

超滤膜水处理

田家宇 高珊珊 著

中国轻工业出版社

超滤膜水处理

田家宇 高珊珊 著

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

超滤膜水处理/田家宇, 高珊珊著. —北京: 中国建筑工业出版社, 2018. 10

ISBN 978-7-112-22233-9

I. ①超… II. ①田… ②高… III. ①超滤膜-污水处理-研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 105605 号

责任编辑: 王美玲 吕 娜

责任设计: 李志立

责任校对: 芦欣甜

超滤膜水处理

田家宇 高珊珊 著

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京海淀三里河路 9 号)

各地新华书店、建筑书店经销

霸州市顺浩图文科技发展有限公司制版

北京建筑工业印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 12¼ 字数: 303 千字

2019 年 2 月第一版 2019 年 2 月第一次印刷

定价: 40.00 元

ISBN 978-7-112-22233-9
(32115)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

前 言

保障饮用水水质安全是饮用水处理的首要目的。以混凝、沉淀、过滤、消毒为核心的常规处理工艺已有 100 多年的应用历史,在保障饮用水安全性方面发挥了巨大作用,有效控制了水介传染病的传播。美国对 20 世纪为人类社会作出突出贡献的工程技术进行评选,在被推荐的 105 项工程技术中,城市集中供水及水质净化技术位列第四。

1993 年是水处理历史上的一个分水岭,4 月美国威斯康星州密尔沃基市爆发了隐孢子虫病,导致 40 余万人生病,并有 50 例死亡。这场大规模流行病的暴发最终归结为公共供水系统,证实是由于隐孢子虫卵囊穿透包括快滤池在内的常规饮用水处理工艺所导致的。于是,常规处理工艺的不足开始显露,人们对公共供水系统的信心也开始动摇。

而此时,膜分离技术已得到了迅速发展,膜制造工艺逐渐成熟,膜材料价格不断下降,同时,膜的组件构型和运行模式也得到了系统优化,使得膜由一次性消耗品逐渐转变为可以循环持续使用的净水产品。在这样的背景下,将超滤技术应用于饮用水处理领域得到了全球范围内水处理工作者的高度重视。超滤凭借其纳米级孔径的筛滤截留作用,可有效去除水中的致病微生物,如“两虫”、细菌,甚至是病毒,使得饮用水生物安全性实现了由相对安全向绝对安全的飞跃。

目前,尽管超滤技术已在饮用水处理领域得到了一定推广应用,但仍有一些关键问题需要重点加以考虑。比如,超滤膜的污染问题,这是一个老生常谈的问题,为有效解决膜污染问题,需从主要膜污染物识别、膜污染机理、膜污染控制等角度进行阐释,进而构建系统化的方案。再比如,超滤与常规处理工艺如何优化组合问题,我国的饮用水处理普遍采用常规处理工艺,工艺设计与运行以除浊为评价基准,而超滤膜本身具有优良的物理分离作用,深度除浊不再是一个难题,因此在采用超滤技术对常规工艺进行提标改造时,如何进行工艺的耦合与适配,如何对常规处理单元和超滤单元进行协同优化,将是一个全新的课题。

在李圭白院士的倡导下,作者已开展了 10 余年超滤膜法饮用水处理技术的研究。本书对研究中取得的主要成果进行了总结。全书共分 6 章:第 1 章,对饮用水净化的发展史和膜分离技术发展史进行了简要介绍;第 2 章,采用高效液相—在线有机碳检测技术和三维荧光光谱—平行因子分析技术,对水中造成超滤膜污染尤其是不可逆污染的有机物组分进行了系统分析;第 3 章,采用原子力显微镜和石英晶体微天平等现代检测仪器,对不同分子量有机物在超滤膜上的微界面污染机理进行了探讨;第 4 章,从膜前预处理、膜过程运行优化、受污染膜化学清洗等角度,论述了超滤膜污染控制方法;第 5 章,针对常规饮用水处理工艺与超滤的短流程适配进行了重点介绍;第 6 章,考察了浸没式超滤膜生物反应器及其组合工艺净化受污染原水的除污染效能与运行特性。本书内容除源于作者自己的研究外,还包含了多位研究生的研究工作,包括孙伟光、段宇浩、沈一苇、耿婷婷、金舒敏等,在此对所有为本书作出贡献的人表示衷心的感谢!此外,本书还参考了大量国内外

文献，在此一并表示感谢！

本书可供膜法饮用水处理领域科研人员、工程技术人员以及相关专业的本科生、研究生参考。同时，也希望本书能对膜法污水再生领域的相关人员有所帮助，以促进我国水处理技术的不断发展。由于作者水平有限，书中不免存在诸多错误与不足，敬请读者批评指正。

2018 年 4 月

目 录

第 1 章 饮用水处理与超滤膜技术的历史发展	1
1.1 饮用水处理的发展史	1
1.2 饮用水净化技术的演化	4
1.3 膜分离技术的发展史	5
1.4 超滤——第三代城市饮用水净化工艺的核心	8
第 2 章 实际水体中主要超滤膜污染物质的识别	12
2.1 水中不同分子尺度有机物组分与超滤膜污染的相关性分析	13
2.1.1 研究过程与分析方法	13
2.1.2 生物源高分子与超滤膜污染的相关关系	15
2.1.3 HA 与膜污染的相关关系	17
2.1.4 颗粒性物质与膜污染的相关关系	19
2.1.5 关于超滤膜主要膜污染物组分的探讨	20
2.1.6 生物源高分子、HA 及颗粒性物质的季节性变化特征	24
2.2 水中不同荧光有机物组分与超滤膜污染的相关性分析	26
2.2.1 研究过程与分析方法	26
2.2.2 不同水源的超滤膜污染特性分析	29
2.2.3 基于 EEM 的超滤膜主要膜污染物分析	31
2.3 实际地表水体中超滤膜主要不可逆污染物的识别	38
2.3.1 超滤膜工艺特征与评价方法	38
2.3.2 超滤膜对 NOM 的去除	40
2.3.3 四种 EEM-PARAFAC 荧光组分和超滤膜不可逆污染的相关性分析	43
第 3 章 超滤膜污染机理	49
3.1 水中不同分子量 NOM 组分的超滤膜污染机理	49
3.1.1 原水水质与预处理方法	49
3.1.2 膜污染情况分析	52
3.1.3 不同分子量 NOM 组分与超滤膜之间的微观界面相互作用力研究	54
3.1.4 不同分子量 NOM 组分在超滤膜表面的吸附/脱附特性	57
3.1.5 不同分子量 NOM 污染后膜表面微观形貌特征	59
3.1.6 污染膜表面官能团分析	62
3.1.7 膜表面污染层的 XPS 分析	65
3.1.8 不同分子量 NOM 组分中荧光物质分析	67
3.2 水中颗粒物与有机物的协同膜污染效应	72
3.2.1 实验用水与膜污染分析方法	72

3.2.2	HA 与无机颗粒的联合污染	73
3.2.3	BSA 与无机颗粒的联合污染	75
3.2.4	DEX 与无机颗粒的联合污染	77
3.2.5	HA-BSA-DEX 混合有机物与无机颗粒的联合污染	79
第 4 章	超滤膜污染控制	83
4.1	KMnO ₄ 预氧化与 FeCl ₃ 混凝联用对超滤膜污染的控制研究	83
4.1.1	研究过程与膜污染分析方法	83
4.1.2	单独 KMnO ₄ 氧化对膜污染的控制作用	84
4.1.3	KMnO ₄ 预氧化与低剂量混凝的联合膜污染控制作用	86
4.1.4	KMnO ₄ 预氧化与高剂量混凝的联合膜污染控制作用	89
4.2	浸没式超滤膜系统的运行过程优化调控研究	91
4.2.1	工艺特征	91
4.2.2	膜通量	93
4.2.3	过滤时间	97
4.2.4	反冲洗时间	99
4.2.5	排泥周期	100
4.2.6	排泥模式	103
4.3	曝气减缓浸没式中空纤维超滤膜污染的研究	105
4.3.1	研究过程与分析方法	105
4.3.2	过滤方式对膜污染的影响	106
4.3.3	曝气方式对膜污染的影响	107
4.3.4	气体流速对膜污染的影响	108
4.3.5	气泡大小对膜污染的影响	109
4.3.6	进水水质对膜污染的影响	110
4.4	受污染 PVC 超滤膜的化学清洗研究	111
4.4.1	研究方法	111
4.4.2	碱和酸清洗中空纤维 PVC 膜	113
4.4.3	碱和乙醇联合清洗中空纤维 PVC 膜	113
4.4.4	碱和乙醇联合清洗中空纤维 PVC 膜的表面的显微观察	114
4.4.5	碱和乙醇联合清洗中空纤维 PVC 膜的断面的显微观察	116
4.4.6	碱和乙醇联合清洗中空纤维 PVC 膜的接触角变化	118
第 5 章	超滤与混凝沉淀单元短流程适配的中试研究	120
5.1	工艺特征	120
5.2	高污染期超滤与混凝沉淀单元的短流程适配研究	121
5.2.1	实验期间原水水质	121
5.2.2	不同短流程工艺对浊度和细菌的去除效能研究	122
5.2.3	不同短流程工艺对金属离子的去除效能	124
5.2.4	不同短流程工艺对有机物的去除效能	125
5.2.5	对 NH ₄ ⁺ -N、NO ₂ ⁻ -N 的去除	127

5.2.6 不同短流程工艺超滤单元内污染物的累积特性	129
5.2.7 不同短流程工艺中超滤膜的污染特性	132
5.2.8 膜污染物种及化学清洗控制	134
5.3 “混凝/半沉/超滤工艺”在低污染期的验证性研究	136
5.3.1 实验期间原水水质	136
5.3.2 “混凝/半沉/超滤工艺”对浊度和细菌的去除效能	137
5.3.3 “混凝/半沉/超滤工艺”对金属离子的去除效能	138
5.3.4 “混凝/半沉/超滤工艺”对有机物的去除效能	139
5.3.5 “混凝/半沉/超滤工艺”对 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的去除效能	142
5.3.6 “混凝/半沉/超滤工艺”超滤单元内污染物的累积特性	143
5.3.7 “混凝/半沉/超滤工艺”中超滤膜的污染特性	145
5.3.8 受污染超滤膜的化学清洗	147
5.4 “混凝/半沉/超滤工艺”基建与运行成本分析	148
5.4.1 新建水厂的节地分析	148
5.4.2 老旧水厂的增产分析	149
5.4.3 运行成本的比较分析	149
第6章 超滤膜生物反应器净化受污染原水的研究	152
6.1 SMBR 处理受污染原水的运行特性	152
6.1.1 工艺特征	152
6.1.2 SMBR 处理受污染原水的启动特性	154
6.1.3 长期运行时 SMBR 处理受污染原水的除污染效能	156
6.1.4 SMBR 去除 NH_4^+-N 的机理	159
6.1.5 SMBR 去除有机物的机理	159
6.1.6 SMBR 内膜表面污泥层的显微观察	161
6.1.7 SMBR 内 UF 膜的 TMP 发展	163
6.1.8 SMBR 反应器内的污泥浓度	163
6.1.9 SMBR 应对 NH_4^+-N 冲击负荷的能力	164
6.2 BAC 与 SMBR 除污染效能的比较	166
6.2.1 工艺特征	166
6.2.2 BAC 与 SMBR 除浊效能比较	167
6.2.3 BAC 与 SMBR 除 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 效能比较	167
6.2.4 BAC 与 SMBR 除总体有机物效能比较	168
6.2.5 BAC 与 SMBR 除溶解性有机污染物比较	169
6.2.6 BAC 与 SMBR 除消毒副产物生成势比较	169
6.2.7 BAC 与 SMBR 除生物可降解有机物效能比较	170
6.2.8 BAC 与 SMBR 除有机物的分子量分布特性	170
6.2.9 BAC 与 SMBR 去除有机物的化学分级表征	171
6.3 一体化膜混凝吸附生物反应器深度净化受污染原水	172
6.3.1 工艺特征	172

6.3.2	MCABR 去除溶解性有机物效能	173
6.3.3	MCABR 去除总体有机物效能	174
6.3.4	MCABR 去除消毒副产物前质效能	175
6.3.5	MCABR 去除可生物降解有机物效能	175
6.3.6	MCABR 去除 NH_4^+ -N 效能	175
6.3.7	MCABR 去除溶解性磷酸盐效能	176
6.3.8	MCABR 去除有机物的 4 种作用	177
6.3.9	MCABR 中 UF 膜的过滤机理	177
6.3.10	MCABR 处理受污染原水的影响因素	180

第1章 饮用水处理与超滤膜技术的历史发展

在地球表面，水几乎随处可见。尽管地球上水资源总容量达 14.6 亿 km^3 ，但 97.3% 为海水和苦咸水。在剩余 2.7% 的淡水中，还有 77.2% 是储存于南北极与冰川层中，以冰和雪的形式存在。这样，地球上的总水资源当中仅有 1% 可供人类直接使用。

水是生命之源，从人类发展史上看，人类聚集区形成和发展的一个重要前提条件就是能够保证获取并维持足够数量的水资源，靠水而居是人类最早聚居活动的主要表象。水是人类文明的摇篮，是人类赖以生存的第一物质基础条件，人类在各个时期的发展几乎都与水息息相关。在早期的发展中，主要关注的因素是可利用的高品质水资源数量。从爱琴海沿岸的古希腊文明到尼罗河沿岸的古埃及文明，从恒河流域的古印度文明到两河流域的古巴比伦文明，尤其是长江、黄河流域的古中国文明，都在人类漫长的文明史上刻下了深深的印记，并谱写出光辉的历史篇章。

但是，人口数量的剧增，给有限的高品质水资源造成了很大压力，水源逐渐受到市政、农业、工业等污染源的污染，水质逐年下降。事实上到目前为止，几乎所有的原水都需要经过适当的处理之后才能安全饮用。

1.1 饮用水处理的发展史

所谓“饮用水处理”，是指对江河、湖库、地下水等不同来源的水进行适当的“人为操控”，使之达到特定的水质要求，以满足人们安全饮用的目的。表 1-1 列举了人类历史发展过程中一些关于饮用水水质和饮用水处理的重要事件。从表中可以看出，最早的饮用水处理技术之一是将水放在一个容器中，用火将其煮沸，该方法主要是在分散式的家庭中使用。然而从 16 世纪开始，越来越有必要对较大量的原水采用某种方式进行集中处理，以满足日益壮大的人类聚居区的供水需要，这些聚居区也就是现代城市的雏形。

19 世纪下半叶和 20 世纪上半叶，水处理专家所面临的主要挑战是如何消除水介传染病的暴发。在此期间，发达国家实现了对致死率较高的水介传染病如伤寒、霍乱等的控制。随着科技的不断进步，到了 20 世纪后 30 年，人们对公共健康的关注逐渐从急性传染病的暴发向“微量污染物”的慢性毒性效应转移。

到了 21 世纪的今天，人们对饮用水水质安全的关注焦点主要集中在两个方面：①消减微生物尤其是致病微生物的暴露风险，即保证饮用水的生物安全性；②消减对健康有毒副作用的微量有机物的暴露风险，即保证饮用水的化学安全性。

1. 水介细菌性传染病控制

在 19 世纪中期，人们普遍认为诸如霍乱和伤害之类的传染病主要是通过呼吸瘴气（一种由于湿热而从腐败的尸体上所蒸发的能致病的毒气）传播。这种观点在 19 世纪的后半叶开始改变。John Snow 医生首先证明 1854 年伦敦霍乱的暴发是由于百老大街水井的

人类发展史中关于饮用水的一些重要事件 表 1-1

时间	事 件
公元前 4000 年	古印度文和古希腊文史料中推荐了饮用水水处理方法。古印度文中记载:不干净的水应当通过在火上煮沸进行净化,或者在太阳下加热,或将加热的铁浸入到水中,或通过砂和砾石过滤对其进行净化
公元前 3000~前 1500 年	克里特岛的米诺斯文明中,发明了非常先进的供水技术,足以和欧洲、北美 19 世纪下半叶发展起来的现代化城市供水系统相媲美,技术传播到地中海地区
公元前 1500 年	埃及人开始使用明矾对水中的悬浮颗粒进行沉淀处理,所使用的装置描绘在底比斯阿梅诺菲斯二世坟墓的墙上,相关图画在后来拉美西斯二世的坟墓中也有发现
公元前 5 世纪	西医之父希波克拉底认为雨水在饮用之前应当煮沸和过滤,他发明了“希波克拉底袖形过滤器”,用布做成,可以过滤水中的杂质
公元前 3 世纪	公共供水系统在公元前 3 世纪末期的罗马、希腊、迦太基和埃及形成并得以发展
公元前 340~225 年	古罗马工程师采用人工引水渠为罗马城创建了供水量达 49 万 m ³ /d 的供水系统
1676 年	荷兰科学家 Anton van Leeuwenhoek 首次在显微镜下观察到微生物
1703 年	法国科学家 La Hire 给法国科学院递交规划,提议每个家庭都使用砂滤器和雨水储水池
1746 年	法国科学家 Joseph Amy 获得了第一个关于过滤器设计的专利授权,到 1750 年,这个主要由海绵、木炭和羊毛所构成的过滤器实现了商业化
1804 年	第一个市政供水厂于苏格兰的佩斯利建成,过滤后的水通过马车配送
1807 年	苏格兰的格拉斯哥成为第一批采用输水管线将处理后的饮用水输送到用户的城市之一
1829 年	英国的伦敦建成了慢砂滤池
1835 年	Robley Dunlingsen 博士在他的著作《公共健康》里,建议添加少量的氯以使受污染的水可饮用
1846 年	Ignaz Semmelweiss 医生提议医生在每一次探索病人之前,都应当用氯对双手进行消毒,该措施的实施使得病人死亡率从 18%降低至 1%
1854 年	John Snow 医生发现一场可怕的亚细亚霍乱的流行来源于百老大街的水井,该水井受到一个刚刚从印度返回的霍乱牺牲者的粪坑的污染。Snow 医生当时并不知道细菌的存在,他猜测存在某种因子,该因子可在病人体内自我复制,通过消化道排出,并通过供水系统传播给其他人
1854 年	意大利解剖学家 Filippo Pacini 研究发现亚细亚霍乱是由活的生物体所引起,但是他的研究在当时并未引起人们的注意
1856 年	英国土木工程师 Thomas Hawksley 建议采用连续加压供水系统,作为防止外部污染的一项策略
1864 年	法国微生物学家 Louis Pasteur 撰文阐述了疾病的病菌学理论
1874 年	慢砂滤池在美国的波基普西、纽约等地建成使用
1880 年	德国病理学家/细菌学家 Karl Joseph Eberth 分离出了伤寒症的致病因子——伤寒沙门氏菌
1881 年	德国医学家/细菌学家 Robert Koch 在实验室证明氯可以灭活细菌
1883 年	德国光学仪器制造商 Carl Zeiss 首次将用于研究目的的显微镜商业化
1884 年	Escherich 教授从霍乱病人的粪便中分离出生物体,起初被认为是霍乱的致病因子,后来发现在健康个体的肠道中也存在类似生物体。该生物体以他的名字命名:大肠埃希氏菌(<i>E. coli</i>)
1884 年	德国医学家/细菌学家 Robert Koch 证明亚细亚霍乱是由一种细菌引起的,菌体弯曲呈弧状或逗点状,命名为霍乱弧菌
1892 年	一场霍乱袭击了德国汉堡,邻近城市阿尔托纳则由于对水采用慢砂过滤处理而有效避免了该场流行病。自此,颗粒介质过滤的重要作用得到广泛认可
1892 年	纽约州健康委员会采用 Theobald Smith 发明的发酵管法测定 Mahawk 河中的大肠埃希氏菌,以证明生活污水污染与伤寒症传播之间的联系

续表

时间	事 件
1893 年	美国第一座砂滤池于马萨诸塞州劳伦斯市建成,目的是降低供水人口的死亡率,事实证明该法取得了巨大的成功
1897 年	美国卫生工程师 George W. Fuller 针对砂滤池展开研究,发现当砂滤与混凝、沉淀联用时,对细菌的去除效果显著增强
1902 年	比利时米德尔·凯尔克首次对饮用水进行氯化消毒,处理工艺是将次氯酸钙和三氯化铁混合于水中,同时取得混凝和消毒效果
1903 年	美国密苏里州圣路易斯市采用铁盐和石灰对密西西比河水进行软化处理
1906 年	法国尼斯市首次采用臭氧作为消毒剂,美国在约 40 年之后也开始使用臭氧
1908 年	美国新泽西州的泽西城在 Fuller 咨询公司 George Johnson 的帮助下,建立了连续氯消毒系统
1911 年	Johnson 出版了《公共供水的次氯酸盐处理》,阐明对于受污染水体而言,仅采用过滤处理并不充分,在处理工艺中增设氯化消毒可显著降低细菌污染的风险
1914 年	美国公共卫生署采用 Smith 发明的发酵管大肠菌检测方法,设立了饮用水的细菌学标准,但该标准仅应用于州际之间轮船、火车等交通工具的供水系统
1941 年	根据美国公共卫生署的一项调查,美国 85% 的供水系统已采用氯化消毒处理
1942 年	美国公共卫生署设立了第一套系统的饮用水水质标准
1974 年	荷兰和美国的研究表明对水进行氯化处理时可形成三卤甲烷
1974 年	美国国会通过《饮用水安全法案》(Safe Drinking Water Act)

污染, 尽管当时还没有形成流行病的微生物学理论, 但是 Snow 猜测霍乱的致病因子具有微生物的特质, 可以通过自我复制达到很大的数量, 并从受害者的消化道排出, 进入到水井后得以传播扩散。不久之后, William Budd 证明伤寒症也是通过饮用水的污染进行传播。10 年之后, Louis Pasteur 博士建立了疾病的病菌学理论, 慢慢地, 在以往流行病事件中所得到的经验性结论开始变得有据可依。19 世纪 80 年代, Karl Joseph Eberth 分离出了伤寒症的致病因子——伤寒沙门氏菌, Robert Koch 发现了亚细亚霍乱的致病菌——呈弧状或逗点状的霍乱弧菌。到 19 世纪 80 年代后期, 人们越来越清晰地认识到, 很多重要的流行性疾病都是通过水介传播的, 包括霍乱、伤寒、疟疾等。1892 年, Theobald Smith 发明了水中大肠埃希氏菌的测定方法, 可用以反映饮用水受到生活污水污染的情况。1898 年, Fuller 在他的报告中论证了混凝—沉淀—过滤工艺用于饮用水处理的好处。该工艺我们现在称之为“常规饮用水处理工艺”。

20 世纪初, 人们又发明出了连续流加氯消毒系统, 可更好地实现对饮用水中细菌的控制。因此, 在随后的 40 年里, 人们致力于采用“常规水处理工艺”和氯消毒技术对地表水进行集中处理。截至 20 世纪 40 年代, 发达国家中的绝大多数供水系统都拥有了完整的处理措施(混凝—沉淀—过滤—消毒), 其净化后的水被认为具有微生物学意义上的安全性。事实上, 在 20 世纪 40—50 年代, 能否提供具有微生物安全性的饮用水, 已经成为衡量现代文明的一个重要标志。

2. 从细菌到病毒

综上所述, 无论是饮用水的处理技术还是水质指标体系, 都是从控制人类细菌性疾病从粪—口途径传播的角度出发进行考量的。然而, 科学家已证实, 一些传染病媒介的尺度

比细菌要小很多，例如病毒。从19世纪40年代早期到60年代，越来越多的事实表明病毒也可导致一些疾病通过粪一口途径传播，并且传统的细菌检测方法并不适用于病毒的检测。

3. 微量有毒污染物

随着工业的发展和科技的进步，人们逐渐开始关注水中微量有毒污染物对公众健康的潜在危害。在20世纪60年代，美国公共卫生署开发了一种相对简单的基于碳吸附和萃取的方法，以期对水中微量有毒有机物的总量进行评价。到了20世纪70年代中期，随着气相色谱—质谱的出现，使得在非常低的浓度水平上对这些化合物进行检测成为可能。在这一时期，制定了大量关于水中微量有毒污染物的规定，以避免对人体造成危害，其中最重要的一项就是关于对氯化消毒过程中产生的消毒副产物的规定。人们期望能在利用消毒技术对微生物风险进行控制的同时，也能防止消毒副产物的形成。

4. 新的水质安全性问题

在关于消毒副产物的规定开始执行之时，又出现了一个新的饮用水微生物安全问题：致病性原虫。致病性原虫可由动物传播给人体，在环境中可形成孢囊，对水处理工艺具有很强的抵抗能力，比如易穿透过滤层、抗氯性强，对消毒过程提出了更高的要求，与此同时对消毒副产物的控制也造成了更大的压力。事实上，我们越来越需要能对病原体实现高效物理去除的水处理工艺以保障饮用水的生物安全性，以及新型的高效消毒工艺以降低消毒副产物的生成。

进入到21世纪，同样的需求依然在持续，同时又出现了一些新的饮用水安全问题，比如在微生物方面幽门螺杆菌、诺沃克病毒等病原体的发现，在消毒副产物方面如含氮消毒副产物（N-二甲基亚硝胺）的出现，人工合成有机物方面如医药品、个人护理品的检出等。可以预见，随着分析检测技术的发展与人类发展历程的前进，一些新的水质问题会不断出现，水处理研究人员将会不断面临新的挑战。

1.2 饮用水净化技术的演化

20世纪初期，绝大多数的饮用水处理技术是基于人们对感官性状的物理观察（例如将浑浊的水静置，当颗粒物沉淀之后，就可得到澄清的水），以及对水中微生物与疾病之间关系的认知而发展起来的。

在20世纪的前70年里，水处理技术的发展主要体现为对之前发明的混凝、沉淀、过滤和氯化消毒工艺的不断改良。在那个时期，常规水处理工艺取得了长足的进展，例如，混凝剂种类显著增多，对絮凝过程原理和工艺设计的认识更加深刻，沉淀池、滤池的设计运行更加优化，对加氯消毒和残余氯的控制水平也有明显提高。这些技术得到了广泛的推广应用，事实上，绝大多数的地表水供水系统都是采用这样的常规水处理技术体系。

到了20世纪的后30年，饮用水处理领域出现了三个新的情况，需要从新的角度加以审视，其中两个是关于水质方面的新发现，另一个是一项新技术的发展，该技术可使水处理的效能产生巨大的变化。第一是发现用于对水进行消毒的氧化剂，尤其是氯，可与天然有机物反应生成消毒副产物，其中一些副产物具有“三致”效应。第二是发现了新型的病原微生物——贾第鞭毛虫和隐孢子虫（简称“两虫”）。“两虫”可由动物传播给人类，具

有动物源性质,因此即便是在完全没有受到生活污水污染的天然水中也可出现。第三是出现了适用于饮用水处理的膜分离技术,膜技术可通过尺度排阻效应将病原体完全截留,进而显著提高饮用水的生物安全性。而此时的膜技术尚处于起步阶段,仍需进一步的发展以适应其在水处理领域规模化推广应用的经济、技术等方面的要求。

膜分离技术最早于20世纪初期就得以研发。在20世纪50年代后期,膜技术开始在实验室中应用,其中最著名的一项应用就是对大肠菌检测方法的改进,建立了滤膜法对水中的大肠菌群进行测定。到了20世纪60年代中期,膜技术已广泛用于饮料的生产,以替代传统的加热杀菌处理方法。但是,此时所有的膜技术应用当中,均将膜当作一种一次性的消耗品。因此,在当时并不适宜于用膜来进行大规模的饮用水处理。直到20世纪80年代中期,澳大利亚和法国的研究人员才提出了可在每次用完之后对膜进行反冲洗的思想,这样,就可以将膜连续多次使用,而不必每次都更换新膜。这种思想的提出使得膜技术得到了空前的发展,相应的膜产品也在20世纪90年代得到了商业化,截至20世纪末,世界上已经形成了为数众多的膜产品生产厂家,采用膜分离技术的市政供水厂总处理能力也达到了 $30\text{万 m}^3/\text{d}$ 。膜分离技术被认为是自1900年以来饮用水处理领域最重要的一项进步,其能够通过尺度排阻作用完全地、连续地截留水中的微生物,保障饮用水的生物安全性。

1.3 膜分离技术的发展史

第一个关于膜现象的研究记载是法国物理学家 Abbe Nollet 于1748年所做的。他将装满酒精的容器用动物膀胱封住,然后浸于水中,由于膀胱薄膜对水的渗透性大于对酒精的渗透性,水会穿透膀胱进入容器中。一段时间之后,膀胱薄膜就会胀起,有时甚至会爆炸。这是历史上第一次证明了膜半透行为的存在。19世纪20年代, Dutrechet 提出了“渗透”(Osmosis)这一概念,来描述液体穿过可渗透性屏障的自发性流动。1855年, Fick 由硝酸纤维素首次制得了人工合成膜,并提出了 Fick 扩散定律。1861年, Graham 首次报道了采用人工合成膜开展的透析实验,他随后在1866年证明橡胶膜对于不同的气体具有不同的渗透性。接下来,德国植物学家 Pfeffer 采用 Traube 的方法制取了人造膜,针对渗透现象开展了更为精密的研究,对1887年范特霍夫渗透压定律的提出起到了重要的作用。

1906年, Bechhold 提出了“超过滤”的概念,他发明了不同孔径的火棉胶(即硝化纤维素)膜的可控制备方法,按现代膜科学的观点,这类火棉胶膜的孔径属于“微滤”范畴(直到20世纪60年, Mechaels 才开始了现代超滤膜技术的研究)。在当时,这类微孔滤膜可用作细小颗粒或大分子的过滤器。Zsigmondy 等人对 Bechhold 的制膜技术进行了改进,于1910年前后开发了具有非对称结构的微孔滤膜,进料液侧为精细微孔活性层,渗透液侧为开放性支撑结构;并于1918年首先提出了规模化生产硝化纤维素微孔过滤膜的方法,于1927年由德国哥丁根大学的 Sartorius 公司商业化。在1945年之前,微孔滤膜的用途主要是去除液体中或气体中的微生物、颗粒物等,或用于评估颗粒物、大分子物质的尺度和形状,或用于扩散研究。

到了20世纪50年代,微孔膜滤技术在工业领域率先开始了规模化应用,一个典型的

例子就是对液体医药品和静脉注射剂进行消毒。膜滤技术在食品加工行业也得到了较好的应用,可对果汁、牛奶、植物油、酒精饮料等进行澄清、浓缩、纯化、消毒等。与此同时,膜滤技术也开始在其他的一些工业过程或废物回收、处理当中得以应用。

针对反渗透 (RO), 研究人员早在 20 世纪 20 年代就开展过相关研究,但在当时并未引起人们的注意。关于采用半透膜对海水进行脱盐处理以制备饮用水的可行性,其系统化研究最早是在美国的加利福尼亚大学 (1949 年) 和佛罗里达大学 (1955 年) 开展的,由美国内政部资助。20 世纪 50 年代中期,两校科研人员成功地从海水中制取了饮用水,但当时膜的通量太低以至于难以实现商业化。接下来,研究人员致力于降低膜的厚度,加利福尼亚大学的 Loeb 和 Sourirajan 于 1959 年采用醋酸纤维素成功制备了第一张非对称结构的反渗透膜 (L-S 膜)。这被认为是反渗透领域一项重要的突破,自此,基于反渗透的海水淡化技术成功走向商业化。20 世纪 60 年代中期, Haven 和 Guy 开发出了管式反渗透膜; 20 世纪 60 年代后期, Westmoreland 和 Bray 发明了卷式反渗透膜,具有比管式膜更高的效率。与此同时,陶氏和杜邦公司的研究人员也在积极研发新型的反渗透膜材料和膜构型。陶氏的 Mahon 等人开发出了三醋酸纤维素材料的中空纤维型反渗透膜,虽然技术上获得了成功,但经济上却不具有竞争力。杜邦公司的 Hoehn 和 Milford 于 20 世纪 60 年代后期开发出了聚酰胺材料的中空纤维反渗透膜,这种膜可与 L-S 的醋酸纤维素卷式反渗透膜在市场上争高下。具有表面活性层的中空纤维反渗透膜的出现,为日后中空纤维型超滤膜和微滤膜的开发奠定了良好的基础。膜技术发展史上的一些里程碑事件如表 1-2 所示。

膜技术发展史中的里程碑事件 表 1-2

时间	人物	事 件
1748 年	Abbe Nollet	水能自发地穿过猪膀胱进入酒精溶液,发生渗透现象
1827 年	R. J. H. Dutrechet	提出了“渗透”(Osmosis)的概念
1855 年	Fick	由硝酸纤维素首次制得人工合成膜,并提出了 Fick 扩散定律
1861~1866 年	Graham	首次采用人工合成膜开展了透析(Dialysis)实验,随后发现橡胶膜对于不同气体具有不同的渗透性
1860~1887 年	Van't Hoff, William Pfeffer, Moritz Tranbe	德国植物学家 Pfeffer 采用 Traube 的方法制取了人造膜,证明渗透压取决于溶液浓度,并随温度升高而增大。这为 1887 年范特霍夫提出渗透压定律奠定了基础
1906 年	Bechold	提出了“超过滤”的概念,他发明了可控孔径火胶棉膜的制备方法,按现代膜科学的观点属于“微滤”范畴
1907~1918 年	Zsigmondy	1910 年开发的微孔滤膜已具有非对称结构,进料液侧为精细微孔活性层,渗透液侧为开放性支撑结构;1918 年首先提出规模化生产硝化纤维素微孔过滤膜的方法,于 1927 年由德国哥丁根大学的 Sartorius 公司商业化
1911 年	Donnan	Donnan 效应:对于渗析平衡体系,若半透膜一侧的不能透过膜的大分子或胶体粒子带电,则体系中能够自由透过膜的小离子在膜两侧浓度不再相等,产生附加的渗透压
1917 年	Kober	提出“渗透汽化”(Pervaporation)的概念:提高膜上游蒸汽分压,降低膜下游的蒸汽分压,利用膜的选择性及在膜中渗透速率的不同而进行分离
1920 年	Mangold, Michaels, Mobain 等	用赛璐珞和硝化纤维素膜观察了电解质和非电解质的反渗透现象

续表

时间	人物	事 件
1930 年	Teorell, Meyer, Sievers	进行了膜电势的研究,是电渗析和膜电极的基础
1944 年	Kolff	初次成功使用了人工肾,进行血液透析
1950 年	Juda, Mcrae	研制成功了具有实用价值的离子交换膜,进而发明了电渗析技术,之后不久电渗析在苦咸水脱盐领域得到了商业化应用
1949 年、 1955 年	美国内政部	资助加利福尼亚大学和佛罗里达大学,开展反渗透研究,但当时膜通量太低难以实现商业化
1959 年	Loeb, Sourirajan	采用醋酸纤维素成功制备了第一张非对称结构的反渗透膜(L-S 膜),这是反渗透领域一项重要的突破;自此,基于反渗透的海水淡化技术成功走向商业化
20 世纪 60 年 代中期	Haven, Guy	开发出了管式反渗透膜
20 世纪 60 年 代后期	Westmoreland, Bray	发明了卷式反渗透膜,具有比管式膜更高的效率
20 世纪 60 年 代后期	Mahon, Hoehn, Milford	开发了中空纤维型反渗透膜,可与 L-S 的醋酸纤维素卷式反渗透膜在市场上争一高下;中空纤维反渗透膜的出现,为日后中空纤维型超滤膜和微滤膜的开发奠定了良好的基础
1968 年	黎念之(Norman N. Li)	发明了液膜
1972 年	Cadotte,Rozalle	采用界面聚合法制出了薄膜复合膜

将微孔膜滤技术（超滤和微滤）应用于饮用水处理的构想最早产生于 20 世纪 80 年代，彼时供水公司和监管机构对饮用水的微生物安全性越来越关心；而当时微孔膜滤技术在设计和运行上也取得了一系列重要的进展，比如引入了死端过滤模式、开发了由外而内的中空纤维膜组件形式、引入了膜的反冲洗系统，这些进步使得采用膜滤技术对饮用水进行处理在经济上已经具备了现实可行性。此时，首先是一些小规模供水系统开始考虑应用微孔膜滤技术，因为在当时的美国，快速颗粒介质过滤设备价格昂贵、操作运行复杂，一些小的社区难以负担。而膜滤技术则由于自动化程度较高、操作相对简单而表现出更强的吸引力。美国第一家用于饮用水生产的膜滤水厂于 1987 年在科罗拉多州的一家高级度假村建成，处理规模为 225m³/d。同期，欧洲的微孔膜滤技术也取得了快速发展，法国于 1988 年建成了一座规模为 250m³/d 的超滤水厂。

1989 年，美国 EPA 颁布了“地表水处理规程”，要求以地表水作为水源的供水系统必须进行过滤和杀菌处理，同时对杀菌过程中产生的消毒副产物也进行了严格的限制。因此，管理部门致力于降低饮用水中的微生物含量和浊度水平，而膜过滤可以取得比传统的颗粒介质过滤更好的处理效果，这成为人们关注膜技术的另一重要因素。但是，在当时的一段时间里，膜技术的应用只得到缓慢增长，到 1993 年全美仅有 8 家膜处理水厂，而且都是小规模水厂。

1993 年是水处理历史上的一个分水岭。该年 4 月美国威斯康星州密尔沃基市爆发了隐孢子虫病，导致 40 余万人生病，并有 50 例死亡。这场大规模流行病的暴发最终归结为

公共供水系统，证实是由于隐孢子虫卵囊穿透包括快滤池在内的常规饮用水处理工艺所导致的。而检测报告显示处理后的饮用水水质是符合卫生标准的（当时执行的是1989年之前的标准，1989年颁布的“地表水处理规程”到1993年6月29日才开始正式实施）。于是，颗粒介质过滤的缺陷开始显露，人们对公共供水系统的信心也开始产生动摇。

1993年之后，人们对微孔膜滤技术（超滤和微滤）的兴趣主要聚焦于它的超级过滤能力。人们普遍认为假如采用了膜技术，类似于密尔沃基市的公众事件就可以避免，因为膜对微生物的去除几乎不受原水水质、预处理工艺，以及操作人员经验的影响。自此以后，微孔膜滤技术在自来水厂的应用呈现出快速上升的态势，此后的很多年都保持着50%~100%的增长速率。与此同时，随着膜制造技术的不断成熟，以及更多的生产厂商参与到膜市场当中，膜材料的价格也大幅度降低。20世纪90年代后半期，美国建成了超过100座膜滤水厂，其处理规模也逐年增加。加利福尼亚州的圣何塞自来水公司于1994年建成的膜水厂规模为1.9万 m^3/d ，威斯康星州的基诺沙于1998年建成的膜水厂规模为5.3万 m^3/d ，而威斯康星州的阿普尔顿于2001年建成的膜水厂规模达到了10.6万 m^3/d 。与此同时，膜技术在其他国家也经历了类似的快速发展，截至2006年，全球的膜水厂总处理能力已经超过了800万 m^3/d 。

1.4 超滤——第三代城市饮用水净化工艺的核心

1. 第三代饮用水净化工艺提出的背景

社会需求是科技发展的强大动力，城市饮用水净化工艺就是在相应的社会背景下发展起来的。

20世纪以前，城市居民饮用水卫生安全性得不到保障，致使水介烈性细菌性传染病（如霍乱、痢疾、伤寒等）流行，对人们生命健康危害极大。在这个背景下，20世纪初，研发出了混凝—沉淀—过滤—氯消毒净水工艺，即常规处理工艺，可称为第一代饮用水净化工艺。第一代工艺使水介烈性细菌性传染病的流行得到有效控制，为人类社会的发展作出了重大贡献。美国工程院、科学院以及27个学会对20世纪为人类社会作出突出贡献的工程技术进行评选，在被推荐的105项工程技术中，城市集中供水及水质净化技术列为第四（第一为电气化，第二为汽车，第三为航空）。

20世纪中叶，发生水介病毒性传染病（如肝炎、小儿脊椎灰质炎等）的流行。研究表明，病毒常附着于颗粒物之上，水中的病毒浓度与水的浊度有关，只要将水中颗粒物尽量地去除、将水的浊度降至0.5NTU以下，再经氯消毒，就可以控制病毒性传染病的流行。自此，水的浊度已不再是一个感官性指标，而是与水的微生物安全性密切相关的重要指标。从而对第一代工艺提出了“深度除浊”的要求，推动了第一代工艺的发展。

20世纪70年代，随着工业发展和水环境污染的加剧，在城市饮用水中发现了种类众多的对人体有毒害的微量有机污染物和氯化消毒副产物，而第一代工艺不能对其有效去除和控制，即无法保障饮用水的化学安全性。在这个背景下研发出第二代城市饮用水净化工艺，即在第一代工艺后面增加臭氧—活性炭深度处理工艺。第二代工艺能比较有效地去除和控制水中的有机污染物和氯化消毒副产物，使水的化学安全性得到提高。

20世纪末，随着水环境污染的加剧，以及水质检测技术的发展，又出现了许多新的