

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018072603

魏永, 姚维昊, 桂波, 等. 超低压反渗透与纳滤处理太湖水的对比试验[J]. 环境化学, 2019, 38(6): 1413-1419.

WEI Yong, YAO Weihao, GUI Bo, et al. Comparative study on ultra-low pressure reverse osmosis and nanofiltration for treatment of Taihu water [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(6): 1413-1419.

超低压反渗透与纳滤处理太湖水的对比试验*

魏永^{1**} 姚维昊¹ 桂波² 董秉直²

(1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州, 213164; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海, 200092)

摘要 对比试验以太湖水为原水, 使用超滤作为前处理工艺, 选取超低压反渗透和纳滤膜进行对比研究, 分析各自的产水水质和运行工况。结果表明, 两者对有机物的去除效果总体上相当, COD_{Mn} 去除率均在 76.94% 以上, 三维荧光检测显示反渗透去除溶解性有机物 (DOM) 优于纳滤, 凝胶色谱检测表明两者对于原水中分子量主要集中于 10000 Da 的组分均表现出良好的去除效果, 甚至纳滤表现出去除小分子优于反渗透。选取一价离子和二价离子共 8 种, 利用离子色谱检测反渗透与纳滤的产水, 反渗透脱盐率 >86.16%, 纳滤对硫酸根去除率 >88.85%, 其余离子去除效果一般。以通量和运行压力作为评价运行工况的指标, 纳滤比反渗透拥有更为稳定的通量, 但运行压力会随时间逐步上升, 对此有必要采取前处理或加大化学清洗频率。

关键词 超低压反渗透, 纳滤, 脱盐率, 运行工况, 太湖水。

Comparative study on ultra-low pressure reverse osmosis and nanofiltration for treatment of Taihu water

WEI Yong^{1**} YAO Weihao¹ GUI Bo² DONG Bingzhi²

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou, 213164, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

Abstract: With a pretreatment process of ultrafiltration, this comparative study used Taihu water as the original water to compare ultra-low pressure reverse osmosis with nanofiltration membrane in terms of product water quality and operating condition. The results showed that the removal effect of organic compounds was similar, and the removal rates of COD_{Mn} were both over 76.94%. Three dimensional fluorescence detection indicated that the reverse osmosis removal of dissolved organic matter (DOM) was better than nanofiltration. Gel chromatography displayed that both had good removal effect on the components which were mainly concentrated in 10000 Da in the raw water. Nanofiltration showed greater capacity of removing small molecules than reverse osmosis. By detecting 4 monovalent and 4 divalent ions respectively and analysing permeate water of reverse osmosis and nanofiltration by ion chromatography, it was found that reverse osmosis desalination rate was over 86.16%, sulfate removal rate of nanofiltration was over 88.85%, and the removal effect of other ions was average. Considering flux and operating pressure as index for evaluating operating conditions, nanofiltration had more stable flux than reverse osmosis, but the operating pressure would increase with the process of time. Therefore, it was necessary to adopt pretreatment or increase the frequency

2018 年 7 月 26 日收稿 (Received: July 26, 2018).

* 中德水网络—从源头到用户的清洁水 (SIGN) (02WCL1336A-O) 资助。

Supported by Sino-German Water Supply Network-Clean Water from the Source to the Tap in Taihu (02WCL1336A-O).

** 通讯联系人, Tel: 13775135786, E-mail: weiyong@cczu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13775135786, E-mail: weiyong@cczu.edu.cn

of chemical cleaning to release the pressure.

Keywords: ultra-low pressure reverse osmosis, nanofiltration, desalination rate, operating condition.

反渗透 (RO) 是以半透膜两侧压力差为推动力,使溶剂透过膜而实现溶剂溶质分离,不涉及相变、能耗低,在海水苦咸水淡化、超纯水制备等方面发挥着重要作用^[1-2].超低压复合膜是当今制备高纯水理想的反渗透膜,与常规 RO 膜比较,超低压反渗透膜在低压下有同样的高脱盐率和高通量.此外,由于它的表面电位中性,较亲水,故抗污染能力强^[3].

纳滤 (NF) 膜其孔径范围介于反渗透膜与超滤膜之间,适合分离相对分子质量在 300—500 Da 之间的有机小分子物质,在去除大部分有机物时,还能选择性截留部分无机离子,具有能耗低、操作简便等特性^[4].纳滤的过滤机理相对复杂,鉴于其是反渗透的一个分支,因此很多现象可以用反渗透的机理模型进行解释^[5].

对于反渗透膜,脱盐率是衡量膜分离性能的重要指标,但对于纳滤膜,仅用脱盐率并不能完全说明其分离性能.纳滤膜的过滤性能还与膜的荷电性、膜制造的工艺过程等有关.纳滤膜多为复合膜,其分离层多为聚电解质构成,所以具有一定的脱盐效果.此外,一般的纳滤膜对二价离子的截留率要比一价离子高,截留率会随溶液浓度的增大而降低,甚至一些纳滤膜对分子量较大的物质的截留率反而低于分子量较小的物质^[6-7].

由于纳滤的运行压力低于超低压反渗透,能耗低,且拥有一定的有机物去除效果和脱盐能力.本试验选取 TMH10A 型超低压反渗透膜和 TM610 型纳滤膜进行对比研究,通过比较两者的产水水质、通量和运行压力,分析其处理效果与能耗的差异.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 材料与仪器

原水取自太湖吴江段,试验期间其水质见表 1.

表 1 原水主要水质指标
Table 1 Index of main quality raw water

项目 Item	最大值 Maximum	最小值 Minimum	平均值 Average value
水温 Water temperature/ °C	31	9	19.71
浊度 Turbidity/NTU	182.23	6.48	46.23
pH	8.88	7.13	8.00
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	4.56	2.86	3.61
藻类密度 Algal density/(10 ⁴ 个·L ⁻¹)	140	74	90.83

超滤单元使用滢格生产的 Multibore 型聚醚砜中空纤维超滤膜 (150000 Da),过滤面积 6.5 m²,内压死端过滤,恒流过滤反冲洗,每 24 h 强化化学反洗 1 次;反渗透单元使用东丽生产的 TMH10A 型聚酰胺卷式超低压反渗透膜 (200 Da),纳滤单元使用东丽生产的 TM610 型聚酰胺卷式纳滤膜 (200 Da).

使用荧光光谱仪 (cary eclipse, Varian),离子色谱仪 (mic, Metrohm),电导检测器 (819, Metrohm),凝胶色谱仪 (e2695, Waters),紫外检测器 (2489, Waters) 对于水质进行分析检测.

1.2 实验装置

如图 1 所示,试验采用恒量变压的方式运行.超滤出水进入水箱,水箱容积 200 L,作为反渗透/纳滤的原水箱.采用高压泵将中间水箱的水泵入反渗透膜/纳滤膜,原水分为浓水和产水两股水后返回水箱,进行全循环实验.浓水流量每天手动调整至设定值.采用变频器控制产水流量恒定为实验所设定的流量.膜前和浓水处均设置压力表,浓水和回流浓水均设置流量计.

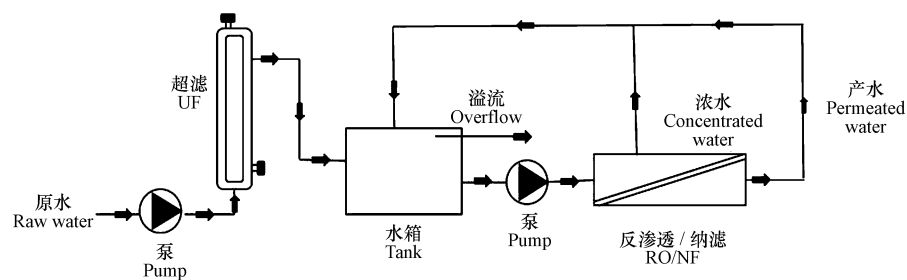


图 1 装置流程图
Fig.1 Flow chart of the device

1.3 工艺参数

反渗透单元: 前处理为在线混凝+超滤,混凝剂采用聚合氯化铝,投加量 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 Al 盐计),单只膜面积 8 m^2 ,采用三段式运行,浓水流量为 $1000\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,设定通量后连续运行,不投加阻垢剂和杀菌剂,水温为 $22\text{—}31\text{ }^{\circ}\text{C}$.设置在 $22\text{ LMH}(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ 通量下运行,运行压力为 $4.5\text{—}6\text{ bar}$,浓水压力约为 2.7 bar ,回收率约为 35% .

纳滤单元:前处理为超滤直接过滤,单只膜面积 8 m^2 ,采用两段式运行,浓水流量为 $1000\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,设定通量后连续运行,定期投加杀菌剂,每次加入 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,含有 DBNPA(2,2-双溴代-3-次氨基-丙酰胺)的 HS-301 杀菌剂^[8],每 7 天 1 次,处理 30 min ,水温为 $9\text{—}13\text{ }^{\circ}\text{C}$.设置在 22 LMH 通量下运行,运行压力为 $2\text{—}3.5\text{ bar}$,浓水压力约为 1.2 bar ,回收率约为 26% .

考虑到 TMH10A 为反渗透膜,比 TM610 拥有更高的脱盐率以及更为致密的分离层,可能更容易形成膜污染,所以在 TMH10A 的前处理使用在线混凝+超滤过滤,而 TM610 的前处理仅采用超滤直接过滤.TMH10A 运行于 2017 年 8—9 月, TM610 运行于 2017 年 10—12 月.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 水质情况分析

2.1.1 脱盐率

利用离子色谱仪分别检测原水、反渗透/纳滤进水,反渗透/纳滤产水的中 8 种离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-}) 的浓度,以对比这两种膜对于特定离子的去除效果.TMH10A 对于一价离子的去除率为 $89.30\%\text{—}97.71\%$,对于二价离子的去除率为 $86.16\%\text{—}99.60\%$ (见表 2);TM610 对于一价离子的去除率低于 19.44% ,二价离子的去除率大于 32.18% ,对于硫酸根去除率最高,达到 88.85% (见表 3);TMH10A 和 TM610 对于总硬度的去除率分别为 89.30% 、 32.39% .可以看出 TMH10A 的脱盐效果明显, TM610 作为典型的纳滤膜,符合一般纳滤膜对于二价离子的去除率优于一价离子的规律^[6].TM610 纳滤膜与 TMH10A 超低压反渗透相比,其脱盐能力较差.若在进水硬度或者是电导率很高的情况,可能需要增加前处理工艺,以保证出水的离子浓度达标.

2.1.2 有机物的去除效果

用三维荧光对于 TMH10A 和 TM610 的出水分别进行了检测(单位:au),结果如图 2 所示, TMH10A 的出水中无明显的峰(图 2(a)), TM610 的出水的有机物浓度很低(图 2(b)),但强度仍能检出,略高于自来水中有机物浓度(图 2(c)).TMH10A 较 TM610 对溶解性有机物的去除上效果更好,黄延平等的研究也表明脱盐率越高的膜系统对于有机物的脱除率也较高^[9].

使用凝胶色谱仪对原水、反渗透/纳滤进水,反渗透/纳滤产水进行分子量的测定,以对比各自对于不同分子量的有机物的去除效果.如图 3 所示,原水中的分子量主要在 10000 Da 左右, TMH10A 进水在 10000 Da 的峰有明显的下降,约下降了 20% ,而超滤的截留分子量为 150000 Da ,远大于 10000 Da ,这是由于 TMH10A 的前处理为在线混凝加超滤,混凝剂的投加,形成絮体,增加了超滤对于小分子有机物的去除效果^[10]; TM610 进水与原水几乎无明显差别(图 3 左侧小图),可以看出超滤在无混凝前处理的情

况,对于远小于其截留分子量的有机物几乎没有去除能力. TMH10A 和 TM610 的出水的 UV 值都很低,最高值都已低于 0.0001 cm^{-1} ,放大图(图 3 右侧小图)显示 TM610 的 UV 值低于 TMH10A,且有向更小分子量移动的趋势,这可能与 TM610 为纳滤膜,与其表面的荷电性等有关^[11].

表 2 TMH10A 对于一价离子、二价离子和总硬度的去除效果

Table 2 Effect of TMH10A on the removal of monovalent ions, divalent ions and total hardness				
离子 Ion	原水浓度 Raw water Concentration /(mg·L ⁻¹)	反渗透进水浓度 RO inlet Concentration/ (mg·L ⁻¹)	反渗透产水浓度 RO permeate water Concentration /(mg·L ⁻¹)	去除率 Removal Rate
Na ⁺	29.0	29.0	2.1	92.75%
K ⁺	4.8	4.7	0.2	95.83%
Cl ⁻	35.0	34.1	0.8	97.71%
F ⁻	141.43	135.23	15.12	89.30%
NO ₃ ⁻	1.55	0.42	0.07	95.48%
Ca ²⁺	41.9	40.2	5.8	86.16%
Mg ²⁺	8.9	8.5	0.7	92.13%
SO ₄ ²⁻	50.8	50.8	0.2	99.60%
总硬度 Total hardness(以 CaCO ₃ 计)	141.2	135.3	15.1	89.30%

注: ND., 未检出.ND., not detected.

表 3 TM610 对于一价离子、二价离子和总硬度的去除效果

Table 3 Effect of TM610 on removal of monovalent ions, ions and total hardness				
离子 Ion	原水浓度 Raw water concentration/ (mg·L ⁻¹)	纳滤进水浓度 NF inlet concentration/ (mg·L ⁻¹)	纳滤产水浓度 NF permeate water concentration/ (mg·L ⁻¹)	去除率 Removal rate
Na ⁺	31.9	31.9	25.7	19.44%
K ⁺	4.5	4.5	4.5	0.00%
Cl ⁻	38.6	38.3	38.0	1.55%
F ⁻	0.39	0.39	0.36	7.69%
NO ₃ ⁻	ND.	ND.	ND.	ND.
Ca ²⁺	39.4	38.1	26.6	32.49%
Mg ²⁺	8.7	8.6	5.9	32.18%
SO ₄ ²⁻	51.1	50.8	5.7	88.85%
总硬度 Total hardness(以 CaCO ₃ 计)	134.6	130.9	91.0	32.39%

注: ND., 未检出.ND., not detected.

由于混凝药剂的添加, TMH10A 进水的 COD_{Mn} 低于 TM610(图 4), 混凝协同超滤提高了对 COD_{Mn} 的去除效果^[12], TM610 比 TMH10A 对于 COD_{Mn} 的去除率高 10%, 主要与进水中 COD_{Mn} 的浓度有关, 此外, TMH10A 运行时的水温 and 运行压力均高于 TM610, 更高的温度和压力使得 TMH10A 膜的渗透性更好, 从而出水的 COD_{Mn} 反而高于 TM610^[13].

2.2 运行工况分析

2.2.1 通量

TMH10A 和 TM610 均设置为 22 LMH 运行, 如图 5 所示, TMH10A 的通量在前 15 d 缓慢的上升. J/J_0 略大于 1.0 的情况, 推测是由于在夏季, 水温较高, 且运行压力也较高, 高温高压的情况使得膜的渗透性略好于理论值, 所以出现了膜通量上升的情况. 在 15 d 后波动下降, J/J_0 逐步低于 1.0, 考虑是膜污染逐渐显现, 通量降低. 一般随着进水压力的增加, 水温的升高, 透过膜的水分子的粘度降低、扩散能力增加等原因, 透过膜的水通量也会随着增加, 几乎可以呈现线性地增大^[14]. 由于 TMH10A 是反渗透膜, 截留有机物和离子的能力都很强, 过滤阻力增加的速度很快, 伴随着水温压力等变化因素, 通量变化幅度较大^[9]; TM610 的通量在前 20 d 一直很平稳, 随后波动着下降. 应该是随着运行时间的增加, 膜污染

逐渐显现,导致膜通量的下降.TM610 与 TMH10A 相比,膜通量更为稳定.

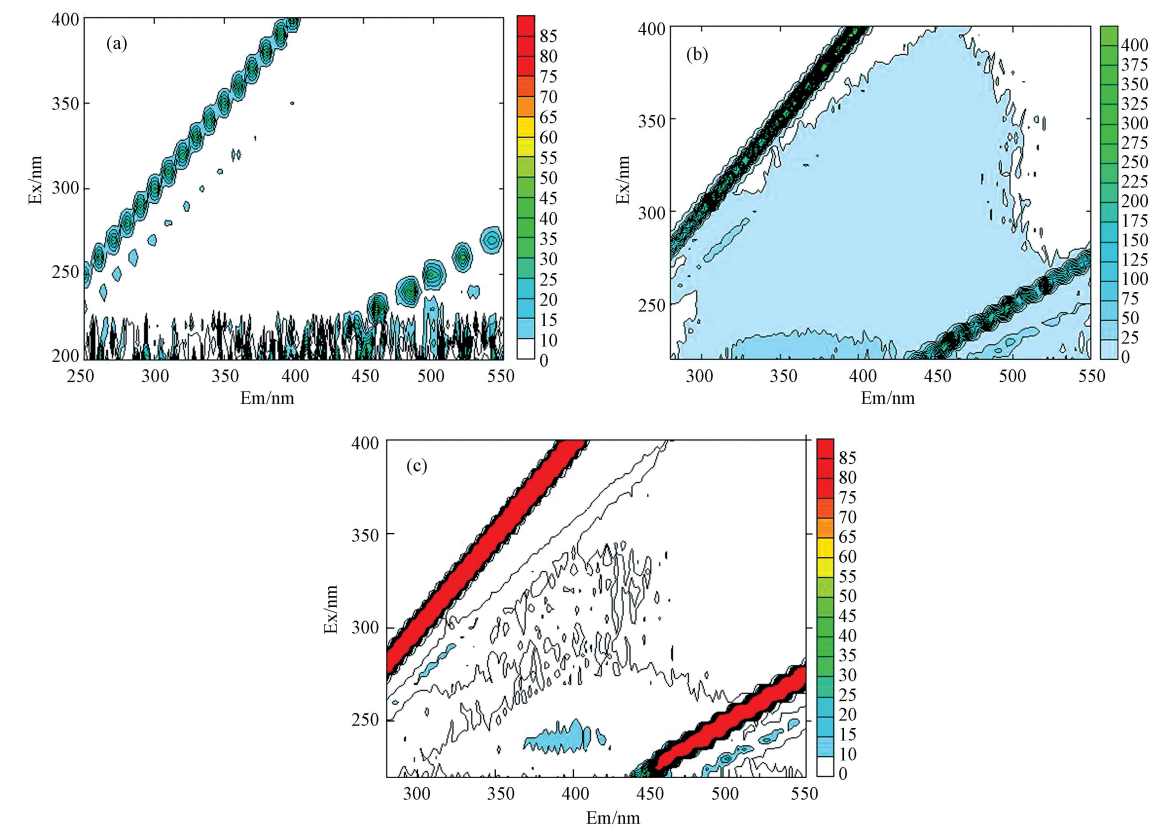


图 2 产水与自来水的三维荧光图
(a) TMH10A, (b) TM610, (c) 自来水

Fig.2 Three-dimensional fluorescence spectra of permeate water and tap-water
(a) TMH10A, (b) TM610, (c) tap-water

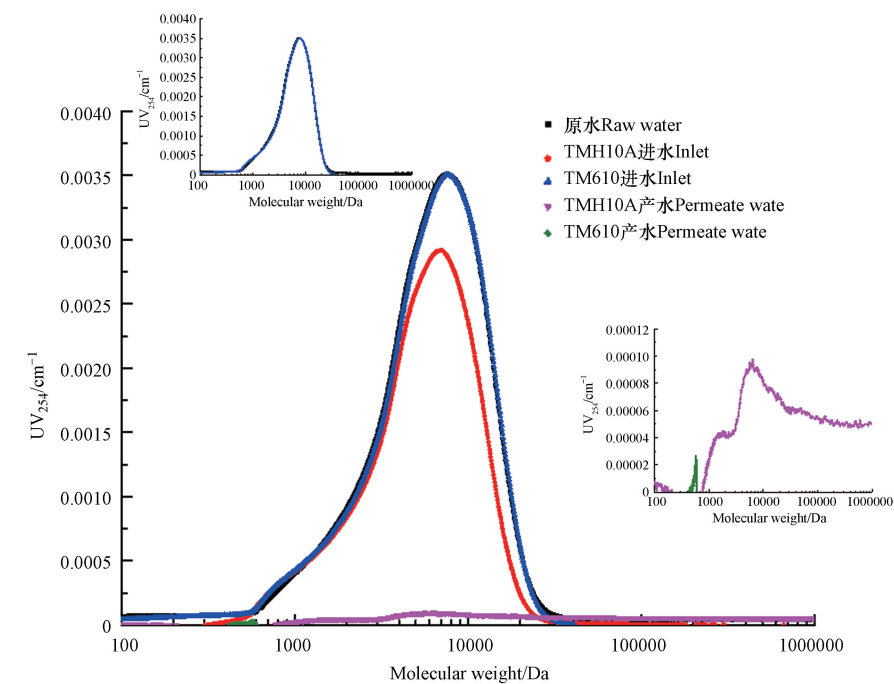


图 3 分子量分布图: 原水、RO/NF 进水、RO/NF 产水

Fig.3 The distribution of molecular weight: raw water, RO/NF inlet and RO/NF permeated water

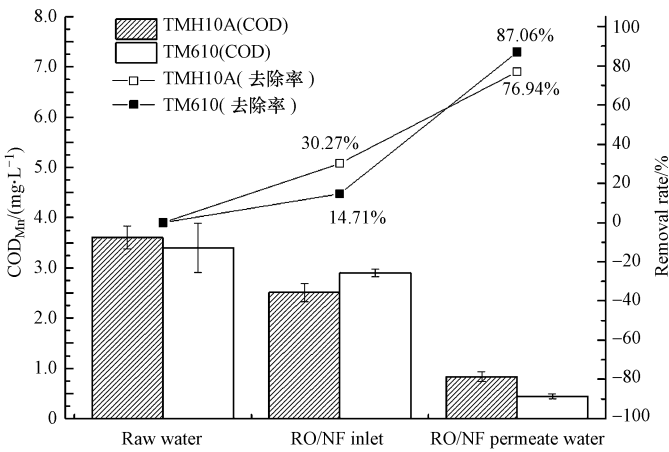


图 4 TMH10A 和 TM610 对于 COD_{Mn} 的去除效果对比图

Fig.4 Comparison between TMH10A and TM610 on COD_{Mn} removal

2.2.2 运行压力

TMH10A 和 TM610 均设置为 22 LMH 运行,如图 6 所示,不难理解,随着截留物质的增加,前 15 d TMH10A 和 TM610 的运行压力都是逐渐上升.15 d 后,TMH10A 的压力逐渐下降,推测由于是反渗透膜,孔径更小,极大部分的物质被截留后形成了滤饼层,起到“预过滤”作用,多数的离子被截留在滤饼层上,反而起到了保护膜孔的作用^[15];而 TM610 的运行压力逐渐升高,推断为由于孔径较大,膜孔污染开始显现,膜孔逐步缩小,在没有反冲洗的情况下,污染状况越来越重.

TM610 的运行压力约为 TMH10A 的一半,符合节能的需求.实际工程中对于 TM610 压力逐步升高的现象需要重视和控制,如加强前处理工艺,增加化学清洗的频率等.

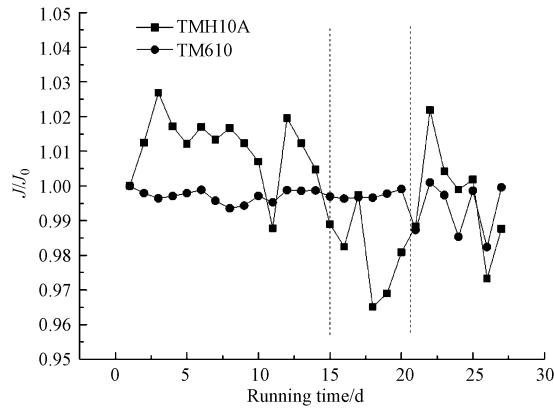


图 5 通量与运行时间的关系图

Fig.5 Relationship between flux and operating time

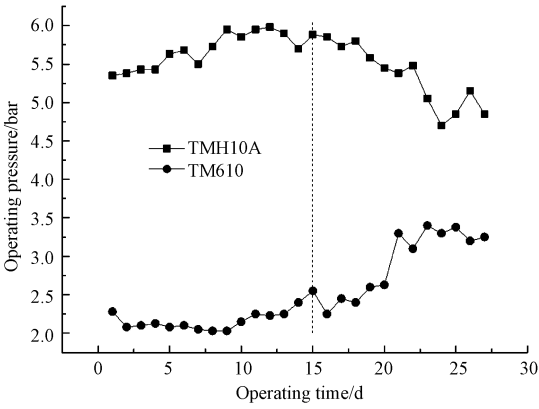


图 6 运行压力和运行时间的关系图

Fig.6 Diagram of the relationship between operating pressure and operating time

3 结论 (Conclusion)

(1) 超低压反渗透和纳滤对于有机物都表现出良好的去除效果,COD_{Mn} 去除率都在 76.94% 以上,三维荧光均未见明显峰,分子量分布表明对于原水中 10000 Da 的主要有机物,去除率接近 100%.超低压反渗透对于离子的去除效果优秀,去除率大于 86.16%,纳滤对于二价离子特别是硫酸根的去除效果好,达到 88.85%,其他离子的去除效果一般,适合于饮用水的生产.

(2) 运行工况显示,纳滤的通量较反渗透更为稳定,在进水硬度或者电导率较高的情况下,纳滤有必要增加前处理工艺以保证产水离子浓度达标,此外,纳滤的运行压力逐步升高的情况,是实际运行中

所要注意和解决的关键问题.

参考文献 (References)

- [1] 冯厚军,谢春刚. 中国海水淡化技术研究现状与展望[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(2): 103-109.
FENG H J, XIE C G. Status and prospect of Chinese seawater desalination technology[J]. Chemical Industry and Engineering, 2010, 27(2):103-109(in Chinese).
- [2] XU G, WANG J, LI C. Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations[J]. Desalination, 2013, 328: 83-100.
- [3] 郭健,吴家前,洗萍,等. 超低压反渗透膜处理垃圾渗滤液运行工艺的实验研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(3): 553-556.
GUO J, WU J Q, XIAN P, et al. Experimental study on running processes of landfill leachate treatment by ultra-low reverse osmosis membrane[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(3):553-556(in Chinese).
- [4] VERGILI I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 127: 177-187.
- [5] SHAH A D, HUANG C, KIM J. Mechanisms of antibiotic removal by nanofiltration membranes: Model development and application[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 389: 234-244.
- [6] 麦正军,方振东,姚吉伦,等. 低压条件下纳滤膜去除地下水中无机盐的试验研究[J]. 后勤工程学院学报, 2017, 33(2): 44-47.
MAI Z J, FANG Z D, YAO J L, et al. Experimental study on inorganic salt removal from groundwater using nanofiltration membranes under low operating pressure[J]. Journal of Logistical Engineering University, 2017, 33(2): 44-47(in Chinese).
- [7] 丰桂珍,董秉直. DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4295-4303.
FENG G Z, DONG B Z. DOM membrane fouling and effects on rejection behaviors of NF membranes[J]. Environmental Sciences, 2013, 34(11): 4295-4303(in Chinese).
- [8] 宋跃飞,李铁梅,周建国,等. 苦咸水反渗透淡化中影响膜面的污染因素[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 156-165.
SONG Y F, LI T M, ZHOU J G, et al. Relevant factors for membrane fouling in brackish water reverse osmosis desalination[J]. Environmental Chemistry, 2015,34(1): 156-165(in Chinese).
- [9] 黄延平,靖大为. 纳滤及反渗透系统脱除有机物的试验研究[J]. 供水技术, 2015, 9(1): 7-10.
HUANG Y P, JING D W. Experimental study of the organic removal in nanofiltration and reverse osmosis system[J]. Water Technology, 2015, 9(1): 7-10(in Chinese).
- [10] 任刚,余燕,杜耀民,等. 混凝-超滤处理径流雨水效果——以华南地区为例[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1142-1149.
REN G, YU Y, DU Y M, et al. Coagulation-ultrafiltration for runoff rainwater treatment-taking rainwater in Southern China area as an example[J].Environmental Chemistry, 2015,34(6):1142-1149(in Chinese).
- [11] NGHIEM L D, COLEMAN P J, ESPENDILLER C. Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants[J]. Desalination, 2010, 250(2): 682-687.
- [12] FIKSDAL L, LEIKNES T. The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279(1-2): 364-371.
- [13] 何忠,王志良,杨绍贵,等. 基于纳滤、反渗透膜工艺的饮用水安全研究[J]. 环境科技, 2016, 29(2): 29-31.
HE Z, WANG Z L, ZHANG S G, et al. Safety guarantee of drinking water on basis of NF and RO technology[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 29(2):29-31(in Chinese).
- [14] 于金旗,王为民,程方琳,等. 超滤-反渗透工艺处理热法海淡浓盐水的中试研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(3): 109-113.
YU J Q, WANG W M, CHENG F L, et al. Pilot-scale study on ultrafiltration-reverse osmosis technology for brine treatment from thermal desalination process[J]. Technology of Water Treatment, 44(3):109-113(in Chinese).
- [15] 夏端雪,辛凯,马永恒,等. 超滤膜对水中颗粒物的去除效果研究[J]. 给水排水, 2011, 37(S1): 19-22.
XIA D X, XING K, MA Y H, et al. Study on particle removal by ultrafiltration membrane[J]. Geomatics World, 2011, 37(S1): 19-22(in Chinese).