

· 综述 ·

膜过滤技术用于饮用水消毒可行性探讨

蒋绍阶, 石长恩, 江志贤

(重庆大学(B区)城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘 要: 本文根据国外近年来在饮用水膜过滤技术方面的研究报告对膜过滤技术用于饮用水消毒处理的可行性进行介绍与评述。文中对膜过滤消毒技术与其它几种常用的消毒技术进行了比较, 并对膜过滤技术的消毒机理以及膜孔径、膜材料、操作条件、膜的负荷和选择性等几个因素对消毒效果的影响进行了简要的分析。给出了膜过滤技术用于饮用水消毒的优势, 同时也指出了存在的问题, 并提出了一些相应的解决措施。研究分析表明, 通过对膜及操作控制条件的适当选择, 膜过滤可以从水中全部或大部分地去除细菌、病毒和其它微生物体, 可有效地用于饮用水的消毒处理, 是一种具有前途的潜在的消毒技术。

关键词: 膜过滤技术; 饮用水; 消毒

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1001-2141(2003)4-0052-04

随着生命科学、医学技术进步和人们生活水平的提高, 人们对饮用水的品质提出了新的概念和要求, 饮用水安全、卫生已成为当前消费者的主导潮流^[1]。常规的给水处理工艺正面临着越来越严峻的挑战。消毒处理在传统水处理工艺中起着杀灭水中的病原微生物(细菌、病毒等), 防止水致疾病的传播, 保障人们的身体健康的重要作用, 同时也是保证细菌学指标的关键一步。传统的消毒技术, 经历了 100 多年的风风雨雨, 越来越不能满足人们的要求, 暴露出越来越多的问题; 与此同时, 新的消毒技术正不断发展起来, 并将逐渐取代传统的消毒技术, 膜过滤技术正是其中的代表。新型发展起来的膜过滤技术已在饮用水处理中得到了广泛的应用, 同时作为一种消毒技术, 它也有自己的特点和优势。本文旨在对膜过滤技术在饮用水消毒处理中的可行性进行介绍与论述。

1 膜过滤消毒技术与其它消毒技术之比较

现在常用的消毒处理方法有: 化学药剂, 紫外线以及膜过滤消毒。化学药剂消毒以传统的消毒方法——加氯消毒为代表。它的优势明显, 但其缺点和危害近些年来在水处理界已经受到了广泛的关注。第一, 消毒产生的副产物(有机氯化物等)对人体组织产生致癌变, 致畸变和突变作用, 危害人体健康。第二, 长期使用氯消毒, 会使病原微生物或多或少的产生了抗药性(兰氏

贾滴虫胞囊就具有抗氯性), 这样势必加大投氯量或根本对病原微生物失效。第三, 余氯的增加, 必然导致饮用水的口感变差。

紫外线消毒虽然杀菌效率强, 但没有持续消毒作用, 且电耗较高, 灯管寿命短, 对于处理大量的水, 显然还需要进一步研究。

化学药剂或紫外线消毒虽然可以有效杀灭微生物, 但不能将它们完全去除掉(死亡的微生物还会残留在水中), 这样会留下一定的隐患。因为消毒过后无论存活或死亡的微生物都会给供水水质带来许多问题, 活着的微生物可以在供水管网中增殖, 而死亡的微生物能为这些存活下来的微生物提供滋生的温床和营养物质。然而, 膜过滤技术却能有效地将微生物截留住, 达到消毒的目的。Madsen 曾经指出^[2], 膜过滤技术之所以能够提高饮用水的安全可靠性在于两点: 第一, 作为一种消毒技术, 它能有效去除病原微生物; 第二, 作为一种深度水处理技术, 它能有效降低浊度、色度、TOC 等, 提高饮用水水质。

2 膜过滤技术概述

膜过滤技术是近 70 年来才发展起来的一项新技术, 应用范围很广泛。作为一种消毒技术它也有较长的历史, 早在第二次世界大战时, 德国就利用膜过滤技术检测饮用水是否被细菌炸弹污染。膜过滤消毒主要利用水通过滤膜时, 细菌和病毒等微生物颗粒在膜表面或内部被截留住而实现的。常用的膜过滤技术有: 微滤(MF), 超滤(UF), 纳滤(NF)以及反渗透(RO)。其主要性能和分离特性见表 1^[2]。

收稿日期: 2002-04-24

作者简介: 蒋绍阶(1956-), 男, 汉族, 湖南祁阳人, 博士, 副教授, 主要从事给水处理研究。

表 1 各种膜的性能和分离特性

项目	膜类别	膜类别	膜类别	膜类别
	RO	NF	UF	MF
膜平均孔径	未检测出	2- 5nm	5- 20nm	20nm- 1 μ m
去除物质	离子、小分子	离子、分子	大分子	微粒、细粒
截留分子量	200 Dalton	300~ 500Dalton	500 Dalton	
操作压力	3~ 15MPa	0.5~ 2MPa	0.1~ 0.5MPa	0.01~ 0.2MPa

3 膜过滤技术去除细菌和病毒的机理

膜过滤技术去除微生物的机理主要是通过以下两种作用——机械筛分作用和吸附截留作用。在机械筛分截留中,多孔介质在微生物颗粒渗透时作为一层筛网,使比膜孔径大或与其相当的微生物颗粒被截留在膜表面,同时在膜表面形成滤饼并随着过滤的进行而逐渐加厚。因而机械筛分作用主要发生在膜表面,且与膜的孔径密切相关。许多尺寸较大的微生物(大多数细菌、原生动细胞、寄生虫卵等)都主要通过这种作用去除的。例如,大肠杆菌就主要是以这种机械筛分作用形成滤饼去除的。

另一种吸附截留作用涉及到进入(穿过膜表面)和在膜内部基质中吸附沉积两个过程。当微生物颗粒穿过膜表面进入膜内部时,由于物理化学性能和静电引力的影响会使它们沉积在膜孔侧壁或膜内部基质上但不形成滤饼。因而这种截留作用主要发生在膜内部,并受到微生物颗粒物理化学性能,膜孔径与微生物体大小的比率以及膜材料性质和组成的影响^[3],许多尺寸较小的微生物(大部分病毒)都主要是通过这种作用去除的。例如,脊髓灰质炎病毒就主要是以这种吸附截留作用去除的。

微生物体被膜表面或膜内部吸附的作用力包括静电引力,疏水作用,离子作用力和氢键作用力。其中离子作用力和氢键作用力在吸附过程中并不是很重要,而静电引力和疏水作用是微生物体被吸附的主要作用力^[2]。疏水性直接关系到微生物体之间的相互作用(絮凝),与固体和液体的相互作用(吸附),从而影响去除效果。疏水性随溶液中电解质浓度的增大呈线性增加,随温度的降低而增加,但表面活性物质会减小疏水作用。静电力直接与膜和微生物体上所带的电荷有关。大多数微生物细胞的表面电荷为负,但这种表面电荷会因微生物群落中各种细菌类型的数量,生长环境,pH值以及各种无机物浓度的不同而变化。微生物体最有效的吸附发生在电性相反或带电量较少的膜位上^[3]。颗粒表面带电量的多少也会影响疏水性,表面电荷越多疏水性越差。一些处理措施(如调节pH值)可以改

变表面电荷,进而改变疏水性,从而影响去除效果。

4 影响消毒效果(去除效率)的几个因素

4.1 膜孔径

研究表明原水中大部分微生物颗粒都是通过机械筛分作用去除的,所以严格控制好膜孔径对于提高去除效率起着最关键作用。一般说来,被截留的微生物体的尺寸应大于膜孔径。

4.2 膜材料

不同的膜材料由于其本身的物理化学性能差异,对微生物颗粒的吸附和捕捉能力会不同。所以平均孔径相同而材料不同的几种膜会具有不同的截留率。Tolliver 和 Schroeder 曾用几种平均孔径 0.2 μ m 而材料不同的膜去除 0.198 μ m 的乳胶颗粒,结果发现几种膜的去除率不同,见表 2^[4]。

表 2 几种膜的去除率

膜类型	去除率(%)
聚碳酸酯膜	100.0
不对称聚砜膜	100.0
聚偏二氯乙烯膜	74.8
尼龙 66 膜	82.1
纤维素酯膜	89.4

4.3 操作条件

操作压力 ΔP 和透水流量 J 都会影响截留率。一般说来,操作压力 ΔP 越高,微生物颗粒的透过率会增加,即导致截留率减小。微生物体不比一般的刚性颗粒,它能在一定的条件下发生变形,过高的压力就能导致这种变形,从而微生物体便能穿过原先比它尺寸小的膜孔径。但操作压力 ΔP 太小,会使透水流量 J 降低,则产水效率就会减小。所以,在实际操作中必须选择一合适的操作压力 ΔP 。

4.4 料液的控制条件

例如调节 pH 值,改变温度等。它们主要通过改变微生物颗粒和膜表面的电荷数量,以及微生物颗粒的疏水性,来达到提高截留率的目的。

4.5 膜的负荷

这主要针对尺寸较小的微生物(病毒)而言。当膜的负荷很高时,膜表面或膜内部吸附作用也趋于饱和,对微生物颗粒的吸附作用很弱,因而截留率会明显下降。

除了以上五个因素之外,我们认为膜的选择性也是一个非常重要的影响因素,通常所指的膜孔径是膜的平均孔径,而实际上膜的孔径分布并不十分均匀,这对于去除水中的微生物颗粒十分不利。膜孔径分布越

不均匀,微生物透过膜的几率会越大,因而有必要开发选择性好(孔径分布均匀)的膜,以便于消毒过程的控制。

5 各种膜去除微生物的一些实验研究

5.1 膜过滤去除细菌

利用各种类型的膜可以不同程度地去除各种各样的细菌。检测饮用水中的细菌的方法是确定大肠杆菌(*Escherichia coli*, 简称 *E. coli*)数。Ironside 和 Sourirajan 研究证明了利用多孔醋酸纤维膜能完全去除大肠杆菌。他们还进一步验证了该技术能使产水达到饮用水水质标准^[5]。1957年美国公共健康署和美国水工业协会已接受膜过滤技术去除大肠杆菌。Siveka 研究利用反渗透(RO)可去除大部分细菌,其中进水大肠杆菌浓度为1500个/毫升到11000个/毫升,而出水的大肠杆菌浓度每毫升少于3个^[6]。

Jacangelo 的一项研究表明超滤(UF)膜在处理地表水时,能有效去除各种颗粒包括细菌。其中进水HPC细菌浓度为 $4 \times 10^3 - 4.5 \times 10^3$ cfu/ml之间(cfu——菌落形成单位),而透过水的HPC细菌浓度小于5cfu/ml,原水中大肠杆菌总数在 $2.2 \times 10^2 - 4.9 \times 10^2$ 之间,而出水中未检测到大肠杆菌^[7]。

Madsen 利用微滤(MF)膜组件去除大肠杆菌和乳酸杆菌,结果表明在正常运行条件下,细菌总数下降了大约 10^8 个单位^[8]。在另一项测试中 Leahy 和 Sullivan 利用不同孔径的微滤(MF)膜进行去除假单胞菌实验。结果标明,对平均孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 的膜,进水细菌总数与透过水细菌总数的比率大约为 10^{10} ;而对平均孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 的膜,该比率大约为 10^8 。^[9]

5.2 膜过滤去除病毒

利用各种类型的膜除了可以去除细菌外,还能够有效去除各种病毒。饮用水中病毒的平均浓度大约只有 10^{-8} 个/升,然而原水中病毒的平均浓度高达 10^6 个/升。如果直接用传统水处理工艺处理,病毒数量可下降到 $10^{-1} - 10^{-3}$ 个/升。Madsen 用微滤(MF)膜试验,结果表明病毒的去除率在 $10^5 - 10^7$ 个/升之间,从而他得出结论,膜过滤技术与传统水处理技术结合起来,将能去除病毒使之达到安全标准^[8]。

Cooper 和 Straube 研究利用醋酸纤维素反渗透膜(RO)处理单元去除病毒。原水各种取样中的病毒浓度在 $10^5 - 10^7$ pfu/加仑之间(pfu——胞斑形成单位),病毒的去除率为100%。同时他们还研究了骨髓灰质炎病毒和大肠杆菌噬菌体的去除情况。尽管没有百分之百的去除,但骨髓灰质炎病毒平均有99.99999%被

去除,而大肠杆菌噬菌体平均有99.998848%被去除。作者得出结论利用反渗透(RO)处理,不需任何其它辅助设施便能有效去除病毒^[10]。

5.3 膜过滤去除其它病原微生物

一些病原微生物像蠕虫,原生动物,线虫,桡足目生物只要有一个存活,便会引发疾病。因此,饮用水应该根除这些微生物体。Madsen 建议使用膜过滤技术,因为这些微生物体尺寸很大以致于它们根本没有机会透过膜,唯一的危险可能来自膜的损坏^[8]。对原水中常见而且可能引发疾病的微生物体像兰氏贾滴虫孢囊和隐孢子孢囊进行了研究。结果发现,原生动物孢囊尺寸范围为 $3 - 14 \mu\text{m}$ 的均能被膜过滤有效去除。此外,既然兰氏贾滴虫孢囊具有抗氯性,那么用膜过滤去除不失为一个好的解决办法^[11]。

6 膜过滤消毒技术存在的问题及相应的解决措施

6.1 膜过滤出水在配水管网中的微生物再繁殖问题

由于膜过滤消毒不具有持续消毒能力,因此有必要与其它消毒措施结合起来,才能更好地保证饮用水供水水质的安全可靠。实践中,可以在膜过滤的出水中加少量的氯、氯胺等,以保证配水管网中的余氯。由于膜过滤作为一种深度水处理技术,已将水中全部或大部分的胶体物质、有机物、微生物去除了,这样投加的氯、氯胺量将会很少;同时由于水中的大部分有机物已经被去除了,产生三致危害物的几率会非常小,所以这种联合消毒方法将会是十分安全可靠的。

6.2 膜污染问题

膜污染一直是限制膜技术在水处理应用中最突出的问题。但膜技术用于饮用水消毒时,是水在经过常规处理以后才进行膜过滤消毒的,因而进水水质非常好,再加上简单的预处理和定时的清洗,相信膜污染问题可以得到很好的解决。

6.3 运行控制问题

微生物体具有生物活性(由于生长阶段的不同其尺寸大小也不同),数量大且种类繁多,还能够一定条件下发生变形,它们去除的好坏与膜的选择,料液的性质以及操作条件直接相关。因而,我们必须开发运用选择性好的膜,同时在实践中不断积累运行操作经验,才能保证膜的消毒效果。

7 结论

膜过滤技术作为饮用水深度处理技术已得到广泛

(下转第45页)

表 2 对照区 TSP 中水溶性组分的相关性矩阵

对照区	
	Na ⁺ NH ₄ ⁺ K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ F ⁻ Cl ⁻ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻
Na ⁺	- .353 - .834 - .805 - .905 - .481 - .813 - .659 .049
NH ₄ ⁺	.802 .085 .401 .970* .500 .895 .902
K ⁺	.411 .845 .845 - .857 .960* .511
Mg ²⁺	.510 .135 - .327 .149 - .507
Ca ²⁺	.429 - .979* .764 .116
F ⁻	- .481 .873 .782
Cl ⁻	- .833 - .279
NO ₃ ⁻	.709
SO ₄ ²⁻	

3 结论

由以上分析结果可以得出以下结论:

3.1 三区域的 TSP 年均质量浓度均未超过国家空气质量三级标准($0.3\text{mg}/\text{m}^3$); 工业区超过国家二级标准($0.2\text{mg}/\text{m}^3$) 0.23 倍, 其余均未超标; 三区域均超过国家一级标准($0.08\text{mg}/\text{m}^3$)。工业区 TSP 污染较严重; 但污染源排污较为稳定, 秋冬季污染稍重于春夏季, 季节间差异不大。商住区 TSP 污染相对较轻; 污染源排污不稳定, 秋春季污染较重于夏冬季, 季节间差异大。清洁对照区空气质量较好, 冬季污染稍高。

3.2 三个区域中, 水溶性阳离子以 Ca^{2+} 含量较高, 依次为 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 K^+ 的季节变化规律极为相似; 阴离子以 SO_4^{2-} 含量最高, 依次为

NO_3^- 、 Cl^- 和 F^- 。

3.3 在三个区域 TSP 的水溶性组分中, Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等离子质量浓度的季节变化具有相似的规律性; 夏季和冬季值较低, 秋季和春季的值较高。由此说明其具有相似的污染源, 但这些污染源排污不稳定, 在夏季和冬季排污量较小, 秋季和春季排污量较大。F、Cl⁻ 及 Mg^{2+} 受人为影响较小。Na⁺ 受局地暂时性人为污染源影响较大, 以至三个地区 Na⁺ 的季节变化特征各异。

3.4 工业区煤烟尘排放量较大, 因而会造成大气颗粒物中富含燃煤和土壤组分; 商住区虽无大的污染源, 但小锅炉、小煤灶、建筑污染源、交通污染源及远距离输送会对 TSP 成分有较大的影响; 对照 TSP 组成主要是远距离输送的土壤尘、煤烟尘及海盐粉粒。当地人为活动对其也有一定的影响。

感谢: 本文在成文过程中曾受到赵琦等诸位老师的指导和帮助, 在此深表感谢!

4 参考文献

- 刘秀芳. 大气污染水平不同的三个城市儿童呼吸功能的调查. 中山医科大学学报, 1989, 增刊: 67.
- 环境空气. 总悬浮颗粒物的测定: 重量法. 大气环境分析方法标准工作手册. 国家环保局科技标准司, 1998. 中华人民共和国国家标准, GB/15432-1995: 143~146
- 王玮. 气溶胶酸度和酸化缓冲能力分析[J]. 中国环境监测, 1993, 3(9): 7~8

(上接 54 页)

的认同, 同时大量研究和实践也表明, 通过对膜及操作控制条件的适当选择, 膜过滤可以从水中全部或大部分地去除细菌、病毒和其它微生物体, 可直接用于给水处理和回用的消毒处理。其中微滤(MF), 超滤(UF), 纳滤(NF)以及反渗透(RO)技术已经用到这个领域。另一方面, 膜过滤消毒技术也存在着没有持续消毒能力, 膜污染等问题, 虽然采取了一定的技术措施, 但要彻底解决这些问题还需进一步的研究, 不过我们相信随着研究的不断深化, 膜过滤技术必将会在消毒领域占有一席之地。

8 参考文献

- 徐荣安. 膜技术在饮用水深度处理中的应用, 水处理技术 1999(10):
- Madaani S. S. The application of membrane technology for water disinfection. Water Research 1999, 33(2).
- 王琳, 王宝贞. 优质饮用水净化技术, 北京: 科学出版社, 2000
- Tolliver D. L. and Schroeder H. C. Particle control in semiconduc-

tor process streams. Microcontamination 1(1): 34~43, 78

- Ironside R and Sourirajan S. The reverse osmosis membrane separation technique for water pollution control. Water Research 1, 179~180
- Siveka E. H. Reverse osmosis pilot plants. In Desalination by Reverse Osmosis, ed U. Merten. The M. I. T. Press, Cambridge: 239~271.
- Jacangelo J. G. Efficacy of membrane processes for microbial control in drinking water. In National Conference on Environmental Engineering. ASCE. New York: 699~706
- Madsen R. F. Membrane technology as a tool to prevent dangers to human health by water-reuse. Desalination 67: 381~393
- Leahy T. J. and Sullivan M. J. Validation of bacterial-retention capabilities of membrane filters. Pharmaceutical Technology 2: 65~75
- Cooper C. A. and Straube D. reverse osmosis reduces viral count in the influent stream. Water and Sewage Works 78: 162~167.
- Jarrold L. L., Bingham A. K. and Meyer E. A. Effect of chlorine on Giardia lamblia cyst viability. Applied and Environmental Microbiology 41(2): 483~487.