



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103619451 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201280032102. 0

代理人 庞立志 李进

(22) 申请日 2012. 05. 09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01D 65/06 (2006. 01)

2011-143851 2011. 06. 29 JP

B01D 65/02 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C02F 1/44 (2006. 01)

2013. 12. 27

C02F 1/52 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/061850 2012. 05. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/001914 JA 2013. 01. 03

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 池田启一

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

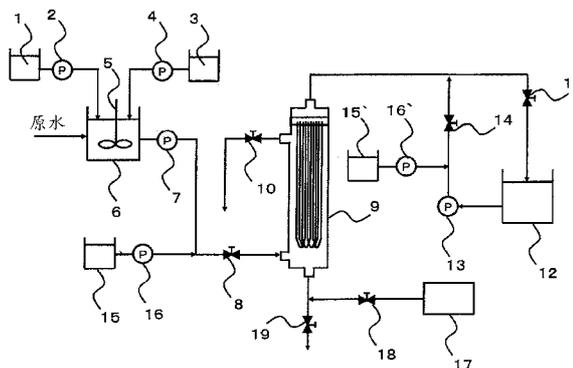
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

分离膜组件的清洗方法

(57) 摘要

在清洁分离膜组件的方法中,其中在将含有硬度高于所述分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合并搅拌后通过分离膜进行过滤,以有效地减少空气洗涤过程中较高硬度颗粒对膜表面的磨蚀并抑制在连续进行过滤步骤时在膜表面上含有高硬度颗粒的絮凝绒屑导致的滤饼过滤阻力,由此能够在低跨膜压下长时间稳定运行,(a)在过滤完成后将分离膜组件中的膜一次侧的水排放到系统外;随后(b)用含螯合剂的水填充分离膜组件中的膜一次侧一定时间;随后(c)将分离膜组件中的膜一次侧的含螯合剂的水排放到系统外;并随后(d)在进行其中将反洗水从分离膜组件的膜二次侧传送至膜一次侧的反洗的同时将分离膜组件中的反洗排水排出。



1. 清洁分离膜组件的方法,其中在将含有硬度高于所述分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合和搅拌后经分离膜进行过滤,所述方法包括:

(a) 在过滤完成后将所述分离膜组件中的膜一次侧的水排放到所述系统外;

然后(b)用含螯合剂的水填充所述分离膜组件中的膜一次侧一定时间;

随后(c)将所述分离膜组件中的膜一次侧的含螯合剂的水排放到所述系统外;和

然后(d)在进行反洗的同时排出所述分离膜组件中的反洗排水,其中将反洗水从所述分离膜组件的膜二次侧传送至膜一次侧。

2. 清洁分离膜组件的方法,其中在将含有硬度高于所述分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合和搅拌后经分离膜进行过滤,所述方法包括:

(e) 在过滤过程中将螯合剂注入分离膜组件中的膜一次侧;

随后(f)在过滤完成后将所述分离膜组件中的含螯合剂的水排放到所述系统外;和

然后(d)在进行反洗的同时排出所述分离膜组件中的反洗排水,其中将反洗水从所述分离膜组件的膜二次侧传送至膜一次侧。

3. 清洁分离膜组件的方法,其中在将含有硬度高于所述分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合和搅拌后经分离膜进行过滤,所述方法包括:

(a) 在过滤完成后将所述分离膜组件中的膜一次侧的水排放到所述系统外;和

然后(g)在进行反洗的同时排出所述分离膜组件中的反洗排水,其中将含螯合剂的水从所述分离膜组件的膜二次侧传送至膜一次侧。

4. 根据权利要求1至3任一项的清洁分离膜组件的方法,其中,在(d)和(g)的任一步骤后,(h)在将水供至所述分离膜组件中的膜一次侧的同时或在用水填充所述分离膜组件中的膜一次侧后进行空气洗涤。

5. 根据权利要求书4的清洁分离膜组件的方法,其中(i)在进行所述空气洗涤后将所述分离膜组件中的膜一次侧的水排放到所述系统外。

6. 根据权利要求书4或5的清洁分离膜组件的方法,其中在步骤(h)中要供给至所述分离膜组件中的膜一次侧的水是所述反洗水、所述原水和通过混合和搅拌所述原水与所述无机絮凝剂而得的絮凝水中的至少一种。

7. 根据权利要求1至6任一项的清洁分离膜组件的方法,其中在(b)、(e)和(g)的任一步骤中所述包含螯合剂的水的pH为5或更大。

8. 根据权利要求1至7任一项的清洁分离膜组件的方法,其中在步骤(a)、(c)和(f)的至少一个步骤中将所述分离膜组件中的膜一次侧的水排放到所述系统外直至所述分离膜组件中的膜一次侧的水位达到所述分离膜长度的1/3或更低。

9. 根据权利要求8的清洁分离膜组件的方法,其中在步骤(a)、(c)和(f)的至少一个步骤中排出所述分离膜组件中的膜一次侧的全部水量。

10. 根据权利要求1至9任一项的清洁分离膜组件的方法,其中在(d)和(g)的任一步骤中控制反洗的流速以使所述分离膜组件中的膜一次侧的水位保持在分离膜长度的1/3或更低。

分离膜组件的清洗方法

技术领域

[0001] 本发明涉及清洁用于在将含有硬度高于分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合和搅拌后进行膜过滤的微滤膜组件或超滤膜组件的方法。

背景技术

[0002] 由于膜分离法具有特性特征,如节能、节约空间和滤液质量的改进,该方法的应用在许多领域得到持续扩展。例如,可以提到微滤膜和超滤膜应用于从河水、地下水和通过污水处理获得的水来制造工业水或自来水的水处理过程,和应用用于海水淡化用反渗透膜处理法中的预处理。此外,在其膜处理的过程中,为了除去可溶性有机物质,有时可将活性炭添加到原水等中(专利文献 1)。

[0003] 当原水的膜过滤持续进行时,沉积于膜表面上和膜孔隙中的腐殖质、来源于微生物的蛋白质等的量随着滤液量的增加而增加,由此,滤液流速的降低和跨膜压的升高成为问题。

[0004] 在上述情况下,已经实际采用了物理清洁法如利用引入至膜一次侧(原水侧)的气泡使膜振动并使膜彼此接触、由此刮除附着于膜表面的物质的空气洗涤,以及在压力下使膜滤液或澄清水以与过滤相反的方向从膜二次侧(滤液侧)流过该膜并除去附着于膜表面和膜孔隙中的污染物的反洗(专利文献 2、3 和 4)。

[0005] 为了进一步提高清洁效果,已经提出了例如向反洗水中添加次氯酸钠的方法和使用含有臭氧的水作为反洗水的方法(专利文献 5 和 6)。氧化剂具有分解和除去已经附着于膜表面和膜孔隙中的有机物,如腐殖质和来源于微生物的蛋白质的作用。

[0006] 此外,在反洗中,已经提出了一次性排放分离膜组件中的膜一次侧的水并通过排放反洗排水来进行反洗的方法(专利文献 7)。

[0007] 但是,在包含具有高硬度的颗粒、特别是比分离膜更硬的颗粒如粉末状活性炭等的原水的膜过滤的情况下,存在以下问题:通过进行空气洗涤,具有高硬度的颗粒从膜表面脱落,与膜表面碰撞并因此磨蚀膜表面,由此使过滤性能变差。此外,在其中仅进行反洗而不进行空气洗涤的情况下,具有高硬度的颗粒不会充分从膜表面脱落,大量高硬度颗粒累积,使得存在以下问题:具有高硬度的颗粒所导致的滤饼过滤阻力(过滤阻力基于非专利文献 1 中描述的 Ruth 过滤表达式,其表示为 $R_c = \alpha c$ (滤饼平均比过滤阻力) $\times W_c$ (每单位膜面积的滤饼沉积量)) 提高,并且跨膜压急剧提高。此外,即使在向反洗水中添加次氯酸钠或使用含有臭氧的水作为反洗水时,也存在以下问题:化学品被粉末状活性炭消耗,因此分解和除去附着于膜的有机物质的效果降低。

[0008] 背景技术文献

专利文献

专利文献 1: JP-A-10-309567

专利文献 2: JP-A-11-342320

专利文献 3: JP-A-2000-140585

专利文献 4: JP-A-2007-289940

专利文献 5: JP-A-2001-187324

专利文献 6: JP-A-2001-79366

专利文献 7: JP-A-6-170364

非专利文献

非专利文献 1: "Yuhzah notameno Jitsuyou Makubunri Gijutsu (Practical Membrane Separation Technology for Users)", The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., April, 1996, p. 85.

发明内容

[0009] 本发明要解决的问题

在上述情况下,本申请的申请人设计了清洁分离膜组件的方法,其中,在过滤完成后,在将分离膜组件中的膜一次侧的水排放到系统外之后,一边进行反洗一边排出分离膜组件中的反洗排水,随后用水填充分离膜组件中的膜一次侧,并进行空气洗涤,随后将分离膜组件中的膜一次侧的水排放到系统外。

[0010] 但是,在为了吸附和除去具有 1500 Da 或更低的级分子量的低分子量有机物并通过絮凝处理(经注入无机絮凝剂)同时除去具有大于 1500 Da 的级分子量的高分子量有机物,而在将粉末状活性炭和无机絮凝剂添加到原水中并随即整体混合并搅拌之后进行膜过滤的情况下,当进行上述清洁方法时,即使在将分离膜组件中的膜一次侧的水排放到系统外之后在进行反洗的同时排出分离膜组件中的反洗排水时,还是出现了下列问题。也就是说,在大量注入无机絮凝剂的情况下,含有粉末状活性炭的絮凝绒屑没有充分从膜表面脱落。此外,由于一部分脱落的絮凝绒屑也具有大的粒径,它们容易保留在分离膜组件中膜一次侧的孔隙部分,使得它们难以被排放到系统外。因此,从膜表面脱落的含有粉末状活性炭的絮凝绒屑在随后的空气洗涤过程中与膜表面碰撞,由此磨蚀该表面,使得存在过滤性能变差的问题。

[0011] 即使在为了解决这些问题而增加反洗流量或延长反洗时间时,清洁效果也小,并且观察到存在水回收率下降的问题。此外,在其中降低用于空气洗涤的空气流速或减少空气洗涤时间的情况下,可以抑制膜表面的磨蚀,但是粉末状活性炭不能充分地、从膜表面脱落而大量累积。因此,存在含有粉末状活性炭的絮凝绒屑所导致的滤饼过滤阻力提高和跨膜压迅速升高的问题。

[0012] 本发明的目的是:在将含有硬度高于分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合和搅拌并随后经由分离膜进行过滤的清洁分离膜组件的方法中,在进行反洗的同时排出分离膜组件中的反洗排水的情况下,通过使含有高硬度颗粒的絮凝绒屑容易脱落并使脱落的絮凝绒屑容易排放到系统外而有效降低高硬度颗粒在空气洗涤过程中对膜表面的磨蚀,和在接着进行过滤步骤的情况下抑制来源于膜表面的含有高硬度颗粒的絮凝绒屑的滤饼过滤阻力,由此实现低跨膜压下的长时间稳定运行。

[0013] 用于问题的方法

为了解决上述问题,本发明的清洁分离膜组件的方法具有下列任一特性特征。

[0014] (1) 清洁分离膜组件的方法,其中在将含有硬度高于所述分离膜的颗粒的原水与

无机絮凝剂混合和搅拌后经分离膜进行过滤,所述方法包括:

- (a) 在过滤完成后将所述分离膜组件中的膜一次侧的水排放到所述系统外;
- 然后(b)用含螯合剂的水填充所述分离膜组件中的膜一次侧一定时间;
- 随后(c)将所述分离膜组件中的膜一次侧的含螯合剂的水排放到所述系统外;和
- 然后(d)在进行反洗的同时排出所述分离膜组件中的反洗排水,其中将反洗水从所述分离膜组件的膜二次侧传送至膜一次侧。

[0015] (2) 清洁分离膜组件的方法,其中在将含有硬度高于所述分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合和搅拌后经分离膜进行过滤,所述方法包括:

- (e) 在过滤过程中将螯合剂注入分离膜组件中的膜一次侧;
- 随后(f)在过滤完成后将所述分离膜组件中的含螯合剂的水排放到所述系统外;和
- 然后(d)在进行反洗的同时排出所述分离膜组件中的反洗排水,其中将反洗水从所述分离膜组件的膜二次侧传送至膜一次侧。

[0016] (3) 清洁分离膜组件的方法,其中在将含有硬度高于所述分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合和搅拌后经分离膜进行过滤,所述方法包括:

- (a) 在过滤完成后将所述分离膜组件中的膜一次侧的水排放到所述系统外;和
- 然后(g)在进行反洗的同时排出所述分离膜组件中的反洗排水,其中将含螯合剂的水从所述分离膜组件的膜二次侧传送至膜一次侧。

[0017] (4) 根据(1)至(3)任一项的清洁分离膜组件的方法,其中,在(d)和(g)的任一步骤后,(h)在将水供至所述分离膜组件中的膜一次侧的同时或在用水填充所述分离膜组件中的膜一次侧后进行空气洗涤。

[0018] (5) 根据(4)的清洁分离膜组件的方法,其中(i)在进行所述空气洗涤后将所述分离膜组件中的膜一次侧的水排放到所述系统外。

[0019] (6) 根据(4)或(5)的清洁分离膜组件的方法,其中在步骤(h)中要供给至所述分离膜组件中的膜一次侧的水是所述反洗水、所述原水和通过混合和搅拌所述原水与所述无机絮凝剂而得的絮凝水中的至少一种。

[0020] (7) 根据(1)至(6)任一项的清洁分离膜组件的方法,其中在(b)、(e)和(g)的任一步骤中所述包含螯合剂的水的pH为5或更大。

[0021] (8) 根据(1)至(7)任一项的清洁分离膜组件的方法,其中在步骤(a)、(c)和(f)的至少一个步骤中将所述分离膜组件中的膜一次侧的水排放到所述系统外直至所述分离膜组件中的膜一次侧的水位达到分离膜长度的1/3或更低。

[0022] (9) 根据(8)的清洁分离膜组件的方法,其中在步骤(a)、(c)和(f)的至少一个步骤中排出所述分离膜组件中的膜一次侧的全部水量。

[0023] (10) 根据(1)至(9)任一项的清洁分离膜组件的方法,其中在(d)和(g)的任一步骤中控制反洗的流速以使所述分离膜组件中的膜一次侧的水位保持在分离膜长度的1/3或更低。

[0024] 发明效果

根据本发明的用于清洁分离膜组件的方法,在其中将含有硬度高于所述分离膜的颗粒的原水与无机絮凝剂混合并搅拌且随后经由分离膜进行过滤的清洁分离膜组件的方法中,螯合剂与无机絮凝剂形成螯合物。因此,即使在不提高用于反洗的流量或不通过延长反洗

时间提高反洗水量时,该絮凝绒屑也容易在反洗过程中从膜表面上脱落,并且该絮凝绒屑也容易被破碎。结果,容易将脱落的絮凝绒屑排放到系统外而不会保留在分离膜组件中膜一次侧的孔隙部分中,另外还可有效地减少空气洗涤过程中具有较高硬度的颗粒导致的膜表面的磨蚀。此外,在连续进行过滤步骤时,膜表面的含有高硬度颗粒的絮凝绒屑所导致的滤饼过滤阻力受到抑制,因而能够在低跨膜压下在长时间内稳定运行。

附图说明

[0025] 图 1 是显示应用本发明清洁方法的水处理设备的一个实例的设备示意图。

具体实施方式

[0026] 下面将根据附图中显示的实施方案更详细地描述本发明。但是,本发明不应解释为限于下列实施方案。

[0027] 如图 1 中所示,其中实施本发明的清洁分离膜组件的方法的用于处理水的设备包括,例如,用于储存粉末状活性炭浆料的活性炭浆料储槽 1、用于将粉末状活性炭浆料进料至原水的浆料进料泵 2、用于储存无机絮凝剂的絮凝剂储槽 3、用于将无机絮凝剂进料至原水的絮凝剂进料泵 4、用于将原水与粉末状活性炭和无机絮凝剂混合并搅拌的搅拌器 5、絮凝反应槽 6、用于进料絮凝水的絮凝水进料泵 7、在进料絮凝水时开启的絮凝水进料阀 8、用于絮凝水的膜过滤的微滤膜 / 超滤膜组件 9、在进行反洗或空气洗涤的情况下开启的排气阀 10、在膜过滤时开启的滤液阀 11、用于储存通过微滤膜 / 超滤膜组件 9 获得的膜滤液的滤液储槽 12、在将膜滤液进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 进行反洗时开始运行的反洗泵 13、在反洗时开启的反洗阀 14、用于储存螯合剂的螯合剂储槽 15、15'、用于将螯合剂进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的螯合剂进料泵 16、16'、充当微滤膜 / 超滤膜组件 9 的空气洗涤的空气进料源的鼓风机 17、在将空气进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 的下部以进行空气洗涤的情况下开启的空气洗涤阀 18、和在排出微滤膜 / 超滤膜组件 9 的膜一次侧的水的情况下开启的排出阀 19。顺便提及,可以不将絮凝水而是将原水本身进料至絮凝水进料泵 7,与之同时,在进料原水时开启该絮凝水进料阀 8。

[0028] 在上述用于处理水的设备中,在过滤步骤之时通过浆料进料泵 2 将储存在活性炭浆料储槽 1 中的粉末状活性炭进料至絮凝反应槽 6。同样,通过絮凝剂进料泵 4 将储存于絮凝剂储槽 3 中的无机絮凝剂进料至絮凝反应槽 6。通过使絮凝水进料泵 7 开始运行并开启絮凝水进料阀 8,将通过搅拌器 5 与粉末状活性炭和无机絮凝剂混合并搅拌的原水进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 的膜一次侧。进一步地,通过开启滤液阀 11,实施通过微滤膜 / 超滤膜组件 9 的加压过滤。经滤液阀 11 将滤液从膜二次侧转移至滤液储槽 12。在全量过滤 (whole amount filtration) 的情况下,排气阀 10、反洗阀 14、空气洗涤阀 18 和排出阀 19 均关闭。过滤时间优选根据原水纯度、膜透过通量等来设定,但是在恒流量过滤的情况下,过滤时间可以持续至达到预定的跨膜压或滤液量 [m^3],或在恒压过滤的情况下持续至达到预定的过滤流速 [m^3/hr] 或滤液量 [m^3]。这里,过滤流量是指每单位时间的滤液量。

[0029] 在如上所述的用于处理水的设备中,例如,如下实施本发明的清洁方法。

[0030] 首先,将絮凝水进料阀 8 和滤液阀 11 关闭,并将絮凝水进料泵 7 暂停,由此暂停微滤膜 / 超滤膜组件 9 的过滤步骤。此后,为了排出附着于中空纤维膜的粉末状活性炭,对微

滤膜 / 超滤膜组件 9 进行清洁。此时,首先开启微滤膜 / 超滤膜组件 9 的排气阀 10 和排出阀 19。当将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水由设置于微滤膜 / 超滤膜组件 9 下部的排出阀 19 排放到微滤膜 / 超滤膜组件 9 的系统外时,微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的水位降低,这使得形成膜一次侧被气体围绕的状态。这里,膜一次侧是指进料作为过滤对象的原水所在的一侧,膜二次侧是指通过膜过滤原水所获得的滤液所在的一侧。因此,优选的是排出微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水,直至分离膜组件 9 中膜一次侧的水位达到分离膜长度的 1/3 或或更低,更优选排出全部水量(步骤 a)。

[0031] 然后,用含螯合剂的水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧一定时间。作为该方法,在排出阀 19 首先关闭后,将絮凝水进料阀 8 开启,并使螯合剂进料泵 16 开始运行,由此可以将螯合剂储槽 15 中的螯合剂直接进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧。或者,在排出阀 19 首先关闭后,将反洗阀 14 开启,并使螯合剂进料泵 16' 开始运行,由此可以将螯合剂储槽 15' 中的螯合剂由膜二次侧进料至膜一次侧。在用含螯合剂的水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧之后,将絮凝水进料阀 8 关闭并将螯合剂进料泵 16 暂停,或将反洗阀 14 关闭并将螯合剂进料泵 16' 暂停,接着进行沉降(步骤 b)。沉降时间可以是足以由螯合剂与累积在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的无机絮凝剂形成螯合物的时间,优选为 1 分钟或更久。但是,由于无机絮凝剂仅在膜一次侧累积,因而不必令螯合剂渗透至膜二次侧。同样,为了防止来自无机絮凝剂的铝和铁污染膜二次侧的管道内部,优选不使螯合剂渗透至膜二次侧。因此,考虑到这些问题,优选的是适宜地控制沉降时间。此外,由于螯合剂容易与无机絮凝剂形成螯合物,可以缩短沉降时间,或降低螯合剂的浓度,因而优选使用碱如氢氧化钠将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的含螯合剂的水的 pH 调节至 5 或更高,更优选调节至 7 或更高。

[0032] 在前述实施方案中,在停止微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的过滤步骤之后,在将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水排放到系统外之后,用含螯合剂的水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧一定时间。但是,通过在过滤的同时使螯合剂进料泵 16 开始运行以将螯合剂注射到微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧(步骤 e),并任选在过滤完成后沉降一定时间,可以用含螯合剂的水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧一定时间。这种情况的优点在于,将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水排放到系统外的前述步骤 a 可以省略,从而提高水回收率(滤液量 / 原水量)。但是,由于存在螯合剂的一部分可以穿过膜孔隙而流入滤液储槽 12 的可能性,因此在膜二次侧在连通微滤膜 / 超滤膜组件 9 和滤液储槽 12 的管道中设置 pH 计或氧化还原电位计,可在 pH 或氧化还原电位刚变化后停止过滤步骤。

[0033] 随后,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 的排气阀 10 开启的状态下将排出阀 19 开启。在将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的含螯合剂的水由微滤膜 / 超滤膜组件 9 下部的排出阀 19 排放到该膜组件的系统外时,该微滤膜 / 超滤膜组件 9 的水位降低,这使得形成膜一次侧被气体围绕的状态。微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的含螯合剂的水可以保留,但是令膜的至少一半高于水面,并与气体接触。优选排出含螯合剂的水,直至水位在垂直向上达到分离膜长度的 1/3,更优选排出膜一次侧的全部水量(即令整个膜高于水面,以使整个膜与气体接触)(步骤 c 和 f)。

[0034] 此后,在仍开启排气阀 10 和排出阀 19 的情况下开启反洗阀 14,并使反洗泵 13 开

始运行,由此进行使用滤液储槽 12 中的膜滤液的反洗(步骤 d)。此时,微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的反洗排水被排出。常规的反洗一直在用水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的状态下进行,并且反洗排水一直是通过排气阀 10 排放到系统外,以致水压抑制含有粉末状活性炭的絮凝绒屑从膜表面脱落。同样,因其大的粒径,从膜表面脱落的絮凝绒屑一直容易停留在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的孔隙部分处,因此一直难以经由排出阀 19 从微滤膜 / 超滤膜组件 9 的下部排放到系统外。另一方面,在前述的本发明中,通过在反洗前用含螯合剂的水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧一定时间,作为无机絮凝剂组分的金属离子会与螯合剂形成螯合物,从而破坏该絮凝绒屑。结果,在反洗时由水压导致的阻力消失,使得粉末状活性炭和螯合物容易从膜表面脱落。同样,脱落的粉末状活性炭和螯合物经排出阀 19 从微滤膜 / 超滤膜组件 9 的下部直接排放到系统外,在膜表面上逐滴落下,而不停留在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的孔隙部分处。

[0035] 在反洗时,更优选的是使螯合剂进料泵 16' 运行,并将螯合剂混入反洗水中,因为粉末状活性炭和螯合物容易从膜表面脱落。

[0036] 在排出微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的反洗排水的同时进行反洗,在反洗过程中并未连续向膜一次侧施加水压的情况下,粉末状活性炭的从膜表面的脱落效果得到改进。因此,优选的是控制用于反洗的流速,即反洗流速 $[m^3/hr]$,使得微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水位保持为分离膜长度的 1/3 或更低。尽管在反洗流速提高时粉末状活性炭从膜表面的脱落效果得到改善,取决于微滤膜 / 超滤膜组件 9 的排水出口的尺寸,从微滤膜 / 超滤膜组件 9 的下部利用自重排出的排水流速受到限制,因此,膜一次侧的水位升高有时会对膜一次侧施加水压。因此,优选根据微滤膜 / 超滤膜组件 9 的结构适宜控制反洗流速。该反洗可以连续地进行、或间歇地进行。此外,在前述实施方案中,在步骤 a 之后,(I)将排出阀 19 关闭,将絮凝水进料阀 8 开启,使螯合剂进料泵 16 运行,由此将螯合剂储槽 15 中的螯合剂直接进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,或将排出阀 19 关闭,将反洗阀 14 开启,使螯合剂进料泵 16' 运行,由此将螯合剂储槽 15' 中的螯合剂由膜二次侧进料至膜一次侧,由此用含螯合剂的水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,和(II)随后,将絮凝水进料阀 8 关闭并将螯合剂进料泵 16 暂停,或将反洗阀 14 关闭并将螯合剂进料泵 16' 暂停,接着进行沉降(步骤 b)。但是,在步骤 a 之后,通过在排出阀 19 仍然关闭的状态下打开反洗阀 14 并使螯合剂进料泵 16' 运行,可以排出分离膜组件中的反洗排水,同时进行反洗,其中在螯合剂储槽 15' 中的含螯合剂的水从分离膜组件的膜二次侧转移至膜一次侧(步骤 g)。在这种情况下,步骤 g 充当步骤 b 至 d 的替代步骤,优点在于可以简化清洁步骤。但是,为了使膜一次侧与螯合剂接触,必须延长反洗时间,并且有可能使用大量螯合剂,因而适宜设置反洗流速 $[m^3/hr]$ 。在步骤 g 中,螯合剂进料泵 16' 可以在上半段运行,反洗泵 13 可以在下半段运行。

[0037] 在步骤 d 或步骤 g 之后,通过关闭排出阀 19 并用水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,通过开启空气洗涤阀 18 和使鼓风机 17 运行,气体从微滤膜 / 超滤膜组件 9 的下部进料,并可进行空气洗涤(步骤 h)。步骤 h 有效地使甚至在步骤 d 或步骤 g 中也没有从微滤膜 / 超滤膜组件 9 的膜表面脱落的粉末状活性炭脱落。可以在步骤 d 或步骤 g 之后每次都进行步骤 h,或可以不时地进行步骤 h。但是,在其中粉末状活性炭的注入量大或滤液量大的情况下,优选每次都进行步骤 h 以抑制滤饼过滤阻力。

[0038] 在步骤 h 中,作为用水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的方法,可以通过开启絮凝水进料阀 8 并使絮凝水进料泵 7 运行来进料絮凝水或原水,或者可以通过开启反洗阀 14 并使反洗泵 13 运行来进料膜滤液作为反洗水。此外,尽管在图中并未显示,优选在此时向待进料的絮凝水、原水或膜滤液(即,在空气洗涤时用于填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水)中添加氧化剂,因为具有分解和除去累积于膜表面或膜孔隙中的有机物质的作用。在常规物理清洁中,由于微滤膜 / 超滤膜组件 9 中含有粉末状活性炭的絮凝绒屑没有充分从膜表面脱落,因而在累积于膜表面和膜孔隙中的有机物质被分解和除去之前,几乎所有添加到原水或膜滤液中的氧化剂都已经被粉末状活性炭所消耗。另一方面,在本发明中,可以最大限度地利用氧化剂。

[0039] 空气洗涤可以在用水预先填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的状态下开始,或者在将水进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的同时(即,在空气洗涤的过程中将原水进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 的同时,或在进行反洗的同时)进行。但是,优选在进料水的同时进行空气洗涤,因为清洁效果得到提高。

[0040] 此后,关闭空气洗涤阀 18,并使鼓风机 17 暂停,由此完成空气洗涤。顺带提及,在空气洗涤过程中将絮凝水或原水进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 或继续反洗的情况下,在空气洗涤完成的同时、在空气洗涤完成之前或在空气洗涤完成之后,通过关闭絮凝水进料阀 8 并暂停絮凝水进料泵 7 或反洗泵 13,完成絮凝水或原水的进料或反洗。

[0041] 随后,通过开启排出阀 19,将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水排放到系统外,已经从膜表面和膜孔隙脱落并漂浮在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的结垢物质可以同时排放到系统外(步骤 i)。

[0042] 在步骤 i 中完成排水后,将排出阀 19 关闭,将絮凝水进料阀 8 开启,并使絮凝水进料泵 7 运行以进行给水,由此用水完全填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 的膜一次侧。

[0043] 顺带提及,在步骤 h 中开启絮凝水进料阀 8、排气阀 10 和空气洗涤阀 18 并使絮凝水进料泵 7 和鼓风机 17 运行以在将絮凝水(可以是原水)进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的同时进行空气洗涤的情况下,已经从膜表面和膜孔隙中脱落并漂浮在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的结垢物质迁移至微滤膜 / 超滤膜组件 9 的上部并在某些情况下经由排气阀 10 排放到系统外。因此,还有可能在不进行步骤 i 的情况下通过关闭空气洗涤阀 18 并暂停鼓风机 17 和关闭排气阀 10 来直接重新开始过滤步骤。

[0044] 同样,在步骤 h 中将反洗阀 14、排气阀 10 和空气洗涤阀 18 开启并使反洗泵 13 和鼓风机 17 运行以进行空气洗涤,同时将反洗水进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的情况下,已经从膜表面和膜孔隙中脱落并漂浮在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的结垢物质迁移至微滤膜 / 超滤膜组件 9 的上部,并在某些情况下通过排气阀 10 排放到系统外。因此,还有可能在不进行步骤 i 的情况下通过关闭反洗阀 14 和空气洗涤阀 18 并暂停反洗泵 13 和鼓风机 17,开启絮凝水进料阀 8,使絮凝水进料泵 7 运行并关闭排气阀 10 来直接重新开始过滤步骤。

[0045] 此外,在步骤 h 完成后,可以在将排出阀 19 关闭的状态下通过开启絮凝水进料阀 8 并使絮凝水进料泵 7 运行以进料絮凝水或原水而将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水挤出,并经排气阀 10 排放到系统外,而不进行步骤 i。通过该操作,对于微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的水来说,含有已经从膜表面和膜孔隙中脱落并漂浮在微滤膜 / 超

滤膜组件 9 中的结垢物质的水被新进料的絮凝水或原水替代。

[0046] 此后,当关闭排气阀 10 并开启滤液阀 11 时,微滤膜 / 超滤膜组件 9 返回至过滤步骤,并且可通过重复上述步骤来持续进行水处理。

[0047] 本发明的清洁方法可以在每次完成过滤步骤后进行,或可以与其它清洁方法结合而不时地进行。优选重新使用在进行反洗之前从微滤膜 / 超滤膜组件 9 下部的排出阀 19 排出的膜一次侧的水来作为待进料至微滤膜 / 超滤膜组件 9 的絮凝水。这里排出的水由于事先还未进行反洗或空气洗涤因而仅被略微污染,因而对于重新用作膜过滤用原水不存在麻烦。由此,水回收率(滤液量 / 原水量)得到改进,并能够在很大程度上减少白白排放的水。此外,通过从排出阀 19 排放水,可以除去一部分附着于膜表面的活性炭。由于在这种情况下除去的活性炭是恰好在过滤步骤完成前添加的活性炭,因而该活性炭仍具有吸附能力。如果其可以再利用,则可以提高经济效率。为了重新用作絮凝水,将该水返回至絮凝反应槽 6,或在进行预处理的情况下将其返回至预处理的前阶段,由此再次使用其作为膜过滤用原水即可。

[0048] 在本发明中,具有高硬度的颗粒指的是比要施以过滤或清洁的分离膜更硬的颗粒。作为具有高硬度的此类颗粒,可以提及:粉末状活性炭、金属粉末、粉砂颗粒、沙子、陶瓷颗粒等,但是考虑到吸附能力,优选采用粉末状活性炭。这里,关于判断具有高硬度的颗粒是否比分离膜更硬,通过根据 ISO 14577-1(仪器化压痕硬度)的测量方法测量硬度,并通过比较测得的硬度来进行判断。就中空分离膜而言,将该膜切开,并测量展平的膜。

[0049] 粉末状活性炭的原料可以是任何木质原料,如椰子壳和锯末,以及煤基(coal-based)原料,如泥煤、褐煤和烟煤。此外,关于粉末状活性炭的粒径,较小的粒径是优选的,因为比表面积增加且吸附能力变高。但是,粒径必须大于微滤膜 / 超滤膜组件 9 的分离膜的孔径,以便活性炭不会混入膜滤液中。

[0050] 作为储存在絮凝剂储槽 3 中的无机絮凝剂,可以使用聚氯化铝、聚硫酸铝、氯化铁、聚硫酸铁(polyferric sulfate)、硫酸铁、聚硅铁等。

[0051] 储存在螯合剂储槽 15 中的螯合剂没有特殊限定。其实例包括:乙二胺四乙酸(EDTA)、反式-1,2-环己二胺四乙酸(CyDTA)、乙二醇醚二胺四乙酸(GEDTA 或 EGTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、氨三乙酸(NTA)、聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、马来酸酐(共)聚合物、木质素磺酸、氨基三亚甲基膦酸、膦酸基丁烷三甲酸、氨三乙酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、草酸、抗坏血酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、葡糖酸、丙氨酸、精氨酸、半胱氨酸、谷氨酸、茶氨酸、丙二酸、水杨酸、焦磷酸、三聚磷酸、四偏磷酸、六偏磷酸、三偏磷酸和 / 或其钠盐和钾盐。特别地,在高度要求对人体的安全性的情况下,如饮料应用,优选使用抗坏血酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、葡糖酸、丙氨酸、精氨酸、半胱氨酸、谷氨酸和茶氨酸。

[0052] 微滤膜 / 超滤膜组件 9 可以是外压式或内压式的,但是,考虑到预处理的方便性,外压式是优选的。另外,膜过滤系统可以是死端过滤式组件或交叉流过滤式组件,但是,考虑到能量消耗较小,死端过滤式组件是优选的。此外,该组件可以是加压式组件或浸没式组件,但是考虑到高通量能力,加压式组件是优选的。

[0053] 对在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中使用的分离膜没有特别限定,只要其为多孔的,但是,取决于所需处理水的水质和水量,使用微滤膜,使用超滤膜,或组合使用两种膜。例如,

在想要除去混浊成分、大肠杆菌、隐孢子虫 (*Cryptosporidium*) 等的情况下,可以使用微滤膜与超滤膜之一,但是,在想要除去病毒、高分子有机物等的情况下,优选使用超滤膜。

[0054] 分离膜的形状包括中空纤维膜、平膜、管状膜等,可以使用它们中的任意一种。

[0055] 作为分离膜的材料,优选含有选自以下的至少一种:聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物和氯三氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚砜、乙酸纤维素、聚乙烯醇、聚醚砜等。此外,考虑到膜强度和耐化学性,聚偏二氟乙烯(PVDF)是更优选的,考虑到高亲水性和强耐结垢性,聚丙烯腈是更优选的。顺带提及,因为由前述有机高分子树脂制成的分离膜具有低于本发明的高硬度颗粒(如粉末状活性炭)的硬度,因而该膜优选在本发明的清洁微滤膜/超滤膜组件9的方法中使用。

[0056] 过滤操作的控制方法可以是恒流速过滤或恒压过滤,但是考虑到获得恒定量的处理水和考虑到容易进行总体控制,恒流速过滤是优选的。

[0057] 根据上面提到的本发明,通过螯合剂与无机絮凝剂反应形成螯合物,在反洗时絮凝绒屑容易从膜表面脱落并且该絮凝绒屑受到破坏,而不用提高反洗的通量(flux)或通过延长反洗时间来提高反洗水量。因此,容易将脱落的絮凝绒屑排放到系统外而不会保留在微滤膜/超滤膜组件9中的膜一次侧的孔隙处,另外还可有效减少空气洗涤时具有高硬度的颗粒导致的膜表面的磨蚀。此外,在随后的过滤步骤时,膜表面的含有高硬度颗粒的絮凝绒屑所导致的滤饼过滤阻力受到抑制,并实现在低跨膜压下的长时间稳定运行。但是,难以完全除去絮凝绒屑,因此在某些情况下,来自无机絮凝剂的铝和铁附着,或者经氧化剂氧化的铁、锰等逐渐沉淀于膜表面。因此,在跨膜压达到接近微滤膜/超滤膜组件9压力极限的情况下,优选在高浓度下进行化学清洁。

[0058] 可以在适当设定该膜不会降解的浓度与保留时间后选择用于清洁的化学品,由于对有机物的清洁效果变高,其优选含有次氯酸钠、二氧化氯、过氧化氢、臭氧等的至少一种。此外,由于对铝、铁、锰等的清洁效果变高,其优选含有盐酸、硫酸、硝酸、柠檬酸、草酸等的至少一种。

实施例

[0059] <分离膜和粉末状活性炭的硬度的测量方法>

由于该分离膜是中空的,因而将该膜切开并加工成平膜。将粉末状活性炭用树脂包埋并切割,露出横截面,由此获得加工成平面的粉末状活性炭。随后,通过使用超微硬度计的纳米压痕法(连续刚度测量法)测量各样品的硬度。MTS Systems 制造的纳米压痕仪 XP 用作超显微硬度计,金刚石制成的规则三角锥被用作压头。

[0060] <跨膜压的计算方法>

在连接至微滤膜/超滤膜组件9的原水进料管(膜一次侧)和膜滤液管(膜二次侧)上设置压力计,通过用膜一次侧的压力减去膜二次侧的压力来计算跨膜压。

[0061] <化学清洁的恢复率>

测量在运行微滤膜/超滤膜组件9前(新品时)和在其化学清洁后的纯水渗透性能(m^3/h , 50 kPa 下, 25°C)。在将新品时的纯水渗透性能取作 A,将化学清洁后的纯水渗透性能取作 B 时,由 $100 \times B/A$ 的数学式计算该恢复率(%)。

[0062] 顺带提及,在以 $6 \text{ m}^3/\text{h}$ 的过滤流速下膜过滤 25°C 水温的纯水时测量跨膜压 $C(\text{kPa})$ 后,根据下式计算纯水渗透性能。

[0063] 纯水渗透性能 $(\text{m}^3/\text{h}, 50 \text{ kPa 下}, 25^\circ\text{C}) = 6 \times 50/C$ 。

[0064] < 分离膜组件中的干污泥累积 >

在将微滤膜 / 超滤膜组件 9 拆卸后,将膜放置在含有纯水的水槽中,连续通气直到观察到水槽中悬浮固体浓度不发生改变,由此洗掉膜外表面上的污泥。在将从膜外表面洗掉的污泥干燥并将水分完全蒸发后,测量其重量。

[0065] < 分离膜表面状态的评价方法 >

在将微滤膜 / 超滤膜组件 9 拆卸后,将膜放置在含有纯水的水槽中,连续通气直到观察到水槽中悬浮固体浓度不发生改变,由此洗掉膜外表面上的污泥。在将膜干燥后,使用放大 10000 倍的电子显微镜观察膜外表面。

[0066] (实施例 1)

在使用了一个外压式 PVDF 超滤中空纤维膜组件 HFU-2020(由 Toray Industries, Inc. 制造)的图 1 所示装置中,开启絮凝水进料阀 8 和滤液阀 11 并使浆料进料泵 2、絮凝剂进料泵 4、搅拌器 5 和絮凝水进料泵 7 运行,以 $1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的膜过滤通量对絮凝反应槽 6 中的其中粉末状活性炭的添加浓度已调节至 50 毫克 / 升且聚氯化铝的添加浓度已调节至 1 毫克铝 / 升的河水施以恒流速过滤。这里,中空纤维膜的硬度为 0.019 GPa,粉末状活性炭的硬度为 2.3 GPa。

[0067] 在恒流速过滤开始 30 分钟后,将絮凝水进料阀 8 和滤液阀 11 关闭,并将絮凝水进料泵 7 暂停,随后将排气阀 10 和排出阀 19 开启,由此将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的水排出(步骤 a)。随后,将排出阀 19 关闭并使螯合剂进料泵 16 运行以使用 1% 的柠檬酸水溶液(pH 2.3)填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后将螯合剂进料泵 16 暂停,接着沉降 30 分钟(步骤 b)。随后,将排出阀 19 开启并将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的柠檬酸水溶液排出(步骤 c)。随后,在排气阀 10 和排出阀 19 仍然开启的同时,将反洗阀 14 开启并使反洗泵 13 运行,由此以 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的通量进行反洗 30 秒(步骤 d)。随后,将反洗阀 14 和排出阀 19 关闭,使反洗泵 13 暂停,同时将絮凝水进料阀 8 开启,使絮凝水进料泵 7 运行以使用絮凝水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后将絮凝水进料阀 8 关闭,使絮凝水进料泵 7 暂停,同时将空气洗涤阀 18 开启,并使鼓风机 17 运行,由此以 100 升 / 分钟的空气流速进行空气洗涤 30 分钟(步骤 h)。随后,将空气洗涤阀 18 关闭,使鼓风机 17 暂停,同时将排出阀 19 开启,由此将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的水排出(步骤 i)。随后,将排出阀 19 关闭,同时将絮凝水进料阀 8 开启并使絮凝水进料泵 7 运行,以使用絮凝水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后将滤液阀 11 开启并将排气阀 10 关闭。由此,操作返回至过滤步骤。重复上述步骤。

[0068] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚运行时为 15 kPa,与此相对,在 6 个月 后仍为 34 kPa,故可进行稳定运行。此外,在运行 6 个月后用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶液进行化学清洁,结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的纯水渗透性能与新品时相比恢复至 95%。当拆卸微滤膜 / 超滤膜组件 9 时,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中仅累积 1.1 千克干污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,膜外表面的 90% 或更多是光滑的,几乎没有观察到磨损状态。

[0069] (实施例 2)

以与实施例 1 相同方式进行该实施例,除了在步骤 b 中使螯合剂进料泵 16 运行,以便使用其 pH 已用氢氧化钠调节至 5 的 0.1% 的柠檬酸水溶液填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后使螯合剂进料泵 16 暂停,接着沉降 10 分钟。

[0070] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚运行时为 15 kPa,与此相对,在 6 个月仍为 31 kPa,故可进行稳定运行。此外,在运行 6 个月后用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶液进行化学清洁,结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的纯水渗透性能与新品时相比恢复至 96%。当拆卸微滤膜 / 超滤膜组件 9 时,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中仅累积 0.9 千克干污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,膜外表面的 90% 或更多是光滑的,几乎没有观察到磨损状态。

[0071] (实施例 3)

以与实施例 1 相同方式进行该实施例,除了在步骤 b 中使螯合剂进料泵 16 运行,以便使用其 pH 已用氢氧化钠调节至 7 的 0.1% 的柠檬酸水溶液填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后使螯合剂进料泵 16 暂停,接着沉降 10 分钟。

[0072] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚运行时为 15 kPa,与此相对,在 6 个月仍为 29 kPa,故可进行稳定运行。此外,在运行 6 个月后用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶液进行化学清洁,结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的纯水渗透性能与新品时相比恢复至 97%。当拆卸微滤膜 / 超滤膜组件 9 时,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中仅累积 0.7 千克干污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,膜外表面的 90% 或更多是光滑的,几乎没有观察到磨损状态。

[0073] (实施例 4)

在使用了一个外压式 PVDF 超滤中空纤维膜组件 HFU-2020(由 Toray Industries, Inc. 制造)的图 1 所示装置中,开启絮凝水进料阀 8 和滤液阀 11 并使浆料进料泵 2、絮凝剂进料泵 4、搅拌器 5 和絮凝水进料泵 7 运行,以 $1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的膜过滤通量对絮凝反应槽 6 中的其中粉末状活性炭的添加浓度已调节至 50 毫克 / 升且聚氯化铝的添加浓度已调节至 1 毫克铝 / 升的河水施以恒流速过滤。这里,中空纤维膜的硬度为 0.019 GPa,粉末状活性炭的硬度为 2.3 GPa。

[0074] 在恒流速过滤开始 29 分钟后,使絮凝水进料泵 7 暂停并同时使螯合剂进料泵 16 运行,以便以 $1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的膜过滤通量对其 pH 已经用氢氧化钠调节至 7 的 0.1% 的柠檬酸水溶液施以恒流速过滤 1 分钟(步骤 e)。随后,将絮凝水进料阀 8 和滤液阀 11 关闭并使螯合剂进料泵 16 暂停。在沉降 10 分钟后,将排气阀 10 和排出阀 19 开启并将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的含有柠檬酸水溶液的水的全部量排出(步骤 f)。随后,在排气阀 10 和排出阀 19 仍然开启的同时,将反洗阀 14 开启并使反洗泵 13 运行,由此以 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的通量进行反洗 30 秒(步骤 d)。随后,将反洗阀 14 和排出阀 19 关闭,使反洗泵 13 暂停,同时将絮凝水进料阀 8 开启,使絮凝水进料泵 7 运行以使用絮凝水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后将絮凝水进料阀 8 关闭,使絮凝水进料泵 7 暂停,同时将空气洗涤阀 18 开启,并使鼓风机 17 运行,由此以 100 升 / 分钟的空气流速进行空气洗涤 30 分钟(步骤 h)。随后,将空气洗涤阀 18 关闭,使鼓风机 17 暂停,同时将排出阀 19 开启,由此将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的水排出(步骤 i)。随后,将排出阀 19 关闭,同时

将絮凝水进料阀 8 开启并使絮凝水进料泵 7 运行,以使用絮凝水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后将滤液阀 11 开启并将排气阀 10 关闭。由此,操作返回至过滤步骤。重复上述步骤。

[0075] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚运行时为 15 kPa,与此相对,在 6 个月 后仍为 27 kPa,故可进行稳定运行。此外,在运行 6 个月后用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶液进行化学清洁,结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的纯水渗透性能与新品时相比恢 复至 97%。当拆卸微滤膜 / 超滤膜组件 9 时,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中仅累积 0.6 千克干 污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,膜外表面的 90% 或更多是光滑的,几乎没有观察到磨 损状态。

[0076] (实施例 5)

在使用了一个外压式 PVDF 超滤中空纤维膜组件 HFU-2020(由 Toray Industries, Inc. 制造)的图 1 所示装置中,开启絮凝水进料阀 8 和滤液阀 11 并使浆料进料泵 2、絮凝剂进料 泵 4、搅拌器 5 和絮凝水进料泵 7 运行,以 $1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的膜过滤通量对絮凝反应槽 6 中的 其中粉末状活性炭的添加浓度已调节至 50 毫克 / 升且氯化铝的添加浓度已调节至 1 毫 克铝 / 升的河水施以恒流速过滤。这里,中空纤维膜的硬度为 0.019 GPa,粉末状活性炭的 硬度为 2.3 GPa。

[0077] 在恒流速过滤开始 30 分钟后,将絮凝水进料阀 8 和滤液阀 11 关闭,并将絮凝水进 料泵 7 暂停,随后将排气阀 10 和排出阀 19 开启,由此将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次 侧的全部量的水排出(步骤 a)。随后,在排气阀 10 和排出阀 19 仍开启的同时,将反洗阀 14 开启并使整合剂进料泵 16' 运行,由此用其 pH 已经用氢氧化钠调节至 7 的 1% 的柠檬酸水 溶液以 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的通量进行反洗 30 秒(步骤 g)。接着,将反洗阀 14 和排出阀 19 关闭, 使整合剂进料泵 16 暂停,同时将絮凝水进料阀 8 开启,使絮凝水进料泵 7 运行以使用絮凝 水填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后将絮凝水进料阀 8 关闭,使絮凝水进料泵 7 暂停,同时将空气洗涤阀 18 开启,并使鼓风机 17 运行,由此以 100 升 / 分钟的空气流速 进行空气洗涤 30 分钟(步骤 h)。接着,将空气洗涤阀 18 关闭,使鼓风机 17 暂停,同时将排 出阀 19 开启,由此将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的水排出(步骤 i)。接 着,将排出阀 19 关闭,同时将絮凝水进料阀 8 开启并使絮凝水进料泵 7 运行,以使用絮凝水 填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,随后将滤液阀 11 开启并将排气阀 10 关闭。由 此,操作返回至过滤步骤。重复上述步骤。

[0078] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚运行时为 15 kPa,与此相对,在 6 个月 后仍为 41 kPa,故可进行稳定运行。此外,在运行 6 个月后用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶液进行化学清洁,结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的纯水渗透性能与新品时相比恢 复至 89%。当拆卸微滤膜 / 超滤膜组件 9 时,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中仅累积 1.3 千克干 污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,膜外表面的 90% 或更多是光滑的,几乎没有观察到磨 损状态。

[0079] (比较例 1)

以与实施例 1 相同方式进行该例,除了:在步骤 a(其中,在恒流速过滤开始 30 分钟后, 将絮凝水进料阀 8 和滤液阀 11 关闭并使絮凝水进料泵 7 暂停,并随后将排气阀 10 和排出 阀 19 开启,由此将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的水排出)后,进行步骤 d

(其中,在排气阀 10 和排出阀 19 仍开启的同时,将反洗阀 14 开启并使反洗泵 13 运行,由此以 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的通量进行反洗 30 秒),而不进行步骤 b (其中,将排出阀 19 关闭并使螯合剂进料泵 16 运行,以使用 1% 的柠檬酸水溶液 (pH 2.3) 填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,并随后使螯合剂进料泵 16 暂停,接着沉降 30 分钟)和步骤 c (其中,将排出阀 19 开启,将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的柠檬酸水溶液的全部量排出)。

[0080] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚开始运行时为 15 kPa,与此相对,在 68 天后急剧升高至 120 kPa。此外,在此之后立即用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶液进行化学清洁,结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的纯水渗透性能与新品时相比仅恢复至 63%。当拆卸微滤膜 / 超滤膜组件 9 时,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中仅累积 6.1 千克干污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,证实膜外表面的 40% 是光滑的,剩下 60% 被磨损。

[0081] (比较例 2)

以与实施例 1 相同方式进行该例,除了进行其中用 0.01 摩尔 / 升的盐酸填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧并接着沉降 30 分钟的步骤来代替进行步骤 b (其中,用 1% 的柠檬酸水溶液 (pH 2.3) 填充微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧,接着沉降 30 分钟),并将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的盐酸排出来代替步骤 c (其中,将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的柠檬酸水溶液排出)。

[0082] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚开始运行时为 15 kPa,与此相对,在 87 天后急剧升高至 120 kPa。此外,在此之后立即用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶液进行化学清洁,结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的纯水渗透性能与新品时相比仅恢复至 68%。当拆卸微滤膜 / 超滤膜组件 9 时,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中仅累积 4.8 千克干污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,证实膜外表面的 40% 是光滑的,剩下 60% 被磨损。

[0083] (比较例 3)

以与实施例 4 相同方式进行该例,除了以 $1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的膜过滤通量对 0.01 摩尔 / 升的盐酸施以恒流速过滤 1 分钟以代替其中以 $1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的膜过滤通量对其 pH 已经用氢氧化钠调节至 7 的 0.1% 的柠檬酸水溶液施以恒流速过滤 1 分钟的步骤 e,并且在使用盐酸的 1 分钟恒流速过滤后沉降 10 分钟后,将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的盐酸排出,以代替其中在步骤 e 后沉降 10 分钟后将微滤膜 / 超滤膜组件 9 中的膜一次侧的全部量的柠檬酸水溶液排出的步骤 f。

[0084] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚开始运行时为 15 kPa,与此相对,在 95 天后急剧升高至 120 kPa。此外,在此之后立即用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶液进行化学清洁,结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的纯水渗透性能与新品时相比仅恢复至 76%。当拆卸微滤膜 / 超滤膜组件 9 时,在微滤膜 / 超滤膜组件 9 中仅累积 3.9 千克干污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,证实膜外表面的 50% 是光滑的,剩下 50% 被磨损。

[0085] (比较例 4)

以与实施例 5 相同方式进行该例,除了用 0.01 摩尔 / 升的盐酸以 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的通量进行反洗 30 秒,以代替其中用其 pH 已经用氢氧化钠调节至 7 的 1% 的柠檬酸水溶液以 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的通量进行反洗 30 秒的步骤 g。

[0086] 结果,微滤膜 / 超滤膜组件 9 的跨膜压在刚开始运行时为 15 kPa,与此相对,在 74 天后急剧升高至 120 kPa。此外,在此之后立即用 0.3% 的次氯酸钠水溶液和 3% 柠檬酸水溶

液进行化学清洁,结果,微滤膜/超滤膜组件9的纯水渗透性能与新品时相比仅恢复至65%。当拆卸微滤膜/超滤膜组件9时,在微滤膜/超滤膜组件9中仅累积5.4千克干污泥。用电子显微镜观察膜外表面时,证实膜外表面的40%是光滑的,剩下60%被磨损。

[0087] 这里,在表1和2中显示了各实施例与比较例的条件和评价结果。

[0088] [表1]

	步骤 1			步骤 2	步骤 3	步骤 4	步骤 5	步骤 6	步骤 7	步骤 8
实施例 1	过滤30分钟			排水 (步骤 a)	进料1%柠檬酸 沉降30分钟 (步骤 b)	排出柠檬酸 (步骤 c)	反洗30秒 + 同时排水 (步骤 d)	进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水
实施例 2	过滤30分钟			排水 (步骤 a)	进料调节至pH 5 的0.1%柠檬酸 沉降10分钟 (步骤 b)	排出柠檬酸 (步骤 c)	反洗30秒 + 同时排水 (步骤 d)	进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水
实施例 3	过滤30分钟			排水 (步骤 a)	进料调节至pH 7 的0.1%柠檬酸 沉降10分钟 (步骤 b)	排出柠檬酸 (步骤 c)	反洗30秒 + 同时排水 (步骤 d)	进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水
实施例 4	过滤29分钟	过滤调节 至pH 7的 0.1%柠檬 酸1分钟 (步骤 e)	沉降10分钟 → 排出柠 檬酸 (步骤 f)				反洗30秒 + 同时排水 (步骤 d)	进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水
实施例 5	过滤30分钟			排水 (步骤 a)	用调节至pH 7的 1%柠檬酸反洗30 秒 + 同时排水 (步骤 g)			进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水

[表 1续]

	步骤 1			步骤 2	步骤 3	步骤 4	步骤 5	步骤 6	步骤 7	步骤 8
比较例 1	过滤30分钟			排水 (步骤 a)			反洗30秒 + 同时排水 (步骤 d)	进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水
比较例 2	过滤30分钟			排水 (步骤 a)	进料0.01 摩 尔/升的盐酸 → 沉降30分 钟	排出盐酸 (步骤 c)	反洗30秒 + 同时排水 (步骤 d)	进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水
比较例 3	过滤29分钟	过滤0.01 摩尔/升 的盐酸1 分钟	沉降10分钟 → 排出盐 酸				反洗30秒 + 同时排水 (步骤 d)	进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水
比较例 4	过滤30分钟			排水 (步骤 a)	用0.01 mol/L 硫酸反洗30秒 + 同时排水			进料水 → 空气洗涤30 秒 (步骤 h)	排水 (步骤 i)	进料水

[0089] [表 2]

	刚开始运行后	6 个月后的跨膜压	由化学洗涤实现的恢复率	污泥累积
实施例 1	15kPa	34kPa	95%	1.1kg
实施例 2	15kPa	31kPa	96%	0.9kg
实施例 3	15kPa	29kPa	97%	0.7kg

实施例 4	15kPa	27kPa	97%	0.6kg
实施例 5	15kPa	41kPa	89%	1.3kg
比较例 1	15kPa	120kPa(68 天后)	63%	6.1kg
比较例 2	15kPa	120kPa(87 天后)	68%	4.8kg
比较例 3	15kPa	120kPa(95 天后)	76%	3.9kg
比较例 4	15kPa	120kPa(74 天后)	65%	5.4kg

[0090] 符号与标记的说明

- 1: 活性炭浆料储槽
- 2: 浆料进料泵
- 3: 絮凝剂储槽
- 4: 絮凝剂进料泵
- 5: 搅拌器
- 6: 絮凝反应槽
- 7: 絮凝水进料泵
- 8: 絮凝水进料阀
- 9: 微滤膜 / 超滤膜组件
- 10: 排气阀
- 11: 滤液阀
- 12: 滤液储槽
- 13: 反洗泵
- 14: 反洗阀
- 15, 15': 螯合剂储槽
- 16, 16': 螯合剂进料泵
- 17: 鼓风机
- 18: 空气洗涤阀
- 19: 排出阀

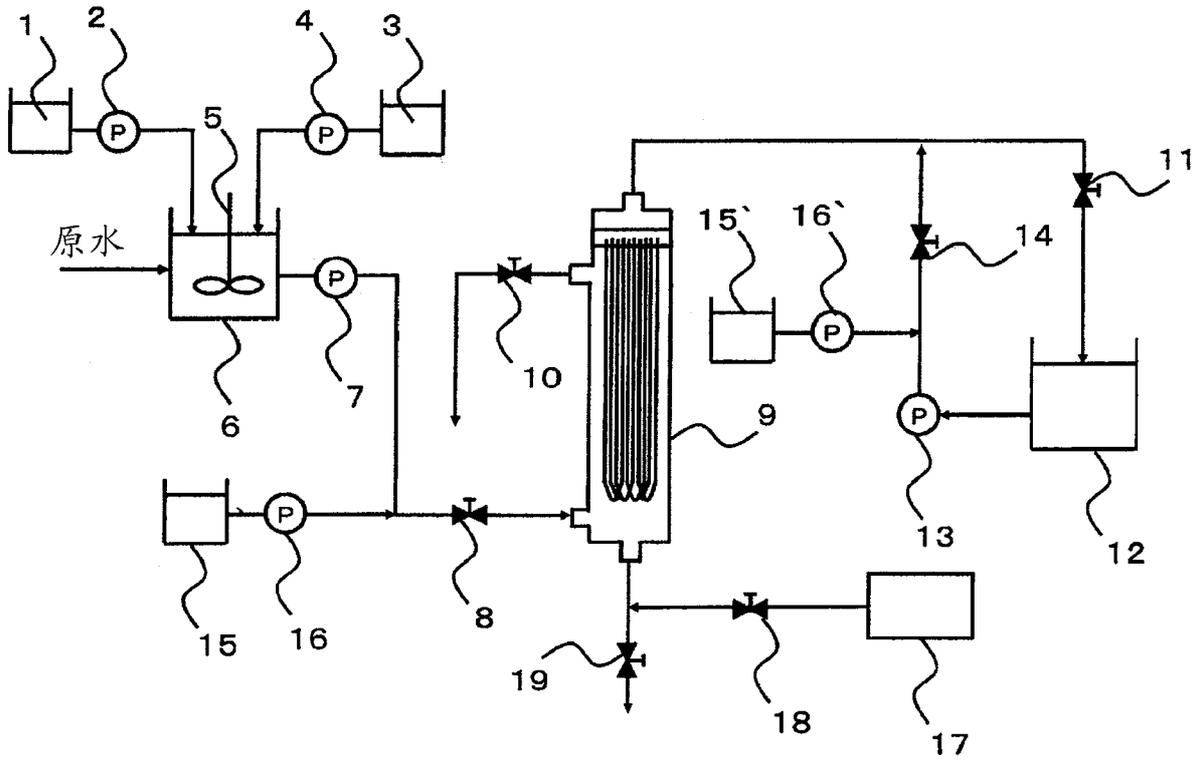


图 1