

膜技术处理饮用水的研究

张捍民 张 威 王宝贞

提要 21 世纪的今天,饮用水水质标准愈加严格,而水源污染日趋恶化,常规饮用水处理工艺出水安全性难以保证,已无法与现有的水质标准相适应,必须开发新的水处理技术。膜技术作为饮用水处理的一个独立工艺,是水处理领域最重要的技术突破,现已得到愈来愈多水处理工作者的关注。在综合研究国外文献资料的基础上,主要介绍了膜技术在国外饮用水处理中的应用。

关键词 超滤膜 微滤膜 纳滤膜 饮用水

0 概述

21 世纪的今天,饮用水标准愈加严格,公众对健康饮用水的要求也愈加迫切。但我国的水源污染日趋恶化,常规饮用水处理工艺自身存在对有机微污染物、氨氮等无法有效去除的弱点,氯化过程非但不能有效地灭活水中抗氯型的病原寄生虫等病原微生物,还导致了对人体健康危害更大的有机卤化物的形成,处理后的生活饮用水安全性难以保证,已不能与现有的水质标准相适应,必须开发新的水处理技术。膜技术作为饮用水处理的一个独立工艺,是水处理领域近十年来最重要的技术突破。随着膜工艺日渐成熟,价格逐年降低,其在未来饮用水处理中具有广泛的应用前景。

1 超滤、微滤技术在饮用水处理中的应用

超滤、微滤技术可有效去除颗粒状物质,包括微生物,如隐孢子虫、贾第虫、细菌和病毒^[1~2],还可通过一定程度地降低消毒副产物前体物浓度和限制消毒过程中氧化剂需求量来减少消毒副产物。消毒副产物前体物的降低是通过膜过滤前的混凝或粉末活性炭预处理来实现的^[3~4]。

超滤和微滤技术普遍应用于多种工业水处理,如药剂处理、食品加工等方面,只是在近十几年,对超滤和微滤技术的关注才转向了饮用水处理方面。水质标准要求的提高,促进了超滤膜和微滤膜价格的下调和可以反冲洗的中空纤维形式的大型膜组件与系统的发展。这种膜组件(纤维直径 0.5~1.5 mm)与反渗透和纳滤膜不同,不需要昂贵的去除颗粒物的预处理,可以直接处理高悬浮固体浓度的原

水^[1]。而且膜组件的设计随处理水量的增加而更加优化。因为处理能力小的净水厂通常采用单独的膜组件,而在处理能力大的净水厂(≥ 1 万 m^3/d)通常由框架和共用的附属设备组成。如今,已有由 48 个膜组件组成的框架,从而使净水厂的布局更加紧凑,土木工作量得以大大减少,基建费用降低^[5]。表 1 列举了 1997~1999 年建造的超滤膜过滤水厂中的布局设计。

表 1 超滤膜过滤水厂布局设计

参 数	Apie 水厂	Vigneux 水厂	Bexar Met Texas 水厂
建造年份	1996	1996/1997	1999
原水	Tanнерon 水库	Clarified Seine 河	Clarified Medina 河
处理能力/万 m^3/d	2.8	5.5	3.4
框架数量	8	8	7
每个框架中的膜组件数	20	28	48

超滤、微滤技术的利用在逐年增加,更多的制造厂家和销售商加入进来,促进了这项技术的价格竞争和技术进步。美国、法国、英国、日本、澳大利亚、南非和荷兰都已相继建立了生产性的微滤、超滤净水厂。

膜过滤技术近几年的应用增长迅速,这是由于:膜过滤技术操作简单,工艺参数已熟知,严格的水质标准引发的膜市场扩大,高通量、低污染膜的发展以及膜价格的下降。美国地表水处理法规(Surface Water Treatment Rule)和强化地表水处理法规(Enhanced Surface Water Treatment Rule)都要求高度或完全去除隐孢子虫和贾第虫,而膜技术可以做到这一点^[6]。

美国 Manquette 市水厂采用微滤技术处理五大湖水,水厂处理能力为 2.6 万 m³/d。微滤膜孔径为 0.2 μm,对贾第虫孢囊和隐孢子虫卵囊的对数去除率为 3。该水厂自 1997 年 9 月以来的运行结果表明微滤膜过滤水厂在经济上和技术上均是可行的。水厂年运行和维护费用为 39 万美元,包括人工费 15 万,电费 14.2 万,膜更换费 8 万,化学药剂费 1.3 万和维护费 0.6 万美元^[7]。有很多研究表明,处理能力低于 2 万 m³/d 的小型净水厂膜工艺的制水成本与常规饮用水处理工艺相当或更低^[8~9]。

2 纳滤技术在饮用水处理中的应用

纳滤膜能有效去除水中致突变物质,使 Ames 试验阳性水变为阴性,TOC 去除率可高达 90%,对 AOC 也有一定的去除能力,去除率达 80%^[10~11]。纳滤膜还可有效地去除硬度^[12],完全去除色度^[13~14]。对 THMFP,HAAPF 和 CHFP(水合氯醛前体物)的平均去除率分别为 97%,94% 和 86%^[15]。纳滤膜对细菌有很好的去除效果,作为物理消毒以取代常规化学消毒是可行的。

2.1 纳滤技术处理含农药和有机物的地表水^[16]

法国巴黎市郊的 Mery-Sur-Oise 水厂计划将处理能力由 20 万 m³/d 增加至 34 万 m³/d,经缜密的考察,部分采用纳滤膜工艺处理,纳滤系统于 1993 年 2 月正式运行。

纳滤工艺由 2 个独立序列组成,每个序列产水能力为 1 470 m³/d,回收率为 85%。纳滤系统进水来自澄清池、砂滤池出水,经酸化调整 pH,防止碳酸盐沉淀,加入防垢剂以避免无机盐离子沉淀结垢,然后经 5 μm 的精密过滤器进行预过滤,防止颗粒物对膜的污染,高压泵将压力增至 0.8~1.0 MPa,维持恒定出水,水经纳滤系统处理之后,CO₂ 由空气吹脱和碳酸钠中和得以部分去除,渗透出水加氯消毒,保证在进入配水管网前残余氯量 0.1 mg/L,渗透出水中需氧量非常低,甚至为零。

如表 2 所示,纳滤工艺对有机物有着很好的去除效果,DOC(溶解性有机碳)平均去除率为 60%,农药如 Atrazine(莠去津)和 Simazine(西玛津)的去除率达 90% 以上,出水中残余的微污染物绝大部分低于分析检测限度。纳滤系统可以取代 O₃-GAC 工艺,当进水 BDOC(可生物降解的溶解性有机碳)浓

度为 0.9 mg/L 时,纳滤渗透出水 BDOC 浓度可降至 0.1 mg/L,这远低于公认的预防管网细菌滋生的 0.3 mg/L 的 BDOC 值,说明其出水生物稳定性高。纳滤系统运行 3 a 后,在有机物、农药以及消毒副产物前体物的去除方面仍保持着很好的效果。这意味着,对地表水的处理来说,在去除 DOC 及微污染物方面,纳滤系统与常规饮用水处理工艺相比,可以提供更优质的处理水。

表 2 传统处理工艺与纳滤系统处理水特征

项 目		原水	传统工艺出水	纳滤出水
硬度(以 CaCO ₃ 计)/mg/L		295	293	47
DOC/mg/L		2.70	2.47	0.37
BDOC/mg/L		0.60	0.75	<0.1
Atrazine/μg/L		0.19	<0.04	<0.04
Simazine/μg/L		0.07	<0.02	<0.02
消毒副产物	Cl ₃ CH/μg/L		4.0	<0.5
	BrCl ₂ CH/μg/L		4.4	<0.5
	Br ₂ ClCH/μg/L		6.0	<0.5
	Br ₃ CH/μg/L		<2.5	<0.5

但这套纳滤系统也有弊端,最主要的是它在去除水中有机物的同时,也去除了水中原有的绝大部分无机物(硬度、阴离子、阳离子的去除率都在 80% 左右)。在以饮用水制取为最终目的的情况下,适量地保留水中的离子、硬度、碱度以及一些微量元素对于公众身体健康是有益的。Mery-Sur-Oise 水厂采用纳滤系统出水与 20% 的常规饮用水处理工艺出水相混合的方法来解决这个问题,但毫无疑问,这将导致制水成本提高,而且过多地去除无机物也使膜结垢趋势增大,膜浓缩水处理成本增高。

基于这个问题,Mery-Sur-Oise 水厂 1996 年开始更换纳滤膜类型,以新型 NF-200B 纳滤膜取代原来的 NF-70 纳滤膜。

新型 NF-200B 纳滤膜与 NF-70 纳滤膜的对比试验结果表明^[17~18],这两种纳滤膜对有机物的去除率基本相同,去除效率通常大于 90%,对无机物的去除效果相差很大。NF-200B 型纳滤膜对有机物的截留率是 Ca²⁺ 截留率的 10 倍,而对 Ca²⁺ 截留率一般是对硝酸盐截留率的 10 倍。NF-70 型纳滤膜的材质为聚酰胺,厚度为 150~200 nm,而 NF-200B 型纳滤膜的材质为聚哌嗪,厚度仅为 20 nm,而且在制造过程中,有意识地在聚哌嗪官能团中加入了痕

年膜的更换费用占总成本的 27% ,预计 ,在 1992~2002 这 10 a 间 ,膜的更换费用将从 50% 降至总成本的 20%。

而膜寿命为 5 a 仅是一个保守的估计 ,法国的 Amoncourt 水厂的超滤膜组件已运行 6 a ,对其进行细致的检测 ,发现膜组件在处理能力及出水水质等方面均没有衰减⁵⁾ (见表 4)。

表 4 法国 Amoncourt 水厂运行 6 年的超滤膜性能

参 数	数 值
浊度/NTU	<0.1
纤维断裂数量	0
比流量降低幅度/%	5
弹性失效压力	无改变
破损压力	无改变
弹性应变	无改变
极限应力降低幅度/%	18
屈服极限降低幅度/%	33

4 结 语

膜工艺日趋成熟 ,价格逐年降低 ,必将成为未来饮用水处理中最重要、最有效的处理技术 ,并可完全代替常规过滤工艺^[24~25]。

参考文献

1 J G Jacangelo , E M Aieta , K E Carns , E W Cummings , J Mallevalle. Assesing hollow-fiber ultrafiltration for particulate removal. AWWA ,1989 ,81(11) :68~75

2 J G Jacangelo , E W Cummings , J Mallevalle , J M Laine , K E Carns. Low-pressure membrane filtration for removing Giardia and mirobial indicators. AWWA ,1991 ,83(9) :97~106

3 J G Jacangelo , J M Laine , E W Cummings , S S Adham. UF with pre-treatment for removing DBP precursors. AWWA ,1995 ,87(3) :100~112

4 S A Adham , V L Snoeyink , M M Clark , J L Bersillon. Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system. AWWA ,1991 ,83(12) :81~91

5 J M Laine , D Vial. Ultrafiltration membrane full-scale experience status after 9 years of operation and large scale plant capacity 100 000 m³/ day. Water Supply ,2000 ,18(1/2) :419~421

6 S S Adam , J G Gacangelo , J M Laine. Characteristics and costs of MF and UF plants. AWWA 1996 ,88(5) :22~31

7 W A Kelley , R A Olson. Selecting MF to satisfy regulations. AWWA ,1999 ,91(6) :52~63

8 G P Westerhoff , M A Thompson , J C Vickers. Experiences in the

application of microfiltration and ultrafiltration membrane technology in drinking-water treatment. Water Supply ,1996 ,14(3/4) :482~486

9 K M Agbekodo , B Legube. Pierre cote organics in NF permeate. AWWA ,1996 ,88(5) :67~74

10 李灵芝 ,张淑琪 ,王占生.纳滤膜(NF)在饮用水处理中的应用.给水排水 ,1997 ,23(5) :16~18

11 李灵芝 ,李建渠 ,周蓉 ,王占生.纳滤膜(NF)制取饮用水的研究.水处理技术 ,1998 ,24(2) :88~91

12 R A Bergnam. Cost of membrane softening in Florida. AWWA ,1996 ,88(5) :32~43

13 O J Morin. Membrane plants in north America. AWWA ,1994 ,84(12) :42~54

14 B Ericsson , G Tragardh. Treatment of surface water rich in humus-membrane filtration vs. conventional treament. Desalination ,1996 ,108 :117~128

15 M Siddiqui , G Amy , J Ryah , W Odem. Membrane for the control of natural organic matter from surface waters. Water Res ,2000 ,34(13) :3355~3370

16 A Gaid , G Bablon , G Turner , J Franchet , J C Protais. Performance of 3 year 's of nanofiltration plants. Water Supply ,1999 ,17(1) :65~74

17 C Ventresque , G Turner , G Bablon. Nanofiltration :from prototype to full scale. AWWA ,1997 ,89(10) :65~76

18 V Kopp. Tertiary refining by nanofiltration of surface water in the Paris region. Water Supply ,1993 ,11(3/4) :271~279

19 J A Nilson , F A Digiano. Influence of NOM composition on nanofiltration. AWWA ,1996 ,88(5) :53~66

20 P Fu , H Ruiz , K Thompson , C Spangenberg. Selecting membranes for removing NOM and DBP precursors. AWWA ,1994 ,86(12) :55~72

21 J G Jacangelo , J Demarco , D M Oven , S J Randtke. Selected processes for removing NOM an overview. AWWA ,1995 ,87(1) :63~77

22 S Zeghal , M M Bourbigot , J Sibony. New developments in water and wastewater treatment. Water Supply ,1999 ,17(3/4) :15~21

23 R J Foot , S J Churchouse. Economic aspects of membrane ultrafiltration an analysis of performance. Water Supply ,2000 ,18(1/2) :405~409

24 H M Deborah. Filtration and GAC in the new century. AWWA 2000 ,92(2) :68~69

25 J D Steven. The future of membrane. AWWA 2000 ,92(2) :70~71

○作者通讯处 :116012 大连市西港区中山路 158 号 115 信箱
电话 (0411) 367351(0)
E-mail :min999@yeah. net
王宝贞 150090 哈尔滨工业大学
修回日期 2001-11-8