黄浦江原水膜分离特性研究*

曹达文 董秉直 范瑾初

李景华 徐 强

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点

实验室,上海 200092)

(淮南市公用事业局,淮南 232001)

摘 要 分别采用不同截留分子量、不同材质的有机高分子聚合物超滤膜直接分离黄浦江原 水.研究结果表明,超滤膜分离原水的效果在一定的截留分子量(或孔径)范围内差别不大;由 于原水中的溶解性有机物浓度较低,对亲水性较好的有机高分子聚合物超滤膜的原水膜过程 长期污染的影响较小,而高价正离子是原水超滤膜过程长期污染的主要因素,不同膜材质的污 染情况也不同;原水膜过程去除水中溶解性有机物存在很大的局限性,必须与其他技术组合才 能达到预定效果.

关键词 原水 膜分离 通量 膜污染 分类号 TQ028.8

1 研究课题综述

1.1 原水采用膜分离技术概况

给水处理采用膜分离技术作为原水净化处理的 独立工艺是近 10 年来最重要的技术突破^[1]. 随着膜 技术的发展和新型膜材料、微结构开发,使低压超滤 膜的性能有较大的改善,并可以在原水的净化处理 工艺中取代传统工艺. 此外,在当前世界上水资源匮 乏、江河湖泊受到污染的情况下,采用膜分离技术净 化处理原水,可以获得以前处理设施从未达到的洁 净水质,是 21世纪给水处理技术的一个发展方向.

我国的膜分离技术在给水处理中的应用研究与 发达国家相比,差距较大^[2].目前国内在水处理中 应用膜分离技术,其成套设备由国内设计、生产,而 反渗透关键部件则从国外引进,少数用于给水处理 和污水处理.天然原水直接采用膜分离技术进行净 化处理的应用实例较少.因此,为了推动膜分离技术 在原水净化处理中的大规模应用,急需开展给水处 理中膜分离技术应用的系统研究.

1.2 课题由来及实验概况
 针对给水处理中膜技术应用基础研究现状,同

济大学环境科学与工程学院范瑾初教授课题组以原 水的膜分离技术为主要研究方向,本研究属于同济 大学与淮南市公用事业局合作开展的《水处理膜分 离技术工艺研究》一个子项目,同时获得污染控制与 资源化研究国家重点实验室开放基金资助和上海自 来水公司科研处的配合.

本实验原水取自杨树浦自来水厂引入的黄浦江 上游水源,隶属太湖水系,由于受到太湖水源富营养 化、地表径流以及黄浦江咸潮的影响,原水的水质较 复杂,一年四季变化较大,对原水膜分离实验的影响 也较大,是原水膜过程研究的理想水源.

研究采用 2 种不同材料和不同截留分子量的高 分子聚合物有机膜,分别为截留分子量 50 000(Dalton) 聚丙烯腈超滤膜(以下简称: PAN 50000) 和截留 分子量 140 000(Dalton) 聚偏氟乙烯超滤膜(以下简 称: PVDF 140000). 实验在 0.1 MPa 压力下进行动 态原水膜分离通量实验,并对使用过一段时间的膜 进行分析,主要考察不同截留分子量和不同膜材质 在黄浦江原水水质条件下的分离特性,包括透水通 量变化、短期和长期污染程度以及对溶解性有机物 的去除率等问题.

收稿日期: 1999- 08- 26

第一作者:男,1957年生,同济大学环境科学与工程学院博士研究生,高级工程师

◎*19污染控制与资源化研究国家重点实验室(回济大学)南京大学)开放基金资助项目(99002)ed. http://www.cnki.net

实验在带搅拌动态杯式超滤器中进行,采用高 纯氮气稳压.搅拌的作用是模拟错流,动态回流的目 的是使杯式超滤器可以连续运行,并且通过控制回 流比来控制原水杂质浓度.

1.3 实验装置和器材

带搅拌的动态杯式超滤器,共计5套;可调速磁 力搅拌器5台;氮气钢瓶充加高纯氮气1套;微型流 量计9套,微型阀门6套;管道若干;多功能实验台 架1套;计量泵(Q = 7.6L/h, $p_{max} = 0.36$ MPa)2 台;微型水泵(Q = 1L/min, $p_{max} = 0.35$ MPa)3台; 以及玻璃器皿若干,水桶等.实验用各种膜材料,由 中国科学院上海原子核研究所提供.

1.4 实验分析项目及设备

1) 超滤筛分法分子量分布测定^[3],带搅拌静态 杯式超滤器;

2) TOC 测定, 岛津 TOC-500 分析仪;

 3) U V 254 测定, 上海分析仪器厂 7550 型紫外分 光光度计;



图 1 PAN50000 膜分离黄浦江原水通量变化图

研究发现:虽然 PVDF 140000 超滤膜的截留分 子量(或当量孔径)比 PAN 50000大得多,但在同样 运行操作条件下,这 2 种膜的透水通量之比,除了运 行初期之外,差别不是很大,30 min 之后逐渐趋于 相同.2 种膜的进水浊度为 18~49 NTU,出水浊度 均为0.15 NTU,TOC 去除率为 20%~30%.采用定 期表面水力清洗,2 种膜运行 1 个月左右,清洗后膜 的原水初期通量与新膜的原水初期通量相比较(原 水的水质变化不大),其初期透水通量下降约 5%. 可以认为原水的超滤膜分离过程在一定的截留分子 量(或孔径)以下时,其分离作用主要为膜的表面截 留作用.截留分子量(或孔径)大的膜,由于原水中的 胶体杂质和大分子有机物容易形成嵌入性阻塞,引 起初始透水通量较快下降,研究进一步发现,随着原 4) 浊度测定, HACH-2100P;

5) 黄浦江原水常规指标,由上海自来水公司提 供;

6) 膜污染元素测定, RIX 3000 扫描型全自动X- 荧光光谱分析仪;

7) 原水中的膜污染元素测定, 原子吸收光谱分 析仪、等离子发射光谱分析仪.

2 实验结果和讨论

2.1 PAN50000 和 PVDF140000 原水通量和分离 效果对比实验

采用动态杯式超滤器同时对 PAN50000 和 PVDF140000 膜进行黄浦江原水分离实验. 通过 2 种膜过程中原水通量随时间变化关系,设定膜的工 作周期为 30 min,采用人工拆卸模拟水力清洗. 实 验记录每个工作周期 2 种膜的原水通量变化,并选 择具有代表性的膜原水通量长期变化曲线. 实验结 果见图 1 和图 2.



图 2 PVDF140000 膜分离黄浦江原水通量变化图

水超滤膜过程的进行,膜面胶体颗粒和大分子有机 物被截留、沉淀,形成滤饼.在滤饼层中,胶体杂质与 大分子有机物在膜分离的压差推动力作用下,已产 生高浓度聚集和絮凝作用.这说明当原水的超滤膜 分离过程中,膜面滤饼的形成并逐步增厚,使超滤膜 过程的阻力由初始状态下膜阻力(孔径大小造成的 膜固有透水阻力)控制很快变为膜阻力和滤饼阻力 共同控制,并且逐渐转化为由滤饼阻力控制超滤膜 过程,使各种孔径的膜过程的阻力逐渐趋于一致,因 此透水通量差别也随之缩小并趋于一致.滤饼阻力 控制论点可以进一步说明原水的超滤膜过程中,膜 对原水中胶体杂质颗粒及大分子有机物的实际截留 作用有很大部分发生在滤饼层中,截留的机理假定 为筛滤。高浓度聚集和絮凝作用为主.//www.enki.net Laine 等人^[4] 采用聚丙烯酸、聚砜、醋酸纤维素 3 种材料以及 4 种不同截留分子量(截留分子量选 用范围从 5 000~ 100 000)的超滤膜,对位于美国伊 利诺伊州的 Decatur 湖水进行直接分离原水的实 验. 当进水的 TOC 为 4. 52 mg/L, UV 254 为 0. 922, 浊 度为 0. 12 NTU 时, 出水 TOC 为 3. 24~ 3. 60 mg/L, UV 254 为 0. 710~ 0. 821, 浊度均为 0. 05 NTU. 上述实 验结果同样说明, 尽管采用的膜材质不同, 微观结构 也不同, 但是出水的水质相差不大, 尤其是对浊度去 除率几乎没有区别.

上述研究结果也可以从几个方面解释为什么超 滤膜分离原水的效果在一定的截留分子量(或孔径) 范围内,分离效果差别不大的原因.

2.2 原水采用 PAN50000 和 PVDF140000 的膜过 程污染研究

由于在适用原水膜分离的超滤膜范围(截留分 子量 50 000~ 140 000,或孔径为 10~ 100 nm 范 围),超滤膜过程对原水中的胶体颗粒和大分子(分 子量 ≥50 000)有机物有较好的分离效果,但是大量 溶解性有机物和无机物质均通过超滤膜,将对膜造 成长期污染.1995 年日本学者山村弘之和藤井能 成^[5]研究了多种聚合物中空纤维超滤膜的污染问 题.研究指出,溶解性有机物对亲水性有机高分子聚



图 3 PAN 膜污染元素分布图

从 2 种膜的污染元素分布图比较可看出, PAN 膜和 PVDF 膜对污染元素的亲合性差别较大. 推测 可能是由于 PVDF 膜表面虽然经过亲水性处理, 但 基膜的亲水性较差, 因而导致 PVDF 膜对膜污染元 素的亲合性与 PAN 膜相差较大. 由图 4 可见, Al, Si 和 Ca 的累积量较大, 可从 PVDF 膜的三维微观结 构和表面孔隙尺寸较大解释, PVDF 膜对 Al, Si 和 Ca 的化合物累积量较大的原因是膜内的沉积、截留 作用大于膜的化学亲合作用.

为进一步研究,对黄浦江原水的水质资料进行 2.3 原水膜过程去除水中有机物的探讨 了全面收集。并针对膜污染的主要元素作了补充测ublishing 本研究采用超滤筛分法对黄浦江原水进行水中

合物中空纤维超滤膜的长期污染影响较小,其中 PAN 膜的耐有机物污染的性能优于 PVDF 膜;两位 学者选用 PAN 中空纤维超滤膜分离横须贺市有马 净水厂的地表原水后,采用 XMA(X-ray microanalysis)定性分析 PAN 膜的污染元素结果显示,Al 和 Si 是主要污染 PAN 膜的元素,而且 Si 化合物的 稳定性好,难于通过化学清洗去除.研究没有对 PAN 膜和 PVDF 膜在分离地表原水的耐污染性能 方面进行比较.

在上述2种膜运行1个月以后,本研究课题委 托复旦大学采用 RIX3000 扫描型全自动X-荧光光 谱分析仪对 PAN50000 和 PVDF140000 两种聚合 物膜分离黄浦江原水累积的污染元素进行了半定量 分析.

两种不同超滤膜 PAN 和 PVDF 的污染共性 为: 膜内空隙表面的有机污染均检测不出, 无机污染 较多且成分复杂. 经测定主要有 9 种元素的化合物 成分即 Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Fe. 测定结果说 明, 原水中的溶解性有机物由于浓度较低, 对于亲水 性的有机高分子聚合物超滤膜过程的长期污染影响 测不出; 无机物质, 尤其是高价正离子的元素, 如: Al、Si、Ca、Fe 等是原水超滤膜过程长期污染的主要 因素. 测定结果见图 3 和图 4.



图 4 PVDF 膜污染元素分布图

定, PAN 和 PVDF 超滤膜污染元素在黄浦江原水中的分布, 如图 5 所示.

从图 5 可以看出,影响膜过程污染的主要元素 在黄浦江原水中的含量较低,所以影响膜污染的因 素并不是元素的含量,而是膜与这些元素的亲合力 大小和膜的微观结构及表面化学性质.值得注意的 是,原水的浊度变化很大,实际上反映了原水中泥砂 含量的变化,将影响膜面滤饼层的结构和造成原水 膜过程中膜面损伤.





有机物分布和与三卤甲烷前体物质相关性较好的指标 UV 254分布进行了测定,测定结果见图 6.



图 6 黄浦江原水有机物分布图

注: 1. 原水中胶体有机物指可被 0.45 µm 孔径微滤膜截留部分;

原水中有机物可以通过 0.45 µm 孔径的为溶解性有机物,其分布根据分子量大小排列

根据图 6 可以从理论上计算出具有某一截留分 子量(或孔径)的超滤膜通过直接分离黄浦江原水去 除原水中有机物和 UV₂₅₄的百分率.也可以利用该 图的分析原理,通过实验从理论上估计采用其他水 处理技术对原水中有机物的去除率,并预测膜分离 技术与其他水处理技术组合后对原水中有机物(或 UV₂₅₄)的总去除率.

实际上超滤膜分离仅能去除原水中的胶体颗粒 和部分大分子有机物,对有机物的总去除率为 20%~30%.虽然膜面滤饼层的絮凝作用能提高有 机物去除率,但是非常有限.实验中一组典型数据可 以说明这个问题,原水TOC为6.57 mg/L,经过 PAN50000 膜分离后出水TOC为4.62 mg/L,总有 机物去除率仅为 29% 左右.因此,原水超滤膜过程 去除水中溶解性有机物存在很大的局限性,必须与 其他技术组合才能达到预定效果.

一般从理论上认为,采用其他处理技术主要是 将原水中的溶解性有机物通过混凝、吸附、或生物作 用转移到固体负载物上,这些较大的固体颗粒很容 易被膜分离,同时也使这些溶解性的有机物随之被 去除.

3 结论

低压超滤膜分离技术直接分离原水的可行性已 通过研究证实,黄浦江原水的膜分离特性研究也说 明采用低压超滤膜技术直接分离黄浦江原水在技术 上是可行的.本研究认为:

 1) 超滤膜直接分离原水运行压力较低(一般在 0.1 MPa 左右),对水中胶体颗粒和大分子有机物的 去除效果稳定,出水浊度均为 0.15 NTU,且不受原 水浊度变化影响.

 2) 超滤膜分离原水的透水通量变化受到膜面 滤饼阻力影响和控制.分离的效果在一定超滤膜截 留分子量(或孔径)范围内差别不大.

3) 对于亲水性较好的有机高分子聚合物超滤 膜,由于原水中溶解性有机物浓度较低,原水膜过程 中有机物对长期污染的影响较小,而高价正离子是 原水超滤膜过程长期污染的主要因素,不同材质的 膜,污染情况也不相同.

 4) 原水膜过程去除水中溶解性有机物存在很 大局限性,必须与其他技术组合才能达到预定效果.

致谢:本课题的研究工作得到上海自来水公司 科研处的支持与配合,尤其是莫兴康主任和唐意祥 高级工程师给予了很大帮助,在此一并致谢.

参考文献

- 2 翟砚章. 膜技术处理饮用水是当代重大技术突破一当代 水处理新技术. 净水技术, 1998(1):38~51
- 2 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 等. 膜技术应用于净水处理的研 究和现状. 给水排水, 1999, 25(1): 28~ 31
- 3 Amy G L, Gollins M R, Kuo C J, et al. Comparing gel permeation chromatography and ultra- filtration for the moleeular weight characterization of aquatic organic matter. J A WWA, 1987, 79(1): 43~ 49
- 4 Laine J M, Hagstrom J P, Clark M M, et al. Effects of ultra- filtration membrane composition. J A WWA, 1989, 81

ing House. 411 rights reserved. http://www.cnki.net

- . 膜(MEMBRANE), 1995, 20(5): 309~315

Study on ultrafiltration of raw water from Huangpu River

Cao Dawen, Dong Bingzhi, Fan Jinchu (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Li Jinghua, Xu Qiang

(Huainan Public Utilities Bureau, Huainan 232001)

Abstract Polymer ultrafiltration membrane made of different materials and with different molecular weight cut (MWC) is used for clarifying raw water from Huangpu River. The results show that in the test range MWC has a little influence on the separation process. For hydrophilic ultrafiltration membrane and under the condition of low concentration of soluble organic matters in raw water, the main factor of fouling is high valence cations, but not the soluble organic matter. The fouling extent of membrane during the process depend on the membrane materials. The ultrafiltration membrane can not remove small soluble organic matter in raw water. In order to obtain a higher removal rate, ultrafiltration membrane process should be combined with other water treatment processes.

Key words raw water membrane process flux membrane fouling

(上接第3页)

Preparation of supported microporous TiO₂ membrane

Chen Dapeng¹, Guo Guolin², Li Chongjia¹

(1. Department of Chemical Engineering, Harbin University of Engineering, Harbin 150001;
2. State Key Lab for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Titania microporous membranes were prepared by sol- gel process. The titania sol obtained from hydrolysis of titanium tetra- isopropoxide was applied to porous- alumina substrate by a dipping process. Paritcle sizes in sol phase were examined by the dynamic laser- scattering technique. The properties of membrane were characterized by x- ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and a mercury porosimeter. The porous titania membranes supported on porous ceramic with pore size 0.5 μ m were prepared through coating- drying-calcining procedure. It is found that the rejection of these membranes for BSA was 73.5% ~ 92.7% and flux was about 52 L/(m²•h).

Key words sol- gel method T iO₂ membrane ultrafiltration bovine serum albumin(BSA)