

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.19.004

应对苏北地区高硬度高碱度地表水的纳滤膜性能中试

王思琪¹, 王为民², 张涛¹, 段冬³, 张岩岗², 刘彦伶¹,
夏圣骥¹

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 北京赛诺水务科技有限公司,
北京 100083; 3. 上海市政工程设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200092)

摘要: 为探究超滤-纳滤组合工艺对苏北地区某地表水源水的净化效果,开展了纳滤膜性能中试研究,明确了水厂对纳滤膜的基本性能需求,探究了几款不同商品纳滤膜的性能差异。在水温为30℃左右、膜通量为20 L/(m²·h)和回收率为30%的条件下,致密型纳滤膜N2的运行压力(0.33 MPa)比疏松型纳滤膜N1高出近1倍,但其脱盐率(95%)明显高于N1(41%),且对硬度和碱度的去除效果更优。为解决烧水结垢问题,该水厂应采用致密型纳滤膜;当纳滤膜对硬度和碱度的去除率分别达到90%和80%以上时,可满足超滤和纳滤产水1:1勾兑后煮沸不结垢的需求。多款纳滤膜的平行测试表明,E膜对有机物、硬度和碱度的去除效果与N2膜接近,但运行压力较N2膜更低,在应对高硬度、高碱度水质时优势明显。

关键词: 纳滤; 中试; 高硬度; 高碱度; 膜性能

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)19-0025-06

Pilot Study on the Performance of Nanofiltration Membranes for Treating Surface Water with High Hardness and Alkalinity in Northern Jiangsu

WANG Si-qi¹, WANG Wei-min², ZHANG Tao¹, DUAN Dong³, ZHANG Yan-gang²,
LIU Yan-ling¹, XIA Sheng-ji¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Beijing Scinor Membrane Technology Co. Ltd., Beijing 100083, China; 3. Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to explore the water treatment efficiency of ultrafiltration-nanofiltration combined process in a water treatment plant in northern Jiangsu, a pilot study was carried out on the performance of nanofiltration membranes. The basic performance requirements of nanofiltration membranes were determined, and the performance differences of several different commercial nanofiltration membranes were explored. The results showed that the operating pressure (0.33 MPa) of the dense nanofiltration membrane (N2) was nearly double that of the loose nanofiltration membrane (N1) at temperature of about 30℃, the flux of 20 L/(m²·h) and the recovery rate of 30%, but the desalination rate of the N2 membrane (95%) was significantly higher than that of N1 (41%), along with better removal effects for hardness and alkalinity. In order to solve the scaling problem of boiling water, the water

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3200805)

通信作者: 刘彦伶 E-mail: liuyanling@tongji.edu.cn

treatment plant should adopt the dense nanofiltration membrane. When the removal rate of hardness and alkalinity of the nanofiltration membrane reaches more than 90% and 80% respectively, the equally blended produced water from ultrafiltration and nanofiltration could prevent scaling during boiling. Parallel tests of a variety of nanofiltration membranes showed that the removal effect of E membrane for organic matter, hardness and alkalinity was similar to that of N2 membrane, along with a lower operating pressure, which has obvious advantages in treating water with high hardness and high alkalinity.

Key words: nanofiltration; pilot study; high hardness; high alkalinity; membrane performance

硬水对人体健康存在潜在危害,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)要求生活饮用水的总硬度不得超出 450 mg/L 的限值。人体摄入过高含量的钙、镁会增加患高钙尿症的概率,导致机体功能异常^[1-2]。饮用水的硬度和碱度是近年来人们关注的热点水质指标,高硬度、高碱度所导致的“水垢”问题是居民投诉最多的饮用水水质问题之一^[3]。在我国,居民通常选择将水煮沸后再饮用,煮沸后钙、镁离子浓度有所下降,但是较高的硬度和碱度会使水管、加热器、锅炉等产生过多的水垢而令用户反感^[4]。膜技术作为深度处理工艺,有助于改善饮用水水质,降低水中的硬度和碱度,保障居民用水安全^[5-6]。

在饮用水处理中,纳滤(NF)是去除硬度和碱度的有效技术,同时还具有性能稳定、无需添加化学药剂和占地面积小等优点,在我国市政供水领域正得到快速发展和应用。由于纳滤工艺对进水水质有一定的要求,往往与不同的预处理工艺结合,如混凝、活性炭吸附和低压膜过滤等,在工程上应用最多的是将超滤(UF)或微滤(MF)作为纳滤的预处理工艺^[7-8]。此外,商品纳滤膜性质多样,需根据不同水源水质和处理需求合理选择。纳滤膜主要有全芳香型、半芳香型聚酰胺膜,前者脱盐率较高,后者根据膜性质差异,脱盐率在从低到高范围内都能实现。

苏北某水厂以河水为水源,该水源具有较高硬度和碱度,易导致居民烧水结垢问题,因此该水厂拟增建超滤-纳滤组合工艺。选择满足当地水源处理需求、同时运行能耗较低的纳滤膜是工程设计的关键环节。为此,通过现场中试进行纳滤膜性能比较,并筛选出满足要求的纳滤膜。考虑到居民烧水结垢受硬度和碱度的综合影响,中试通过对硬度脱

除率差异较大的两种膜进行对比,初步确定了水厂对硬度和碱度的去除要求。在此基础上,进一步考察了5种商品纳滤膜的净水效果和运行压力,为该水厂的科学选膜和后续工艺设计提供参考。

1 材料与方法

1.1 进水水质

中试地点位于苏北某水厂,水源为河水。原水经水厂常规处理工艺(混凝、沉淀、过滤、消毒)和超滤处理后作为纳滤进水。超滤工艺采用赛诺WTM500-P80压力式膜组件,超滤膜公称孔径为0.1 μm ,设计运行通量约70 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)。

试验时间为2022年6月和2023年1月,夏季期间水质指标如下:温度为29~31 $^{\circ}\text{C}$,电导率为658~822 $\mu\text{S}/\text{cm}$, COD_{Mn} 为1.0~4.0 mg/L,总碱度为121.1 mg/L,总硬度为172~207 mg/L;冬季期间水质指标如下:温度为5~10 $^{\circ}\text{C}$,电导率为482~708 $\mu\text{S}/\text{cm}$, COD_{Mn} 为0.96~1.4 mg/L,总碱度为118.2 mg/L,总硬度为154~171 mg/L。

运行期间,每日监测纳滤系统进水温度、电导率、 COD_{Mn} 等指标。根据国家标准检测方法, COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾滴定法测定,总硬度采用EDTA滴定法测定,总碱度采用盐酸滴定法测定,溶解性有机碳(DOC)采用总有机碳分析仪(SHIMADZU TOC-L CPH)测定,阴离子浓度由离子色谱仪(DIONEX ICS-5000)测定。由于原水碱度和硬度较高,未经进一步处理的出水在煮沸后会产生结垢和浮沫等现象,影响居民用水体验。

1.2 试验装置

纳滤膜比选试验采用平行测试装置(见图1),主体由两支平行布置的8寸(1寸约为3.33 cm)膜壳组成,进水端设有进水泵和高压泵,每支膜壳进水、浓水和产水管路上均设有流量调节阀、流量计、电

导率仪和压力表。各管路上均设有取样点。

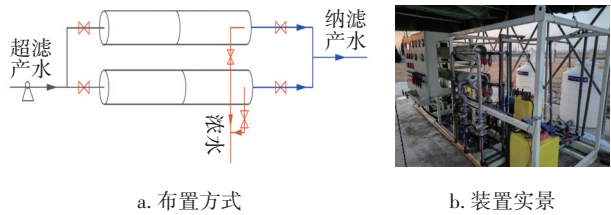


图1 膜平行测试装置
Fig.1 Equipment for membrane parallel tests

在进行平行测试试验时,每支膜壳里装填两支相同型号的 8 寸纳滤膜。上下两支膜壳装填不同型

号的纳滤膜元件,在进水泵或高压泵的作用下,超滤产水箱中的水同时流入两支膜壳中,在压力下过滤,通过调整每支膜壳进出水前的阀门来使两款膜的膜通量和回收率一致,即可平行对比膜元件的性能。

1.3 纳滤膜元件

试验所用纳滤膜的主要信息见表1(测试温度为 25 ℃,回收率为 15%)。其中,N1 为典型疏松型纳滤膜,N2 为典型致密型纳滤膜,两者对硬度的去除率差异较大。E、H、T、S 为后续与 N1 或 N2 进行比选的四款商品膜。

表1 试验纳滤膜型号规格
Tab.1 Specifications of tested nanofiltration membranes

膜型号	水通量/($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	有效面积/ m^2	截留率/%	测试条件	
				硫酸镁浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	压力/MPa
N1	47.3	37.2	97	2 000	0.48
N2	36.0	37.2	>97	2 000	0.48
E	43.5	37.2	>99	2 000	0.48
H	43.5	37.2	98	2 000	0.76
T	27.6	33.9	99	2 000	0.76
S	22.7	34.8	98	5 000	0.66

1.4 试验方案

试验分为两阶段。第一阶段为膜类型初步选择。选取两款对硬度去除差异较大的纳滤膜 N1 和 N2,在相同水质和运行工况下进行平行对比测试。记录和检测两款膜的进水压力、脱盐率、硬度和碱度去除率,并考察其产水在煮沸的情况下是否出现浮沫和结垢现象。若均未出现浮沫或结垢,且试验期间水质与历史最差水质时期的硬度和碱度差值不大时,可确定低硬度去除率纳滤膜能满足设计要求;若出现结垢,或虽未出现结垢但历史最差水质与试验期间水质相差较大时,选择高硬度去除率纳滤膜作为后续比选试验对标膜。另外,将 N2 纳滤膜的产水与超滤产水按不同比例进行勾兑,检测勾兑后水的硬度和碱度等参数,并取相同量的水煮沸,观察出现结垢的临界条件,确定达到不结垢要求时的水质参数。

第二阶段为膜性能优化比较。将不同品牌或型号的纳滤膜(E、S、H 和 T)与第一阶段选出的对标膜(N1 膜或 N2 膜)在相同水质条件和工况下进行平行测试,筛选出满足第一阶段确定的参数要求的纳滤膜,并比较膜性能。试验期间,每天监测进水

SDI₁₅ 值、膜运行压力,检测进水和产水的硬度、碱度、COD_{Mn} 以及相关离子指标。

在夏季和冬季各测试一次,夏季连续测试 7 d 以比较膜性能:第 1 天,装膜并连续运行以冲洗掉保护液;第 2~5 天,测试膜通量和脱盐率;第 6 天,不加阻垢剂运行 1 d 后进行化学清洗;第 7 天,运行半天后拆膜。其中,化学清洗依次采用 0. 20% 盐酸和 0. 10% 氢氧化钠作为清洗剂。冬季测试 1 d,主要评估膜对低温水的适应性。试验期间通过流量调节阀使两支膜壳的膜通量均为 20 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),回收率均为 30%,比较两款膜的进水压力。

2 结果与讨论

2.1 疏松型/致密型纳滤膜性能比较

第一阶段平行对比测试了疏松型纳滤膜 N1 和致密型纳滤膜 N2,二者的脱盐性能具有明显差异。在水温为 30 ℃左右、膜通量为 20 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、回收率为 30% 的条件下,N1、N2 膜的进水压力分别约为 0. 17、0. 33 MPa,后者约为前者的 2 倍。N1 作为疏松型纳滤膜,节能优势明显。N2 膜对硬度和碱度的去除率明显高于 N1 膜,N1 膜对硬度和碱度的去除率分别为 48%~54%、32%~37%,而 N2 膜高达 98%~

99%和92%~95%。两款膜对二价阴离子硫酸根的去除率均达到了99%。此外,N1膜的总脱盐率为33%~41%,明显低于N2膜的93%~95%。疏松型和致密型纳滤膜在去除硬度和碱度方面的差异主要与膜孔径大小有关。

2.2 纳滤产水及勾兑水煮沸结垢情况

考虑到仅采用超滤工艺,出水水质无法达到煮沸不结垢的需求,而全部采用超滤-纳滤组合工艺处理的成本较高,因此该水厂拟采用超滤与纳滤产水按1:1勾兑供水(即纳滤规模为超滤规模的一半)的技术方案。为探究纳滤产水煮沸结垢情况,取1.7 L的N1膜产水加入到洁净的电水壶中煮沸,发现煮沸后仍然出现结垢情况,见图2(a)。由于N2膜具有更高的硬度、碱度去除率,其产水在煮沸后未出现结垢现象,见图2(b)。进一步将N2膜产水与超滤产水按不同比例勾兑,当超滤产水和N2产水按1:1或1.2:0.8进行混合时,煮沸后均不会出现结垢现象,见图2(c)和(d)。进一步提高超滤混合比例至1.3:0.7时,煮沸后在壶底出现了少量白点污渍,即开始出现结垢现象,见图2(e)。当超滤产水与N2产水比例为1.4:0.6时,煮沸后壶底出现了更明显的结垢情况,见图2(f)。

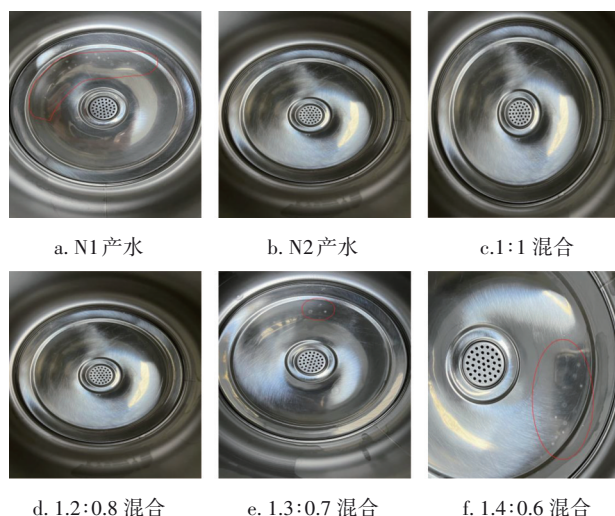


图2 纳滤产水和勾兑水煮沸结垢情况

Fig.2 Scaling of nanofiltration permeate and blended water during boiling

表2汇总了超滤和纳滤产水按不同比例勾兑后的水质情况。结合表2和图2可知,在试验工况下,N1膜对硬度和碱度的去除率相对较低,无法达到出厂水煮沸不结垢的设计要求;N2膜的产水与超滤产

水按1:1勾兑后能满足煮沸不结垢的设计要求;控制勾兑水硬度在100 mg/L和碱度在78 mg/L以下,可实现煮沸不结垢。因此,在试验期间的进水水质条件下,当纳滤膜对硬度和碱度的去除率分别达到90%和80%以上时,可有效解决烧水结垢问题。

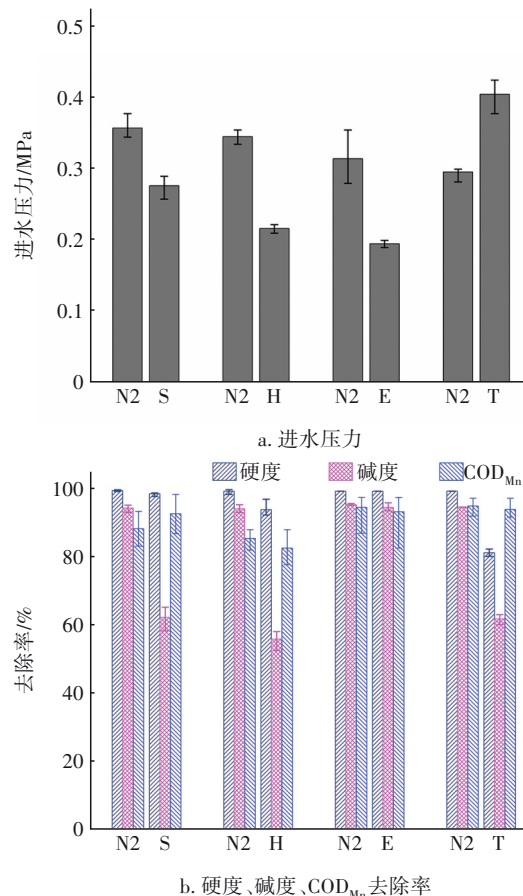
表2 超滤、纳滤产水和勾兑水的水质

Tab.2 Water quality of UF and NF permeate water with different blending ratios

项目	pH	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	硬度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总碱度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
超滤产水	7.51	659	179	129
N1产水	7.59	424	93	81
N2产水	6.10	38	2	11
1:1	7.47	360	87	70
1.2:0.8	7.62	411	100	78
1.3:0.7	7.65	438	113	82
1.4:0.6	7.68	471	122	85

2.3 纳滤膜净水效能比较

第二阶段试验选择了E、S、H和T四款对硬度的去除率都较高的商品纳滤膜与N2膜进行平行测试,结果如图3所示。



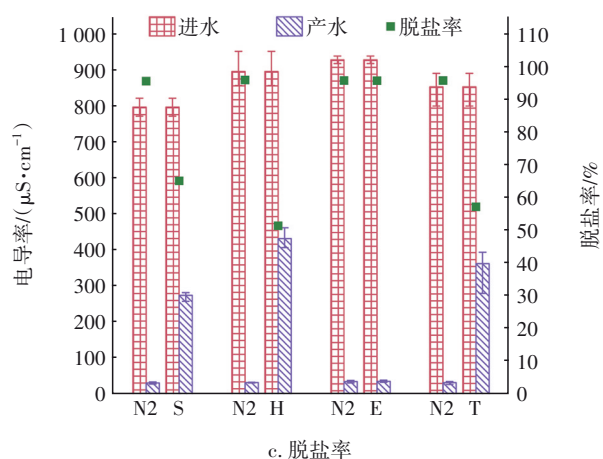


图3 不同纳滤膜性能对比

Fig.3 Performance comparison of different nanofiltration membranes

从图3(a)可知,不同型号纳滤膜的进水压力大小顺序为E<H<S<N2<T。在相同膜通量和回收率下,T膜(0.405 MPa)和E膜(0.195 MPa)的进水压力相差1倍以上。纳滤膜的进水压力直接影响运行能耗,主要由膜材料的渗透性决定(受膜孔径、分离层厚度与孔隙率、表面亲疏水性和粗糙度等因素影响),也与膜元件构造有关^[9-10]。

由图3(b)可知,N2和E纳滤膜对硬度的去除率都达到了95%左右,碱度的去除率也相近(约93%),性能达到了设计要求。纳滤膜H和纳滤膜S对硬度的去除率达到90%以上,但对碱度的去除率只有60%左右;同时,这两款膜的脱盐率也明显低于N2和E膜。T纳滤膜不仅进水压力高,对硬度和碱度的去除率也相对较低(分别为81%和61%)。就对 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 三种阴离子的去除而言,5款膜对硫酸根离子的截留率都超过了90%,但对 Cl^- 和 NO_3^- 的截留效果差异较大,N2膜和E膜对 Cl^- 的去除率接近90%,其余的膜对 Cl^- 的去除率仅有15%~40%。纳滤膜对离子的截留机理包括空间位阻效应、道南效应和介电效应^[11],因此各纳滤膜截留离子的差异主要与其膜孔径大小和表面负电荷密度有关。综合以上测试结果,E纳滤膜在产水水质和运行压力上都表现出色,在应对高硬度、高碱度原水时具有显著优势。

2.4 冬季低温膜性能验证

为探究冬夏季纳滤膜性能的变化,按夏季平行测试纳滤膜的方式,对比研究部分品牌纳滤膜在低温下的性能差异。试验期间水温为5~7℃,结果

如图4所示。可以看出,E纳滤膜的进水压力在测试的四款膜中仍然最低,仅有0.41 MPa。对比夏季的运行数据可以发现,N2纳滤膜在冬季低温下的运行压力比夏季提高了约47%。T纳滤膜在低温下的运行压力达到了0.96 MPa,比夏季增加了约140%。总体上,纳滤膜在冬季的运行压力高于夏季,主要与低温条件下膜孔收缩、水的黏滞系数增大等因素有关^[7,12]。图4(b)显示,四款膜对DOC的去除率都能达到90%左右,满足市政供水要求。

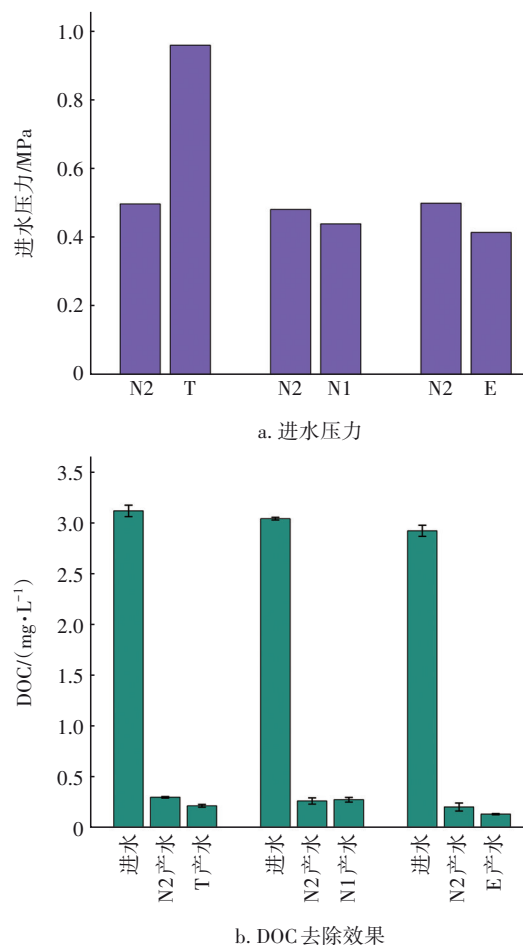


图4 冬季不同纳滤膜性能对比

Fig.4 Performance comparison of different nanofiltration membranes in winter

3 结论

① 在水温约为30℃、膜通量为20 L/(m²·h)和回收率为30%条件下,典型致密型纳滤膜(N2)比疏松型纳滤膜(N1)的运行压力高近1倍;N2膜对硬度、碱度的去除效果明显更优,脱盐率(95%)显著高于N1膜(41%)。

② 在纳滤进水硬度为179 mg/L、碱度为129

mg/L的条件下,当纳滤膜对硬度和碱度的去除率分别达到90%和80%以上时,可满足水厂超滤和纳滤产水按1:1混合后煮沸不结垢的设计需求(即控制勾兑水硬度和碱度分别在100和78 mg/L以下)。需要注意的是,勾兑供水虽然有助于控制工艺成本,但也导致供水水质低于纳滤产水,实际工程中应结合有机物等其他水质指标,合理设定勾兑比例。

③ E纳滤膜对有机物、硬度和碱度的去除效果与N2纳滤膜接近,且无论是在夏季还是冬季,其运行压力都较N2纳滤膜更低,在处理高硬度、高碱度水时具有明显优势。

参考文献:

- [1] 刘瑶,李琳,严玉仙. 钙在健康与疾病中的作用[J]. 国外医学(医学地理分册), 2007(1):30-32.
LIU Yao, LI Lin, YAN Yuxian. The role of calcium in health and disease [J]. Foreign Medicine (Medical Geography Division), 2007(1):30-32(in Chinese).
- [2] 徐安伟,曾慧,郑传芬,等. 市售瓶装天然矿泉水矿化度分布及对居民钙镁参考摄入量贡献率分析[J]. 给水排水, 2017, 43(10):22-26.
XU Anwei, ZENG Hui, ZHENG Chuanfen, *et al.* Salinity distribution of commercially available bottled natural mineral water and its contribution rate to residents' calcium and magnesium reference intake[J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43(10): 22-26 (in Chinese).
- [3] 刘成,徐文惠,邴颜,等. 饮用水总硬度去除需求分析及控制目标探讨[J]. 净水技术, 2022, 41(2): 1-8, 80.
LIU Cheng, XU Wenhui, BING Yan, *et al.* Analysis of total hardness removal demand of drinking water and discussion on control objectives [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(2): 1-8, 80(in Chinese).
- [4] 赵莉,周篇篇,刘波,等. 饮用水硬度对口感及人体健康的影响[J]. 城镇供水, 2019(5):45-50.
ZHAO Li, ZHOU Pianpian, LIU Bo, *et al.* Effect of drinking water hardness on taste and human health [J]. Urban Water Supply, 2019(5): 45-50(in Chinese).
- [5] 彭晓旭,陈寿彬. 饮用水深度处理工程中的膜工艺设计要点[J]. 中国给水排水, 2023, 39(14):96-101.
PENG Xiaoxu, CHEN Shoubin. Key points of membrane process design in drinking water advanced treatment project [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(14): 96-101(in Chinese).
- [6] 许斐. 纳滤处理复合硬度水工艺优化及中试研究 [D]. 济南:山东建筑大学, 2019.
XU Fei. Process Optimization and Pilot Study of Nanofiltration Treatment of Composite Hardness Water [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2019 (in Chinese).
- [7] 田若,钟燕敏,黄嘉奕,等. 超滤+纳滤系统深度净化低温低浊期梁子湖水中试[J]. 中国给水排水, 2023, 39(17):32-37.
TIAN Ruo, ZHONG Yanmin, HUANG Jiayi, *et al.* Test of ultrafiltration and nanofiltration system for deep purification of water in Liangzi Lake at low temperature and low turbidity [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(17):32-37(in Chinese).
- [8] 王佳,陈钊宇,杨平. 膜法处理低温低浊水技术综述 [J]. 资源开发与市场, 2011, 27(10):874-876.
WANG Jia, CHEN Zhaoyu, YANG Ping. A review of membrane treatment technology for low-temperature and low-turbidity water [J]. Resources Development and Market, 2011, 27(10):874-876(in Chinese).
- [9] WANG K, WANG X, JANUSZEWSKI B, *et al.* Tailored design of nanofiltration membranes for water treatment based on synthesis-property-performance relationships [J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(2): 672-719.
- [10] WU X, CHEN T, DONG G, *et al.* A critical review on polyamide and polyesteramide nanofiltration membranes: emerging monomeric structures and interfacial polymerization strategies [J]. Desalination, 2024, 577: 117379.
- [11] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects [J]. Desalination, 2015, 356: 226-254.
- [12] YOON Y, WESTERHOFF P, YOON J, *et al.* Removal of 17 beta estradiol and fluoranthene by nanofiltration and ultrafiltration [J]. Journal of Environmental Engineering, 2004, 130(12): 1460-1467.

作者简介:王思琪(2001-),男,江苏宿迁人,硕士研究生,从事饮用水纳滤处理技术研究。

E-mail:2331421@tongji.edu.cn

收稿日期:2024-04-22

修回日期:2024-05-13

(编辑:李德强)