

# 双膜法处理污水厂尾水效能分析与膜再生研究

傅金祥, 庞博文, 金星, 于鹏飞

(沈阳建筑大学 辽河流域水污染防治研究院, 辽宁 沈阳 110168)

**摘要:** 为提高污水厂出水水质,寻求适合处理污水厂尾水滤膜的再生方法,采用超滤—纳滤双膜工艺,针对辽宁省本溪市某城市污水厂二级尾水开展深度处理研究。考察了进水流速、累积过滤水量(超滤进水流速为 25 L/min,纳滤进水流速为 4 L/min)对膜分离效果的影响,同时开展了超滤和纳滤膜再生方式及效果研究。结果表明:在考察范围内,超滤装置的分离性能受进水流速影响较小,主要与进水污染程度有关,对 COD、TP、氨氮的平均去除率分别为 48%、55%、27%。当纳滤单元进水流速为 4 L/min 时,双膜法对 COD、TP、氨氮的平均去除率分别为 87%、96%、68%。双膜法对 COD、TP 的去除率随着进水污染程度的减轻而降低,氨氮去除率受累积过滤水量的影响较小,这与原水污染程度有关。随着累积过滤水量的增加,膜分离性能呈减弱趋势。超滤膜轻微污染时采用物理清洗效果良好,严重污染时需采用化学清洗的方法。超滤有效延缓了纳滤膜污染,纳滤膜轻微污染时采用酸碱浸泡法再生效果良好。

**关键词:** 超滤; 纳滤; 污水厂尾水; 膜再生

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)05-0098-06

## Efficiency Analysis and Membrane Regeneration of Tail Water Treatment in Wastewater Treatment Plant by Double Membrane Method

FU Jin-xiang, PANG Bo-wen, JIN Xing, YU Peng-fei

(Liaohe River Basin Water Pollution Control Institute, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

**Abstract:** In order to improve effluent quality of a wastewater treatment plant and explore regeneration methods of filtration membrane suitable for treating the tail water of the wastewater treatment plant, an ultrafiltration – nanofiltration double membrane process was applied in a pilot study on advanced treatment of secondary tail water from a municipal wastewater treatment plant in Benxi City, Liaoning Province. The influences of influent flow rate and cumulative filtered water volume (ultrafiltration influent flow rate was 25 L/min and nanofiltration influent flow rate was 4 L/min) on membrane separation were investigated, and regeneration methods and effects of the ultrafiltration and nanofiltration membranes were explored. The separation performance of the ultrafiltration device was less affected by the influent flow rate in the experiment, which was mainly related to the ultrafiltration degree of influent pollution. Average removal rates of COD, TP and ammonia nitrogen by the ultrafiltration device were 48%, 55% and 27%, respectively. When the influent flow rate of the nanofiltration unit was 4 L/min, the average

removal rates of COD, TP and ammonia nitrogen by the double membrane process were 87%, 96% and 68%, respectively. The removal rates of COD and TP by the double membrane method decreased with the reduction of influent pollution degree, and the ammonia nitrogen removal rate was less affected by the cumulative filtered water volume, which was mainly related to the degree of raw water pollution. The membrane separation performance decreased with the increase of the cumulative filtered water volume. When the ultrafiltration membrane was slightly fouled, the physical cleaning effect was good. When the ultrafiltration membrane was seriously fouled, chemical cleaning was required. Ultrafiltration effectively delayed the nanofiltration membrane fouling, and the slight fouling of the nanofiltration membrane was well regenerated by acid-base soaking.

**Key words:** ultrafiltration; nanofiltration; tail water of wastewater treatment plant; membrane regeneration

目前,膜技术多应用于饮用水处理领域。随着对城市污水处理厂出水水质要求的不断提高,将膜技术应用于城市污水厂尾水提标已经成为一大趋势<sup>[1]</sup>。城市污水处理厂多采用生化处理的方式去除有机物,水中部分难以生物降解的有机物仍残留在出水中。常用的污水厂二级出水深度处理方法有:在常规给水处理工艺基础上增设活性炭或臭氧单元、氧化塘、氧化沟、曝气生物滤池等生物技术,但存在占地面积大、建设费用高、难以降解污水厂二级出水中残余有机物等缺点。膜技术占地空间小、结构紧凑,有利于污水厂尾水提标改造。纳滤膜孔径为1 nm,表面多带有电荷,可以有效截留水中各种有机物、二价以上无机物及微量污染物,出水水质稳定,可满足更严格的排放标准<sup>[2]</sup>。超滤膜孔的大小在微滤和纳滤之间,作为纳滤膜的前处理工艺能够有效预防纳滤膜污染的发生<sup>[3-4]</sup>。但运行过程中难以避免的膜污染限制了膜技术的应用,因此进行针对污水厂二级出水的滤膜再生研究十分必要。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

试验流程如图1所示。

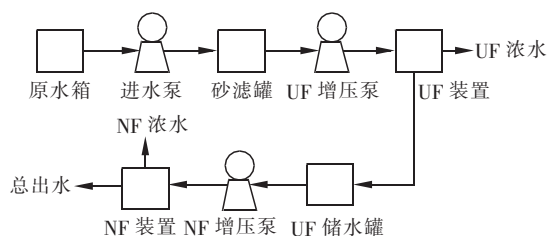


图1 试验流程

Fig. 1 Flow chart of UF/NF process

试验在污水处理厂深度处理车间进行,原水经

进水泵加压进入砂滤罐,去除悬浮物、胶体、藻类等不溶性污染物。经超滤增压泵加压后进入超滤膜单元,超滤出水作为纳滤进水,由纳滤增压泵加压后进入纳滤单元。超滤采用内压式膜壳一体式超滤膜,两支并联,单支外形尺寸为 $\varnothing 90\text{ mm} \times 590\text{ mm}$ ,合金PAN膜丝,安全运行时pH值范围为2~11,运行温度为5~40℃。纳滤采用DF-400型纳滤膜,两支并联,浓水与第三支串联,单支膜芯的尺寸为 $\varnothing 70\text{ mm} \times 340\text{ mm}$ ,膜材质为芳香聚酰胺。

### 1.2 试验用水

采用城市污水厂生化处理后高效沉淀池出水作为试验原水,具体水质:COD为21~52 mg/L,平均值为29 mg/L;TP为0.43~0.84 mg/L,平均值为0.6 mg/L; $\text{NH}_3\text{-N}$ 为0.24~0.77 mg/L,平均值为0.4 mg/L;电导率为870~890  $\mu\text{S/cm}$ ,平均值为881  $\mu\text{S/cm}$ 。

### 1.3 试验方法

装置采用间歇运行的方式,超滤产水进入超滤储水箱,达到设定水位上限时超滤停止运行,纳滤开始运行。超滤储水箱水位下降到设定水位下限时,超滤开始运行,纳滤停止运行。通过进水阀门调节进水流速,采用转子流量计测定进水流速,使超滤进水流速分别为10、15、20、25、30、35 L/min,纳滤进水流速分别为2.75、3、3.25、3.5、3.75、4 L/min,记录各个进水流速下超滤和纳滤的产水流速、跨膜压差、电导率值。在超滤进水流速为25 L/min、纳滤进水流速为4 L/min的条件下,每110 min记录一次跨膜压差、电导率、COD、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 值,考察累积过滤水量对膜性能的影响。当跨膜压差升高、滤膜发生污染时,超滤膜依次采用物理清洗(反洗30

min,正洗 20 min)、pH 值为 11 的 NaOH 浸泡 14 h、2.7% ~ 3.3% 的  $H_2O_2$  浸泡 6 h、pH 值为 3 的 HCl 浸泡 6 h。纳滤膜依次采用 pH 值为 10 的 NaOH 浸泡 6 h、pH 值为 3 的 HCl 浸泡 6 h 进行清洗再生,记录清洗前后跨膜压差的变化。物理清洗在无压或低压大流量条件下,利用水流剪切力清除膜面污染物。化学浸泡清洗时关闭膜组件进出水阀门,每种化学药剂清洗后用清水冲洗至出水 pH 值显中性。

#### 1.4 分析项目及方法

COD 采用重铬酸盐法测定;TP 采用钼锑抗分光光度法测定; $NH_3-N$  采用纳氏试剂分光光度法测定;电导率采用 CCT-3320V 电导率仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 进水流速对膜性能的影响

#### 2.1.1 进水流速对膜产水流速和跨膜压差的影响

图 2 为进水流速对膜产水流速和跨膜压差的影响。可知,随着进水流速的升高,超滤膜、纳滤膜的产水流速、跨膜压差均呈增大趋势。

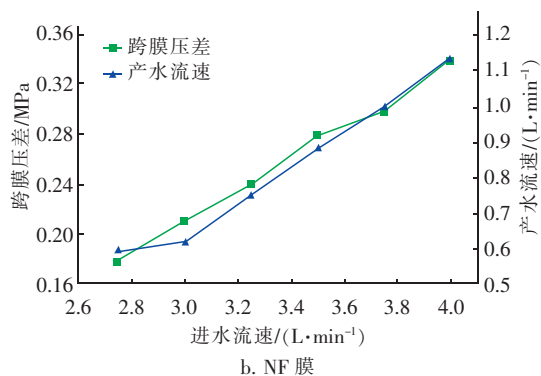
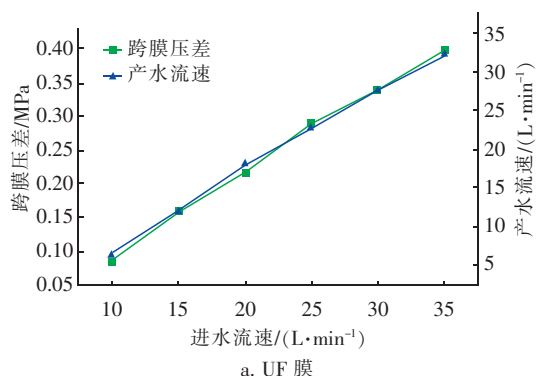


图 2 进水流速对膜产水流速和跨膜压差的影响

Fig. 2 Effect of influent flow rate on effluent flow rate and transmembrane pressure of UF and NF membranes

#### 2.1.2 进水流速对膜分离性能的影响

电导率反映了水中溶解性离子的含量,通过电导率变化分析进水流速对膜分离性能的影响,结果

如图 3 所示。可以看出,超滤膜对电导率的去除效果并不显著,保持在 1% 以下,超滤仅能去除附着在不溶性大颗粒杂质上的少量离子,水中游离的离子仍能透过超滤膜。超滤产水电导率的大小与进水电导率值有关,其随着进水电导率的减小而下降。而纳滤对电导率的去除效果较好,平均去除率保持在 88% 左右,且出水电导率稳定。纳滤膜对电导率的去除率随进水流速和跨膜压差的增大稍有提高,去除率仅从 86% 提高到 90%。纳滤膜的孔径较小,表面带有电荷,存在 Donnan 作用<sup>[5]</sup>,高价态的离子具有更高的电势能,与膜间存在的相互作用力大,容易被膜截留,因此纳滤能更好地降低原水电导率。

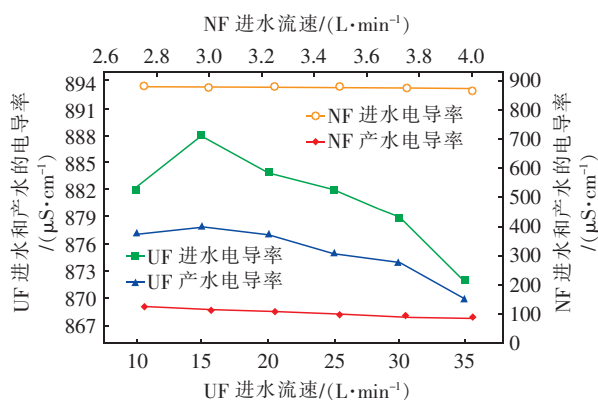


图 3 电导率的变化

Fig. 3 Chang of conductivity

综合考虑产水流速、电导率去除效果、电耗等因素,在超滤膜的进水流速为 25 L/min、纳滤膜的进水流速为 4 L/min 条件下,考察累积过滤水量对膜性能的影响。

### 2.2 累积过滤水量对膜性能的影响

#### 2.2.1 累积过滤水量对跨膜压差的影响

累积过滤水量对跨膜压差的影响如图 4 所示。

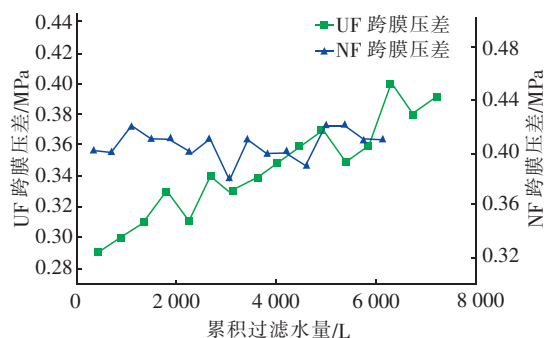


图 4 累积过滤水量对跨膜压差的影响

Fig. 4 Effect of cumulative filtered water volume on transmembrane pressure

由图4可知,在试验进水温度为10~15℃条件下,随着累积过滤水量的增加超滤膜跨膜压差升高明显,由0.29 MPa最高升至0.4 MPa,由于原水污染程度存在波动,中间部分点的压差略有降低。从累积过滤水量对纳滤跨膜压差的影响可知,纳滤膜的跨膜压差在0.4 MPa左右波动,无明显升高趋势。超滤膜为纳滤膜提供了相对稳定的进水条件,有效减轻了纳滤膜污染的发生。

### 2.2.2 累积过滤水量对膜分离性能的影响

双膜法对COD的去除效果如图5所示。可以看出,随着累积过滤水量的增加,超滤膜对COD的去除率整体呈上升趋势,从37%最高升至59%。初始过滤阶段超滤膜清洁,能够透过粒径较大的污染物,随着累积过滤水量的增加,膜表面发生污染,膜孔堵塞,膜的有效孔径减小,能够截留粒径更小的污染物,从而使COD去除率增大。原水经超滤膜处理后,COD浓度在9~21 mg/L,为纳滤膜提供了较为稳定的进水条件。经纳滤膜处理后对COD的去除率为83%~94%,出水COD平均为3.8 mg/L。纳滤膜对COD的去除能力良好,能进一步降低出水COD,可作为提高COD去除率的保障措施。

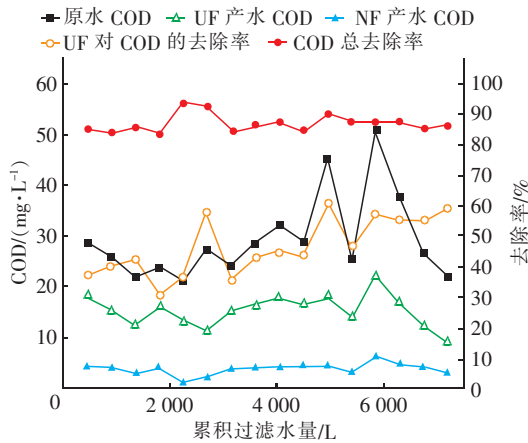


图5 双膜法对COD的去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of COD by double membrane method

双膜法对TP的去除效果如图6所示。超滤膜对TP的去除率随着累积过滤水量的增加先升高再趋于平缓,最后呈下降的趋势。当累积过滤水量为450~2250 L时,超滤膜对TP的去除率从47%升高至71%;当累积过滤水量为2250~5850 L时,超滤膜对TP的去除率稳定在64%左右;当累积过滤水量为5850~7200 L时,TP去除率从68%最低下

降至56%。经纳滤膜处理后对TP的去除效果良好,基本稳定在96%左右。这是由于超滤膜的孔径较大,主要以筛分作用为主,过滤初期膜的有效孔径较大,通过的污染物颗粒较多,过滤中期超滤膜吸附的污染物颗粒趋于饱和,去除率达到稳定状态,过滤后期超滤膜吸附的污染物脱离滤膜,受浓差极化影响,去除率下降。磷在污水中主要以磷酸盐、聚磷酸盐、有机盐等形式存在。由于Donnan作用<sup>[6-7]</sup>,纳滤膜与水溶液之间形成电位差,阻止同名离子透过纳滤膜,而异名离子被吸附在纳滤膜上,因此纳滤膜对TP的去除效果良好。

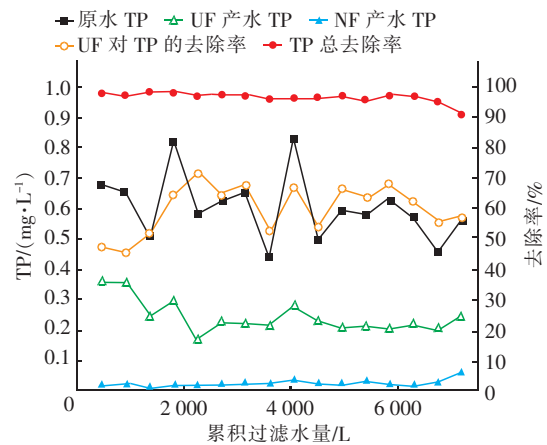


图6 双膜法对TP的去除效果

Fig. 6 Removal efficiency of TP by double membrane method

双膜法对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果如图7所示。

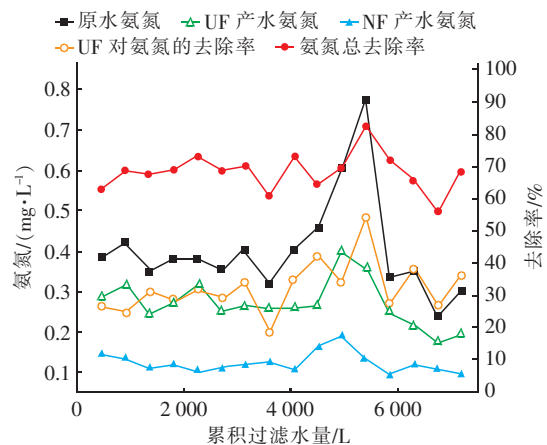


图7 双膜法对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

Fig. 7 Removal efficiency of  $\text{NH}_3\text{-N}$  by double membrane method

由图7可知,超滤膜对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率平均



为27%,且超滤膜产水与原水曲线的变化趋势基本一致,说明超滤膜对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除效果与进水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度有关。双膜法对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的平均去除率为68%,且去除效果与进水水质呈正相关。超滤膜对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除以筛分作用为主,原水浊度较高时具有较好的去除效果,原因在于水中颗粒物质较多,颗粒相互碰撞吸附能够去除部分 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 。纳滤膜的孔径约为超滤膜的1/10,能进一步去除透过超滤膜的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 。水中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 主要以离子形态存在,纳滤膜与污水发生静电作用,能够有效去除溶解性氮。

### 2.3 滤膜的再生

超滤主要通过筛分作用达到去除污染物的效果,分离过程中水中的悬浮物、胶体、微生物、无机盐等引起膜孔堵塞以及在膜表面沉积结晶都会造成跨膜压差升高、产水率下降,进而导致膜污染。史闯戈等<sup>[8]</sup>认为,运行过程中污染物在膜表面浓缩引起的浓差极化现象造成了跨膜压差增大,使出水水质变差。筛分作用、粒径排斥和Donnan作用都是纳滤膜分离污染物的主要原理。刘蕊等<sup>[9]</sup>认为,膜孔堵塞、浓差极化、滤饼层的形成等因素造成了纳滤膜污染。超滤膜由于孔径较大,在过滤初期采用物理冲洗的方法能够有效去除由不溶性颗粒堵塞膜孔造成的膜污染。过滤后期浓差极化严重,形成的滤饼层需采用化学清洗的方法才能有效再生滤膜。因此,本试验采用物理冲洗和化学浸泡的方法对超滤膜进行清洗再生。纳滤膜孔径较小,且在运行中跨膜压差没有明显升高,可采用酸碱清洗法再生纳滤膜。

膜分离的基本表达式见式(1)。可见,控制 $J$ 一定时,通过观察 $\Delta P$ 的变化来反映膜阻力 $R$ 的变化,进而分析膜污染情况。

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R} \quad (1)$$

式中: $J$ 为单位膜面积的流率, $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $A$ 为膜面积, $\text{m}^2$ ;  $V$ 为透过液体积, $\text{m}^3$ ;  $t$ 为时间, $\text{s}$ ;  $\Delta P$ 为跨膜压差, $\text{Pa}$ ;  $\mu$ 为料液黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $R$ 为膜阻力, $\text{m}^{-1}$ 。

#### 2.3.1 超滤膜清洗

在超滤膜轻微污染和较为严重污染两种状况下,考察了超滤膜的清洗效果,结果如图8所示(膜比压差为污染后跨膜压差与初始跨膜压差的比值)。当膜污染程度较轻(跨膜压差从0.29 MPa升高到0.33 MPa)时,采用超滤出水反冲洗30 min,再

低压正向冲洗20 min后,跨膜压差恢复到0.29 MPa,恢复效果良好。当超滤膜污染较重(跨膜压差从0.29 MPa最高升高到0.4 MPa)时,停机重启后跨膜压差得到部分恢复,为0.39 MPa。采用上述物理清洗方法后,跨膜压差恢复至0.36 MPa。采用NaOH浸泡14 h后,跨膜压差恢复至0.34 MPa。采用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浸泡6 h后,超滤膜的表面污垢明显脱离滤膜表面,跨膜压差恢复至0.32 MPa。采用HCl浸泡6 h后,跨膜压差恢复至0.31 MPa。

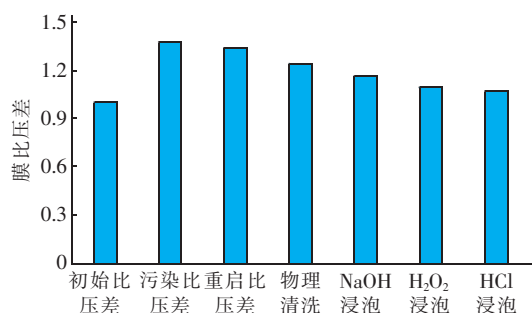


图8 超滤清洗后膜比压差的变化

Fig. 8 Change of ultrafiltration membrane specific pressure after cleaning

在超滤膜轻微污染的条件下,主要以不溶性浊度污染为主,采用物理清洗的方法能有效冲刷掉不溶性颗粒,跨膜压差恢复良好。在超滤膜污染较重的条件下,有机物污染和微生物污染占总污染的比例增大。停机重启后消除了浓差极化的影响,跨膜压差稍有恢复。物理清洗方法难以去除有机物污染和微生物污染等引起的综合污染,NaOH清洗主要能够去除有机物及油脂引起的污染, $\text{H}_2\text{O}_2$ 能够达到杀灭细菌的效果,盐酸可去除沉积在滤膜上的无机盐类污染物。

#### 2.3.2 纳滤膜清洗

超滤出水作为纳滤进水可以有效延缓纳滤膜污染的发生,在相同时段内纳滤膜没有发生严重污染,纳滤跨膜压差从0.4 MPa最高升至0.42 MPa。经过NaOH浸泡6 h后,低压冲洗至出水pH值恢复中性,出水电导率稳定以后,采用HCl浸泡6 h,最终跨膜压差可恢复至0.39 MPa,低于初始跨膜压差。分析原因,进水污染程度存在波动,导致纳滤膜清洗后跨膜压差略低于初始值。碱性溶液清洗能够起到去除油脂及有机物污染作用,酸性清洗液主要用于去除无机类杂质污染。在纳滤膜轻微污染的情况下,采用酸碱浸泡清洗的效果良好。

### 3 结论

① 随着进水流速的增大,超滤、纳滤的产水流量和跨膜压差均升高。超滤膜对电导率的去除率低于1%,且出水电导率与进水电导率呈正相关。纳滤对电导率的去除率随进水流速、跨膜压差的升高而增大。

② 随着累积过滤水量的增加,保持进水流速一定的条件下,跨膜压差逐渐升高,滤膜受到污染。双膜法对COD、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均去除率分别达到87%、96%、68%。采用双膜法后,出水COD、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均值分别为3.8、0.02、0.12 mg/L,远低于污水排放一级A标准和地表水Ⅳ类水标准。

③ 超滤为纳滤提供了稳定的进水水质条件,可有效延缓纳滤膜污染的发生。超滤膜发生轻微污染后,采用物理清洗能达到良好的恢复效果。超滤膜污染较严重时,需采用化学清洗的方式,在进水流速不变的条件下,跨膜压差难以恢复至初始状态。

### 参考文献:

- [1] 方虎,李树鹏,李雪松,等. 集成膜分离法在城市污水深度处理中应用的研究[J]. 环境科技,2011,24(2): 39-41,45.  
Fang Hu, Li Shupeng, Li Xuesong, *et al.* Research on integrated membrane separation in advanced treatment of sewage [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 24(2): 39-41, 45 (in Chinese).
- [2] 李清雪,肖伟,吴伟,等. 活性炭/纳滤工艺深度处理污水厂尾水的研究[J]. 中国给水排水,2010,26(3): 100-102.  
Li Qingxue, Xiao Wei, Wu Wei, *et al.* Activated carbon and nanofiltration for advanced treatment of tail water from sewage treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(3): 100-102 (in Chinese).
- [3] 徐洪斌,耿颖,杨苗青. 双膜法用于城市污水深度处理回用的生产性试验[J]. 中国给水排水,2015,31(23): 112-115.  
Xu Hongbin, Geng Ying, Yang Miaoqing. Pilot study on ultrafiltration/reverse osmosis used in advanced treatment and reuse of municipal wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(23): 112-115 (in Chinese).
- [4] 马同宇,褚一威,陶君,等. 双膜法在盐碱地区再生水深度处理中的应用[J]. 中国给水排水,2018,34(15): 85-89.  
Ma Tongyu, Chu Yiwei, Tao Jun, *et al.* Application of double membrane technology for advanced treatment of municipal reclaimed water in saline area [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(15): 85-89 (in Chinese).
- [5] 党敏. 超滤/纳滤双膜工艺处理南四湖水中试研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.  
Dang Min. A Pilot Study on the Treatment of Nansi Lake Water by UF-NF Membrane Process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [6] 赵媛媛. 超滤和纳滤处理模拟工业废水实验研究[D]. 天津:天津大学,2005.  
Zhao Yuanyuan. Experimental Studies on Treating Simulated Industrial Wastewater by Ultrafiltration and Nanofiltration[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005 (in Chinese).
- [7] Andrade L H, Aguiar A O, Pires W L, *et al.* Integrated ultrafiltration-nanofiltration membrane processes applied to the treatment of gold mining effluent: Influence of feed pH and temperature[J]. Sep Sci Technol, 2017, 52(4): 756-766.
- [8] 史闯戈,李鸥,田晶,等. 超滤膜清洗技术研究进展[J]. 清洗世界,2015,31(10): 33-35.  
Shi Hongge, Li Ou, Tian Jing, *et al.* Research progress of ultra filtration membrane cleaning technology [J]. Cleaning World, 2015, 31(10): 33-35 (in Chinese).
- [9] 刘蕊,班允赫,孙大为,等. 纳滤膜污染机理及清洗技术[J]. 辽宁化工,2014,43(11): 1401-1403.  
Liu Rui, Ban Yunhe, Sun Dawei, *et al.* Pollution mechanism and cleaning technology of nanofiltration[J]. Liaoning Chemical Industry, 2014, 43(11): 1401-1403 (in Chinese).



作者简介:傅金祥(1955- ),男,辽宁铁岭人,博士,教授,主要研究方向为污水处理理论与技术。

E-mail: fujinxiang@sina.com

收稿日期:2019-08-20