

文章编号:1005-0523(2001)01-0041-03

膜分离技术在给水处理中的应用研究

管晓涛¹, 王全金¹, 董秉直²

(1. 华东交通大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 在综合大量的国内外文献资料的基础上,着重从膜分离技术的特点、膜处理工艺及膜处理工艺流程几方面介绍了目前国内外膜分离技术在给水处理中的应用和研究现状¹⁹。

关键词: 膜分离; 给水处理; 有机物分子量分布; 膜污染

中图分类号: TU 991.33

文献标识码: A

0 引言

随着工业化的发展,导致水源受污染,使水中的溶解性有机物的浓度和种类都大大增加,对人类的健康构成严重的影响¹⁹。因此,饮用水水质标准不断严格¹⁹。这表现在水质指标不断增加以及限制浓度不断严格¹⁹。由于饮用水中消毒副产物¹⁹的问题,1993年,美国提出了消毒剂与消毒副产物法(D/DBPs Rule)草案,对三卤甲烷(THMs)的浓度限制更加严格,并首次提出5种卤乙酸(HAAs)的限制浓度¹⁹。1992年,我国建设部制定了我国“城市供水行业2000年技术进步发展规划”,一类水司的水质标准从35项扩大到88项¹⁹。如何去除原水中的DBPs的前驱物质——天然有机物(NOM)成为给水研究的重点¹⁹。在这种情况下,膜过滤法(Membrane filtration)作为最佳处理技术,成为研究的热点¹⁹。

1 膜分离技术的特点

膜分离是一种在某种推动力作用下,利用特定膜的透过性能分离水中的离子、分子和杂质的技术¹⁹。以压力为驱动力的膜分离技术有反渗透(Reverse Osmosis, RO)、纳滤(Nanofiltration, NF)、超滤(Ultrafiltration, UF)和微孔过滤(Microfiltration, MF)¹⁹。膜分离性能按截留分子量(Molecular Weight Compounds, MWC)大小进行评价¹⁹。截留分子量是反映膜孔径大小的替代参数¹⁹。具有较小的MWCs可去除水中较小分子量的物质¹⁹。RO的MWCs为100

~200 Daltons,其截留性能最好,能去除水中绝大部分的离子,透过的几乎是溶剂,即纯水¹⁹。但RO运行压力高,一般为1.5 MPa¹⁹。纳滤膜的MWCs为200~2 000 Daltons,介于反渗透和超滤之间¹⁹。根据NF的MWCs推测可能有1纳米左右的微孔结构,故称“纳滤”¹⁹。NF是一种荷电膜,其特点具有离子选择性,一价离子可大量透过膜,但对多价离子,如钙镁等,具有很高的截留率¹⁹。NF的操作压力在0.5~1 MPa¹⁹。UF孔径范围在0.001~0.1 μm¹⁹。UF和MP运行压力仅为70~200 kPa¹⁹。

由于UF和MF可截留水中绝大部分的悬浮物,胶体和细菌,其作用相当于以除浊杀菌为目的的传统自来水处理工艺,因此,以UF和MF膜技术可替代传统处理工艺¹⁹。膜技术有许多优点:1)出水水质稳定可靠,不受原水水质变化的影响;2)占地面积小,只有传统水厂的十分之一;3)可实现自动化¹⁹。

1987年,美国的科罗拉多州的Keystone,建成了世界上第一座膜分离水厂,水量为105 m³/d,采用0.2 μm孔径的聚丙烯中空纤维膜¹⁹。次年,在法国的Amoncourt,建成世界上第二座膜分离水厂,水量为240 m³/d,采用0.01 μm醋酸纤维素中空纤维膜¹⁹。到1999年,全世界已建成的膜分离水厂超过50座,水量规模从100 m³/d到100 000 m³/d,总水量接近400 000 m³/d¹⁹。正在建设的最大规模的膜分离水厂在法国,水量为140 000 m³/d¹⁹。在日本,共有113座膜分离水厂,总水量为78 000 m³/d¹⁹。在我国的广东东莞,建成一座水量为6 000 m³/d的膜分离

收稿日期:2000-06-08; 修订日期:2000-11-09

作者简介:管晓涛(1968—),女,江西南昌人,华东交通大学讲师¹⁹。

水厂,采用烧结聚乙烯(PE)管式微滤组件和原水絮凝后直接过滤工艺¹⁹。

2 膜处理工艺

在膜处理中,原水的有机物分子量分布起着十分重要的作用,这是因为它决定所选用的膜的孔径以及所采用的工艺流程¹⁹。Laine 用表 1 中的 4 种超滤膜对位于美国伊利诺州的 Decatur 湖进行试验^[1] 19。

表 1 UF 膜处理效果

材 质	截留分子量	TOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	浊度 (NTU)
膜 A 聚丙烯酸	100 000	3.55	0.710	0.05
膜 B 醋酸纤维素	100 000	3.53	0.821	0.05
膜 C 聚砜	30 000	3.24	0.730	0.05
膜 D 醋酸纤维素	5 000	3.60	0.725	0.05

虽然表 1 中 4 种膜的截留分子量不同,但出水水质却相同¹⁹。有机物分子量分布的测定表明,Decatur 湖水中的大多数有机物的分子量集中在 1 000 和 10 000 左右¹⁹。因此,四种膜所截留去除的是分子量大于 10 000 的有机物,Laine 的试验表明了分子量分布对膜处理选择的重要性¹⁹。国内也开始对分子量分布的测定工作¹⁹。清华大学对淮河、青甸湖、怀柔水库以及密云水库进行了有机物分子量分布的测定,结果如表 2 所示^[2] 19。

表 2 水源水中不同分子量有机物占总 DOC 的百分比(%)

	<0.5K	0.5~1K	1~3K	3~10K	>10K	DOC (mg/L)
淮河水	18.3	24.78	16.86	12.69	25.59	8.35
青甸湖	30	15.6	26	12.4	16	5.57
怀柔水库	53.79	14.62	19.84	0.52	11.22	3.83
密云水库	40.09	45.69	13.68	1.89	1.41	2.12

同济大学对上海浦江上游原水进行了分子量分布的测定表明,水中 50% 以上的 DOC 为分子量小于 4 000 Daltons 的有机物^[3] 19。有机物分子量分布的测定为膜分离处理的工艺选择提供了依据¹⁹。单靠膜分离虽然出水的浊度符合自来水水质要求,但由于黄浦江水中的有机物含量较高,必须和其他工艺联用¹⁹。同济大学将膜分离和混凝粉末活性炭联用技术处理黄浦江水¹⁹。试验表明混凝粉末活性炭与膜分离结合可大大提高去除有机物的效果¹⁹。这是由于混凝主要去除大分子量的有机物,粉末活性炭去除低分子量的有机物,膜分离截留混凝形成的矾花和吸附了有机物的粉末活性炭¹⁹。因此,这样的膜分离工艺选择是

建立在对原水进行有机物分子量分布的基础上的¹⁹。

3 膜处理工艺流程

目前的膜分离水厂的工艺流程有以下几种:

- 1) 原水→膜分离(UF 或 MF)→消毒→出水;
- 2) 原水→混凝→膜分离(UF 或 MF)→消毒→出水;
- 3) 原水→混凝→粉末活性炭→膜分离(UF 或 MF)→消毒→出水¹⁹。

流程 1 最简洁,充分体现了膜分离的特点,为许多膜分离水厂采用¹⁹。例如,日本目前所有的已建成的膜分离水厂均采用此流程¹⁹。但这种流程膜过滤阻力大,过滤周期短,且膜容易受到污染,去除水中溶解性有机物的效果差¹⁹。流程 2 在膜过滤前投加混凝剂,混凝可将水中的悬浮颗粒和胶体变成松散的絮凝体,降低了膜过滤阻力,还可去除一部分有机物¹⁹。流程 3 通过投加混凝剂和粉末活性炭,不仅可有效地降低过滤阻力还可去除有机物¹⁹。流程 2、3 实际上是一种吸附和膜分离处理工艺,它结合了膜分离和粉末活性炭吸附的优点¹⁹。混凝剂和粉末活性炭吸附水中的有机物,超滤膜或微滤膜将混凝形成的矾花和吸附了的粉末活性炭从水中分离¹⁹。粉末活性炭和超滤膜结合的工艺也被称为“CRISTAL PROCESS”¹⁹。表 3 为这种工艺在世界各地应用的情况^[4] 19。

表 3 CRISTAL 工艺应用情况

地点,建成时间	规模 (m ³ /d)	水源	PAC 投量 (mg/L)	被处理水质
Chate Gerard, 法国, 1993	660	地下水	6~8	色
Chermisey, 法国, 1994	200	地下水	10	TOC
Apie, 法国, 1996	28 000	水库水	8	TOC
Saint Quentin, 法国, 1997	250	地下水	5	农药
Vigneux, 法国, 1997	55 000	地下水	8	TOC
Kopper, 斯洛文尼亚, 1997	35 000	水库水	10	农药
Lausanne, 瑞士, 1999	65 000	湖水	5~10	

4 膜技术应用给水处理的研究

膜技术在给水处理应用所遇到的最大问题是膜污染¹⁹。膜污染会导致水通量的持续下降,使膜的使用寿命缩短¹⁹。膜污染导致的水通量下降很难用水力清洗恢复,是不可逆转的¹⁹。阐明膜污染的机理是当前的研究重点¹⁹。一般认为,水中的天然有机物(Natural Organic Matters, NOM),特别是腐植酸类的有机物是导致膜污染的主要因素¹⁹。许多研究表明,水中的 TOC 越高,膜污染就越严重¹⁹。但近来的研究表明,无机离子,主要是高价的阳离子,如钙镁铁硅铝等,会

对膜产生污染¹⁹曹达文等人^[5]用 PAN 50000 的超滤膜处理上海黄浦江上游原水,待膜通量有所下降,用 X 荧光光谱仪对膜表面进行半定量分析¹⁹发现膜表面镁、铝、硅、钙和铁等高价阳离子元素含量较高¹⁹。特别是铝和硅,虽然原水中的含量很低¹⁹这表明这些高价阳离子可能是造成膜污染的因素¹⁹。为何高价阳离子会对膜产生污染,许多研究者提出许多解释¹⁹道南效应被认为是其中原因之一^[6]¹⁹。由于膜表面一般带负电荷,所以钙镁等高价阳离子受静电作用,趋向膜运动¹⁹为了保持膜两侧的电中性,带负电荷的腐植酸也会向膜迁移,从而造成膜污染¹⁹另一个原因是腐植酸和高价阳离子形成络合物,腐植酸的负电性降低,膜对它的排斥性下降¹⁹。总之,只有高价阳离子和腐植酸共同存在的情况下,才会造成膜污染¹⁹这种解释已为大多数的研究者所接受¹⁹。高价阳离子和腐植酸普遍存在于天然水体中,因此膜污染是不可避免的¹⁹。如何防止膜污染是另一个研究重点¹⁹。对原水进行预处理是主要的方法¹⁹。通常采用混凝和粉末活性炭¹⁹但近来的研究发现,投加混凝剂反而会加重膜污染,原因简单,混凝剂多为高价阳离子,如铝盐、铁盐¹⁹至于粉末活性炭是否能防止膜污染,许多研究的结果不一致¹⁹。

5 结束语

膜技术被称为“21 世纪的水处理技术”,在给水处理中具有广阔的应用前景¹⁹。膜技术也将在我国逐渐推广¹⁹。由于我国的大部分水源已不同程度受到污染,吸附膜分离技术可能会得到很好的应用¹⁹。

参考文献:

- [1] J M Laine et al. Effects of Ultrafiltration Membrane Composition [J]. 1989, 61~67.
- [2] 王占生等. 微污染源饮用水处理 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [3] 董秉直等. 混凝和粉末炭去除黄浦江水中的 DOM 的效果 [J]. 中国给水排水, 2000, 16(3): 1~4.
- [4] J M Laine et al. Membrane Technology and Its Application to Drinking Water Production [J]. International Workshop on membrane applications for water & wastewater treatment · Beijing: April 1999, 1~7.
- [5] 曹文达等. 黄浦江原水膜分离特性研究 [R]. 上海: 第四届海峡两岸都市公共工程学术暨实务研讨会, 1999, 1~5.
- [6] C Visvanathan et al. Removal of THMP by Nanofiltration [J]. Effects of Interference Parameters. Wat. Res. 1998, 32(12): 3527~3538.

Membrane Technology for Water Treatment

GUAN Xiao-tao¹, WANG Quan-jin¹, DONG Bing-zhi²

(1. School of Civil Eng. and Arc., East China Jiaotong Univ., Nanchang 330013, China;

2. School of Environmental Science and Eng., Tongji Univ., Shanghai 200092, China)

Abstract: On the basis of referential review of domestic and foreign bibliography, the present situation about research and application of membrane technology for water treatment are presented in this paper.

Key words: membrane separation; water treatment; molecular-weight distribution of organic matter; membrane fouling.