

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.07.005

纳滤膜去除水中有机物及提高产水率的生产性试验

颌亚玮¹, 徐振峰^{1,2}, 裘嘉琪^{1,3}, 张刚⁴, 刘宏远¹, 孙海平⁴,
朱海涛⁴

(1. 浙江工业大学 土木工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江省城乡规划设计研究院, 浙江 杭州 310030; 3. 宁波市城建设计研究院有限公司, 浙江 宁波 315000; 4. 嘉兴市水务集团有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

摘要: 为解决浙江省某水厂现有混凝沉淀—臭氧/活性炭工艺无法进一步去除水中有机物的问题,开展了处理规模为12 m³/h的纳滤系统(三段式纳滤膜单元)以及反渗透单元处理纳滤系统浓水的生产性试验,研究了4种型号纳滤膜(A、B、C、D)的产水水质以及反渗透提高系统产水率的效果。结果表明,纳滤单元在回收率为90%的条件下,对原水中COD_{Mn}、TOC和UV₂₅₄的去除率均在78%以上,产水COD_{Mn}、TOC和UV₂₅₄分别在0.45 mg/L、0.50 mg/L和0.004 cm⁻¹以下;系统出水经消毒后未检出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定的16种消毒副产物,对三卤甲烷生成势和卤乙酸生成势的去除率在89%以上。纳滤膜还能去除水中TDS和总硬度,改善口感。反渗透单元可将纳滤系统产水率提高至97.5%。纳滤系统及反渗透单元的总运行成本估算为1.28元/m³,但浓水如何无害化处置是今后在纳滤工程中还需考虑的问题。

关键词: 纳滤; 有机物; 纳滤浓水; 反渗透; 消毒副产物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)07-0029-06

Productive Test on Nanofiltration Membrane to Remove Organic Matter from Water and Improve Water Production Rate

XIE Ya-wei¹, XU Zhen-feng^{1,2}, QIU Jia-qi^{1,3}, ZHANG Gang⁴, LIU Hong-yuan¹,
SUN Hai-ping⁴, ZHU Hai-tao⁴

(1. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. Zhejiang Urban and Rural Planning Design Institute, Hangzhou 310030, China; 3. Ningbo Urban Construction Design and Research Institute Co. Ltd., Ningbo 315000, China; 4. Jiaxing Water Investment Group Co. Ltd., Jiaxing 314000, China)

Abstract: In order to solve the problem that the existing coagulation precipitation and ozonation/activated carbon process in a water treatment plant in Zhejiang Province could not further remove organic matter in the water, a productive experiment was carried out on nanofiltration system with the treatment scale of 12 m³/h (three-stage nanofiltration membrane unit) and reverse osmosis unit was used to treat the concentrated water of nanofiltration system. The treated water quality of four types of nanofiltration membranes (A, B, C and D) and the effect of improving the water yield of the system by reverse osmosis

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201004)

通信作者: 刘宏远 E-mail: lhyzyy@zjut.edu.cn

were studied. The results showed that the removal rates of COD_{Mn} , TOC and UV_{254} in raw water were above 78% at the recovery rate of 90%, and the COD_{Mn} , TOC and UV_{254} in produced water were below 0.45 mg/L, 0.50 mg/L and 0.004 cm^{-1} , respectively. After disinfection, 16 kinds of disinfection by-products were not detected in the water according to the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2022), and the removal rate of the trihalomethane formation potential and haloacetic acid formation potential was over 89%. Nanofiltration membrane could also remove TDS and total hardness from water to improve taste. The reverse osmosis unit could increase the water yield of nanofiltration system to 97.5%. The total operation cost of nanofiltration system and reverse osmosis unit was estimated to be 1.28 yuan/ m^3 , but how to dispose concentrated water is still a problem to be considered in the future.

Key words: nanofiltration; organic matter; nanofiltration concentrated water; reverse osmosis; disinfection by-products

微污染水源水中有机物的去除是饮用水处理领域的研究热点。研究表明,臭氧/生物活性炭(O_3/BAC)仅去除了沉后水中20%~30%的 COD_{Mn} ^[1],出水中仍可能含有1~3 mg/L有机物(以 COD_{Mn} 计)未被氧化分解^[2],而这些有机物分子质量小,几乎不能被微滤和超滤膜所截留^[3]。纳滤能有效去除水中有机物,是给水厂去除小分子有机物的可选工艺。

浙江某水厂以河网水为水源,现有混凝沉淀—臭氧/活性炭工艺可以将 COD_{Mn} 降低至1.5 mg/L,但按水厂远期规划稳定降至0.5 mg/L以下仍存在一定差距。为此采用处理规模为12 m^3/h 的纳滤系统,研究了4种不同品牌不同型号的纳滤膜的出水水质,并考察了采用反渗透膜处理纳滤浓水提高系统产水率的可行性,以期为纳滤工程提供参考。

1 试验装置与方法

1.1 生产性试验装置

生产性试验装置由纳滤系统(三段式纳滤单元)和反渗透单元组成,工艺流程见图1。

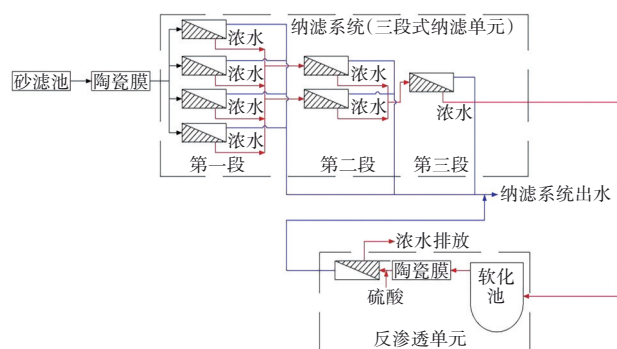


图1 工艺流程

Fig.1 Flow chart of NF and RO system

三段式纳滤单元内共有42支卷式聚酰胺纳滤膜,其膜元件支数比例为4:2:1,进水量为12 m^3/h ,回收率为90%。设置了1套纳滤系统,并通过更换膜壳中的膜元件来实现研究不同型号纳滤膜的目的。4种不同型号纳滤膜的主要性能参数见表1。

表1 各型号纳滤膜性能参数

Tab.1 Performance parameters of various types of nanofiltration membranes

项 目	A	B	C	D
产水量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	9.45	11	9.5	7.5
有效膜面积/ m^2	7.6	8.4	7.9	8.4
操作压力/MPa	0~4.1	0~4.1	0~4.1	0~4.1
进水 pH	3~10	3~11	2~11	3~10
进水最高温度/ $^{\circ}\text{C}$	45	45	45	45

为提高纳滤系统产水率,采用反渗透单元对纳滤系统产生的浓水进行二次处理。反渗透单元由预处理装置(药剂软化+1 μm 陶瓷膜)和反渗透装置组成。反渗透单元采用6支同型号的反渗透膜串联,进水量为1.2 m^3/h ,回收率为75%。反渗透膜的主要性能参数:膜材质为聚酰胺,有效过滤面积为7.0 m^2 ,操作压力范围为0~4.1 MPa,进水pH范围为2~11,进水最高温度为45 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 原水水质和目标水质

该水厂处理工艺为混凝沉淀—臭氧/活性炭—砂滤—消毒。试验原水取自砂滤池出水,水质参数见表2。按试验要求确定目标水质如下: $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 0.5 \text{ mg/L}$ (对标浙江省某优质水源水厂出厂水); $\text{TOC} \leq 0.5 \text{ mg/L}$ (对标日本东京都的目标水质指标)^[4];浊度 $<0.1 \text{ NTU}$ (2018版《浙江省城市供水现

代化水厂评价标准》)。

表2 原水水质

Tab.2 Nanofiltration influent water quality

项目	范围	均值	项目	范围	均值
水温/℃	9~33	22	总硬度/ (mg·L ⁻¹)	108.10~ 168.74	138.34
COD _{Mn} / (mg·L ⁻¹)	1.48~2.53	1.60	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	362~597	469
TOC/ (mg·L ⁻¹)	1.32~3.98	2.24	氟化物/ (mg·L ⁻¹)	0.37~0.45	0.41
UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	0.025~ 0.052	0.035	硫酸盐/ (mg·L ⁻¹)	43.74~ 68.43	54.32
TDS/ (mg·L ⁻¹)	104~284	215	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	<0.02	<0.02

1.3 分析项目及方法

常规指标参照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2006)与《水和废水监测分析方法》(第4版)进行检测;三维荧光光谱(EEM)采用F-97荧光分光光度计测定;三卤甲烷生成势和卤乙酸生成势分别为水样在高投氯量(20 mg/L)和长反应时间(72 h)条件下生成三卤甲烷和卤乙酸的量^[5],采用气相色谱(HZHX-C/SB022)检测。

2 结果与讨论

2.1 出厂水水质

以水厂水源水和出厂水为研究对象,选取2020年四个季度中各一天的数据,分析现有工艺的处理效果,结果见表3。

表3 水厂水源水和出厂水水质指标

Tab.3 Water quality index of source water and treated water

取样时间	水样	浊度/ NTU	COD _{Mn} / (mg·L ⁻¹)	TOC/ (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
2月27日	水源水	22.5	4.43	4.121	0.124
	出厂水	<0.1	1.34	1.942	0.048
6月8日	水源水	25.2	5.12	5.112	0.112
	出厂水	<0.1	1.32	2.548	0.032
10月13日	水源水	58.5	5.68	5.354	0.973
	出厂水	<0.1	1.48	3.827	0.029
12月17日	水源水	32.2	4.02	5.012	0.820
	出厂水	<0.1	1.12	2.712	0.025

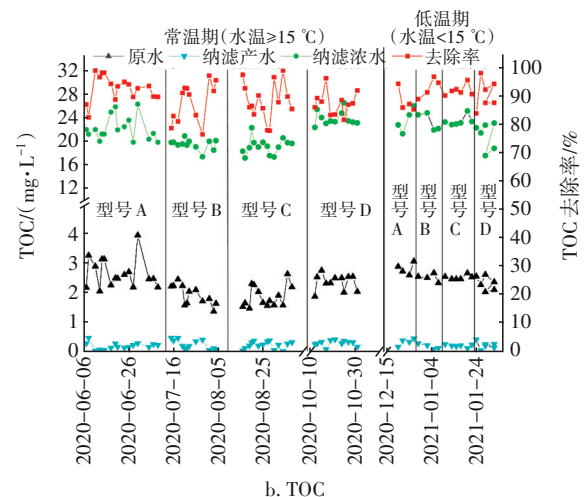
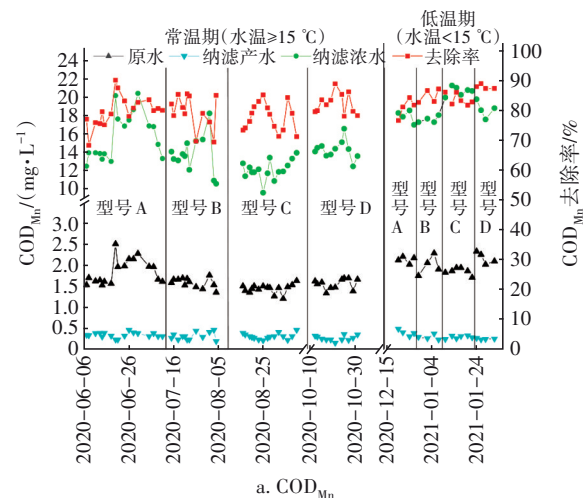
由表3可知,水厂常规+臭氧/活性炭深度处理对微污染水源水中COD_{Mn}、TOC、UV₂₅₄的总去除率分别为60.5%~74.2%、41.7%~52.9%、61.2%~71.4%。臭氧能够对有机物的不饱和键进行选择氧化,将

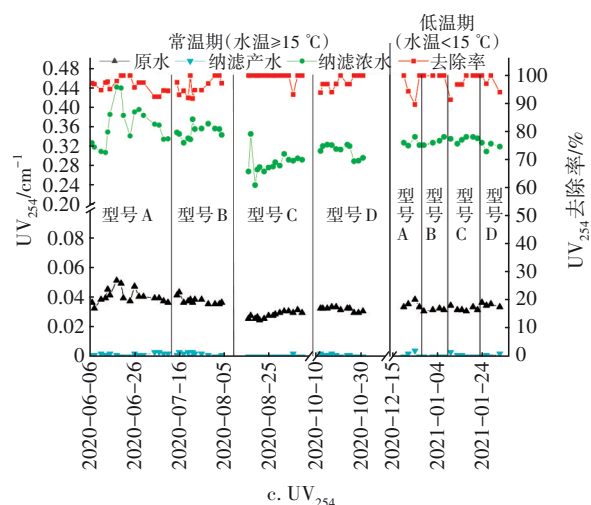
大分子有机物的结构破坏使其分解为小分子有机物,有利于后续活性炭滤池的生物降解和吸附。尽管O₃/BAC工艺可去除水中有机物,但出厂水中仍含有1~3 mg/L有机物(以COD_{Mn}表征)。这些有机物大多为小分子有机物,易被微生物利用,进而影响管网水的生物稳定性。

2.2 纳滤膜对有机物的去除效果

2.2.1 对COD_{Mn}、TOC和UV₂₅₄的去除效果

纳滤膜对COD_{Mn}、TOC和UV₂₅₄的去除效果如图2所示。原水COD_{Mn}、TOC和UV₂₅₄分别为1.48~2.53 mg/L、1.32~3.98 mg/L和0.025~0.052 cm⁻¹。4种型号纳滤膜产水的COD_{Mn}均稳定低于0.45 mg/L,平均去除率在78.0%以上;产水TOC为0.014~0.472 mg/L,平均去除率在90.0%左右;产水UV₂₅₄始终低于0.004 cm⁻¹,平均去除率在98.5%左右。这表明纳滤膜对COD_{Mn}、TOC和UV₂₅₄具有稳定的去除效果,可进一步去除水中未被O₃/BAC氧化吸附的有机物,是该水厂提高产水水质的有效技术手段。



图2 纳滤膜对 COD_{Mn} 、TOC和 UV_{254} 的去除效果Fig.2 Removal effect of COD_{Mn} , TOC and UV_{254} by nanofiltration membranes

2.2.2 对荧光有机物的去除效果

荧光光谱测定结果显示,原水的主要荧光峰集中在区域IV,说明主要为溶解性微生物代谢产物^[6],这类荧光有机物被认为是消毒副产物前体物的主要来源之一。对于4种型号纳滤膜产水而言,区域IV和区域V的荧光信号基本消失。采用荧光区域积分法(FRI)^[7]计算原水和4种型号纳滤膜产水的三维荧光光谱体积,结果见图3。可知,4种型号纳滤膜对水中荧光有机物的总去除率为85%~90%,具有良好的去除效果。

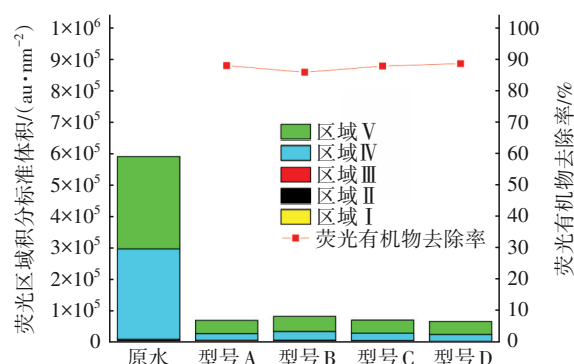


图3 纳滤膜对5个荧光区域有机物的削减

Fig.3 Removal of fluorescent organic matter in five fluorescence areas by nanofiltration membranes

2.2.3 对消毒副产物及生成势的去除效果

4种型号纳滤膜产水经消毒后均未检出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中规定的16种消毒副产物。表4是原水和纳滤产水的消毒副产物生成势。可知,纳滤膜B和C产水中一氯二溴甲烷

生成势、二氯一溴甲烷生成势和三氯乙酸生成势均低于检测限,而其他型号纳滤膜产水均有检出,但浓度接近检测限。同时,原水及各纳滤膜产水的三卤甲烷分别为1.620、0.085、0.036、0.033、0.061,去除率分别为95%、98%、98%、96%。由于三卤甲烷前驱物大都来自水中的天然有机物^[8],分子尺寸大于纳滤膜孔径,可以通过纳滤膜的物理截留作用得以高效去除。

表4 纳滤膜产水消毒副产物生成势

Tab.4 Comparison of NF membranes effluent disinfection by-product formation potential

项 目	原水	A	B	C	D
三氯甲烷生成势	118.6	3.1	1.9	2.0	2.3
一氯二溴甲烷生成势	9.2	0.4	<0.3	<0.3	0.4
二氯一溴甲烷生成势	33.5	1.6	<1	<1	1.1
三溴甲烷生成势	<6	<6	<6	<6	<6
二氯乙酸生成势	81	9	8	8	8
三氯乙酸生成势	59	2	<1	<1	2

2.3 纳滤膜对TDS和总硬度的去除效果

纳滤膜对TDS和总硬度的去除效果见图4。

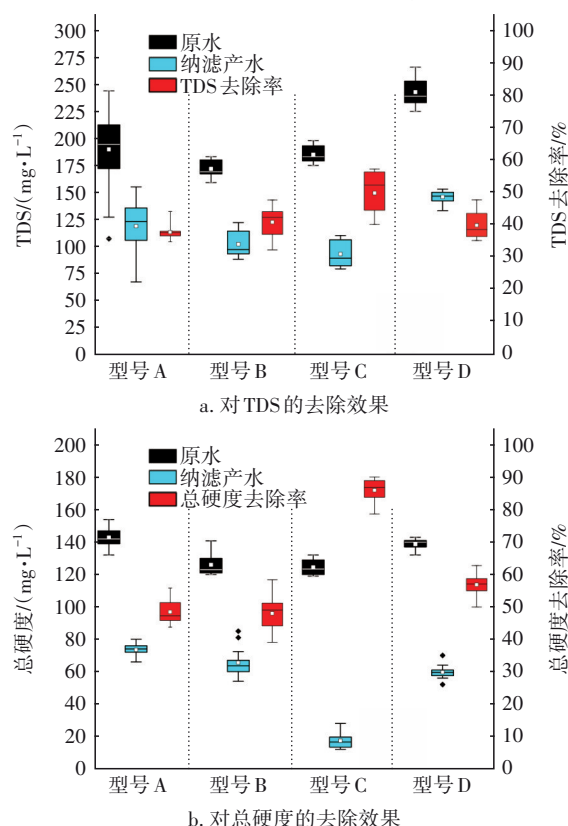


图4 纳滤膜对TDS和总硬度的去除效果

Fig.4 Removal effect of TDS and total hardness by nanofiltration membranes

原水 TDS 和总硬度分别为 117~266 mg/L 和 121.10~168.74 mg/L;4 种型号纳滤膜产水 TDS 和总硬度存在差异,去除率为 30%~90%。不同型号纳滤膜对无机离子的去除率不同,这归因于膜自身的物理化学性质(膜表面电荷和膜孔径等)和运行环境(操作压力和水温等)不同^[9]。4 种型号纳滤膜均能降低水中的离子浓度,减少了出水苦咸的风险,改善了口感。纳滤膜 A、B、D 的产水总硬度为 52.05~85.07 mg/L,保留了更多的钙镁离子,更适宜饮用。

2.4 水温的影响

温度对纳滤膜性能的影响见图 5。在进水量为 12 m³/h、回收率为 90% 的条件下,低温期(水温<15℃)与常温期(水温≥15℃)相比,4 种型号纳滤膜对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除率均有略微提升,这是因为低温期时原水 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 高于常温期,而产水 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 与常温期基本相同。同时,纳滤膜对 TDS 和总硬度的去除效果也有明显提升,这归因于盐离子是以水合离子的形式存在,温度升高会使得水合离子的半径减小,增大盐离子的透过率,从而导致常温期的脱盐率低于低温期,但是水温降低后纳滤膜装置的操作压力(能耗)增长了 32%~47%。

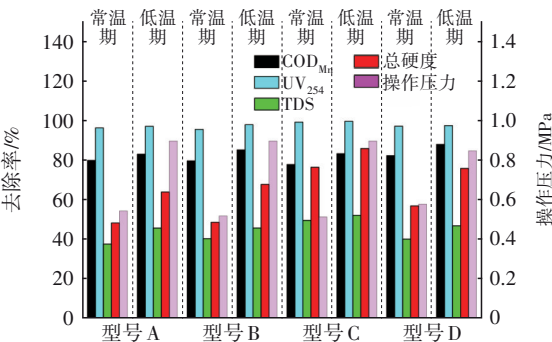


图 5 水温对纳滤膜性能的影响

Fig.5 Effect of water temperature on performance of nanofiltration membrane

2.5 反渗透单元的运行效果

根据课题组的研究结果^[10],确定药剂软化时 Ca(OH)₂ 和 Na₂CO₃ 的最佳投加量分别为 0.3 g/L 和 0.5 g/L,可将纳滤浓水的总硬度从 576.52~854.45 mg/L 降至 184.43~227.32 mg/L;纳滤浓水经过药剂软化和 1 μm 陶瓷膜预处理后,出水水质满足反渗透装置进水要求(SDI₁₅≤3.5,总硬度≤250 mg/L);确定反渗透装置操作压力为 0.9 MPa,回流比为 0.33,进水 pH 为 9,此时满足处理前端纳滤单元产生的

1.2 m³/h 浓水水量要求。

表 5 是反渗透单元和纳滤系统的出水水质。纳滤浓水的有机物和无机离子浓度较高,经过反渗透单元处理后,产水 COD_{Mn}、TOC 和 UV₂₅₄ 分别低于 0.40 mg/L、0.40 mg/L 和 0.002 cm⁻¹;反渗透产水总硬度、电导率和 TDS 平均浓度分别为 1.87 mg/L、13.59 μS/cm 和 9 mg/L,脱盐率达到 98% 以上,pH 为 7.03~8.12。虽然反渗透产水无机离子浓度低,但对纳滤系统出水水质影响不大,这是因为反渗透产水量仅占纳滤系统总产水量的 7.6%。这表明通过反渗透膜处理纳滤浓水可在保证出水水质达到要求的情况下,将纳滤系统产水率从 90% 提高至 97.5%。但纳滤系统仍然产生 0.3 m³/h 浓水,其水质(COD_{Mn}>40 mg/L)符合地表水 V 类水质标准,直接排放会对受纳水体的生态系统产生不良影响,带来一定的环境隐患。浓水含有较高浓度的难降解有机物和钙镁离子,可生化性差,需要经过合适的工艺处理(高级氧化、闪蒸等)。

表 5 反渗透单元和纳滤系统的处理效果

Tab.5 Treatment effect of RO and NF

项 目	纳滤浓水	反渗透产水	纳滤出水
浊度/NTU	0.176~0.328	<0.1	<0.1
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	11.59~13.96	0.23~0.31	0.24~0.40
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.290~0.355	0.000~0.001	0.002~0.004
TOC/(mg·L ⁻¹)	20.65~25.21	0.02~0.29	0.04~0.40
电导率/(μS·cm ⁻¹)	1 658~2 129	11.32~15.34	373~407
TDS/(mg·L ⁻¹)	770~990	7~13	181~201
总硬度/(mg·L ⁻¹)	576.52~854.45	1~2	49.92~58.52
pH	7.95~8.21	7.03~8.12	7.21~7.98

2.6 运行成本

各部分费用构成详见表 6。其中,纳滤系统使用的药剂有阻垢剂、氢氧化钠、柠檬酸,反渗透系统的药剂包括 Ca(OH)₂、Na₂CO₃、氢氧化钠、柠檬酸、硫酸;纳滤和反渗透的使用寿命均为 5 年。

表 6 运行成本分析

Tab.6 Running cost analysis 元

项 目	纳滤系统	反渗透系统
电费	236 520	78 840
药剂费	26 280	181 326
膜材料	120 000	14 000
合计	382 800	274 166

由于试验水泵功率和实际工程存在差异,同时设备、阀件和耗材的市场价格会发生变化,因此本

文运行成本估算仅作参考。纳滤系统运行5年所需费用约为38.28万元,处理水量为473 040 m³,运行成本为0.80元/m³。若考虑反渗透处理纳滤浓水费用,则总运行成本为1.28元/m³。

3 结论

① 4种型号纳滤膜均能进一步去除水中未被氧化吸附的有机物且效果稳定,同时,能够有效去除水中溶解性微生物代谢产物和腐殖酸类等荧光有机物,降低了生成消毒副产物的风险。

② 从去除有机物和保留水中钙镁离子的角度,纳滤膜A、B、D更适用于该水厂的纳滤工艺。

③ 反渗透膜处理纳滤浓水可进一步提高纳滤系统产水率,且能保证纳滤系统出水水质达到试验要求,但浓水的处置路径还需要进一步研究。

参考文献:

- [1] 沈恺乐,邓慧萍,沈冠杰.浙江省某水厂臭氧活性炭深度处理工艺运行效果分析[J].给水排水,2021,47(7):26-31.
SHEN Kaile, DENG Huiping, SHEN Guanjie. Operation effect analysis of ozone biological activated carbon advanced treatment process in a water plant in Zhejiang Province[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47(7): 26-31 (in Chinese).
- [2] 冯俊凯,陶辉,陈卫,等.不同水源下臭氧/生物活性炭运行参数的优化[J].中国给水排水,2020,36(9):47-51.
FENG Junkai, TAO Hui, CHEN Wei, et al. Optimizing operational parameters of O₃/BAC under different water sources[J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(9): 47-51 (in Chinese).
- [3] 吴成强,姚小波,曹平,等.超滤膜深度处理混凝沉淀和生物活性炭出水试[J].中国给水排水,2016,32(9):68-70.
WU Chengqiang, YAO Xiaobo, CAO Ping, et al. Treatment of effluent from coagulation sedimentation tank and biological activated carbon tank in waterworks by ultrafiltration membrane [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(9): 68-70 (in Chinese).
- [4] 董秉直,肖健,华建良,等.高品质饮用水的思考以及苏州实践[J].给水排水,2021,47(8):19-27.
DONG Bingzhi, XIAO Jian, HUA Jianliang, et al. View of high quality water and its practice in Suzhou [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47(8): 19-27 (in Chinese).
- [5] 蔡孝楠,刘宏远,朱海涛,等.纳滤膜处理微污染河网水中试研究[J].中国给水排水,2021,37(9):27-32.
CAI Xiaonan, LIU Hongyuan, ZHU Haitao, et al. Treatment of micro-polluted river water by nanofiltration membrane[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(9): 27-32 (in Chinese).
- [6] 孙婧,赵阁阁,张运波,等.高铁酸钾氧化去除DOM的影响因素及荧光光谱特性[J].中国给水排水,2021,37(23):21-27.
SUN Jing, ZHAO Gege, ZHANG Yunbo, et al. Influencing factors and fluorescence spectrum characteristics of DOM removed by potassium ferrate oxidation[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(23): 21-27 (in Chinese).
- [7] WEN C, PAUL W, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24):5701-5710.
- [8] HUANG H, ZHU H, GAN W, et al. Occurrence of nitrogenous and carbonaceous disinfection byproducts in drinkingwater distributed in Shenzhen, China [J] Chemosphere, 2017, 188: 257-264.
- [9] 杨丰瑞,王志,燕方正,等.纳滤用于一价/二价无机盐溶液分离研究进展[J].化工学报,2021,72(2):799-813.
YANG Fengrui, WANG Zhi, YAN Fangzheng, et al. Progress in separation of monovalent/divalent inorganic salt solutions by nanofiltration [J]. CIESC Journal, 2021, 72(2): 799-813 (in Chinese).
- [10] 徐振峰.饮用水纳滤及浓水处理生产性试验研究[D].杭州:浙江工业大学,2022.
XU Zhenfeng. Producing Study on Nanofiltration of Drinking Water and Its Concentrated Water Treatment [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2022 (in Chinese).

作者简介:颜亚玮(1988-),男,甘肃天水人,博士,副教授,主要从事水处理技术研究。

E-mail:xyw@zjut.edu.cn

收稿日期:2022-11-06

修回日期:2022-11-16

(编辑:李德强)