张平允, 钱灏, 尹松岩, 等. 超低压纳滤膜在常规-纳滤工艺深度处理的应用评估[J]. 净水技术, 2024, 43(1):58-67. ZHANG P Y, QIAN H, YIN S Y, et al. Application assessment of ultra-low-pressure NF membrane in advanced treatment by conventional-NF process [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1):58-67.

超低压纳滤膜在常规-纳滤工艺深度处理的应用评估

张平允^{1,*},钱 灏¹, 尹松岩¹, 徐鸿凯², 俞莉峰² (1.上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082; 2. 上海城投水务<集团>有限公司, 上海 20002)

摘 要 以太湖流域某水厂砂滤池出水为研究对象,采用两款新型超低压纳滤膜(CDY1、CDY2)分别对其开展深度处理应用 研究,重点考察超低压纳滤膜的运行压力、化学清洗恢复情况,及其对有机物、钙镁、总硬度等的去除效果。试验结果表明:超 低压纳滤膜对耗氧量、总有机碳、硫酸盐、氨氮去除率,以及对锑、土臭素、2-甲基异莰醇等水质风险控制与常规纳滤膜(国内 外主流纳滤膜商品)相当,但前者运行压力低、通量大,且对总硬度、钙等去除效果均低于后者。由于超低压纳滤膜自身的差 异,CDY2 对浑浊度、COD_{Mn}、TOC、总硬度、钙的去除率均略低于 CDY1,但其对硫酸根、锑去除率大于 CDY1。此外,化学清洗效 果分析结果显示,CDY2 纳滤膜易受胡敏酸相关的腐殖质污染,而 CDY1 纳滤膜则易受微生物代谢物+胡敏酸相关的腐殖质+ 富里酸和胡敏酸污染。

关键词 超低压 纳滤膜 饮用水 深度处理 水质指标 中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)01-0058-10 DOI: 10.15890/j. cnki. jsjs. 2024. 01.007

Application Assessment of Ultra-Low-Pressure NF Membrane in Advanced Treatment by Conventional-NF Process

ZHANG Pingyun^{1,*}, QIAN Hao¹, YIN Songyan¹, XU Hongkai², YU Lifeng²

(1. Shanghai Urban Water Resources Development and Utilization of National Engineering Center Co., Ltd., Shanghai 200082, China;

2. Shanghai Chengtou Water <Group> Co., Ltd., Shanghai 200002, China)

Abstract The research object was the sand filter outflow of a water treatment plant in Taihu Basin, and two novel ultra-low-pressure nanofiltration(ULP-NFs)(CDY1 and CDY2) membranes were utilized to advanced treatment of drinking water. The key parameters of the two ULP-NFs were focus on the pressure, properties recovery of chemical cleaning, removal ratio of COD_{Mn} , calcium, total harness, et al. The results indicated that the removal ratio of COD_{Mn} , TOC, sulfate, ammonia nitrogen, turbidity of CDY1 and CDY2 were equivalent with the conventional nanofiltration membrane (main nanofiltration membrane products from domestic and abroad). Besides, the CDY1 and CDY2 could effectively control the water quality risks such as stibium, geosmin and 2-methylisoborneol. Whereas, the removal ratio of total hardness, calcium by CDY1 and CDY2 were significantly decreased. However, due to the variance between ultra-low pressure nanofiltration membranes, CDY2 showed slightly lower removal ratio of turbidity, COD_{Mn} , TOC, total hardness and calcium than those of CDY1, but larger removal ratio of sulfate and stibium. Besides, chemical cleaning effect analysis results showed that CDY2 was easily polluted by humic acid related humus, while CDY1 was susceptible to microbial metabolites + humic acid related humus + fulvic acid and humic acid pollution.

Keywords ultra-low-pressure(ULP) NF membrane drinking water advanced treatment water quality index

近年来,水体污染越来越严重,饮用水安全风险

加剧。常规的水处理工艺——混凝、沉淀、过滤、消毒

[通信作者] 张平允(1986—),女,博士,研究方向为膜材料性能、膜应用水处理工艺开发,E-mail:muyige988122@163.com。

— 58 —

[[]收稿日期] 2023-01-04

[[]基金项目] 2021年上海市人才发展资金资助计划(2021048)

主要去除悬浮物和尺寸较大的污染物,不能有效去除 水体中的微生物和病原体^[1-3]。超滤主要去除水体 中的悬浮物,降低色度和浑浊度,而且能够有效去除 两虫(隐孢子虫和贾第鞭毛虫)等病原微生物^[4-6]。 但是超滤对溶解性有机物、臭味、个人护肤品等新污 染物去除效果较差。纳滤膜是一种分离性能在超滤 和反渗透之间的新型压力驱动分离膜,主要用于脱除 多价离子、部分一价离子组成的盐类和分子量为 200~1 000 Da 的有机物的膜分离过程^[7-8]。

目前,国内率先使用纳滤膜作为水厂深度处理 的是上海青浦某水厂和张家港某水厂。常规纳滤膜 通常分为致密纳滤膜或者疏松纳滤膜,前者相对疏 松/低压反渗透膜具有高脱盐性,但相对常规反渗透 运行压力低;后者则相对疏松/低压反渗透膜运行压 力及脱盐率均较低^[9]。常规纳滤膜脱盐主要靠荷电 作用选择性地分离不同种类离子的盐类[10-11]。但 是,常规纳滤膜运行压力高,抗污性能差,容易造成 膜孔的污堵,且化学清洗周期短,通量恢复率低。高 频次的化学清洗容易损坏膜的结构,影响膜的使用 寿命,增加运行成本[12-13]。与常规纳滤相比,新型 纳滤膜应具有更低的操作压力(<0.55 MPa),在同 等操作压力下应具有更高的产水量,且能够有效去 除水中的有机物(包括溶解性有机物和新污染物) 和有害无机物等,但保留对人体有益的矿物质。这 可以通过调控纳滤膜孔径、荷电、介电性质以及膜孔 结构等实现^[8,14-16]。

本研究搭建了一套常规(金泽水库原水+预臭 氧+混凝+沉淀+砂滤)+纳滤(新型超低压纳滤膜) 工艺的饮用水深度处理应用研究试验装置,以微有 机污染的金泽水源(取水自太浦河)为原水(COD_{Mn} 质量浓度为3.1~4.4 mg/L,TOC 质量浓度为3.5~ 6.2 mg/L,水质特点:Ⅲ类水,供水规模大、来水水质 不稳定等)的某水厂砂滤池出水为研究对象,开展 饮用水深度处理应用研究,具体工艺流程如图1所 示。本试验目的是评估常规-纳滤工艺中,与常规 纳滤膜(国内外主流纳滤膜商品)相比,超低压纳滤 膜对微有机污染地表原水深度处理的效果。





1 试验部分

连续运行:效能评估验证的两个型号的超低压 纳滤膜产品技术参数(CDY1、CDY2,膜厂家提供)如 表1所示,该超低压纳滤膜适用于市政饮用水深度 处理,膜分离层为聚哌嗪酰胺。表1中还给出了常 规纳滤膜(CG1、CG2)的产品性能信息,其中CG1为 进口主流纳滤膜产品代表,CG2为国产主流纳滤膜 产品代表,市政饮用水深度处理领域应用工程规 模≥10万m³/d,实际运行压力≥0.55 MPa。

「物质。这 效能评估的工艺流程如图 2 所示,对两个型号
新以及膜孔 的超低压纳滤膜分别进行了效能评估。第一款超低 压纳滤膜为 4040 型,常用于小试试验研究,定义为
原水+预臭 CDY1,其效能评估时间为 2021 年 3 月 2 日—4 月 1
田,试验规模(产水量)≥500 m³/h,系统回收率≥
置,以微有 80%;第二款超低压纳滤膜为 8040 型,常用于中试

Tab. 1 Properties Parameters of Ultra-Low-Pressure NF Membranes							
膜组件系列	裁四玄	平均产水量/		测试条件			
	截田平	$(gal\boldsymbol{\cdot}d^{-1})(m^3\boldsymbol{\cdot}d^{-1})$	测试压力/MPa	测试液及质量浓度/(mg·L ⁻¹)	回收率	膜面积)/m ²	
CG1	>99.3%	10 500(39.7)	1.55	NaCl(2 000)	15%	8040(37.0)	
CG2	>97.0%	14 700(55.6)	0.48	MgSO ₄ (2 000)		8040(37.0)	
	40%~60%			CaCl ₂ (500)			
CDY1	≥90%	2 100(8)	0.5	$MgSO_4(2\ 000)$	15%	4040(7.6)	
	≥90%			PEG400(500)			
CDY2	≥90%	15 000(56.8)	0.69	$MgSO_4(2\ 000)$		8040(34.2)	
	≥80%			PEG400(100)			

ah. 1	Properties	Parameters	of	Ultra-Low-	Pressure	NF	Membranes

注:PEG400为聚乙二醇400,是一种保湿剂增溶剂,被应用于液体制剂,如口服液、滴眼液等。

研究及实际工程系统,定义为 CDY2,其效能评估时 间为 2021 年 9 月 19 日—2022 年 2 月 9 日,试验规 模(产水量)≥2.5 m³/h,系统回收率≥50%。由于 CDY1 规模较小,试验较为机动,前期的试验参数摸 索等通过 CDY1 效能评估实现,CDY2 试验在 CDY1 的相关小试结论基础上开展。



图2 超低压纳滤膜效能评估工艺

Fig. 2 Evaluation Process of Ultra-Low-Pressure NF Membranes

化学清洗:效能评估的化学清洗方式为0.5%非 氧化杀菌剂(主要成分为异噻唑啉酮)+2%碱(主要 成分为碳酸钠)+1%酸(主要成分为柠檬酸)(含量 均为质量分数),其中非氧化杀菌剂浸泡时间为1h, 碱液浸泡时间为24h,酸液浸泡时间为1h。通过跟 踪化学清洗后的纳滤膜通量恢复、清洗废水分析,对 两款超低压纳滤膜(CDY1、CDY2)开展耐污染研究。

水质分析:根据上海市《生活饮用水水质标准》 (DB 31/T 1091—2018),对进水、出水的部分关键水 质参数,如浑浊度、COD_{Mn}、TOC、氯化物、硫酸盐、溶解 性总固体、总硬度、氨氮、钙、镁、锑、砷、镁、氟化物、硝 酸盐氮、溴酸盐、色度、总铝、三卤甲烷、重碳酸盐碱 度、碳酸盐碱度、偏硅酸、氧化还原电位、电导率等进 行分析;根据上海市《污水综合排放标准》(DB 31/ 199—2018),对纳滤膜浓水中部分关键水质参数,如氟 化物、色度、pH、溶解性总固体、锑、氨氮、耗氧量(铬 法)、BOD、、总磷、总氮、悬浮物、TOC 进行分析。

纳滤膜污染分析:1)对两款超低压纳滤膜化学 清洗恢复情况,如化学清洗前后的瞬时通量、系统回 收率、进水压力、脱盐率进行分析;2)采用金属离子 [电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定]、有机物 [溶解性有机碳(DOC)、UV₂₅₄、比紫外吸光度 (SUVA)及三维荧光]对化学清洗废水进行分析,其 中 UV₂₅₄采用单波长模式进行检测,积分时间为 10 s;SUVA=UV₂₅₄/DOC。

2 结果与讨论

先对常规纳滤膜进行了应用研究,研究结果汇 总如表2所示。表2中给出了CG1、CG2纳滤膜试 验持续时间、运行参数设置,运行期间的膜通量、水 温、进水污泥指数(SDI₁₅)、进水压力等参数,还给出 了对关键水质参数,如COD_{Mn}、TOC、总硬度、氯化 物、硫酸盐、浑浊度的去除效果。表2用于本文重点 关注的超低压纳滤膜的应用效果的比对。

2.1 运行状况分析

CDY1及CDY2纳滤膜的运行试验参数如表3

	评估指标	CG1	CG2	试验时间	运行参数
		21. 3±0. 9	20. 3±1. 3		~112/
	水温/℃	8.7±1.0/	13. 2±1. 1		
	进水 SDI ₁₅	3.7±0.3	/3.5±0.2		
ļ	系统回收率	85.6%±0.7%	84.4%±0.4%		
产水	く量/($\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{h}^{-1}$)	2.4±0.1	2.6±0.3		
进	水压力/MPa	0.69±0.12	0.74 ± 0.04		
去除率	$\mathrm{COD}_{\mathrm{Mn}}$	81.4%±0.2%	84.9%±0.1%	2018 - 12 - 19— 2019-01-25(第一	产水量≥2.5 m ³ /h(纳滤膜 元件≤3 支 以标准 8040
	TOC	89.3%±1.1%	89.8%±0.7%	阶段)/2019-02-	型纳滤膜元件计);最小膜
	总硬度	54.1%±1.0%	83.5%±0.8%	11—2019-04-30 (第二阶段)	通量为 20 L/(m ² ·h),系统 回收率不低于 85%
	溶解性总固体	59.1%±1.1%	62.2%±2.0%		
	钙	62.3%±1.3%	65.6%±0.8%		
	电导率	69.3%±0.8%	73.2%±2.1%		
	氯化物	2.7%±0.2%	15. 2%±0. 4%		
	硫酸盐	96.3%±0.3%	98.6%±0.2%		
	浑浊度	53.4%±0.2%	48.2%±0.5%		

表 2 常规纳滤膜应用性能研究结果 Tab 2 Applied Performance Besearch Besults of Conventional NF Membranes

January 25th, 2024

	Tab. 3 Operation Parameters of Application Study of CDY1 and CDY2 NF Membranes							
	运行参数	恒压运行	恒流运行	说明				
CDY1	回收率	82%±1%	82%±1%	恒压运行关键参数:2021-03-				
	综合脱盐率	$58\% \pm 2\%$	61%±1%	15—2021-03-21,进水压力稳定 为0.27 MPa;恒流运行关键参数:				
	进水压力/MPa	0.27±0.01	0. 50±0. 20	2021-03-22-2021-03-31,产水				
	最低膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	19.8	22. 2	流量稳定为 500 m ³ /h				
	最高膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	24. 5	22. 8					
	平均膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	22.0	22.5					
	膜通量衰减率	0.5%	0.06%					
CDY2	回收率	无	50%±1%	恒流运行关键参数:2021-09-				
	综合脱盐率		65%±1%	19—2022-02-28, 进水、产水流重 分别稳定为 5.0、2.5 m ³ /h				
	进水压力/MPa		0. 23±0. 01					
	最低膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)		70					
	最高膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)		73					
	平均膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)		71					
	膜通量衰减率		<0.01%					

表 3 CDY1 及 CDY2 纳滤膜应用研究运行参数 Fab. 3 Operation Parameters of Application Study of CDY1 and CDY2 NF Membran

注:CDY1 进水压力超过 0.9 MPa时,启动化学清洗;CDY2 的进水压力达到初始运行压力的 3 倍时,启动化学清洗。

所示。由表3可知,CDY1纳滤膜效能评估分为两 个阶段:恒压运行与恒流运行。其中恒压运行是确 保进水压力稳定在0.27 MPa左右,而恒流运行是 确保产水量稳定在500 m³/h左右,运行期间,阻垢 剂投加量均为1.5 mg/L,每隔90 min 正冲洗一次, 每次冲洗时间为60 s。

由表3可知,CDY1纳滤膜恒压运行和恒流运行的回收率差别不大,都能达到82%±1%,但是恒流运行的综合脱盐率(61%±1%)略高于恒压运行(58%±2%)。在恒压运行阶段,随着运行时间的增加,膜通量由最高的24.5 L/(m²·h)下降到19.8 L/(m²·h)。这主要是在运行的过程中,膜表面污染物的积累,导致膜孔部分堵塞。这一点在恒流运行阶段也能体现出来,当保证纳滤膜出水流量基本恒定时,跨膜压力由恒压运行时的(0.27±0.01)MPa, 提升到恒流运行时的(0.50±0.20)MPa。在恒流运行阶段膜通量的衰减率(0.06%)远小于恒压阶段(0.5%)。

CDY1 纳滤膜应用研究期间的进水压力及产水量、系统回收率/综合脱盐率及膜通量、进出水 pH 分别如图 3(a)~图 3(c)所示。由图 3(a)可知,恒 压运行时,进水压力稳定在 0.27 MPa 左右,连续运 行 7 d 后,产水量由 543 m³/h 下降至 439 m³/h。在 恒流运行阶段,产水量稳定在 500 m³/h 左右,但连 续运行 10 d 后,进水压力则由 0.27 MPa 上升至 0.82 MPa。结合图 4(a)、图 4(b)结果,可以得出, 尽管 SDI15 试验期间变化幅度较大,但进水压力持 续呈现上升趋势,这表明恒压时产水量下降或者恒 流时进水压力增加可能主要受进水浑浊度的影响, 对膜孔造成污堵,与 SDI, 直接关系并不明显。 CDY1 纳滤膜应用研究的系统回收率/综合脱盐率 及膜通量如图 3(b) 所示, 恒压运行阶段, 系统回收 率呈下降趋势,由83%下降至80%,综合脱盐率缓 慢上升,由56%上升至62%。恒流运行时,系统回 收率稳定在 82% 左右,且变化幅度不大,综合脱盐率 略呈下降趋势,由 62%下降至 59%,膜通量变化幅度 也较小,最终为(22.45±0.40) L/(m²·h)。CDY1 纳 滤膜的进出水 pH 如图 3(c)所示,与进水 pH 值 (7.38±0.10)相比,超低压纳滤膜出水的 pH 值 (7.34±0.10)几乎没有变化。

CDY1 纳滤膜运行的进水温度、浑浊度及 SDI₁₅ 分别如图 4(a) 及图 4(b) 所示。由图 4(a) 可知,整 个运行期间,进水温度逐渐上升。水温对膜性能影 响较大,水的黏度会随着水温的升高而逐渐降低,使 得在相同的进水压力下,膜产水量上升^[17]。但图 4 (b) 所示的进水浑浊度、SDI₁₅ 变化幅度较大,其中 进水 SDI₁₅ 平均值为 4.28±0.08,尽管满足纳滤膜进 水要求(SDI₁₅ <5),但是 SDI₁₅ 越大,则纳滤膜污堵

-61 -





的可能性越大。

CDY2 纳滤膜的应用研究运行参数如表 3 所示,连续运行几个周期(化学清洗周期),在膜通量≥70 L/(m²·h)、系统回收率≥50%条件下,CDY2 纳滤膜运行压力、综合脱盐率等均变化不大。

此外,CDY2纳滤膜运行期间的进水平均温度为(8.4±0.4)℃、进水 SDI₁₅为3.1±0.2,进水、出水 pH 值结果差别不大,分别为7.2±0.1、7.3±0.1。

2.2 出水水质分析

2.2.1 CDY1及CDY2纳滤膜的进出水水质

CDY1及CDY2纳滤膜应用研究期间的部分水 质参数分析如表 4 所示。由表 4 可知, CDY1 纳滤 膜对进水中的浑浊度、COD_M、锑、硫酸盐、溶解性总 固体、总硬度、氨氮、电导率、钙均具有较好的去除效 果。CDY2 对氯化物去除率不高,但对硫酸盐、锑去 除率较高;此外,CDY2 对氯化物出现了明显的负截 留现象,这体现出 CDY2 纳滤膜较优的二价、一价离 子的筛分去除性能^[18]。由表 4 还可知, CDY2 纳滤 膜对进水中的 TOC (去除率为 80% 左右)、COD_{Mn} (去除率为70%左右)、硫酸盐(去除率>95%)、锑 (去除率为80%左右)、浑浊度(去除率为50%左 右)、氨氮(去除率为50%左右)均具有较好的去除 效果。此外 CDY2 纳滤膜可保留进水中的有益物 质,具体表现为总硬度(去除率<45%)、溶解性总固 体(去除率为50%左右)、电导率(去除率<35%)、钙 (去除率为40%左右)的去除率均比常规纳滤膜低。

与 CDY1 纳滤膜相比, CDY2 纳滤膜对进水中的浑浊度、COD_{Mn}、TOC、总硬度、钙、氨氮的去除率均略低,但对电导率、硫酸盐、锑、溶解性总固体的去除率较高。

众所周知,纳滤膜特征在于对氯化物、硫酸盐的 去除效果差别很大:水中的硫酸盐和氯化物主要是 以 NaCl 和 Na₂SO₄ 的形式存在, Na₂SO₄ 所带的电荷 量和电荷密度远大于 NaCl, 而且 Na₂SO₄ 的粒径要 大于 NaCl 粒径;结合筛分效应和道南效应, 不难得 出水中硫酸盐的去除效果要明显优于氯化物的去除 效果。综合表 4 中 CDY1 及 CDY2 纳滤膜对硫酸 盐、氯化物差异明显的去除效果, 可知这两者虽然运 行压力较低, 但仍均属于典型纳滤膜。

除了表4中的水质参数外,还对CDY1及CDY2 纳滤膜进出水的砷、镁、氟化物、硝酸盐氮、溴酸盐、 色度、总铝、三卤甲烷、重碳酸盐碱度、碳酸盐碱度、 偏硅酸、氧化还原电位等水质参数进行了分析。结 果显示,CDY1及CDY2纳滤膜出水的上述结果均 能达到上海市《生活饮用水水质标准》(DB31/T 1091—2018)要求。此外,还对这两种超低压纳滤膜 进出水的土臭素、2-甲基异莰醇含量进行了分析, 结果显示,两款超低压纳滤膜出水的土臭素、2-甲 基异莰醇质量浓度均不高于10 ng/L。

-62 -

January 25th, 2024



图 4 CDY1 纳滤膜的进水温度、浑浊度及 SDI₁₅ 变化

Fig. 4 Change of Temperature, Turbidity and SDI_{15} of CDY1 NF Membranes Inf	Inflow
---	--------

表 4	CDY1及 CDY2 纳滤膜应用研究部分水质参数分析
-----	----------------------------

Tab. 4	Analysis of Partia	l Water Quality	Parameters of	CDY1 and	CDY2 NF	Membranes
--------	--------------------	-----------------	---------------	----------	---------	-----------

水质指标	膜类型	进水	产水	去除率
浑浊度/NTU	CDY1	0.19±0.06	0.08 ± 0.01	52.6%±1.7%
	CDY2	0.14 ± 0.02	0.07 ± 0.01	50. 1%±2. 2%
$\text{COD}_{Mn}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	CDY1	2.03±1.08	0.42 ± 0.03	79.3%±2.2%
	CDY2	1.87±0.11	0.50 ± 0.09	73.1%±3.6%
锑/($mg \cdot L^{-1}$)	CDY1	2. $1 \times 10^{-3} \pm 1$. 1×10^{-3}	$0.9 \times 10^{-3} \pm 0.2 \times 10^{-3}$	57.1%±1.5%
	CDY2	$1.6 \times 10^{-3} \pm 0.3 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-3} \pm 0.1 \times 10^{-3}$	81.5%±1.6%
$TOC/(mg \cdot L^{-1})$	CDY1	2.84±0.08	0.43±0.06	84.9%±2.0%
	CDY2	3.57±0.07	0.56 ± 0.04	82.3%±3.4%
氯化物/(mg·L ⁻¹)	CDY1	53. 8±1. 1	52.9±0.9	1.6%±1.3%
	CDY2	48.7±0.9	53.6±1.0	-9.88%±1.68%
硫酸盐/(mg·L ⁻¹)	CDY1	79.5±3.3	5.5±2.1	93.1%±3.9%
	CDY2	78.3±2.9	2.6±0.3	96.8%±0.2%
溶解性总固体/(mg·L ⁻¹)	CDY1	338±19	203±14	40%±9%
	CDY2	267±21	143±24	48.2%±5.0%
总硬度/(mg·L ⁻¹)	CDY1	126±3	70±2	44.4%±2.3%
	CDY2	130±2	75±1	42.0%±1.4%
氨氮/(mg·L ⁻¹)	CDY1	0. 1±0. 02	<0.02	>80%
	CDY2	0.18±0.02	0.09 ± 0.02	52.3%±6.7%
钙/(mg·L ⁻¹)	CDY1	42±9	24±3	42.9%±2.2%
	CDY2	35±8	24±2	38.4%±5.9%
电导率/(μS·cm ⁻¹)	CDY1	526±32	381±43	27.6%±2.3%
	CDY2	506±5	345±6	31.8%±0.4%

表 5 中列出了 CDY1 及 CDY2 纳滤膜应用研究 期间的菌落总数、异养菌及总大肠菌群结果,根据上 海市《生活饮用水水质标准》(DB 31/T 1091— 2018)要求可知,CDY1 及 CDY2 纳滤膜出水的菌落 总数(≤50 CFU/mL)、异养菌平板计数(≤500 CFU/mL)及总大肠杆菌[不得检出,<1 CFU/(100 mL)]指标均能达标。

表 5 CDY1 及 CDY2 纳滤膜进出水的菌落总数、异养菌平板计数及总大肠菌群结果 Tab. 5 Results of Total Bacteria, Heterotrophic Bacteria and Total *E. coli* of Inflow and Outflow of CDY1 and CDY2 NF Membranes

	类别	菌落总数/(CFU⋅mL ⁻¹)	异养菌平板计数/(CFU⋅mL ⁻¹)	- 总大肠菌数/[CFU・(100 mL) ⁻¹]
进水	CDY1	170	240	<1
	CDY2	86	128	<1
产水	CDY1	32	25	<1
	CDY2	34	22	<1
2. 2. 2	CDY1及	CDY2 纳滤膜的浓水水质	排放标准》(DB 31	/199—2018)的排放要求。这表
圭	6 纷山了 (CDV1及CDV2 她演聞应用	研究期 明 CDV1 及 CDV2	灾际工程应用由 浓水排放光键

表6 给出了 CDY1 及 CDY2 纳滤膜应用研究期间的纳滤膜浓水的部分水质参数。CDY1 及 CDY2 纳滤膜浓水中上述指标均能满足国家标准《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)及上海市《污水综合

排放标准》(DB 31/199—2018)的排放要求。这表明 CDY1 及 CDY2 实际工程应用中,浓水排放关键水质参数在标准限定范围内,但为了万无一失,建议 CDY1 及 CDY2 实际工程应用的浓水与水厂混合后排放。

	表 6	CDY1	及 CDY2 纳	的滤膜浓水	k 部分水质参	潋	
Tab. 6	Partial Water	Quality	Parameters	of CDY1	and CDY2's	Concentrated	Water

	分析	批查阻库(
小贝佰恘	CDY1	CDY2	一 排放限值(一级协准)
氟化物/(mg·L ⁻¹)	0.46±0.03	0.38±0.01	5.0
色度	<7	<7	30
pH 值	7.31±0.04	7.32±0.07	6~9
溶解性总固体/(mg·L ⁻¹)	960±21	370±17	2 000
锑/(mg·L ⁻¹)	9. $2 \times 10^{-3} \pm 0.2 \times 10^{-3}$	2. $4 \times 10^{-3} \pm 0.3 \times 10^{-3}$	0.05
氨氮/(mg·L ⁻¹)	0.48±0.03	0.26 ± 0.04	1.5(3)
$\text{COD}_{Cr}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	48. 3±0. 9	11.9±1.1	50
$BOD_5/(mg \cdot L^{-1})$	0.85±0.22	1.19±0.34	10
总磷/(mg·L ⁻¹)	0.03±0.02	0.04 ± 0.01	0.3
总氮/(mg·L ⁻¹)	2.14±0.55	1.99±0.61	10(15)
悬浮物/(mg·L ⁻¹)	9.3±2.0	8.3±4.4	20
$TOC/(mg \cdot L^{-1})$	1.61±0.33	0.95±0.29	15

注:括号内数值表示每年 11 月—次年 2 月执行的排放限值。

2.2.3 CDY1 及 CDY2 纳滤膜污染分析

1)化学清洗恢复情况

CDY1及CDY2纳滤膜的化学清洗采用相同的 方式,其概况如表7所示。由表7可知,采用0.5% 非氧化杀菌剂+2%碱液+1%酸液,均可实现CDY1 及CDY2纳滤膜的初始运行压力恢复,均接近 100%;且连续运行24h,初始压力变化不大。对比 CDY1纳滤膜,可以得知仅采用0.5%非氧化杀菌剂 及2%碱液,即可实现CDY2的进水压力恢复(> 95%);非氧化杀菌剂清洗对CDY2纳滤膜效果不明 显,但碱洗对CDY2效果明显;而CDY1纳滤膜彻底 恢复,需要非氧化杀菌剂+碱液+酸液同时作用。可 知,CDY2 膜表面的微生物污染较CDY1轻,且 CDY2 纳滤膜表面的污染物更多为酸性污染物、且结垢不明显,因而非氧化杀菌剂及酸洗的进水压力恢复不明显,但碱洗效果明显。

2) 化学清洗废水分析

为深入了解 CDY1、CDY2 纳滤膜污染情况,对 两款超低压膜的化学清洗废液进行分析,主要分 析指标为金属离子(ICP-MS)、有机物(DOC、 UV₂₅₄、SUVA 及三维荧光),结果如表 8 所示。尽 管相同药剂针对特定类别的去除污染物种类,但 由于纳滤膜自身的差异,其易受污染物质不同。 且 CDY2 纳滤膜的清洗离子浓度整体上高于 CDY1,这说明 CDY2 纳滤膜的化学清洗阳离子污 染物效果更佳。

— 64 —

January 25th, 2024

Tab. 7 Overview of Chemical Cleaning of CDY1 and CDY2 NF Membranes						
分类	膜类型	瞬时通量/(L⋅m ⁻² ⋅h ⁻¹)	系统回收率	22 L/(m ² ·h)通量下进水压力/MPa	脱盐率	
化学清洗前	CDY1	22. 4	82.1%	0. 94	58.7%	
	CDY2	73. 2	50.1%	0. 68	73.1%	
非氧化杀菌剂(0.5%)	CDY1	22. 3	82.3%	0. 89	58.7%	
	CDY2	73. 5	50.8%	0. 65	73.2%	
碱洗(2%)	CDY1	22. 4	82.1%	0. 53	58.5%	
	CDY2	73. 3	50.2%	0. 24	73.4%	
酸洗(1%)	CDY1	22. 5	82.2%	0. 30	58.7%	
	CDY2	73.4	50.3%	0. 21	73.3%	
清洗后运行(24 h)	CDY1	22. 4	82.3%	0. 23	58.6%	
	CDY2	73.4	50.3%	0. 21	73.2%	

表 7 CDY1 及 CDY2 纳滤膜化学清洗概况

表8 CDY1 及 CDY2 纳滤膜化学清洗液部分水质参数

.

Tab. 8 Partial Water Quality Parameters of Chemical Cleaning Waste of CDY1 and CDY2 NF Membranes						
清洗液部分 水质参数	非氧化杀菌剂(0.5%)		碱洗(2%)		酸洗(1%)	
	CDY1	CDY2	CDY1	CDY2	CDY1	CDY2
铝/(µg·L ⁻¹)	167	162	3 034	3 411	超上限	2 773
钡/($\mu g \cdot L^{-1}$)	124	33	204	2 312	497	183
铁/(µg·L ⁻¹)	68	62	2 115	3 023	2 211	328
砷/($\mu g \cdot L^{-1}$)	2	978	10	76	6	19
锑/($\mu g \cdot L^{-1}$)	0. 024	0.041	0.057	0. 23	0. 091	0. 41
$DOC/(mg \cdot L^{-1})$	320.6	241.1	313.1	860. 5	195	297.5
$\mathrm{UV}_{254}/\mathrm{cm}^{-1}$	0.86	0.62	0.73	1.26	0. 17	0.11
$SUVA/(L \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1})$	2. 68×10^{-3}	2. 57×10^{-3}	2. 33×10 ⁻³	1.46×10^{-3}	0. 87×10^{-3}	0. 37×10 ⁻³

注:UV254 采用单波长模式进行检测,积分时间为 10 s;SUVA=UV254/DOC。

此外,表8还给出了CDY1及CDY2纳滤膜化 学清洗废液的DOC、UV₂₅₄及SUVA分析结果,其 中,CDY1化学清洗废液中DOC、UV₂₅₄含量的顺序 为非氧化杀菌剂 ~碱洗>酸洗,而CDY2化学清洗 废液中UV₂₅₄含量的顺序为碱洗>非氧化杀菌剂> 酸洗,DOC的含量顺序为碱洗>酸洗>非氧化杀菌剂 剂。但CDY1和CDY2的SUVA结果一致,均为非 氧化杀菌剂>碱洗>酸洗。结果显示,整体上, CDY2纳滤膜的化学清洗废液中DOC、UV₂₅₄总含 量高于CDY1,这说明CDY2的化学清洗效果 更优。

CDY1及 CDY2 纳滤膜化学清洗废液的三维荧 光谱图结果如图 5 所示。结合图 5 与表 9 中三维荧 光光谱各区域及对应的物质列表,分析结果可知,非 氧化杀菌剂清洗后的水样的三维荧光主要存在于区 域 II 和区域 IV 这 2 个区域,位置在激发波长(E_x)/ 发射波段(E_m)为 225~235 nm/335~345 nm 和 270~280 nm/305~315 nm。这 2 个峰的位置很可能 是芳香类蛋白有机物和可溶性微生物副产物类有机 物。可见杀菌处理清洗下来的有机物主要为菌类代 谢相关物质(但 CDY1-碱洗水样的三维荧光区域不 明显)。碱洗水样的三维荧光谱图主要分布于区域 V,位置在 E_x/E_m 为 250~450 nm/380~550 nm,主 要为胡敏酸类腐殖质。而酸洗水样的三维荧光谱图 在 II ~ V 区域几乎均有分布,其中以区域 III 和区域 V 最明显,位置在 E_x/E_m 为 220~250 nm/380~550 nm 和 250~450 nm/380~550 nm,主要为腐殖质类 物质,包括富里酸和胡敏酸。





Fig. 5 3D Fluorescence Spectrum of Chemical Cleaning Waste of CDY1 and CDY2 NF Membranes

表9 三维荧光光谱各区域及对应的物质[16]

Tab. 9 3D Fluorescence Spectra of Various Regions and Corresponding Substances^[16]

三维荧光分区	波长	对应物质
区域I	$E_x:220 \sim 250 \text{ nm}; E_m:280 \sim 330 \text{ nm}$	芳香类蛋白物质 I (类色氨酸)
区域Ⅱ	$E_x: 220 \sim 250 \text{ nm}; E_m: 330 \sim 380 \text{ nm}$	芳香类蛋白物质Ⅱ
区域Ⅲ	$E_x: 220 \sim 250 \text{ nm}; E_m: 380 \sim 550 \text{ nm}$	富里酸类物质
区域Ⅳ	250 nm < $E_{\rm x} <$ 450 nm; $E_{\rm m}$;280~380 nm	可溶性微生物代谢产物
区域V	250 nm < E_x < 450 nm; E_m : 380~550 nm	腐殖质类

综上,非氧化杀菌处理的水样会清洗下来较多 的微生物代谢物;酸洗处理的水样对各类有机物均 有一定的清洗作用,但是对富里酸和胡敏酸的清洗 作用较大;碱洗处理的水样主要清洗的是胡敏酸相 关的腐殖质。

3 结论

选用两款超低压纳滤膜(CDY1及CDY2)开展 常规-纳滤工艺的饮用水深度处理应用研究,结果 如下。

1) 两款超低压纳滤膜出水水质的关键参数如 浑浊度、COD_{Mn}、硫酸盐、氯化物等均满足上海市《生 活饮用水水质标准》(DB 31/T 1091—2018)要求; 两款超低压纳滤膜浓水水质关键参数,如氟化物、氨 氮、COD_{Cr}、BOD₅、总磷等各项指标则均满足国家标 准《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)及上海市 《污水综合排放标准》(DB 31/199—2018)排放 要求。

2)与常规纳滤膜(国内外成熟纳滤膜商品)相 比,两款超低压纳滤膜应用研究结果显示,其可以实 现低压力运行,但仍能高效去除微量有机污染物、特 征有害无机污染物,但尽可能保留硬度等有益物质 的性能。

3)超低压纳滤膜污染分析结果显示,采用相同的化学清洗方式,化学清洗后的通量恢复均可接近 100%,但限于超低压纳滤膜自身的性能差异,其易 受污染物质不同。

参考文献

 LI J B, ZHANG H F, WANG J, et al. Identification of unknown disinfection byproducts in drinking water produced from Taihu Lake source water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 113: 1-11. DOI: 10.1016/j.jes.2021.05.040.

- QIAN Y K, CHEN Y N, HU Y, et al. Formation and control of C- and N-DBPs during disinfection of filter backwash and sedimentation sludge water in drinking water treatment [J]. Water Research, 2021, 194: 116964. DOI: 10.1016/j.watres. 2021.116964.
- [3] WANG Y, LI L F, SUN Z, et al. Removal of disinfection byproduct precursors in drinking water treatment processes: Is fluorescence parallel factor analysis a promising indicator [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126298. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2021. 126298.
- [4] SUNG-JU I, GANGHYEON J, SANGHYUN J, et al. Fouling and transport of organic matter in cellulose triacetate forwardosmosis membrane for wastewater reuse and seawater desalination
 [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123341. DOI: 10.1016/j. cej. 2019. 123341.
- [5] KIM S, MUNOZ-SENMACHE J C, JUN B M, et al. A metal organic framework-ultrafiltration hybrid system for removing selected pharmaceuticals and natural organic matter [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122920. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122920.
- [6] XU L, ZHOU Z, GRAHAM N J D, et al. Enhancing ultrafiltration performance by gravity-driven up-flow slow biofilter pre-treatment to remove natural organic matters and biopolymer foulants [J]. Water Research, 2021, 195; 117010. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117010.
- [7] ANAND A, UNNIKRISHNAN B, MAO J Y, et al. Graphenebased nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling-A review [J]. Desalination, 2018, 429: 119-133. DOI: 10.1016/j. desal. 2017. 12. 012.
- [8] WEI C J, QIANG R R, LIN L G, et al. Combing threedimensional water channels and ultra-thin skin layer enable high flux and stability of loose polyimide/SiO₂ nanofiltration membranes at low operating pressure via one step in-situ modification [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 623: 118944. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118944.
- [9] KAMP J, EMONDS S, WESSING M. Designing tubular composite membranes of polyelectrolyte multilayer on ceramic supports with nanofiltration and reverse osmosis transport properties [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620: 118851. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118851.
- [10] LANJEWAR S, MUKHERJEE A, KHANDEWAL P, et al.

Thermodynamics of synthesis and separation performance of interfacially polymerized "loose" reverse osmosis membrane: Benchmarking for greywater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 127929. DOI: 10.1016/j. cej. 2020.127929.

- TSURU T, URAIRI M, NAKAO S I, et al. Negative rejection of anions in the loose reverse osmosis separation of mono and divalent ion mixtures [J]. Desalination, 1991, 81 (1/2/3): 219-227. DOI: 10.1016/0011-9164(91)85055-Y.
- [12] SUO Y, REN Y S. Research on the mechanism of nanofiltration membrane fouling in zero discharge process of high salty wastewater from coal chemical industry [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 245: 116810. DOI: 10.1016/j. ces. 2021. 116810.
- [13] SONG Y F, LI X F, SUN Y K, et al. Nanofiltration fouling behaviors with different membrane materials induced by residual natural organics left over after ultrafiltration unit encountered with divalent cations[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127398. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127398.
- [14] LIANG Y Z, LIN S H. Intercalation of zwitterionic surfactants dramatically enhances the performance of low-pressure nanofiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 596: 117726. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117726.
- [15] DUTTA S, DAVE P, NATH K. Performance of low pressure nanofiltration membrane in forward osmosis using magnesium chloride as draw solute [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101092. DOI: 10.1016/j. jwpe. 2019.101092.
- [16] NIDHI-MAALIGE R, ARUCHAMY K, MAHTO A, et al. Low operating pressure nanofiltration membrane with functionalized natural nanoclay as antifouling and flux promoting agent [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 821 830. DOI: 10.1016/j. cej. 2018. 10.087.
- TIKKA A, GAO W, LIAO B. Reversibility of membrane performance and structure changes caused by extreme cold water temperature and elevated conditioning water temperature [J]. Water Research, 2019, 151: 260 270. DOI: 10.1016/j. watres. 2018. 12. 047.
- PONTRALIER P Y, ISMAIL A, GHOUL M. Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes [J]. Separation and Purification Technology, 1997, 12(2): 175-181.