

反渗透系统故障的诊断和排除

1 概述

膜元件的故障通常表现为膜性能的下降、物理破损和化学劣化等现象。比较具有代表性的现象是膜元件的脱盐率下降(产水电导率上升)、产水量的变化(运行压力的增加或者减少)和压力损失(压差)的增加等。

膜元件自身以外的原因表现出的故障症状往往也呈现在膜元件上。因此调查原因时,往往总是把注意力集中在对膜性能分析上。在发现膜系统发生故障时,通过对运行记录的查阅和原水水质的分析,对取得正确判断是不可缺少的。

对故障的诊断可以按照下列顺序进行:

- ① 查阅运行记录。在有日常运行数据记录被保存的前提下,对系统运行状况、条件进行确认,调查是否有异常的运行条件;
- ② 追加必要的的数据。把握系统是整体性能下降还是部分性能下降。若是系统部分性能下降,可以拆卸发生问题的膜元件,检查其外观及连接件的密封圈等状况;
- ③ 原水的特性状态调查和分析;
- ④ 对装置卸下的膜元件进行性能检测,膜元件解体检查(膜的分析、清洗测试)。

2 故障诊断

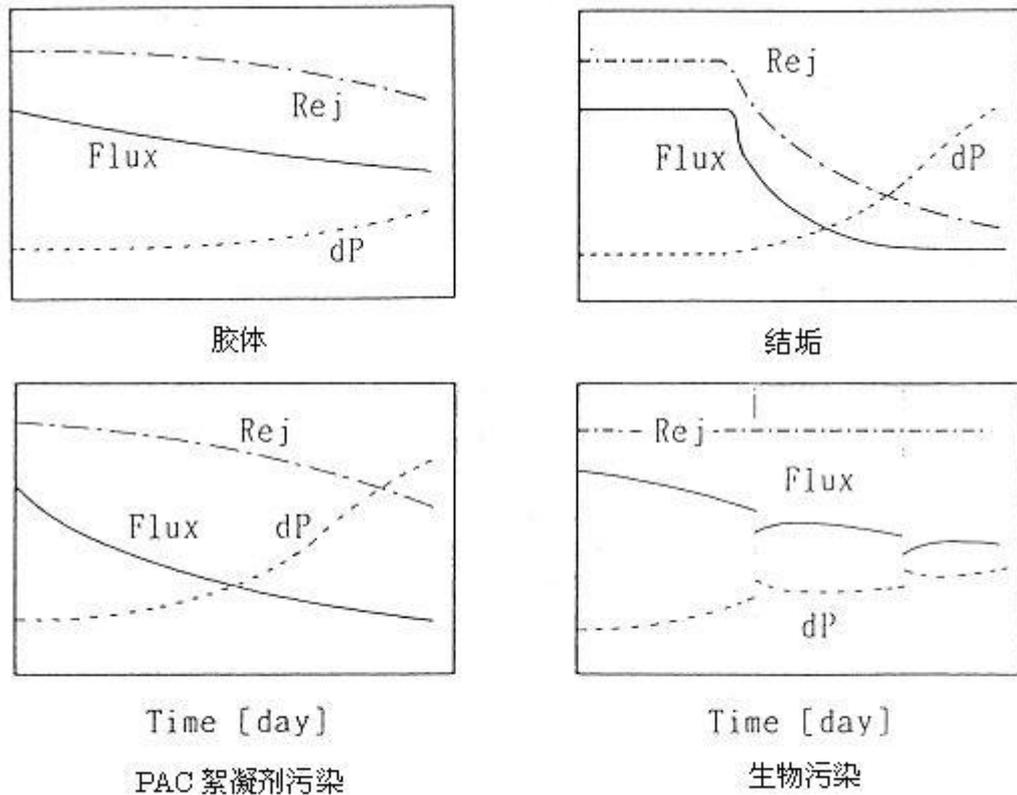
2.1 系统的诊断

2.1.1 数据的记录和标准化

系统整体的故障由于故障原因的不同,表征出来的现象也不尽相同。当出现性能下降的征兆时,迅速及时的采取对策尤为关键,这样可以避免故障扩大。因此在日常通过记录数据,用图表的形式将参数标准化,会起到事半功倍的效果,至于标准化方式则由各个反渗透厂家提出(美国海德能公司提供标准化软件 ROData[®]供用户免费下载,详情请登录 www.membranes.com)。

2.1.2 系统的诊断和原因的推定

膜元件的故障原因多种多样,比较具有代表性的是膜劣化和污染。以下介绍根据造成污染原因物质的种类,就性能随时间变化的一般模型作简单介绍。



Rej: 脱盐率 $(\text{原水浓度} - \text{产水浓度}) / \text{原水浓度}$ Flux: 产水流速 dP: 膜组件的压力损失

图 1 物质的种类不同造成系统性能变化污染

2.2 各个压力容器的诊断

观察每支压力容器的性能数据，对于探明系统故障原因是非常重要的。连接件和密封圈的密封不良或者膜元件的破损等故障都会造成以压力容器为单位的性能下降。系统在第一段和第二段的膜元件是否有类似的性能下降也说明不同的故障原因。由于膜劣化或者污染的原因引起的故障也是可能的。若无法分段取得性能数据，则对每个压力容器进行测试。通常是测试每个压力容器中的产水电导。取样时要注意调查配管设置方法，被测定的压力容器的产水是否受到其他的压力容器的产水影响。一般对每个压力容器测量其产水水量是非常困难的。

2.3 压力容器内各个膜元件的诊断

检查各个压力容器内填装的膜元件的哪个部分发生了脱盐率下降，可以采用探针法（在线检测）或抽出检测法（离线检测）。这里我们将着重介绍探针法的使用。

2.3.1 探针法的目的

探针法是采用塑料管插入中心集水管且贯穿全长进行测试不同位置膜元件产水电导率的方法。被采样的产水来自软管前端位置上游的产水，表示软管前端位置的水质。

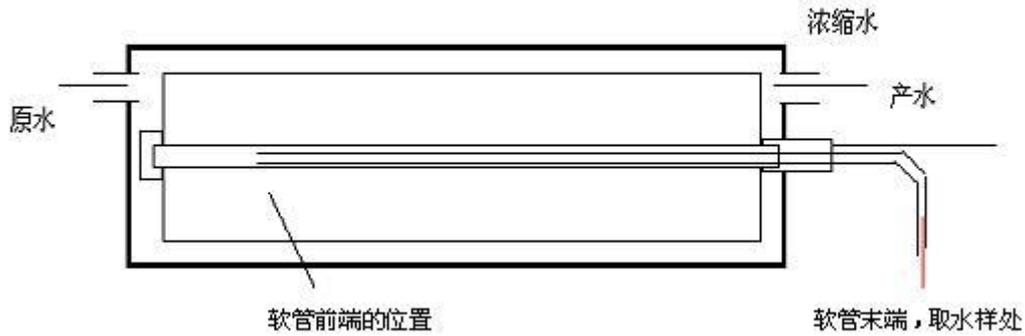


图 2 探针法示意图

2.3.2 探针法定位的位置

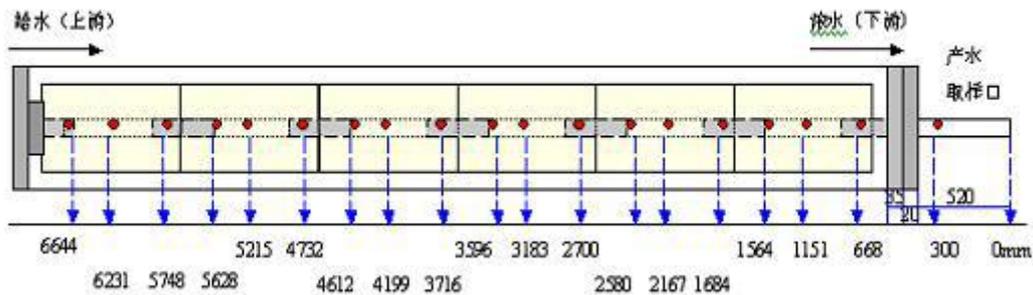


图 3 六芯装压力容器探针测试的位置

各个膜元件性能的测定和连接管密封处是否有泄漏的检测点的位置如下：

- 膜元件上游：连接管密封处的确认（O 型密封圈下流处 20 毫米处，超过 60 毫米以上的地方，会和中心集水管的开孔相通，结果受膜性能的影响）。
- 膜元件中央：膜元件性能测定。
- 膜元件下游：连接管密封处的确认。

2.3.3 探针法的连接方式

探针法使用的测试工具如图 4 所示分端板连接部分（①）和插入用软管部分（②）这两部分组成。在连接端板和产水出口之间安装 T 型三通（T 字 A），使不经由软管流过的产水回流至原水水箱。

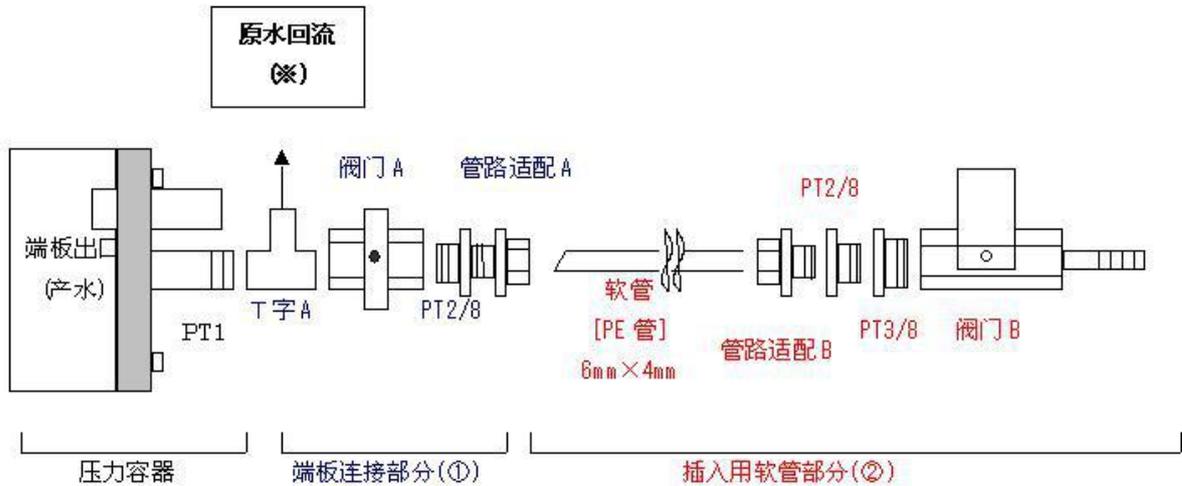


图 4 探针法连接方式

2.3.4 探针法的实施方法

- ① 端板连接部分 (①) 的管线安装并固定在产水出口上 (端板连接部分和集水管必须保持在一直线上)。端板连接部和产水集之间加入 T 型三通 (T 字 A)，为了使不从探针法软管中通过的产水回流至原水水箱。
- ② 把插入用的软管部分从软管适配器 A 处插入，并打开阀门 A。
- ③ 把软管插入集水管内部深处。
- ④ 软管遇到阻碍，无法再向前的地方就停住。遇到阻碍的位置就是软管和保护帽的接头处 (集水管的最前端)，可以把那里作为起点 (标记为 0 毫米)。建议在进行测试前可以把软管插入，事先确认软管前端到保护帽位置的长度位置。
- ⑤ 在起点位置，把阀门 B 打开开始采样。采样前需要把软管内已有的液体置换出来，因此先排出 300 毫升左右以后开始采样。
- ⑥ 在采样结束后，把软管向外拉出一定间隔，继续下一个位置的采样。若事先能在软管上注上间隔标记，则采样时更易操作。
- ⑦ 对压力容器内的膜元件按照一定间隔对全长度取样直至结束。一支膜元件的长度是 1 016 毫米。

2.3.5 使用探针法的注意事项

- ① 被抽样的产水水质是采集的测量点上游制造的产水的平均值，无法表示测量点产水的水质性能。
- ② 调换膜元件的方向，进行正、反两方向的测试，对于测量点 (采样位置) 的产品水性能可以做到更准确的掌握。
- ③ 压力容器中若是单支膜或者是多支膜的情况，对测量点的选择是不一样的，对这一点需要注意。

3 故障现象、原因以及解决方法

查看运行条件以及数据，若发现系统运行已超出可运行范围，向用户提出改善要求。但往往因为原因不明确采取对膜元件进行分析的方法比较多。

以下叙述的按照现象不同，分别就原因和解决方法的归纳总结。

现象			原因	解决方法
脱盐率	水通量	压差		
↓	↗	→	氧化：氯、臭氧	换膜，前处理改善
↓	↗	→	膜元件破损：背压，水锤	换膜
↓	↗	→	连接件密封不严	更换
↘	↓	↗	胶体污染	改善预处理，清洗
↘	↓	↗	结垢生成 CaCO ₃ ，SiO ₂ 垢等	pH 值、回收率调整，清洗
→	↓	↗	微生物污染	定期杀菌、清洗
→	↓	→	吸附：表面活性剂、油	避免原水中混有该类物质
→ ↘	↗ ↘	→	温度高	在允许范围以内调整
→ ↘	↗ ↘	→	压力高	在允许范围以内调整

表 1 故障现象和原因推断总结

4 膜元件的分析

确认好系统的运行条件和运行记录后，为了使分析更明确，需要对膜元件进行分析。掌握性能下降的现象，把握污染物究竟是何种物质，抓住性能下降的原因寻找对策、确立清洗方法。包含分析的膜元件的确认方法请参照表 2。

按照表 2 列出的测试项目中的分析方法，通过组合分析，可得出较为综合的判断结果，其中又以用膜元件的性能检查、附着物的外观、SEM-XMA / FT-IR 的组合分析，可以做出比较准确的判断为多。

需要分析时，将膜元件从设备上取下，须对膜元件的安装位置和压力容器中的膜元件的特定位置进行记录并在返回的样品上标注（希望用户在取下膜元件的同时记录它们的位置）。

对原水的检测要把会对膜性能产生影响的物质尽量分析出来，关于 SS 或者微粒子、结垢物质（钙、硅、重碳酸盐和硫酸根离子等）包括氧化剂等项目请事先和设备厂商或者膜元件厂商商量以后决定。

表 2 污染物质确认方法

确认方法	劣化	滤饼层	垢层	吸着层	堵塞	流路堵塞
膜元件的外观，重量测试	×	○	○	×	○	○
膜元件的染色测试	○	×	×	×	×	×
膜的观察（目视、显微镜）	○	○	○	△	○	○
原水的调查，分析	○	○	○	○	×	×
膜元件的性能检查	○	△	△	△	○	○
附着物的定量分析	×	○	○	×	×	○

扫描型电子显微镜, SEM	○	○	○	×	○	○
X 射线分析, XMA	×	○	○	×	○	○
X 射线衍射分析	×	×	○	×	○	○
傅立叶红外分析, FT-IR	○	○	○	○	×	×
化学清洗测试	×	○	○	×	×	×
○表示适用；△表示基本适用；×表示不适用。						

4.1 外观和重量

可以通过对外观的观察,确认膜元件是否有物理破损或者存在有机物附着。测量重量就可以对污染物的量做出大致判断。

但仅仅通过一个重量指标是无法得出最终结论的。

4.2 膜元件性能检查

膜元件性能的复查只能在膜元件解体前实施。即使在已经确认有污染成分时,也应该先测试膜元件的性能,然后再解剖膜元件分析污染物的组成,但是复测性能时可能导致污染物发生变化影响分析结果。因此我们希望能确保有两支样品,一支用于性能检查,另一支直接解体。

膜元件的性能测试中包含以下检测项目:

- 真空保持检查和水密检测,可以确定平膜的破损和破损位置;
- 用标准测试条件复测膜元件,对比脱盐率、产水量、压差的变化,可以判断膜破损、膜性能劣化、污染、流路堵塞和连接件是否接触不良。

以上的性能检测数据和出厂数据进行对比以确认性能变化状况。在压差的测定中使用压差检测计,测试中要达到 0.001 MPa 的精度。

4.3 染色试验

想确定膜的性能是否发生劣化或者想发现膜元件出现破损的位置时,可以进行染色测试。若要同时进行污染物分析的话,最好用另外样品进行,以免染色试验影响污染物分析的准确性。

通常使用染料 Direct Blue (分子量约 1 000 Daltons) 或者 Ultra Violet (分子量约 300 Daltons) 在膜元件的标准测试条件下加压约 10 分钟。染色后,对膜元件进行解体就可以确定膜的破损和膜元件密封泄漏等缺陷的位置。

4.4 膜元件的解体

一般按以下步骤进行：

- ① 拍摄膜元件的外观照片（全体和两个端面的特写）；
- ② 取下两端的端板，清晰的注明原水流动的方向；
- ③ 把外层的玻璃钢取下；
- ④ 把膜组件打开，调查每片膜叶，对膜叶的全体或者必要的部分进行拍照。为了让看照片时就能明白膜叶上何处为原水侧、何处为浓缩侧，请事先标注或作上记号；
- ⑤ 有大量的附着物时，需要采集附着物样本。

为了分析膜表面的状况并满足 FT-IR 的分析条件，最少需取 40 × 20 毫米的平膜样本。

4.5 FT-IR 分析

依据 FT-IR 分析所提供的信息，可以对以下问题作出判断：

- ① 由于化学变化而造成的膜性能劣化情况。根据与新膜之间的差别，若有膜的官能团减少的话，可以判明存在化学反应的影响，但是当有较多的污染物附着在膜表面时则无法进行判定。
- ② 膜片上附着物的鉴别。根据和新膜的差谱分析，测定附着物的吸收曲线可以推测出主成分。与标准物质的吸收光谱作比较可以得出污染物大致所含的组分。若附着物可以采集的话，建议直接用 FT-IR 对这些附着物进行测试，也可以判断出附着物的成分。
- ③ 可以就附着物的成分进行判断是污染物（金属氧化物、微生物污染和絮凝剂）或结垢物质（碳酸钙、硅和硫酸钡等）。
- ④ 吸附层一般很薄，由于 FT-IR 的分析深度是 100 微米，因此对很薄的吸附层显得精度不足。此时可以用大量的超纯水对这些吸附物进行抽取，然后降压浓缩后再用 FT-IR 测试。关于吸附物质的判定请咨询仪器分析专家。
- ⑤ 仅用 FT-IR 是无法单独判别详细的成分构成的，必须结合 XMA 等其它测试才能对附着物进行更详细的判断。

4.6 SEM 和 XMA 射线分析

通过 SEM 和 XMA 分析，可以得到以下信息：

- ① 用 SEM 可以观察膜片表面外观，判断膜表面的破损状况，推测附着物的大小和类型。判断附着物是属于结晶性或非结晶性物质。还可以观察膜表面的污染程度。但 SEM 只能对非常窄小的部分进行观察，因此需要选取多个样品才可以做出判断。
- ② 用 XMA 可以对污染物的无机元素进行推断。

附着的元素和用 FT-IR 所得的化合物吸收对应组合，可以推断附着物。例如通过 XMA，看出有 Si、Fe 的附着，SEM 发现藻类物质，用 FT-IR 发现有 Si、Fe 和藻类的吸收光谱，参考标准的频谱，可以判定有 Si、Fe 和藻类污染的存在。参看图 5 和 6。

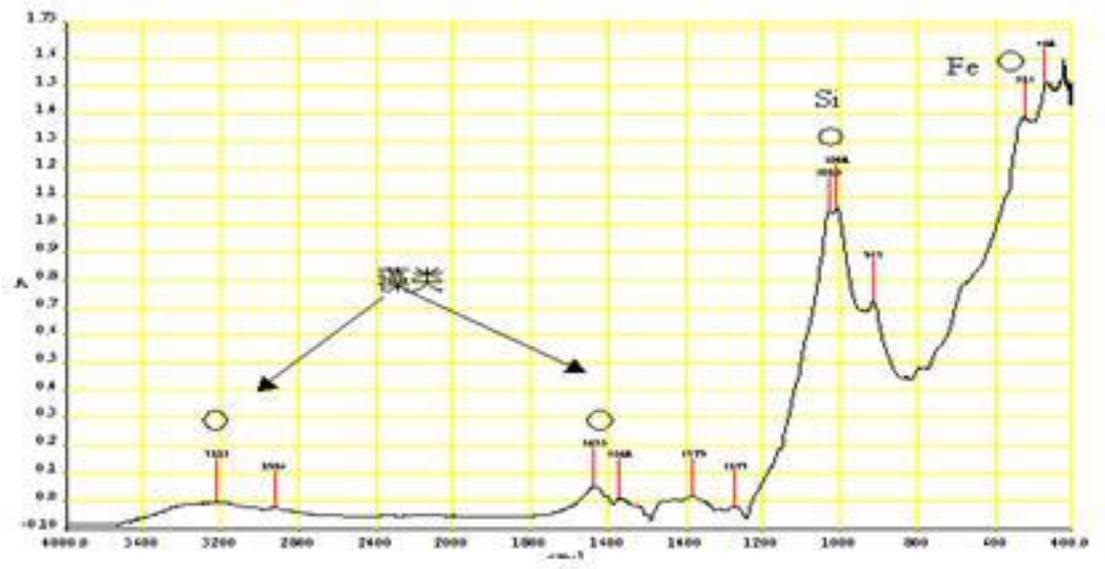


图 5 FT-IR 分析示意图

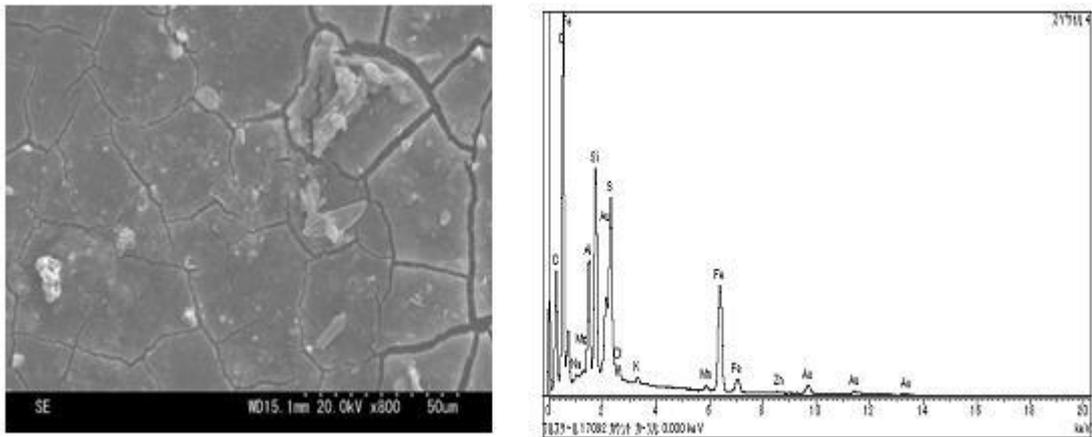


图 6 SEM 和 XMA 射线分析结果示意图

4.7 化学清洗测试

为了对污染物质进行推断并判断膜劣化的程度，需要进行化学清洗测试。从化学清洗的效果可以反推出污垢的种类。为了选择恰当的化学药品，可以解体膜元件，取平膜样品进行化学清洗测试。膜解体后的平膜样品可以做成Φ75 毫米的样品，用化学试剂在常温下浸泡 8 小时，再和空白样品（纯水浸泡的膜片）一起进行平膜性能测试来判断化学清洗的效果，最终确定有效的化学试剂，从而大致推断污染物的种类，进而可以指导被污染膜元件的清洗工作。