

【国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2002AA601130)】

【国家科技攻关计划重大资助项目(2003BA808A17)】

饮用水 膜深度处理技术

董秉直 曹达文 陈 艳 著
范瑾初 审



化学工业出版社
环境·能源出版中心

【国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2002AA601130)】

【国家科技攻关计划重大资助项目(2003BA808A17)】

饮用水 膜深度处理技术

董秉直 曹达文 陈 艳 著
范瑾初 审



化学工业出版社

环境·能源出版中心

·北京·

本书是国内第一本较为全面论述膜,主要是超滤膜和微滤膜,处理饮用水技术的专著。本书的大部分内容来自作者多年的科研成果,介绍了地表水中有机物的分类与特性、超滤膜过滤地表原水的特征、超滤膜-粉末沸石处理工艺、膜污染、膜-粉末活性炭处理工艺、混凝-膜处理工艺、膜处理中试和现场试验。本书适合于从事饮用水处理的科研、设计和运行管理人员阅读,也可供高等院校的相关专业师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

饮用水膜深度处理技术/董秉直,曹达文,陈艳著.

北京:化学工业出版社,2006.6

ISBN 7-5025-8959-7

I. 饮… II. ①董…②曹…③陈… III. 饮用水-
水处理 IV. TU991.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第071004号

饮用水膜深度处理技术

董秉直 曹达文 陈 艳 著

范瑾初 审

责任编辑:管德存 董 琳

责任校对:陈 静

封面设计:胡艳玮

化学工业出版社
环境·能源出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本787mm×1092mm 1/16 印张11 $\frac{3}{4}$ 字数292千字

2006年8月第1版 2006年8月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8959-7

定 价:35.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

随着我国经济的发展,水环境受到不同程度的污染。全国大部分的地表水源水质呈不断恶化的趋势。与此同时,随着人民生活水平的日益提高和对健康的重视,对饮用水水质的要求也不断提高。因此,我国也制定了新的生活饮用水水质标准。水源污染和饮用水水质标准的提高是推动给水处理技术发展的最重要的驱动力。寻求新的饮用水安全保障技术以改进或替代水厂的处理工艺已是给水处理领域的重要内容。

膜技术被称为“二十一世纪的水处理技术”,在水处理领域得到了广泛的应用。用膜处理替代水厂常规处理工艺是新的技术增长点。我国幅员辽阔,水源水质差别很大。特别是水源的污染造成了水中有机物种类和含量的大量增加,这使膜技术的应用面临更为严峻的挑战,同时也为给水处理工作者提供了更多的研究课题。尽管膜处理还有许多问题,如投资较高等影响了它的推广应用,但将来它在水厂工艺处理中占有一席之地是不容置疑的。

同济大学环境科学与工程学院市政工程系正是看到了膜技术在给水处理领域中的巨大发展空间,进行了近十年的试验研究。本书大部分的内容是研究和实践的总结。膜处理还有许多机理和技术问题尚未解决,有待研究。由于各方面的知识和条件的局限,本书的一些结果和结论难免有疏漏及片面之处,希望同行批评指正。也希望本书起到抛砖引玉的作用,带动更多的同行投身于膜技术的研究。

本书由董秉直、曹达文和陈艳著,范瑾初审。各章写作人员如下:第1章董秉直、陈艳;第2章董秉直;第3章陈艳;第4章曹达文;第5章董秉直、夏丽华;第6章董秉直、曹达文;第7章、第8章董秉直;第9章董秉直、李伟英。

本书的撰写参考和引用了金伟、龚海宁、闫昭辉、夏圣骥、徐悦、冯晶和桂波的部分试验结果,还有许多内容是与镇江市自来水公司、上海市市北自来水公司和淮南市公用事业局合作研究的成果。谭章荣、尚亚波、赵冀平、陈义春、秦祖群、吴徐、张晓梅、乐林生、李景华和徐强为本书的出版做出了许多贡献,在此表示衷心的感谢。

本书的出版得到了国家863项目“太湖流域饮用水安全保障技术”和国家科技攻关计划重大项目的资助。

作 者
2006年4月1日

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 饮用水膜处理技术的发展	1
1.1.1 膜分离技术在水处理中的应用进展	1
1.1.2 膜分离技术在饮用水处理中的应用现状	2
1.2 饮用水的标准	6
1.3 饮用水水质指标和膜去除的效果	7
第 2 章 地表水中有机物的分类与特性	13
2.1 有机物分子量测定的原理和方法	13
2.2 水源的有机物分子量分布规律	15
2.2.1 黄浦江水有机物分子量变化规律	16
2.2.2 长江水有机物分子量变化规律	19
2.2.3 淮河水有机物分子量变化规律	20
2.3 有机物分子量分布特征与饮用水处理技术的关系	20
2.3.1 常规处理工艺在相对分子质量上的特点	20
2.3.2 混凝去除有机物在相对分子质量上的特点	22
2.3.3 粉末活性炭去除有机物在相对分子质量上的特点	25
2.3.4 pH 值对粉末活性炭吸附有机物的影响	27
2.3.5 生物预处理去除有机物在相对分子质量上的特点	30
2.3.6 臭氧生物活性炭深度处理在相对分子质量上的特点	33
2.4 有机物亲疏水性	35
2.4.1 分离方法	35
2.4.2 亲疏水性有机物在原水中的分布	36
2.4.3 混凝去除亲疏水性有机物的效果	37
2.5 结论	38
第 3 章 膜分离过程	39

3.1 膜和膜分离的分类	39
3.1.1 膜的分类	39
3.1.2 膜分离的分类	39
3.2 膜的制备	40
3.2.1 高分子膜的制备方法	40
3.2.2 主要膜材料的制备	41
3.3 膜组件	42
3.3.1 管式组件	42
3.3.2 中空纤维式组件	42
3.3.3 卷式组件	43
3.3.4 板框式组件	44
第4章 超滤膜过滤地表原水的特性	45
4.1 超滤膜分离原水试验	45
4.1.1 试验方法与装置	45
4.1.2 结果与分析	46
4.2 原水的水质变化对超滤膜分离过程阻力的影响	54
4.2.1 试验	54
4.2.2 结果与分析	55
4.3 地表原水超滤膜分离过程数学模型	60
4.4 结论	68
第5章 超滤膜-粉末沸石处理工艺	70
5.1 试验方法和装置	71
5.1.1 沸石改性方法	71
5.1.2 分析方法	71
5.2 浙江缙云斜发沸石的性能研究	72
5.2.1 主要的物理化学指标	72
5.2.2 沸石表面电镜分析	72
5.2.3 沸石表面结构 X 射线衍射 (XRD) 分析	72
5.2.4 沸石粒度分析	74
5.2.5 沸石表面傅里叶变换红外光谱的测定和分析	75
5.2.6 沸石表面 Zeta 电位测定	76
5.2.7 沸石比表面积测定	76
5.3 安徽繁昌沸石的性能研究	76
5.3.1 沸石粒径分析	76
5.3.2 沸石表面物理化学性质的测定和分析	77
5.3.3 沸石表面 Zeta 电位测定	78
5.3.4 沸石比表面积测定	78

5.4	缙云改性沸石和繁昌改性沸石性能比较	78
5.5	缙云沸石和繁昌沸石去除氨氮和有机物效果比较	78
5.6	改性沸石去除氨氮和有机物的研究	79
5.6.1	改性沸石去除有机物在相对分子质量上的特点	79
5.6.2	有机物对沸石去除氨氮的影响	80
5.6.3	粉末沸石联用不同工艺去除有机物和氨氮	81
5.7	改性粉末沸石与超滤膜联用工艺	82
5.7.1	试验水质和试验方法	82
5.7.2	不同粉末物质预涂层对膜过滤通量的影响	83
5.7.3	改性沸石对膜过滤特性以及去除有机物和氨氮的影响	84
5.7.4	沸石预涂层改善膜过滤通量和有机物去除的效果	84
5.7.5	混凝剂与粉末沸石联用改善膜通量和去除有机物和氨氮的效果	85
5.8	结论	86
第6章	膜污染	87
6.1	膜污染	87
6.2	颗粒在膜表面的沉积	87
6.3	试验方法确定膜污染阻力	89
6.4	膜污染的机理	91
6.5	膜污染的数学模式	92
6.6	影响膜污染的主要因素	93
6.6.1	膜性质	93
6.6.2	水中的悬浮物质对膜污染的影响	95
6.6.3	水中的有机物	96
6.6.4	高价阳离子	97
6.6.5	离子强度和 pH 值	99
6.6.6	有机物的亲水性和疏水性	101
6.6.7	水中相对分子质量的大小对膜污染的影响	104
6.7	天然水中污染膜的物质	105
6.7.1	分析天然水中污染膜物质的方法	105
6.7.2	黄浦江原水污染膜物质的试验	106
6.8	防止膜污染的措施和效果	107
6.9	结论	110
第7章	膜-粉末活性炭处理工艺	111
7.1	粉末活性炭的选择	112
7.2	粉末活性炭吸附黄浦江原水的速度的试验	113
7.3	粉末活性炭和超滤膜联用去除有机物的效果	116
7.4	投加粉末活性炭对透水通量的影响	116

7.5	粉末活性炭-超滤膜处理微污染水源的试验	120
7.6	粉末活性炭降低滤饼层阻力和浓差极化阻力的效果	123
7.7	粉末活性炭防止膜污染的效果	124
7.8	有机物特性对膜过滤通量的影响	124
7.9	结论	126
第8章	混凝-膜处理工艺	127
8.1	混凝和超滤膜联用去除有机物的效果	127
8.2	投加混凝剂提高膜过滤通量的研究	130
8.2.1	最佳混凝剂投加量	130
8.2.2	Zeta 电位对膜阻力的影响	132
8.3	混凝-超滤膜联用处理湖泊水的试验	134
8.4	投加混凝剂对膜过滤各阻力的影响	136
8.5	无机混凝剂中的无机离子对膜的影响	138
8.6	混凝预处理形式	141
8.6.1	混凝的不同预处理形式对通量的影响	141
8.6.2	混凝的不同预处理形式改善通量的机理探讨	142
8.6.3	中试的验证	144
8.7	结论	147
第9章	膜处理中试和现场试验	148
9.1	原水水质	148
9.1.1	悬浮固体	149
9.1.2	胶体	149
9.1.3	微生物	149
9.1.4	有机物	150
9.1.5	膜的污染物	150
9.1.6	溶解性矿物质	150
9.1.7	水的物化参数	150
9.2	小型试验	151
9.3	中试试验	151
9.3.1	试验时间	151
9.3.2	膜组件的规模	152
9.3.3	中试试验数据	152
9.3.4	试验参数的测定	152
9.3.5	数据处理	153
9.3.6	设计参数	154
9.3.7	运行费用	154
9.4	中空纤维膜处理淮河原水中试试验	154

9.4.1	试验方法与装置	154
9.4.2	试验结果与讨论	156
9.5	预处理条件的变化对超滤膜性能的影响	157
9.5.1	试验方法与装置	157
9.5.2	试验结果与讨论	158
9.6	中空纤维膜处理长江原水中试试验	161
9.6.1	试验方法与装置	161
9.6.2	试验结果与讨论	161
9.7	长江原水膜污染试验	164
9.7.1	药剂清洗方法	164
9.7.2	膜清洗水的分析方法	164
9.7.3	结果与分析	164
9.8	卷式超滤膜处理长江原水中试试验	168
9.8.1	试验工艺与水质	168
9.8.2	试验结果与讨论	170
9.9	结论	175
主要参考文献		176

第 1 章 概论

膜技术被称为“二十一世纪的水处理技术”，在饮用水处理中得到了日益广泛的应用。微滤（MF）膜和超滤（UF）膜的分离技术在市政给水处理领域的应用已经有 18 年之久。1988 年，世界上第一座膜分离水厂在美国的科罗拉多州的 Keystone 建成运行，处理水量为 $105\text{m}^3/\text{d}$ ，采用 $0.2\mu\text{m}$ 孔径的中空纤维微滤膜。现今全世界已有几百座膜分离水厂在运行，其中最大规模的膜分离水厂位于法国巴黎郊外的 SurQise，处理水量为 $140000\text{m}^3/\text{d}$ 。1994 年时，因成本较高，MF 和 UF 膜分离水厂的每天处理能力还只有 1000000gal 或更少。而现在每天处理能力达到 25000000gal 的膜分离水厂开始普及。这一迅速发展主要是因为传统处理难以将具有抵抗能力的病原微生物有效去除以及饮用水水质标准的不断严格，特别是对水中消毒副产物的浓度限制。膜分离技术的迅速发展，也使得膜处理成本日趋降低。因此，膜分离的研究和应用逐渐成为给水领域的热点。

同传统的处理方法相比，在小水量方面，膜分离水厂具有明显的优势。从各国目前正在运行和建造的膜分离水厂规模来看，大部分的处理水量是在数百吨至数千吨的规模。这也预示将来的膜处理主要应用在小水厂。随着我国改革开放的不断深入，人民生活水平的不断提高，农村和小城镇的自来水开始普及。由于传统的处理工艺无法适应小水量规模，农村和小城镇水厂的自来水水质差是普遍存在的问题。目前采用的方式是集中供水，但管网建设费用以及日常电费必然增加，导致制水成本增加。膜技术无疑为农村和小城镇水厂提供了很好的处理工艺选择。

1.1 饮用水膜处理技术的发展

1.1.1 膜分离技术在水处理中的应用进展

膜分离系指在某种推动力作用下，利用膜的透过性能，达到分离水中离子或分子以及某些微粒的目的。膜分离的推动力可以是膜两侧的压力差、电位差或浓度差。以压力差为驱动力的膜分离技术有反渗透（Reverse Osmosis, RO）、纳滤（Nanofiltration, NF）、超滤（Ultrafiltration, UF）和微滤（Microfiltration, MF）。

膜在自然界中，特别是生物体内是广泛存在的。有许多天然的膜对物质的透过具有选择性，有些动物膜如膀胱等，是天然的半透膜。1748 年，诺来特（Abble Nollet）就注意到水能自发地扩散穿过猪膀胱而进入到酒精中的渗透现象。1864 年，Traube 成功研制了人类历史上第一片人造膜——亚铁氰化铜膜。反渗透作为一项新型的膜分离技术的标志是在 1953 年美国 C. E. Reid 教授在佛罗里达大学首先发现醋酸纤维素具有良好的半透性。同年，美国加利福尼亚大学的 Yuster、Loeb 和 Sourirajan 等对膜材料进行了广泛的筛选工作，经反复

研究和试验,终于在1960年首次制成了世界上第1张高脱盐率、高通量的非对称醋酸纤维反渗透膜。从此,反渗透法作为经济实用的海水和苦咸水的淡化技术进入实用和装置的研制阶段。1963年,Michaels开发了不同孔径的非对称醋酸纤维超滤膜。

自1970年起,在美国和中东开始应用反渗透进行海水和咸水淡化以提供饮用水和工业用水。近年来,由于世界性的环境问题,淡水资源日益紧缺,用海水淡化提供饮用水得到迅猛发展。至1998年,全世界海水淡化生产的总水量已达 $2273.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,不仅总水量不断增加,而且海水淡化工厂的规模也不断扩大,近年全世界规模最大的海水淡化厂如表1-1所示。

■ 表 1-1 全世界反渗透膜海水淡化大规模工厂一览表

单位: m^3/d

国 家	地 区	生产规模	建成年份	建设公司	膜 公 司
沙特阿拉伯	Medina	128000	1998	三菱	Toyobo
沙特阿拉伯	Al Jubail	90909	1999	Preussagnoell	Dupont Toray
沙特阿拉伯	Jeddah	56800	1989	三菱	Toyobo
沙特阿拉伯	Jeddah	56800	1994	三菱	Toyobo
西班牙	Marbella	56400	1998	Inima	Dupont
马耳他	Penbroke	54000	1994	Polymetric	Dupont
巴林	Al Dur	45000	1989	Weirwest	Dupont
西班牙	Bl Mallorca	42000	1998	Degremont	Dupont
日本	冲绳	40000	1997	Kurita	Toray Nitto
塞浦路斯	Dhkelia	40000	1998	Cadagua	Dupont

在第二次世界大战期间,欧美等国家为了获得核裂变原料 ^{235}U ,进行了无机膜的研究和应用。在20世纪的80年代初至90年代,由于无机膜制备技术的发展以及有机膜的应用受到温度、压力和使用寿命的局限性,无机膜的研究和应用得到了很大的发展。无机膜具有耐高温、耐强酸强碱和有机溶剂、耐微生物侵蚀、机械强度高以及孔径分布窄等优点,发展十分迅速,已占膜市场的10%,并以年增长35%的速度发展。由于无机膜可以在高温、强酸强碱等的苛刻条件下工作,因而特别适合工业废水的处理,已在含油废水、化工及石化废水处理、纺织废水处理、生活污水处理和放射性废水处理等领域得到广泛的应用。

我国对反渗透技术的研究始于1965年,1967~1969年在国家科委和国家海洋局的组织下开发醋酸纤维素不对称膜。20世纪70年代进行了中空纤维和卷式反渗透组件的研究,并于80年代实现了初步的工业化。70年代还进行了复合膜的研究。经“七五”、“八五”的攻关,我国的反渗透技术开始从实验室研究走向工业规模应用。我国在90年代初期开始研制纳滤膜。对超滤技术的研究始于70年代中期,1983~1985年的后期,研制成功了聚砜中空纤维超滤膜,90年代获得广泛应用。

随着膜技术的发展,其应用领域也逐步扩大。1969年Smith首次报道了活性污泥法和超滤膜结合处理城市污水的方法。同年美国Dorr-Olive Inc.进行了膜生物反应器处理生活污水的研究,并申报了美国专利。

日本的KUBOTA公司在1989年开发了浸没式膜处理系统,由于该系统具有占地面积小、动力消耗低等优点,得到了广泛的应用。英国的Wessex Water公司采用浸没式膜处理系统在Porlock建成膜分离活性污泥系统的污水处理厂,处理能力为 $1900 \text{ m}^3/\text{d}$,1998年2月开始运行。

1.1.2 膜分离技术在饮用水处理中的应用现状

工业的发展导致水源污染,使水中的溶解性有机物在浓度以及品种上都大大增加,这使

得饮用水水质标准不断严格。1974年,美国环保局在对全国80个城市饮用水的调查中发现饮用水中普遍含有三卤甲烷 (THMs),1977年,发现饮用水中含有700多种有机化合物。因此,在1975年,颁布了《国家暂定饮用水基本规则》,增加了6种有机物的限制标准。1979年,又进行了修改,将三卤甲烷列入规则中,并规定饮用水中总三卤甲烷含量不能超过 $100\mu\text{g/L}$ 。1986年,提出了《国家饮用水基本规则》,不仅规定了污染物的限制浓度,还提出了达到该标准的水处理最佳可行技术 (best available technology)。近来,由于对饮用水中消毒副产物研究的深入,1993年,提出了消毒剂与消毒副产物法 (D/DBPs Rule) 草案,提出将 THMs 标准降为第一阶段 $80\mu\text{g/L}$ 、第二阶段 $60\mu\text{g/L}$,并首次提出了5种卤乙酸 (HAAs) 的限制浓度,规定1997年 HAAs 不能超过 $60\mu\text{g/L}$,2000年不能超过 $30\mu\text{g/L}$ 。

饮用水中的微生物的污染特别是病原微生物,如贾第虫 (Giardia) 和隐孢子虫 (Cryptosporidium) 对人体健康的危害正引起重视。贾第虫和隐孢子虫会引起腹泻,健康的患者30d即可痊愈,但艾滋病的患者染上后永远不能痊愈。隐孢子虫在1976年就被确定为致病微生物,但在1982年以前,很少有引起人体疾病的报道。在1988~1993年间,美国取样分析了347个地表水样,贾第虫和隐孢子虫检出率分别为53.9%和60.2%。增加氯的投加量才能保证达到99.9%灭活贾第虫的效果,但增加氯投加量又引起水中消毒副产物的增加。而且,贾第虫和隐孢子虫对消毒剂如氯、臭氧等有很强的抵抗能力。消毒剂不能保证100%的灭活效果。去除贾第虫和隐孢子虫的最佳手段是物理处理,如过滤。为了达到有效去除的效果,滤池的运行必须保持在最佳状态。出水的浊度低于0.1NTU。Eva C. Nienimski的研究表明,当出水的浊度为0.1~0.2NTU时,无论是传统的处理工艺还是直接过滤都能达到99.9%去除贾第虫的效果,但试验也表明,这需要滤池的运行保持最佳状态。许多研究者采用MF膜和UF膜进行了去除贾第虫和隐孢子虫的试验,结果表明膜出水的贾第虫和隐孢子虫数量可降至测定范围以下。

天然有机物,即NOM (Natural Organic Matter) 为存在于天然水体中的具有复杂结构的一类有机物。大约85%~95%的NOM为腐殖质。腐殖质来自于动植物残骸腐烂过程的中间产物和微生物的合成过程,它是一类亲水的多分散物质,其分子量在几百到数万之间。腐殖质可分为腐殖酸和富里酸,当pH值为1时,腐殖酸成为不溶物沉淀,而富里酸溶解。NOM是天然水体的成色物质,它还会运载重金属和疏水性有机物,使细菌在管道中繁殖,造成腐蚀,使水产生异味异臭,会对给水处理造成影响。如增加混凝剂投量,它会和氯反应生成消毒副产物 (Disinfection By-Products, DBPs),而DBPs已被确认为致癌物。近年来的研究还发现,腐殖酸还是毒性更强的MX [3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2(5H)-呋喃酮] 的前驱物。

由于上述原因,如何去除水中的天然有机物越来越成为水工业的重要研究课题。三种最佳处理技术被推荐去除水中的NOM:强化混凝法 (Enhanced coagulation)、颗粒活性炭吸附法 (GAC adsorption) 和膜过滤法 (Membrane filtration)。Joseph G 对这三种方法进行比较后指出:强化混凝法费用低,但去除NOM效果差,不能满足D/DBPs标准,活性炭吸附NOM效果好,但费用较强化混凝法高,膜过滤法去除NOM和DBPs前体物的效果最好,尽管就目前而言,膜处理的费用比其他两种方法都高,但Joseph G认为,随着膜工业的发展,膜处理的费用会大大降低。

因此,膜分离技术的研究和应用逐渐成为给水领域的热点。1987年,美国科罗拉多州的Keystone,建成了世界上第一座膜分离水厂,水量为 $105\text{m}^3/\text{d}$,使用 $0.2\mu\text{m}$ 孔径的聚丙烯中空纤维微滤膜。1988年,在法国的Amoncourt,建成了世界上第二座膜分离水厂。水

量为 $240\text{m}^3/\text{d}$ 。采用 $0.01\mu\text{m}$ 醋酸纤维素中空纤维超滤膜。到 1999 年,全世界已建成的膜分离水厂超过了 50 座,水量规模从 $100\text{m}^3/\text{d}$ 到 $100000\text{m}^3/\text{d}$,总处理水量接近 $400000\text{m}^3/\text{d}$ 。正在建设的 Mery Sur Qise 水厂为目前世界上最大规模的膜分离水厂,位于法国巴黎的郊外,处理量为 $140000\text{m}^3/\text{d}$ 。在日本,共有 113 座膜分离水厂,总水量为 $78000\text{m}^3/\text{d}$ 。目前世界上已建成的大型膜分离水厂如表 1-2 所示。

■ 表 1-2 目前世界大型使用 UF 膜水厂一览表

地点(国家)	建设年份	水 源	处理能力/(m^3/d)
L'Apie(法国)	1996	水库	28000
Vigneux(法国)	1996/97	塞纳河	55000
Koper(斯洛文尼亚)	1997	水库	35000
Bexer Met(美国)	1999	Medina 河	34000
Lausanne(法国)	2000	湖水	65000
Rouen(法国)	2000	塞纳河	24000
Del Rio(美国)	2001	San Felipe Spring	60000

由于膜处理技术科技含量高以及在净水处理中具有广阔的应用前景,受到了许多发达国家的高度重视。1992 年,由日本厚生省牵头,以国立公众卫生院和水道净水协会为主,组成了“膜应用新型净水系统委员会”,实施所谓的“MAC21 计划(Membrane Aqua Century 21)”,对 MF 膜和 UF 膜应用于净水处理进行了为期三年的大规模研究。研究结果可归结如下:

- ① 去除浊度以及细菌的效果可达近 100%;
- ② 长期运行的平均透水通量可保持在 $0.5\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (膜压差为 $1\text{kg}/\text{cm}^2$);
- ③ 回收率可确保 90% 以上;
- ④ 可实现自动甚至无人操作运行,管理方便;
- ⑤ 无法去除溶解性的物质,锰会对膜产生堵塞。

从 1994 年开始,在厚生省科学研究补助金和 44 家企业的资助下,又进行了三年的“ACT21 计划(Advanced Aqua Clean Technology for 21 Century)”,主要对纳滤膜处理以及超滤膜和微滤膜与活性炭吸附、臭氧氧化和生物预处理组成的深度处理系统进行研究试验。其主要研究课题为:

- ① 降低消毒副产物的研究;
- ② 去除农药以及产生气味物质的研究;
- ③ 去除病毒的研究。

MAC21 计划和 ACT21 计划的研究结果如表 1-3~表 1-5 所示。

■ 表 1-3 日本 MAC21 研究计划 UF 处理效果

水质指标	原 水		混凝沉淀出水		膜分离出水	
	范 围	平均值	平均值	去除率	平均值	去除率
浊度/NTU	3.36~51	14.1	1.39	89.9	0~0.17	98.9~100
色度/度	7~22	11	4	68	1.6~4	60~84
COD _{Mn}	3.3~17.6	6.9	2.8	60	1.4~3.1	46~84
UV ₂₆₀	0.118~0.228	0.158	0.12	22	0.074~0.172	4~54
氨氮	<0.01~0.6	0.17	0.16	10	0.01~0.3	0~84

续表

水质指标	原 水		混凝沉淀出水		膜分离出水	
	范 围	平均值	平均值	去除率	平均值	去除率
总锰	0.024~0.13	0.049	0.023	50	0.004~0.034	23~100
总铁	0.25~3.8	0.8	0.08	90	0~0.01	98~100
THMFP	0.03~0.057	0.042	0.026	38	0.017~0.045	0~66
细菌/(个/mL)	4100~160000		220~38000		230~9700	0/24~24/26(检出率)
大肠菌/(个/mL)	52~1900		3~200		0~180	0/26~3/24(检出率)

注：表中去除率单位为%；检出率的表示方法为检出次数/测定次数；其余单位为mg/L。

■ 表 1-4 MF/UF 深度处理系统去除水中污染物效果

处 理 系 统	色度/度		TOC/(mg/L)		THMFP/(μg/L)	
	原水	出水	原水	出水	原水	出水
混凝+PAC+MF	18	<0.1	2.44	0.79	37	15
混凝+臭氧+PAC+MF	18	<0.1	2.44	0.94	37	13
预过滤+臭氧+GAC+UF	25	0	2.5	1.0	35	14
UF+臭氧+GAC	16.5	0.1	2.5	0.5	38	6
生物预处理+UF+GAC	2	<1	2.5	0.5	43	9

■ 表 1-5 NF 处理系统去除水中污染物效果

水 质 项 目	处理系统 A			处理系统 B			处理系统 C		
	进水	MF	NF	进水	MF	NF	进水	UF	NF
水温/℃	4.2	6.7	11.1	4.2	5	8.3	4.5	5.1	8.1
pH 值	7.2	7.4	7.4	7.2	7.4	7.3	7.2	7.2	7.1
浊度/NTU	8.5	0	0	8.5	0	0	8.6	0	0
色度/度	18	3	0	18	3	0	18	3	0
总固体/(mg/L)	236	232	160	236	236	168	230	226	138
EC/(μS/cm)	355	359	257	358	365	288	358	359	225
Na/(mg/L)	30.4	31.1	26.8	30.4	32.5	28.5	30.4	30.1	25.9
Cl/(mg/L)	40.3	42.2	41.8	40.3	44.2	40.3	40.3	40.5	39
硬度(以 CaCO ₃ 计)/(mg/L)	94.1	89.6	52.3	94.1	88.6	53.6	94.1	90.2	37.5
溶解性 SiO ₂ /(mg/L)	23.9	24.6	23.8	23.7	24.4	22.9	23.8	23.6	22.5
TOC/(mg/L)	3.1	2.4	0.27	3.1	2.2	0.5	3.1	2	0.16
E ₂₆₀ /cm ⁻¹	0.184	0.187	0.046	0.183	0.246	0.136	0.185	0.174	0.044
THMFP/(μg/L)	43	39	6	40	33	15	40	38	4
CHCl ₃ /(μg/L)	22	17	2	21	14	6	21	17	2
CHBrCl ₂ /(μg/L)	14	14	2	13	12	5	13	13	1
CHBr ₂ Cl/(μg/L)	7	8	2	6	7	4	6	8	1

续表

水质项目	处理系统 A			处理系统 B			处理系统 C		
	进水	MF	NF	进水	MF	NF	进水	UF	NF
CHBr ₃ /(μg/L)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MBAS/(mg/L)	0.11	0.14	<0.02	0.11	0.23	<0.02	0.11	0.16	<0.02
2-MIB/(ng/L)	4	3	<2	4	4	2	4	3	<2
Geosmin/(ng/L)	5	6	3	5	6	4	5	6	<2

表 1-5 中的 A、B 和 C 系统的组成如表 1-6 所示。

■ 表 1-6 NF 处理系统的组成

流程项目	系统 A	系统 B	系统 C
MF/UF	MF	MF	UF
膜孔径/μm	0.2	0.1	—
截留相对分子质量	—	—	13000
组件种类	多通道(陶瓷膜)	中空纤维膜	中空纤维膜
布置形式	浸没式	浸没式	分置式
预处理	混凝	预加氯	无
NF	卷式(Toray SU610)	中空纤维膜 (Toyobo HS5205PI) (Toyobo HS5205A)	卷式 (Nitto Denko NTR-729HF-S4)
盐的截留率/%	55	85(Toyobo HS5205PI) 44(Toyobo HS5205A)	92

1.2 饮用水的标准

饮用水的安全性对人体健康至关重要。进入 20 世纪 90 年代以来,随着微量分析和生物检测技术的进步以及流行病学数据的统计积累,人们对水中微生物的致病风险和致癌有机物、无机物对健康的危害,认识不断深化,世界卫生组织和世界各国相关机构纷纷修改原有的或制定新的水质标准。

目前,全世界具有国际权威性、代表性的饮用水水质标准有 3 部:世界卫生组织的《饮用水水质准则》、欧盟的《饮用水水质指令》以及美国环保局的《国家饮用水水质标准》,其他国家或地区基本以这 3 个标准为基础制定饮用水标准。各国标准中水质检测项目的数量不同。例如,加拿大饮用水标准有 139 项,澳大利亚饮用水标准有 248 项。我国卫生部在 2001 年 7 月发布了《生活饮用水卫生规范》,设定了 96 个检测项目,但其中 62 个项目均属于非常规检验项目。

2005 年 6 月 1 日,国家建设部颁布的《城市供水水质标准》开始实施,属于行业标准。与现行国家标准《生活饮用水卫生标准》相比,该标准对水质提出了更高要求,检测总项目达 105 项,增加了很多有机污染物的项目,还增加了耗氧量这个判断饮用水中有机物总量多少的重要项目,微囊藻毒素项目也从 2006 年 6 月起进行检验。对于国家标准中本来就有的

某些项目,该标准提高了限量指标。而在卫生部1985年修订的《生活饮用水标准》自来水检验标准基础上新修订的《生活饮用水标准》也于2005年10月出台,其中常规检验项目由原先的35个增加到42个,并增加了非常规检验项目63个,在新标准中首次对亚硝酸盐、溴酸盐、贾第虫、隐孢子虫以及镉等物质的标准限值做出规定。

1.3 饮用水水质指标和膜去除的效果

(1) 浊度物质 天然原水中浊度组成为黏土性物质、胶体状的铁锰(氧化后)、浮游生物、藻类、微生物和有机物等,粒径范围在 $0.1\mu\text{m}$ 至数百微米。

浊度的高低是判断水处理效果的重要指标。国家水质指标的浊度规定:浊度作为感官性指标,水龙头出水至少低于1NTU。为了去除两虫,要求砂滤池出水的浊度低于0.1NTU。建设部的水质标准为小于1NTU。

砂滤池出水的浊度虽然保持在0.2NTU以下,但出水中的 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的微粒随着过滤的进行,逐渐增加。从过滤初期的每毫升几十个增加到每毫升数千个。这说明砂滤出水中还有很多细微的杂质。由于微生物和细菌等通常附着在杂质表面,因此,浊度不仅是感官问题,浊度的降低也表明水中微生物和细菌的降低。

日本通过试验表明,采用 $0.01\mu\text{m}$ 的超滤膜过滤,出水中的大于 $0.5\mu\text{m}$ 的微粒仅为 $10\sim 200$ 个/mL。微滤膜在饮用水处理中的主要应用是去除浊度。一些研究显示,微滤膜出水的浊度与膜孔径有关。在河水浊度为25NTU的情况下,采用孔径分别为 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 和 $0.8\mu\text{m}$ 的微滤膜进行过滤试验,发现出水浊度分别为0.4NTU、0.9NTU和1.8NTU。将混凝作为微滤膜的预处理有利于进一步降低出水浊度。

(2) 细菌总数和大肠菌 建设部标准为细菌总数低于80CFU/mL(CFU, Colony Forming Unit)。大肠菌群为每100mL不得检出。

表1-7表示微滤膜和超滤膜去除两种细菌*Pseudomonas aeruginosa*和*E. coli*的效果。两种细菌均为杆状,大小在 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。结果表明,无论微滤膜还是超滤膜,对细菌的去除率达到8 log,膜出水几乎测定不到细菌。

■ 表1-7 微滤膜和超滤膜去除细菌的效果

膜 的 状 况		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			<i>E. coli</i>		
		进 水	膜处理	去除率	进 水	膜处理	去除率
膜	膜孔径	CFU/100mL	CFU/100mL	log	CFU/100mL	CFU/100mL	log
MF	$0.2\mu\text{m}$	1.5×10^8	<1	>8.2	1.0×10^8	<1	>8.0
MF	$0.2\mu\text{m}$	1.5×10^8	<1	>8.2	1.0×10^8	<1	>8.0
MF	$0.1\mu\text{m}$	1.5×10^8	<1	>8.2	1.0×10^8	<1	>8.0
UF	100Da	5.3×10^8	<1	>8.7	1.0×10^8	<1	>8.0

(3) 贾第虫和隐孢子虫 贾第虫属于鞭毛虫类,寄生在人和动物的肠道中。贾第虫通过人和动物的粪便传染。贾第虫囊的耐氯性很强。人感染贾第虫后,会产生拉肚子和腹痛症状。建设部的城市供水水质标准中,对贾第虫的限量是 <1 个/10L。贾第虫为长 $9\sim 12\mu\text{m}$,宽 $7\sim 10\mu\text{m}$ 的卵形微生物。

隐孢子虫寄生于哺乳、鸟和鱼类等动物的胃肠和呼吸器官。隐孢子虫主要感染人和家畜。人感染后,主要的症状是拉肚子、呕吐和食欲不振。隐孢子虫大约 $4\sim 6\mu\text{m}$ 。隐孢子虫有很强的耐氯性,在自来水中被检测出来。1994年,在日本神奈川县发生461人的感染事件。1996年,在埼玉县的越生町,发生8705人的感染事件。感染人数占居住人总数的70%。我国建设部的城市供水水质标准中,对隐孢子虫的限量是 <1 个/10L。

贾第虫和隐孢子虫的耐氯性很强。如果以大肠菌的耐氯性为1的话[该数值是在CT值(99%灭活所需的氯浓度 $\times$ 时间)为 $0.034\sim 0.05\text{mg}\cdot\text{min/L}$,pH值为6~7的情况下测定的],则贾第虫的耐氯性为2350,隐孢子虫为240000。换言之,贾第虫的耐氯性是大肠菌的2350倍,隐孢子虫为240000倍。

各种过滤方法去除隐孢子虫的效果如表1-8所示。

■ 表 1-8 不同过滤技术去除隐孢子虫的效果

过滤方法	快滤池	慢滤池	微滤膜	超滤膜
去除效果	2.5log	3log	$>6\text{log}$	$>7\text{log}$

为了避免感染,去除率应达到4~5log以上。因此,膜过滤法是去除贾第虫和隐孢子虫的最有效的方法。

(4) 病毒 水中的病毒数量虽然比细菌少,但造成感染的最低量也非常小,有报道称1个单位的病毒也能造成感染。

病毒的尺寸很小,引起拉肚子和胃肠炎的病毒尺寸为70nm,引起呼吸道疾病的病毒尺寸为65~80nm。许多疾病的病毒是通过水系进行传染的,例如A型肝炎和E型肝炎。

有调查表明,饮用反渗透处理水和饮用传统处理水的人群之间,饮用反渗透处理水的人群比不饮用的胃肠炎患病率减少25%。这说明饮用水中病毒的减少能减少某些疾病的患病率。

一项研究表明,活性污泥处理可去除80%的病毒,混凝沉淀90%,砂过滤50%,活性炭吸附97%,而UF膜和NF膜可达到6~7log的去除效果。图1-1表示微滤膜和超滤膜去除病毒MS2的效果。MS2是一种典型的可引起肠道疾病的病毒,大小为 $0.025\mu\text{m}$,它是尺寸最小的病毒之一。图1-1显示,三种微滤膜去除效果在 $0.3\sim 0.9\text{log}$,而超滤膜去除率可达到6.8log。这表明,微滤膜去除病毒的效果较差,而超滤膜却可有效地去除病毒。

(5) 色度 色度表示水的颜色程度,色度较高的饮用水给人不舒服的感觉,此外,色度也可以作为水是否受到污染的指示。因此,色度的降低是饮用水处理的重要内容。天然水中的色度多是由腐殖质造成的。腐殖质是由植物的木质素和半纤维素通过微生物的分解产生的有机高分子化合物。腐殖质分为腐殖酸、富里酸和富敏酸等。腐殖质为褐色的物质,相对分子质量在数千至数十万。因此,超滤膜和微滤膜也能去除一部分的色度。

腐殖质与 COD_{Mn} 和消毒副产物有很好的相关关系,因此,色度的去除通常意味着它们的降低。

图1-2为反渗透膜去除色度的效果。由图1-2可见,反渗透膜可有效地去除色度,去除率多在80%左右。

(6) 异味物质 天然水中的异味产生,通常是由于藻类繁殖分解产生的两种物质,土臭素和2-MIB以及氯消毒产生的漂白粉味所导致的。土臭素和2-MIB是富营养水体中繁殖的蓝藻和放线菌产生的。相对分子质量小(土臭素182,2-MIB168)且呈水溶性。传统的处理