

反渗透膜阻垢剂性能评价方法的研究

宋景颇 汤福涛

[摘要] 分别提出几种便于现场和实验室对反渗透阻垢剂性能进行评价的方法。以反渗透专用阻垢剂 KY-150 和 KY-160 为例分别在实验室, 模拟反渗透现场水质作为进料水, 通过成垢物质的结垢速率来判断阻垢剂的阻垢效果, 对以上药剂的阻垢性能进行评价, 并与美国清力公司的同类产品 PTP0100 作对比; 以 KY-150 为例在现场对其足够效果进行评价; 试验表明以上方法简便有效, 且 KY-150 和 KY-160 可达到与 PTP0100 相近的阻垢性能。

[关键词] 反渗透; 阻垢剂; 性能评价

反渗透(RO)技术在水处理领域中已经得到越来越广泛的应用, 添加阻垢剂防止和控制膜结垢在反渗透运行中起着至关重要的作用。市场上不断有新的阻垢剂推出, 在投入生产使用前必然要进行性能评价, 目前在现场进行的阻垢剂性能评价方法试验周期长、涉及反渗透装置比较大、费用高, 无法对结垢和污染的机理进行细致研究, 并且存在很大的风险, 因此急需一种能够较快的检验阻垢剂使用效果的方法。

国外开发的浓缩液循环技术对研究 CaSO_4 结垢取得很好的效果, 但是因为膜结垢是一种累积效果, 由于没有在固定回收率下经过一段时间的运行, 与实际运行情况有一定的差异, 得到的结果存在较大的偏差。此外由于 CaCO_3 , BaSO_4 , SrSO_4 的溶解度较 CaSO_4 小得多, 研究它们的结垢所需的浓缩倍数相应也小得多。所以我们采用一种间歇排出部分产水的循环技术以解决浓缩液循环技术中存在的问题。

1 实验部分

1.1 实验水质

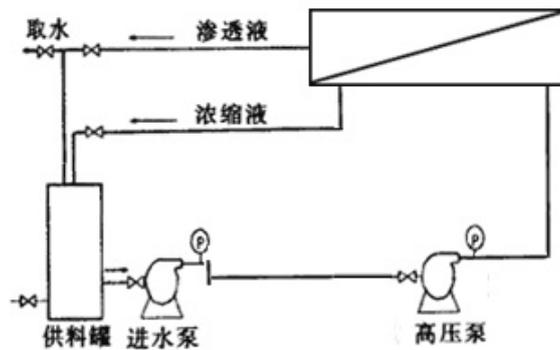
实验水质为模拟黄河水配制，配制水质如表 1 所示，实验中为了在现有装置上模拟较高回收率的运行，以表 1 水质为参照按一定的浓缩倍数用二级除盐水和一些基本离子配制。

表 1 以黄河水作为参照 RO 进料水典型水质

| 离子种类 | 质量浓度/ (mg · L ⁻¹) | 离子种类 | 质量浓度/ (mg · L ⁻¹) |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Ca ²⁺ | 72.14 | Sr ²⁺ | 0.90 |
| Mg ²⁺ | 36.45 | Fe ³⁺ | 0.323 |
| HCO ³⁻ | 262.39 | Cl ⁻ | 116 |
| Na ⁺ | 95.88 | NO ³⁻ | 15 |
| Ba ²⁺ | 0.10 | Al ³⁺ | 0.03 |
| SO ₄ ²⁻ | 144.03 | | |

1.2 实验装置

装置如图 1 所示。采用连续式一分段式(浓水分段)工艺流程，原水从供料罐进入单支反渗透压力容器进行处理。采用美国陶氏 (DOW) 公司 BW30-330 卷式反渗透膜元件，膜类型 TFC (Thin Film Composite)，膜材料 PA(Polyamide)。



1.3 实验方法

实验装置由单个膜元件组成，所以该装置的最高回收率不超过 20%，然而反渗透生产中回收率一般为 75%，如果要用此装置在高回收率的情况下评价阻垢剂的性能，则需要增加膜元件，否则就会造成流速过大，损坏膜结构。为了利用现有的装置在高回收率的情况下评价阻垢剂，本实验在浓缩液回流和排出部分产水的循环模式下，采用提高进料水中成垢物质的浓度，模拟高回收率的运行方式，然后使装置在不超过 15% 的回收率下运行，而使得总的回收率达到或者超过 75%。通过间歇排除部分产水的方式改变装置的回收率，并使装置在一定的回收率下运行一段时间 (60min)，考察不同回收率下膜结垢情况以及不同阻垢剂用量。通过比较达到的回收率和固定时间内平均结垢速率来评价阻垢剂性能。

2 实验结果与讨论

2.1 模拟浓水实验中总回收率及结垢速率的计算

2.1.1 总回收率的计算

设设备的回收率为 Y ，即为装置中渗透液量和进料液流量的比值；浓缩倍数为 CF ，即为浓缩液和供料罐中 Ca^{2+} 的质量浓度的比值，所以， $y=1-1/CF$ ， $CF=C_s/C_f$ 式中： C_s ——浓缩液中 Ca^{2+} 的质量浓度， mg/L ； C_f ——供料罐中 Ca^{2+} 的质量浓度， mg/L 。

设设备供料罐中 Ca^{2+} 的质量浓度为表 1 所示的黄河原水中 Ca^{2+} 的质量浓度 C_{f0} 的 K 倍； $K=C_f/C_{f0}$ 。

设相对于黄河原水装置模拟的总回收率为 $Y_{总}$ ，浓缩倍数为 $CF_{总}$ ，所以， $CF_{总}=C_s/C_{f0}$ ； $Y_{总}=1-1/CF_{总}$

综上所述设备模拟的总回收率 $Y_{总}$ 为： $Y_{总}=1-(1-Y)/K$ (1)

2.1.2 结垢速率的计算

设第 i 个运行时段结束时膜上累积的成垢物质总量为 M_i ，则：

$$M_i=C_0V_0-C_iV_i=C_0V_0-C_i(V_0/K_i)=V_0(C_0-C_i/K_i) \quad (2) \text{ 式中:}$$

C_0, V_0 ——初始供料罐中 Ca^{2+} 的质量浓度和供料液的体积；

C_i, V_i, K_i ——分别为第 i 个时间段结束时供料罐中 Ca^{2+} 的质量浓度，料液的体积和对初始供料罐中的料液的浓缩倍数。

因此只要测得不同时段供料罐中 Ca^{2+} 的质量浓度，并且知道供料罐中溶液的浓缩倍数就可以计算一定时间内的成垢量。



所以，第 i 个固定时间段内 Ca^{2+} 的平均结垢速率 V_i 可按式计算： $V_i = \Delta M / \Delta t = (M_i - M_{i-1}) / \Delta t = V_0 (C_{i-1} / K_{i-1} - C_i / K_i) / \Delta t$ ($i=1, 2, \dots, M_0=0, K_0=1$) (3)

其中 Δt 为一个固定时段长。

此时可以通过 V_i 的大小来评价阻垢剂的阻垢效果。

2.2 阻垢剂性能评价

2.2.1 不同阻垢剂阻垢性能比较

以装置在一个运行时段内平均结垢速率来评价阻垢剂的性能，分别对阻垢剂 KY-150, KY-160 和 PTP 0100 进行了阻垢实验。KY-150 与 KY-160 的主要成分分别是小分子有机膦，PTP0100 为 KingLee 公司常用产品。

如表 2 所示，高压泵压力为 1.1 MPa，阻垢剂量为 3mg/L，pH 值为 7.5 时，3 种阻垢剂在回收率小于 80% 时，结垢速率均为 0，当回收率继续提高，使用 3 种阻垢剂均出现结垢现象。当高压泵压力仍为 1.1MPa，pH 值为 8.6，投加量增加为 3mg/L 时，当回收率提高到一定程度后，使用 3 种阻垢剂均出现结垢现象。两次实验的结果有一定的重现性，表明 KY-150, KY-160 的效果接近 PTP0100。但是 KY-150 和 KY-160 在价格上有绝对优势，并且是绿色环保型阻垢剂，在实际生产中回收率一般为 75%，此时 3 种阻垢剂的效果并无明显差别，因此可以代替 PTP0100 等药剂在生产中使用。

表 2 各种阻垢剂在不同条件下结垢速率对比

| 阻垢投加量/ (mg · L ⁻¹) | 高压泵压力 /MPa | pH 值 | 回收率/% | 结垢速率/ (g · h ⁻¹) | | |
|-----------------------------------|---------------|------|-------|------------------------------|--------|---------|
| | | | | KY-150 | KY-160 | PTP0100 |
| 1 | 1.1 | 7.5 | 75 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 80 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 81.6 | 3.2 | 3.1 | 3.8 |
| | | | 82.2 | 21.3 | 20.12 | 12.82 |
| 2 | 1.1 | 8.6 | 75 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 76 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 76.8 | 5.2 | 4.4 | 3.3 |
| | | | 72.6 | 21.8 | 20.03 | 18.1 |

2.2.2 pH 值对阻垢剂性能的影响

pH 值降低导致 LSI 指数的急剧下降，结垢趋势降低。从表 2 可以看出无论是对 KY-150, KY-160 和 PTP0100 在较低投加量都能维持在较高的回收率下不结垢。实验中 pH 值从 8.6 降到 7.5，阻垢剂的投加量大大减少，实际运行中应综合考虑加酸量、阻垢剂量和运行费用以及后处理费用等，确定最佳的 pH 值，但一般情况下，地下水的 PH 较低，地表水的 PH 一般也没有超过 7.8 左右，因此以上药剂在不加酸的情况下就能够满足生产的需要。

3 结论

实验中，从结垢速率看，结垢开始时其速率均达到了 2 g/h 以上，说明可以用结垢速率来判断结垢的开始。实验在所设定的不同条件下进行，如不同的 pH 值、不同的阻垢剂投加量、不同的操作压力，评价结果具有一致性，且本循环模式下得出的实验结果和实验室的静态实验的结果具有一致性，说明本评价方法是可行的。实验评价结果表明 KY-150、KY-160 的效果同 PTP0100。

[作者简介] 宋景颇 郑州开元恒业水处理设备有限公司 技术经理 工程师

汤福涛 郑州开元恒业水处理设备有限公司深圳代表处经理