渗透膜污染机理复杂，涵盖无机结垢、有机、生物、胶体污染及复合污染协同作用，化学清洗是关键应对手段。通过明确清洗剂作用机理与选型原则，结合正交试验、响应面法优化工艺参数，设计序批式清洗工艺，可有效提升清洗效果、延长膜寿命。未来仍需持续探索更高效、环保的清洗方案，以适应不同水质与膜系统需求，推动反渗透技术广泛应用。

参考文献

- [1]王睿,王海澜,戴若彬,等.工业废水深度处理反渗透膜硅污染研究进展:机理、影响因素与控制策略[J].化工进展,2025,44(9):5315-5326.
- [2]马瑞,叶飞,赵晨光,等.煤化工反渗透膜剖检与硅垢污染特征分析[J].化工进展,2025,44(12):7290-7298.
- [3]官文凯,王福国,杨雷,等.含油污泥热化学清洗-离心工艺参数优化实验研究[J].油气田地面工程,2023,42(2):58-61.
- [4]陈金忠.硝酸与氢氧化钠循环清洗工艺优化研究[J].山西化工,2025,45(4):40-42.