

水源与饮用水保障

赵焱, 武睿, 郭卫鹏, 等. 天然沸石与纳滤组合工艺处理铜突发污染的应用[J]. 净水技术, 2021, 40(4):24-30.

ZHAO Y, WU R, GUO W P, et al. Application of combined process of natural zeolite and nanofiltration for treatment of emergency copper pollution[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(4):24-30.



扫我试试?

天然沸石与纳滤组合工艺处理铜突发污染的应用

赵焱¹, 武睿¹, 郭卫鹏¹, 钟健宇², 甘振东², 梁恒²

(1. 广东粤港供水有限公司, 广东深圳 518000; 2. 哈尔滨工业大学环境学院, 黑龙江哈尔滨 150090)

摘要 纳滤工艺被广泛应用于分散式饮用水深度处理,能解决饮用水苦咸化,盐碱化或微污染等常规水处理工艺无法规避的用水风险,在长时间运行过程中还能有效应对重金属等突发污染风险。但重金属污染易加重纳滤膜污染,需要增设预处理装置加以缓冲,实现纳滤装置的长久稳定运行。而天然沸石具有良好的筛分性能和吸附性能,能够有效缓冲重金属对纳滤装置的冲击。试验以重金属铜为例,证明水中铜离子会造成纳滤不可逆污染比例增加,不利于系统稳定运行;天然沸石对铜离子有很好的吸附效果,静态吸附试验表明天然沸石对水中铜离子的最大吸附量为 3.03 mg/g,通过正交试验合理设计吸附预处理,能够有效为纳滤工艺提供安全进水,保证纳滤进水铜离子浓度低于 10 mg/L。实践工艺中,吸附预处理能有效缓解纳滤膜不可逆污染,而且吸附-纳滤组合工艺对铜离子及部分其他重金属离子表现出良好的处理效果。

关键词 纳滤 沸石 铜突发污染 吸附

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2021)04-0024-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.04.005

Application of Combined Process of Natural Zeolite and Nanofiltration for Treatment of Emergency Copper Pollution

ZHAO Yan¹, WU Rui¹, GUO Weipeng¹, ZHONG Jianyu², GAN Zhendong², LIANG Heng²

(1. Guangdong Yuegang Water Supply Co., Ltd., Shenzhen 518000, China;

2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract Nanofiltration (NF) is widely used in decentralized drinking water treatment, which can solve the water risk such as brackish water, salinization, or micro pollution of drinking water. NF can also effectively deal with emergency fouling risks such as heavy metals during long-term operations. However, NF membrane pollution is easily aggravated by heavy metal. It is necessary to add a pre-treatment device to achieve long-term stable operation of NF. The natural zeolite has good adsorption properties, which can effectively buffer the impact of heavy metals on the NF. The experiment took heavy metal copper as an example to prove that copper ion in water could increase the irreversible membrane fouling of NF. Natural zeolite had a good adsorption effect on the copper ion. The static adsorption experiment showed that the maximum adsorption capacity of natural zeolite for the copper ion in water is 3.03 mg/g. Through the orthogonal test, the adsorption pretreatment could ensure that the concentration of the copper ion in the influent of NF was less than 10 mg/L. In the practical process, the adsorption pretreatment could effectively alleviate the irreversible fouling of the NF membrane, and the combined adsorption-NF process showed a good treatment effect on the emergency pollution of the copper and some other heavy metal ions.

[收稿日期] 2019-12-25

[作者简介] 赵焱(1977—)女,博士,主要研究方向为给排水处理技术与工程应用,E-mail:zhaoy@gdlwater.com。

Keywords nanofiltration(NF) zeolite emergency copper pollution adsorption

纳滤工艺由于其产水水质稳定,自动化集成化程度高,近年来广泛应用于分散式的饮用水深度处理难点,尤其针对饮用水苦咸化、盐碱化和微污染等安全风险^[1]。随着纳滤工艺的发展,对其进行优化和进一步改造的研究也从未停止,尤其是围绕膜污染的控制和缓解研究^[2]。纳滤工艺主要应用于常规工艺难以去除的无机盐污染,包括各类重金属,在浓缩过程中,这些无机盐会在膜面形成结晶污染^[3]。为应对重金属类污染的危害,纳滤装置前应预设针对重金属进行筛分吸附的预处理手段^[4]。

水中可能存在的重金属种类繁多,各类重金属理化性质不一,其中“五毒”重金属 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 As^{3+} 是影响人民饮用水安全的新风险。由于 Cu^{2+} 对人体危害较轻,不及其他重金属,其治理程度及要求也同样弱化,导致 Cu^{2+} 在人们生活环境中污染范围最广,污染程度最深,污染时间最长,因此,理解 Cu^{2+} 重金属对纳滤的影响十分重要^[5]。另一方面,刘有才等^[6]对近年来重金属污染的处理方式进行总结,包括化学沉淀、电化学、离子交换、吸附法、膜技术及一些生物处理方法。其中,吸附法作为纳滤装置预处理较为合理,工艺简单,装备易模块化。天然沸石由于其价格低廉,储备量大,一般在水处理中以一次性吸附柱的形式存在,吸附饱和后直接换取新沸石。近年来相关研究对沸石进行改性,极大地增强其吸附、脱附和再生能力,有较大可能成为新一代性价比较高的滤料^[7]。因此,以天然沸石为预处理,结合纳滤工艺,在重金属突发污染条件下保证产水安全,有着较大的潜在应用价值。

1 试验与方法

1.1 试验概述

1.1.1 试验用水

试验采用自来水自配模拟苦咸水,总溶解性固体(TDS)浓度为 2 500 mg/L,硬度(H)为 1 300 $CaCO_3$ mg/L,硫酸盐浓度为 560 SO_4^{2-} mg/L。

1.1.2 试验材料

天然沸石, $d_{10} = (0.3 \pm 0.05)$ mm, $K_{80} = 1.8$ 。MICRODYN NADIR UF150 超滤膜,聚醚砜膜,截留分子量 150 000 kDa,膜片厚度为 0.21~0.25 mm,疏水性较强,置于超滤杯,膜片有效过水区域为直径

6.5 cm 的圆。陶氏 NF90 纳滤膜,聚酰胺复合膜,截留分子量 90 kDa,最高运行温度 45 °C,最高运行压力 4.1 MPa,清洗 pH 值为 1~13,在 500 mg/L $CaCl_2$, 0.48 MPa, 25 °C, 15%回收率下,出厂膜通量为 29.25 L/($m^2 \cdot h$),置于 CF042D 纳滤膜组件,膜片有效过水面积为 5.5 cm×7 cm。

1.1.3 试验装置

试验所用装置如图 1 所示,主要包括吸附、超滤、纳滤 3 部分,既用于吸附-超滤-纳滤组合处理,也可拆分后进行单独部分试验。吸附系统即为简便式沸石吸附柱,超滤膜件采用超滤杯,经蠕动泵抽吸过滤产水,纳滤系统采用 CF042D 膜组件,由计量泵供压错流过滤产水,错流部分经恒温器稳定水温,设定产水回流以控制回收率。

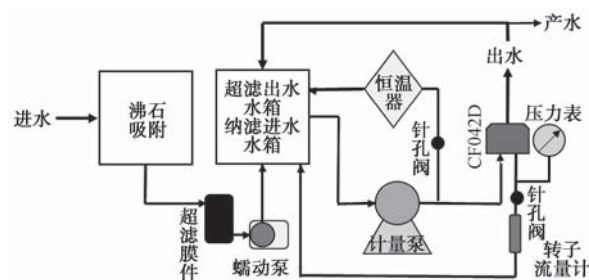


图 1 装置示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of the Device

1.1.4 试验工况

铜污染试验配制铜浓度分别为 1.0、5.0、10.0、20.0 mg/L 的原水,无吸附处理,纳滤运行压力为 0.75 MPa,错流速率为 0.10 m/s,回收率为 15%,膜通量由电子天平测算,运行周期为 40 h。

沸石吸附性质评估试验中,静态吸附试验取 100 mL 不同浓度铜污染溶液分别置于烧杯中,各投加沸石 100 g, 25 °C 下震荡 4 h;动态吸附试验设置 9 组,分别考察进水负荷、沸石量和流速的影响,各试验周期 3 h,水力停留时间为 3 min,吸附柱 L/D 为 5.5,沸石级配 0.1~1 mm。

组合工艺试验中,吸附柱工况同动态穿透试验;超滤试验膜通量 570 L/($m^2 \cdot h$),运行压力为 0.04 MPa;纳滤试验运行压力为 0.75 MPa,错流速率为 0.1 m/s,回收率为 15%,膜通量由电子天平实测体积换算。

1.2 检测方法

金属阳离子:钠、钾、钙、镁、重金属离子使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行检测。

阴离子:硫酸根、氯离子使用离子色谱进行检测。

H :使用钙镁离子浓度进行折算后得出水体硬度指标。本次试验使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对溶液中金属离子进行检测,硬度计算如式(1)。

$$H = \left(\frac{C_{Ca^{2+}}}{40} + \frac{C_{Mg^{2+}}}{24} \right) \times 100 \quad (1)$$

其中: H ——硬度, $CaCO_3$ mg/L;

$C_{Ca^{2+}}$ —— Ca^{2+} 浓度, mg/L;

$C_{Mg^{2+}}$ —— Mg^{2+} 浓度, mg/L。

TDS:取 10 mL 的样液,置于坩埚中称重,放置于 100~110 °C 烘箱中,持续烘干 2 h 后,冷却后称重,根据重量差及样液体积进行计算,如式(2)。

$$C_{TDS} = \frac{W_1 - W_0}{10} \times 1000 \quad (2)$$

其中: C_{TDS} ——TDS 浓度, mg/L;

W_1 ——冷却后蒸发皿重量, g;

W_0 ——蒸发皿初始重量, g。

膜通量:使用分析天平每隔 6 s 记录纳滤装置产水体积,计算体积差 ΔV mL,结合超滤膜片为半径 3.25 cm 的圆形,计算如式(3)。

$$J = \frac{Q}{S} = \frac{\Delta V}{S \Delta t} \quad (3)$$

其中: J ——膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

Q ——每秒产水体积, L;

S ——超滤膜片面积, m^2 ;

Δt ——间隔时间, s;

ΔV —— Δt 时间产水体积差, mL。

在该试验中, J 计算结果为 189.91 $L/(m^2 \cdot h)$ 。

1.3 分析方法

1.3.1 Langmuir 吸附等温线拟合分析

Langmuir 吸附等温线是 6 种吸附等温线中的 I 型吸附等温线,基于朗格缪尔单层可逆吸附过程的推导,是微孔硅胶、沸石、炭分子筛等材料的常见吸附模型,其线性化拟合模型如式(4)。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

其中: C_e ——平衡浓度, mg/L;

q ——吸附量, mg/g;

b ——Langmuir 平衡参数, L/mg;

q_{\max} ——饱和吸附量, mg/g。

将试验实测的(C_e, q)数据组处理为 $\left(\frac{C_e}{q}, C_e\right)$ 数据组,进行散点线性回归分析,得到典型线性回归方程,即式(5)。利用对应系数法可以建立方程,即式(6)。

$$\frac{C_e}{q} = A + BC_e \quad (5)$$

$$B = \frac{1}{q_{\max}} \quad (6)$$

通过式(6)即可得出沸石饱和吸附量 q_{\max} 。

1.3.2 膜污染分析

膜污染阻力分析是表征膜污染情况的一种手段,根据实测的膜通量和跨膜压力,可以计算出运行过程中纳滤系统的阻力情况,并观测变化情况,分析膜污染的变化。计算过程运用式(7)——达西公式(Darcy Law)进行计算。

$$J = \frac{3\ 600\ 000 \Delta P}{\mu R_t} \quad (7)$$

式中: ΔP ——跨膜压力, Pa;

μ ——介质黏度系数, Pa·s;

R_t ——膜总阻力, m^{-1} ;

在实测出过膜流量和跨膜压力后,查询相关组件的膜面积,即可计算出膜通量,黏度系数根据温度查询。

根据式(7)可以计算出各个时期的膜污染阻力。物理清洗前,根据式(8),膜总阻力 R_t 是由膜自身阻力 R_m 、膜可逆阻力 R_r 和膜不可逆阻力 R_{ir} 构成。在经过物理清洗后,根据式(9),膜总阻力 R_t 由膜自身阻力 R_m 和膜不可逆阻力 R_{ir} 构成。同时由纳滤装置起始运行数据,可以计算膜自身阻力 R_m ,从而推算出 3 种阻力占比构成情况。同理,通过化学清洗可以将阻力分为自身阻力 R_m 、滤饼层阻力 R_c 和膜孔阻塞阻力 R_p 。

$$R_t = R_m + R_r + R_{ir} = R_m + R_c + R_p \quad (8)$$

$$R_t = R_m + R_{ir} = R_m + R_p \quad (9)$$

其中: R_m ——膜阻力, m^{-1} ;

R_r ——可逆阻力, m^{-1} ;

R_{ir} ——不可逆阻力, m^{-1} ;

R_c ——滤饼层阻力, m^{-1} ;

R_p ——膜孔阻塞阻力, m^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 铜污染对纳滤运行情况的影响

实时测定的膜通量能够描述纳滤运行情况,但在污染过程中,纳滤膜阻力表现为产水流量下降和运行压力升高。显然,膜通量曲线仅能展现产水流量的变化情况,对压力变化的描述有所欠缺。因此,定义膜比通量,即纳滤膜通量与运行压力的比值,单位为 $L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$ 。将膜通量曲线转化为膜比通量曲线,对纳滤膜污染描述更为全面和贴切。图 2 展示了不同浓度重金属负荷进水且无吸附处理的条件下,纳滤膜比通量的变化情况。

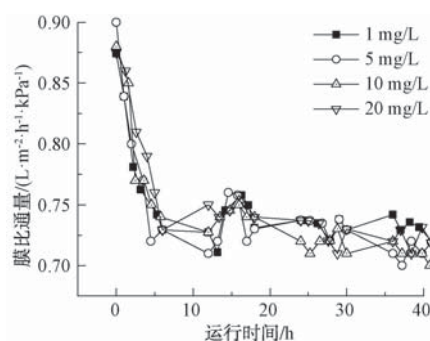


图 2 运行时间-膜比通量变化曲线

Fig. 2 Changing Curves of Membrane Specific Flux

由图 2 可知,不同浓度重金属负荷对纳滤膜比通量影响较小,运行前期均出现浓差极化,在经过 40 h 的运行后,4 组试验膜比通量均从 $0.75 L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$ 微弱下降到 $0.70 L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$,不投加阻垢剂的前提下,膜比通量下降率约 6.67%。铜污染会造成纳滤膜膜比通量下降,但其下降速率与铜污染负荷大小相关性不强。为探究膜阻力情况,对 4 组试验纳滤膜进行阻力测算,结果如表 1 所示。

根据阻力计算式(7)以及阻力构成分布式(8)~式(9),可以计算出运行过程中的膜阻力及其组成情况。由表 1 可知,纳滤膜阻力以 R_m 为主,均占 65% 以上,因此,在膜比通量变化中难以看到明显趋势。但计算结果显示,膜不可逆阻力与污染负

表 1 膜阻力构成分析

Tab. 1 Analyse of Membrane Resistance Composition

污染负荷 $/(mg \cdot L^{-1})$	R_{ir} $/(10^{14} m^{-1})$	R_r $/(10^{14} m^{-1})$	R_m $/(10^{14} m^{-1})$	R_t $/(10^{14} m^{-1})$
1	0.06	0.65	1.77	2.48
5	0.09	0.71	1.79	2.59
10	0.11	0.63	1.78	2.52
20	0.14	0.68	1.75	2.57

荷呈现正相关趋势。相关研究表明,纳滤膜短期处理重金属污染水体后,水力清洗膜通量可恢复 84%,化学清洗则可恢复 94%。而李文凤等^[8]使用纳滤膜短期处理有机物污染水体,经化学清洗可恢复至 99% 以上。因此,重金属长时间或多频次的污染易加速纳滤膜不可逆损坏,需要针对化的预处理手段进行缓冲。

2.2 沸石对铜离子的静态吸附

应用天然沸石作为突发污染的预处理技术,需要了解其对铜离子的吸附性能,以合理计算设计预处理吸附的相关参数。静态吸附试验主要计算沸石静态吸附量,评估沸石对铜的吸附能力。试验数据如表 2 所示。

表 2 25 °C 下天然沸石对 Cu^{2+} 等温吸附结果

Tab. 2 Experiments of Natural Zeolite Adsorption of Cu^{2+} under 25 °C

初始浓度 C_0 $/(mg \cdot L^{-1})$	平衡浓度 C_e $/(mg \cdot L^{-1})$	吸附量 q $/(mg \cdot g^{-1})$	吸附率 Y
1	0.502 8	0.049 72	49.71%
5	2.804 6	0.219 54	43.91%
10	5.810 6	0.418 94	41.89%
25	15.134	0.986 6	39.47%
50	32.353	1.764 7	35.29%
100	79.061	2.093 9	20.94%

经过 4 h 震荡后,在较低浓度下天然沸石能够对 Cu^{2+} 保持约 40% 的静态吸附能力,相关文献中经过改性的天然沸石能对 Cu^{2+} 吸附达到 95% 甚至 99%^[9]。该试验中,40% 的吸附能力并不低,因为静态吸附的动力学条件与实际应用中的穿透型动态吸附有所差异,其主要用于评估天然沸石质量,并与动态吸附试验进行对照后推导沸石所需量^[10]。图 3 是沸石对 Cu^{2+} 在 25 °C 下的吸附等温线,形态上符合沸石类静态吸附曲线,与 Langmuir 模型进行拟合,

求得本次试验天然沸石 q_{\max} 。Langmuir 曲线拟合如图 4 所示。

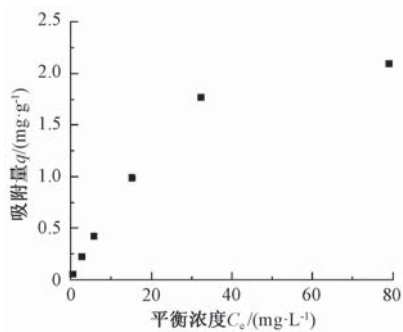


图 3 天然沸石对 Cu^{2+} 在 25 °C 下静态吸附曲线

Fig. 3 Curve of Natural Zeolite Adsorption of Cu^{2+} under 25 °C

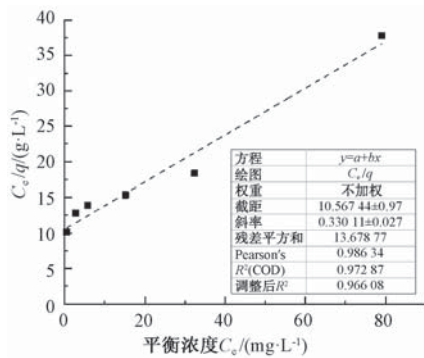


图 4 Langmuir 模型线性拟合结果

Fig. 4 Linear Fitting Results of Langmuir Model

拟合得出的结果为 $y = 10.56744 + 0.33011x$, R^2 为 0.97884, 线性拟合程度较好。根据对应系数法则, 可以列出式(10)。

$$\frac{1}{q_{\max}} = 0.33011 \quad (10)$$

由此, 解得沸石天然 q_{\max} 约为 3.03 mg/g。

2.3 动态吸附试验

在静态吸附特性的基础上, 沸石动态穿透试验主要通过正交试验可以分析出 3 种因素对沸石吸附能力影响的大小, 在设计沸石吸附柱过程中提出应关注的侧重点, 正交试验采用 3 因素(吸附进水流量、吸附剂量、进入浓度负荷)3 水平正交试验, 试验结果如表 3 所示。

通过对计算表格的分析, 根据 R 的大小排序, 得出沸石量是影响沸石吸附效果的主要因素, 其次是进水浓度负荷, 最后是液体通过天然沸石的流速。因此, 对应急处理重金属污染的沸石吸附装置, 应以

表 3 天然沸石动态吸附正交试验组别与计算分析
Tab. 3 Orthogonal Test and Analysis of Cu^{2+} Adsorption

试验序列	流量 / (mL·s ⁻¹)	沸石量/g	浓度负荷 / (mg·L ⁻¹)	试验结果 ^① /min
1	0.4	20	90	108
2	0.4	25	100	119
3	0.4	30	110	104
4	0.5	20	100	50
5	0.5	25	110	88
6	0.5	30	90	122
7	0.6	20	110	60
8	0.6	25	90	110
9	0.6	30	100	115
I ^②	331	218	340	
II	260	317	284	
III	285	341	252	
K_1 ^③	110.3	72.7	113.3	$T=876$ ^④
K_2	86.7	106.7	94.7	
K_3	95	113.7	84	
R	23.6	41	29.3	

注: ^① 试验结果指该组动态穿透试验中, 出水 Cu^{2+} 浓度达到浓度负荷的 80% 时所经历的时间; ^② I、II、III 为该同一水平试验结果的总和; ^③ K_1 、 K_2 、 K_3 为该同一水平试验结果的均值; ^④ T 为试验结果总量

天然沸石吸附量为主要设计基准, 推算沸石用量, 其次用装置水力停留时间与用户日常供水流量进行校核。

经计算, 动态吸附下穿透吸附量比静态吸附的饱和吸附量小。一方面, 静态吸附原位混合, 接触充分且接触时间长导致吸附量较高; 另一方面, 动态吸附的吸附柱可能存在沿壁短流, 导致加速穿透。预设的沸石吸附柱更接近于动态吸附的过程, 在预设过程中主要参考动态吸附量。当重金属污染较为严重时 (>10 mg/L), 将向取水口投加一定量的天然沸石, 此时可用静态吸附量进行沸石量的估算。

根据静态吸附和动态穿透试验, 对比选取动态吸附试验中第 8 组试验对吸附工况进行详细计算, 第 8 组动态吸附曲线如图 5 所示。

穿透曲线中穿透时间高于 40 min 时, 穿透浓度就已超过 5 mg/L, 会对后续纳滤装置产生危害。这个结果也与相同条件下的静态吸附量的变化吻合, 如图 5 所示。因此, 将其运行至 40 min 的工况点作为临界工况点进行装置预设。

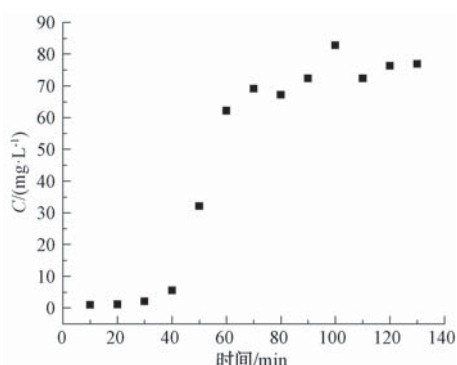


图5 动态穿透曲线

Fig. 5 Curve of Dynamic State Penetration

第8组试验中,沸石量为25 g,沸石厚度18 cm,过滤流量为0.6 mL/s,进水负荷90 mg/L,临界工况点出水浓度5.54 mg/L,运行时间40 min,出水体积1.44 L,水力停留时间53 s。假设出水体积的1.44 L均为5.54 mg/L的浓度(实际上低于此值),可计算沸石吸附量为4.865 mg/g,即 $1.44 \times (90 - 5.54) / 25$ 。假设出水浓度均为0 mg/L,则得到吸附量为

5.184 mg/g。沸石实际吸附量必然为4.865~5.184 mg/g。设计的沸石吸附量越大,吸附柱中沸石用量就越小,为保障运行安全,应尽可能选择小的吸附量,因此取4.865 mg/g。以上为沸石动态吸附试验额定工况,接下来以进水流量 $1 \text{ m}^3/\text{h}$,进水负荷10 mg/L为例进行工况放大。

试验条件为进水流量 $1 \text{ m}^3/\text{h}$,进水负荷10 mg/L,沸石工作时长24 h。沸石用量为44 398.76 g,即 $1000 \times (10 - 1) \times 24 \div 4.865$,取45 kg。沸石比重 $2.3 \text{ g}/\text{cm}^3$,则沸石体积约为 20000 cm^3 ,根据小试计算沸石厚度为154 cm,水力停留时间为72 s。

2.4 吸附-纳滤组合工艺运行效果

在深入理解沸石对铜离子吸附特性的基础上,根据动态穿透试验结果设计了吸附-纳滤组合工艺,考察组合工艺面对突发污染时去除水中重金属的效果。原水采用总TDS约2300 mg/L的苦咸水作为基底,添加 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 的饮用水模拟水体重金属污染。试验结果如表4所示。

表4 吸附-纳滤组合工艺对重金属离子去除效果

Tab. 4 Effect of Combined Process of Adsorption-NF on Heavy Metal Ions Removal

指标	进水浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附柱出水浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	纳滤出水浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均去除率
Cd^{2+}	0.033~0.281	0.031~0.219	0.0007~0.0038	98.57%
Zn^{2+}	4.021~40.185	1.213~9.845	0.0095~0.0712	98.82%
Mn^{2+}	0.413~4.585	0.397~4.210	0.0141~0.0682	98.35%
Cu^{2+}	5.198~19.875	1.078~5.162	0.0158~0.0823	99.61%
Pb^{2+}	0.051~0.419	0.048~0.356	0.0031~0.0082	97.59%
Cr^{6+}	0.211~1.663	0.185~1.234	0.0008~0.0079	99.53%
H	573~926	481~863	17~25	97.24%
TDS	1950~2680	1730~2240	67~85	96.69%

由表4可知,沸石吸附-纳滤组合工艺对于重金属离子去除效果显著,重金属离子去除率达到97.9%~99.4%,铜离子的去除效果甚至达到99.61%。其中,吸附柱对高浓度的重金属去除效果明显,能将进水重金属浓度有效控制在10 mg/L,有效保障后续双膜工艺的正常运行。而组合工艺运行情况下,纳滤膜膜阻力变化情况如图6所示。

两组膜总阻力在经过约40 h的运行后,吸附预处理组的纳滤膜总阻力达到 $2.42 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$,无吸附预处理组的纳滤膜阻力达到 $2.55 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$,短期运行内两者已出现 $0.13 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$ 的阻力差,占初始稳定阻力 $2.43 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$ 的5.35%。

如图7~图8所示,进一步对膜阻力进行分析可知,有无吸附预处理对纳滤膜 R_m 、 R_r 及 R_c 影响不

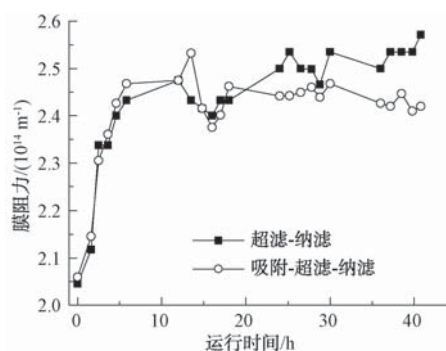


图6 纳滤膜阻力变化曲线

Fig. 6 Changing Curves of Membrane Resistance

大。但 R_{ir} 与 R_p 有显著不同, R_{ir} 由 $0.23 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$ 降至 $0.1 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$, R_p 由 $0.18 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$ 降至 $0.06 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$ 。阻力分布上来说,吸附预处理后 R_{ir} 占比

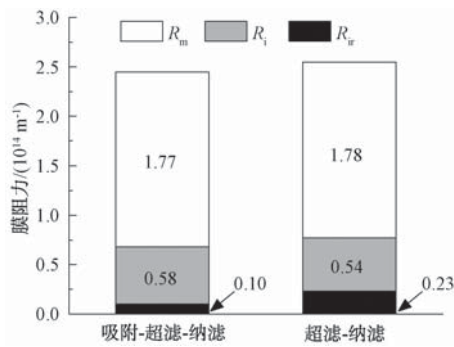


图7 可逆与不可逆膜污染分析

Fig. 7 Analysis of Reversible and Irreversible Membrane Fouling

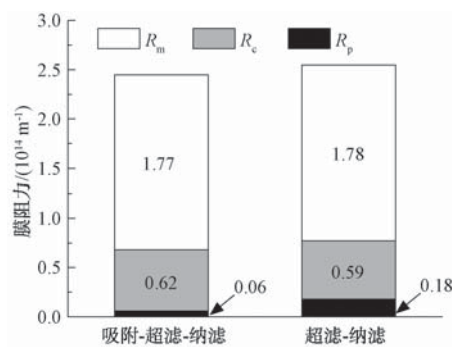


图8 滤饼层阻力与膜孔阻塞阻力分析

Fig. 8 Analysis of Cake Layer Resistance and Membrane Blocking Resistance

4.08%, R_p 占比 2.45%; 无吸附预处理 R_{ir} 占比 9.01%, R_p 占比 7.05%。显然,在膜污染层面上,吸附预处理可有效缓解纳滤膜的不可逆污染,减少纳滤膜孔内的重金属污染累积,保护纳滤膜不受突发污染影响,有利于纳滤膜的长期稳定运行。

3 结论

(1)纳滤工艺能在重金属突发污染时保障出水安全,但重金属突发污染造成的膜阻力以不可逆污

染阻力为主,存在缩短装置寿命的风险。

(2)试验证实,天然沸石静态饱和吸附量约为 3.03 mg/g,动态穿透临界吸附量 4.87 mg/g。前者可用于原位投加沸石吸附剂量计算,后者可用于沸石吸附柱沸石量预设计算。

(3)吸附-纳滤组合工艺对 Cu^{2+} 去除效果显著,去除率达到 99.61%,天然沸石吸附柱可控制纳滤工艺重金属进水浓度在 10 mg/L 以下。

(4)吸附预处理可有效缓解纳滤膜受到的不可逆污染,有利于纳滤膜的长期稳定运行。

参考文献

- [1] 赵伟业,李星,杨艳玲,等.超滤-纳滤双膜工艺深度净化饮用水效能试验研究[J].中南大学学报(自然科学版),2018,49(4):1018-1024.
- [2] 王云波,谭万春.沸石的结构特征及在给水处理中的应用[J].净水技术,2007,26(2):21-24.
- [3] 赵果.纳滤膜苦咸水软化分离性能及膜面污染研究[D].新乡:河南师范大学,2018.
- [4] 田晓媛.纳滤/反渗透膜技术处理高盐废水及高浓度重金属废水的研究[D].湘潭:湘潭大学,2014.
- [5] 杜兆林.河流突发铜污染应急吸附技术研究及处置决策分析[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [6] 刘有才,钟宏,刘洪萍.重金属废水处理技术研究现状与发展趋势[J].广东化工,2005(4):36-39.
- [7] 杨莹琴,马稳,马万山.多孔质天然沸石颗粒吸附剂对铜离子的吸附及再生[J].非金属矿,2004(2):44-45,48.
- [8] 李文凤.纳滤膜水处理过程中膜污染分析及膜过滤特性研究[D].西安:西安建筑科技大学,2008.
- [9] 陈岳深,陈梓炜,熊德信,等.钙基蒙脱石、天然沸石对废水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J].肇庆学院学报,2018,39(5):46-53.
- [10] 姚咏歌.液/固体系 Cu^{2+} 离子吸附反应的特征曲线与自由能变研究[D].长沙:中南林业科技大学,2013.

(上接第5页)

参考文献

- [1] 徐亚同,谢冰.废水生物处理的运行和管理[M].2版.北京:中国轻工出版社,2009.
- [2] 赵庆祥,徐亚同.废水处理工[M].北京:劳动与社会保障出版社,2005.
- [3] 徐亚同,史家梁.废水生化处理[M].上海:同济大学出版

- 社,1999.
- [4] 徐亚同,史家梁,张明.污染控制微生物工程[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [5] 史家梁,徐亚同.环境微生物学[M].上海:华东师范大学出版社,1993.
- [6] 徐亚同.废水中氮磷的处理[M].上海:华东师范大学出版社,1995.