

摘要

纳滤膜作为主体工艺用于直饮水的制备，所面临的主要问题是：膜污染造成的水通量下降，以及膜寿命的降低。本文以市政自来水为原水，对比研究了烧结活性炭、颗粒活性炭和微滤作为纳滤的预处理技术时对污染物的去除规律以及对膜污染的影响。探讨了高梯度磁分离技术在减缓膜的通量衰减，改善膜表面的无机结垢等方面的影响，在此基础上确定了合理的纳滤组合工艺，并进行了连续一个月的中试运行。主要研究结论如下：

首先，通过对比椰壳材质的颗粒活性炭和烧结活性炭的净水效果，发现颗粒活性炭对污染物的去除效果全面优于烧结活性炭，比表面积及孔径分布分析也发现颗粒炭的比表面积和孔容积都远远大于烧结炭。由此确定选择颗粒活性炭作为备选的纳滤预处理工艺之一。

以市政自来水作为进水，全面对比研究了颗粒活性炭过滤和微滤膜过滤两种预处理工艺对污染物的去除规律，结果表明，微滤膜能够有效降低进水浊度，但对水中溶解性有机物基本没有去除能力；而活性炭虽然对浊度的去除能力相对较差，但对有机物有很好的去除能力。通过对两种预处理工艺后续纳滤膜的通量衰减规律及膜污染物成分分析，认为活性炭过滤可以有效减缓纳滤膜的有机物污染，但由于炭床内细菌的大量滋生，出水细菌总数较高，易引起膜的生物污染；而微滤在有效控制膜的不溶性颗粒物污染的同时，不会引起膜的生物污染。但总体来说，活性炭过滤能够更有效的减缓后续纳滤膜的通量衰减。

高梯度磁分离对水中的铁有很好的去除效果，并且铁的去除效果受填充率、磁化时间、进水流速等因素的影响。通过配水实验证明，高梯度磁化能够改变碳酸钙晶体在膜表面的析出形态，磁化后膜表面致密的方解石形态碳酸钙数量明显减少，这将更有利于膜面上结垢层的去除。配水和自来水的连续膜过滤过程都证明磁化能够在一定程度上减缓膜通量的衰减，改善纳滤膜的运行性能。

通过对几种不同预处理工艺的系统研究，最终确定合理的纳滤组合工艺为：“活性炭过滤器+高梯度磁化器+纳滤”。连续一个月的运行监测证明，纳滤膜运行性能稳定，对有机物、盐分、微生物都有很高的脱除效果，产水达到了优质饮用水的要求。

关键词：预处理工艺、膜污染、高梯度磁化、纳滤、直饮水

ABSTRACT

One of the most important problem in applying NF membrane technology as the main process to produce direct drinking water is the inevitable fouling of membranes which cause the decline of flux and the fall of life. In this study, we use municipal tap water as the raw water. The influence of different pretreatment processes (sintered activated carbon, granular activated carbon and micro filtration (MF)) of nanofiltration (NF) system on pollutants removal and membrane fouling was compared in this study. Investigate the influence of high gradient magnetic separation (HGMs) on reducing membrane flux decline and improve the scaling on membrane surface. On the basis of the above, determine a reasonable combination of nanofiltration process, and operated for a month. Main conclusions as follows:

First, by comparing the treatment effect of granular activated carbon and sintered activated carbon, found that the pollutants removal of granular activated carbon precede sintered carbon. Besides the specific surface area and pore volume of granular activated carbon is high than sintered activated carbon. So choose the granular activated carbon as an alternative pretreatment of nanofiltration.

Use municipal tap water as the raw water. The removal effect on pollutants of different pretreatment processes (activated carbon filtration and micro filtration (MF)) of nanofiltration (NF) system was compared in direct drinking water treatment. The results showed that MF pretreatment process can effectively remove turbidity, but it is not effective to remove organic pollutant. Compared with MF, the organic pollutant would be removed effectively by the pretreatment process of activated carbon filtration. By analysis the membrane flux decline and pollution component after the two kinds of pretreatment processes, result that the organic fouling of NF membrane would be alleviated by the pretreatment process of activated carbon filtration. But bacterial would growth and accumulate in the carbon bed, and the increase of total bacterial count in the carbon filtration effluent would aggravate membrane biofouling. Microfiltration membranes can effectively control the insoluble particulate pollution, and does not cause membrane bio-fouling. But overall, the activated carbon filter can more effectively reduce the flux decline of subsequent nanofiltration.

Magnetic treatment process can effectively remove the iron in raw water. The effective of removal relate with the fill rate, magnetization time, and flowrate. By the

distribution water experiment, proved that high gradient magnetic can change the calcium carbonate crystals patterns in the membrane surface. The number of calcite form of calcium carbonate significantly reduced after magnetize treatment. It is more conducive to the removal of the membrane surface fouling layer. Continuous membrane filtration experiment of different water (distribution water and tap water) prove that process magnetized can reduce the flux decline to a certain extent, and improve the operating performance of nanofiltration membranes.

Researched several different pretreatment systems, and ultimately determined a reasonable combination of nanofiltration process as: high fiber filter + activated carbon filter + high gradient magnetic devices + NF. Continuous operation for a month, nanofiltration membrane performance maintain stability and have a high removal effect on organic matter, salt and microorganisms. Production water reached a high-quality drinking water requirements.

KEY WORDS: Pretreatment process, Membrane fouling, High gradient magnetic, Nanofiltration membranes, Direct drinking water



学位论文的主要创新点

一、首次将高梯度磁分离技术作为纳滤膜的前处理工艺，通过磁化控制膜的无机结垢污染，减缓膜的通量衰减。

二、首次将“活性炭过滤器+磁化装置+纳滤”组合工艺应用于管道直饮水的制备，在保证对胶体、有机物、重金属等水体中有害物质去除效果的同时，合理保留对人体有益的元素。

第一章 绪论

1.1 国内外直饮水发展现状

水是人类社会赖以生存的最重要物质条件之一，生活饮用水的水质问题直接关系到人们的身体健康，随着我国社会经济的快速发展，人民生活水平的日益提高，人们对饮用水的水质要求也越来越高，人们迫切的希望能够用上安全、健康、优质的饮用水。但是随着社会经济的快速发展，环境污染问题也越来越严重，对饮用水也造成严重的污染，饮用水的安全与否也越来越影响到人们的身心健康。另外，饮用水在官网中输送时造成的二次污染和加氯消毒后生成的消毒副产物对饮用水的水质造成严重的影响，使饮水安全问题更加突出^[1]。

根据发达国家的成功经验，结合我国的实际情况，提高饮用水水质有以下几条可行的途径：（1）加强环境保护，尤其是加强水源地保护，使源水水质恢复到一个比较好的水平。（2）进行水厂处理工艺改造，使出厂水水质达到高标准，同时对输配水管道进行改造。（3）实施分质供水，以城市自来水为原水，进行深度处理，将家庭饮用水和杂用水分开。在这三种途径当中，第一种方法是最根本的解决方法，但是水源地的修复需要一个长期的过程，同时也涉及到政府决策以及人们环保意识等多方面的问题，短期内根本无法实现；第二种进行水厂处理工艺改造，的确可以在一定程度上提高出厂水水质，但是自来水在管道中运送时依然存在二次污染的风险，如果对所有的输配水管道进行升级改造，将是一项巨大的既耗资又费时的工程，短时间内也根本不可能完成，而且自来水由于输配水管道长，二次污染的风险还是不可避免。据统计，每人每天的用水量中仅有2~3L 作为饮用水，也就是可饮用水的量并不大，综合看来，实施分质供水，将饮用水和杂用水分开，是我国近期提高饮水质量比较现实可行的途径。

国外直饮水的概念是伴随着分质供水的概念提出的。在国外，分质供水应用十分广泛，以可饮用系统作为城市的主体供水系统，以非饮用水系统作为辅助供水系统，另设管网供用低品质水、中水、回用水或海水，主要用作工业冷却、喷洒道路、清洗车辆、冲洗厕所等，这种系统称为“非饮用水系统”，非饮用水系统通常是部分的、区域性的，作为主体供水系统的补充。分质供水的方式能节约水资源，并有效降低水处理成本。在发达国家，分质供水已有很长的历史，目前应用比较普遍的有日本的“上质水系统”和美国的 DDW 等。国内的分质供水和国外的分质供水有所不同。我国的所谓“分质供水”是指把自来水中的生活杂用水和直接饮用水分开，将自来水经深度净化处理后，使水质达到安全、健康的标

准，达到直接饮用目的的优质水。我国自从 1998 年在上海建成第一个管道直饮水示范工程之后，由于使用人数逐渐增多，处理能力逐步增大，处理工艺不断改善，投资规模逐渐增加，供水范围也逐步扩大，由原来的小区供水发展到城镇区域供水。作为行业标准颁布的《管道直饮水系统技术规程》是我国第一部针对管道直饮水的技术规程，对规范、指导管道直饮水系统的设计、施工安装，运行维护管理以及居民的饮水安全都将产生重要影响。

1.2 直饮水技术的发展现状

最初的饮用水处理技术产生于 19 世纪初，将地表水或地下水经简单加工后，即变成可饮用水。但是，由于当时一些城市中生产和生活污水的无序排放，对地表水和地下水源水造成了严重污染，引发了痢疾、霍乱、伤寒等传染病的大肆流行，而这些传染病大多以水为媒介进行传播，对人们的生命安全和身体健康造成严重威胁。而这些情况的出现，也推动了饮用水处理技术的快速发展。20 世纪初，饮用水处理技术初见雏形，即传统饮用水处理技术（又称第一代净水工艺），在后来饮用水处理的应用实践中得到不断完善^[2]。目前“混凝+沉淀+过滤”的传统水处理工艺仍然被应用于世界各大水厂，并且在我国 95%以上的自来水厂都采用此工艺。由于水体污染日益严重，另外人们生活水平的不断提高，人们对饮用水水质的要求也越来越高，传统饮用水处理工艺的出水水质已难以满足人们的要求^[3]。实践表明，传统饮用水处理工艺对溶解性有机污染物的去除效果不高，并且难以去除氯化消毒副产物（Chlorination Disinfection By-products, CDBPs）及前体物（THMFP）。因此，在传统饮用水处理工艺的基础上，需另设深度处理工艺，以有效提高和保证饮用水质量。目前饮用水深度处理技术已经取得长足进步，并得到了广泛的应用，主要包括臭氧+生物活性炭技术（O₃-BAC）、超滤组合工艺、纳滤组合工艺等^[4]。

1.2.1 臭氧/活性炭技术

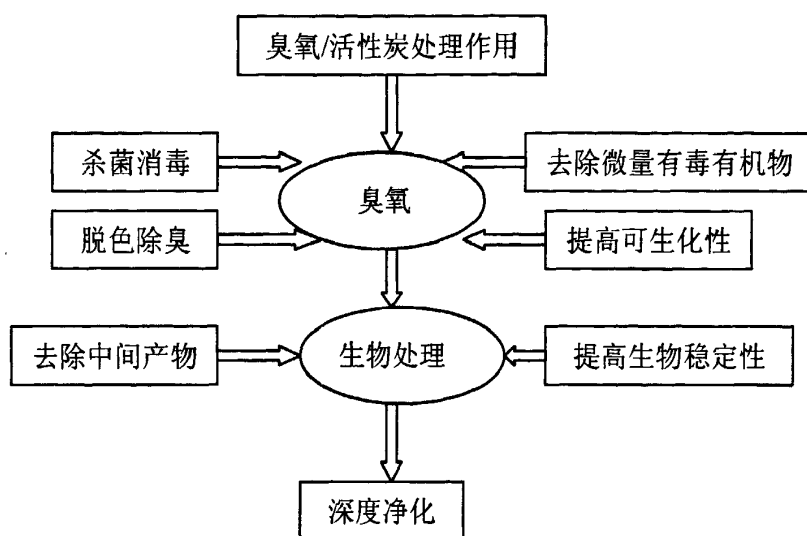


图 1-1 臭氧-生物活性炭净化水质原理图

臭氧/活性炭净化水质的原理如图 1-1 所示。首先是利用臭氧预氧化作用，初步氧化分解水中的有机物，尤其是大分子不易生物降解的有机物及其它还原性物质，臭氧氧化能使水中难以生物降解的有机物断链、开环，将大分子有机物氧化为小分子有机物，提高原水中有机物的可生化性和可吸附性^[5-7]。另外，活性炭还具有催化作用，催化氧化残余臭氧为羟基自由基，最终生成氧气，增加水中的溶解氧（DO）的浓度，同时，活性炭柱进水含有较高浓度的溶解氧，因此促使好氧微生物在活性炭表面繁殖。好氧微生物以活性炭表面吸附的有机物为养料，将它们转化为二氧化碳和自身进行繁殖，从而不仅去除了原水中的有机物，而且在一定程度上减少活性炭吸附的物质的量，从而间接的增加了活性炭吸附有机物的能力，即大大地延长了活性炭的使用寿命和再生周期。经过臭氧处理后进行活性炭处理主要发挥三种作用：（1）破坏水中残余臭氧，一般发生在最初炭层的几厘米处；（2）通过吸附去除化合物或臭氧副产物；（3）通过活性炭表面细菌的生物活动降解物质。

臭氧与有机物的最主要反应是破坏有机物的碳碳双键产生酮和醛，臭氧能使难氧化分解的高分子有机化合物氧化成易于生化降解的低分子有机物，以利于后续活性炭的处理，而且可以延长活性炭使用周期，并且在水处理过程中臭氧与生物活性炭两者的作用表现出互补性。乔玉玲等研究发现，臭氧/活性炭联用后对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和 TOC 的去除效率分别为 64%，69.8%，64%。该工艺是在活性炭吸附的基础上发展起来的，综合了臭氧、活性炭两者的优点，因此臭氧/活性炭的联用工艺就兼有化学氧化、物理吸附与生物降解三重作用，对许多水质指标

都有很好的改善作用，包括浊度、色度、嗅味、铁、锰、有物、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮等^[8]。

1.2.2 超滤组合工艺

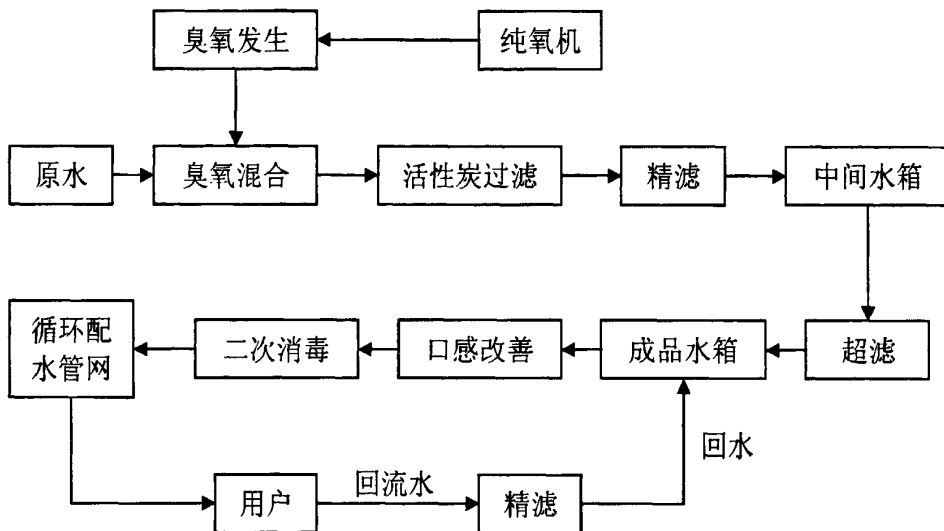


图 1-2 超滤工艺流程图

超滤（UF）是以压力差为推动力的膜分离过程。在压力的推动下，进水中的溶剂和部分溶质粒子从高压侧透过膜到低压侧，所得到的液体称为透过液。而粒径大的组分被超滤膜截留，使它在高压侧中的浓度增大，从而达到净化、分离与浓缩的目的。早期使用的超滤膜是醋酸纤维素膜，以后又研究生产了聚氯乙烯、聚偏氟乙烯聚砜、聚醚砜、氯乙烯醇、聚丙烯睛等以及无机膜。超滤膜的孔径大约在 0.002~0.1 μm ，截留分子量大约为 500~500000，操作压力在 0.07~0.7MPa 左右^[9]。

超滤过程有如下的特点：

- （1）过滤过程中没有相的变化，可以在常温及低压下进行，因而能耗低；
- （2）在浓缩分离过程中物质种类不发生变化，适合热敏物质的处理；
- （3）超滤膜孔径分布广，因此可以将不同分子量的组分进行分级分离。

超滤膜在水处理中应用广泛^[10]。超滤膜对水中的悬浮颗粒物去除效果很好，出水浊度低，并且超滤膜对水中的微生物具有极高的去除率，超滤膜出水中细菌总数一般检测不出^[11]。因此，在对饮用水进行深度处理的工艺中，将超滤膜作为饮用水除浊、去除悬浮物和微生物，避免管道二次污染是比较可靠的。但是超滤膜对水中有机物的去除效果不好，由于其孔径相对较大，截留分子量较大，对水中的小分子有机物基本没有去除，而自来水中的有机污染物绝大多数是小分子

的。饮用水深度处理的目的是去除传统的“混凝+沉淀+过滤+消毒”等工艺所不能去除的有机污染物，所以应该以去除有机物的效果对饮用水深度净化工艺进行衡量。因此，超滤，尤其是截留分子量比较大的超滤膜不能单独作为饮用水深度净化的主体工艺。为确保出水水质，超滤常和臭氧氧化、活性炭吸附等对有机物去除效果较好的预处理工艺联合使用（如图 1-2 所示）。但工艺较为复杂，设备较多，初期投资会相对较高。

1.2.3 纳滤组合工艺

1.2.3.1 纳滤膜分离机理

纳滤和超滤、反渗透一样，都属于压力驱动的膜过滤过程，但它们的传质机理有些不同。超滤膜因其孔径较大，传质的过程主要为孔流的形式；而反渗透膜属于无孔的致密膜，对其传质机理最好的解释是溶解-扩散机理。由于纳滤膜多为荷电型膜，其对无机离子的分离不仅仅受到化学势的影响，同时也受到电势梯度的影响，传质机理和模型相对于超滤和反渗透来说，更为复杂。纳滤膜分离过程中，离子传递的推动力来源于压差、浓度梯度、对流和电位差^[12]。理论上，流体的速度分布可以用连续性方程和运动方程来描述；离子的浓度可用 Nernst-Plank 方程进行描述；电位分布可用 Poisson-Boltzmann 方程进行描述。

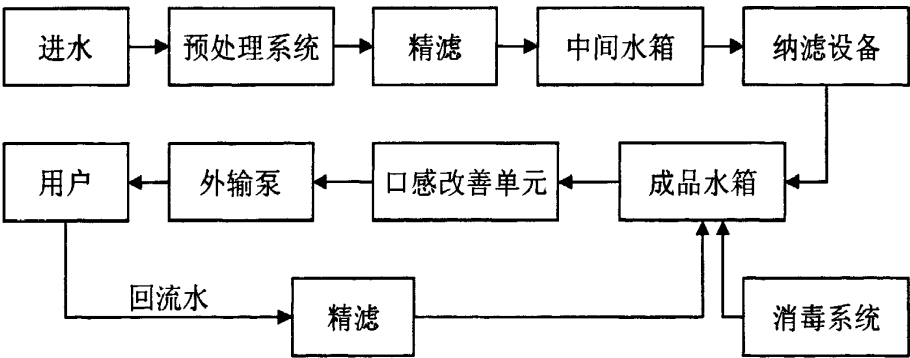


图 1-3 纳滤膜组合工艺

图 1-3 为当前在直饮水生产方面，应用比较广泛的纳滤组合工艺。纳滤是目前生产优质饮用水的最佳技术之一，利用纳滤对水体中有机物、各种离子的超强去除能力，不仅可以软化水质、适度脱盐，并且可以有效去除三卤甲烷前体物、色度、细菌、病毒、溶解性有机物和铁、锰、氨氮等无机离子，因此在饮用水的深度处理方面得到广泛应用。

1.2.3.2 纳滤膜污染

纳滤膜的污染是纳滤膜分离技术研究的一个重点问题。膜污染不仅能影响膜的性能并最终缩短膜的寿命,而且增加了膜系统的操作和维护费用。另外,从表面上看,膜污染使膜通量随运行时间的延长而逐渐降低。因此在实际运行中,准确地判断系统所受的污染并采取有针对性的清洗和防范污染措施,对于恢复膜的性能、改进预处理效果,具有重要意义^[13]。纳滤膜的污染主要分为以下几类:

(1) 无机污染

无机污染主要是指由无机物 CaCO_3 、 CaSO_4 、磷酸钙复合物、铁盐或凝胶、无机胶体等对纳滤膜造成的污染,其中以 CaCO_3 污染最为常见^[14]。在压力驱动下,溶剂通过纳滤膜,而溶质被部分截留,于是溶质在膜的表面处积累,膜面附近溶液的浓度升高,呈过饱和状态的盐,在膜的表面沉积,经过成核和长大两个阶段形成垢体。膜的无机垢以由化学沉降作用引起的 CaCO_3 垢为主。此外, SiO_2 胶体颗粒的形成主要是由胶体富集作用决定的。水的 pH 值、温度、金属离子、离子强度、共沉降作用等是影响 SiO_2 胶体颗粒形成的主要因素。水体中的 SiO_2 包括胶体和溶解性两种状态, SiO_2 在膜表面沉积污染是按两个阶段进行的,其中第一阶段包括:溶解性 SiO_2 在膜表面形成一层不渗透的类似玻璃状的膜以及溶解性 SiO_2 聚合形成胶体颗粒。因此,膜的无机污染符合两步机理:即成核和长大。

(2) 有机物污染

有机污染主要是指由有机碳水化合物、蛋白质、有机胶体、脂肪及凝胶、腐殖酸等对纳滤膜造成的污染^[15]。有机物对纳滤膜的污染途径有两个,即吸附到膜内和在膜表面形成凝胶层。随着时间的延长,污染物在膜孔内的吸附或积累会导致膜孔堵塞和膜阻增大,形成难以恢复的污染。即使是低浓度的腐殖酸和其它天然有机物,对渗透率的影响也比粘土或其它无机胶体颗粒的大。

膜的许多特性,如憎水性、表面电荷、粗糙度,对膜的有机污染有重大影响。有试验表明,采用亲水性、极性材料的纳滤膜可通过色散力吸附、氢键作用和憎水作用吸附了大多阴离子表面活性剂,这些表面活性剂吸附层的存在,使水分子透过膜消耗更多的能量,最终导致膜通量的下降^[16-18]。

非极性和憎水性有机物对纳滤膜的污染,一般认为首先是憎水性有机物和水之间的相互作用使高分子低扩散性的有机物富集在膜面上,最终导致在纳滤膜表面上浓缩;其次是高分子有机物的浓差极化也促使这些有机物吸附在膜面上;另外,有机物官能团与水中离子的相互作用也能导致这些有机物分子憎水性和扩散性的改变。非极性有机物在膜的有机污染物中占大多数,主要因为非极性有机物容易被纳滤膜表面吸附,从而在膜表面形成污垢。

通过对纳滤膜表面污染物的分析发现：原水中有机物分子量的分布特征是造成纳滤膜污染的根本原因，而不是原水的浓度^[19]。另外，有机物污染又与微生物污染相互关联，有机物垢体附近肯定有微生物出现。因此，减少有机物对膜的污染是控制膜污染的重要环节。

（3）微生物污染

微生物污染是微生物在纳滤膜表面的沉积和生长，形成一层增加渗透阻力的物质，它释放出的有机物质，被纳滤膜膜截留形成凝胶层，从而对纳滤膜造成的污染。

Flemming 的四阶段学说对于我们从侧面认识微生物污染的机理有很大帮助。Flemming^[20]根据不同的膜对微生物有不同的生物亲和性，提出了微生物污染的四阶段学说：第一阶段：聚糖脂、腐殖质等大分子有机物质的吸附过程，导致在纳滤膜表面形成一层适合微生物生存的膜。第二阶段：在进水中粘附速度快的微生物细胞形成初期粘附过程。在这一阶段中，活着的细胞与死亡的细胞的表现是相同的，这说明最初的细胞是处于主体流动与纳滤膜表面之间的一个非稳态的过程。第三阶段：在粘附后期，进水中的细菌的营养状态与细菌数将大大影响粘附行为。由于后续大量不同菌种的粘附、胞外聚合物与生物膜的早期发展，形成了微生物的群集和生长。在纳滤膜运行时，膜表面的微生物能够利用微生物尸体以及纳滤膜表面的有机营养物质，进行新陈代谢活动，其代谢产物又容易被吸附在纳滤膜表面。第四阶段：生物膜在膜表面的形成，造成膜的不可逆阻塞，使产水阻力增加，导致膜通量下降。微生物的一个重要特性是它们对营养、水动力或其它条件的变化能作出迅速生化反应和基因调节。所以，微生物污染比非活性的矿物质结垢或胶体污染更为严重^[21]。细菌、真菌和其它微生物组成的生物膜，可直接或间接降解膜聚合物或其它纳滤膜单元组件，从而导致膜寿命缩短，破坏纳滤膜结构的完整性，并有造成重大系统故障的危险。

1.2.3.3 纳滤预处理技术的应用

在膜的应用过程中产生膜的污染是很难完全避免的，但是通过对不同的膜污染情况采取相应的预处理措施来减小膜的污染程度是可行的。当前纳滤预处理技术应用比较广泛的有砂滤技术，臭氧化技术，活性炭吸附技术，微滤技术和化学药剂阻垢等。具体介绍以下几点。

（1）砂滤

砂滤技术是集过滤和生物处理为一体的水处理技术，它对污染物的去除是物理吸附和生物化学共同作用的结果。在砂滤运行过程中，上层滤料表面由于截留了部分有机质，导致微生物的滋生，于是形成一层微生物黏膜，黏膜中的各种微

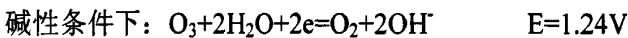
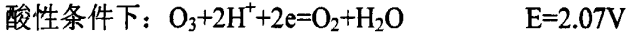
生物以及自身分泌物,在水的净化过程中形成良性循环食物链,对饮用水中常见的污染物(悬浮物、细菌、有机物、氨氮、重金属)能够有效去除等^[22]。一般认为,在生物过滤中浊度的去除是由传统吸附截留作用和生物吸附作用共同完成的。未被生物膜覆盖的滤料表面对悬浮颗粒的传统吸附截留作用,滤料上附着的微生物膜借助于较大的比表面积和微生物分泌的粘性物质对悬浮颗粒的生物吸附作用^[23]。砂滤在滤料成熟后即表层具有粘性的生物滤膜形成后,吸附截留作用得到充分发挥,同时由于这种生物粘膜的存在,使滤料的间隙减小,几乎可以截留水中所有的悬浮杂质。砂滤柱中通过颗粒的粘附作用使浊度进一步降低。

(2) 臭氧氧化技术

臭氧是由三个氧原子组成的氧气的同素异形体,三个氧原子呈三角形排列,且具有四种不同的结构形式。臭氧是淡蓝色气体,加压可变成深褐色液体,具有特殊臭味的刺激性气味,浓度极低时可以使人感到格外清新,有益健康,当浓度大于 0.01mg 时,可闻到刺激性气味,长期接触会影响人的身体健康。纯臭氧较易溶于水,它的溶解度为是氧的十倍左右^[7]。

臭氧的化学性质极不稳定,在空气和水中都容易分解,并放出热量。总反应方程式为: $2O_3=3O_2+285KJ$

臭氧有极强的氧化能力,它的氧化还原电位为:



臭氧能跟水溶液中多种物质发生化学反应,同时臭氧也能与水中的氰类、铁、锰等多种无机物质发生反应,臭氧在水溶液中与有机物的反应极其复杂。目前,大家比较公认的臭氧在水中的反应为 Hoigne 和 Bader 提出的反应路径,即直接反应(D反应)和间接反应(R反应)。可以将水中的不饱和类的有机物氧化成中间产物。臭氧的强氧化性以及其分解之后为氧气不会向水中增添其它物质的特性,使得臭氧在水处理中得到了广泛的应用^[24]。

臭氧有极强的氧化能力,并且反应速度快。对于不同的管道直饮水系统,臭氧氧化工艺具有不同的位置,而不同位置的臭氧氧化工艺所起的作用也不一样。一般来说,臭氧氧化主要发生在水处理过程的三个阶段:预臭氧化、中间臭氧化、最后的消毒。预臭氧化的主要作用是脱色、除臭,去除水中的悬浮物质和大颗粒物质等,把大分子的天然有机物质氧化成小分子的有机物质,以提高后序絮凝、沉淀等工艺的效率;中间臭氧化主要是降解有机微污染物,去除降解水体中的“三致”前体物,提高可生物降解性,其降解产物较小,容易被微生物吸收利用,因此通常在此工艺后加砂滤或生物活性炭过滤;最后消毒主要是去除水中残余的微

生物以及可能形成的消毒副产物,由于臭氧氧化反应迅速,所以消毒持续时间较短,可以加二氧化氯保证出水水质。

(3) 活性炭吸附技术

众所周知,活性炭是一种性能良好的吸附材料,资料表明活性炭吸附过滤是给水深度处理的一个主要手段^[25]。目前,活性炭已广泛应用于给水处理,以及清凉饮料用水的净化,具有降低水的浊度和色度,去除水中有机物污染物等功能。

以颗粒活性炭为过滤介质的活性炭过滤器广泛用于家庭用活性炭净水器,蒸馏水生产、膜法生产纯净水都需要用活性炭过滤器作为原水的预处理设备。国外自来水厂也把活性炭滤池作为自来水处理的有效措施。应该指出,活性炭净水器以及其他活性炭滤池功能相仿,都是利用活性炭对污染物的吸附作用净水的,一旦活性炭吸附容量耗尽,或出水不合格,必须要更换或取出再生^[26]。一般而言,活性炭净水器所处理的水量体积约为所装活性炭体积的 2000~3000 倍。

在活性炭滤池使用一段时间后,炭上会有细菌繁殖,形成生物膜,此时活性炭滤池的作用将从吸附向生物氧化过渡,形成生物活性炭滤池,活性炭颗粒成为生物膜的载体,同时进行污染物的吸附和生物氧化分解作用。生物活性炭滤池常用于受污染水源水深度处理工艺, NH_3 和酚都可以通过微生物酶的作用而被氧化,但水中的有机物不少是不能被生物氧化或氧化速度很慢,故一般在炭池前增加臭氧氧化工艺,使不可生化的有机物转化成可生化的有机物,以提高处理效率,此即为臭氧-生物活性炭 (O_3 -GAC) 水处理工艺^[27]。总的来说,活性炭在小型净水设备上使用较多,由于其价格较高,只有个别自来水厂采用了颗粒活性炭滤池,少数自来水厂在季节性污染来临时,投加粉末活性炭,相对于我国水污染的现状,如何用活性炭生产健康的饮用水,还有大量的工作要做^[28]。

(4) 微滤技术

微滤膜的过滤原理与超滤膜类似,也是以静压差为推动力,利用筛网状过滤介质膜的“筛分”作用进行分离的膜过程^[29]。由于微孔膜结构不同,因而膜的截留机理也不完全相同。

一般认为微孔膜的过滤属于筛滤,而把普通纤维质石棉板等过滤介质列为深层过滤,通过电镜等分析手段,认为微孔滤膜的截留作用大体可分为以下几种:

1) 机械截留作用

指膜具有截留比它孔径大或与孔径相当的微粒等杂质的作用,即筛分作用。

2) 物理作用或吸附截留作用

由于膜材料的不同,以及微粒本身性质的不同,在膜分离过程中引起的静电效应也不同,导致膜的截留能力也不一样。因此,除了要考虑孔径因素外,还要考虑吸附和电性能等其它因素的影响。

3) 架桥作用

通过电镜可以观察到,在孔的入口处,微粒因为架桥作用也同样可以被截留。

4) 网络型膜的网络内部截留作用

这种截留是将微粒截留在膜的内部而不是在膜的表面。

微滤膜的特性一般用膜通量、溶质的截留率和标称孔径三个参数表示,标称孔径也就是在孔径分布中以最大值出现的微孔直径,而超滤膜的孔径分布很难确定,通常以被截留组分子量作为表征尺度。

在膜分离技术应用中,微滤膜是产业化最早,应用面最广,同时也是消耗量最大的一个膜品种^[30]。微滤作为较经济的过滤技术,在高浊度溶液和无菌化处理中的应用显示出了较强的优势。通常认为微滤膜的孔径在 $0.05\sim 8\mu\text{m}$ 之间的较多,绝大多数微滤膜的厚度在 $90\sim 105\mu\text{m}$ 之间(无机微滤膜和核孔膜除外),只有普通深层过滤介质厚度的几分之一,甚至更薄。这不仅有利于提高过滤速度,而且当过滤某些价格昂贵,量又少的贵重液体时,由于被过滤层吸附而造成的损失将非常少。微滤膜还具有比较整齐、均匀的多孔结构,例如 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜的孔径变化范围仅在 $0.45\pm 0.02\mu\text{m}$ 。每平方厘米微滤膜中约包含 1 千万至 1 亿个小孔,孔隙率占总体积的 $70\%\sim 80\%$,故阻力很小,过滤速度较快,通常其通量比具有同等截留能力的滤纸至少快 40 倍^[31, 32]。

微滤对水中颗粒污染物的去除效果很好,如水中的泥沙、铁锈颗粒物等。但微滤对有机物、胶体、细菌和病毒等都基本没有去除效果。因此同超滤一样,微滤在直饮水处理工艺中必须与其他工艺组合后才能应用。

(5) 化学药剂阻垢

在实际的工业用水处理当中,为防止纳滤和反渗透膜的无机结垢,通常都要向膜组件的进水中预投加化学阻垢药剂。目前常用的化学阻垢药剂主要包括聚磷酸盐、有机膦酸、有机磷酸酯及聚羧酸等几大类。投加化学药剂阻垢不仅会增加运行成本,更重要的是在直饮水工艺中额外投加化学药剂相当于又引入了新的污染物质,给饮用水的水质安全造成潜在隐患,因此开发一种新型绿色环保的阻垢方法对于保障膜系统安全稳定运行和获得高品质饮用水具有重要意义。

1.3 磁化水处理技术

磁化水处理技术是近年来在水处理领域比较受关注的技术之一,目前在工业循环水的阻垢和饮用水的磁化方面都有应用研究。磁化(永磁和电磁)水处理技术因其操作简单、投资小、无毒无污染,并且具有阻垢、防垢、杀菌等多种功能,

是一种很有发展前景的防垢除垢技术^[33]。磁化处理的过程大体如图 1-4 所示，当水在磁场中流过，切割磁力线，即完成水的磁化处理过程。

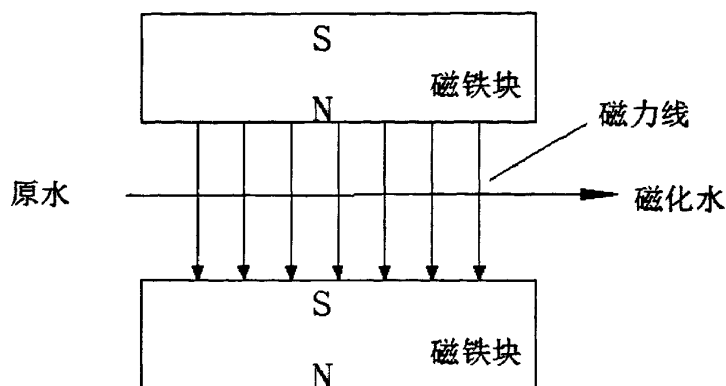


图 1-4 水的磁化处理示意图

1.3.1 磁化水处理机理及研究进展

1.3.1.1 磁化水处理机理

磁化水处理已在家庭和工业用水系统中得到了广泛的应用，取得了显著的经济效益。但是，因为水系统是一个复杂多变的多相体系，使得对磁化水处理机理的研究比较困难，迄今没有形成统一的理论^[34, 35]。现在提出的一些作用机理大都是以各自的实验结果为根据提出的，可分为以下四类：

(1) 原子内效应：如磁化可导致原子内电子构象发生变化。Ellingsen 和 Vik^[36]却指出由于这种变化是非常短暂的，所以不能解释磁记忆效应。

(2) 污染物效应：如磁增强腐蚀溶解。磁化处理可使体系中产生痕量的 Fe^{2+} 等， Fe^{2+} 等能够阻止硬垢的生成，使产生的垢体松软，容易被水冲走，从而达到防垢除垢的目的。但是此机理对高纯溶液和非浸入式磁处理器的结果很难解释。

(3) 分子/离子间相互作用效应：如氢键断裂变形理论，此理论认为磁处理会增强水的渗透性，垢与器壁间的结合力受到破坏而引起水垢脱落，但这只是定性的解释。Srebrenik^[37]等人的量子机理，是在磁化流体动力学原理的基础上提出的，它可以解释“磁记忆”效应，但此模型对 Ca^{2+} 以外的其它阳离子不适合。

(4) 界面间效应：如双电层变形理论模型，它假设由洛仑兹力作用所造成的分散层各向同性。洛仑兹力引起相反离子和协同离子相互替换，改变了双电层内电荷的分布，从而引起电荷和电势的暂时性变化。此理论不仅可以解释絮凝和结晶行为，同时提供了一个电位形式的定量化性能参数。但是此理论不能解释静态条件下的絮凝现象。

1.3.1.2 磁化阻垢机理的研究进展

目前,磁化水处理技术在许多领域取得了良好的应用效果,但是各国的研究人员始终没有停止对磁化阻垢机理的研究。研究的方向主要集中在磁化处理对成垢晶体的晶体结构、结晶速度、晶粒大小的影响,以及磁化处理对水和水中离子的作用情况等。以克拉辛为代表的部分学者认为,磁化处理有利于均相成核,加快结晶速度,从而生成数量多、体积小的晶粒。Pach^[38]通过用 0.3T 的磁场对 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液进行处理发现:在无磁场作用时,方解石在金属表面及玻璃上的成核速率是有磁场作用时的 2~4 倍,而磁化处理后在溶液内部比在器壁表面更易成核。Deren^[39]的研究表明,磁化处理抑制了晶核的增长,但成核速率增大,生成的晶体更多是不规则的。Wang^[40]的研究表明:将 Na_2CO_3 和 CaCl_2 混合后,加热到 300℃ 形成过饱和状态,在显微镜下观察发现,在无磁场作用时,形成的主要是少量的 5~10 μm 的棱形或球形晶体粒子。在有磁场作用时,除生成少量 3 μm 的晶体外,其余晶体大多为 1 μm 以下的粒子。通常情况下,水中的 Ca^{2+} 离子、 CO_3^{2-} 离子等均以水合离子的形式存在,当这种水合离子在磁场中运动时,在洛仑兹力的作用下而做螺旋圆周运动,由于正、负离子受到力的方向相反,所以水合离子的旋转方向也相反,从而破坏了水合离子的物理水化层,足够的磁场强度也能破坏离子的化学水化层,导致这些成垢离子从水合状态中解脱出来,成为“裸露”离子。解脱出来后, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 间结合生成 CaCO_3 晶体的机会增加,从而形成大量的晶核和微晶。这些 CaCO_3 微晶体由于主要在水中形成,并且颗粒细小分散,易于被水流带走,从而大大减少了在管壁上结垢的机会。经过磁化处理后,水的渗透性增强,从而使水分子渗入器壁垢层的微细间隙中的机会增大,并且容易在较高温度处汽化膨胀,使垢层变得松软。当温度发生变化时,在垢层与器壁之间会产生应力作用,在水流的冲击下垢层破裂乃至脱落。

磁场能够影响 CaCO_3 晶体的结构。在 CaCO_3 的晶型中,常见的有方解石、文石和球霏石。在室温和标准大气压下,方解石是热力学最稳定的构型,当 CaCO_3 的晶体结构为方解石时,形成的水垢为致密的硬垢。文石和霏石结构的 CaCO_3 晶体不稳定并且疏松,不容易粘附在器壁表面形成硬垢。磁化处理能够促使方解石转变为文石和霏石,在 CaCO_3 溶液蒸发沉淀实验中发现,磁化处理能改变方解石和文石的比例。Higshitani^[41]等也认为经磁化处理后,在 CaCO_3 溶液中,文石和霏石优先进行增长。由于磁场的这种作用,水经过磁化处理后,可以抑制硬垢的产生,而利于软垢的形成,并且能促使方解石向文石和霏石转变,从而达到阻垢防垢的目的^[42, 43]。

近年来,国内的许多研究人员在水质对磁化阻垢效果的影响方面做了大量的研究^[44, 45]。甘安生等研究了硬度对磁化阻垢效果的影响,结果表明,当水的硬度

远大于碱度时,磁化阻垢效果不明显;只有当水中碱度大于 8 毫克当量时,磁化阻垢才有较好的效果,此时可考虑采用。张宝铭等研究了 SO_4^{2-} 、硬度、pH 值对磁化阻垢效果的影响,结果发现,水进行磁化处理后,结垢量随总硬度的增加会出现峰值;当总硬度在 250mg/L 附近,抑垢率出现极小值;使用磁化处理的水,以 pH 在 8 附近为宜,pH 值过高或过低,都会对磁化阻垢的效果产生影响。水中的 SO_4^{2-} 离子能够破坏磁化阻垢的效果。罗漫等研究了磁化处理对 CaCO_3 结晶过程的影响。发现磁化处理对晶体的成核过程产生了抑制,但是晶体的生长加速了,生成的晶体体积大,数量少。磁场主要通过成垢阴离子的作用对 CaCO_3 结晶过程产生影响,磁记忆效应可持续至少 72 小时。国内许多研究人员还对磁化水的阻垢机理进行了研究,取得了许多研究成果。但是,由于对水的性质、溶质种类及其与磁场协同阻垢作用的研究千差万别,当前所报道的研究结果没有很好的重复性,使得磁化器的设计与应用缺少理论依据。所以,采用先进的现代化分析检测方法,在对磁化阻垢机理进行深入研究的基础上,建立和完善的磁化阻垢的理论模型是目前的发展方向。

1.3.2 磁化水处理技术的应用

(1) 在工业中的应用

水作为一种宝贵的资源,工业生产和日常生活均离不开水。随着节能减排意识的提高,循环水已逐渐成为工业用水的发展方向。在循环冷却系统中,水不断蒸发浓缩,从而使水中无机盐离子浓度不断增大,导致水质不断恶化,水腐蚀和结垢问题更为突出。为了能使循环冷却水系统正常运行,增加节水率,提高水的浓缩倍数,必需对循环冷却水进行水质处理。循环冷却水的处理方法主要有化学法和物理法。磁化阻垢属于物理法,是指水以一定速度流过具有适当磁场强度的装置进行磁化,之后再进入工业用水系统中。实践证明,磁化具有很好的阻垢防垢以及杀菌的效果。

世界上第一个成功地将磁化处理用于工业生产的人是比利时人丁·韦梅朗。1945 年,他首创性地将磁化水处理技术用于锅炉水上,取得了很好的防垢阻垢效果^[46]。在此以后的几十年里,磁化阻垢技术在比利时、苏联得到广泛的应用,不仅在锅炉水上得到应用,并且扩展到热水系统和循环水系统的防垢阻垢中。在美国既有成功应用磁化水阻垢的报道,也有持怀疑态度的报道,因此,在比利时、苏联等国磁化阻垢技术比在美国应用的要广泛。

从上世纪 60 年代初,我国就开始了研究磁化水处理技术。例如,在 1963 年,南京磁性材料厂就开始生产永久式磁化器,1971 年,北京矿冶研究院实验厂用稀土材料制成永磁式磁化器。这些磁化器在国内一些工业水处理工作中投入使用

后,取得了一定的效果,但由于技术上和材料的限制等原因,使得这一技术在国内研究进展缓慢。最近几年,由于新型稀土磁性材料的出现,使得磁化器的制作更加简单方便,从而又为磁化技术的发展开辟了新的道路。目前,流行的医疗用磁化器正是一个最好的例证。

高梯度磁分离技术是将聚磁介质(钢毛、钢丝编织网等)置于均匀磁场中,在介质周围会产生密度不等的磁力线束,因此形成具有高场强梯度的磁场。磁性颗粒在这样的磁场中受到由场强及磁场梯度产生的磁力的共同作用。高梯度磁分离就是利用这种磁力将物料进行分离。水溶液在高梯度磁场中,受到场强及磁场梯度产生的诱导磁场的双重作用,更容易被磁化,水中的导磁颗粒也容易被去除,因此高梯度磁场能够去除水中多种污染物,并且处理效果好。高梯度磁分离装置允许较高的流速,因此处理量大。由于流速很高,设备简单,整个装置占地小,并且不用再加过滤装置。目前,高梯度磁分离技术在工业生产中也得到广泛应用。

(2) 磁场在纳滤膜分离过程中的应用

随着膜技术的不断发展和广泛应用,膜污染问题也越来越引起人们的关注。将磁化处理这种操作简单、成本低廉、环境友好的物理方法用于纳滤膜的阻垢防垢方面,目前已引起了越来越多的研究者关注。

Qahtanil 研究了磁化处理对海水的 pH 值和电导率以及反渗透膜的膜通量的影响^[47, 48]。结果表明,在有磁场作用时,海水的 pH 值和电导率均上升,但过一段时间后将磁场移除,则 pH 值和电导率又开始下降。实验结果还发现,磁场可以明显提高反渗透膜的截留率,减小反渗透膜的透过率,优化膜的出水品质。另外还有研究者认为^[49],反渗透膜与磁场相结合明显降低了跨膜压力,膜的污染速率明显减缓,反渗透膜的操作性能得到了改善。膜清洗次数减少,总的操作和维护费用大大降低^[50-53]。

马丽霞、朱安娜和 Long 等人都研究了磁场对纳滤膜操作性能的影响,结果发现,有磁场作用时,纳滤膜的膜通量衰减缓慢,并且对实验后的膜片进行 SEM 分析发现,在磁场的作用下,纳滤膜表面上垢体的形态发生了改变,生成了较多的针状、疏松的文石,从而改善膜的操作性能^[54-56]。

由于水系统复杂多变,磁场作用条件不一,使得膜分离中的磁化效果也不尽相同。此外,由于缺乏有效的技术对磁化水处理过程及效果进行评价,目前对磁化机理的认识还不足。因此,对膜分离过程中的磁化效果以及磁化水处理机理进行深入研究具有重要的理论和现实意义。

1.4 本课题研究的目的和研究内容

1.4.1 研究目的

现有自来水厂大多采用的是常规水处理工艺,其对氨氮以及溶解性有机物的去除效果很差,并且自来水在输送过程中由于存在二次污染问题,使到达用户的水很难满足直接饮用的目的。本课题在对市政自来水进行充分分析测试的基础上,针对自来水中存在的有机污染物和无机污染物,分别采用活性炭、微滤膜和高梯度磁分离技术进行预处理,以减缓纳滤膜的有机污染和无机污染,改善纳滤膜的操作性能。最后,通过对预处理工艺的筛选,确定以纳滤为核心的直饮水组合工艺,对自来水进行深度处理,在适量保持水体中对人体健康有益的微量元素的同时,改善饮水水质。

1.4.2 研究内容

- 1、活性炭/微滤预处理技术的对比研究
- 2、高梯度磁分离技术对纳滤膜运行性能的影响
- 3、直饮水组合工艺的连续运行分析

第二章 活性炭/微滤预处理技术对比研究

2.1 原水水质

实验用水为天津市政自来水，将实测自来水水质与《饮用净水水质标准》（CJ 94-2005）进行对比分析，结果如表 2-1 所示。

表 2-1 自来水水质

测试指标	自来水	标准值
浊度（NTU）	0.2~0.6	0.5
pH	7.2~7.8	6.0~8.5
电导	398~582	
硬度（以 CaCO ₃ 计，mg/L）	270~330	300
余氯(mg/L)	0.2<c<0.3	0.01(管网末梢水)
TDS(mg/L)	350~550	500
铝离子(mg/L)	0~0.26	0.2
铅离子(mg/L)	0~0.037	0.01
细菌总数（cfu/ml）	1	50
COD _{Mn} （mg/L）	1.8~2.6	2.0

直饮水主要水质指标有：浑浊度、硬度、溶解性总固体、耗氧量（COD_{Mn}）、铅离子、细菌学指标等。通过对自来水水质进行调查分析，主要超标项目有：硬度、耗氧量（COD_{Mn}）、铅离子。

2.2 实验装置

2.2.1 活性炭筛选试验

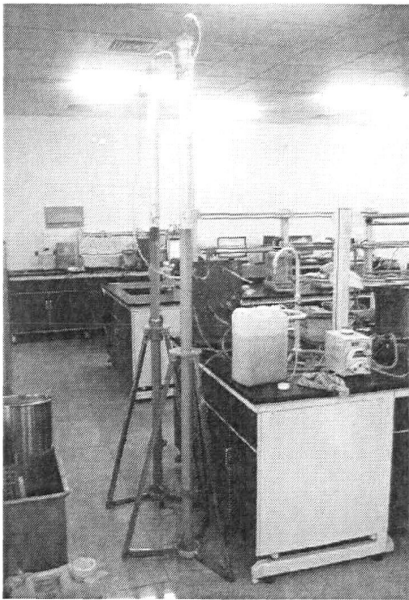


图 2-1 活性炭筛选试验装置图

自行设计活性炭实验装置，如图 2-1 所示。选用椰壳质颗粒活性炭和烧结活性炭作为实验对象，分别测定其在相同条件下进出水水质，确定何种活性炭更适合于饮用水的深度处理，然后通过 BET 法测定两种活性炭的比表面积和孔径分布，进一步验证实验结果。

2.2.2 活性炭与微滤膜对比试验流程

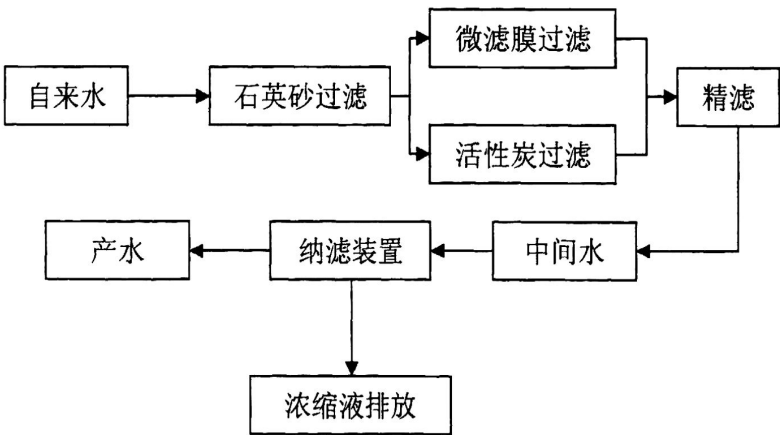


图 2-2 活性炭与微滤膜对比试验流程图

实验流程如图 2-2 所示，市政自来水经石英砂过滤后，进入后续两套并列运行装置。一套是以活性炭作为纳滤的预处理单元，另一套是以微滤作为纳滤的预处理单元。纳滤装置运行方式为恒压运行，运行压力为 0.7MPa。

2.2.3 膜过滤实验装置

本实验采用自主设计的小型平板纳滤膜过滤装置模拟纳滤膜的运行情况，研究纳滤膜的通量变化以及污染情况。实验装置如图 2-3 所示。进水箱中放入经预处理后的水样，将水样经泵送入膜过滤装置中，测定纳滤产水的体积，浓水直接返回原水箱。

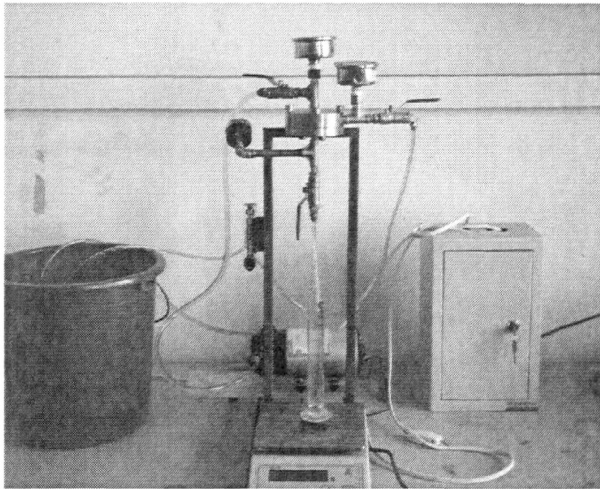


图 2-3 纳滤膜过滤装置图

2.2.4 实验膜元件

本次试验中，所使用的是海德能 HNF-7040 型纳滤膜，膜材质为芳香族聚酰胺（图 2-4 所示）复合材料。将膜组件解剖后剪成合适大小放入膜过滤装置中进行实验研究。

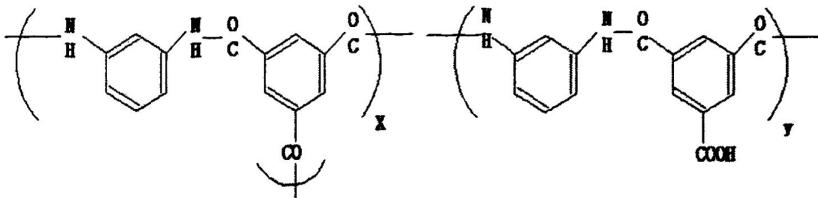


图 2-4 多链芳香族聚酰胺

HNF-7040 型纳滤膜可以在较低的压力下，获得高的水通量。并且该纳滤膜可以在低的运行压力下脱除水溶液中的杂质，获得合格的产品水。对于水中的硬

度、残留农药、细菌和病毒，HNF-7040 型纳滤膜元件也有很高的脱除率。同时，在使用过程中由于运行压力低，可以明显的节省运行费用及设备维护费用。

2.3 分析及测试仪器

2.3.1 水中溶解性有机物分子量分布的测定方法

采用超滤杯法测定水中有机物的分子量分布，超滤杯购自上海斯纳普膜分离科技有限公司，分子筛分膜为美国 Millipore 公司生产的超滤膜，其分子量筛分区间为 100000、10000、3000、1000 Dalton (Da)。实验装置如图 2-5 所示：

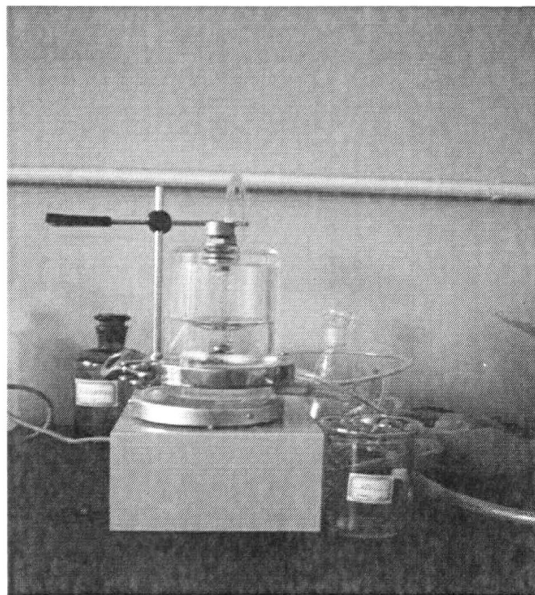


图 2-5 过滤装置

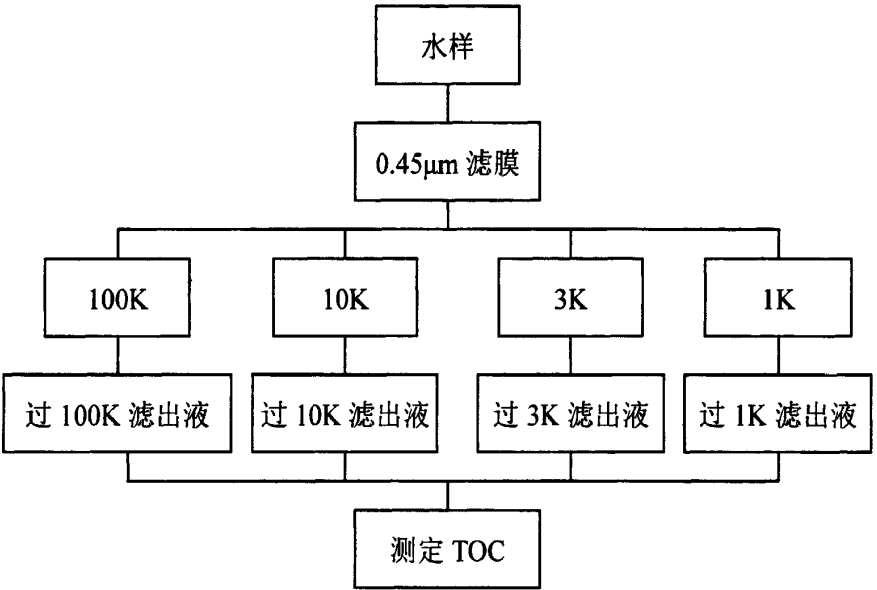


图 2-6 水样筛分流程

水样的分子量筛分过程采用平行法，如图 2-6 所示。自来水经 0.45 μm 微滤膜去除悬浮性大颗粒物质，然后分别经 100000Da、10000 Da、3000 Da 和 1000Da 四种不同切割分子量的超滤膜进行过滤。弃去前 100mL 初滤液，再用滤出液对取样瓶进行清洗，然后用取样瓶收集滤出液。分别测量不同分子量筛分膜滤出液的 TOC，分析自来水中有机物的分子量分布特征。

2.3.2 其他水质指标的测定

表 2-2 监测项目及分析方法

监测指标	分析方法
浊度	HACH-2100AN 台式浊度仪
COD _{Mn}	酸性高锰酸钾指数法
余氯	邻联甲苯胺比色法
细菌总数	营养琼脂培养法
电导	雷磁 DDS-307 电导率仪
SS	称重法
pH	雷磁 pH2-S 台式酸度仪
活性炭比表面积	JW-BK 静态氮吸附仪
硬度	EDTA 络合滴定法
扫描电镜	Quanta 200 环境扫描电镜

2.4 活性炭筛选试验结果

2.4.1 浊度的去除效果比较

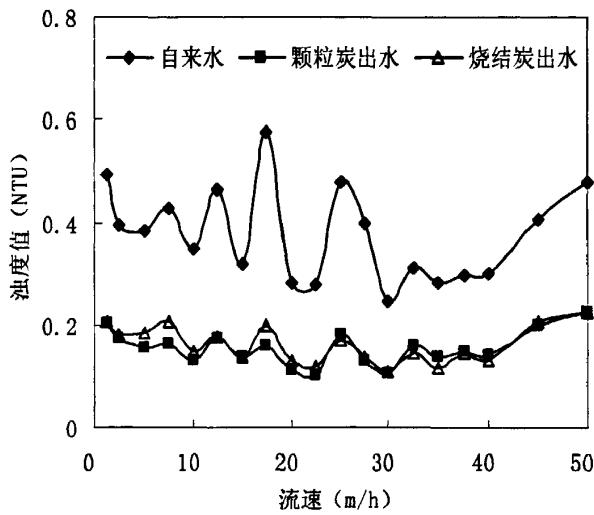


图 2-7 进出水浊度随流速变化曲线

自来水中含有的无机颗粒、胶体和微生物等杂质能使水质变浑浊而呈现一定的浊度。浊度可以间接反映水中悬浮物和胶体物质的含量。已有研究表明，浊度与水中有机物、悬浮物和微生物指标存在相关性，因此降低浊度不仅满足感官性状的要求，而且有利于减少水中有机物的含量，细菌、病毒等有害微生物因失去保护屏障也易被杀灭。因此，将浊度作为饮用水的日监测项目具有重要意义。

由图 2-7 可知，颗粒炭和烧结炭对浊度的去除率维持在 60%左右。实验用自来水浊度波动很大，在 0.20~0.60 NTU 之间，相同流速下，两种炭对浊度的去除率差别不大，且随流速的增加略有下降。主要是活性炭对悬浮物只是拦截，对有机物才是吸附。流速提高对浊度去除下降是因为停留时间减小，部分悬浮物来不及被炭层截留而随水流出导致。同一流速下，烧结炭出水的浊度值比颗粒炭的略高。分析原因：一是颗粒炭和烧结炭的比表面积、孔体积和孔径分布不同。本实验所用颗粒活性炭的比表面积为 1072m²/g，烧结炭的比表面积为 613m²/g，颗粒炭的吸附平均孔径为 3.825nm，烧结炭的吸附平均孔径为 4.654nm，而孔径小的除浊效果较好。二是烧结炭的孔隙表面一部分被烧掉，结构出现不完整，加之灰分和其他杂原子的存在，使活性炭的基本结构产生缺陷和饱和价，使氧和其他杂原子吸附着于这些缺陷上，因而使烧结炭的吸附能力比颗粒炭的差。总体来看，两种炭对浊度有稳定的去除效果，受自来水进水浊度变化的影响较小。

2.4.2 余氯的去除效果比较

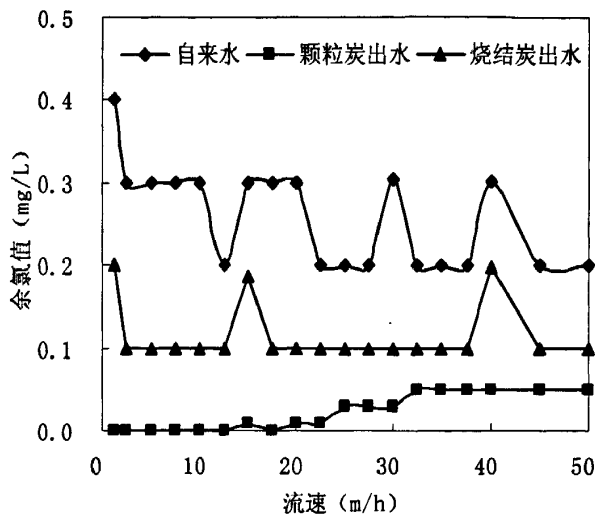


图 2-8 进出水游离余氯随流速变化曲线

由图 2-8 可以看出，随取水时间的不同，自来水中的游离余氯量呈现出波动性。颗粒炭出水的游离余氯很低，表明颗粒活性炭对游离余氯的去除率很高，但随着流速的增加略有下降。烧结炭出水游离余氯为 0.1mg/L，平均去除率为 55%，低于颗粒活性炭。主要是因为活性炭对游离余氯的去除是吸附和化学反应共同作用的结果。颗粒炭的比表面积大于烧结炭的比表面积，并且吸附平均孔径小，所以颗粒炭的吸附能力强于烧结炭，出水中游离余氯低于烧结炭出水。同时颗粒炭的比表面积大，其与余氯接触的机会增大，活性炭表面的活性基团还原余氯的量多。所以，颗粒炭出水游离余氯的值低于烧结炭出水。

2.4.3 COD_{Mn} 的去除效果比较

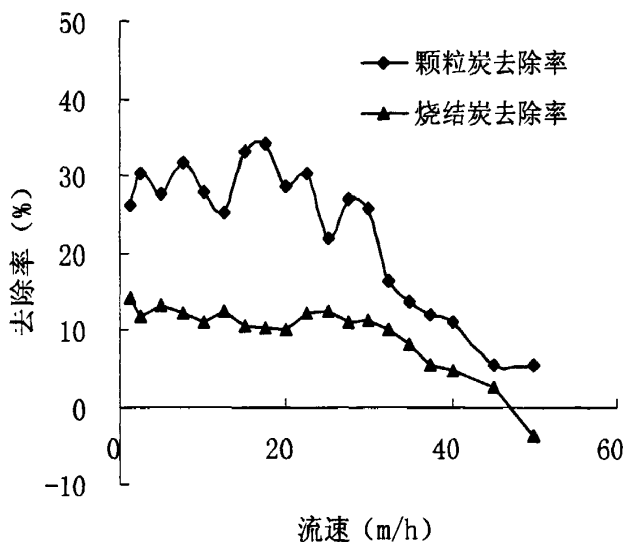


图 2-9 进出水 COD_{Mn} 随流速变化曲线

COD_{Mn} 又被称为高锰酸盐指数或耗氧量, 表征水体中所有可被高锰酸钾 (KMnO_4) 氧化的有机物和还原性物质的含量, 因此常用来作为评价地表水体受有机物和还原性无机物污染的综合指标。

由图 2-9 可知, 相同过流速率下, 颗粒活性炭对 COD_{Mn} 的去除率高于烧结活性炭。在流速低于 30m/h 时, 颗粒活性炭对 COD_{Mn} 的去除率在 30% , 而烧结活性炭对 COD_{Mn} 的去除率仅为 12% 。而随着流速的增加, 两种炭对 COD_{Mn} 的去除率都呈现明显的下降, 烧结炭出水的 COD_{Mn} 值甚至高于进水。分析原因, 高流速下空床停留时间过低, 导致活性炭对水体中的污染物吸附不充分; 另外, 滤速过大, 加重了活性炭的水力冲刷, 致使活性炭表面的部分还原性物质脱落, 并最终到达滤出液, 导致活性炭对 COD_{Mn} 的去除率降低。

2.4.4 活性炭比表面积和孔径分布测定

孔径分布是指粉体表面存在的微细孔的容积随孔径尺寸的变化, 比表面积是单位质量物质的总表面积 (m^2/g), 二者都是超细粉体材料特别是纳米材料最重要的物性之一。比表面积是吸附剂孔结构的重要参数, 也是影响吸附剂吸附量的决定因素之一, 特别是对中孔吸附剂。测定多孔吸附剂比表面积的方法有气体吸附法、溶液吸附法等。本实验中活性炭的比表面积和孔径分布, 测试结果如下表所示:

表 2-3 活性炭比表面积和孔径分布

	单点比表面积 (m^2/g)	单点吸附总孔体积 (cm^3/g)	吸附平均孔径 (nm)
颗粒活性炭	1029.6	1.072	3.825
烧结活性炭	522.9	0.751	4.654

由表 2-3 中数据可知，颗粒活性炭的比表面积和总孔体积远大于烧结炭，且平均吸附孔径小于烧结炭。表明颗粒活性炭对水中的污染物有较高的吸附容量和更好地去除效果。与前述实验结果相一致，所以在水的深度处理中，颗粒炭比烧结炭更适合。

2.5 活性炭与微滤膜对比试验研究

2.5.1 进出水浊度的变化

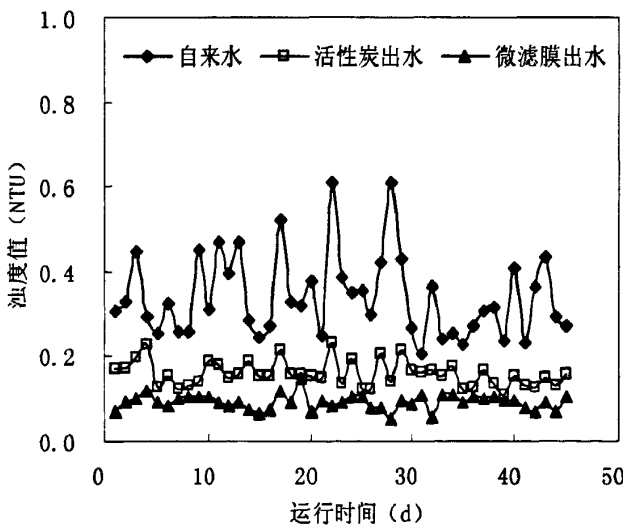


图 2-10 进出水浊度变化曲线

图 2-10 反映了两种预处理工艺对进水浊度的去除。由于活性炭层对进水悬浮物具有一定的吸附和机械截留作用，活性炭对浊度的平均去除率为 53%，出水浊度在 0.15NTU 左右。微滤膜对浊度的去除效果非常明显，平均去除率为 71.1%，出水浊度在 0.1NTU。

2.5.2 细菌总数的变化分析

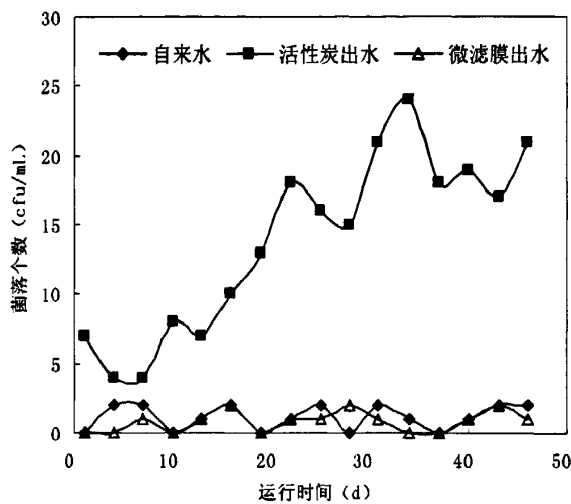


图 2-11 进出水细菌总数变化曲线

虽然自来水中含有一定的游离余氯量（0.2~0.3mg/L），但水中还有少量的耐氯性细菌存在，细菌总数随取水时间而变化，大约在 0~2cfu/mL。由于活性炭具有丰富的比表面积并吸附富集大量有机物，为微生物的增殖提供了理想的场所，因此随运行时间的延长，炭层内会滋生一定数量的微生物，进而导致活性炭出水中细菌总数增多。微滤膜对有机物基本没有截留作用，其对有机物的富集作用也极其微弱，加之在运行过程中频繁的反冲洗，因此在微滤组件中不会有微生物大量滋生，其出水细菌总数与进水差别不大。

2.5.3 有机物去除效果分析

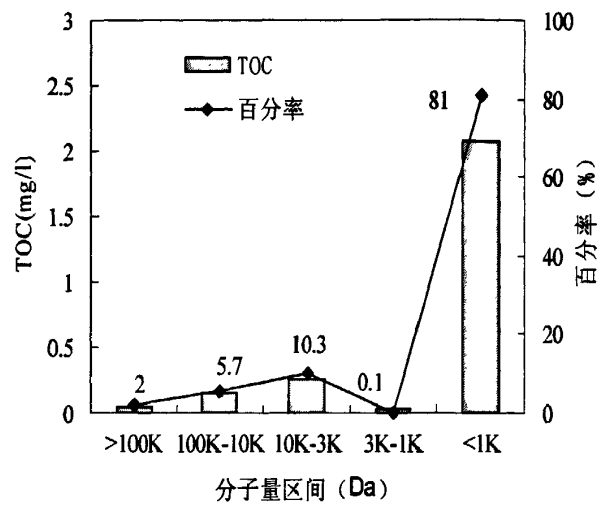


图 2-12 自来水中有机物分子量分布特征示意图

由图 2-12 可知，自来水中溶解性有机物在小于 1kDa 分子量区间含量最高，占 81%；说明自来水中颗粒态和溶解态大分子有机物含量较少，而溶解态小分子有机物含量较多。

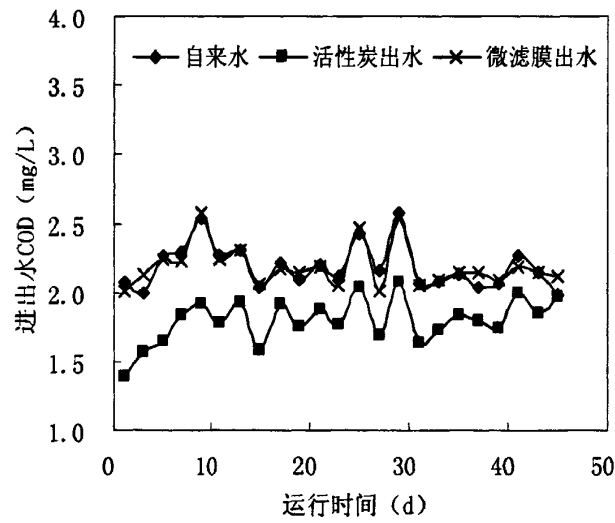


图 2-13 COD_{Mn} 的去除效果

由图 2-13 可知，在运行周期内，进水 COD_{Mn} 为 2.0~2.6mg/L，随取水时间的不同有所变化。活性炭对有机物有较好的去除效果，出水 COD_{Mn} 小于 2.0mg/L。运行初期 COD_{Mn} 去除率可达 30%，这是因为活性炭具有很高的比表面积和多孔结构，提高了活性炭吸附有机物的种类。另外，活性炭微孔结构占其表面积的

95%以上，使活性炭能够高效的吸附去除较小的溶解性有机物。随运行时间的延长，炭层逐渐达到吸附饱和，活性炭逐渐向生物活性炭转化，对有机物的吸附降低，去除率基本稳定在 15-22%，平均去除率为 20%左右，出水 COD_{Mn} 平均值为 1.79mg/L。另一方面，由于微滤膜主要是靠机械截留作用去除水中污染物，较大的孔径分布（0.1~1 μm ）使其对有机物基本没有去除效果。

2.5.4 纳滤膜通量的变化

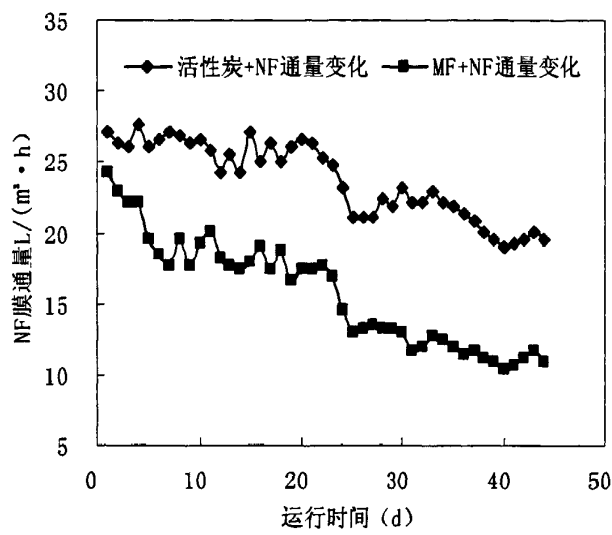
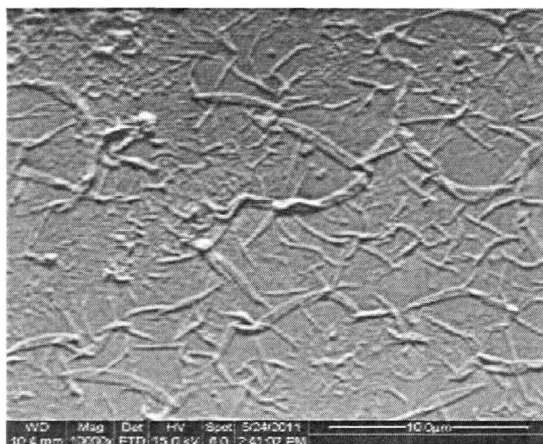


图 2-14 NF 膜通量变化曲线

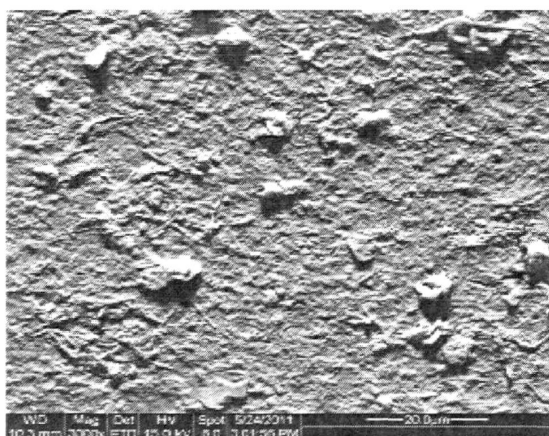
图 2-14 反映了两种预处理工艺后续纳滤膜的通量随运行时间的变化。两种工艺中纳滤的初始膜通量均为 24~27L · m⁻² · h⁻¹。随运行时间的延长，膜通量呈现不同程度的下降。经活性炭预处理后，纳滤膜的通量在运行一个月后下降了 27%；经微滤膜预处理后，纳滤膜的通量下降了 51%。可见以活性炭为核心的预处理工艺能够更好的减缓纳滤膜污染。根据微滤和活性炭两种工艺各自的特点，推断膜通量的降低除与膜本身性能下降有关外，更主要是微滤膜对有机物质的去除效果不如活性炭，导致微滤后的纳滤膜上截留了更多的有机物质，纳滤膜对这些物质的截留使膜通量快速衰减。

2.5.5 膜片污染物分析

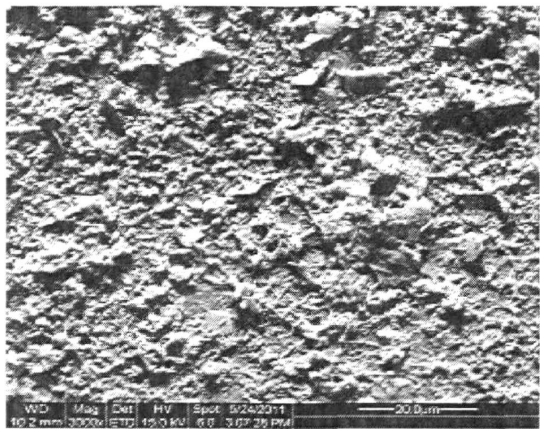
(1) 电镜扫描 (SEM)



(a) 纳滤膜原膜



(b) 活性炭后纳滤膜



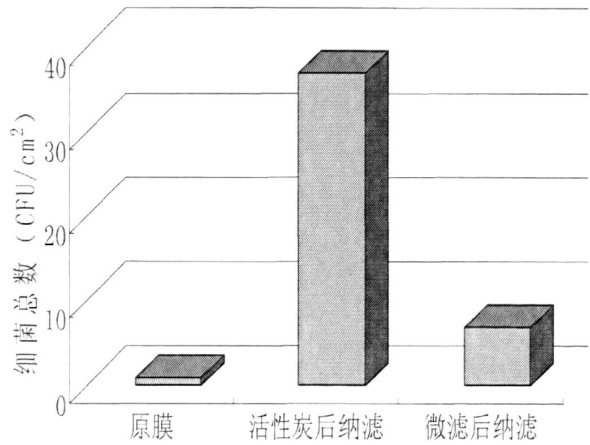
(c) 微滤后纳滤膜

图 2-15 NF 膜扫描电镜图

为进一步分析两种预处理工艺引起纳滤膜污染因素的差异，取干净膜片和两种工艺中的纳滤膜片作对比分析。图 2-15 是三种膜片的电镜扫描图片。与 (a) 图相比较，(b) 和 (c) 两图的膜片表面被污染物层所覆盖。其中，(c) 图中膜片上的污染物明显更多，膜污染更严重。结合两种工艺特点分析认为，(b) 和 (c) 中两膜片上污染物构成的主要区别可能在于：(b) 图中纳滤膜上污染物应该主要是微生物污染，而 (c) 图中纳滤膜上污染物应该主要是进水中的有机物污染。

(2) 膜片污染物分析

取原膜和污染后的膜片各 1cm²，用 150mL 去离子水充分冲洗膜表面，以冲洗液为水样，测定其中的细菌总数和 COD_{Mn}。图 2-16 是对主要污染物分析结果。显然，在微滤后的纳滤膜片上有机物含量远远大于活性炭后的纳滤膜，微生物量却远远小于活性炭后的纳滤膜。这进一步证明了之前的推测。



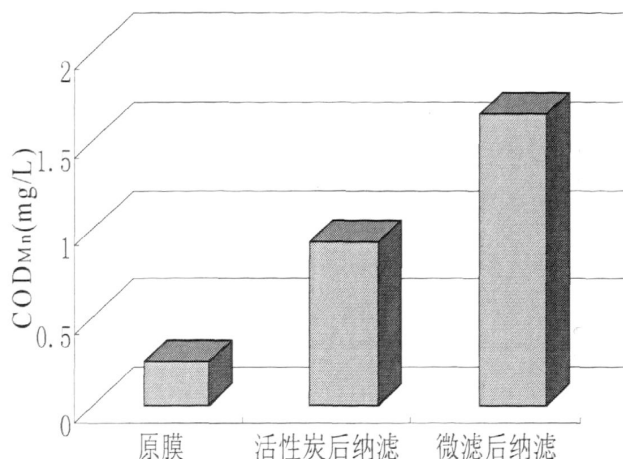


图 2-16 膜片表面污染物分析

由于活性炭层内易滋生微生物，造成后续纳滤膜存在一定的生物污染的风险；另一方面，尽管微滤膜不存在大量滋生微生物的问题，但由于微滤对有机物的去除能力较差，会造成后续纳滤膜有机污染严重。特别是当进水中有机物含量较高时，如果采用微滤作为纳滤的预处理工艺，在其前部加设去除有机物的预处理单元对于保证后续纳滤系统的正常运行是非常必要的。对于直饮水处理工艺，由于自来水中含有一定的游离余氯且有机物含量相对较低，因此无论从技术和经济两方面考虑，以活性炭为核心的预处理工艺更利于纳滤系统的稳定运行。

2.6 本章小结

1) 通过椰壳质颗粒活性炭和烧结活性炭对水中有机物、浊度、余氯的去除效果对比，以及二者比表面积及孔径分布分析，可以认为在饮用水的深度处理中，更适合选用椰壳质颗粒活性炭。

2) 作为纳滤的预处理工艺，微滤对有机物去除能力较差，但对浊度和微生物去除效果较好；而活性炭对有机物去除效果较好，但对浊度的去除能力不如微滤，而且由于微生物的大量滋生导致活性炭出水细菌总数明显高于进水。

3) 通过对两种预处理后纳滤膜的膜片污染物分析，认为微滤作为纳滤的预处理工艺时容易引起后续纳滤膜的有机污染；而选择活性炭作为纳滤的预处理工艺时更易于引起纳滤膜的生物污染。

4) 通过两种预处理工艺后纳滤膜的连续运行分析，发现连续运行一个月后，活性炭预处理工艺后的纳滤膜的通量下降了 27%；而微滤膜预处理工艺后的纳滤膜通量下降了 51%。可见以活性炭为核心的预处理工艺能够更好的减缓纳滤膜污染。

第三章 高梯度磁分离技术对纳滤膜运行性能的影响研究

3.1 磁化实验装置

3.1.1 磁化实验流程图

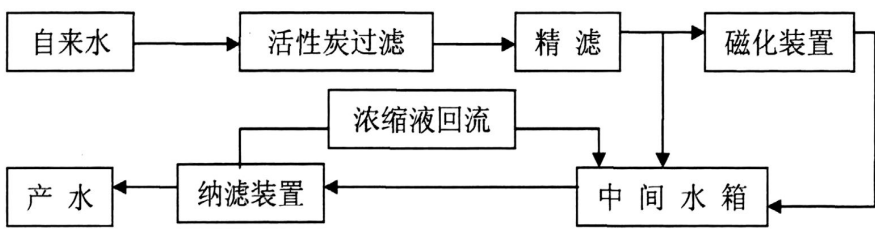


图 3-1 磁化试验流程图

图 3-1 为磁化实验的主要流程图。本实验采用自行设计制作的磁化水装置，进行动态实验。主要考察了，磁化处理对水中铁的去除效果，以及磁化处理对纳滤膜运行性能的影响。

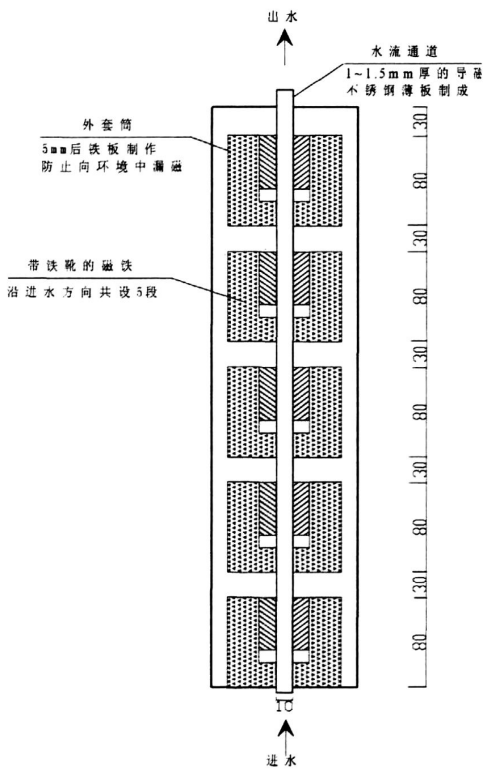


图 3-2 磁化器剖面图

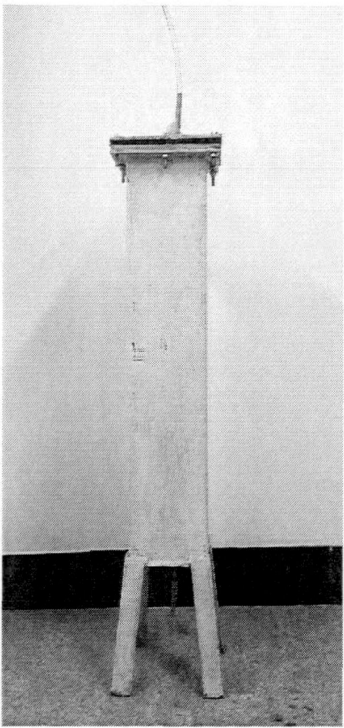


图 3-3 磁化器实物图

3.1.2 高梯度磁分离器

磁分离器的剖面图如图 3-2 所示，磁场方向与水流方向正交，主体材料为不锈钢导磁材料，稀土永磁体规格为 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 10\text{mm}$ ，共 10 块，磁铁外包铁靴，磁水器放置在铸铁套筒中，以防止漏磁，图 3-3 为磁水器外观实物图。磁化（流通截面为长方形）的流水截面积为 0.00037m^2 ，磁场强度为 $0.3\sim 0.6\text{ T}$ 。

3.1.3 磁化阻垢实验流程

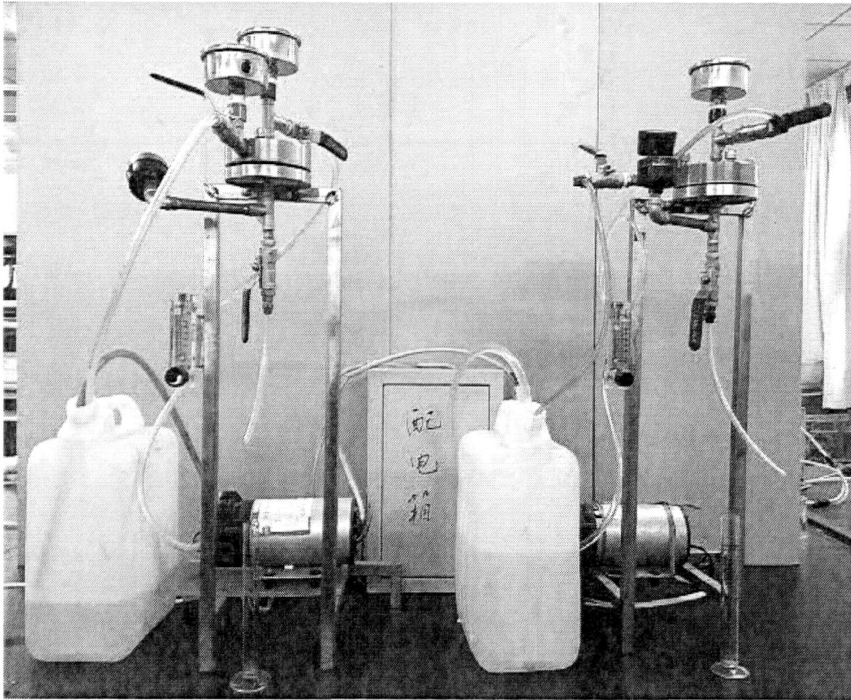


图 3-4 磁化阻垢实验装置

本次实验分别使用配水和自来水研究了在死端过滤和错流过滤条件下，高梯度磁场对纳滤膜运行性能的影响。装置如图 3-4，实验采用两种主要流程：（1）未磁化溶液的纳滤过程。（2）磁化溶液的纳滤过程，将溶液进行磁化处理后再进入膜组件，磁化溶液在进入纳滤膜组件前进行 2h 的磁化预处理，而未磁化溶液不经过磁化预处理。每组实验开始之前都先进行纯水过滤，使纳滤膜达到一个较稳定的状态，纯水过滤时均不加磁场。当纳滤系统达到稳定状态后，则用水样替换纯水，开始污染实验。实验过程中每隔 30min 测量一次纳滤膜的渗透通量。

实验操作压力 0.7MPa ，运行时间 800min ，刚毛填充率为 10%，磁化器内流速 0.05m/s 。为了保证实验的可重复性，每组实验均做了至少两遍。每组实验结

束后将纳滤膜片从实验装置中取出晾干，然后采用扫描电子显微镜（SEM）观察纳滤膜表面的结垢情况。

3.1.4 分析方法和测试仪器

表 3-1 监测项目及分析方法

监测指标	分析方法
pH	雷磁 pH2-S 台式酸度仪
磁场强度 (T)	HT100 型特斯拉计
总铁 (μg/L)	邻菲罗啉分光光度法
扫描电镜	Quanta 200 环境扫描电镜

3.2 高梯度除铁结果分析

本实验用水为市政自来水，水中总铁含量大于 200μg/L。在不同流速、pH、磁化时间和填充率的条件下，研究高梯度磁分离装置（图 3-2 和图 3-3）对除铁的效果。通过测量进出水中总体的含量，对除铁效果进行评价。

3.2.1 进水流速对去除效果的影响

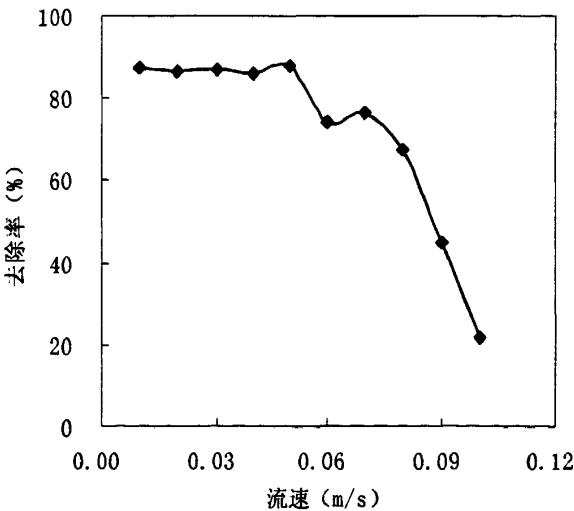


图 3-5 铁的去除率随流速的变化曲线

进水流速的大小决定了作用在水体中铁粒子上的剪切力，同时，进水流速也控制着自来水水在磁场中的停留时间以及磁处理器的处理量。在磁感应强度为

0.3~0.6T、总铁含量为 230~250 $\mu\text{g/L}$ ，导磁不锈钢刚毛填充率为 10%的条件下进水流速对自来水中铁的去除率，实验结果见图 3-5。可见，铁的去除率随进水流速增大而下降，因为进水流速越大，污染物逃脱磁场的机会越多，净化效果就会越差。相反，进水流速小有利于提高磁分离净化效果，但处理能力下降。当水样流速达到 0.05m/s 时，可获得良好的除铁效果，对水中总铁的去除率高达 87%，出水中铁的含量符合《生活饮用净水水质标准》。

3.2.2 原水pH对除铁效果的影响

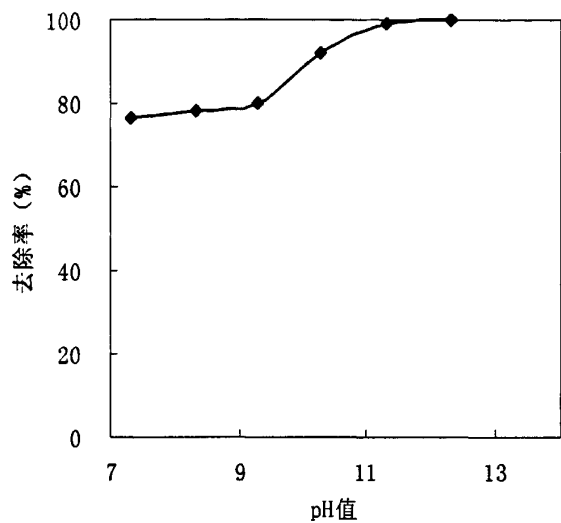


图 3-6 铁的去除率随 pH 的变化曲线

自来水中的铁主要以离子和胶体两种形态存在，其含量受水体的 pH 的影响。当 pH 升高时，水中形成大颗粒的氢氧化铁胶体，并且随 pH 升高，颗粒粒径增大。氢氧化铁胶体颗粒越大，其在磁场中受到的磁场力越大，同时导磁不锈钢刚毛对其的机械拦截作用增强，所以铁被去除的几率增大。实验结果如图 3-6 所示，在磁感应强度为 0.3~0.6T、总铁含量为 230~250 $\mu\text{g/L}$ ，导磁不锈钢刚毛填充率为 10%的条件下，铁的去除率随 pH 值的增加而增大。当 $\text{pH} \geq 10$ 时，对铁的去除率接近 100%。

3.2.3 磁化时间对去除效果的影响

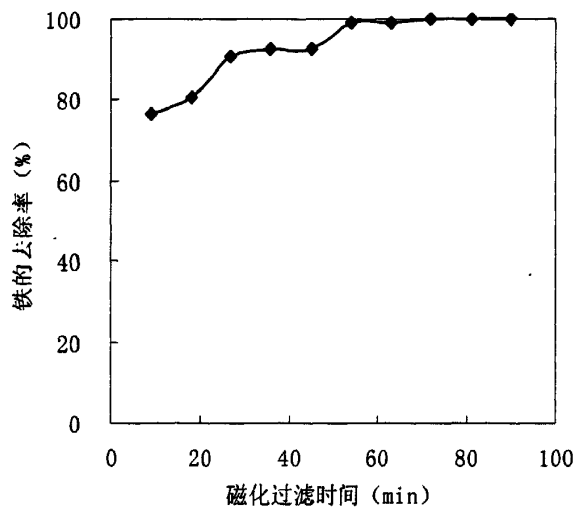


图 3-7 铁的去除率随磁化时间的变化曲线

磁化过滤时间表示水样在磁场中停留时间的长短。磁化过滤时间越长表明水样在磁场中停留时间越长，水体中的磁性粒子与磁场接触的时间越长，其被吸附的机会越大，越容易从水体中去除。但是磁化过滤时间越长，影响了磁处理器的处理能力。在磁感应强度为 0.3~0.6T、总铁含量为 230~250 $\mu\text{g/L}$ ，导磁不锈钢刚毛填充率为 10%的条件下，磁化时间对自来水中铁去除率的影响见图 3-7。由图可知，铁的去除率随磁化时间的延长去除率增大，实验开始时对铁的去除率为 77%，在循环磁化 50min 后，对水中铁的去除率接近 100%。

3.2.4 刚毛填充率对去除效果的影响

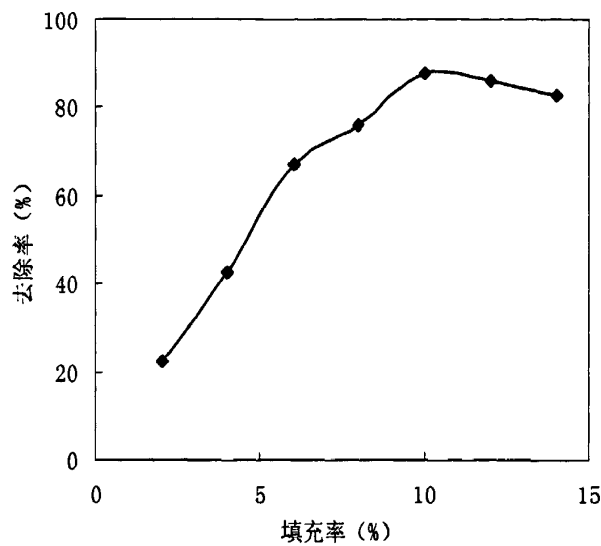


图 3-8 铁的去除率随刚毛填充率的变化曲线

从磁场梯度的产生原理可知，在磁分离器中充填细小的磁性不锈钢刚毛，可获得高的磁场梯度，从而提高磁场吸引力，强化磁分离效果。磁性不锈钢刚毛的填充率是指磁分离器中填充的不锈钢刚毛的体积占磁分离器总体积的百分比，其大小直接影响着磁分离器磁场空间的磁场梯度，对高梯度磁分离效果产生重要影响。在磁感应强度为 0.3~0.6T、总铁含量为 230~250 $\mu\text{g/L}$ ，进水流速在 0.05m/s 的条件下，导磁不锈钢刚毛填充率对铁的去除率的影响见图 3-8。由图可知，在较低的填充率时，污染物流经磁分离器时，由于不锈钢毛的空隙率较大，流体很容易从中流过，使水中的铁粒子逃脱的机会增大，导致对铁的去除率低，随着填充率的升高，导磁不锈钢刚毛之间的空隙变小，整个磁分离器空间都处于高的磁场梯度中，流经磁分离器的铁离子或胶体处处受制于强大的磁吸引力，逃脱的机会大为减小，因而，铁的去除率增高。但是，填充率也并非越大越好，一方面，填充率过高会使不锈钢刚毛挤压在一起，空隙率变小，降低磁场梯度，同时也降低导磁不锈钢刚毛的有效捕获面积，影响了分离效果；另外还导致流体不容易从中流过，增加流体阻力，流速降低，导致单位时间内处理水量减小。因此，刚毛填充率的选择应根据实际去除效果，所以本实验的适宜填充率为 10%。

通过上述实验结果得出，高梯度磁分离技术对水中的铁有很好的去除效果。在进水流速为 0.05m/s，填充率为 10%时，磁化处理对水中铁的去除率接近 90%，并且随磁化时间的延长，去除率增高。

3.3 高梯度磁分离技术对纳滤膜运行性能的影响研究

3.3.1 配水条件下纳滤膜运行性能研究

3.3.1.1 死端过滤时膜通量变化

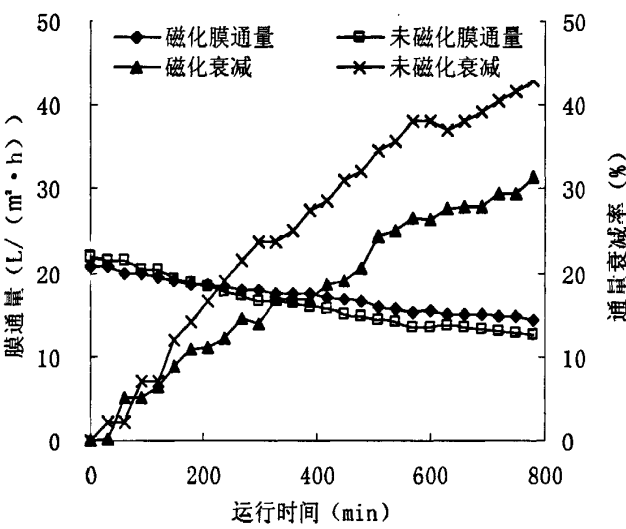


图 3-9 死端过滤时纳滤膜通量变化曲线

实验进水为用去离子水配制的 $Ca(HCO_3)_2$ 水溶液，进水中 $Ca(HCO_3)_2$ 的含量为 300mg/L。取两份水样，其中一份做磁化处理，在死端过滤条件下与未磁化溶液作对照试验，每 30min 测量一次纳滤膜通量，实验结果如图 3-9 所示。在两种实验条件下，由碳酸钙结晶导致膜通量有不同程度的下降。在试验初期膜通量下降迅速，然后下降速率趋向平缓。开始通量迅速衰减主要是由于浓差极化和碳酸钙晶体在膜表面的沉积作用所导致。运行一段时间后，通量下降趋缓主要与碳酸钙滤饼层的形成变缓有关。同时由图可知，在运行 800min 后，进水未经磁化的膜通量是初始通量的 57.2%，进水磁化后的膜通量是初始通量的 68.6%。这表明，在纳滤膜工艺中，加磁化处理以后，膜通量衰减变缓。

3.3.1.2 错流过滤时膜通量变化

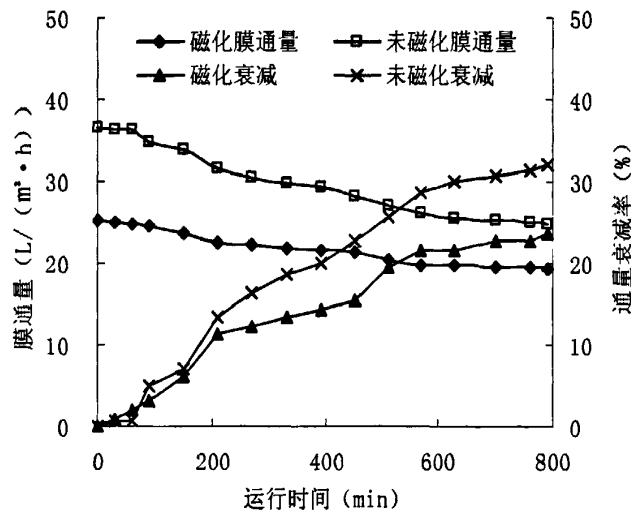


图 3-10 错流过滤时纳滤膜通量变化曲线

图 3-10 反映了在错流运行模式下，纳滤膜通量随运行时的变化。本实验用水为 300mg/L 的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液，系统回收率为 10%。由图 3-10 可知，死端过滤和错流过滤时的实验效果相同。然而，错流过滤的膜通量衰减慢于死端过滤，这主要是在错流过滤条件下，膜面受到水力冲刷，部分污染物被冲刷掉，导致滤饼层的增长率变慢；另外，错流过滤时，浓差极化对膜的影响也弱于死端过滤。运行 800min 以后，进水未经磁化的膜通量降为初始通量的 67.9%，进水磁化后的膜通量降为初始通量的 76.3%。

总之，通过两组实验结果可知，磁化处理后膜通量改善在 8~12% 之间，虽然不是很高，但是磁化处理可以提高纳滤膜渗透速率，这在一定程度上改善了纳滤膜的运行性能。

3.3.1.3 膜片电镜分析

对配水条件下的纳滤膜进行电镜扫描。试验结束后，将纳滤膜取出，用去离子水漂洗，放在干燥器中干燥，再用电镜扫描观察膜表面的结垢情况。

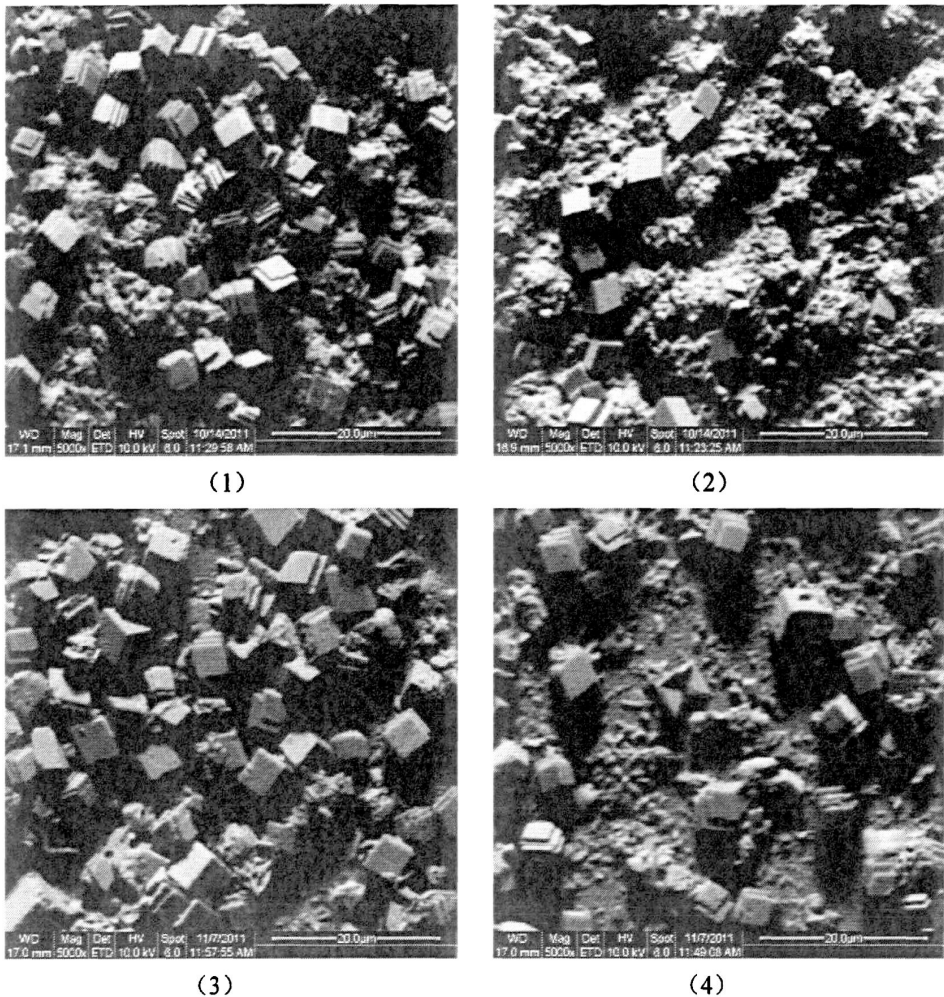


图 3-11 纳滤膜的 SEM 图

图 3-11 为配水实验中纳滤膜 SEM 图。图（1）、图（2）为死端过滤时的 SEM 图，图（3）、图（4）为错流过滤时的 SEM 图。由扫描电镜（SEM）的观察结果可看出，实验所用的纳滤膜表面被碳酸钙晶体所覆盖。对于未经磁化的图（1）和图（3），纳滤膜表面上生成的方解石的量明显多于经磁化的图（2）和图（4）。方解石是碳酸钙的主要晶体结构，与纳滤膜表面的附着强度高，不容易去除，方解石在膜表面大量积累会导致纳滤膜污染，使膜通量下降。通过配水实验证明，高梯度磁化能够改变碳酸钙晶体在膜表面的析出形态，磁化后膜表面致密的方解石形态碳酸钙数量明显减少，这将更有利于膜面上结垢层的去除。

3.3.2 磁场在自来水纳滤过程中的影响研究

3.3.2.1 死端过滤时膜通量变化

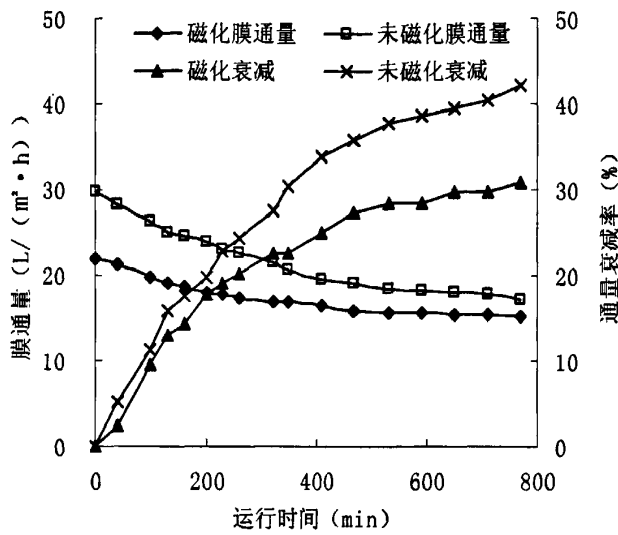


图 3-11 死端过滤时纳滤膜通量变化曲线

实验进水为经活性炭处理后的自来水，进水中总硬度为 310mg/L。取两份水样，其中一份做磁化处理，在死端过滤条件下与未磁化溶液作对照试验，每 30min 测量一次纳滤膜通量，实验结果如图 3-11 所示。由图可看出，纳滤膜在运行过程中，不论进水磁化与否，膜通量均随运行时间的延长而降低。在运行初期膜通量下降迅速，与配水过滤试验结果相同，初始通量迅速衰减主要是由于浓差极化和滤饼层在膜表面的形成和成长有关。进水未经磁化时纳滤膜通量衰减速率明显高于进水磁化后的通量衰减。运行约 800min 后，进水未经磁化的膜通量降为初始通量的 57.9%，而进水磁化后的膜通量降为初始通量的 69.0%。

3.3.2.2 错流过滤时膜通量变化

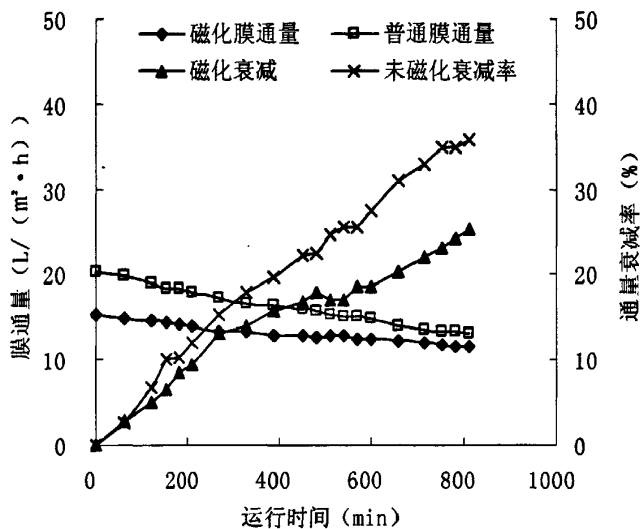


图 3-12 错流过滤时纳滤膜通量变化曲线

从图 3-12 可以看出，随运行时间延长，进水未经磁化的膜通量衰减速率比磁化的快。运行 800min 后，进水未磁化的膜通量降为初始通量的 64.1%，而进水磁化后的膜通量降为初始通量的 74.6%。这表明，将磁场引入纳滤过程确实可以改善纳滤膜的操作性能。在运行初期，由于浓差极化和膜污染对膜性能造成的破坏远大于磁化处理对膜性能的改善，因此膜通量下降很快；但是运行一定时间后，浓差极化和膜污染造成的负面影响趋向稳定，此时磁化处理的效果逐渐体现，随运行时间的延长，膜通量趋向稳定，之后的某一时间段内，两种作用效果趋向平衡，通量在一段时间内保持稳定。

3.4 本章小结

- 1) 磁化处理可以有效去除水体中的铁，并且铁的去除效果受填充率、磁化时间、进水流速的影响。
- 2) 磁场的存在可改变纳滤膜表面的晶体析出的形态。经磁化处理后的纳滤膜表面生成的方解石的量明显减少，有利于膜表面垢层的去除。
- 3) 与进水未经磁化的纳滤膜操作过程相比，对进水磁化处理可以减缓纳滤膜通量的衰减，在一定程度上改善纳滤膜的运行性能。

第四章 纳滤系统连续运行中试研究

4.1 直饮水系统

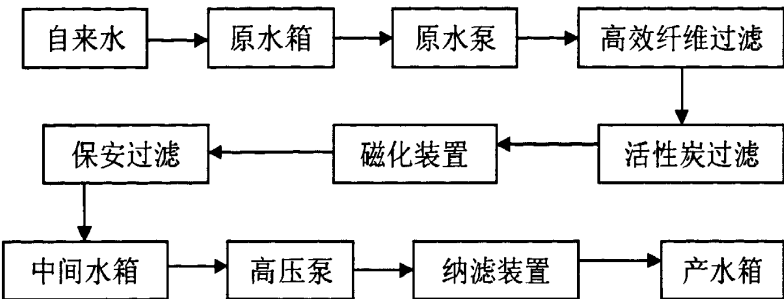


图 4-1 直饮水系统流程图

根据已确定的预处理工艺和纳滤系统的运行条件，确立“活性炭过滤器+磁化装置+纳滤”的主体工艺，在此基础上建成 10m³/d 的直饮水系统，工艺流程如图 4-1。原水为天津市政自来水，自来水进入原水箱后，经由供水泵进入预处理单元，包括高效纤维过滤、颗粒活性炭吸附和磁化处理，去除自来水中的悬浮物、有机物和余氯，然后经由精密过滤器进入中间水箱；再经高压泵进入纳滤系统。产水经供水管网提供给用户。

4.2 系统连续运行结果分析

10m³/d 的直饮水系统于 2011 年 11 月 1 日开始运行，试运行一个月，期间出水各项指标达到甚至超过设计要求：

- 1.产水 TOC0.8~1.0mg/L
- 2.产水 pH 值 6.82~7.43
- 3.产水硬度小于 20 mg/L
- 4.产水电导率小于 100μs/cm
- 5.产水细菌总数检测不出

经过一个月试运行，整套装置运行一直正常，出水水质稳定。

4.2.1 COD_{Mn} 的去除效果

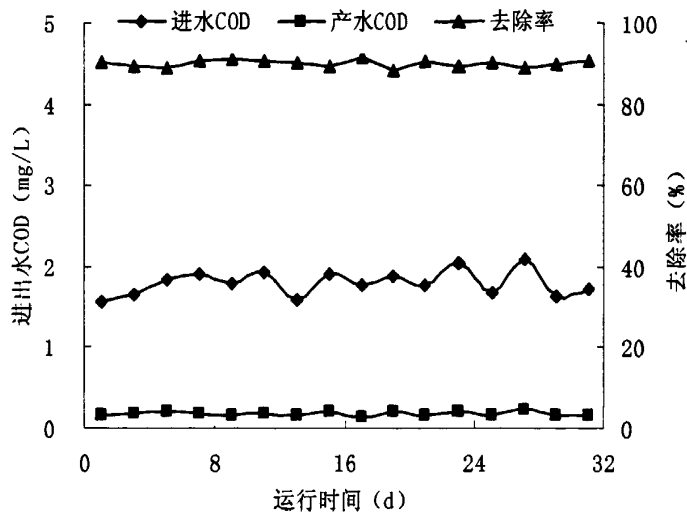


图 4-2 纳滤系统对 COD_{Mn} 的去除效果图

从图 4-2 可以看出：在直饮水系统试运行期间，NF 膜对 COD_{Mn} 的去除效果显著，NF 进水 COD_{Mn} 平均浓度在 1.79mg/L，出水平均浓度在 0.18mg/L，去除率稳定在 90%左右。纳滤膜对水中有机物的去除主要依靠膜的道南效应与截留作用，而对于中性物质，由于不带电荷的，NF 膜对其的截留是根据膜的筛分作用。由于纳滤膜的切割分子量为 200Da，所以它对有机物有很高的去除效果。

4.2.2 电导率的变化规律

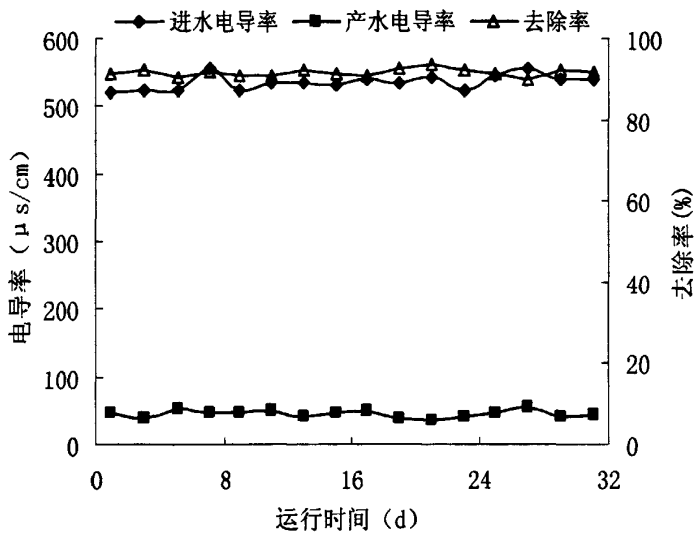


图 4-3 纳滤膜进水电导率的变化规律

从图 4-3 可以看出：在直饮水系统运行期间，NF 进水平均电导率在 535us/cm，产水电导率在 45us/cm 。整个试运行期间，NF 平均脱盐率在 91%左右。纳滤膜对盐分的去除是筛分效应与道南效应共同作用的结果，由于纳滤膜表面带有荷电基团，所以对盐分有极高的去除效果。

4.2.3 硬度的去除效果

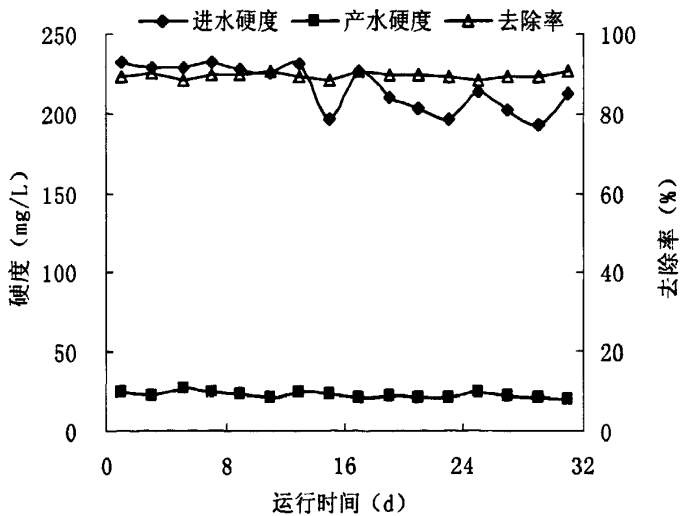


图 4-4 纳滤系统对硬度去除效果图

从图 4-4 可以看出,在直饮水系统运行期间,NF 进水硬度在 216mg/L 左右,出水硬度稳定在 22mg/L,去除率稳定在 90%。纳滤膜对硬度的去除效果显著。钙离子是构成水中硬度的主要成分, Ca^{2+} 的离子半径很小,仅为 0.1nm,所以纳滤膜对其筛分作用有限,但是纳滤膜作为荷电膜,可以通过道南效应实现对 Ca^{2+} 的高效去除。

4.2.4 浊度的变化规律

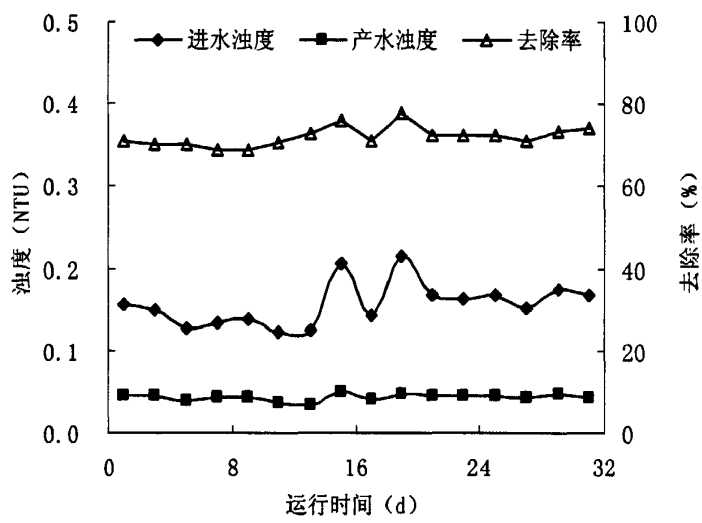


图 4-5 纳滤膜进出水浊度的变化规律

由图 4-5 可知,但在整个运行期间,纳滤进水浊度平均为 0.16NTU,而产水一直稳定在 0.04 NTU 左右,浊度去除率可以达到 75%。说明纳滤系统运行稳定,并且具有一定的抗冲击性。

4.2.5 细菌的去除效果

纳滤膜对水中的细菌有很好的去除效果,但是其对细菌的去除只是将细菌从水中隔离出来,而不是将细菌杀死。如果仅从细菌的去除角度出发,采用微滤工艺或是超滤膜工艺也能达到理想的效果^[57, 58]。微滤膜的孔径范围为 20nm~1um,超滤膜孔径范围为 5~20nm,纳滤膜的孔径范围为 1~5nm。水中细菌(0.5~20um),隐孢子虫(4~6um)和贾第虫(7~14um)的尺寸基本都大于微滤、超滤和纳滤的孔径范围。病毒的尺寸(10~25nm)与超滤(5~20nm)的孔径尺寸非常接近,但是仍然大于纳滤膜(1~5nm)的孔径。由此可见,纳滤膜的孔径范围足以将尺寸更小的细菌和病毒截留^[59]。细菌试验结果如下表所示:

表 4-1 系统各单元进出水细菌总数变化

检测次数	细菌总数（cfu/mL）			
	原水	活性炭出水	纳滤进水	纳滤产水
1	0	7	2	检测不出
2	2	10	3	检测不出
3	1	21	1	检测不出

由上表可以看出：自来水中细菌总数随取水时间而变化，并且活性炭出水细菌总数的变化并不稳定，活性炭可能吸附了一部分细菌，同时随着活性炭运行时间的延长，活性炭吸附了大量的有机污染物质，导致微生物的大量滋生，也会进入到出水中，导致出水中细菌总数增加。对纳滤进水做杀菌处理，细菌总数明显降低，符合 NF 进水要求。纳滤膜出水中细菌总数检测不出，出水水质稳定。可以看出纳滤膜对微生物有很高的去除效果。

4.3 本章小结

在试运行期间，纳滤系统运行稳定，纳滤膜对微量有机污染物和无机离子都有很好的去除效果，对 COD_{Mn} 的去除率达到 92%，对水中高价离子的平均脱除率达到 90%，脱盐率达到 91%。尽管自来水水质存在一定波动，但在试运行期间，整个中试系统仍能保持良好、稳定的出水水质。

第五章 结论及展望

5.1 结论

以市政自来水为原水,对比研究了活性炭/微滤两种不同技术在作为纳滤膜预处理工艺时对污染物的去除效果和后续纳滤膜的污染特征,确定在直饮水处理工艺中更适合选择颗粒活性炭作为纳滤膜的预处理工艺。同时探讨了高梯度磁分离技术用于纳滤预处理时,对减缓纳滤膜无机污染以及改善纳滤膜运行性能的影响。在此基础上确定了合理的纳滤组合工艺,并进行了连续运行分析。

研究得出主要结论如下:

(1) 使用不同的筛分膜对自来水溶解性有机物分布测定结果表明,自来水中溶解性有机物在小于 1kDa 分子量区间含量最高,占 81%;说明自来水中颗粒态和溶解态大分子有机物含量较少,而溶解态小分子有机物含量较多。

(2) 将活性炭作为纳滤系统的预处理工艺,可以有效缓解纳滤膜污染,通过活性炭吸附可以将自来水中的有机物去除,并且活性炭对小于 1kDa 区间的有机物吸附效果更好,去除率也更高,从而降低了纳滤膜的有机污染。

(3) 磁化处理可以有效去除水体中的铁,并且铁的去除效果受填充率、磁化时间、进水流速的影响。

(4) 磁场的存在可改善纳滤膜的操作性能。磁场能够改变碳酸钙晶体在膜表面的析出形态,磁化后膜表面以方解石形态析出的碳酸钙晶体数量明显减少,这将更有利于膜面上结垢层的去除。减缓了纳滤膜的无机污染。

(5) 根据已确定的预处理工艺和纳滤系统的运行条件,确立以“活性炭过滤器+磁化装置+纳滤”的主体工艺。直饮水系统在试运行期间,各种水质指标都能达到设计要求。纳滤膜对有机物、盐分、微生物表现出了很高的脱除效果,产水达到了优质饮用水的要求。

5.2 展望

(1) 通过分子量筛分试验得知,自来水中溶解性有机物在小于 1kDa 分子量区间含量最高,是造成纳滤膜有机污染的主要因素。但是对引起纳滤膜污染的具体有机物种类无法做出判断。建议通过红外光谱分析、色谱-质谱联机等检测技术,分析造成纳滤膜污染的有机物种类。

(2) 磁场的存在能够改变碳酸钙晶体结构,但是磁场对碳酸钙的作用机理尚不明确。建议通过观察磁场中碳酸钙晶体的形成过程,以及溶液 pH、电导等的变化规律,对磁化阻垢的机理作进一步的探讨。

参考文献

- [1] 刘蕾,宋欢,王华,黄海. 我国管道直饮水的现状[J].《职业与健康》2007, 23 (16):1449-1551.
- [2] 杨澎,傅文华,赵锂,赵世明,朱跃云. 管道直饮水及其关键技术研究[J].给水排水, 2007, 33(4):72-76.
- [3] Xiao-yan Li, Hiu Ping Chu. Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies. WATER RESEARCH 37 (2003) 4781-4791.
- [4] 张亚峰. 几种膜组件在管道直饮水处理系统中应用对比[J].给水排水, 2007, 33(S):233-236.
- [5] 胡志光,昌晶,常爱玲,惠远峰. 臭氧生物活性碳法在饮用水深度处理中的实验研究[J].华北电力大学学报,2006,33(1):98-102.
- [6] 王晟,徐祖信,王晓昌. 水处理中臭氧-生物活性炭工艺机理[J].中国给水排水, 2004, 20 (3):33-34.
- [7] 乔玉玲,汪永辉,薛罡. 臭氧在饮用水处理过程中的应用[J].中国资源综合利用. 2006, (24)3:35-37.
- [8] 林耀军. 管道分质供水深度处理与消毒保鲜技术研究[J].中国科学院广州地球化学所,广州,博士学位论文,2004.
- [9] 陈宗杰. 国内建筑给水排水新技术研究[D].重庆大学硕士论文,2003.
- [10] J.C. Mierzwa, I. Hespanhol, M.C.C. da Silva, L.D.B. Rodrigues, C.F. Giorgi, Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes. Desalination 230 (2008) 41-50.
- [11] E.j.McAdam, S.J.Judd. A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water. Desalination 196 (2006) 135-148.
- [12] 曹国凭,张学峰. 纳滤膜技术及其应用的研究进展[J].水利科技与经济, 2006, 12(10):683-685.
- [13] 罗敏,王占生,候立安. 纳滤膜污染的分析与机理研究[J].水处理技术, 1998, 24(6):318-323.
- [14] R.S.Harisha,K.M.Hosamani,R.S.Keri,S.K.Nataraj,T.M.Aminabhavi. Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane. Desalination 252 (2010)75-80.
- [15] Fengchun Zheng, Zhiqiang Zhang, Chunxi Li, Qipeng Yuan. A comparative study of suitability on different molecular size descriptors with the consideration of molecular geometry in nanofiltration. Journal of Membrane Science 332 (2009) 13-23.
- [16] Karina Listiarini, Darren D. Suna, James O. Leckie. Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum

- coagulant and their combinations on the specific cake resistance. *Journal of Membrane Science* 332 (2009) 56-62.
- [17] 王志海,姜红,李波,王奇,栾韶华. “GAC - NF”工艺用于直饮水处理的研究[J].供水技术, 2009, 3(3):33-36.
- [18] 何圣兵,王宝贞,王琳,秦晓荃,崔洪升. 活性炭-纳滤膜处理饮用水实验研究[J].中国给水排水, 2003, 19(13):67-68.
- [19] Sunjin Kim, Noeon Park, Sungyun Lee, Jaeweon Cho. Membrane characterizations for mitigation of organic fouling during desalination and wastewater reclamation. *Desalination* 238 (2009) 70-77.
- [20] Sarah K. Dalton, Jonathan A. Brant, Mark R. Wiesner. Chemical interactions between dissolved organic matter and low-molecular weight organic compounds: Impacts on membrane separation. *Journal of Membrane Science* 266 (2005) 30-39.
- [21] Noeon Park, Boksoon Kwon, Sang-Don Kim, Jaeweon Cho. Characterizations of the colloidal and microbial organic matters with respect to membrane foulants. *Journal of Membrane Science* 275 (2006) 29-36.
- [22] 荀秀丽. 直饮水系统中预处理工艺及管网管材的选择研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2008.
- [23] 张自杰等. 环境工程手册水污染控制卷. 高等教育出版社. 1996.
- [24] 李盛凯, 薛罡, 汪永辉, 乔玉玲. 纳滤膜净化地下水时预处理工艺的选择研究[J]. 水资源保护, 2005, 21(3):33-35.
- [25] 芮旻, 伍海辉, 朱斌, 徐斌, 高乃云. 饮用水深度处理中活性炭的筛选试验研究[J]. 给水排水, 2005, 31(1):27-32.
- [26] 林涛, 陈卫, 王磊磊. 饮用水活性炭除微污染技术的生物安全性研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(12):2194-2198.
- [27] 伍海辉, 高乃云, 朱斌, 杨玲. 颗粒活性炭的特性参数与吸附性能的关系实验[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(4):51-53.
- [28] 刘益萱, 钟亮洁. 颗粒活性炭在饮用水深度处理中的应用[J]. 给水排水, 2001, 27(3):12-15.
- [29] 时均, 袁权, 高从措. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [30] 谭译, 李勇, 黄勇. 膜生物反应器的优缺点及改进思路[J]. 江苏环境科技, 2006, 19(6):49-53.
- [31] 王琳, 王宝贞, 王欣泽等. 活性炭与超滤组合工艺深度处理饮用水[J]. 中国给水排水, 2002, 18(2):1-4.
- [32] H. Guo, Y. Wyart, J. Perot, F. Nauleau, P. Moulin. Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review. *WATER RESEARCH* 44(2010)41-57.

- [33]张东升,刘振法,张利辉,闰美芳. 磁化水阻垢技术的研究现状及进展[J].河北省科学院学报, 2006, 23(1):60-62.
- [34]刘景霞,李建新,肖长发. 磁化水处理在防垢和膜分离中的应用[J].水处理技术, 2007, 33(1):4-9.
- [35]刘有昌,孙晓君. 磁化水抑垢机理的研究[J].哈尔滨工业大学学报, 2000, 32(1):86-94.
- [36]Ellingsen F T, Vik E A. A revue of scale formation with emphasis on magnetic water treatment: proc 14th World Congr Int Wat Suppl Assoc1982. Zurich SS8:12-25.
- [37]Srebrenik S, Nadiv S, Lin I J. Magnetic treatment of water-a theoretical quantum model. Magn Electric, 1993,5:71-91.
- [38]Pach L. Duncans R R. Effects of a Magnetic Field on The Precipitation of Calcium Carbonate. Journal of Materials Science Letters 15 (1996) 613-615.
- [39]Deren E.Le traitement des depots calcaires dans l'eau par leprocede CEPIL, Industrie.Les Nuisances, 1985, (91):49-52.
- [40]Wang Y, Babchin A J, Chernyi L T, et al.Rapid onset of Calcium Carbonate Crystallization Under the Influence of a Magnetic Field.Water Research, 1997, 29(3):993-940.
- [41]Higashitani K. Effects of a Magnetic Field on the Formation of CaCO_3 Particles. Journal of Colloid and interface Science,156 (1993):90-95.
- [42]Emil Chibowski , Lucyna Hol ysz, Aleksandra Szczes, MarcinChibowski ,Precipitation of calcium carbonate from magnetically treatedsodium carbonate solution.Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 225 (2003) 63-73.
- [43]F. Alimia, M.M. Tlili, M. Ben Amor, G. Maurin, C. Gabrielli,Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material.Chemical Engineering and Processing 48 (2009) 1327-1332.
- [44]黄征青,黄光斗,徐洪涛. 水的磁处理防垢与除垢的研究[J].工业水处理,2002, 1(1):5-8.
- [45]贾亮,李真,贾绍义. 磁化技术在工业水处理中的应用[J].化学工业与工程, 2006, 23(1):59-63.
- [46]罗大兵. 水的磁法处理技术-赴挪威考察见闻[J].工业水处理, 1999, 19(2):43-44.
- [47]Qahtani Haitham AI. Effect of magnetie treatmenton Gulfseawater.Desalination, 1996,107:75-81.
- [48]Vedavyasan C V. Potential use of magnetic fields-a Perspective.Desalination, 2001,134:105-108.
- [49]Graham William. Reverse Osmosis plant for water Desalination and Method for Desalination, South Africa,AP2002 2964A,1996.

- [50] 蓝惠霞,颜幼平,武秀文. 高梯度磁分离技术在饮用水处理中的研究与应用[J]. 煤矿环境保护, 2001, 15(1):17-20.
- [51] 曾尚林,曾维龙. 国内外高梯度磁分离技术的发展及应用[J].矿冶工程, 2009, 29(6):53-55.
- [52] Kobe S, Drazic G, McGuiness P J, et al. The influence of the magnetic field on the crystallization form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water treatment device. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 236(1-2):71-76.
- [53] 罗漫,陆柱. 磁场对 CaCO_3 结晶过程的影响[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(2):177-179.
- [54] 马丽霞,赵仁兴,庞立涛等. 磁场对纳滤膜分离性能影响研究[J]. 水处理技术, 2005, 31(1):20-22.
- [55] Feng Long, Anna Zhu, Xiao-lin Wang, Wan-peng Zhu. Membrane flux and CaCO_3 crystallization in the unstirred dead-end nanofiltration of magnetic solution. *Desalination* 186 (2005) 243-254.
- [56] 朱安娜,祝万鹏,王晓琳. 磁场在自来水纳滤过程中的影响机理初探[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(4):52-56.
- [57] 王磊,李靖平,张岩. 臭氧-生物活性炭-纳滤膜深度处理引用水实验研究[J]. 给水排水, 2009, 35(8):17-19.
- [58] 刘研萍,王琳,王宝贞,刘硕. 一体化纳滤设备处理生活污水的中试研究[J]. 水处理技术, 2005, 31(1): 42-43.
- [59] 侯立安,左力,靴珍珍. 纳滤膜分离技术处理饮用水的应用研究[J]. 给水排水, 2000, 26(2): 21-23.

致谢

本课题的研究工作是在王亮副教授和张朝晖副教授的亲切关怀和指导下完成的。两年半来，无论是论文选题、方案确定、具体的实验工作还是学术论文的写作、修订等方面，两位老师都倾注了大量的心血，给予了无微不至的关怀。老师“学为人师，行为世范”的表率作用，使我受益匪浅；老师的鼓励和批评永远是我前进的动力。在此衷心感谢王亮老师和张朝晖老师的关心和指导。

在本课题的研究过程中，还得到了赵斌老师、郭幸斐老师的指导和支持，对我的研究工作给予了热情的帮助，在此向他们表达我衷心的感谢。

在此还要感谢张秀涛师兄、杨阳、杨琴、李义增、刘鑫、韩少勋、吴晓娜和张琴，对我的科研工作给予的无私帮助。

感谢我的家人，他们对我生活和学习的关心与支持，使我在学校能够安心学习，更好地完成学业。

最后，感谢所有关心和帮助过我的人，向你们表示诚挚的谢意。