

超滤/纳滤组合工艺的运行与优化研究

朱学武¹, 成小翔¹, 谢柏明², 邱 晖², 陈 潜³, 瞿芳术¹, 李圭白¹,
梁 恒¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 杭州天创环境科技
股份有限公司, 浙江 杭州 311121; 3. 杭州余杭水务有限公司, 浙江 杭州 311100)

摘 要: 以超滤/纳滤组合工艺深度处理钱塘江水,探讨了运行参数对该工艺出水水质的影响以及物理和化学清洗的效果。结果表明,通量的增加以及运行周期和浓水排放周期的延长均可在一定程度上提高出水水质,但同时会加剧膜污染;运行压力的增大和错流速度的增加会提高膜通量和出水水质,膜污染速率会随压力的增加而加快,随错流速度的增大而减小;而提高回收率会使出水水质变差,同时加剧了膜污染;随着运行时间的延长,物理清洗对膜通量的恢复作用逐渐降低,适时的化学清洗可有效恢复膜通量,延长膜的使用寿命。

关键词: 钱塘江原水; 超滤; 纳滤; 运行参数; 清洗

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0010-07

Operation and Optimization of Ultrafiltration/Nanofiltration Hybrid Membrane Process

ZHU Xue-wu¹, CHENG Xiao-xiang¹, XIE Bai-ming², QIU Hui², CHEN Qian³,
QU Fang-shu¹, LI Gui-bai¹, LIANG Heng¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Hangzhou Tianchuang Environmental Technology Co. Ltd., Hangzhou 311121, China; 3. Hangzhou Yuhang Waterworks Co. Ltd., Hangzhou 311100, China)

Abstract: Through advanced treatment of Qiantang River by UF/NF hybrid membrane process, the effects of operation parameters on effluent quality and the physical and/or chemical cleaning performance were discussed. The experimental results showed that the increase of flux, the extension of operation cycle, and the increase of concentrated water discharge cycle all could improve the effluent quality to some extent, but membrane fouling was aggravated at the same time. With the increase of operation pressure and cross-flow velocity, the membrane flux and effluent quality increased. Membrane fouling was aggravated with the increase of operation pressure and decreased with the increase of cross-flow velocity. As recovery rate increased, the effluent quality was deteriorated and membrane fouling was accelerated. With the extension of running time, the effect of physical cleaning on the recovery of membrane flux decreased, timely chemical cleaning could recover the membrane flux effectively and prolong the working life of the membrane.

Key words: Qiantang River raw water; ultrafiltration; nanofiltration; operation parameter; cleaning

近些年膜技术在国内外水厂的应用步伐加快,已经成为研究和应用热点之一。超滤技术作为第三代饮用水净化工艺^[1~3],由于对溶解性有机物的去除效果较差^[4],在水源受有机物污染的条件下常与其他工艺进行联用。纳滤膜在去除有机物和无机盐离子方面具有很大优势,在水处理领域也逐渐得到规模化应用,若预处理技术不当则会加剧膜污染,缩短膜寿命。纳滤膜运行过程中的污染类型主要有:微生物污染、有机物污染、絮凝剂污染、阻垢剂污染、钙盐结垢和胶体污染等^[5~8],在实际运行中,根据各类污染物对纳滤膜污染程度的不同,采取有针对性的清洗和预防措施,对于提高预处理效果和恢复膜性能具有重要的意义。纳滤膜的使用寿命一般为3年,若加强运行管理则可延长到5年以上。

超滤运行过程中,运行周期、产水通量和浓水排放周期等不仅会影响出水水质,而且关系到膜污染问题,选择合适的运行参数对于保证超滤系统的长期运行很重要;对于纳滤系统而言,一般考虑运行压力、回收率和浓水流量三个关键参数,不同于超滤系统,纳滤进水一般需要良好的预处理方能保证系统的稳定运行,超滤作为纳滤的前处理装置,很大程度上降低了纳滤膜污染速率,如何在保证产水水质和产水量的基础上降低能耗、延长系统的清洗时间是纳滤系统应该关注的核心问题^[9,10]。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

原水经混凝/沉淀/砂滤预处理后,进入超滤/纳滤系统,超滤和纳滤工艺均采用 PLC 自控运行,具体流程如图 1 所示。

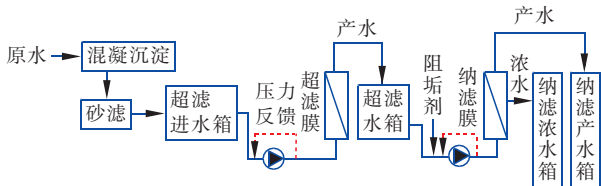


图 1 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of UF/NF process

超滤采用中空纤维外压式超滤膜组件,材质为 PVDF,膜丝内径为 1.4 mm,外径为 2.8 mm,平均截留分子质量为 60 ku;纳滤采用卷式聚酰胺复合膜,

产水量为 7.9 m³/d,截留分子质量范围为 100 ~ 200 u,有效膜面积为 7.6 m²,操作压力为 0 ~ 4.1 MPa,进水 pH 值为 3 ~ 10,进水最高温度为 45 ℃。

1.2 试验水质

试验在杭州宏畔水厂双膜法中试基地进行,原水为钱塘江水,中试装置共运行 10 个月,期间水温变化范围为 7 ~ 25 ℃,浊度为 11.3 ~ 68.2 NTU, COD_{Mn} 为 2.08 ~ 4.94 mg/L, pH 值为 7.3 ~ 7.5,总铁为 0.05 ~ 0.43 mg/L,总锰为 0.05 ~ 0.55 mg/L, NH₄⁺ - N 为 0.05 ~ 0.77 mg/L,细菌总数为 0.30 ~ 1 800 CFU/mL。

1.3 分析项目与方法

COD_{Mn}:酸性高锰酸钾法;UV₂₅₄:紫外分光光度法;细菌总数:平板计数法;浊度:HACH 2100N 型浊度仪;总铁和总锰:赛默飞 ICS 2100 离子色谱仪;电导率:DDSJ - 308A 型电导率仪;pH 值:PB - 10 型 pH 计。所有指标均平行测定三次,且误差需控制在 5% 以内。

2 结果与讨论

2.1 超滤膜运行与优化

2.1.1 膜通量的影响

膜通量是超滤系统关键运行参数之一,膜系统存在一个临界通量,在这个通量下超滤膜污染速度最慢,可保证系统长期稳定运行。在低于设计通量 10 L/(m² · h) 和高于设计通量 10 L/(m² · h) 即 25、35、45 L/(m² · h) 下(分别记作 1[#]、2[#]、3[#])研究通量变化对超滤运行效能的影响,结果如表 1 所示。

表 1 膜通量对超滤去除效能的影响

Tab. 1 Influence of membrane flux on pollutants removal by UF membrane

| 项 目 | | 进 水 | 出 水 |
|---|----------------|---------------|---------------|
| COD _{Mn} / (mg · L ⁻¹) | 1 [#] | 2.10 ± 0.14 | 1.86 ± 0.13 |
| | 2 [#] | 1.97 ± 0.16 | 1.74 ± 0.11 |
| | 3 [#] | 2.05 ± 0.15 | 1.81 ± 0.12 |
| UV ₂₅₄ / cm ⁻¹ | 1 [#] | 0.085 ± 0.008 | 0.060 ± 0.002 |
| | 2 [#] | 0.083 ± 0.009 | 0.058 ± 0.002 |
| | 3 [#] | 0.084 ± 0.007 | 0.059 ± 0.003 |
| 浊度 / NTU | 1 [#] | 0.090 ± 0.030 | 0.048 ± 0.002 |
| | 2 [#] | 0.080 ± 0.027 | 0.043 ± 0.003 |
| | 3 [#] | 0.088 ± 0.029 | 0.047 ± 0.002 |

随着膜通量的增加,系统对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率均略有升高,分别为 11.5%、11.6%、11.9% 和 29.7%、29.8%、30.3%,说明提高膜通量可以改善超滤对有机物的去除效果,但不太明显;超滤出水浊度比较稳定,维持在 0.05 NTU 左右。膜表面滤饼层的形成速度会随通量的提高而加快,对去除浊度和有机物具有一定的作用,但还是以超滤膜的筛分作用为主。

图 2 为不同通量下跨膜压差和膜比通量的变化。膜通量为 25 和 45 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,跨膜压差分别为 (7.0 ~ 7.5)、(24.1 ~ 26.2) kPa,膜比通量分别为 (3.33 ~ 3.57)、(1.72 ~ 1.88) $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$,即随着膜通量的增加,跨膜压差逐渐上升,比通量下降,且通量越大,跨膜压差上升速率及比通量下降速率越快。在实际运行中,高通量将不利于系统的稳定运行,同时也会降低膜的使用寿命,因此建议采用低通量运行。

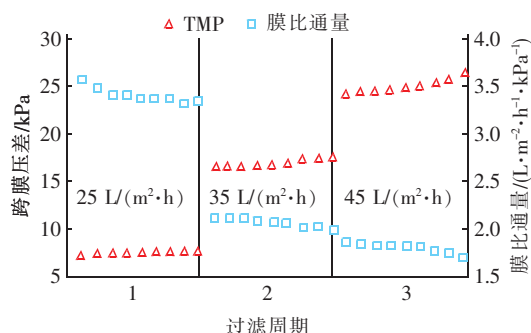


图 2 膜通量对跨膜压差和膜比通量的影响

Fig. 2 Influence of membrane flux on TMP and specific flux

2.1.2 过滤周期的影响

过滤周期不仅影响系统的回收率,同时还与工程造价、系统的日常维护管理有关。表 2 为不同过滤周期 (35、45 和 60 min, 分别记作 1[#]、2[#]、3[#]) 对超滤出水水质的影响。当过滤周期从 35 min 增至 60 min 时,出水浊度基本稳定,浊度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 去除率均略有增加,增幅分别为 0.6%、0.9% 和 0.6%。这可能与过滤过程中滤饼层的形成有关,过滤初期尚未形成滤饼层,主要靠超滤膜的吸附和截留作用去除浊度和有机物;运行一段时间以后,膜表面开始形成滤饼层,且其厚度随时间的延长而增加,沉积在膜面的滤饼层可以起到物理截留和吸附作用。超滤膜本身对溶解性有机物的截留效果较差,滤饼层可吸附部分溶解性有机物,改善对有机物的去除效果,但提高程度有限^[11]。

表 2 过滤周期对超滤去除效能的影响

Tab. 2 Influence of operation cycle on pollutants removal by UF membrane

| 项 目 | | 进水 | 出水 |
|--|----------------|-------------------|-------------------|
| $\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 1 [#] | 2.14 ± 0.16 | 1.89 ± 0.11 |
| | 2 [#] | 1.99 ± 0.18 | 1.75 ± 0.13 |
| | 3 [#] | 2.02 ± 0.18 | 1.77 ± 0.15 |
| $\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$ | 1 [#] | 0.082 ± 0.004 | 0.057 ± 0.002 |
| | 2 [#] | 0.083 ± 0.003 | 0.057 ± 0.002 |
| | 3 [#] | 0.086 ± 0.003 | 0.059 ± 0.003 |
| 浊度/NTU | 1 [#] | 0.092 ± 0.033 | 0.049 ± 0.005 |
| | 2 [#] | 0.089 ± 0.030 | 0.047 ± 0.004 |
| | 3 [#] | 0.088 ± 0.035 | 0.046 ± 0.005 |

图 3 是系统在通量为 35 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的条件下,不同过滤周期内跨膜压差和膜比通量的变化。可以发现,跨膜压差随时间逐渐上升,膜比通量则随时间逐渐下降。当过滤周期为 35、60 min 时,跨膜压差分别从 16.3、16.5 kPa 增至 17.2、17.9 kPa;比通量分别由 2.13、2.12 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 降至 2.03、1.95 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$,过滤时间设置得越长则膜污染速率越快,膜比通量和跨膜压差的变化规律基本一致,均与超滤膜污染有关。当过滤到一定阶段时,逐渐形成的滤饼层延缓了跨膜压差的上升速度,但在滤饼层厚度增加到一定程度后会加剧膜污染,导致后期跨膜压差的上升速度变快。

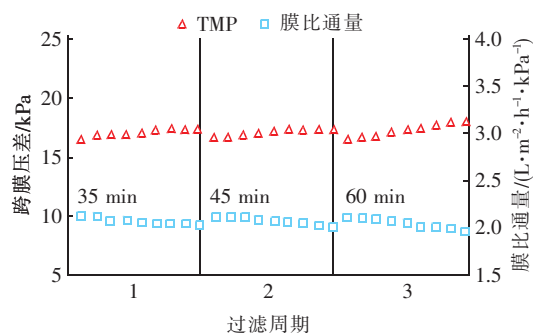


图 3 过滤周期对跨膜压差和膜比通量的影响

Fig. 3 Influence of operation cycle on TMP and specific flux of UF membrane

2.1.3 浓水排放周期的影响

浸没式超滤膜池中的浓水停留时间短会造成不必要的资源浪费,而且降低了系统的回收率;停留时间太长则会造成膜池内污染物累积,膜污染速率加快,需要提高反洗的频率和降低系统的过滤周期,给生产运行带来很大的损失,因而确定合理的浓水排放周期是浸没式超滤系统稳定运行的关键。在设计

产水周期和运行通量下,浓水排放周期对超滤膜去除效能的影响见表 3。当排放周期从 1 d 增至 3 d 时,超滤对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和浊度的去除率均略有增加,原因可能是膜池内颗粒物和微生物累积,滤饼层的形成速率加快,吸附和截留作用明显,同时微生物也会消耗部分有机物。

表 3 浓水排放周期对超滤去除效能的影响

Tab. 3 Influence of concentrated water discharge cycle on pollutants removal by UF membrane

| 项 目 | | 进水 | 出水 |
|--|----------------|-------------------|-------------------|
| $\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 1 [#] | 2.02 ± 0.15 | 1.78 ± 0.13 |
| | 2 [#] | 1.94 ± 0.18 | 1.69 ± 0.11 |
| | 3 [#] | 2.03 ± 0.16 | 1.76 ± 0.12 |
| $\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$ | 1 [#] | 0.085 ± 0.004 | 0.058 ± 0.002 |
| | 2 [#] | 0.087 ± 0.005 | 0.060 ± 0.003 |
| | 3 [#] | 0.089 ± 0.006 | 0.060 ± 0.004 |
| 浊度/NTU | 1 [#] | 0.092 ± 0.035 | 0.049 ± 0.004 |
| | 2 [#] | 0.091 ± 0.037 | 0.048 ± 0.003 |
| | 3 [#] | 0.089 ± 0.034 | 0.047 ± 0.004 |

注: 1[#]、2[#]、3[#]分别代表浓水排放周期为 1、2、3 d。

当排放周期为 1、2、3 d 时,跨膜压差分别为 $(16.4 \sim 17.3)$ 、 $(16.5 \sim 19.1)$ 、 $(16.4 \sim 19.6)$ kPa; 比通量分别为 $(2.02 \sim 2.13)$ 、 $(1.83 \sim 2.12)$ 、 $(1.74 \sim 2.12)$ $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。可见,浓水排放周期越长,跨膜压差增长越快,比通量下降速率越大,原因主要是膜池内污染物累积增多,在相同过滤周期内更多的污染物和微生物累积在膜表面,造成膜孔堵塞。工程应用中一般结合回收率和膜污染速率两个因素来选择浓水排放周期,中试选择 2 d 的排放周期和较低的运行通量来维持系统长期稳定运行。

2.2 纳滤膜运行与优化

2.2.1 运行压力的影响

当运行压力从 0.3 MPa 增至 0.5 和 0.7 MPa 时,纳滤膜对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率均没有太大的变化,分别保持在 55.7% 和 94.2% 左右;但对电导率的去除率略有增加,由 95.7% 分别增至 96.3% 和 97.9%。运行压力越大,膜分离层越密实,而水通量明显增加,在溶质透过率不变时,脱盐率有所上升。但操作压力不宜过高,否则会破坏膜的结构,降低脱盐效果。

当运行压力为 0.3、0.5、0.7 MPa 时,膜通量分别为 $(18.9 \sim 19.7)$ 、 $(36.5 \sim 37.8)$ 、 $(52.3 \sim 54.5)$ $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,比通量分别为 $(0.063 \sim 0.065)$ 、

$(0.073 \sim 0.076)$ 、 $(0.075 \sim 0.078)$ $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。可见,压力越大,膜通量和比通量的下降速率相对越快,原因主要是膜面污染层形成速率加快,污染物累积在膜表面形成滤饼层,小分子有机物进入膜孔,造成膜平均孔径减小,降低了膜的有效过滤压力,致使膜通量和比通量均下降。

2.2.2 错流速度的影响

在相同的运行压力下,在一定范围内提高错流速度可以缓解膜污染,提高膜通量。由于纳滤膜的操作压力比反渗透的低但比超滤的高,若采用全端过滤运行,则膜通量很快衰减,影响正常供水。所以纳滤膜在设计时要考虑采取合适的错流速度以减缓膜污染,提高系统稳定运行时间。通常在纳滤装置前设置多重过滤器,控制纳滤进水水质,这是通过外部手段缓解膜污染的有效措施。从系统内部的操作条件出发,优化错流速度则是控制纳滤膜污染的重要手段。表 4 是运行压力为 0.5 MPa 时错流速度对纳滤膜去除效能的影响。当错流速度在 0.1 ~ 0.3 m/s 变化时, COD_{Mn} 和 UV_{254} 去除率基本不变,分别保持在 55.7% 和 94.2% 左右,电导率去除率略有增加,提高了 0.4%。这是因为错流速度的提高加大了对膜面污染层的冲刷,一定程度上提高了膜通量,由于溶质通量不变,故提升了纳滤膜的去除效果。

表 4 错流速度对纳滤去除效能的影响

Tab. 4 Influence of cross-flow velocity on pollutants removal by NF membrane

| 项 目 | | 进水 | 出水 |
|--|----------------|-------------------|-------------------|
| $\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 1 [#] | 1.88 ± 0.14 | 0.83 ± 0.16 |
| | 2 [#] | 1.85 ± 0.13 | 0.82 ± 0.15 |
| | 3 [#] | 1.87 ± 0.15 | 0.83 ± 0.16 |
| $\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$ | 1 [#] | 0.067 ± 0.003 | 0.004 ± 0.001 |
| | 2 [#] | 0.068 ± 0.004 | 0.004 ± 0.001 |
| | 3 [#] | 0.066 ± 0.003 | 0.004 ± 0.001 |
| 电导率/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 1 [#] | 212.5 ± 1.6 | 8.3 ± 1.4 |
| | 2 [#] | 213.3 ± 1.2 | 8.1 ± 1.1 |
| | 3 [#] | 214.2 ± 1.4 | 7.5 ± 1.2 |

注: 1[#]、2[#]、3[#]分别代表错流速度为 0.1、0.2、0.3 m/s。

将过滤周期设为 10 d,当错流速度为 0.1、0.2、0.3 m/s 时,膜通量分别为 $(37.2 \sim 37.4)$ 、 $(37.5 \sim 37.7)$ 、 $(37.8 \sim 38.0)$ $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;比通量分别为 $(0.074 \sim 0.075)$ 、0.075 和 0.076 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。可见,流速大时膜通量也相对较大,且膜通量和比通量的下降速率相对缓慢。综合考虑产水量和膜污染速率,选择中试的错流速度为 0.24 m/s。

2.2.3 回收率的影响

回收率一般由水源水质和设计产水量共同决定,当处理海水时回收率一般较低,当处理水质较好的河水和湖水时,可以选择较高的回收率。表 5 为相同压力下不同回收率对纳滤去除效能的影响。当回收率从 25% 增加到 45% 时,对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和电导率的去除率分别降低了 1.4%、0.9% 和 1.2%,可见回收率的提高会降低纳滤对这三个指标的去除效果。分析原因一方面是由于纳滤进水不断地被浓缩,浓差极化现象越来越明显,进水溶质浓度的增加使溶质穿过膜的推动力变大,更多的溶质进入产水中。另一方面,回收率升高会加剧膜污染,使得滤饼层形成加快,滤饼层可起到一定的物理吸附和截留作用,会提高膜的截留效果,但通量的降低使得出水中溶质浓度增加,两者综合作用的结果使膜的截留性能变差。

表 5 回收率对纳滤去除效能的影响

Tab. 5 Influence of recovery rate on pollutants removal by NF membrane

| 项 目 | | 进水 | 出水 |
|--|----------------|-------------------|-------------------|
| $\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 1 [#] | 2.10 ± 0.16 | 0.86 ± 0.11 |
| | 2 [#] | 2.08 ± 0.17 | 0.89 ± 0.12 |
| | 3 [#] | 2.05 ± 0.15 | 0.96 ± 0.10 |
| $\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$ | 1 [#] | 0.077 ± 0.004 | 0.007 ± 0.001 |
| | 2 [#] | 0.079 ± 0.006 | 0.008 ± 0.001 |
| | 3 [#] | 0.078 ± 0.005 | 0.010 ± 0.001 |
| 电导率/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 1 [#] | 222.5 ± 1.6 | 9.6 ± 1.6 |
| | 2 [#] | 219.3 ± 1.2 | 10.7 ± 1.4 |
| | 3 [#] | 219.7 ± 1.2 | 12.1 ± 1.2 |

注: 1[#]、2[#]、3[#]分别代表回收率为 25%、35%、45%。

对纳滤产水通量和比通量的分析显示,当回收率为 25%、35%、45% 时,膜通量分别为 $(37.3 \sim 37.8)$ 、 $(35.8 \sim 37.8)$ 、 $(34.2 \sim 37.8) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,比通量分别为 $(0.075 \sim 0.076)$ 、 $(0.072 \sim 0.076)$ 、 $(0.068 \sim 0.076) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。当回收率为 25% 时,产水通量下降 $0.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,比通量下降 $0.001 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$;当回收率为 45% 时,产水通量下降 $3.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,比通量下降 $0.008 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。可见,回收率越大,膜通量和比通量下降速率越快,膜污染速率也越快。综合考虑,中试最终选择 25% 的回收率运行。

2.3 超滤/纳滤膜的污染与清洗

超滤膜的物理清洗方式主要有气洗、水洗和气

水联合反洗,PVDF 膜抗污染性能较好,一般物理清洗就可达到较好的效果,如物理清洗不理想,可进行化学清洗。化学清洗主要有碱洗和酸洗,碱洗药剂主要有 NaOH 和 NaClO ,酸洗药剂主要有盐酸和柠檬酸。而纳滤膜的物理清洗一般采用纳滤产水进行低压高速循环清洗,当膜通量下降 15% 和产水率明显降低时则考虑进行化学清洗,并针对不同类型的污染选择相应的化学清洗药剂。

2.3.1 物理清洗

超滤膜污染按污染物的类型可分为有机污染、无机污染和微生物污染,运行过程中不可避免地会发生膜污染,所以适时的物理清洗对于通量的恢复很有必要。中试过程中考察了物理清洗对超滤膜跨膜压差和膜比通量的影响,结果如图 4 所示。

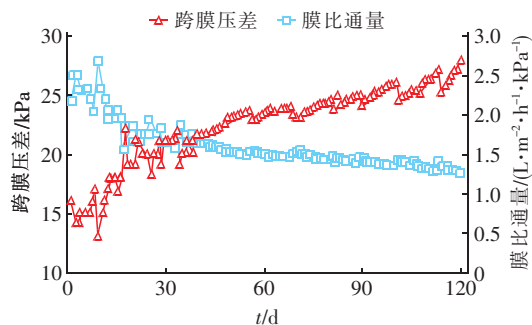


图 4 超滤跨膜压差和膜比通量的变化

Fig. 4 Variation of TMP and specific flux of UF

由图 4 可知,跨膜压差在运行初期变化较大,前 30 d 内从初始的 16.0 kPa 增至 21.0 kPa,增加了将近 31.3%,平均每天增加 0.17 kPa;在 30 ~ 120 d,跨膜压差从 21.0 kPa 增至 27.8 kPa,增加了 32.4%,平均每天增加 0.08 kPa。从运行开始到试验末期,总跨膜压差增加了 73.8%,平均每天增加 0.1 kPa;而膜比通量从初始的 $2.19 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 降至 $1.26 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$,降低了 42.5%,平均每天降低 $0.008 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$,说明物理清洗的主要作用是通过水流或气流的剪切力将沉积在膜表面的滤饼层或堵塞在膜孔内的污染物冲洗到反洗水中,以达到恢复膜通量的目的。从试验数据可以看出,随着时间的延长,物理清洗并不能有效降低膜污染,要保证产水量必须定期采用化学药剂清洗,以使膜通量恢复到最大。

此外,还考察了单独纳滤和超滤/纳滤的膜污染情况,结果表明,单独纳滤处理时,在前 30 d 内膜通

量下降速度较快,从初始的 $37.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $34.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,下降了 10.3% ,平均每天下降 $0.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;在 $30 \sim 120 \text{ d}$,通量由 $34.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至 $32.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,下降了 6.6% ,平均每天下降 $0.03 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;在整个运行过程中,通量总共下降了 14.3% ,平均每天降低 $0.045 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,可见物理清洗对膜通量的恢复作用逐渐降低。超滤预处理则明显降低了纳滤膜污染的速率,在 120 d 内纳滤通量都没有达到需要化学清洗的程度。对比超滤膜和纳滤膜的通量变化可知,纳滤膜的抗污染性能明显高于超滤膜,主要是因为超滤截留了大部分颗粒态污染物,膜孔堵塞和膜面沉积加剧了膜污染,而纳滤膜前设有保安过滤器,同时采用了错流过滤方式,预处理和运行优化大大降低了纳滤膜污染。

2.3.2 化学清洗

超滤膜的化学清洗采用 0.2% 的 NaClO 和 1.0% 柠檬酸,碱洗时先在超滤产水箱中配制所需浓度的清洗药剂,并由产水泵打入膜池。在对膜丝进行浸泡之前,先启动正常产水模式将药剂循环 5 min ;然后浸泡 6 h ,浸泡过程中每隔 30 min 曝气 1 min ,以保证膜丝与清洗药剂充分接触;最后启动正常产水模式冲洗膜丝直至出水 pH 值为中性,碱洗结束。酸洗时药剂循环时间设为 30 min ,其余步骤与碱洗相同。

纳滤膜化学清洗采用 $0.1\% \text{ NaClO} + 0.05\% \text{ NaOH}$ 和 0.5% 柠檬酸,按照先碱洗后酸洗的顺序进行,先利用纳滤产水配制所需浓度的药剂(pH 值 $= 12$),启动反洗模式,采用低压高流速循环清洗 30 min 以置换系统内的原水,然后关闭产水和进水阀门,浸泡 8 h 后再次低压高流速循环清洗 45 min ,最后启动正常产水直至出水 pH 值呈中性,碱洗结束。酸洗时调节药剂 pH 值 $= 4$,其余步骤与碱洗相同,注意随时观察清洗液的 pH 值变化,若 pH 值变化超过 0.5 时应重新配制清洗药剂再次进行清洗。

由于超滤膜长期运行采用了恒通量模式,在初始和膜污染试验结束时均开启恒压模式,测定了在 15 kPa 跨膜压差下的膜通量,以方便计算化学清洗后膜通量恢复值;纳滤膜通量在压力为 0.5 MPa 、错流速度为 0.24 m/s 下测定。超滤的初始通量、污染前及清洗后通量分别为 35 、 23.3 、 $34.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,经化学清洗后通量恢复至初始值的 97.7% ;纳滤膜

的初始通量、污染前及清洗后通量分别为 37.8 、 32.4 、 $37.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,经清洗后通量恢复至初始值的 98.1% 。可见,与物理清洗相比,化学清洗可有效消除膜污染,恢复膜的产水能力。主要原因是酸洗可有效溶解无机物和膜面沉积物,碱洗可去除蛋白质和破坏凝胶层^[12]。

3 结论

① 通量的增加以及过滤周期和浓水排放周期的延长均可在一定程度上提高超滤膜对浊度、 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果,但会使膜污染速率加快,增加超滤膜物理清洗的频率。

② 运行压力的增加和错流速度的提高对纳滤膜去除 COD_{Mn} 和 UV_{254} 基本上没有影响,但可使出水电导率略有降低;运行压力增大会使纳滤膜通量增加,膜污染速率加快;提高错流速度可在一定程度上增加膜通量,减缓膜污染。回收率的增加降低了纳滤膜的处理效果,同时也加剧了膜污染。

③ 处理钱塘江水时,中试浸没式超滤膜的最佳通量为 $35 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、过滤周期为 45 min 、浓水排放周期为 2 d ;纳滤最佳运行压力为 0.5 MPa 、错流速度为 0.24 m/s 、系统回收率为 25% 。

④ 长期运行时,物理清洗对膜通量的恢复作用逐渐降低,经化学清洗后超滤膜通量恢复至初始通量的 97.7% ,纳滤膜通量恢复至初始通量的 98.1% ,与物理清洗相比,化学清洗可有效消除膜污染,恢复膜的正常产水能力。

参考文献:

- [1] 范小江,张锡辉,苏子杰,等. 超滤技术在我国饮用水厂中的应用进展[J]. 中国给水排水,2013,29(22): 64-70.
- [2] 李圭白,田家宇,齐鲁. 第三代城市饮用水净化工艺及超滤的零污染通量[J]. 给水排水,2010,36(8): 11-15.
- [3] 王立彪. 超滤膜用于饮用水深度处理的中试研究[J]. 净水技术,2015,34(4): 65-69.
- [4] 许阳,代荣,董民强,等. 炭砂过滤—膜处理组合工艺中试研究[J]. 给水排水,2008,34(3): 17-20.
- [5] Lai C H, Chen Y H, Yeh H H. Effects of feed water quality and pretreatment on NF membrane fouling control [J]. Sep Sci Technol, 2013, 48(11): 1609-1615.
- [6] Nghiem L D, Hawkes S. Effects of membrane fouling on

(下转第21页)