

文章编号：1006-6780(2000)06-0058-04

UF膜和MF膜技术在饮用水处理 中应用现状的研究

张捍民, 王宝贞

(哈尔滨建筑大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要：膜技术是21世纪最有前途的水处理技术之一，UF膜和MF膜技术是其中很重要的一个组成部分。UF膜和MF膜可截留水中绝大部分悬浮物、胶体和细菌，是可靠的除浊和消毒工艺，但对水中有机物去除率不高，需要适当的预处理。膜污染是UF膜和MF膜技术用于净水处理的最大障碍，应尽可能减轻膜的浓差极化，延缓膜污染，从而延长膜的使用周期和使用寿命，取得更佳的经济效益。

关键词：超滤(UF)膜；微滤(MF)膜；切割分子量；粉末活性炭；颗粒活性炭；膜污染；预处理；浓差极化

中图分类号：R123.6 文献标识码：A

Study on situation of using Ultrafiltration (UF) and Microfiltration (MF) membranes in drinking water treatment

ZHANG Han-min, WANG Bao-zhen

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Univ. of Civil Eng. & Arch., Harbin 150090, China)

Abstract: Technology of membrane is one of the primary important technologies of water treatment. UF and MF technology is a reliable technology for turbidity removing and disinfection, it can discharge the most suspensions, colloids and bacteria, but it is unefficient in removing organics from water, so some pretreatment is necessary. Membrane fouling is the main problem of this technology, so it is important to decrease concentration polarization to postpone membrane fouling, then we can lengthen the life of membrane, and so we can get a higher economical efficiency.

Key words: ultrafiltration membrane(UF); microfiltration membrane(MF); molecular weight cut off; powdered activated carbon; granular activated carbon; membrane fouling; pretreatment; concentration polarization

0 概述

膜技术作为饮用水处理的一个独立工艺，是水处理领域近10年来最重要的技术突破。UF、MF技术为其中很重要的一个组成部分。1987年，在美国科罗拉多州的Key stone colo建成的世界上第一座膜分离净水厂，水量为 $105\text{m}^3/\text{d}$ ，使用的就是外压式中空纤维聚丙烯MF膜，孔径 $0.2\mu\text{m}$ ，处理地面水；目前世界上最大规模的MF膜分离净水厂是位于美国加州San Jose的Saratoga水厂，水量 $1.9\text{万 m}^3/\text{d}$ ，使用 $0.2\mu\text{m}$ 孔径的中空纤维膜，1994年2月投产^[1]。1988年法国Amoncourt市建成了使用醋酸纤维素中空纤维UF膜(切割分子量为100,000Dalton)的膜分离净水厂，处理能力为 $240\text{m}^3/\text{d}$ ^[2]；1989年，荷兰应用UF膜建立净水厂，用以去除浊度并消毒，处理能力为 $1200\text{m}^3/\text{d}$ 。而日本更是从1992年起，组成“膜应用新型净水系统委员会”，对UF膜和MF

膜处理饮用水进行大规模的研究^[3]。

1 UF膜与MF膜的性质与特点

UF膜和MF膜属于压力推动的膜工艺系列,UF膜操作的跨膜压差为0.3~1.0MPa,而MF膜操作的跨膜压差为0.1~0.3MPa,运行压力都较低。MF膜和UF膜的主要区别在于孔径的大小不同,UF膜孔径范围为0.005~1 μm ,MF膜的孔径范围为0.1~10 μm 。因此,它们的分离范围(即被分离的微粒或分子的大小)有很大不同。MF膜的孔径用标称孔径来表征,也就是在孔径分布中以最大值出现的微孔直径。而UF膜的孔径分布很难确定,通常以被截留组分分子量作为表征尺度。膜制造厂家常采用聚乙二醇或类似的不同分子量的球形有机物来测定膜的截留分子量,又称切割分子量,简称MWCO(molecular weight cutoff),大于该截留分子量的有机物能以一定截留率(90%或95%)被去除。

常用的UF膜与MF膜制膜材料是聚丙烯(PP)、醋酸纤维素、聚酰胺和聚砜,也可用聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)、聚四氟乙烯(PTFE)等。其中聚砜是60年代后期出现的一种新型工程塑料,由双酚A和4,4'-二氯二苯砜缩合制得,具有优良的化学稳定性、热稳定性和机械性能,聚偏氟乙烯也以良好的溶剂相溶性、聚醚砜以狭窄的孔径分布谱图而出众,得到广泛应用。制膜材料除了以上的有机聚合物材料外,无机UF膜和无机MF膜也已投入工业化生产。主要有陶瓷材料(氧化铝和氧化锆),还可用玻璃、铝、不锈钢和增强的碳纤维作为膜材料,所有这些材料都具有比有机聚合物更好的化学稳定性、耐酸碱、耐高温、抗微生物能力强及机械强度大等优点。无机膜产业化处于世界前列的是日本和美国,日本近年来大力开发具有超滤性能的多孔陶瓷膜,在某些方面处于世界领先水平。碍子公司是日本最大的陶瓷膜生产厂家,其代表性产品是1988年开发成功的直径为30mm,19孔,小孔内径为4mm的蜂窝状陶瓷膜;1989年开发成37孔,小孔内径3mm的产品,每根过滤面积相当于管形膜的3.5~5.3倍;以及三层结构的UF膜,支撑体和中间层为 Al_2O_3 ,过滤层为 TiO_2 ,孔径为5nm~50nm,当孔径为5nm时,截留分子量为2万Dalton^[4]。

2 UF膜与MF膜技术应用于饮用水处理的研究

MF膜和UF膜可截留水中绝大部分悬浮物、胶体和细菌。美国Saratoga水厂的运行结果表明,虽然原水中的浊度变化很大,最低时小于1NTU,最高时大于250NTU,但出水浊度一直保持在0.05NTU以下^[1]。Adham, S. A等^[5]对UF膜处理河水进行实验,结果表明UF膜能有效去除大肠杆菌,出水中不含大肠杆菌。S. S. Madaeni实验证明,标称孔径0.22 μm 的疏水性MF膜在搅拌和较低的跨膜压差的情况下,对脊髓灰质炎病毒的去除率大于99%,而对UF膜来说,病毒的去除是完全的。并且指出,MF膜去除病毒的优势机理是“标准过滤”,即膜孔径大小刚好使病毒吸附到膜孔壁上,通过电子显微镜观察发现,病毒多是吸附在膜孔内部,而不是膜表面的滤饼中。致病原生动物主要有阿米巴(痢疾)、兼性寄生阿米巴(脑膜炎)、肠梨形虫(胃肠功能紊乱腹泻)、贾第虫(腹泻)、隐孢子虫(腹泻),这些原生动物主要是通过它们的胞囊(Cyst)或卵囊(Oocyst)来传播疾病的。贾第虫胞囊大小约为5~10 μm ,隐孢子虫为2~5 μm ,而阿米巴在10~15 μm 左右,个体较大,具有强耐氯性,常规水处理方式很难去除,但其尺寸远远大于MF膜和UF膜的孔径,因此MF膜和UF膜可通过筛滤作用将之完全去除。Clive的研究也表明,UF膜能去除寄生虫卵,如贾第虫卵和阴孢子虫的卵囊,并能去除最小的病毒——脊髓灰质炎病毒。由此可见,UF膜和MF膜可完全实现对饮用水的除浊和消毒,与其它的除浊、消毒工艺比较,UF膜和MF膜的显著优点是对进料浓度的波动相对来说不太敏感。

UF膜和MF膜对水中的有机物去除率不高。Laine等人^[6]经实验证实,截留分子量为1,000~5,000的UF膜去除THMs前驱物效果不是很好。但C. Anselme等人^[7]提出了一种特殊的工艺来去除溶解性有机碳(DOC)和微污染物。即将一定量(6~15mg/L)的粉末活性炭(PAC)投加到UF或MF膜装置的循环水流中,组成吸附-固液分离工艺流程来处理饮用水。PAC可有效吸附水中低分子量的

有机物,使溶解性有机物转移至固相,再利用 UF 膜或 MF 膜截留去除微粒的特性,可将低分子量的有机物从水中去除。而且, PAC 还可有效地防止膜污染。Loseph 等人^[6]通过电子显微镜观察发现 PAC 会在膜面上形成一层多孔状膜,它吸附水中有机物,不仅去除有机物还可以避免膜污染。这层 PAC 膜较松软,反冲洗会很容易将它去除。Laine 等^[6]提出将颗粒活性炭与 UF 膜组合,利用颗粒活性炭去除低分子量的溶解性有机物。实验证明,这种组合也能提高出水水质。UF 膜技术也可应用于地下水处理。美国环保局规定,受地表水直接影响的地下水必须像地表水一样处理,这样,一些地下水也必须过滤和消毒。适应这种需要,UF 膜技术是一种理想工艺,因为 UF 膜工艺就可以完成过滤和消毒两项要求。

3 UF 膜与 MF 膜的膜污染问题

膜污染是 UF 膜与 MF 膜技术用于饮用水处理的最大障碍。膜污染是指处理物料中的微粒、胶体粒子或溶质大分子由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附、沉积造成膜孔径变小或阻塞,使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化现象。对于膜污染,应当说,一旦料液与膜接触,膜污染即开始;也就是说,由于溶质与膜之间相互作用而产生吸附,开始改变膜特性。对于 MF 膜这一影响不十分明显,它以溶质粒子聚焦与堵孔为主;而对于 UF 膜,若膜材料选择不合适,此影响相当大,与初始纯水透水率相比,可降低 20%~40%。

Jensen 和 Jhorsen 介绍了挪威水厂的运行经验,发现膜的选择和运行状态是影响膜污染的重要因素^[9]。选择膜时应注意选用的膜材料与被分离的溶质间的相互作用越弱越好,这样在超滤过程中,膜不但不易被污染,即使受到污染也很容易清洗下来,使膜的透水通量很快得到恢复。膜的亲水或疏水性、荷电性会影响到膜与溶质间相互作用的大小,通常认为亲水膜及膜材料电荷与溶质电荷相同的膜较耐污染。因为亲水的膜表面与水形成氢键,这种水处于有序结构,当疏水溶质要接近膜表面,必须破坏有序水,这需要能量,不易进行;另外,膜与溶质间的 Van Der Waals 力的比例系数 H (Hamaker 常数)表示为

$$H_{213} = [H_{11}^{1/2} - (H_{22} \times H_{33})^{1/4}]^2$$

其中 H_{11} , H_{22} 和 H_{33} 分别为水、溶质和膜的 Hamaker 常数,由式中可见, H_{213} 始终是正值或零。若膜是亲水性的,则 H_{22} (或 H_{33})值增高,使 H_{213} 值降低,即膜和溶质间的吸引力减弱,较耐污染及易清洗。Laine 等人^[6]实验证明,亲水性膜比疏水性膜对于由有机物质吸附到膜面上造成膜污染的敏感性要低一些。法国由 Cabassud 等人^[6]进行的小规模实验研究也有此结果。为了改进疏水膜的耐污性能,一般可采用膜表面改性法引入亲水基因,或用复合膜手段复合一层亲水性分离层,也可用阴极喷镀法在 UF 膜表面镀一层碳^[10]。

在保证能截留溶质中污染物的前提下,应尽量选择孔径或截留分子量大的膜,以得到较高透水量。但事实证明,膜孔径较大时,大分子物质容易进入微孔内产生阻塞,反而有更高的污染速率,引起透水量大幅度下降。因此,膜的孔径或截留分子量的选择,应根据原水中有机物分子量分布通过实验确定。

UF 膜和 MF 膜的运行方式可分为静态死端式过滤和动态横流过滤两种方式。死端式过滤中,进料流体正交地流过膜,所有的被截留的微粒都沉积在膜上,形成随时间而增厚的滤饼;而在横流过滤中,进料流体直接从膜的表面流过,可以对进水侧的膜表面起到水力冲刷的作用,在膜的表面上形成一定的剪切力、浮力,可以使已经沉积的微粒返回流体主体,有效地减轻膜面有机物的积累。

对于有效分离性能来说,膜上形成的滤饼层的结构和厚度比膜本身结构的影响还要大;而且在装置运行期间滤饼层总是会逐渐地使有效分离范围改变,即随着操作时间的延长,只能允许直径越来越小的微粒通过。在极端情况下,微滤过程可能会因滤饼层而转变成超滤过程。

为减少膜污染,日本东京大学采用紫外线对进水进行预处理,膜组件是聚乙烯中空纤维膜,膜孔径为 $0.1\mu\text{m}$,膜通量恒定维持在 $20.83\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,紫外线由低压汞灯产生。实验表明,在没有紫外线预处理的情况下,膜的工作压力约 75d 从 20kPa 增加到 100kPa,而经紫外线预处理后,160d 左

右膜的工作压力才增加到 100kPa, 证明, 紫外线预处理有效地抑制了膜污染。

UF 膜与 MF 膜在处理饮用水过程中, 应尽可能地创造条件, 减轻膜的浓差极化, 延缓膜的污染, 从而延长膜的使用周期和使用寿命, 取得更佳的经济效益。

4 结语

UF 膜与 MF 膜技术的逐渐成熟, 为饮用水处理向更有效、更经济方向的发展铺平了道路, 开辟了更广阔的空间。为促进 UF 膜与 MF 膜技术的完善与推广应用, 还需要水处理界以及膜制造业人士的不懈努力和积极参与。UF 膜与 MF 膜技术必会在饮用水处理方面发挥出更有意义的作用。

参 考 文 献:

- [1] Andrew R Gere. Microfiltration Operating Costs[J]. AWWA, 1997, (10).
- [2] THEBAUTT P. Ultrafiltration in drinking water treatment, Long term estimation of operating cost and water quality[A]. Proceedings of the Conference Euromembrane[C]. Paris, 1992, (6): 127 - 132.
- [3] 伊藤义一. 水道における膜利用技術の開発 - 膜利用型新浄水システム開発研究(MAC21 計画)[J]. 水环境学会志, 1995, (2).
- [4] 陈翠仙, 余立新. 新膜及膜过程的研究现状及发展动向[J]. 水处理技术, 1996, (6): 307 - 313.
- [5] ADAM S A, GACANGELO J G, LAINE J M. Characteristics and costs of MF and UF plants[J]. AWWA, 1996, 88 (5): 22 - 31.
- [6] LAINE J M, CLARK M M, MALLEVIALLE J. Ultrafiltration of lake water: Effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP. and flux[J]. AWWA, 1990, (2): 82 - 87.
- [7] ANSELME C, BAUDIN I, CHEVALIER M R. The removal of turbidity and taste and odour problems in drinking water - advantages of the ultrafiltration process[J]. Water Supply, 1992, (10): 91 - 97.
- [8] ADHAM S A. Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system[J]. AWWA, 1991(12). 81 - 91.
- [9] JENSEN K, THORSEN T. Treatment of water containing humic substances: Status and prospects[A]. Proceedings International Workshop in Paris on Membranes in Drinking Water Production[C]. 1995. 63 - 65.
- [10] 刘茉娥. 超滤膜污染机理的研究及控制[J]. 水处理技术, 1989, (3): 163 - 169.



待 发 论 文 摘 要

膜生物反应器处理污水性能的研究

摘 要: 膜生物反应器中 MLVSS 为 4000 ~ 5000mg/L 时, COD 的去除率可达 98% 左右, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除率可达 99% 左右, 但随 SRT 的继续延长, 污泥浓度的增加, 使得内源呼吸加剧和大量微生物死亡, 导致上清 COD 上升, SMP_{nd} 含量增加, 出水 COD 存在波动性, 但 COD 的去除率仍在 94% 左右, 同时 SMP_{nd} 的增加会抑制硝化作用, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除率会略有下降, 可维持在 92% 左右。低温和有机负荷的冲击对 COD 的去除影响不是很大, 但对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除影响很大。