

新技术

纳滤—高效去除水中有机污染的新方法

TU991.2

The Performance of Nanofiltration in Removing Organic in Drinking Water

王琳 (哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150006)

Wang Lin (Harbin University of Technology, Harbin 150006)

王宝贞 (哈尔滨建筑大学, 哈尔滨 150008)

Wang Baozhen (Harbin University of Architecture & Civil Engineering, Harbin 150008)

摘要 纳滤膜作为一种低压膜, 不仅操作运行压力低, 而且去除有机污染的效率, 对所有有机污染物的去除率在 90% 以上。如: THMFP 的去除率大于 95%, TOC 的去除率大于 90%。出水中的溶解性有机碳的浓度可降低至小于 150 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词 纳滤膜 有机微污染 溶解性有机碳

Abstract The nanofiltration membrane can be performed at low operation pressure and high removal of over 90%, such as THMFP removal 95% and TOC over 90%. The concentration of soluble organic carbon (DOC) is reduced to 150 $\mu\text{g/L}$ or less in the effluent.

Keywords Membrane Nanofiltration (NF) Microfiltration (MF) Ultrafiltration (UF) Organic pollution Soluble organic carbon

1 引言

饮用水水源的污染日趋严重, 其中有机污染现象十分普遍。美国 80 年代初期对 7 个地表水源的调查发现, 水中 TOC 浓度为 5.8~16.7 mg/L , CHCl_3 前驱物生成势为 313~1078 $\mu\text{g/L}^{[1,2]}$ 。夏季水中藻类繁殖旺盛, 饮用水中嗅阈值达到 500~1078 $\mu\text{g/L}^{[3]}$ 。而传统工艺在满足出厂水浊度的情况下, 其 TOC 的去除率平均为 30%。

传统工艺的出水中含有可生物降解的有机物投氯消毒后形成“三致”物质, 进入管网后, 在供水管道中形成生物污垢, 并引起管网中生物膜的累积^[4]。可见, 减少处理后饮用水中的有机物的浓度, 是形成供水系统中生物稳定, 减少“三致”物质形成的关键。经纳滤膜处理的水中的有机污染物和消毒副产物的先质的去除率可达 90% 以上, 水中的可生物降解的有机碳小于 150 $\mu\text{g/L}$, 可同化的有机碳(AOC)小于 10 $\mu\text{g/L}^{[5]}$ 。

2 纳滤膜去除有机物的机理

研究表明, 有机物的去除和分子量与分子的空间几何大小有半定量的关系; 和分子的化学特性, 特别是形成氢键的能力有关。溶质的渗透分为二个阶段: 首先溶质被膜吸收(或溶解), 然后经扩散或对流迁移通过膜。影响溶质吸收的分子特性包括水溶性、酸性和氢键结合能力。影响迁移的特性包括位阻因素, 如分支结构和横断面的大小。进一步把静电作用、氢键作用和憎水作用作为水溶液中施加在有机溶质上的力来考虑, 并引用相应的物理化学参数作为量度。

3 纳滤膜去除有机物的效能

3.1 法国 Mery-Sur-Oise 水厂

进水取自 Oise 河水, 经混凝沉淀、臭氧氧化、砂滤等预处理后进入 NF 装置, 产水量 2800 m^3/d , 1993 年投产运行。采用 NF-70 型聚酰胺复合纳滤膜。NF-70 膜去除有机物的效果如表 1 和图 1 所示。

表 1 NF-70 型纳滤膜的净水效果

水质参数	pH	总硬度 (mg/L)	电导率 ($\mu\text{m/cm}$)	COD_{Mn} (mg/L)	DOC (mg/L)	BDOC (mg/L)	UV_{270} (cm^{-1})	UV_{254} (cm^{-1})	72h 需氧量 (mg/L)	阴离子 (meq)
砂滤出水	7.5	276	490	2.3	3.2	0.85	0.068	0.075	4.75	6.24
纳滤出水	6.1	51	140	0.15	0.25	<0.1	0.002	0.006	0.19	1.30

3.2 日本开发的膜净水工艺中试研究

Kita-chinba 水厂将取自 Edo 河水经沉砂池沉

淀, 再经 MF/UF 进行预处理。采用三套不同的膜系统。系统特性参数见表 2。

表 2 系统中膜的特性参数^[6]

工艺参数	系统 A	系统 B	系统 C
膜的类型	MF	MF	UF
孔径(μm)	0.2	0.1	—
MWCO(Dalton)	—	—	13 000
元件类型	多管	中空纤维	中空纤维
组件类型	池中淹没	池中淹没	封闭
预处理	混凝 ^[2]	氯化	无
NF* 元件类型	卷式, 4 英寸 Toray SU610	中空纤维 Toyobo HS5205PI	卷式, 4 英寸 Nitto Denko
除盐率	55	Toyobo HS5205A 85(HS5205PI) 40(HS5205A)	NTR-729HF-84 92

* 高除盐率的 NF 膜组件被低除盐率的 NF 膜取代;

** 实验后期混凝停止。

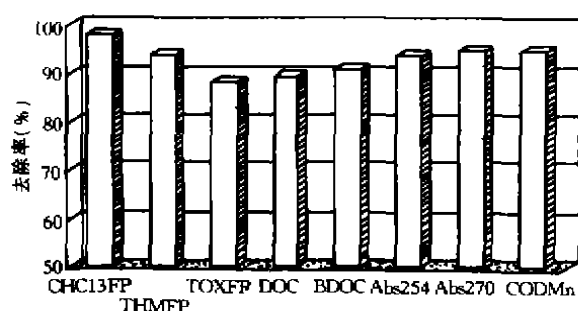


图 1 NF-70 型纳滤膜装置去除有机物效果

所有系统的产水能力约为 $3\sim 5\text{ m}^3/\text{d}$, 三种系统处理 Edo 河水的长期运行效果见表 3。

由表可见, 这三种 NF 系统去除色度、TOC 和 THM 形成势的效率都很高。B 系统 THMPF 的去除率不如系统 A 和 C 高, 这是由于系统 B 在 MF 之前进行了预氯化的处理, 致使 B 系统含有少量的 THMs。另一方面, 其去盐, 尤其是溶解的 SiO_2 的去除效率比去除有机污染物的效率低得多。事实证明, NF 膜系统能成功地用于饮用水处理中去除 THMPF 和其他有机污染物。

表 3 NF 去除污染物的效能

参 数	系统 A ²⁾³⁾				系统 B ²⁾³⁾				系统 C ²⁾³⁾			
	原水	MF 出水	NF 出水	NF 浓缩液	原水	MF 出水	NF 出水	NF 浓缩液	原水	MF 出水	NF 出水	NF 浓缩液
水温($^{\circ}\text{C}$)	4.2	6.7	11.0	10.5	4.2	5.0	8.3	9.5	4.2	5.1	8.1	8.6
pH	7.2	7.4	7.4	7.6	7.2	7.4	7.3	7.7	7.2	7.2	7.1	7.6
浊度(NTU)	8.5	0.00	0.00	0.00	8.5	0.00	0.00	0.00	8.5	0.00	0.00	0.00
色度(PCU)	18	3	0	50	18	3	0	18	18	3	0	38
TS(mg/L)	236	232	160	882	236	236	168	748	236	226	138	1000
EC($\mu\text{S/cm}$)	355	359	257	1133	358	365	288	916	355	359	225	1395
Na^+ (mg/L)	30.4	31.1	26.8	—	30.4	32.5	28.5	—	30.4	30.1	25.9	—
Cl^- (mg/L)	40.3	42.2	41.8	—	40.3	44.2	40.3	—	40.3	40.5	39.0	—
硬度($\text{CaCO}_3\text{mg/L}$)	94.1	89.6	52.3	—	94.1	88.6	53.6	—	94.1	90.2	37.5	—
溶解的 SiO_2 (mg/L)	23.9	24.6	23.8	29.9	23.7	24.4	22.9	44.2	23.9	23.6	22.5	43.2
TOC(mg/L)	3.1	2.4	0.27	18	3.1	2.2	0.50	8.6	3.1	2.0	0.16	1.5
$E_{\text{UV}260}$	0.184	0.187	0.064	1.54	0.183	0.246	0.136	0.800	0.184	0.174	0.044	1.36
THMPF($\mu\text{g/L}$)	22	17	2	220	21	14	6	81	22	17	2	170
CHCl_3	14	14	2	28	13	12	5	30	14	13	1	48
CHBrCl_2	7	8	2	1	6	7	4	8	7	8	1	8
CHBr_3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
总 计	43	39	6	249	40	33	33	120	43	38	4	226
MBAS(mg/L)	0.11	0.14	<0.02	—	0.11	0.23	<0.02	—	0.11	0.16	<0.02	—
ZMIB	4	3	<2	—	4	4	2	—	4	3	<2	—
Geosmin($\mu\text{g/L}$)	5	6	3	—	5	6	4	—	5	6	<2	—

注: 1. 水样取于 1996 年 2 月 6 日

2. 系统 A: NF 膜型号 Toray SUM-610; 系统 B: Toray Hs5202A; 系统 C: Nitto NTR-729HF-54

3. 系统 A 的运行条件在 A-5 轮, B-2 轮和 C-6 轮是相同的。

表4 NF短期实验中去DBP前质的效果

参 数	系统 A ²⁾			系统 B ²⁾		
	进 水	渗透水	浓缩液	进 水	渗透水	浓缩液
DBP形成势						
CHCl ₃	123	<1	407	133	<1	473
CHBrCl ₂	103	1	107	113	1	240
CHBr ₂ Cl	57	5	18	57	3	83
CHBr ₃	5	10	<2	4	3	4
THMs	289	16	532	308	6	801
HCHD	16	4	73	14	3	77
CHCl ₂ COOH	69	<3	230	75	<3	210
CH ₃ COOH	227	<3	700	240	<3	
CHCl ₂ CN	18	<1	68	29	<1	97
CH ₃ CHO	15	<1	66	38	<1	118
EC(μS/cm)	322	230	936	362	215	1556
Br ⁻ (mg/L)	0.58	0.44	0.59	0.59	0.55	1.15
TOC	7.2	0.29	26	7.7	0.31	38

注:1) 在开始运行后 1、5.5 和 25.2 小时取的水样的平均浓度值;

2) 系统 A: Toray SUM-606 和系统 C: Nitto Denko NTR-729HF-52。

NF 短期中试试验结果如表 4 所示。试验证明,在系统 A 和 C 中不仅 THMF,而且 DBPs 都有高的去除率,尽管溴仿的去除率较低。按 NF 膜前、后的污染物浓度作为进水和浓缩液的平均浓度计算,系统 A 和 C 的 NF 膜的 THMF 的去除率分别为 96.9 和 99.2%。同样,TOC 去除率为 98.8%。另外发现,NF 膜去除 DBPs 本身的效率并不如在相同运行条件下去除其前质的效率高,因此,在 NF 系统去除 DBPs 之前不要进行预氯化。

4 结 论

NF 能有效地去除水中的有机污染物,能减少总有机碳,有机污染物的平均去除率为 70%~75%,去除 THMF 的效率为 95%左右。去除 DOC 平均为 90%以上。说明 NF 在去除有机污染物上是十分有效的。但 NF 膜去除 DBPs 本身的效率并不如在相同运行条件下去除其前质的效率高,因此,在 NF 系统去除 DBPs 之前不要进行预氯化。

5 参考文献

- 1 王宝贞等. 水污染控制工程. 北京:高等教育出版社, 1991
- 2 Gary, L. A., et al., JAWWA, 1983,75(10):527~531
- 3 Barnett, R. H., Trusdell, A. R., et al., JAWWA, 1978, 70(11): 660~664
- 4 Lechevallier, N. W., et al, Bacterial nutrients in drinking water Appl. Environ. Microbiol., 1992, 57(3): 857~862
- 5 Van der, Kooij, et al., Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water, J. AWWA, 1982, 74(1): 540~545
- 6 Kunikane, S., Magara, Y., Itoh, M., and et al., Water Production performance of thirty-five different microfiltration/ultrafiltration systems, Proc. of IWSA specialized conference on advanced treatment and integrated water system management into 21st Century, 1995, 2: 280~285

王 琳 博士,副教授,现攻读博士后,从事饮用水深度净化方面的研究。发表论文 20 余篇。
(收稿日期 1990-04-26)

·动 态·

印尼森林火灾 CO₂ 产生量占全国的 50%

最近世界自然保护基金会在印尼举行记者招待会,估计此次因印尼森林火灾而产生的 CO₂,至少达到该国 CO₂ 排放量的一半,警告它将给地球温暖化带来严重影响。据该基金会分析,印尼森林火灾波及到 5 个岛屿、17 个国立天然公园,担心大火造成对稀有动物的灾难。现已证实森林火灾已造成 29 头猩猩死亡。

曹信孚编译自“每日新闻专刊”1997 年 10 月 9 日