

述评与讨论

微滤、超滤、纳滤和反渗透技术的最新进展

沈悦啸, 王利政, 莫颖慧, 黄霞, 文湘华

(清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 根据 2009 年 9 月在北京召开的“第 5 届 IWA 国际膜会议: 膜法水与废水处理”, 就近两年来国际上微滤、超滤、纳滤和反渗透等领域的最新研究进展进行了详细介绍, 其中能耗和饮用水、再生水的安全性问题是近年来的研究热点。

关键词: 微滤; 超滤; 纳滤; 反渗透; 膜蒸馏; 膜结晶

中图分类号: X703 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2010)22-0001-05

State-of-Art of Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis Technologies

SHEN Yue-xiao WANG Li-zheng MO Ying-hui HUANG Xia WEN Xiang-hua

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The state-of-art in the fields of microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis in the latest two years is introduced based on the 5th IWA International Membranes Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment held in September 2009, Beijing, China. Energy consumption as well as the safety of potable water and reclaimed water are the research focuses in recent years.

Key words microfiltration; ultrafiltration; nanofiltration; reverse osmosis; membrane distillation; membrane crystallization

2009 年 9 月清华大学与国际水协 (IWA) 在北京召开了“第 5 届 IWA 国际膜会议: 膜法水与废水处理”, 此次会议就膜技术各个领域遇到的技术问题和今后的发展方向进行了深入探讨。在以压力驱动的膜技术中, 低压膜——微滤 (MF) 和超滤 (UF) 主要用于饮用水净化和工业废水处理; 高压膜——纳滤 (NF) 和反渗透 (RO) 主要用于废水深度处理和海水淡化。在非压力驱动的膜技术中, 膜蒸馏和膜结晶技术提供了另外一条海水淡化的途径, 其能耗和饮用水、再生水的安全性问题是近年来研

究人员最关注的问题。

1 MF/UF 膜工艺的最新研究进展

1.1 饮用水净化复合工艺

近年来, 有些地区饮用水源受到污染, 微量污染物含量超标, 传统的饮用水净化技术已经不能满足要求。通过不同的预处理方式 (如混凝、砂滤、生物氧化、臭氧氧化等), 并结合 MF/UF 工艺, 通常能有效去除原水中主要的污染物, 同时缓解膜污染。

Park 等研究了饮用水处理过程中混凝对后续 UF 的影响^[1], 并建议根据原水的特点选取合适的

膜,并投加适量的混凝剂,可以有效去除原水中的胶体物质和有害污染物。对于实际水厂, Pak 等建议使用自动控制投加混凝剂装置。在饮用水净化 UF 工艺前端设置快速生物膜过滤单元,也可以去除进水中的天然有机物,减轻膜污染。Huck 等研究了不同的空床接触时间 (5 10 15 min) 对后续 UF 的影响^[2]。试验结果表明,延长空床接触时间能降低原水中的浊度,使 UF 膜的不可逆污染减轻。由于生物膜过滤工艺不采用絮凝或者臭氧预处理,经济成本下降,比较适于中小水厂。

Gm nder 等介绍了瑞士的水处理厂发展历史^[3]。2005 年建成的 M³annedorfer 水厂采用预臭氧—活性炭—超滤工艺,选择氯和二氧化氯为清洗剂。该厂的膜组件已稳定运行了 4 年,仍保持非常高的渗透能力 [$> 600 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa})$]; 2009 年新建的 Horgener 水厂,由于地表水污染负荷较高而采用超滤—臭氧—活性炭联合工艺。M³annedorfer 水厂的预臭氧—活性炭处理单元去除了水中的有机物,使得后续膜过滤具有稳定的运行条件和较长的寿命,适于低负荷地表水的处理。但是增加了臭氧的消耗量,对于活性炭滤池也增大了反冲洗的强度。Horgener 水厂通过膜的预过滤可以降低后续臭氧的消耗量,延长活性炭的寿命,该工艺适于较高负荷的地表水,能有效控制出水中的有机物含量,尤其是针对 UF 工艺不能去除的小分子有机物,臭氧—活性炭工艺能很好地弥补这一缺点。

1.2 去除病毒

病毒是在饮用水处理中受到广泛关注的污染物,由于其体积非常小,在某些情况下 (例如膜老化或者损坏) 容易穿透 MF/UF 膜。随着膜技术在饮用水领域的不断推广应用,不少学者对 MF/UF 工艺中病毒的快速检测方法和截留效果进行了研究。利用酶可以与特定病毒相结合的特点,根据电流强度与病毒数量成正比的原理, Soussan 等开发了一种新的在线检测 MF 和 UF 过程中病毒数量的方法^[4]。通过这种新的检测方法发现,膜过滤过程中跨膜压差的波动会引起病毒截留率的变化。针对陶瓷微滤膜对病毒截留效果较差的问题, Shirasaki 等将混凝作为前处理再结合陶瓷膜过滤去除病毒^[5]。该研究选用了饮用水中常见的诺瓦克病毒,以生物性状上无害、可用于大规模培养的诺瓦克病毒重组体作为研究替代品。结果表明,混凝剂的品种和投量对

后续重组病毒的截留量有很大的影响,投加 1.08 mg/L 的 PAC 对病毒的去除率可达到 99.99%。

1.3 工业废水的处理与回用

工业废水的一大特点是含有大量有用的物质,如果通过适当的手段加以回收利用,可以缓解日益严峻的资源危机。气态膜分离技术适于回收工业废水中可挥发的有机物,具有低能耗、不产生二次污染物等优点。Wu 等利用气态膜分离技术代替传统的氧化、生物降解工艺处理氰化物废水^[6],氰化物以气态的形式透过膜在另一侧被富集回收。丙烯腈废水首先在 40℃、pH = 12.0 的条件下进行砂滤,然后在 40℃、pH = 5 的条件下进行气态膜分离,并以 10% 的氢氧化钠作吸收剂,对氰化物的回收率达到 87.1%;同时,膜污染在预过滤和氢氧化钠清洗条件下得到了有效控制。

Tong 等总结了目前我国五大工业领域 (电力、纺织、钢铁、化工和造纸) 的废水处理与再生回用情况^[7]。UF/RO 工艺已逐步在这些行业得到推广应用,处理出水无论是有机物还是电导率都能满足工业用水的标准。工业废水处理专家 Nystelm 教授总结了目前利用膜技术处理并回收工业废水中有用物质的现状^[8],具体见表 1。

表 1 膜法处理工业废水的应用现状

Tab 1 Current applications of membrane processes for treatment of industrial wastewater

项目	废水种类	工艺	用途
食品行业	生产奶酪后的乳清废水	UF	回收蛋白质作动物饲料
		NF/RO	回收乳糖、水
	生物垃圾产能废水	陶瓷膜	回收纯度为 99% 的乙醇
	养猪废水	混凝/气浮—RO	回收水,浓缩物用作农作物肥料
造纸行业	纸浆废水、漂白废水	UF	回收木质素磺酸盐
		NF	回收木糖等糖类
		UF—EDI/RO	淡水用作灌溉水
冶金行业	涂料废水	UF	回收色素
	冶金废水	NF	回收金属和酸
	尾矿废水	NF	浓缩金属供后续处理
	核工业放射性废水	MF/UF—RO	水回用,浓缩物封存
染料与制革业	染料废水	AOP/UF/NEFO	回收染料、金属盐
	制革废水	生物处理—UF/MF—NF; MBR+RO	回收铬盐 淡水用于灌溉

2 NF/RO 膜工艺的最新研究进展

NF/RO 膜主要用于生产高品质再生水、海水淡

化等领域,这些技术已经在水资源紧缺的中东、日本、新加坡等地区得到广泛运用。当前研究人员最为关注的是 NF/RO 的能耗和处理后水的安全性。

2.1 废水再生回用

再生水回用技术目前已颇为成熟,中东、日本等沿海缺水地区都力图将市政二级出水进一步净化达到各类行业的用水标准。例如在科威特,主要的污水处理厂都采用生物二级处理,Subiya 处理厂是当前世界上规模最大的膜再生水厂(规模为 $60 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$),通过 UF/RO 膜工艺将该厂及周边污水处理厂的二级出水处理达到工业回用和农业灌溉用水的要求^[9]。目前 MBR/UF-RO 膜技术的主要瓶颈在于运行能耗和膜污染问题,Oda 等对长期运行的 MBR-RO 膜系统进行工艺优化^[10],将 HRT 从 8 d 缩至 5 d 并适当降低膜池污泥浓度,结果发现 MBR 的出水水质未有明显的变化,对后续的 RO 工艺段也没有影响。通过运行优化,系统能耗可以维持在 $1.3 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,是传统海水淡化工艺能耗的 30% 左右。与海水相比,再生水的优势是盐度低,但是城市二级出水中还有不少有机物,这对后续的 RO/NF 膜处理造成了不利影响。Maas 等利用生物活性炭过滤预处理二级出水^[11],以降解 UF 膜不能去除的有机物,减轻对后续 RO 膜污染的影响。

在工业废水的处理与回用中,NF/RO 是作为 MF/UF 的后续单元,进一步提高回用水水质,回收浓缩液中有价值的物质。

2.2 去除微量污染物

微量污染物包括有机污染物和无机污染物,由于分子质量较小($80 \sim 350 \text{ u}$)而且不易降解,传统的饮用水和废水处理工艺的处理效果均不理想。研究人员利用具有高截留率的 NF/RO 工艺对微量污染物的去除效果和工艺优化开展了广泛研究。

对于微量有机污染物,传统生物方法的处理效果有限,虽然 MBR 较传统的生物处理有一定优势,但出水中还会残留微量有机污染物,需要进一步强化处理。由于 NF 和 RO 膜的截留分子质量与微量有机物的分子质量大小相当,因此近年来 MF/UF-NF/RO 多级膜过滤工艺具有广阔的应用前景。Beier 等利用 MBR-NF/RO 工艺处理医院污水^[12],结果表明 RO 膜的处理效果要优于 NF 膜,经过 RO 膜处理后,11 种药品的出水浓度均在检测线以下;RO 膜比高级氧化法的效率更高。

NF/RO 工艺主要的问题是能耗比较高,如何降低能耗是当今研究者和工程师面临的一大挑战。由于 NF 膜的能耗比 RO 膜的低,Amy 等考察了在降低能耗而不影响截留效果的情况下,是否可以用 NF 膜代替 RO 膜去除水中微量有机物^[13]。该研究主要考察了小分子的电荷、亲疏水性、分子质量和膜的截留分子质量、污染程度对 NF 膜去除微量有机物效果的影响。对于带电荷的分子,不论分子质量大小,NF 膜都有较高的截留率;对于中性分子,NF 膜对分子质量大的物质截留效果较好,对分子质量小的则截留效果差。RO 膜和 NF 膜对 N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 这样的中性小分子物质的去除效果都不理想。在 NF 系统的处理费用与 RO 膜相当或者更低的条件下,NF 是可以代替 RO 膜去除水中微量有机物的,但是之后还必须联合高级氧化工艺降解 RO 膜和 NF 膜都不易去除的 N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 和二噁烷等小分子物质。

对于地表水中的微量无机污染物(如砷),Ma 等利用 NF 膜和 RO 膜处理水源水中的砷^[14],该研究考察了硫酸盐、pH 等因素对砷去除的影响。研究表明,当进水中砷的浓度每增加 $1 \mu\text{mol/L}$ 或硫酸盐浓度增加 0.5 mol/L 时,砷的截留率要下降相同的量,而砷的浓度超过 $200 \mu\text{mol/L}$ 后其截留率与进水浓度没有关系;增大 pH 可以使砷的截留率增加。NF 膜截留砷的机理是静电排斥作用,相对 RO 膜有更高的产水率,但是截留量会有所下降。根据研究结果建议对于像我国这样不同地区水源地砷超标不同的情况,应根据实际的处理效果来决定是选用 NF、RO 膜还是复合工艺。

2.3 海水淡化

海水淡化主要运用 RO 和 EDI 技术,但是两者的能耗都很高,目前有关海水淡化的主要研究方向是降低这些传统工艺的能耗。Tan 等将正渗透 (Forward osmosis FO) 膜与 NF 工艺组合,用于海水淡化^[15]。研究表明,使用 NaCl 、 KCl 、 MgSO_4 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 作为 FO 汲取液中的溶质,与相同条件的 RO 膜相比有更高的出水通量;后续的 NF 工艺对上述溶质可以达到 95% 的截留率。根据试验结果,Tan 等建议将 FO 结合两级 NF 工艺作为海水淡化的工艺,结垢是 FO 处理高盐度废水和海水面临的问题。M 等研究了 RO 和 FO 工艺中硫酸钙的结垢情况^[16],比较了醋酸纤维素膜 (CA) 和

聚酰胺膜 (PA) 两种材料。结果表明, 在 FO 中使用的两种膜结垢污染的可恢复性比在 RO 中的要好, CA 膜的污染要比 PA 膜小, 利用原子力显微镜等手段推测 CA 膜表面结垢的机理是主体相沉淀, 而 PA 膜结垢的机理是表面成核结晶。FO 工艺的膜污染没有传统的膜污染严重, 将 FO 与传统的 NF/RO 工艺结合是今后海水淡化工艺发展的一大热点。

3 其他膜技术的最近研究进展

除了传统压力驱动膜技术, 以化工蒸馏原理开发的膜蒸馏技术和膜结晶技术在海水淡化领域有潜在的应用前景。

3.1 膜蒸馏技术

膜蒸馏技术将膜技术和蒸发过程联合起来, 具有截留率高 (理论上能达到 100%)、操作压力小、温度低、体积小、可以利用废热和自然能源等优点, 通过膜组件的优化设计和膜材料的改进可以克服膜蒸馏通量较低、易污染等缺点。

Dotremont 等利用膜蒸馏技术淡化海水^[17], 若干年的中试结果表明, 膜蒸馏工艺的通量提升到 $5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上, 所需的热能可以通过太阳能和电厂的废热提供, 可控制能耗 $< 500 \text{ MJ}/\text{m}^3$, 热能利用效率 $> 80\%$, 出水电导率 $< 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。新一代 PT5 膜蒸馏组件已用于新加坡海水淡化示范工程, 该工程的热能完全用城市废热提供, 产水量为 $100 \text{ m}^3/\text{d}$ 。Chung 等通过对中空纤维膜丝结构的改进, 试图将膜蒸馏的通量提高^[18]。在膜制备过程中混入乙二醇、聚四氟乙烯 (PTFE) 颗粒、粘土颗粒等添加剂, 制备单层非对称的 PVDF 膜, 极大地提高了膜的孔隙率; 他们还制备了双层 (外表面疏水, 内表面亲水) 膜, 在 80°C 下, 这些膜的通量可达到 $40 \sim 55 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。此外, 膜孔结构的改进极大提升了通量。

3.2 膜结晶技术

目前世界上海水淡化脱盐的容量是 $6280 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 其中以 RO 和频繁倒极电渗析 (EDR) 为主体的膜处理技术具有能耗相对较低、产水量大等特点, 占有技术的 80% 左右。RO 处理会产生 50% ~ 60% 的浓水, 为了增加产水量, 必须对 RO 产生的浓水进行后处理, 回收有用的盐类, 提高淡水产量。

膜结晶技术是处理 RO 浓水的一个有效方法, Drioli 教授课题组在此方面做了许多工作^[19]。膜结晶应用膜蒸馏的原理回收浓水中的溶质。通过浓缩溶液, 使溶质浓度达到饱和或过饱和, 然后在晶核存

在或加入沉淀剂的条件下, 使溶质结晶。膜结晶具有高单位传质面积、可控的过饱和条件、较短的结晶过程、能通过选择合适的膜材料影响结晶成核条件等优点。该技术使得盐在非均相条件下成核, 不受浓差极化影响, 同时能回收 RO/NF 膜产生的浓水中有价值的盐类和淡水。Macedonio 等将膜结晶和 NF/RO 膜技术结合起来处理海水, 可达到近 95% 的淡水产率, 浓水中盐的产量约 $20 \text{ kg}/\text{m}^3$ ^[19]。研究表明, 通过回收析出的晶体、控制液体温度等手段, 可防止盐在膜表面和膜孔内结晶; NF 膜截留液中残存的有机物 (如腐殖酸等物质) 对膜结晶过程和膜污染的影响较大, 结果表明, 腐殖质类物质会抑制晶体的析出和生长; Macedonio 等还从晶体形状、结构、大小分布表征了膜结晶过程中生成的晶体^[20]。

4 结语

由于水环境问题的紧迫性以及水质标准日趋严格化, 污水再生回用和饮用水的安全性受到越来越多的重视, 运用复合技术和多级强化处理, 是膜法水处理技术发展的方向。由于能降低能耗, 有效去除水中的病毒、微量有机物等环境风险性高的污染物, 高/低压膜组合工艺、膜技术和其他技术的复合工艺成为研究热点。未来膜技术的发展方向还需遵循低碳、节能、回收有用资源的新思路, 水处理厂不仅生产洁净水, 也是众多资源回收的来源。

参考文献:

- [1] Park M N, Jang H N, Lee D S, *et al*. Coagulation pretreatment for drinking water treatment by membrane process of river water [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing: WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [2] Huck PM, Pekisiz S, Hall C, *et al*. Pilot scale evaluation of biofiltration as an innovative pretreatment for UF membranes for drinking water treatment [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing: WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [3] Gmünder A, Vescoli D. Membranes in multi-barrier systems for the treatment of surface water [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing: WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [4] Soussan L, Guigui C, Ahenore S, *et al*. Use of new trac-

- ers for the assessment of the inline retention of viruses by membrane systems [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [5] Shirasaki N, Matsushita T, Matsui Y, *et al*. Evaluation of norovirus removal performance in a coagulation-microfiltration process by using recombinant norovirus VLPs [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [6] Wu J L, Liu H Y, He S J *et al*. Using gas membrane to remove cyanide from acrylonitrile wastewater [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [7] Tong F, Wang D X, Zhu H G, *et al*. Water reuse in Chinese industry by integrated membrane solutions [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [8] Nyström M, Manttari M. Making use of industrial wastewaters a challenge to membrane technology [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [9] Abusam A, Al-Rashidi H, Shahalam A. Comparative assessment of advanced membrane treatment of municipal wastewater for reuse in Kuwait [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [10] Oda Y, Itonaga T, Kawashina T, *et al*. Long-term membrane evaluation in MBR-RO process for wastewater reclamation [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [11] Maas P, Majoor E, Schippers J C. Biofouling control by biological activated carbon filtration: a promising method for WWTP effluent reuse [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [12] Beier S, Koster S, Velmann K, *et al*. Treatment of hospital wastewater effluent by nanofiltration and reverse osmosis [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [13] Amy G, Yangali V, Fujioka T, *et al*. Is NF a robust barrier for organic micropollutants? [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [14] Ma W F, Liu W J, Wang X W, *et al*. Factors influencing the removal of As (Ⅴ) from groundwater by NF/RO [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [15] Tan C H, Ng H Y. A novel hybrid forward osmosis-nanofiltration process for seawater desalination: draw solution selection and system configuration [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [16] Mi B X, Elimelech M. Gypsum scaling and cleaning behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO) membrane processes [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [17] Dotremont C, Mun E, Sh R, *et al*. Seawater desalination with membrane still technology—a sustainable solution for industry [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [18] Chung T S, Teoh M M, Wang K Y, *et al*. The materials development and module designs in membrane distillation (MD) process for pure water production [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [19] Drioli E, Macedonio F. New trends in membrane technology for water treatment and desalination [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.
- [20] Macedonio F, Drioli E. Hydrophobic membranes for salts recovery from desalination plants [A]. 5th WA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment [C]. Beijing WA-MTC 2009 Organising Committee, 2009.

E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

通讯作者: 黄霞

收稿日期: 2010-03-05