

工业技术

碟管式纳滤膜组合工艺处理高含盐水中试研究

赵信新¹, 于辉², 刘欣³, 张晓敏³, 许家晟⁴, 陈爽^{1*}

- (1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580;
2. 中国石油化工集团公司青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266000;
3. 中国石化集团胜利石油管理局有限公司供水分公司, 山东 东营 257000;
4. 中国石油天然气股份有限公司华北石化分公司, 河北 任丘 062552)

摘要:以碟管式纳滤加超滤膜组合工艺深度处理微污染高含盐地表水, 探究了不同操作条件对超滤和纳滤膜分离性能的影响, 并检测进出水水质状况。中试结果表明, 浸没式超滤膜在运行4 h后产水通量下降15%, 气洗1 h后可恢复至最佳水平; 碟管式纳滤膜最佳运行压力为1 MPa, 此时回收率和脱盐率分别为70%和55%左右; 在最佳运行压力下, 碟管式纳滤膜系统回收率和脱盐率随进料液溶质浓度增大而减少, 且具有较高的离子选择性透过性; 超滤-纳滤组合工艺可有效去除水中典型嗅味物质2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM), 产水中浊度、氯化物、硫酸盐及硬度含量远低于常规水处理工艺, 具有更高的安全性。

关键词:碟管式纳滤; 超滤; 组合工艺; 高含盐水; 中试

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0203-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.12.041

Pilot study on disk-tube nanofiltration membrane combining process for treatment of micro-polluted and high-salinity surface water

ZHAO Xin-xin¹, YU Hui², LIU Xin³, ZHANG Xiao-min³, XU Jia-sheng⁴, CHEN Shuang^{1*}

- (1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
2. Sinopec Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266000, China;
3. Water Supply Branch, Shengli Petroleum Administration Co., Ltd., Sinopec Group, Dongying 257000, China;
4. North China Petrochemical Company, PetroChina Company Limited, Renqiu 062552, China)

Abstract: The disk-tube nanofiltration-ultrafiltration membrane technology is utilized for advanced treatment of micro-polluted and high-salinity surface water, while the influences of different operating conditions on the separation performance of ultrafiltration and nanofiltration membranes are evaluated, and the quality of inflow and outflow water is detected. Pilot study results show that the water flux of submerged ultrafiltration membrane decreases by 15% after 4 hours of operation and recovers to the optimal level after air washing for 1 hour. The optimum operating pressure of disk-tube nanofiltration membrane is 1 MPa, under which the recovery and desalination rates are about 70% and 55%, respectively, and will drop with the increase of solute concentration in the feed liquid. The system shows a high ion selective transmittance. This ultrafiltration-nanofiltration membrane technology can effectively remove 2-methylisoborneol (2-MIB) and geosmin (GSM) from water. The turbidity, and the contents of chloride, sulfate and hardness in the produced water are much lower than that in conventional water treatment process, showing higher security.

Key words: disk-tube nanofiltration; ultrafiltration; combined process; high-salinity water; pilot

南水北调东线工程从长江下游干流提水, 连通高邮湖、南四湖、东平湖等湖泊, 作为调蓄水库, 三者的水质状况是决定东线调水工程安全的关键^[1]。调水进入南四湖后, 硫酸盐浓度迅速增加, 甚至在南阳湖达到 631.50 mg/L^[2], 且水质污染严重^[3], 极大限制了用水的安全性和广泛性。近年来, 臭氧-生物活性炭技术在饮用水深度处理中的应用逐渐发展, 相比常规水处理工艺, 设备简单、处理效果好, 但同时也面临投资大、运行效果不稳定等问题^[4-5]。

目前膜分离技术已成为国内外水厂研究与应用的热点, 以超滤为核心技术的膜组合工艺已成为第三代城市饮用水净化工艺^[6]。

超滤膜可截留水中大部分悬浮物、胶体, 但对无机盐和溶解性有机物去除效果较差^[7], 常作为纳滤和反渗透的预处理工艺。纳滤膜孔径介于超滤与反渗透之间, 选择分离性强, 可去除消毒副产物、有机污染物和多价离子, 降低水的硬度^[8]。将超滤与纳滤组合, 既可以解决常规水处理工艺对盐类和溶解

收稿日期: 2020-12-25; 修回日期: 2021-10-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22078366)

作者简介: 赵信新(1993-), 男, 硕士生; 陈爽(1973-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为新能源开发、材料化学等, 通讯联系人, chsh1030@163.com。

性微量有机污染等污染物无法有效去除的问题,又能极大地发挥出膜分离技术在水处理中的优势。

本研究以“超滤+纳滤”膜分离组合工艺为基础进行中试试验,考察该工艺对微污染高含盐地表水的处理效果并确定配套装置的最佳运行条件。

1 试验部分

1.1 试验材料

超滤采用嵌入增强型中空纤维超滤膜组件,膜材料为 PVDF,膜丝内外径为 0.9/1.7 mm,膜丝强度大于 20 N,有效膜面积为 100 m²,最大处理量为 32 L/(h·m²);纳滤采用碟管式纳滤膜元件,膜片为自制聚酰胺双功能层膜材料,有效膜面积为 18.81 m²;原水为某水库地表水经气浮装置出水,向水中加入配置好的聚合氯化铝絮凝剂,经微米级气泡发生器进行气浮过滤,去除水中部分悬浮物并促进药剂絮凝效果,气浮后产水直接进入连续膜过滤系统。

1.2 检测仪器及方法

使用雷磁 DDS-307 电导率仪测定电导率,万通 833BasicIC 离子色谱仪检测不同离子浓度,原水及产水常规项目由国家供水(排水)监测网济南监测站检测。

1.3 工艺流程

超滤采用浸没式帘式膜组器,将超滤系统与碟管式纳滤系统相结合,形成连续膜组合工艺。为保证处理效果及耐污染性更好,碟管式纳滤膜采用并联连接。工艺流程如图 1。

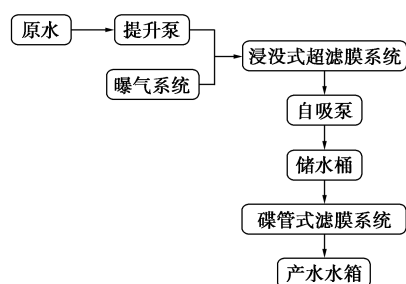


图 1 工艺流程

2 结果与讨论

2.1 浸没式超滤膜系统试验研究

2.1.1 产水量随运行时间的变化

随运行时间的增加,水中杂质、悬浮物、有机物及微生物等会逐渐在膜表面吸附或滋生,堵塞部分膜孔,导致膜通量下降,若长时间未进行清洗处理,还可能会导致通量难以恢复。因此,需对运行期间

系统通量情况进行考察,寻求准确的清洗间隔,既保证水处理设备高效运行,同时避免膜材料受损。本试验原水为气浮装置出水,运行条件:真空度为 0.015 MPa 左右、温度 6.5℃、水浊度 14 NTU、电导率 900 μs/cm,每隔 15 min 记录一次超滤系统产水通量,并将通量随运行时间的变化规律绘制如图 2。

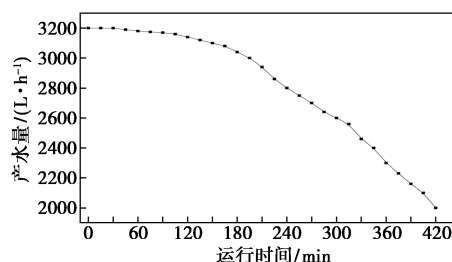


图 2 产水量随时间变化

由图 2 可见,随着设备工作时间的增加,产水量逐渐下降。在设备运行的前 2 h,产水量随着设备的工作时间下降较缓慢。但设备工作 2 h 之后,产水量随设备工作时间的增加急剧下降,在运行 4 h 后通量下降 15%。

2.1.2 气洗时间对产水量恢复的影响

浸没式超滤膜元件的透过性随设备工作时间的增加而变差,若想保证产水通量,则需要定期对设备进行曝气清洗。本试验对气洗时间对产水量恢复的影响及通量维持情况进行考察,试验结果如图 3。随着清洗时间增加,膜通量恢复率也渐渐增加。这是由于曝气产生的气泡推动浸没式超滤膜装置内的水,不断地冲刷着膜表面的污垢。随着冲刷时间的增加,附着在膜表面的杂质渐渐被冲刷干净,膜通量恢复到最佳水平。在清洗 15 min 后,膜通量恢复至最佳通量的 87% 左右;在清洗 30 min 后,膜通量恢复至最佳通量的 97% 左右;当清洗时间达到 1 h 时,膜通量可基本恢复至最佳通量。继续增加清洗时间,膜通量的恢复效果变化不明显,因此最佳气洗时间为 1 h。

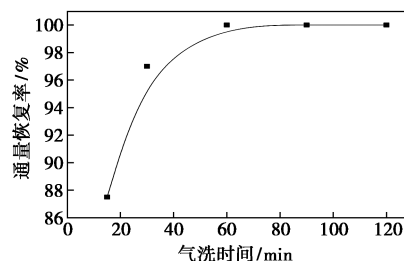
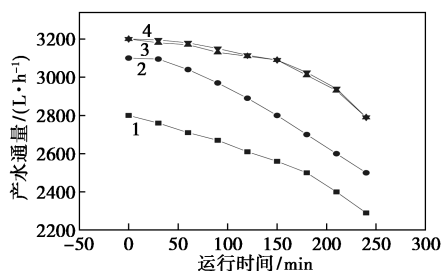


图 3 膜通量恢复率随时间变化

图 4 为停机后不同气洗时间对产水通量的影

响,在气洗 15 min 后继续运行,产水通量由 2 800 L/h 逐渐下降;当气洗时间增加至 30 min 时,最大产水通量增加至 3 100 L/h,随运行时间逐渐下降;继续增加气洗时间至 1 h,最大产水通量增加至 3 200 L/h,4 h 降至 2 800 L/h,与初始运行规律相同。而增加气洗时间至 2 h,变化规律与气洗 1 h 无太大差别。由此可分析得到最佳气洗时间为 1 h。



1—15 min; 2—30 min; 3—1 h; 4—2 h

图4 不同气洗时间后产水通量随时间变化

2.1.3 超滤膜污染及清洗方案

水体中的天然有机物、无机物和微生物皆会引起超滤膜污染,超滤膜污染形成的过程比较复杂,污染机制包括膜表面吸附、浓差极化、膜孔堵塞、滤饼层的产生和凝胶层的形成^[9]等。随着检测技术的进步,可以利用高效凝胶色谱、总有机碳检测仪、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外、原子力显微镜及三维荧光光谱仪等手段联用分析膜面有机物类型、污染层形态特征和微观相互作用力^[10]以研究膜污染机理。

在膜滤前进行混凝、吸附、臭氧氧化及电催化氧化等预处理,可有效缓解膜污染,减少膜清洗频率。本试验中使用聚合氯化铝絮凝剂进行混凝预处理,去除水体中胶体、重金属及部分有机物。膜污染后需进行物理清洗和化学清洗,PVDF膜抗污染性能较好,一般物理清洗即可。每运行 4 h 进行曝气清洗一次,气洗时间为 1 h,能使得膜通量恢复到最佳水平,为使膜设备长期稳定运行则需要定期进行酸洗和碱洗。采用 3 000~5 000 mg/L 的 NaClO 溶液,停止过滤,关闭出水管和曝气管路上的阀门,打开排气阀,然后打开供给药剂管道的阀门;向药品供给管道内加入配制好的 NaClO 溶液。将配置好的药液加入膜池中,浸泡 20 min 后,循环 20 min,曝气冲刷 15 min,将膜池中清洗液排放掉。若膜丝表面有无机盐类污染,在碱洗完成后,采用相同浓度的柠檬酸或盐酸进行清洗。

当膜污染严重时,采用上述清洗方案可能无法

恢复跨膜压差,需要考虑将膜组器进行化学浸泡处理,浸泡完毕,用清水冲洗附着在膜组器上的药液,曝气 30 min 后开始过滤。

2.2 碟管式纳滤膜系统试验研究

2.2.1 进水压力对膜分离性能的影响

由于纳滤膜是以压力差为驱动力的有孔液体分离膜,通量可以由非平衡热力学模型^[11-13]建立的现象论方程式来表征,提高进水压力,水通量随之提高,浓差极化也会增大,而水通量不会随压力的提高而无限提高,且过高的压力会加速膜污堵甚至使膜片爆裂,因此寻找合适的进水压力至关重要。本测试基于相同温度、操作环境及同一原水水质下,考察碟管式纳滤膜不同进水压力对膜分离系统回收率、脱盐率的影响,最终确定系统最佳的进水压力。

图 5、图 6 试验测试中进水温度约为 15℃,原水分别为预处理后的未加硫酸盐及加硫酸盐的浸没式超滤产水。通过测量超滤装置产水和纳滤装置产水电导率,确定纳滤膜元件进水压力与脱盐率之间的变化规律。

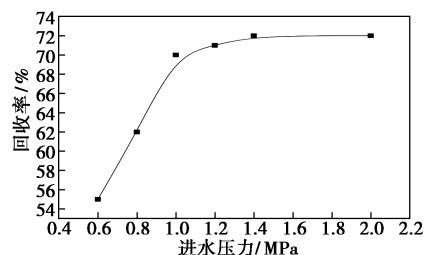


图5 进水压力对碟管式纳滤膜回收率的影响

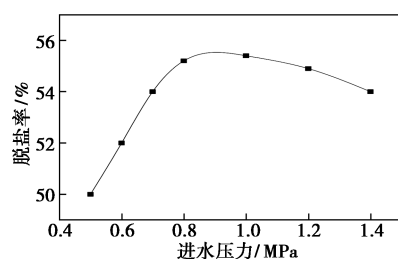


图6 进水压力对碟管式纳滤膜脱盐率的影响

图 5、图 6 分别为进水压力对碟管式纳滤膜回收率和脱盐率的影响,随着进水压力的升高,元件回收率和脱盐率皆呈上升的趋势;当进水压力升至 1 MPa 后回收率逐渐趋于平稳,脱盐率达到最佳水平 55% 左右;继续增加进水压力,回收率略有提高,维持在 70% 左右,而脱盐率逐渐降低。

对于纳滤膜呈现的规律,原因主要为:随着压力的增加,膜结构被压得更紧实,系统回收率随之升高,膜表面溶质浓度增加,阻碍无机盐透过膜孔,脱

盐率上升;当压力增至一定时,膜结构难以持续改变,而溶质浓度升高所产生的浓差极化现象,在膜表面形成与驱动压力方向相反的渗透压,当 2 种压力接近平衡时回收率便趋于稳定;而压力继续增加会迫使溶质透过膜表面,致使脱盐率逐渐降低。

2.2.2 溶质浓度对膜分离性能的影响

在膜分离技术中,原液的溶质浓度是影响分离性能的关键因素。本试验在最佳运行压力 1 MPa 下进行。如图 7、图 8 所示,随进料液溶质浓度升高,回收率及脱盐率都逐渐降低。溶质浓度越大,膜表面浓差极化现象就会越严重,且溶质越易析出形成无机垢污染,使膜孔污堵,最终导致回收率下降;另外溶质内离子浓度升高会影响纳滤膜表面荷电效应,单位时间内溶质透过膜的几率变大,脱盐率下降。

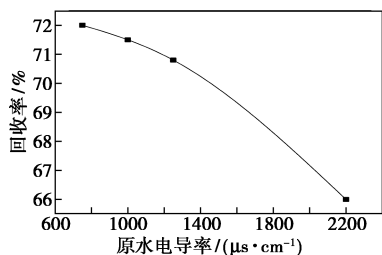


图 7 溶质浓度对碟管式纳滤膜回收率的影响

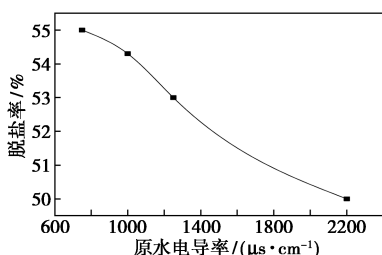


图 8 溶质浓度对碟管式纳滤膜脱盐率的影响

2.2.3 产水水质分析

本试验在最佳运行条件下,对碟管式纳滤膜的原水及产水进行离子色谱分析,探究膜元件对不同价态离子的透过率,并检测两处理系统的产水水质情况。

由表 1 可以看出,碟管式纳滤膜对 1 价的钠离子和氯离子透过率都高于 75%,而对 2 价的钙、镁离子及硫酸根离子的透过率极低。这与纳滤膜的分离特性有关,对溶质的截留机制主要包括空间位阻效应、道南效应和介电效应^[14-15]等。氯化钠的透过率主要受空间位阻效应影响,这 2 种离子半径较小,膜的截留作用弱;空间位阻效应和介电效应使纳滤膜对钙、镁离子的截留作用远大于道南效应带来的透过作用;由于纳滤膜对阴离子具有静电排斥作

用^[16],因此硫酸根的透过率也较低。

表 1 不同离子透过率对比 %

离子种类	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
透过离子比例	75	5	1	77	4

2-甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM)是水体中最常见、分布最广泛、最具代表性的嗅味物质,具有鱼腥味和土腥味,主要来源于藻类和微生物的代谢产物,二者嗅味阈值浓度极低,我国已在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定其限值为 10⁻⁵ mg/L。另外,有研究表明,2-MIB 和 GSM 会成为氯化消毒副产物三卤甲烷的前驱物^[17]。表 2 检测结果表明,超滤对 2-MIB 去除效果较差,“超滤+纳滤”组合工艺可以有效去除地表水中存在的盐类物质、硬度及典型嗅味物质,降低浊度,极大改善饮用水口感,保证饮用水的安全性。

表 2 水质检测报告

检测项目	国家标准 (GB 5749— 2006)	检测结果		
		原水	超滤 产水	碟管式 纳滤产水
氯化物/(mg·L ⁻¹)	≤250	137	134	92.9
硫酸盐/(mg·L ⁻¹)	≤250	378	326	1
总硬度(以 CaCO 计)/ (mg·L ⁻¹)	≤450	249	248	27
土臭素/(mg·L ⁻¹)	≤1×10 ⁻⁵	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁶	<5×10 ⁻⁶
2-甲基异莰醇/(mg·L ⁻¹)	≤1×10 ⁻⁵	9×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶	<5×10 ⁻⁶
浊度/NTU	≤3	14	0.13	0

2.2.4 碟管式纳滤膜污染特性与清洗分析

纳滤过程的污染主要受预处理工艺、进水水质、操作参数(压力、温度和最小浓水量等)、膜材料类型及其特性等因素影响。碟管式膜组件内部,膜片与导流盘依次轮流叠放,原水从顶部进水端至底部出水端在元件中以“S”型流动,压力逐渐降低,湍流冲刷效果减弱,越接近底端污染越严重且同一膜片背水侧沉积物更多^[18]。相比于商业卷式纳滤膜,碟管式纳滤膜具有更高的耐污染性^[19]。纳滤膜污染的类型和形成机理与超滤膜类似,膜清洗同样作为纳滤膜污染的必要调控手段。利用水力反冲洗或超声波可以清除膜表面的悬浮物,酸、碱性清洗剂分别用于去除无机盐沉淀和有机污染。另外,无机盐沉淀也可以使用金属螯合剂去除,有机污染可以利用酶、过氧化氢和表面活性剂等清洁剂去除。实际运

用中应根据膜污染的具体类型和形成机制选取合理的清洁策略。

2.3 膜组合工艺与常规水处理工艺对比

常规水处理工艺主要步骤包括混凝、沉淀、过滤和消毒。原水首先经过添加含有络合离子的药剂进行混凝工艺处理,随后原水进入沉淀池或气浮池分离部分悬浮物,降低原水浊度,通过V型滤池或翻板滤池对剩余细小颗粒进行过滤,滤后水经消毒处理即供给居民使用。目前我国大多数地表水给水处理厂均采用常规处理工艺,该工艺对微污染有机物及微生物(如贾第鞭毛虫和隐孢子虫)的去除效果并不理想。对于受到氨和氮化物污染的地面水源,水厂往往通过加大投氯量来降低氨氮浓度,这样会提高“三致”消毒副产物在饮用水中的水平。为加强常规处理工艺的净水效能,大多会对混凝工段进行强化,通过增加混凝剂投量和改变pH等方法,可以降低出水浊度和有机物含量,但该工艺受原水水质及水力条件影响较大,且低温水处理困难,出水水质稳定性无法保障。

膜组合工艺以浸没式超滤膜代替常规处理工艺中的沉淀池及过滤池,缩短处理流程、减少土地使用面积,且过滤精度更高。后续工艺采用纳滤或反渗透技术对超滤出水进行深度处理,产水中浊度、氯化物、硫酸盐及硬度含量远低于常规水处理工艺,2-MIB和GSM等影响口感的物质几乎为零,处理过程无需采用消毒剂,产水可作为直饮水使用或用于瓶装水生产。膜组合技术在操作过程中自动化程度更高,预处理简单,物料更换及人工费用少,因此具有良好的经济效益。

3 结论

(1)浸没式超滤膜系统运行4h后,产水通量下降15%,随后进行气洗1h,可逐渐使通量恢复至最佳水平;为使膜设备长期稳定运行,需定期进行酸洗和碱洗。

(2)碟管式纳滤膜的回收率随进水压力的增大而增加,最终维持在70%左右;脱盐率随进水压力的增大先增加后减少,最高为55%左右;确定最佳运行压力为1MPa。

(3)在最佳运行压力下,碟管式纳滤膜系统回收率和脱盐率随进料液溶质浓度增大而减小。

(4)该实验室自制纳滤膜具有极高的离子选择透过性,几乎不允许高价离子透过,而部分保留低价离子。

(5)“超滤+纳滤”组合工艺出水浊度降低显著,水体中典型嗅味物质2-MIB和GSM含量皆在 5×10^{-6} mg/L以下;与常规水处理工艺相比,膜组合工艺的处理流程更短,无消毒副产物,产水水质更高。

参考文献

- [1] Yang Yu, Yin Lei, Zhang Qingzong. Quantity versus quality in China's South-to-North water diversion project: A system dynamics analysis[J]. *Water*, 2015, 7(5): 2142-2160.
- [2] 谢汶龙,田伟君,周建仁,等.南水北调东线工程山东段输水期南四湖硫酸盐源解析[J/OL]. *南水北调与水利科技:中英文*: 1-12. [2020-12-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1430.TV.20200623.0928.006.html>.
- [3] 徐好.南四湖水质时空分布及评价研究[D].济南:济南大学,2019.
- [4] 王雅茹,崔小东,王薪清.臭氧-生物活性炭技术在水深度处理中的应用进展[J]. *河南化工*, 2020, 37(6): 4-6.
- [5] 于水利.基于纳滤膜分离的健康饮用水处理工艺[J]. *给水排水*, 2019, 55(4): 12-14, 23.
- [6] 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, 46(8): 11-15.
- [7] 朱学武,成小翔,谢柏明,等.超滤/纳滤组合工艺的运行与优化研究[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(5): 10-15, 21.
- [8] 李艾铎,朱云杰,朱昊辰,等.纳滤技术在饮用水处理中的应用[J]. *净水技术*, 2019, 38(6): 51-56.
- [9] 秦潇,董秉直.超滤膜污染与预处理缓解膜污染的研究进展[J]. *绿色科技*, 2020, (10): 81-83.
- [10] 韦桂珍,杨银,江立文.天然有机物引起的超滤膜污染研究进展[J]. *长江科学院院报*, 2020, 37(3): 26-31, 36.
- [11] Kedem O, Katchalsky A. Permeability of composite membranes. Part 1.—Electric current, volume flow and flow of solute through membranes[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1963, 59: 1918-1930.
- [12] Katchalsky A, Curran P F. Nonequilibrium thermodynamics in biophysics[M]. Massachusetts: Harvard University Press, 1965.
- [13] Spiegler K S, Kedem O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes[J]. *Desalination*, 1966, 1(4): 311-326.
- [14] Bandini S, Vezzani D. Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(15): 3303-3326.
- [15] Bowen W R, Welfoot J S. Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development[J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(7): 1121-1137.
- [16] 王智,夏建中,王小侗.纳滤膜截留特性与膜基本特征之间关系的研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(5): 1843-1850.
- [17] Masaki Sagehashi, Kenji Shiraiishi, Hirota Fujita, et al. Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation[J]. *Water Research*, 2005, 39(13): 2926-2934.
- [18] 许家晟,谢建国,鹿燕,等.碟管式纳滤膜在生活用水处理中的膜污染特性[J]. *化工进展*, 2020, 39(5): 2000-2008.
- [19] 顾学林,许家晟,葛凌,等.碟管式与卷式纳滤膜处理地表水对比实验[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(2): 112-117. ■