

### 采用ClO<sub>2</sub>作为芳香聚酰胺反渗透和纳滤膜杀菌剂的研究

#### 前言

在许多反渗透和纳滤膜系统中，微生物繁殖和污染是很常见的问题。很多方法被用来解决此问题，包括：调节pH值、调节温度、投加非氧化杀菌剂（DBNPA、异噻唑啉和戊二醛等）、去除微生物营养源以及用良好的方法保持系统洁净。一个较激进方法是使用温和的氧化剂，如：双氧水和氯胺。正如许多文献中所描述的，余氯在极短时间内会破坏芳香聚酰胺反渗透和纳滤膜，如果有过渡金属存在于给水中，更会加速反渗透和纳滤膜的氧化降解。氯胺已经成功地应用在许多废水系统，这些系统的原水中常常含有氨，而加入氯可使得氯胺的浓度在1 - 2 mg/L左右。对地表水水源，同时加入氨和氯，人为在水中产生氯胺基本没有取得成功的案例。双氧水与过氧乙酸经常一起作为杀菌剂使用（请见TSB110），但双氧水浓度不能超过0.2 %且温度需低于25 °C。对于氯胺和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，原水中不能含有过渡金属（铁、锰等），否则导致严重的氧化破坏，这是因为过渡金属会催化氧化反应，使氧化反应的速度加快10 - 100倍。

最近，ClO<sub>2</sub>被认为是潜在的杀菌剂。ClO<sub>2</sub>易在水中溶解，它一个优点是氧化性比HCLO（次氯酸）、HBrO（次溴酸）和O<sub>3</sub>（臭氧）弱。弱氧化剂对膜的破坏性相对较小，且ClO<sub>2</sub>能明显穿透生物膜并降低生物膜。因为Cl<sub>2</sub>和ClO<sub>2</sub>化学式和反应不同，有研究表明与Cl<sub>2</sub>相比，维持同样的杀菌效果，ClO<sub>2</sub>约只需Cl<sub>2</sub>四分之一浓度即可。另外，因为是气体ClO<sub>2</sub>能透过反渗透和纳滤膜进入产水侧，保持与进水侧同样的浓度。因此，ClO<sub>2</sub>逐渐引起成为反渗透潜在杀菌剂的兴趣。

#### 研究报告

有大量研究文献报告反渗透膜使用ClO<sub>2</sub>做杀菌剂。Glater第一个研究各种氧化剂对聚酰胺膜的影响（ACS Symposium Series No. 153, Synthetic Membranes, 1, 171, 1981）。研究表明活性氯对聚酰胺膜的破坏性较醋酸纤维素膜更甚。

Ultrapure Water Magazine (page 13 - 17, Sept., 2004) 的一篇文章报告了实验室研究结果：聚酰胺反渗透膜在100 mg/L的ClO<sub>2</sub>中暴露6个月，透盐率上升约50 %（从原来1 %上升到1.5 %）。还报道了：有12支8英寸芳香聚酰胺反渗透膜元件的装置，投加ClO<sub>2</sub>浓度1 - 6 mg/L，累计12 ppm·h后，脱盐率没有明显变化。最后他们在现场做了产水量为300 GPM规模的试验，投加ClO<sub>2</sub>浓度在0.7 - 2.2 mg/L左右，运行105分钟后，总计暴露了1.5 ppm·h，透盐率并没有发生变化，细菌数量减少了95 %。他们认为：ClO<sub>2</sub>作为杀菌剂在高浓度时可能会破坏芳香聚酰胺反渗透和纳滤膜，但在相对较低浓度下，可作为安全的消毒使用。

在另一篇研究中，他们首次用1%的NaCl溶液，测试芳香聚酰胺反渗透膜产水量和脱盐率变化。他们将反渗透膜置于密闭的、200 mg/L的ClO<sub>2</sub>容器中18天，然后重新用1 %NaCl测试，结果产水量下降了12 - 30 %，脱盐率下降约1 - 2 %（两次试验中），但还有一次试验发现脱盐率上升了1 %。

Adams (Desalination, 78, 3, 439, 1990) 的研究表明,  $\text{ClO}_2$  浓度只需四分之一的  $\text{NaClO}$  浓度即可达到相同的微生物静态性能。另外发现  $\text{ClO}_2$  浓度小于  $1.0 \text{ mg/L}$  时对膜的破坏远小于  $\text{Cl}_2$ 。为此, 研究表明低浓度  $\text{ClO}_2$  对微生物生长控制有效, 而对膜的破坏性很小。

最后, Averet 等人 (Southwest Chemistry Conference, Dallas TX, July 28 - August 1, 2003) 的研究用小于  $1.0 \text{ mg/L}$  的  $\text{ClO}_2$  溶液处理已污染的芳香聚酰胺反渗透膜。每天处理 6 小时, 试验进行了五天。研究表明: 通过处理后细菌数大幅度减少, 膜在某种程度变得干净, 盐的透过率上升约 20 %。这可能是因为清洗掉多余的微生物层, 而这些微生物层之前堵住了反渗透膜的缺陷。

## 观察

大量的微生物对反渗透膜有破坏性、同时缩短膜的寿命。若其它传统的微生物生长控制方法难以奏效, 可以短时间和低浓度投加  $\text{ClO}_2$ , 以便控制微生物的生长。但是使用时必须小心保证系统没有过渡金属, 如: 铁和锰, 在给水中或膜系统中存在, 因为会催化膜与氧化剂的反应。

对于消毒,  $\text{ClO}_2$  的浓度小于  $1 \text{ mg/L}$  并暴露 1 - 4 小时比较适合系统消毒; 如果有机物较多,  $\text{ClO}_2$  的浓度会迅速下降, 这样需加入额外  $\text{ClO}_2$  以保持有效的消毒浓度。  $\text{ClO}_2$  可能比氯胺、 $\text{H}_2\text{O}_2$  更有效, 因其是气体, 能穿过膜并消毒系统的产水。

任何时候, 使用含氯的氧化剂用于芳香聚酰胺膜, 必须注意一点: 确保没有活性氯、并精确测定其浓度。  $\text{ClO}_2$  浓度可以用 UV - VIS (紫外—可见) 光谱测定 (AWWA Journal, page 81 - 87, Sept., 2004)。它的特征吸收峰为  $360 \text{ nm}$ , 但其它波长也可应用, 很重要一点是: 保证在此波长范围内没有异物对其吸收干扰, 而影响实际的  $\text{ClO}_2$  测定。

$\text{ClO}_2$  也可应用于临时控制微生物生长, 即使浓度小于  $1 \text{ mg/L}$ 。关于此点, 还需进一步研究以完全掌握对膜性能的影响。美国海德能公司尤其关心过渡金属, 因为它们会极大加速氯或氯胺对膜的氧化速度。另外  $\text{ClO}_2$  与  $\text{OCl}^-$  反应不同,  $\text{ClO}_2$  与膜的反应机理还未完全清楚。美国海德能公司不能完全赞同经常或每天使用  $\text{ClO}_2$  清洗, 特别是有过渡金属存在时。

在某些情况下, 生物污染是造成膜元件损坏和老化的重要原因。此时用户应尽可能先采用传统的杀菌方式。如果其它方式不能解决问题时, 可以考虑  $\text{ClO}_2$  做为延长膜使用寿命的最后选择。此时, 用户应在生物膜大量滋生前投加低浓度  $\text{ClO}_2$  试验来控制生物污染。