秦胜男, 缪春霞, 张美兰. 纳滤阻垢剂优化与废膜直接再回用试验[J]. 净水技术, 2025, 44(5): 149-158.

QIN S N, MIAO C X, ZHANG M L. Experiment of optimization of NF scale inhibitors and direct reutilization of waste membrane [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(5): 149-158.

### 纳滤阻垢剂优化与废膜直接再回用试验

秦胜男1,缪春霞1,张美兰1,2,\*

(1. 上海老港废弃物处置有限公司,上海 201302;2. 同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘 要【目的】 此研究旨在针对某渗滤液厂纳滤膜生产线的实际情况,形成 1 套多方法的膜寿命延长技术体系,通过优化阻垢剂配方和探索废膜直接回用技术,以减少膜污染和清洗频次,提高纳滤系统产水量,从而降低企业运行成本,提升经济效益。【方法】 采用实验室分析与现场试验相结合的方式,首先对废膜膜片上的结晶垢污染物进行成分分析,利用 X 射线衍射(XRD)和原子吸收光谱仪(ICP)确定了膜垢主要金属离子成分。在此基础上,进行阻垢剂复配试验,优化出阻垢性能最佳的复配比例。同时,针对生产线上报废膜元件,开展单支废膜清洗试验,评估其通量恢复率、污染物截留率等关键指标,筛选可回用的废膜,并制定合理的直接回用方案。【结果】 研究表明,Ca、Fe、Mg 为膜垢主要金属离子成分,阻垢剂复配试验发现,聚天冬氨酸(PASP)与原厂有机磷酸盐按 1:1 比例投加时,阻垢效果最佳,盐分去除率提高 3.3%。废膜清洗试验表明,17.6%的废膜(重量<20 kg)仍保留部分污染物截流能力,可替代生产线上的裂膜,并置于膜管末端作为补救性使用,实现资源化利用。【结论】 本研究提出的阻垢剂优化方案和废膜回用技术具有较强的实用性和经济性可行性,可在不增加额外运营成本的情况下,增加纳滤系统产水量,同时减少新膜采购和废膜处置费用,提升企业经济效益。

关键词 渗滤液 纳滤(NF)膜 阻垢剂优化 直接再回用 膜使用寿命

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)05-0149-10

DOI: 10. 15890/j. cnki. jsjs. 2025. 05. 016

## Experiment of Optimization of NF Scale Inhibitors and Direct Reutilization of Waste Membrane

QIN Shengnan<sup>1</sup>, MIAO Chunxia<sup>1</sup>, ZHANG Meilan<sup>1,2,\*</sup>

(1. Shanghai Laogang Waste Disposal Co., Ltd., Shanghai 201302, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] This study aims to develop a comprehensive multi-method membrane lifespan extension technology system tailored to the operational conditions of a nanofiltration (NF) membrane production line at a leachate treatment plant. By optimizing scale inhibitor formulations and exploring direct reuse technologies for waste membranes, the research seeks to reduce membrane fouling and cleaning frequency, increase NF system water production, and ultimately lower operational costs thus enhancing economic benefits. [Methods] A combined approach of laboratory analysis and field test was employed. First, compositional analysis of crystalline foulants on waste membrane samples was conducted using X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy to identify major metal ion components. Subsequently, scale inhibitor formulation experiments were performed to determine the optimal blending ratio for the best scaling inhibition performance. Meanwhile, single-module cleaning tests were conducted on waste membrane elements from the production line, evaluating key performance indicators including flux recovery rate and pollutant rejection rate to identify reusable waste membranes and develop appropriate direct reuse strategies. [Results] The study revealed that Ca, Fe, and Mg were the predominant metal ions in membrane scaling. Scale inhibitor formulation tests found that a 1:1 blend of polyaspartic acid (PASP) and the plant's original organic phosphates achieved optimal scaling inhibition performance,

「收稿日期] 2023-11-29

[基金项目] 上海城投环境(集团)有限公司科研项目:老港渗沥液处理设施运行分析及运行能效提升技术研究(2021/CH/LG-06)

「作者简介」 秦胜男(1990— ),女,硕士研究生,研究方向为渗滤液处理技术、生活垃圾资源化处置,E-mail;782126072@qq.com。

[通信作者] 张美兰(1984— ), 女, 高级工程师, 研究方向为固废处置技术研究, E-mail; 51495727@ qq. com。

improving salt rejection by 3.3%. Waste membrane Cleaning tests showed that 17.6% of waste membranes (weight less than 20 kg) retained partial pollutant rejection capacity and could replace fractured membranes in production line when deployed as remedial units at the end of membrane tubes, enabling resource utilization. [Conclusion] The proposed scale inhibitor optimization scheme and waste membrane reuse technology demonstrate strong practicality and economic viability. These solutions can increase NF system water production without additional operational costs, while simultaneously reducing expenses for new membrane procurement and waste membrane disposal, thereby enhancing the economic benefits of enterprises.

Keywords leachate nanofiltration (NF) membrane scale inhibitor optimization direct reutilization service life of membrane

某大型垃圾末端处置基地配套有处理规模为8000 t/d 的渗滤液处理设施处理基地内填埋场老龄渗滤液、焚烧厂渗滤液与湿垃圾厌氧沼液渗滤液。该渗滤液厂主要工艺路线为"膜生物反应器(MBR)+膜系统",如图1所示。其中,纳滤系统主要采用苏伊士公司生产的聚酰胺材质膜(NF8040),该膜能在保证高产水量与高脱盐率的同时,承受较强的化学清洗。

该纳滤膜实际使用的阻垢剂主成分为抗氧化性有机磷酸盐,对许多金属离子(如 Ca²+、Mg²+、Cu²+、Zn²+等)具有优异的螯合能力,甚至对这些金属的无机盐(如硫酸钙、碳酸钙、硅酸镁)等也有较好的去活化作用[1-3],但有机磷酸类阻垢剂含磷量高,尾水排放会导致水体富营养化从而污染水环境[4]。因此,在阻垢剂的优化中,在保证实际用药量不变的前提下,寻找能与有机磷酸盐发生增效作用、提高无机盐分去除率且可生化降解的新型环保阻垢剂,是降低纳滤膜化学清洗频率,延长膜使用寿命的关键,在实现更高效的同时,同步实现更环保的目的。

聚天冬氨酸具有 Ca<sup>2+</sup>交换能力和破坏盐结晶结构等重要性能,由天冬氨酸中的氨基和羧基缩聚而成的聚合物,属于聚氨基酸<sup>[5]</sup>,生物降解性优于 C—C 键聚合物,如聚丙烯酸<sup>[6]</sup>,是绿色阻垢剂的典型代表。在实际使用中,往往单一阻垢剂有一定的局限性。杨耀辉等<sup>[7]</sup>采用静态阻垢法研究了聚天冬氨酸和氨基三甲叉膦酸(ATMP)复配体系的协同效应,结果显示,复配体系的阻垢性能较单一阻垢剂好,聚天冬氨酸与氨基三甲叉膦酸的质量配比为 2:3 时,阻垢性能最优。王庚平等<sup>[8]</sup>研究了聚天冬氨酸、羟基亚乙基二膦酸(HEDP)、2-膦酸基-1,2,4 三 羧 基 丁 烷(PBTCA) 3 种阻垢剂阻 CaSO<sub>4</sub> 垢性能,试验表明,二元组合聚天冬氨酸和 PBTCA 之间存在协

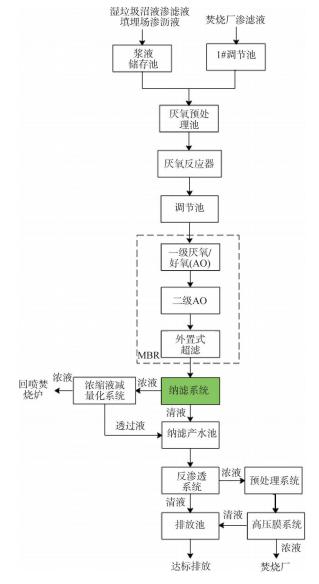


图 1 某渗滤液厂工艺流程

Fig. 1 Process Flow of a Leachate Plant

同效应, 三元组合阻垢性能有所提升, 但未能超过聚天冬氨酸和 PBTCA 的二元组合。因此, 本试验选用聚天冬氨酸与该厂原有机磷酸盐阻垢剂开展复配试验, 探索其防垢效果, 优化出最佳

复配方案。

Prince 等[9] 发现使用过的废膜依然有足够高的 盐去除率,可以适用于部分要求不严格的场景, UNESCO center 提供膜报废工具(MemEOL)旨在帮 助企业与用户选择最佳膜报废选项,并指出直接再 利用废膜已被证明为最环保的选择。美国公司 WaterSurplus 也认识到废膜的直接再利用潜力,提 供清洗后重新包装的超滤、纳滤、反渗透等旧膜及其 设备[10]。该渗滤液厂不具备实施化学改性或废膜 材料回收的条件,因此本试验选择直接再回用方式, 不施加任何额外处理措施,实现纳滤废膜清洗再回 用该厂纳滤系统进行再生产,提升纳滤膜使用寿命, 增加产水量。

#### 1 试验设备与方法

#### 1.1 试验设备

#### 1.1.1 中试设备

纳滤膜中试试验装置(图2)由原水循环罐、清 洗罐、供料泵、增压泵、膜组件及电控系统组成,其核 心为1根8040NF单芯膜元件。在进行阻垢剂优化 试验时,超滤清液与阻垢剂在原水罐内进行充分混 合搅拌后,经供料泵、增压泵,进入膜循环系统,经膜 过滤后分成清液与浓液,清液进清液罐,浓液回原水 罐,循环分离直至产水率达85%。在进行化学清洗 试验时,清洗罐内加入适量酸/碱性清洗剂与对应配 比自来水,清洗溶液经膜过滤后,清液浓液全部回清 洗罐,不断循环实现膜元件的清洗。

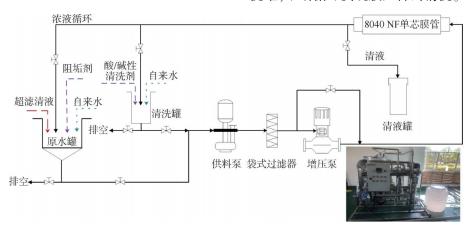


图 2 纳滤膜阻垢优化-清洗再回用中试装置

Fig. 2 Pilot Plant for Scale Inhibitor Optimization-Cleaning Reuse of NF Membranes

#### 1.1.2 纳滤系统生产线

该渗沥液厂1组实际运营中的纳滤系统生产线 「图 3(a)],共6根膜管,34 支单芯膜元件,最上方1 号、2号膜管内分别有5支膜元件,下方3号、4号、5 号、6号膜管内均有6支膜元件,纳滤生产线内部横 截面结构,如图 3(b)所示。同样的进水流速,由于 最上方2根膜管内只有5支膜元件,因此膜污堵程 度更严重。从实际运营经验来说,污水进水口前2 根多为有机污染更重,而出水口末端2根则为无机 盐垢污染更重。

#### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 分析项目

X 射线衍射(XRD):将供试样品粉末压片,使 用 Cu 靶产生的 Kα 射线的 Bruker D8 Advance X 射 线衍射仪,在40 kV 和30 mA下,对生物炭进行物相 分析,试验测试值为 10°~90°,记录 XRD 图谱。

原子吸收光谱仪(ICP)采用日本 Hitachi 公司 的 ICP-PS3500DD 对供试样品进行无机阳离子分析 测试。本试验以电导率代表盐离子浓度,在常温下, 低浓度范围内,强电解质溶液的电导率与浓度呈线 性关系[11-12]。

#### 1.2.2 阻垢剂优化试验

渗滤液厂原有机磷酸盐阻垢剂投加质量浓 度约为 8.75 mg/L,换算中试试验 1 次应投加阻 垢剂质量为 3.5 g。阻垢剂优化的试验中,保持 投加总量不变的情况下,将聚天冬氨酸与有机磷 酸盐按表1比例配制,采用控制变量法进行单因 素试验。

#### 1.2.3 废膜清洗直接再回用试验

本研究纳滤膜化学清洗方式皆为酸-碱-酸,清 洗药剂除纳滤专用酸/碱清洗剂外,皆用31%浓盐 酸与片碱调节 pH。



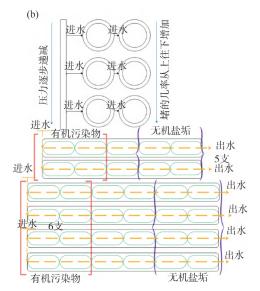


图 3 1组纳滤生产线横截面结构

Fig. 3 Cross Sectional Structure of a NF Membrane Production Line

表 1 阻垢剂质量配比 p. 1 Mass Batio of Scale Inhibitor

	mass ratio of Scale Inhibitor	Tab. I
<u>.</u>	生产线试验	中试试验
	5:0	3.5:0
	4:1	3:0.5
	3:2	2.5:1
	/	2:1.5
	2.5:2.5	1.5:2
	1:4	0.5:3
	0:5	0:3.5
	0:7	/
	0:10	/

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 纳滤系统实际运行超标情况分析

图 4 为该厂纳滤系统正常运行一整年的进出水污染物月平均质量浓度及去除率,COD 月进水质量浓度为 820~1 100 mg/L,出水清液质量浓度为 70~110 mg/L [《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2024)表 2 COD 排放标准限值为100 mg/L],去除率为 89%~91%,出水水质总体达标且平稳。在日常运营中,纳滤新膜随着运行时间的增加,逐步发生老化,从而导致分离性能下降,或日常纳滤进水水质突发异常,均会造成出水水质超标 20%以内。TP 进水质量浓度为 0.9~2.8 mg/L,出水质量浓度为 0.4~1.3 mg/L,去除率为 30%~

82%, TP 去除率均可达《生活垃圾填埋场污积控制标准》(GB 16889—2024)表 2标准(TP 标准限值为3 mg/L)。

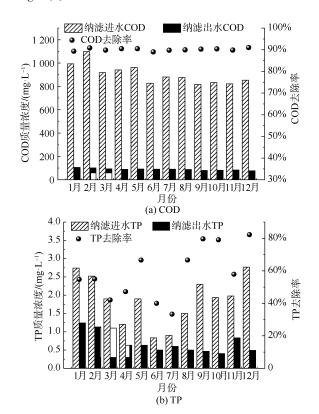


图 4 纳滤膜系统进出水污染物质量浓度及去除率 Fig. 4 Pollutants Mass Concentrations and Removal Rates of Influent and Effluent in NF Membrane System

净

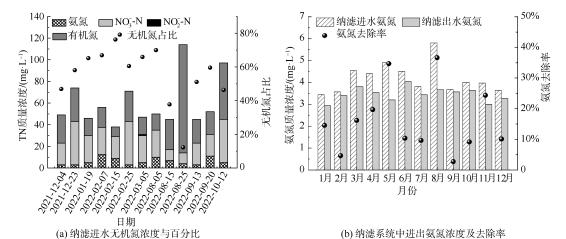
技

术

纳滤膜清洗废液及进出水 ICP 检测数据 Tab. 2 Results of Cleaning Wastewater and Influent and Effluent ICP in NF Membrane System

样本 pH 值	Al/	В/	Ca/	Cr/	Fe/	K/	Mg/	Mn/	Na/	Zn/	
	$(mg\!\boldsymbol{\cdot} L^{-1})$	$(mg\!\boldsymbol{\cdot}\!L^{-1})$	$(mg\!\boldsymbol{\cdot}\!L^{-1})$	$(mg\!\boldsymbol{\cdot} L^{-1})$	$(mg\!\boldsymbol{\cdot} L^{-1})$	$(mg\!\boldsymbol{\cdot}\!L^{-1})$	$(mg\!\cdot\! L^{-1})$	$(mg\!\boldsymbol{\cdot} L^{-1})$	$(mg\!\boldsymbol{\cdot} L^{-1})$	$(mg\!\cdot\! L^{-1})$	
酸洗废液①	1. 19	6. 00	5. 50	174. 50	0. 50	207. 00	92. 00	48. 25	0. 50	76. 25	2. 75
碱洗废液	11. 54	2. 75	6.00	47. 75	0. 25	83.75	6. 25	9. 75	/	583. 25	0.50
酸洗废液②	1.44	3.00	3.00	64. 75	/	19.00	4. 00	15. 25	/	24. 75	2.00
进水	6. 54	2. 50	7. 25	126. 50	/	6.00	1 659.75	127. 00	0. 25	1 344. 50	1. 25
清液	6. 84	0.35	1. 10	5. 90	/	1. 25	311.4	9. 10	/	252. 10	0. 25
浓液	6. 73	4.00	9. 50	921. 50	1.50	30.00	4 815	1 200.00	1.00	3 733.00	2.50

图 5(a) 为 2022 年一整年内纳滤进水中氨氮、 NO3-N、NO3-N 浓度与无机氮(均为一价氮)占TN 百分比。无机氮占 TN 的平均百分比为 55.2%,其 中,无机氮主成分为 NO3-N,占 TN 的平均百分比为 43.2%。当纳滤膜为新膜时,孔径小,能有效分离氮 污染物,但经过一段时间的化学清洗后,膜孔径增 大,对单价离子氮的截留率大幅度下降。图 5(b)为 纳滤系统一整年内进出水氨氮浓度和去除率,氨氮 进水质量浓度为 3~6 mg/L, 出水质量浓度为 3~ 4 mg/L,去除率为 3%~37%,由图 5 可知,在运行的 12个月时间内,其中9个月的氨氮月平均去除率均 低于20%,验证了纳滤膜对一价氮截留率相对较 低。因此,在膜系统运行超过1年后,一旦纳滤进水 不稳定, TN 超过 100 mg/L, 无机氮占比超过 55 mg/L,排放将易超标,因此,控制纳滤进水中的 TN、NO;-N浓度对TN的达标排放至关重要。图5



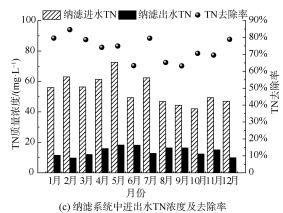


图 5 纳滤系统中氮污染浓度及去除率情况

Fig. 5 Concentrations and Removal Rates of Nitrogen Pollutants in NF Membrane System

(c)为纳滤系统正常运行1年内进出水TN浓度和去除率,TN进水质量浓度为40~75 mg/L,出水质量浓度为10~20 mg/L,去除率为63%~84%,氨氮与TN均可达《生活垃圾填埋污染控制标准》(GB16889—2024)表2标准。

综上,渗沥液厂纳滤系统排放超标的主要因素为 COD 和 TN,TN 中又以 NO3-N 为主。

#### 2.2 纳滤膜膜垢污染分析

本文对实际运行中的1条纳滤膜生产线酸洗废液①、碱洗废液、酸洗废液②、纳滤进水、出水清液与出水浓液进行取样,共计6个样。

首先,对纳滤浓液进行 26 全元素分析,发现表 2 中这 10 种金属元素浓度最大,其余金属元素浓度低于检出限。对上述 6 个样的 10 种重金属浓度的检测可知,进水、清液与浓液中 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>浓度虽最大,但膜上洗下来的废液中 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>离子浓度并不高,与能有效截留多价离子而透过单价离子<sup>[13-15]</sup>这一规律相符。纳滤膜 3 次清洗废液中浓度最高的 3 种离子分别为 Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>,都属于常见高价金属离子。纳滤进水中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>浓度本身就颇高,易沉积在膜表面,造成膜堵塞,但 Fe<sup>3+</sup>浓度较低,酸/碱洗废液中浓度却最高,表明 Fe<sup>3+</sup>对纳滤膜的污染能力要强于 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>,从而造成膜通量下降速度加快。但纳滤进水中的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>浓度分别为 Fe<sup>3+</sup>的 21、21、277、224 倍,因此,Fe<sup>3+</sup>具体对膜通量/截留率的影响程度还需切膜取垢分析。

取1组生产线上最重废膜切膜取样(质量为32.72 kg,新膜的2.1倍重),发现膜片上有大量泥状有机污染物,同时覆盖有大量暗黄色结晶垢,该结晶垢不溶于水。

图 6 为纳滤膜表面结晶垢的 XRD 图谱,由图 6 可知,在纳滤膜处理渗滤液过程中,在膜的表面形成了结晶垢,垢的图谱与  $CaSO_4$ (JCPDS NO. 6-0226)和  $Fe_2(SO_4)_3$ (JCPDS NO. 73-0573)的图谱最匹配。如图所示,尽管 XRD 结果显示垢的组成成分非常复杂,但可以明显地看出,垢的表面形成了  $CaSO_4$  和  $Fe_2(SO_4)_3$  晶体。ICP 检测结果显示(图 7),  $Ca^{2+}$  占总结晶垢的 24.5%,换算成  $CaSO_4$  质量百分比超83.3%,  $CaSO_4$  晶体坚硬且致密,难于被普通化学试剂清洗去除,将造成纳滤膜分离性能不可恢复性下降[16]。 $Fe^{3+}$ 质量分数为 0.31%,说明  $Fe^{3+}$ 对纳滤膜

的污染能力最强,但易被酸性化学清洗剂洗脱去除。 因此, Ca<sup>2+</sup>是纳滤膜使用过程中造成膜结垢堵塞的 主要无机离子。本试验中选择的聚天冬氨酸除了具 有可生化降解性,也可提高 Ca<sup>2+</sup>的去除率,降低溶液 中 Ca<sup>2+</sup>离子浓度,使 Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度小于溶解平衡 浓度,抑制硫酸钙晶体的成核速度,减缓晶体增大速 度,从而降低清洗频率,延长膜使用寿命<sup>[17-19]</sup>。

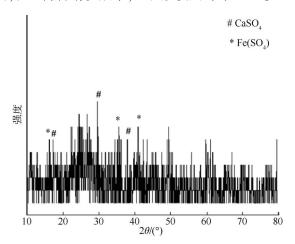


图 6 纳滤膜表面结垢 XRD 图谱
Fig. 6 XRD Pattern of Crystalline Scale on NF
Membrane Surface

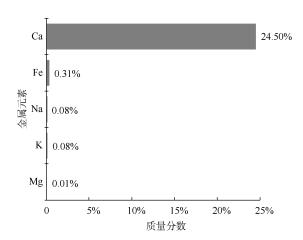


图 7 废膜结晶垢 ICP 检测结果

Fig. 7 ICP Results of Crystalline Scale on Waste Membrane

#### 2.3 纳滤膜阻垢剂优化试验

#### 2.3.1 阻垢剂优化中试试验

图 8 为中试试验有机磷酸盐与聚天冬氨酸不同质量配比下 COD、TN 和电导率去除率。由图 8 可知,二者复配质量比为 3:0.5 时,纳滤清液的电导率去除率效果最好,为 39.02%,此时的复配阻垢剂 COD 去除率比单一有机磷酸盐阻垢剂低 1.3%,电

导率去除率依然高 4.3%,表明,复配体系具有增效作用,提高了盐分的去除率。在单一聚天冬氨酸阻垢剂使用下,电导率去除率比单一有机磷酸盐阻垢剂高 2.5%。综上,聚天冬氨酸单一使用时,比有机磷酸盐的阻垢性能更好,两者复配的情况下,阻垢性能达到最佳。同时,本试验发现膜管压力设定为0.9 MPa 时,电导率平均去除率比膜管压力为0.24 MPa 时高出 10%,这表明膜管压力的升高能提高盐分去除效果。

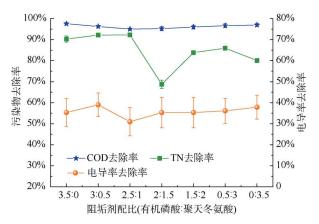


图 8 中试试验复配阻垢剂不同质量配比下 COD、 TN 和电导率去除率

Fig. 8 Removal Rates of COD, TN, and Conductivity at
Different Mass Ratios of Composite Scale Inhibitors in
Pilot-Scale Tests

#### 2.3.2 阻垢剂优化生产线试验

由于纳滤系统生产线与中试试验投加阻垢剂方 式并不一致,因此阻垢剂质量复配配比试验作相应 调整。在实际生产线中,阻垢剂按25%质量分数配 比好后,按0.7 L/h 的速度泵入纳滤进水管道口,在 管道内快速流动的过程中与污水混合。图 9 中, 当 复配阻垢剂配比为1:1时,脱盐阻垢的效果最好, 电导率去除率为13.5%,比单一有机磷酸盐阻垢剂 去除率高 3.3%。同一投药量下,单一聚天冬氨酸 阻垢剂的电导率去除率为12.2%,比单一有机磷酸 盐阻垢剂电导率去除率高 2.1%,如再继续提升单 一聚天冬氨酸阻垢剂使用量,电导率虽略有提升,但 效果仍不如复配阻垢剂阻垢性能好。同时,在实际 生产线中,COD 去除率为89.3%~94.0%,与中试试 验一样稳定: TN 去除率为 56.7%~92.5%, 平均去 除率略有降低。实际生产线上的电导率去除率整体 下降更为显著,仅为10.1%~13.5%,可能与前端进

水调酸有关,也可能是因为中试试验为浓水回流循环产水,导致污水中的盐离子被反复跨膜,中试试验的平均电导率去除率比生产线高 25%。

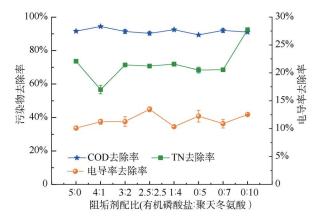


图 9 生产线不同阻垢剂质量配比下 COD、TN 和电导率去除率

Fig. 9 Removal Rates of COD, TN, and Conductivity at Different Mass Ratios of Scale Inhibitors in Production Line

为进一步验证 2 种阻垢药剂间是否发生协同效应,故引入协同参数 (S) 来说明阻垢剂协同程度的大小,计算方法如式 (1) 。

$$S = \frac{1 - \eta_1 - \eta_2 - \eta_1 \eta_2}{1 - \eta_{1,2}} \tag{1}$$

其中: $\eta_1$ ——阻垢剂 1 单独使用时的阻垢率;  $\eta_2$ ——阻垢剂 2 单独使用时的阻垢率;  $\eta_{1,2}$ ——阻垢剂 1、2 复配使用时的阻垢率。

若计算得  $S \le 1$  时,表示复配体系的协同效应不明显,或存在拮抗效应,若 S > 1,表示复配体系具有明显的协同效应<sup>[20]</sup>。S 值越大,表示复配阻垢剂的协同作用程度越大。将有机磷酸盐与聚天冬氨酸比例 1:1 的数据代入公式,计算得  $S_{1:1} = 0.89$ ,表明该复配阻垢剂阻垢性能虽均优于单药剂作用时的阻垢率,但协同效应不明显,复配阻垢剂能提升渗沥液中钙盐去除率,但增效作用有限。

#### 2.3.3 复配阻垢剂经济评估

原厂有机磷酸盐阻垢剂价格为 28 425 元/t,聚天冬氨酸价格为 22 800 元/t,8 000 t 渗沥液处理设施日消耗 80 kg 有机磷酸盐阻垢剂,年成本为 83 万元,采用 1:1 的复配阻垢剂后,年成本为 74.8 万元。从运营费用分析,纳滤阻垢剂年成本下降 8.2 万元。

#### 2.4 纳滤膜清洗再回用试验

本文的直接再回用是将废膜进行物理或化学清洗以有效去除部分结垢后,不施加额外的改性处理,直接回纳滤系统生产线再利用<sup>[21]</sup>。在直接再回用前,需检测废膜的分离性能,从污染物截留率、产水

流速及化学清洗后恢复通量来确定膜的报废程度。 因此,我们从1组报废膜(34根)中选取8支废膜进行单支膜清洗试验,发现部分废膜仍存在部分优势, 可临时替代生产线上裂膜进行补救性措施使用,具 体如表3所示。

表3 部分废膜报废理由与存在的优势

Tab. 3 Occurrence Advantages and Scrapping Reasons of Some Waste Membranes

 序号		报废理由
1 (17. 30 kg)	通量:出水清液流速为 11~13 L/min,满足日常生产使用需求; 截留率:COD 出水浓度基本达标	通量:被硫酸钙结晶垢堵塞,膜通量无法通过酸/碱清洗恢复; 截留率:TN 偶尔超标
2 (16. 94 kg)	通量:碱洗可恢复膜通量,出水清液流速大于 16 L/min,满足日常生产使用需求; 截留率:清液 COD 去除率高,达排放标准;电导率 去除率高	通量:无 截留率:膜孔径变大导致 TN 浓度超标 10%
3 (15. 86 kg)	通量:碱洗可恢复膜通量,纳滤清液流速大于 18.2 L/min,满足正常生产使用; 截留率:清液 COD 浓度达标	通量:无 截留率:TN 浓度偶尔超标或接近排放标准
4 (19. 82 kg)	通量:无 截留率: TN 基本达标	通量:膜通量低,清洗后膜通量恢复量低(硫酸钙结晶垢占比高),膜产水流速(4.2~7.6 L/min)略低于日常生产需求边界;截留率:COD 排放偶尔超标
5 (23. 28 kg)	通量:无 截留率:无	通量:膜通量低,清洗后膜通量恢复量低,产水流速不能满足正常生产使用; 截留率:COD、TN 均排放超标(孔径大)
6 (22. 56 kg)	通量:污染重,碱洗可恢复通量,纳滤清液流速 6.8~10.8 L/min,通量可临时替代裂膜需求; 截留率:无	通量:无 截留率:COD、TN 排放浓度超标严重(超标 50%),建议直接按报废 膜填埋处理
7 (28. 40 kg)	通量:无 截留率:无	通量:彻底堵死,无通量; 截留率:COD、TN均严重超标
8 (32.72 kg)	通量:无 截留率:无	通量:彻底堵死,无通量; 截留率:无

在实际生产过程中,1条纳滤膜管内其余4~5 支新膜不仅能满足日常生产截留率需求,且处理能力较为冗余,末端1~2支废膜COD、TN出水超标处于20%以内,总纳滤清液出水浓度仍可处于达标状态。建议对重量低于20kg的纳滤废膜进行酸浸泡24h,再清水保存备用。本试验34支废膜中,低于20kg的废膜为6支,占比为17.6%,利用废膜代替部分新膜,置于膜管末端排水口或上端1~2号膜管内(表3),保护新膜免于承受到更严重的无机污染,实现运营成本不变的情况下,增加产水量,提升经济效益,同时尽可能地延长新膜使用寿命。

按照渗沥液厂 18 个月内膜重超 20 kg 达报废条件,建议将满足重量要求的废膜按式(2)继续使用至完全报废。

$$n = \frac{(20 - m) \times 18}{4.6} \tag{2}$$

其中:n-----废膜继续使用月份;

*m*———膜质量,kg;

4.6——膜使用 18 个月报废的膜垢质量, kg。

由原厂废膜整批报废改为依据单支膜元件重量回用法,由表 4 可知,一批 34 支废膜,总建议单支膜元件再回用寿命共计 48.6 个月(表4)。本研究同时调查了 3 年内单膜平均产水量为 6 861 m³,平均产水比为 0.826 71,平均单膜进水量为 8 299 m³(表 5),因此,本试验可在不增加运营成本的情况下,增加产水量 18 525 m³,提升水厂经济效益。

#### WATER PURIFICATION TECHNOLOGY

表 4 废膜建议再回用寿命 Tab. 4 Recommended Reuse Life of Waste Membranes

废膜质量/kg	垢质量/kg	再使用寿命/月
15. 86	0. 46	16. 2
16. 94	1. 54	12. 0
17. 30	1.9	10. 6
18. 54	3. 14	5. 7
19. 12	3.72	3. 4
19. 82	4. 42	0. 7

表 5 2020 年—2022 年纳滤膜使用周期产水量 Tab. 5 Water Output of NF Membranes during the Service Life from 2020 to 2022

进水量/m³	产水量/m³	产水比	单膜进水 量/m³	单膜产水 量/m³
290 488	240 797	0. 828 94	8 544	7 082
281 297	232 187	0. 825 42	8 273	6 829
296 465	244 816	0. 825 78	8 720	7 200
288 219	239 675	0. 831 57	8 477	7 049
280 194	231 916	0.827 70	8 241	6 821
256 269	210 175	0. 820 13	7 537	6 182

#### 3 结论

本试验通过优化阻垢剂复配比例,提高了阻垢 剂的抗垢性能,提高渗滤液中的盐离子去除效率,形 成了纳滤废膜再回用方案,满足了更环保的同时,节 约运行成本,提升水厂经济效益。

- (1)复配阻垢剂的抗垢性能在中试试验与生产 线试验中分别比原阻垢剂提高 4.3%与 3.3%,提高 了盐分去除率。
- (2)清洗试验显示膜报废原因主要为膜孔被硫 酸钙结晶垢及有机污染物堵塞,清洗后通量无法恢 复,及膜孔径变大导致污染物截留率降低,排放超 标,无法满足日常生产需求。其中,17.6%的废膜经 清洗后可替代生产线上裂膜进行日常生产,将废膜 置于膜管末端排水口,在不增加运营成本的情况下, 提高产水量,且能尽可能地延长新膜使用寿命,提升 企业经济效益。

#### 参考文献

- [ 1 ] RAHMAN F. Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis desalination [ J ]. Desalination, 2013, 319; 79-84. DOI; 10.1016/j. desal. 2013. 03. 027.
- [2] MAZUMDER M A J. A review of green scale inhibitors:

- Process, types, mechanism and properties [J]. Coatings, 2020, 10(10): 928. DOI: 10.3390/COATINGS10100928.
- [3] LYTLE C J, EDWARDS M A. Phosphate chemical use for sequestration, scale inhibition, and corrosion control [J]. ACS ES&T Water, 2023, 3: 893-907. DOI: 10.1021/acsestwater. 2c00570.
- [4] GARCIA C, COURBIN G, ROPITAL F, et al. Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(7): 973-985
- [5] LIU F, LU X, YANG W, et al. Optimizations of inhibitors compounding and applied conditions in simulated circulating cooling water system [J]. Desalination, 2013, 313: 18 - 27. DOI: 10.1016/j. desal/2012.11.028.
- [ 6 ] ADELNIA H, SIROUS F, BLAKEY I, et al. Metal ion chelation of poly (aspartic acid): From scale inhibition to therapeutic potentials [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 229; 974 - 993. DOI: 10. 1016/j. ijbiomac. 2022. 13. 256.
- [7] 杨耀辉, 解蓓蓓, 韩文礼, 等. 复合阻垢剂 PASP-ATMP 的协 同效应及影响因素研究[J]. 应用化工, 2012, 41(5): 834-
  - YANG Y H, XIE B B, HAN W L, et al. Study on the synergistic effect of PASP-ATMP compound scaleinhibitors and influencing factors [J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41 (5): 834-836.
- [8] 王庚平, 蒲瑜. 三种阻垢剂阻硫酸钙垢协同效应的研究[J]. 清洗世界, 2011, 27(10): 18-21. WANG G P, PU Y. Study on synergistic effect of three CaSO<sub>4</sub> scale inhibitors[J]. Cleaning World, 2011, 27(10): 18-21.
- [9] PRINCE C, CRAN M, LECLECHE P, et al. Reuse and recycling of used desalination membranes [ C ]. Melbourne: OzWater'11OzWater'11, 2011.
- [10] LAWLER W, BRADFORD-HARTKE Z, CRAN M J, et al. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverseosmosis membranes [J]. Desalination, 2012, 299: 103-112. DOI: 10.1016/j. desal. 2012. 05. 03.
- 陈丽梅,程敏熙,肖晓芳,等. 盐溶液电导率与浓度和温度 的关系测量[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(5): 39-42. CHEN L M, CHENG M X, XIAO X F, et al. Measurement of the relationship between conductivity of salt solution and concentration and temperture [ J ]. Research and Exploration in Laboratory, 2010, 29(5): 39-42.
- [12] ZHANG W, CHEN X, WANG Y, et al. Experimental and modeling of conductivity for electrolyte solution systems [J]. ACS Omega, 2020, 5(35): 22465-22474.
- [13] MUNTHA S T, KAUSAR A, SIDDIQ M. Advances in polymeric panofiltration membrane: A review [ J ]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017, 56(8): 841-856.

# 纳滤阻垢剂优化与废膜直接再回用试验

- [14] LABBAN O, LIU C, CHONG T H, et al. Fundamentals of low-pressure nanofiltration: Membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interactions in water softenin [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 521: 18-32. DOI: 10.1016/j. memsci. 2016. 08. 062.
- [15] 王祯宜. 薄膜复合纳滤膜结构设计及脱盐性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2020.
  WANG Z Y. Structure design of thin-film composite nanofiltration membrane for desalination[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [16] 陈浩. 含盐废水 CaSO<sub>4</sub> 结垢倾向及其软化工艺研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
  CHEN H. Study on calcium sulfate scaling tendency and softening process of saline wastewater[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2018.
- [17] 徐海,郦和生,王岽.硫酸钙结晶过程及其影响因素研究
  [J].工业水处理,2011,31(5):67-69.
  XU H, LI H S, WANG D. Study on CaSO<sub>4</sub> crystallization process and its influential factors [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(5):67-69.
- [18] 李利华,崔勇,蒋玉明,等. 反渗透膜阻垢剂投加量优化及

- 其阻垢性能评价[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(3): 135-141
- LI L H, CUI Y, JIANG Y M, et al. Opimization of reverse osmosis membrane scale inhibitor and its performance evaluation [J]. Membrane Science and Technology, 2021, 41(3): 135-141.
- [19] DAI Z, ZHAO Y, PAUDYAL S, et al. Gypsum scale formation and inhibition kinetics with implications in membrane system [J]. Water Research, 2022, 225; 119166. DOI; 10.1016/j. waters. 2022. 119166.
- [20] 张漫路,赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报,2016,36(1):1-10. ZHANG M L, ZHAO J M. Research progress of synergistic inhibition effect and mechanism[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016,36(1):1-10.
- [21] 代丹阳, 陈逸琛, 祝文哲, 等. 废旧反渗透膜循环再利用研究现状与进展[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 2290-2297.

  DAI D Y, CHEN Y C, ZHU W Z, et al. Recycling of spent RO membranes: Review of reasearch status and progress [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(4): 2290-2297.

#### (上接第97页)

- [25] 谭鑫. 电化学沉淀磷酸铵镁-电氧化一体化对高氮磷废水脱氮除磷研究[D]. 雅安:四川农业大学, 2020.
  - TAN X. Electrochemical precipitation of magnesium ammonium phosphate-electro-oxidation integration removal nitrogen and phosphorus removal for high-concentration nitrogen and phosphorus wastewater [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2020.
- [26] 聂坤,杨成建,李志华,等. 鸟粪石结晶-絮凝沉淀同步法回收养殖场废水的氮磷[J]. 水处理技术,2022,48(7):38-42.
  - NIE K, YANG C J, LI Z H, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus in farm wastewater by struvite crystallization-flocculation sedimentation [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(7): 38–42.
- [27] 刘泽琪,何潇潇,祁康,等. AZ91D 镁合金和 2002 铝合金在 0.5 mg/L NaCl 溶液中的电偶腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与 防护学报, 2022, 42(6): 1016-1026.

  LIU Z Q, HE X X, QI K, et al. Galvanic Corrosion Behavior for galvanic couple of AZ91D Mg-alloy/2002 Al-alloy in 0.5 mg/L NaCl solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(6): 1016-1026.
- [28] 黄居峰, 宋光铃. 镁合金腐蚀测试与分析研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(3): 519-528.

  HUANG J F, SONG G L. Research progress on corrosion testing and analysis of Mg-alloys [J]. Journal of Chinese Society for

- Corrosion and Protection, 2024, 44(3): 519-528.
- [29] LIN Z, WANG T, YU X, et al. Functionalization treatment of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys; A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 879; 160453. DOI: 10.1016/j.jallcom. 2021. 160453.
- [30] JONES A, BROWN B. Struvite as a slow-release fertilizer: Benefits and applications[J]. Journal of Sustainable Agriculture, 2022, 20(1): 56-78.
- [31] DAVIS C, WILSON D. Comparison of magnesium phosphate minerals: Solubility, stability and environmental implications [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 35 (5): 987-993.
- [32] SULTANA R, KÉKEDY-NAGY L, DANESHPOUR R, et al. Electrochemical recovery of phosphate from synthetic wastewater with enhanced salinity [J]. Electrochimica Acta, 2022, 426: 140848. DOI;10.1016/j. electacta. 2022. 140848.
- [33] SULTANA R, GREENLEE L F. The implications of pulsating anode potential on the electrochemical recovery of phosphate as magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459: 141522. DOI: 10. 1016/j. cej. 2023. 141522.
- [34] MILLER E, GARCIA F. Optimization and life cycle assessment of electrochemical phosphorus recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 100(2): 456-478.