

两种膜的前端处理技术减缓膜污染的试验研究

许航, 陈卫, 孙敏, 王维红, 许旻

(河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要:通过超滤膜过滤粉末活性炭预处理长江水和混凝沉淀预处理太湖水的上清液试验, 比较各工艺中有机物极性含量的变化, 结合膜的扫描电镜照片, 探讨粉末活性炭和混凝沉淀预处理技术对膜污染的减缓作用。结果表明, 疏水性有机物是造成膜污染的主要因素, 亲水性有机物对膜污染的影响较小。超滤膜分别过滤经 20 mg/L 投量的粉末活性炭预处理的长江水样和 25 mg/L 投量的聚合氯化铝预处理的太湖水样时, 相比直接过滤 2 种原水, 超滤膜反洗后膜通量可有效恢复。粉末活性炭和混凝沉淀预处理后, 膜表面形成的滤饼层较松散, 易被周期性反洗排出膜组件, 滤饼层可阻止疏水性有机物直接沉积在膜表面, 减缓超滤膜污染, 同时也可提高超滤膜出水的化学安全性。

关键词:超滤膜; 膜污染; 前端处理; 粉末活性炭; 混凝沉淀

中图分类号: TU 991.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2012)01-0108-05

Effect of Two Pretreatment Techniques on Preventing Membrane Fouling

XU Hang, CHEN Wei, SUN Min, WANG Wei-hong, XU Min

(Environmental Science College of Hohai University, Nanjing, 210098, P. R. China)

Abstract: Ultrafiltration membrane was used to filter the Yangtze River water by powder activated carbon (PAC) pretreated, such as Tai Lake water by coagulation-sedimentation pretreatment. The changes of organic polar content were compared in each process. Combined with the scanning electron microscope (SEM) photographs of the membrane, the mechanism of slowing down membrane fouling by PAC and coagulation-sedimentation pretreatment was studied. The results showed that hydrophobic organic compounds were the main factors of membrane fouling, while hydrophilic organics had less impact. When the dosing quantity of PAC filtered by ultrafiltration membrane was 20 mg/L to pre-treat the water samples of Yangtze River, and that of polyaluminium chloride was 25 mg/L for the pretreatment of Tai Lake water samples, the flux could be recovered effectively after backwashing compared with filtering the two raw water directly. The cake layer formed on the surface of the membrane was looser after pretreatment, and could be discharged easily by periodic backwashing. The cake layer could prevent hydrophobic organic matters deposit on the surface of membrane directly, which will slow down the membrane fouling and improve the chemical safety of the membrane effluent.

Key words: ultrafiltration membrane; membrane fouling; pretreatment; powder activated carbon; coagulation and sedimentation

超滤膜处理的饮用水水质优于传统的饮用水处理工艺, 在饮用水领域的应用正得到越来越多的重视。超滤膜过滤在饮用水处理中所遇到的最重要问

题是膜污染, 膜污染会引起通量下降或膜压差上升, 导致运行费用和制水成本的增加。有研究结果表明, 有机物的极性如亲疏水性特性对膜污染的影响

收稿日期: 2011-03-28

基金项目: 国家博士后基金(20100481083)

作者简介: 许航(1981-), 男, 博士, 主要从事水处理技术研究, (E-mail)xuhang810826@sina.com。

陈卫(通讯作者), 女, 教授, 博士生导师, (E-mail)cw5826@hhu.edu.cn。

很大。T. Carroll 等人^[1]认为造成膜通量下降的主要有机物组分是中性亲水性有机物;Lin 等人^[2]进行了相同的试验,得出了与 T. Carroll 一致的结论。但也有些研究者认为,造成膜污染的主要是有机物中的疏水性有机物,James 等人^[3]对纳滤膜的试验表明:疏水性的有机物是引起通量下降的主要因素,董秉直等人^[4]研究发现亲水性有机物仅造成通量的缓慢下降,而造成通量急剧下降的主要有机物组分是疏水性有机物。由此可见,有机物特性对超滤膜的膜污染尚未成定性,超滤过程中膜污染的生成是不可避免的,但通过有效的技术手段可延缓膜污染进程,其中一个重要思路就是降低进入膜组件的有机物含量^[5-14]。因此,超滤膜在市政给水领域的应用时,合理选择前端处理技术就显得尤为重要了,该研究以亲水性有机物为主的长江原水和以疏水性有机物为主的太湖原水为处理对象,分别选用粉末活

性炭和混凝沉淀作为主要的前端处理技术,利用有机物的极性分级试验,结合电镜照片对比分析 2 种前端处理技术减缓膜污染的效果,为超滤膜在市政给水领域的应用提供科学依据。

1 试验条件及方法

1.1 试验装置及膜组件

试验超滤膜装置流程如图 1 所示。将粉末活性炭或混凝预处理后的上清液投加到原水箱内,通过原水泵注入膜组件,采用死端恒压式过滤。周期过滤结束后,进行正、反冲洗。正洗和反洗用水均采用膜过滤水。本试验超滤膜为海南立升膜公司提供的 PVC 合金中空纤维膜,切割有机物相对分量为 10 万道尔顿,膜有效面积为 0.1 m²。超滤膜装置工作流程见图 1。

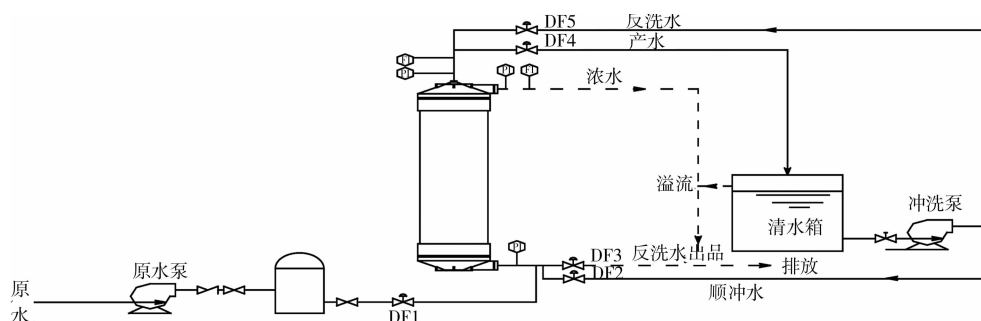


图 1 超滤膜试验装置工作流程图

每组工况试验前,首先测定新膜的纯水通量 J_0 。由于每张新膜的纯水通量都略有不同,为了便于比较每个工况的效果,将实际测定的通量 J_p 与纯水通量 J_0 之比 J_p/J_0 作为比通量。

1.2 试验水样

试验用水分别取自长江南京段某取水口和太湖某水厂取水口,太湖原水中有有机物含量较高,其 DOC 含量基本是长江原水的 2 倍,水样水质参数见表 1。

表 1 试验原水水质

水样	浊度/ NTU	温度/ °C	pH 值	DOC/ (mg · L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹
长江水	12.3	16.8	7.1	3.04	0.049
太湖水	55.4	17.1	7.6	5.82	0.118

1.3 试验方法

长江原水的水样中投加粉末活性炭,投量为 20 mg/L。水样通过六联搅拌机搅拌吸附 1 h,取上清液收集到超滤膜装置的进水箱,直至进水箱水样体积为 45 L 时开始过滤。太湖水的水样采用混凝沉

淀预处理,1 L 水样投加 25 mg 聚合氯化铝,混凝搅拌机设置为:200 r/min 搅拌 1 min,60 r/min 搅拌 6 min,30 r/min 搅拌 7 min,静沉 20 min 取样至超滤膜原水箱,直至水箱水样体积为 45 L 时开始过滤。同时分别进行了超滤膜直接过滤长江原水和太湖原水的对比试验。

采用固相萃取法对有机物成分进行分级,具体方法如下:将 1 g 树脂装入吸附柱压实,水样通过各吸附柱的流速控制在 3~5 mL/min,分别用 1 M 的 NaOH 和 1 M 的 HCl 溶液调节 pH 值。将 pH 值调至 2.0 并用 0.45 μm 微滤膜过滤后的水样,通过 DAX-8 树脂吸附柱,吸附在 DAX-8 树脂的溶解性有机物是强疏水性有机物(VHA);通过 DAX-8 树脂吸附柱的试验水样,再通过 XAD-4 树脂吸附柱,吸附在 XAD-4 树脂的溶解性有机物为弱疏水性有机物(SHA);将通过 XAD-4 树脂吸附柱的试验水样 pH 调至到 8,用 IRA-958 树脂吸附柱进行吸附,被 IRA-958 吸附的有机物是极性亲水性有机物(CHA);在任何柱子上不吸附的物质为亲水中性有

有机物(NEU)^[15]。分离流程图见图2。

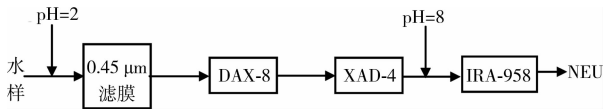


图2 有机物在超滤膜工艺中不同工序的分布

2 结果与讨论

2.1 粉末活性炭吸附对膜污染的减缓作用

图3可知,超滤膜直接过滤原水时,起始阶段超滤膜比通量下降相比粉末活性炭预处理后过滤水样要缓慢,但当过滤完2.5 L水样后,直接过滤原水的超滤膜比通量下降速率要快于粉末活性炭预处理后水样,过滤完8 L水样后,直接过滤原水的超滤膜比通量下降到0.79,粉末活性炭预处理后的超滤膜比通量下降到0.82。

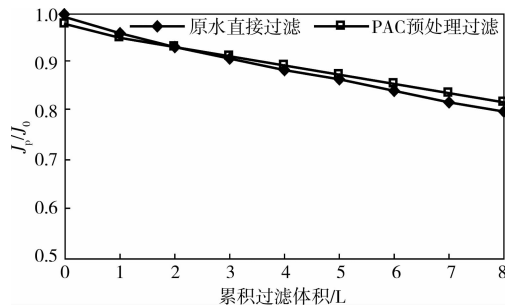


图3 粉末活性炭预处理对超滤膜比通量的影响

超滤膜是否受到污染,除了考察膜过滤过程中的比通量变化外,更重要的是考察反冲洗后的膜通量的恢复。图4为2种工艺情况下超滤膜运行过程中的通量变化。在直接过滤原水的情况下,水力清洗无法将通量恢复到初始通量,随着过滤的进行,过滤通量呈下降趋势。投加20 mg/L的粉末活性炭预处理后,通量明显比直接过滤的高,经水力清洗后,通量迅速恢复到初始通量。这表明投加粉末活性炭能有效地提高膜过滤通量,有效减缓膜污染。

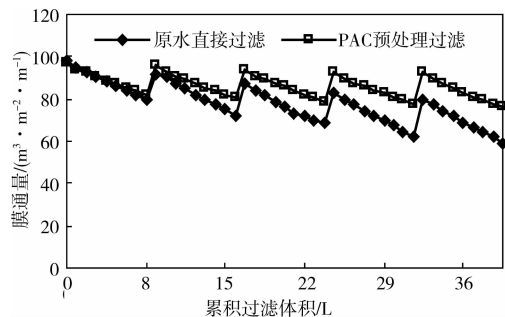


图4 粉末活性炭预处理对膜通量和水力清洗的影响

图5为粉末活性炭预处理及膜处理后有机物极

性分布情况。可以看出,粉末活性炭对NEU和CHA类亲水性有机物的去除效果明显优于VHA和SHA类疏水性有机物,亲水有机物分子量比疏水性物质小,更易进入粉末活性炭的孔道中被吸附去除。超滤膜截留的有机物以疏水性有机物VHA和SHA为主,疏水性有机物易与金属离子形成大于膜孔径的络合物从而易被膜截留。粉末活性炭作为前端处理后,在膜的表层形成滤饼层,阻止疏水性有机物进入膜组件,减缓膜污染,同时提高了有机物去除效果,保证了出水的安全性。

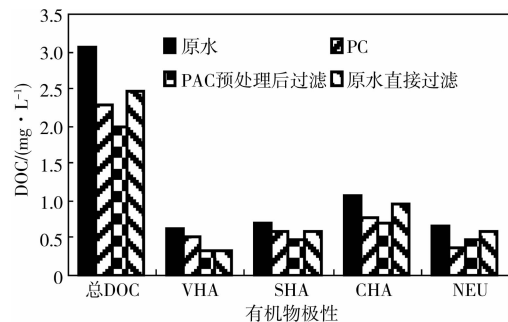


图5 粉末活性炭预处理及膜处理后有机物极性分布

2.2 混凝沉淀对膜污染的减缓作用

图6可知,太湖原水直接被过滤时,超滤膜比通量下降迅速,过滤累积体积8 L后,比通量下降到0.48。水样经混凝预处理后,超滤膜过滤后的比通量下降趋势有所减缓,过滤结束后,比通量下降到0.69。

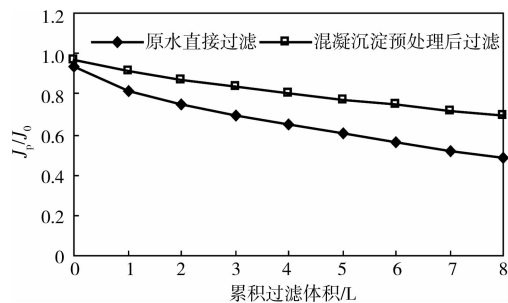


图6 混凝沉淀预处理对超滤膜比通量的影响

图7为混凝沉淀预处理对膜通量和水力清洗效果的影响。超滤膜直接过滤太湖原水时,周期过滤超滤膜的通量下降幅度大,水力清洗后超滤膜的通量恢复效果有限,膜的不可逆污染严重。超滤膜到第3个周期过滤结束后,膜通量由起始的 $93.1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下降到 $14.6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,下降了84.32%。混凝沉淀预处理后,超滤膜周期过滤通量下降32.22%左右,水力清洗后跨膜压差可有效恢复,随着过滤和反洗的不断进行,通量下降有所减缓。

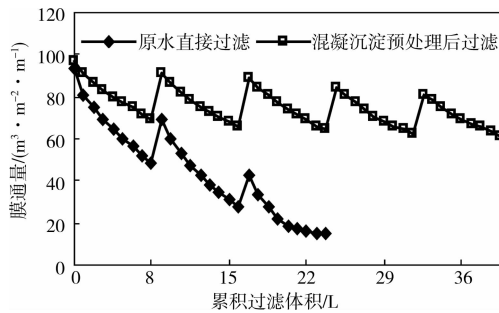


图 7 混凝沉淀预处理对膜通量和水力清洗的影响

图 8 为太湖水试验各工艺环节出水中有机物极性分布情况。太湖原水中有机物含量较高,其 DOC 含量基本是长江原水的 2 倍,主要为疏水性有机物。混凝沉淀主要去除水中 VHA 和 SHA 类有机物,亲水性有机物去除相对较小,超滤膜进一步去除的主要也是疏水性有机物,混凝沉淀-超滤膜整体对 VHA、SHA、CHA 和 NEU 的去除率分别为 59.55%、43.84%、12.82% 和 20.56%。超滤膜直接过滤原水时,由于原水中疏水性有机物含量相对较高,大量疏水性有机物被超滤膜截留,超滤膜对原水中 VHA、SHA、NEU 和 CHA 去除率分别为 62.73%、25.51%、9.78% 和 9.71%。超滤膜前端的混凝沉淀处理降低了水中疏水性有机物的含量,降低了疏水性有机物污染超滤膜的机率。

2.3 膜扫描电镜照片观察

图 9 为 PVC 合金膜新膜表面、内部结构和膜过滤水样后的扫描电镜照片,A 和 B 图可见超滤膜由

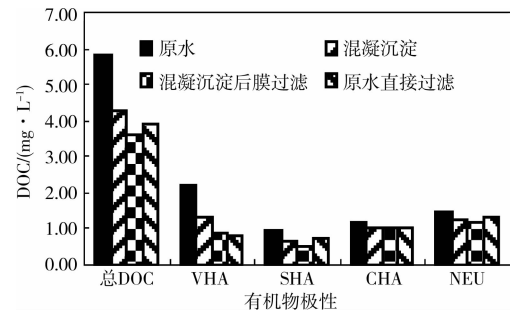


图 8 各工艺中有机物的极性分布情况

皮层和承托层构成,新膜表面上的膜孔清晰可见,膜孔径范围分布较宽,分布不均匀。超滤膜前端粉末活性炭吸附处理水样后,膜表面可观察到粉末活性炭颗粒(C 图),形成的滤饼层较松散,机械压力的作用下,滤饼层也形成不同孔径的滤孔,起到动态滤膜的作用,即吸附与膜滤的共同作用,同时阻止水中疏水性有机物在膜的表面沉积,降低疏水性有机物污染超滤膜的机率。过滤结束后,通过水力清洗可将这层粉末活性炭滤饼层从超滤膜上洗脱下来,超滤膜通量得到有效恢复。原水直接过滤后,超滤膜表面的滤饼层相对密实(D 图),膜孔堵塞严重,水力清洗后,通量恢复困难,产生了严重的不可逆污染,长期运行,超滤膜产水通量下降较大,这也验证了图 3 和图 4 超滤膜运行时跨膜压差的变化趋势。由此可见,超滤膜处理长江水时,前端的粉末活性炭吸附可减缓超滤膜的可逆污染和不可逆污染,特别是阻止了不可逆污染的形成,延缓了超滤膜的污染。

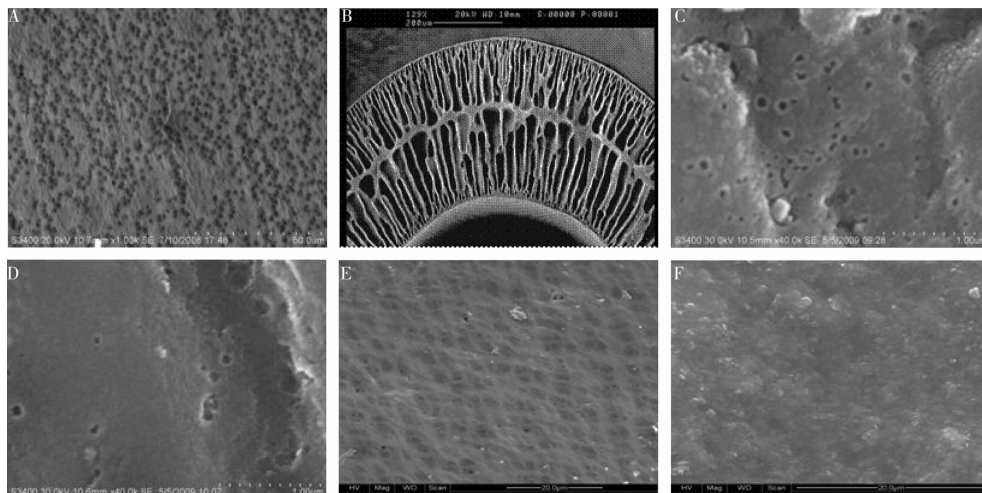


图 9 超滤膜扫描电镜照片图

膜前端混凝沉淀处理后,膜表面滤饼层厚度较小,原水直接过滤原水形成的滤饼层较为密实(图 E)。原水直接过滤后,表面密实的滤饼层难以被水力清洗排出膜组件(图 F),这也是导致图 7 中通量下降的原因。混凝去除的主要为大分子疏水性有机

物,残留在水中的多为小分子亲水性有机物。混凝沉淀上清液过滤时,沉淀未完全、结构松散的矾花沉积在膜表面,大分子疏水性的有机物会吸附在矾花上,不会直接沉积在膜表面,通过水力清洗滤饼层被冲洗干净,减缓了超滤膜的污染。原水直接过滤时,

疏水性有机物紧密地黏附膜表面,逐渐形成较为致密的滤饼层,难以被反洗水排出膜组件。由此可见,原水经过前端混凝沉淀处理后,在膜表面形成的滤饼层能吸附疏水性有机物,而且这层滤饼层能容易地为反冲洗所清洗,从而有效减缓膜污染。

3 结论

饮用水低压超滤膜净化时,疏水性有机物是造成膜污染的主要因素。亲水性有机物占优的水体可采用粉末活性炭作为膜的前端处理技术,粉末活性炭在膜表面形成松散的滤饼层,起到动态滤膜的作用,吸附与膜滤的共同作用阻止水中疏水性有机物在膜的表面沉积,减缓超滤膜的污染。疏水性有机物占优的水体可采用混凝沉淀作为膜的前端处理技术,混凝沉淀上清液过滤时,沉淀未完全、结构松散的矾花沉积在膜表面,可吸附大分子疏水性的有机物,阻止疏水性有机物在膜表面沉积,减缓超滤膜污染。

参考文献:

- [1] CARROLL T, KING S, GRAY S R, et al. The fouling of microfiltration membrane by NOM after coagulation treatment[J]. *Wat Res*, 2000, 34(11): 2561-2565.
- [2] LIN F J, HARRIS L, FELIEITY A, et al. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes [J]. *Wat Res*, 2001, 35(18): 4455-4463.
- [3] MESA N, FRANEIS A. Influenec of nOM positionon nanofiltration[J]. *AWWA*, 1996, 88(5): 53-66.
- [4] 董秉直,冯晶,陈艳,等. 有机物的特性对超滤膜通量的影响[J]. *同济大学学报*, 2007, 35(3): 356-360.
DONG B Z, FENG J, CHEN Y, et al. Effect of propertiesof organics on ulerafiltration membrane flux [J]. *Journal of Tongji University*, 2007, 35(3): 356-360.
- [5] LAINE J M, CAMPOS C, BAUDIN I, et al. Understanding membrane fouling; a review of over a decade of research[J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2003, 3(5/6): 155.
- [6] CHRISTENSEN J B, CHRISTENSEN T H. The Effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon fromleachate-polluted groundwater[J]. *Wat Res*, 2000, 34(15): 3743-3754.
- [7] LIN C F, LIN A Y C, CHANDANA P S, et al. Effects of mass retention of dissolved organic matter and membrane pore size on membrane fouling and flux decline[J]. *Water Res*, 2009, 43: 389-394.
- [8] LI YONG-HONG, WANG JUN, ZHANG WEI, et al. Effects of coagulation on submerged ultrafiltration membrane fouling caused by particles and natural organic matter (NOM) [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(6): 584-590.
- [9] HUANG H, SCHWAB K, JACANGELO J G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: A review[J]. *Environ Sci Techno*, 2009, 43: 3011-3019.
- [10] LEE E K, CHEN V, FANE A G. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration—effect of membranes and operation modes [J]. *Desalination*, 2008, 218: 257-270.
- [11] 董秉直,陈艳,高乃云,等. 混凝对膜污染的阻止作用 [J]. *环境科学*, 2005, 26(1): 90-93.
DONG B Z, CHEN Y, GAO N Y, et al. Effect of coagulation on preventing membrane fouling [J]. *Environmental Science*, 2005, 26(1): 90-93.
- [12] 袁哲,陈卫,王维红,等. 以超滤为核心的一体化净水工艺对比试验研究[J]. *新疆农业大学学报*. 2010, 33(2): 162-166.
YUAN Z, CHEN W, WANG W H. Comparative experiment on integrated purific process with ultrafiltration as the core[J]. *Journal of Xinjiang Agricultural University*, 2010, 33(2): 162-166.
- [13] 聂莉,董秉直. 不同相对分子质量的有机物对膜通量的影响[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(10): 1086-1092.
NIE L, DONG B Z. Influence of different molecular weight of nature organic matter on membrane flux[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(10): 1086-1092.
- [14] XU H, CHEN W, YUAN Z, et al. Experimental investigation of PAC-ultrafiltration treating yangtze river water [C]//Guilin: 2009 International Conference on Energy and Environment Technology (ICEET09), 2009, 2(4): 557-560.
- [15] CHRISTOPHER W, CHOW K, ROLANDO F, et al. A rapid fractionation technique to characterize natural organic matter for the optimisation of water treatment processes[J]. *Jounal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2004: 85-92.