

反洗水组分对超滤膜污染的影响

陈婷婷^{1,2}, 赵学辉^{1,2}, 王捷^{1,2}, 张宏伟^{1,2}

(1. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要: 超滤反洗如同短时间的“死端过滤”,反洗水组分对超滤膜污染进程有重要影响,以腐殖酸(HA)、 Na^+ 和 Ca^{2+} 模拟反洗水中的小分子有机物、一价和二价金属阳离子,将海藻酸钠(SA)作为典型污染物,通过死端过滤的方式分析了反洗水中的不同组分对PVDF超滤膜污染的影响。同时借助质量守恒定律对膜的反洗效率和反洗后污染物的去除情况进行了定量分析。结果表明,反洗水中单独存在的小分子有机物对膜污染的影响并不显著,但小分子有机物协同金属阳离子对膜污染产生了较为明显的不利影响;一方面 Ca^{2+} 、 Na^+ 等阳离子能够与带负电的HA小分子吸附结合,形成尺寸较大的聚集体,导致膜内壁污染以及反洗膜孔的堵塞,从而降低反洗效率,加剧膜面污染物的积累;另一方面,通过 Ca^{2+} 、 Na^+ 等阳离子的“架桥作用”与电荷屏蔽效应,强化了膜表面污染物与膜壁之间的静电吸附作用,导致了更为严重的不可逆污染。

关键词: 超滤; 膜污染; 反洗水组分; 反洗效率; 海藻酸钠

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0085-05

Effect of Backwash Water Composition on UF Membrane Fouling

CHEN Ting-ting^{1,2}, ZHAO Xue-hui^{1,2}, WANG Jie^{1,2}, ZHANG Hong-wei^{1,2}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: UF backwash is similar to a short-time “dead-end filtration”. The composition of the backwashing water has important influences on the process of UF membrane fouling. Humic acid (HA), Na^+ and Ca^{2+} were applied to simulate low-molecular-weight organics, monovalent and bivalent metal cations, respectively. Sodium alginate (SA) was selected as the typical contaminant. The experiment was performed under dead-end filtration mode to investigate the effect of different backwash water composition on the PVDF UF membrane fouling. Backwash efficiency and the foulant removal after backwash were quantitatively analyzed according to the mass balance. The results showed that the effect of low-molecular-weight organics in backwash solution alone on membrane fouling were insignificant. However, they interacted with metal cations and then produced mild adverse effect. Ca^{2+} , Na^+ and other cations combined with negatively charged HA, and formed large aggregates and blocked membrane pores, which subsequently reduced backwash efficiency and increased the accumulation of foulant on the membrane surface. Moreover, through the “bridging effect” and the charge shielding effect of Ca^{2+} and Na^+ ions,

the electrostatic interaction between the foulant and the membrane surface was enhanced, which resulted in serious irreversible fouling.

Key words: ultrafiltration; membrane fouling; backwash water composition; backwash efficiency; sodium alginate

膜法水处理工艺具有产水水质好、自动化程度高、占地面积小等优点,因而被广泛应用在水处理领域。然而,膜污染严重影响了系统运行的稳定,并在一定程度上增加了制水成本^[1]。实际工程中,物理反洗对控制和延缓膜污染至关重要,目前普遍采用超滤产水作为反洗水,而超滤产水中含有大量以腐殖酸(HA)为主的小分子有机物、无机盐等组分,是一种复杂的水溶液。从反洗水组分出发,探究降低反洗效率及导致膜污染的原因成为国内外学者研究的热点^[2~4]。有报道表明,反洗水中的有机物并不会降低反洗效率,甚至能够提高反洗效率,而 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子通过电荷屏蔽作用,均能导致反洗效率降低^[3~5]。但Chang等人却得到不同的结论,反洗水中有机物能够降低反洗效率,但影响并不明显, Ca^{2+} 通过“架桥作用”降低了反洗效率, Na^+ 能够与 Ca^{2+} 之间发生离子交换、竞争结合作用,提高反洗效率^[6]。Lee等人指出,高浓度的 Na^+ 溶液能够有效去除UF膜表面亲水性物质造成的污染。

天然有机物(NOM)是地表水中的主要污染物质,由小分子有机物腐殖质类物质(占50%~75%)、大分子有机物多糖类物质和蛋白质类物质(占25%~50%)组成^[7],而多糖类物质被认为比腐殖质更易造成超滤膜污染^[8]。因此,在物理反洗过程中,多糖类物质的去除情况对膜通量及反洗效率有重要影响。

笔者以HA作为反洗水中小分子有机物, Na^+ 、 Ca^{2+} 分别模拟反洗溶液中的一价阳离子和二价阳离子,以海藻酸钠(SA)作为多糖类典型污染物,在死端过滤模式下进行超滤试验,研究反洗水组分对膜表面海藻酸钠污染物的去除机理,为通过调控反洗水组分来控制膜污染提供一种新的思路和方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验采用的超滤膜是由聚偏氟乙烯(PVDF)制成的中空纤维膜,外径为1.3 mm,内径为0.7 mm,具有亲水性,接触角为 $77.98^\circ \pm 2.565^\circ$,长度为30 cm,数量为1根,有效过滤面积为 $1.22 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。

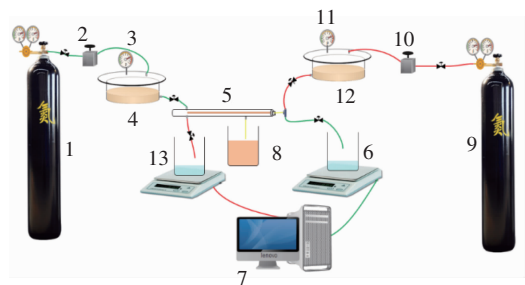
试验使用的SA、HA、 CaCl_2 、 NaCl 、间苯三酚均为分析纯,采用Milli-Q超纯水(UPW)配制溶液。

过滤进水:将UPW加热至40℃左右,逐渐加入SA粉末,不断搅拌至药品完全溶解,冷却至室温定容,配制成5 g/L的SA储备液,进一步稀释至10 mg/L。

反洗水:向UPW中加入适量HA粉末,超声振荡2 h充分溶解后用0.45 μm滤膜抽滤,去除不溶部分,通过TOC检测仪测定TOC浓度,准确配制5 mg/L的HA溶液。向HA溶液中加入适量 CaCl_2 、 NaCl 至完全溶解,并至少稳定4 h,配制成不同组分的反洗水溶液,包括5 mg/L的HA、5 mg/L的HA和1 mmol/L的 CaCl_2 、5 mg/L的HA、1 mmol/L的 CaCl_2 和10 mmol/L的 NaCl 。为了消除反洗水pH值的变化对反洗效果的影响,反洗水采用氨水,并将pH值调至 7.0 ± 0.2 。

1.2 试验流程

试验装置如图1所示。



1,9.高压氮气瓶 2,10.气动定值器 3,11.压力表 4.进水箱
5.膜组件 6.产水槽及天平 7.计算机 8.废液 12.反洗水箱
13.反洗出水槽及天平

图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

试验分为5个工况,过滤试验采用外压死端过滤模式,反洗为内压模式,每个工况均采用新膜,试验开始前用UPW至少浸泡24 h,试验温度为常温(25℃)。具体操作步骤:①每个工况开始前,将超滤膜在0.05 MPa外压下预压30 min,使膜孔充分打开,测量纯水通量;②按照进水质,在0.05 MPa外压下进行过滤,周期为30 min,每隔10 min记录一

次产水情况;③每个过滤周期结束后对超滤膜进行在线内压反洗,反洗压力为 0.1 MPa,持续时间为 120 s,记录反洗排出水情况。

1.3 检测指标及方法

Zeta 电位和溶液粒径采用 Zetasizer ZS2000 电位分析仪测定,SA 溶液浓度采用间苯三酚-分光光度法在 725 nm 波长下测定,pH 值采用 HACH 水质分析仪测定。

1.4 数学模型

1.4.1 反洗效率

超滤膜面污染物在过滤-反洗过程中的变化如图 2 所示。

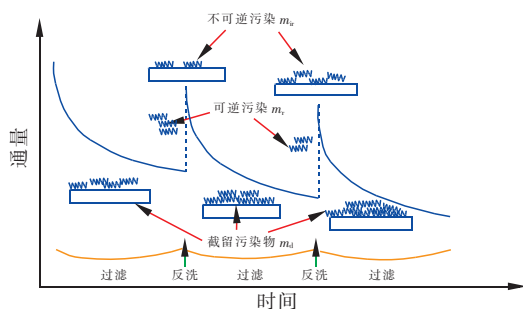


图2 膜面污染物的变化情况

Fig.2 Change of foulant on membrane surface

根据质量守恒定律可得:

$$C_f V_p - C_p V_p = m_d \quad (1)$$

$$C_w V_w - C_b V_w = m_r \quad (2)$$

$$m_{ir} = m_d - m_r \quad (3)$$

式中, C_f 、 C_p 、 C_b 、 C_w 分别为超滤进水、产水、反洗进水、反洗废液的浓度,mg/L; V_p 、 V_w 分别为超滤产水、反洗废液的体积,L; m_d 、 m_r 、 m_{ir} 分别为超滤过程截留在膜面污染物、反洗后去除的污染物(即可逆污染)、反洗后仍然残留的污染物(即不可逆污染)的质量,mg。

根据质量守恒定律,反洗效率 E 按式(4)计算。

$$E = \frac{m_r}{m_d} \times 100\% \quad (4)$$

1.4.2 可逆污染阻力与不可逆污染阻力

根据达西定律,PVDF 超滤膜本身的膜阻力 R_m 可以通过驱动压力 ΔP 与溶液动力粘度 μ 以及膜纯水通量 J_0 的比值获得,见式(5)。根据质量守恒定律,可逆污染阻力 R_r 和不可逆污染阻力 R_{ir} 可分别按式(6)和(7)计算。

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \times J_0} \quad (5)$$

$$R_r = \frac{m_r}{m_d} \times R_m^{-1} \quad (6)$$

$$R_{ir(n)} = \frac{\sum_{n=1}^8 m_{ir}(n)}{m_d} \times R_m^{-1} \quad (7)$$

2 结果与分析

2.1 不同组分反洗水的基本性质

Ding 等人在研究溶液性质对膜污染影响中指出,Zeta 电位对控制膜不可逆污染至关重要^[9]。检测结果表明,HA、HA + Ca²⁺、HA + Ca²⁺ + Na⁺ 反洗水的 Zeta 电位分别为 (-28.28 ± 0.92) 、 (-16.75 ± 1.05) 、 (-25.30 ± 0.74) mV,可见向反洗水中加入 HA、Ca²⁺、Na⁺ 后溶液的 Zeta 电位均为负值。HA 溶液的 Zeta 电位绝对值为 28.28 mV,当反洗水中存在 Ca²⁺ 时,Ca²⁺ 中和了 HA 分子的部分负电荷,使得 Zeta 电位的绝对值下降至 16.75 mV,减小了反洗水与超滤膜之间的静电斥力。当向溶液中继续加入 Na⁺ 后,Zeta 电位绝对值上升至 25.30 mV,单独存在的 Ca²⁺ 对 HA 分子压缩双电层作用较单独存在的 Na⁺ 强,对溶液的 Zeta 电位绝对值的降低作用明显,然而当溶液中同时存在 Ca²⁺ 和 Na⁺ 时,Na⁺ 的放电能力较 Ca²⁺ 强,Na⁺ 能够置换与 HA 结合的 Ca²⁺^[6],又因 Na⁺ 的电荷密度较 Ca²⁺ 低,对 HA 分子的电性中和作用较弱,且 Na⁺ 与 Ca²⁺ 之间有排斥作用,使得 Ca²⁺ 对 HA 分子的作用明显减弱,从而使溶液整体的电性中和作用较仅存在 Ca²⁺ 的情况弱,Zeta 电位绝对值较前者又有所上升。

2.2 反洗水组分对 J/J_0 的影响

不同组分反洗水反洗后各个周期的比通量如图 3 所示。可以看出,各工况的 J/J_0 随时间的变化趋势基本一致,水力反洗后超滤膜的 J/J_0 能够得到一定的恢复,随着试验周期性运行,通量恢复效果逐渐下降。各组分反洗水反洗后的 J/J_0 从高到低依次为:UPW > HA > HA + Ca²⁺ + Na⁺ > HA + Ca²⁺。UPW 反洗后 J/J_0 能够恢复至 0.8 以上,而向反洗水中加入 HA 组分后使得膜通量恢复效果略有下降;当反洗水中同时存在 HA 和 Ca²⁺ 时, J/J_0 急剧下降至 0.38 ~ 0.65 之间。但是,当反洗水中加入 Na⁺ 时,通量恢复较 HA + Ca²⁺ 工况有明显提高。以上结果说明,反洗水中单独存在 HA 对超滤膜的反洗通量恢复效果影响不明显;但反洗水中 Ca²⁺ 组分的加入,使得反洗后的膜通量恢复效果急剧下降,且随

着膜过滤进程的演变通量恢复效果越来越差,反洗水中 Na^+ 与 Ca^{2+} 的竞争结合作用,导致部分“架桥”遭到破坏^[6],膜的渗透性能得到改善,有利于膜通量的恢复。

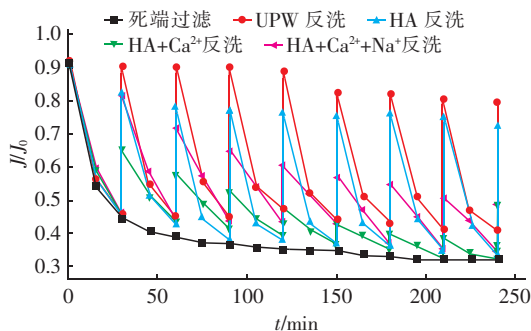


图3 J/J_0 的变化

Fig. 3 Change of J/J_0

2.3 反洗水组分对反洗效率的影响

图4为采用质量守恒定律评价反洗水不同组分对反洗效率的影响。

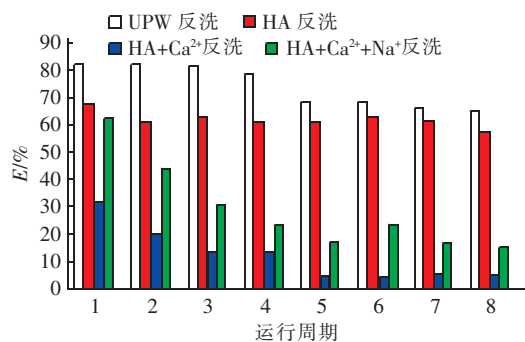


图4 反洗水组分对反洗效率的影响

Fig. 4 Effect of backwash water composition on backwash efficiency

由图4可知,不同组分的反洗水对反洗效率影响差异较大。当用UPW进行反洗时,反洗效率均保持在65%以上;当用HA溶液进行反洗时,反洗效率为60%左右;当反洗溶液中加入 Ca^{2+} 后,反洗效率大幅下降至35%以下, Na^+ 的加入使得反洗效率能够获得10%~30%的明显提高。以上结果说明,反洗水中单独存在HA对超滤膜的反洗效率影响不大;但加入 Ca^{2+} 组分后,一方面其与带负电的HA分子结合产生吸附架桥效应,生成较大尺寸的聚集体,进而在膜内壁造成膜孔堵塞,形成反洗无效孔,造成反洗效率的急剧下降,另一方面,反洗渗透过去的 Ca^{2+} 能够强化污染物与带负电的膜表面的吸附效果,使得膜表面污染物难以去除;反洗水中存在

Na^+ 时,破坏了部分 Ca^{2+} 与污染物及膜表面之间的作用,使得污染物脱落,反洗效率较仅存在 Ca^{2+} 工况时高。

2.4 反洗水组分对 R_t/R_m 和 R_{ir}/R_m 的影响

采用不同组分反洗水进行反洗时,比可逆污染阻力 R_t/R_m 和比不可逆污染阻力 R_{ir}/R_m 的结果如图5所示。 R_t/R_m 从大到小依次为 $\text{HA} > \text{UPW} > \text{HA} + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ > \text{HA} + \text{Ca}^{2+}$, R_{ir}/R_m 从大到小依次为 $\text{HA} + \text{Ca}^{2+} > \text{HA} + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ > \text{HA} > \text{UPW}$ 。

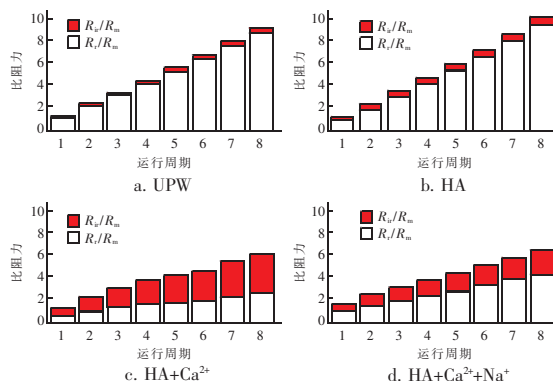


图5 反洗水组分对 R_t/R_m 和 R_{ir}/R_m 的影响

Fig. 5 Effect of backwash water composition on R_t/R_m and R_{ir}/R_m

从图5可以看出,反洗水中HA组分的存在对膜表面污染物的去除影响不大,但 Ca^{2+} 的架桥效应一方面强化了小分子有机物在膜孔及膜内壁的吸附,加剧了膜内壁的深层污染;另一方面 Ca^{2+} 的存在,容易形成较大的有机物聚集体,堵塞反洗通道,形成反洗无效孔。反洗通道的堵塞,使得反洗水对堵塞通道和通道外侧膜表面的污染物几乎没有去除作用,在接下来的过滤循环中,残留的污染物被逐渐压实,增加了被剥离去除的难度^[10],直接表现为 R_t/R_m 骤降, R_{ir}/R_m 骤增。反洗水中同时存在 Na^+ 、 Ca^{2+} 时,二者与膜面以及污染物之间竞争结合,减少了 Ca^{2+} 对截留污染物可逆性的影响,使得 R_{ir}/R_m 明显降低。

2.5 不同组分反洗水对膜污染影响的作用机理

SA溶液过滤后,PVDF超滤膜面形成了流动性的凝胶层,当使用UPW进行反洗时,一方面纯水能够使膜表面凝胶层膨胀疏松,另一方面纯水通过溶解冲刷等作用能够去除膜表面污染物。当反洗水中存在HA时,膜孔壁上吸附的HA可能会在一定程度上改变膜孔尺寸,因此与纯水相比,反洗效果稍下

降。当反洗水中存在金属阳离子如 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等时, Ca^{2+} 、 Na^{+} 等阳离子能够与带负电的 HA 相结合,形成尺寸较大的聚集体,提高了膜内壁污染以及反洗膜孔堵塞的可能性,从而降低反洗效率,加剧膜面污染物的积累;另一方面,通过 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等阳离子的“架桥作用”与电荷屏蔽效应,强化了膜表面污染物与膜壁之间的静电吸附作用(见图6)。

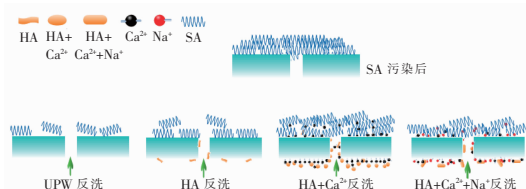


图6 不同组分反洗水对膜污染的影响机理

Fig.6 Mechanism of backwash water composition impacting on membrane fouling

3 结论

反洗水组分对中空纤维超滤膜表面污染进程有重要影响,与纯水反洗相比,小分子有机物 HA 的存在使反洗效率及通量恢复稍有下降,但小分子有机物协同金属阳离子产生了对膜污染及反洗效率较为明显的不利影响; Ca^{2+} 、 Na^{+} 等阳离子强化了 HA 小分子对膜孔及膜内壁的深层污染,导致反洗无效孔的存在,从而降低反洗效率,加剧膜面污染物的积累;另一方面, Ca^{2+} 、 Na^{+} 等阳离子的电荷屏蔽效应强化了污染物与膜面之间的静电吸附作用,对膜表面污染进程及反洗效率产生了严重影响。

参考文献:

- [1] Hashino M, Katagiri T, Kubota N, *et al.* Effect of membrane surface morphology on membrane fouling with sodium alginate[J]. J Membr Sci, 2011, 366(1/2): 258-265.
- [2] 孟倩. 三种典型污染物对超滤膜的污染研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2014.
Meng Qian. Effect of Three Model Fouling Compounds on UF Membrane[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [3] Li S, Heijman S G J, Verberk J Q J C, *et al.* Removal of different fractions of NOM foulants during demineralized water backwashing[J]. Sep Purif Technol, 2012, 98: 186-192.
- [4] Li S, Heijman S G J, Verberk J Q J C, *et al.* Fouling control mechanisms of demineralized water backwash: Reduction of charge screening and calcium bridging effects[J]. Water Res, 2011, 45(19): 6289-6300.
- [5] Li S, Heijman S G J, Verberk J Q J C, *et al.* Impact of backwash water composition on ultrafiltration fouling control[J]. J Membr Sci, 2009, 344(1/2): 17-25.
- [6] Chang H Q, Qu F S, Liu B C, *et al.* Hydraulic irreversibility of ultrafiltration membrane fouling by humic acid: Effects of membrane properties and backwash water composition[J]. J Membr Sci, 2015, 493: 723-733.
- [7] Bessiere Y, Jefferson B, Goslan E, *et al.* Effect of hydrophilic/hydrophobic fractions of natural organic matter on irreversible fouling of membranes[J]. Desalination, 2009, 249(1): 182-187.
- [8] Sioutopoulos D C, Karabelas A J. Evolution of organic gel fouling resistance in constant pressure and constant flux dead-end ultrafiltration: Differences and similarities[J]. J Membr Sci, 2016, 511: 265-277.
- [9] Ding Q, Yamamura H, Murata N, *et al.* Characteristics of meso-particles formed in coagulation process causing irreversible membrane fouling in the coagulation-microfiltration water treatment[J]. Water Res, 2016, 101: 127-136.
- [10] Ye Y, Chen V, Le-Clech P. Evolution of fouling deposition and removal on hollow fibre membrane during filtration with periodical backwash[J]. Desalination, 2011, 283: 198-205.



作者简介:陈婷婷(1990-),女,福建莆田人,硕士研究生,主要研究方向为膜法水处理技术。

E-mail: 545161362@qq.com

收稿日期:2017-01-22