

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.17.006

低低压纳滤膜用于给水深度处理的中试研究

谢喜平¹, 张佩瑶², 杨运¹, 李天玉², 陈亦力², 俞开昌², 姚家隆¹,
郭莎莎²

(1. 太仓市水务集团有限公司, 江苏 太仓 215400; 2. 北京碧水源科技股份有限公司,
北京 102206)

摘要: 以长江流域某自来水厂沉淀池出水为研究对象,采用超低低压纳滤膜对其进行深度处理。中试(设计规模为 $50 \text{ m}^3/\text{d}$)考察了碧水源 DF 膜系统对关键污染物的截留性能、最佳工艺参数。结果表明,在设计回收率 85% 条件下,DF 膜系统对 COD_{Mn}、总铝、总溶解性固体(TDS)和总硬度的截留率分别为 $(74.0 \pm 6.0)\%$ 、 $(96.8 \pm 2.4)\%$ 、 $(24.6 \pm 1.5)\%$ 和 $(30.5 \pm 2.7)\%$, 对检出的 15 种痕量有机物平均截留率为 92.4%。优化工艺参数后,在不添加阻垢剂的条件下,回收率可达 90%,稳定运行通量为 $16 \sim 18 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 化学清洗周期为 3 个月左右,DF 膜系统的直接运行费用为 0.247 元/ m^3 , 工艺绿色,产水率高,具有良好的经济性。

关键词: 给水深度处理; 低低压纳滤膜; 痕量有机物; 截留率

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)17-0030-06

Pilot-scale Test Study on Low-pressure Nanofiltration Membrane Applied in Drinking Water Advanced Treatment

XIE Xi-ping¹, ZHANG Pei-yao², YANG Yun¹, LI Tian-yu², CHEN Yi-li²,
YU Kai-chang², YAO Jia-long¹, GUO Sha-sha²

(1. Taicang Water Group Co. Ltd., Taicang 215400, China; 2. Beijing Origin Water Technology
Co. Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract: Low-pressure nanofiltration membrane was used to treat effluent from a sedimentation tank of a drinking water plant in Yangtze River basin. Interception performance of the key pollutants and optimum operational parameters of a pilot-scale test DF membrane system (design scale of $50 \text{ m}^3/\text{d}$) were investigated. When the recovery rate was set to be 85%, interception rates of COD_{Mn}, total aluminum, TDS and total hardness were $(74.0 \pm 6.0)\%$, $(96.8 \pm 2.4)\%$, $(24.6 \pm 1.5)\%$ and $(30.5 \pm 2.7)\%$, respectively, and the average interception rate of 15 kinds of trace organic compounds was 92.4%. After optimizing the process parameters, the recovery rate could reach to 90% with operation flux of $16 \sim 18 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and chemical cleaning cycle of three months without adding inhibitor. The operational cost was 0.247 yuan/ m^3 , indicating that the process was green and economy with high water recovery rate.

Key words: drinking water advanced treatment; low-pressure nanofiltration membrane; trace

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201001)

通信作者: 李天玉 E-mail: bsy_litianyu@126.com

organic compounds (TrOCs); interception rate

水质标准的发展可分为卫生、安全和健康3个阶段^[1],水质标准的发展反映了人类对高品质饮用水的追求。随着经济的快速发展、人类活动的加剧以及高度城市化,水源水中各种污染物(重金属、新兴污染物)频频检出,危害饮用水安全^[2-4]。常规的饮用水处理工艺去除效率有限,在很多情况下已无法满足出水标准的要求^[5]。

纳滤是一种以压力为驱动力,用于脱除多价离子、部分一价离子和分子质量为200~1 000 u有机物的膜分离过程^[6]。因其具有操作压力低,出水水质好,对无机离子、有机物和病毒均有良好的分离效果等优势,所以被广泛用于水质改善、水软化、污水处理及回用、染料和重金属的浓缩等方面^[7-8]。与传统纳滤膜相比,低压纳滤膜具有更低的操作压力(<0.5 MPa),在同等操作压力下具有较高的产水量^[9],在再生水深度处理、饮用水深度处理领域均具有广阔的应用前景^[10-11]。

笔者搭建了一套中试装置,采用碧水源低压纳滤膜(商品名简称DF膜),考察了DF膜对关键污染物的截留性能及其在实际运行中的最佳参数,进一步验证该技术在给水深度处理中的经济性和适用性,以期为今后水厂的升级改造提供技术参考。

1 试验材料与方法

1.1 工艺流程

试验在江苏某自来水厂进行,该水厂以长江水为水源,现有净水工艺为“预臭氧→混凝→沉淀→后臭氧→炭滤→砂滤”。以该水厂沉淀池出水为DF膜系统的进水,工艺流程如图1所示。

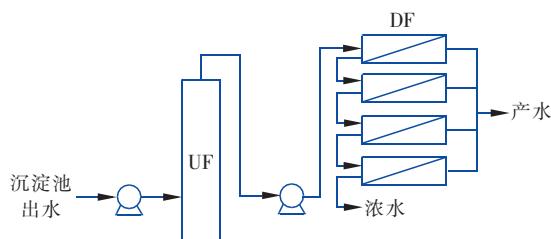


图1 DF膜中试装置的工艺流程

Fig. 1 Flow chart of DF membrane pilot-scale test system

1.2 DF膜中试装置

DF膜中试装置设计产水量为50 m³/d,其中,超滤单元采用碧水源公司生产的3支浸没式超滤膜组件,每支膜组件面积为70 m²,主要用于截留水中

的胶体、悬浮物。

纳滤膜采用碧水源公司生产的4支8040型号的DF30膜串联,其中单支膜面积为37 m²。所用DF30膜在0.35 MPa、15%回收率下对PEG200、PEG400的截留率分别是91%和98.6%,在0.48 MPa、15%回收率下对Ca²⁺和SO₄²⁻的截留率分别为35%和96.5%。

1.3 分析项目及方法

COD_{Mn}、总硬度参照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2006)测试。总铝采取先酸化再测试的方法,采用ICP-OES光谱仪测定。pH值和总溶解性固体(TDS)分别采用pH计和便携式TDS仪测定。

微量有机物(农药、抗生素等)标准品由Sigma公司提供,甲醇、乙腈和甲酸均为色谱级;所有试验用水均为超纯水;超高效液相色谱质谱联用仪(UPLC-MS/MS, Agilent公司),色谱柱为C18色谱柱,2.1 mm×150 mm,2.7 μm。

前处理方法:水样首先使用0.45 μm的玻璃纤维滤膜去除颗粒物,然后通过固相萃取和HLB柱串联富集,10 mL甲醇洗脱,氮吹定容至0.5 mL待测。液质条件:Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS质谱分析,进样量为2 μL,离子源采用电喷雾离子源(ESI+),多反应监测(MRM)模式分析。正离子模式下流动相A:0.1%甲酸水溶液,流动相B:乙腈,梯度洗脱,流速为0.3 mL/min^[12]。

采用标准化产水量变化趋势作为衡量系统运行稳定性指标,计算公式^[13]如下:

$$Q_s = \frac{P_{fs} - \frac{\Delta P_s}{2} - P_{ps} - \pi f c_s}{P_{fo} - \frac{\Delta P_o}{2} - P_{po} - \pi f c_o} \times \frac{TCF_s}{TCF_o} \times Q_o \quad (1)$$

式中:P_f为进水压力;ΔP为系统压降;P_p为产水压力;πfc为进水与浓水间平均渗透压;TCF为温度校正系数;Q为产水流量;下标s为标准状况下;下标o为运行状况下。

2 结果与讨论

2.1 纳滤对水质指标的截留效果

2.1.1 常规水质指标的截留

为考察该DF膜系统对水质的净化效果,在设

计回收率85%、通量 $16\sim18\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 下运行1个月,取样测试进、产水中关键水质指标浓度,结果如图2所示。

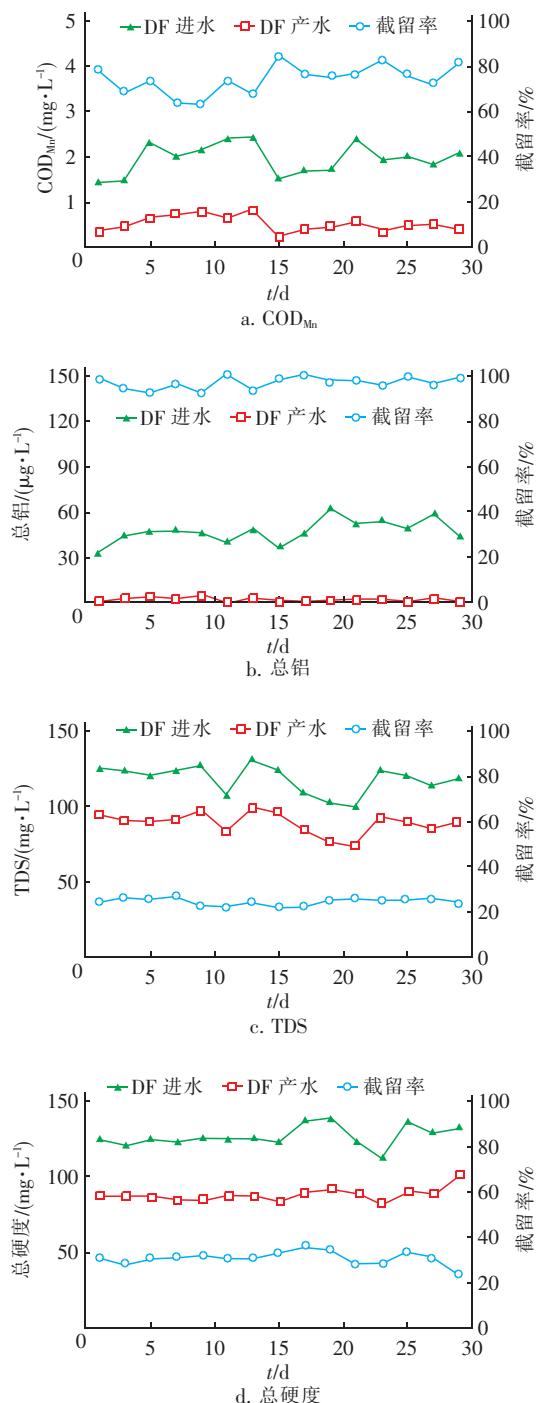


图2 常规水质指标的截留效果

Fig. 2 Interception effect of conventional water quality indicators

由图2可知,DF膜系统进水COD_{Mn}浓度为 $1.44\sim2.40\text{ mg/L}$,产水为 $0.24\sim0.80\text{ mg/L}$,截留

率为($74.0\pm6.0\%$)%。水中有机物是消毒副产物的主要前体物,在加氯消毒过程中可产生三卤甲烷、卤乙酸等消毒副产物,具有“致癌、致畸”等风险^[14],因此,水中残留的有机物浓度越低,加氯消毒时产生消毒副产物的风险也就越低。铝是一种对人体健康有害的元素,可在人体内蓄积并产生慢性毒性,如引起中枢神经功能紊乱,对免疫功能有明显抑制作用,还具有胚胎毒性和致畸性等^[15]。给水处理中,铝主要来源于混凝过程中含铝混凝剂的残留。本研究中DF膜系统进水(沉淀池出水)总铝的浓度范围为 $32.3\sim62.2\text{ }\mu\text{g/L}$,产水浓度范围为 $0.14\sim4.3\text{ }\mu\text{g/L}$,DF膜系统对其截留率为($96.8\pm2.4\%$),产水浓度远低于国标限值(0.2 mg/L)。系统进水中总溶解性固体和总硬度分别是 $100\sim132$ 、 $113\sim139\text{ mg/L}$,DF膜系统对二者的截留率较低,仅为($24.6\pm1.5\%$)和($30.5\pm2.7\%$),也就是说,产水中总硬度较高,意味着Ca²⁺、Mg²⁺等矿物质离子被较好地保留在产水中。由此可见,该DF膜系统对COD_{Mn}、总铝等截留率较高,同时保留了Ca²⁺、Mg²⁺等矿物质离子。

2.1.2 痕量有机物(TrOCs)的截留

对DF膜系统进出水中痕量有机物如药品及个人护理品(PPCPs)、内分泌干扰物(EDCs)、持久性有机物(POPs)等91项指标进行检测分析,共检出15种痕量有机物(TrOCs)。对检出率>50%的物质的截留情况如表1所示。

表1 痕量有机物的检出情况和DF膜对其截留效果

Tab. 1 Detection of trace organic compounds and interception effect of DF membrane

项 目	物 质	检 出 率 / %	纳 滤 进 水 / (ng · L⁻¹)	平 均 去 除 率 / %
内 分 泌 干 扰 物 (EDCs)	草不绿	100	20.9~77.3	100
	稻瘟灵	100	40.9~49.8	99
	莠去津	100	57.2~123.9	89
药 物 及 个 人 护 理 品 (PPCPs)	磺胺甲恶唑	64	1.7~49	88
	磺胺嘧啶	55	3.8~20.3	86

由表1可见,对于这些检出率较高的5种物质,纳滤进水浓度为 $1.7\sim123.9\text{ ng/L}$,分子质量处于 $215.7\sim314.4\text{ u}$,对草不绿、稻瘟灵、莠去津、磺胺甲恶唑和磺胺嘧啶的截留率分别为100%、99%、89%、88%、86%,平均截留率为92.4%。产水中绝大部分TrOCs浓度< 10 ng/L ,处于较为安全的浓度水平,这表明该DF膜系统可以有效去除水中的抗

生素、农药以及个人护理用品,对于保障饮用水安全能够发挥重要作用。对于TrOCs的截留机理,于水利^[16]指出纳滤膜突出特点是具有纳米级带电微孔,由此决定了纳滤膜对溶质的截留需同时考虑筛分、电荷效应以及介电截留作用,这也解释了对于分子质量<200 u的痕量有机物,通过电荷排斥等作用仍然可以较好地去除。

2.2 DF 纳滤系统运行参数的优化

2.2.1 系统回收率

回收率是衡量系统产出净水多少的关键指标,回收率低则说明得到的净化水较少,排放的废水较多,浪费水资源;回收率高,则污染速率加快,影响DF膜系统的运行成本及稳定运行效果。中试中,在不投加任何酸或阻垢剂等化学药剂的情况下,以30 d作为评价周期,以标准化产水量的变化作为衡量指标,考察了DF膜系统在不同回收率下的运行稳定性,以期确定最佳回收率。DF膜系统在85%、90%、95%回收率,16~18 L/(m²·h)通量下的运行情况如图3所示。

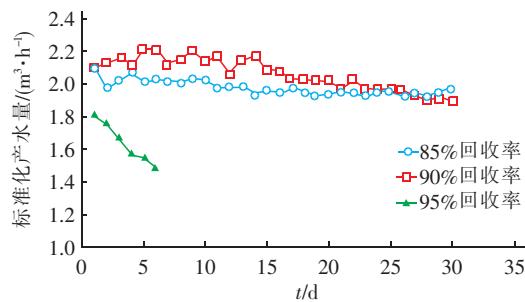


图3 回收率对标准化产水量的影响

Fig. 3 Effect of different recovery rates on standardized water yield

系统回收率为85%时,DF膜系统在评价周期内标准化产水量由2.10 m³/h下降至1.97 m³/h,衰减6%。90%回收率下,运行相同时间,标准化产水量衰减10%。提高回收率至95%时,DF系统标准化产水量快速下降,仅运行6 d,标准化产水量就下降18%,无法稳定运行。由此表明,在该水质条件下,DF膜系统不添加阻垢剂可实现90%回收率的稳定运行。回收率的提高意味着浓水侧污染物浓度升高,浓水结垢倾向趋势增强,进而加速了DF膜产水量的衰减。薛涛等^[17]研究表明,随着回收率的升高,浓水侧钙盐沉淀的种类及浓度升高趋势增大。当回收率>90%时,存在CaCO₃、Ca₃(PO₄)₂、CaSO₄

等结垢倾向,导致系统在高回收率下无法稳定运行。

2.2.2 运行通量

在90%系统回收率且无阻垢剂的条件下,考察膜运行通量的适宜范围。以标准化产水量的变化作为运行稳定性的参考依据,分别对比16~18、18~20、20~22 L/(m²·h)3个通量范围的运行情况,结果如图4所示。在运行的1个月内,采用16~18 L/(m²·h)通量运行时,标准化产水量衰减17%,18~20和20~22 L/(m²·h)通量下,标准化产水量衰减较快,分别为25%和28%。通量的提高意味着需要更大的驱动力。随着通量的提高,单位时间内透过膜的水量逐渐增加,而单位时间内透过的盐类离子量却没有变化,则膜表面的污染物浓度更高,膜污染速率加快,表现为系统标准化产水量的下降。因此,在该纳滤系统中,适宜的通量范围为16~18 L/(m²·h)。

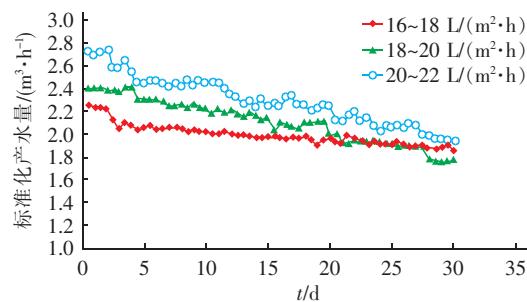


图4 不同通量对标准化产水量的影响

Fig. 4 Effect of different flux on standardized water yield

2.2.3 清洗恢复效果

DF膜系统采用回收率90%、通量16~18 L/(m²·h)的参数运行3个多月,标准化产水量从2.25 m³/h降至1.39 m³/h,衰减38.2%(>30%),对膜进行化学清洗。

根据小试药剂筛选结果,采用1.5%柠檬酸和0.8%EDTA+0.1%NaOH清洗液对DF膜系统进行清洗。先采用柠檬酸清洗膜面无机污染,之后采用EDTA+NaOH清洗膜面的有机复合污染,清洗后膜比通量和新膜初始膜比通量分别为78、80 L/(m²·h·MPa),膜的清洗恢复率达97.5%,膜比通量基本恢复,表明清洗较为完全。综上,DF纳滤系统稳定运行周期可达3个月,需采取一次化学清洗。

2.3 经济分析

采用优化后的运行参数,估算10 000 m³/d设计规模的净水厂中纳滤单元的运行费用。其中动力

费用为 $0.242 \text{ 元}/\text{m}^3$,化学清洗药剂费用为 $0.005 \text{ 元}/\text{m}^3$,则产生的直接运行费用预计为 $0.247 \text{ 元}/\text{m}^3$ [其中电费单价为 $0.65 \text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$]。与现有常规的深度处理技术相比,低压纳滤膜的运行费用稍高于臭氧-活性炭的运行费用($0.15 \sim 0.24 \text{ 元}/\text{m}^3$ ^[18-19])。考虑到低压纳滤技术规模化应用后运行费用还有降低空间,则该项技术具有较高的经济可行性。

3 结论

采用以低压纳滤为核心的深度处理技术,通过中试考察了DF膜系统对关键污染物的截留效果,优化了工艺运行参数,可得到如下结论:

① DF膜系统对COD_{Mn}和总铝的截留率分别为 $(74.0 \pm 6.0)\%$ 、 $(96.8 \pm 2.4)\%$,对TDS、总硬度的截留率分别为 $(24.6 \pm 1.5)\%$ 和 $(30.5 \pm 2.7)\%$ 。对检出的15种痕量有机物平均截留率为92.4%。

② 在不添加阻垢剂的前提下,系统回收率为90%,适宜通量为 $16 \sim 18 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,运行较为稳定,清洗周期为3个月左右,清洗恢复率可达到97.5%。

③ 基于优化后运行参数,估算纳滤单元直接运行费用为 $0.247 \text{ 元}/\text{m}^3$,具有较高的实用性和经济可行性。

综上,低压纳滤技术可有效去除水中的痕量有机物和部分无机离子,同时保留一部分Ca²⁺、Mg²⁺等矿物质离子。工艺绿色经济,是一种具有良好应用前景的给水深度处理技术。

参考文献:

- [1] 刘文君,王小冉,王占生. 饮用水水质标准的发展:从卫生、安全到健康的理念[J]. 给水排水,2017,43(10):1-3,61.
Liu Wenjun, Wang Xiaomao, Wang Zhansheng. Development of drinking water quality standards: From hygiene, safety to health [J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43(10):1-3,61 (in Chinese).
- [2] 朱慧峰. 黄浦江上游水源中锑的分布与处置对策[J]. 净水技术,2018,37(5):25-32.
Zhu Huifeng. Distribution and control countermeasures for antimony in water source of Huangpu River upper stream [J]. Water Purification Technology, 2018, 37(5):25-32 (in Chinese).
- [3] 孙瑞. 全氟化合物在上海市典型环境介质和非暴露人群血清中赋存及污染特征研究[D]. 上海:上海大学,2017.

Sun Rui. Preliminary Studies on Perfluorinated Compounds in Various Typical Environmental Media and Non-occupational Human Serum of Shanghai [D]. Shanghai: Shanghai University, 2017 (in Chinese).

- [4] Hu X L, Bao Y F, Hu J J, et al. Occurrence of 25 pharmaceuticals in Taihu Lake and their removal from two urban drinking water treatment plants and a constructed wetland[J]. Environ Sci Pollut Res, 2017, 24(17):14889-14902.
- [5] 吴玉超,陈吕军,兰亚琼,等. 某微污染水源自来水厂的纳滤深度处理效果研究[J]. 环境科学,2016,37(9):3466-3472.
Wu Yuchao, Chen Lüjun, Lan Yaqiong, et al. Performance of nanofiltration for improving the drinking water quality in a water supply plant with micropolluted water resource [J]. Environmental Science, 2016, 37(9):3466-3472 (in Chinese).
- [6] GB/T 20103—2006,膜分离技术 术语[S]. 北京:国家标准出版社,2006.
GB/T 20103 - 2006, Technical Terms for Membrane Separation [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
- [7] Yangali-Quintanilla V, Sadmani A, McConville M, et al. Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes[J]. Water Res, 2009, 43(9):2349-2362.
- [8] 张平允,殷一辰,周文琪,等. 纳滤膜技术在饮用水深度处理中的应用现状[J]. 净水技术,2017,36(10):23-34.
Zhang Pingyun, Yin Yichen, Zhou Wenqi, et al. Application and present situation of nanofiltration (NF) technology in drinking water advanced treatment [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(10):23-34 (in Chinese).
- [9] 张宇峰. 超低压高通量聚哌嗪均苯三甲酰胺/聚砜纳滤复合膜的研究[D]. 天津:天津工业大学,2004.
Zhang Yufeng. Study on the Preparation of Polypiperazine Trimesoyl Amide/Polysulfone Nanofiltration Composite Membrane of Ultra Low Operating Pressure and High Permeating Flux [D]. Tianjin:Tiangong University, 2004 (in Chinese).
- [10] Sedlak D L. The unintended consequences of the reverse osmosis revolution[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(34):11-18.

- (8):3999–4000.
- [11] 张恒亮,段亮,姚美辰,等. 膜生物反应器–超低压纳滤组合工艺处理城镇污水[J]. 环境工程技术学报, 2019, 9(1):21–27.
Zhang Hengliang, Duan Liang, Yao Meichen, et al. Study on membrane bioreactor – ultra low-pressure selective nanofiltration for municipal wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(1):21–27 (in Chinese).
- [12] 冉韵竹,齐维晓,李静,等. 超高效液相色谱–串联质谱法同时测定水中13种药品与个人护理品[J]. 环境化学, 2018, 37(2):255–263.
Ran Yunzhu, Qi Weixiao, Li Jing, et al. Simultaneous determination of 13 pharmaceuticals and personal care products in water using UPLC – MS/MS [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(2):255–263 (in Chinese).
- [13] 王晓琳,丁宁. 反渗透和纳滤技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
Wang Xiaolin, Ding Ning. Technology and Application of Reverse Osmosis and Nanofiltration [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005 (in Chinese).
- [14] 卢小艳,蔡广强,刘丽君,等. 南方某河流原水中消毒副产物前体物的季节性变化[J]. 中国给水排水, 2015, 31(11):51–55.
Lu Xiaoyan, Cai Guangqiang, Liu Lijun, et al. Seasonal variation of disinfection by-products precursors of river source water [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(11):51–55 (in Chinese).
- [15] 张加玲,刘桂英. 铝对人体的危害、铝的来源及测定方法研究进展[J]. 临床医药实践, 2005, 14(1):3–6.
Zhang Jialing, Liu Guiying. The harm of aluminum to human body, the source of aluminum and the research progress of determination method [J]. Proceeding of Clinical Medicine, 2005, 14(1):3–6 (in Chinese).
- [16] 于水利. 基于纳滤膜分离的健康饮用水处理工艺[J]. 给水排水, 2019, 45(4):12–14, 23.
Yu Shuili. A healthy drinking water treatment process based nanofiltration membrane separation [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45(4):12–14, 23 (in Chinese).
- [17] 薛涛,张彩云,刘云霞,等. 纳滤高品质再生水工程中钙盐结垢倾向分析[J]. 中国给水排水, 2017, 33(21):25–28.
Xue Tao, Zhang Caiyun, Liu Yunxia, et al. Analysis of calcium salts scaling tendency in a nano-filtration project for high quality reclaimed water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(21):25–28 (in Chinese).
- [18] 王海亮,周云. 上海市某水厂臭氧–生物活性炭技术的应用分析[J]. 中国给水排水, 2010, 26(22):11–13.
Wang Hailiang, Zhou Yun. Application of ozonation/biological activated carbon technology in a WTP in Shanghai [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(22):11–13 (in Chinese).
- [19] 罗本福,杨曦. 城市自来水厂深度处理工艺中臭氧设计参数的取值及成本分析[J]. 水处理技术, 2012, 38(12):54–56.
Luo Benfu, Yang Xi. Design value research and cost analysis of ozone uses in city water plant deep treatment process [J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(12):54–56 (in Chinese).



作者简介:谢喜平(1972—),男,江苏太仓人,硕士,高级工程师,长期从事自来水厂运行管理工作,熟悉净水厂处理工艺。

E-mail:xxp3528@163.com

收稿日期:2019–07–12