

论述与研究

混凝/粉末炭组合预处理改善超滤膜污染可逆性的效能

姬晓羽¹, 南 军^{2,3}, 王振北², 孟 倩²

(1. 中冶南方城市建设工程技术有限公司, 湖北 武汉 430070; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 通过投加聚合氯化铝(PACl)和粉末活性炭(PAC)进行预处理,研究二者组合减缓超滤过程中膜通量下降的效果,以及预处理效果与膜的不可逆污染之间的关系,并分析了膜污染机理。结果表明,组合预处理相比于单独预处理能够有效减轻膜污染,使膜污染的不可逆性大大降低。同时,相较于混凝/吸附(先混凝后吸附)预处理,吸附/混凝(先吸附后混凝)组合方式在缓解膜污染和改善可逆性方面都更具优势。对经预处理的水样进行膜过滤,不可逆污染与相关指标的拟合结果表明,不可逆污染与预处理过程对 UV_{254} 和DOC的去除率呈负相关,与SUVA值呈正相关,不可逆污染与 UV_{254} 的相关性较DOC好,原水中的 UV_{254} 类污染物是造成超滤膜不可逆污染的主要物质。

关键词: 混凝; 粉末活性炭; 组合预处理; 超滤膜; 膜污染可逆性

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)03-0001-06

Improving the Reversibility of Ultrafiltration Membrane Fouling by Coagulation/Powdered Activated Carbon Combined Pretreatment

Ji Xiao-yu¹, NAN Jun^{2,3}, WANG Zhen-bei², MENG Qian²

(1. WISDRI Urban Design and Construction Company, Wuhan 430070, China; 2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin 150090, China)

Abstract: By dosing PACl and PAC, the effect of coagulation/PAC combined pretreatment on ultrafiltration membrane flux decline was investigated, and the relationship between pretreatment efficiency and irreversible membrane fouling was analyzed. Meanwhile, the mechanism of membrane fouling was discussed in detail. The results showed that compared with single pretreatment, combined pretreatment could reduce membrane fouling efficiently and improve its reversibility significantly. Compared with coagulation-adsorption (coagulation first and adsorption later), adsorption-coagulation (adsorption first and coagulation later) was more advantageous in membrane fouling decline and reversibility improvement. The removal of UV_{254} and DOC was negatively correlated with irreversible membrane fouling, and there was the positive correlation between the value of SUVA and irreversible fouling. The correlation of irreversible fouling and UV_{254} was better than that of DOC, indicating the

pollutant which could absorb UV_{254} was the main matter causing irreversible fouling.

Key words: coagulation; powdered activated carbon; combined pretreatment; ultrafiltration membrane; reversibility of membrane fouling

超滤作为一种典型的低压膜滤技术,以其对污染物良好的机械截留能力,对水质优越的适应能力,以及处理过程中无相变且无二次污染等优势成为了“第三代饮用水净化工艺”的核心^[1]。而膜污染作为超滤过程中不可避免的问题,一直是限制超滤膜技术大规模推广应用的瓶颈^[2]。以能否通过简单物理清洗去除为标准,可将膜污染分为可逆污染和不可逆污染^[3]。其中,不可逆污染造成的通量下降和操作压力上升等无法通过简单物理手段解决,频繁的清洗不仅会提高超滤膜的运营维护成本,而且会对膜本身造成不可修复的永久性损伤,缩短膜的使用寿命^[4-5]。

超滤膜前预处理可以通过改善膜前进水水质,改变污染物的理化性质,实现在提高出水水质的同时,减轻膜污染,是推动超滤膜大规模应用的重要措施^[6-7]。其中,组合预处理工艺较单独的预处理可以保证在水源水质波动较大的情况下获得稳定的膜出水水质,同时降低膜污染速度^[8-9]。研究表明,粉末活性炭(PAC)具有发达的孔隙结构,能对水中分子质量较小的污染物进行吸附去除^[10],其与在线混凝过程结合时,可弥补混凝对分子质量较小的污染物去除率低这一不足,同时与其他组合预处理工艺相比则具有流程短、占地面积小、灵活性高等优点。目前有关混凝/粉末活性炭预处理工艺的研究大都局限于改善膜出水水质和降低膜通量方面^[11-12],而对膜污染的可逆性及机制的研究鲜见报道。

笔者选用聚合氯化铝(PACl)和粉末活性炭(PAC)分别作为混凝剂和吸附剂,探讨单独混凝、单独吸附、混凝/吸附(先混凝后吸附)和吸附/混凝(先吸附后混凝)预处理缓解膜通量下降的效果,研究混凝/PAC组合形式对超滤膜污染的影响,重点考察预处理效果与不可逆膜污染之间的关系,并对膜污染模型进行分析。该研究有利于进一步加深对影响膜污染可逆性的因素和膜污染机制的理解,为实际工程中选择更为高效的预处理工艺提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

采用 Sigma-Aldrich 公司提供的分析纯腐殖酸

(HA)模拟原水中天然有机物。采用哈尔滨磨盘山水厂的自来水配制 HA 浓度为 5 mg/L 的水样,其 UV_{254} 为 0.165 ~ 0.172 cm^{-1} (平均为 0.170 cm^{-1}), DOC 为 4.69 ~ 4.75 mg/L (平均为 4.73 mg/L), pH 值为 6.9 ± 0.05 。混凝剂采用天津光复精细化工研究所的分析纯聚合氯化铝(PACl);选用的净水粉末活性炭(PAC) d_{50} 为 34 μm 。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。预处理过程在预处理装置中反应完全后,进入超滤杯系统(Millipore, Amicon 8400),超滤过程由高纯氮气提供 0.1 MPa 的固定压力作为驱动力,出水由电子天平进行测量,并通过电子天平串口与工程机相连,由工程机进行计数分析。超滤膜采用上海摩速公司提供的聚偏氟乙烯(PVDF)平板超滤膜,直径为 76 mm,有效面积为 45 cm^2 ,截留分子质量为 100 ku。

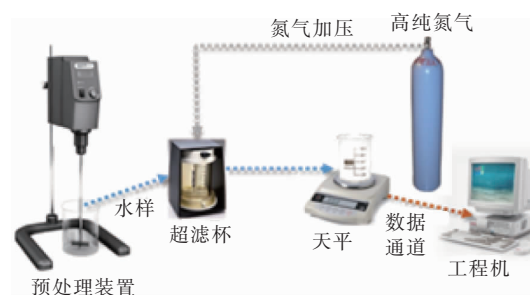


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

1.3 试验方法

经试验确定 PACl 最佳投量为 12 mg/L,本研究中 PACl 投量不变。在单独混凝试验中,投加 12 mg/L 的 PACl 后,以 400 r/min 的速度快速混合 1 min,使混凝剂快速分散于水样体系中,再将转速降至 90 r/min 慢搅 15 min。在单独吸附试验中,分别投加 10、20、50 mg/L 的 PAC,以 90 r/min 的速度慢搅 30 min。

在超滤试验中,将通量已经稳定的超滤膜置于超滤杯中,过滤 100 mL 的超纯水并测定其纯水通量;过滤 350 mL 经过预处理的水样并测定其通量下降情况;将膜倒置,过滤 50 mL 超纯水后进行反冲

洗;将膜正置,过滤 100 mL 的超纯水后测定此时的膜通量;重复以上过程 5 次,共过滤 5 个周期。

1.4 分析方法

UV₂₅₄ 采用紫外-可见分光光度计测定;DOC 采用总有机碳分析仪测定;Zeta 电位采用马尔文纳米粒度电位仪测定;膜表面滤饼层形态采用扫描电子显微镜分析。

用膜比通量 J_e/J_0 (膜通量与初始纯水通量的比值) 表征膜污染程度,膜污染的可逆性可由膜通量计算得出,可逆污染: $RF = (J_1 - J_e)/J_0$;不可逆污染: $IF = (J_0 - J_1)/J_0$;总污染: $TF = RF + IF$ 。其中, J_e 为过滤结束时的膜通量, J_0 为超滤膜初始纯水通量, J_1 为反冲洗后的纯水通量。

2 结果与讨论

2.1 预处理形式对膜污染的影响

原水直接过膜以及采用不同的预处理工艺时膜比通量的变化见图 2。第 5 个过滤周期末膜污染的可逆性分析结果见图 3。

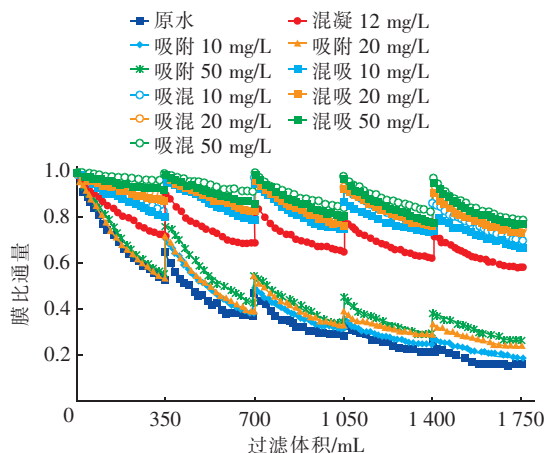


图 2 不同预处理方式下的膜比通量

Fig. 2 Membrane specific flux at different pretreatment form

由图 2 可知,原水直接过膜会引起严重的膜污染,第 5 个过滤周期末膜比通量降至 0.155,同时根据图 3 可知,原水直接过膜导致的基本为不可逆污染,无法通过简单的水力清洗清除。经混凝预处理后膜污染减轻,在第 5 个周期末膜比通量为 0.583,相对于原水直接过滤,混凝后可逆污染的比例增加,不可逆污染得到了一定的改善。投加 PAC 进行单独吸附预处理时,随着 PAC 投加量的增大,末端膜比通量有所增加,不可逆污染减少,但是相对于混凝来说,其改善膜污染的程度并不明显。

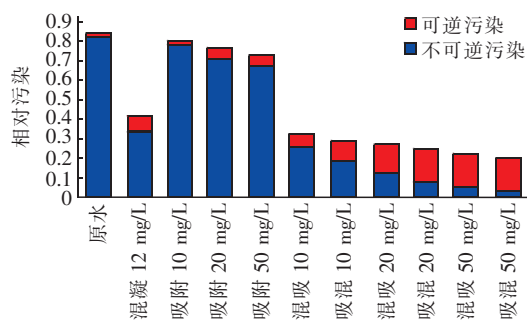


图 3 不同预处理方式下膜污染的可逆性

Fig. 3 Reversibility of membrane fouling at different pretreatment form

当 PAC 投加量分别为 10、20、50 mg/L 时,混凝与 PAC 组合预处理工艺相对于单独的预处理能够更为有效地减缓膜污染速度,降低膜污染程度。在 PAC 投量一定的情况下,过滤周期末端的膜比通量随着 PAC 投加量的升高而升高。组合预处理较单独预处理能更好地改善膜污染的可逆性,表现出高可逆污染、低不可逆污染的特征。同时原水经吸附/混凝处理后,过滤周期末端的膜比通量均高于混凝/吸附, PAC 投加量并不会影响吸附/混凝相对于混凝/吸附减缓膜通量下降的优越性。在 PAC 投加量为 50 mg/L 时,原水经吸附/混凝处理后,第 5 个过滤周期末的膜比通量升至 0.803,不可逆污染仅为 0.036;在此条件下混凝/吸附的膜比通量为 0.769,不可逆污染为 0.058。可见,水样经混凝/粉末活性炭组合预处理后引起的不可逆膜污染基本可忽略不计,吸附/混凝组合与混凝/吸附相比在减缓膜通量下降和改善膜污染可逆性方面均表现出优越性。

2.2 预处理效果与不可逆污染的关系

不同预处理工艺对 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除效果以及对 SUVA 值的影响如图 4 所示。水样在紫外波长为 254 nm 下的吸光度值,代表了水中含有苯环以及 C=C 和 C=O 化合物的多少,其与 DOC 的比值即 SUVA,可以在一定程度上表征水中有机物的芳香构造化程度^[13]。SUVA 值大则芳香度高;反之, SUVA 值较小时则芳香度低。

由图 4 可知,单独投加 PAC,对 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除率随 PAC 投加量的增加而升高,在 PAC 投加量为 50 mg/L 时,去除率分别为 35.1% 和 40.2%。单独投加 12 mg/L 的 PAC 时,对 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除率分别可达 74.6% 和 41.0%。混凝能够有效去除含有苯环和不饱和双键的污染物,这类物质的负

电性更强,在混凝剂的作用下易脱稳形成大的絮体,经混凝处理后水样的 SUVA 值要明显低于 PAC 单独吸附后的。

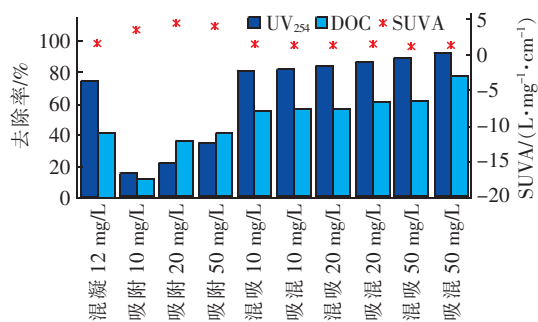


图4 预处理方式对 UV_{254} 、DOC 去除率及 SUVA 的影响

Fig. 4 Influence of pretreatment form on UV_{254} and DOC removal rates and SUVA

在 PACI 投量为 12 mg/L, 而 PAC 投量不同的情况下, 比较混凝/吸附和吸附/混凝对 UV_{254} 和 DOC 的去除率可知, 组合预处理对 UV_{254} 、DOC 的去除率随着 PAC 投量的增加而升高, 且都优于相同投药量下单独混凝和单独吸附的效果, 说明 PACI 和 PAC 在污染物去除上具有促进作用。同时, 吸附/混凝的去除效果略优于混凝/吸附, 当 PAC 投量增加至 50 mg/L 时, 吸附/混凝对 UV_{254} 的去除率为 93.8%, 较混凝/吸附 (88.6%) 增加了 5.2%, 对 DOC 的去除率也较混凝/吸附增加了 17.3%。这可能是因为 PAC 吸附可以去除混凝无法有效去除的分子质量较小的污染物, 在吸附/混凝组合形式下, 先行的吸附过程可以降低混凝的负担, 减小了混凝生成的絮体的空间排阻, 不仅提高了对小分子物质的去除效率, 同时为后续的混凝过程提供了良好的絮体成长环境; 而若先混凝, 分子质量稍大的污染物会在混凝剂的作用下团聚成絮体, 此时再进行吸附, 已形成的絮体会堵塞粉末炭的孔道, 减少 PAC 对分子质量较小的污染物的去除, 无法完全发挥混凝和吸附的组合优势。

为了进一步研究预处理效果与超滤膜不可逆污染之间的关系, 将膜的不可逆污染与 UV_{254} 、DOC 去除率以及 SUVA 值进行线性拟合, 结果如图 5 所示。 UV_{254} 、DOC 去除率和不可逆膜污染均呈负相关, 随着 UV_{254} 和 DOC 去除率的升高, 不可逆污染降低。SUVA 值则与不可逆膜污染呈正相关关系, 即芳香构造化程度高的水样会引起更严重的不可逆膜污

染。比较各 R^2 可知, 原水 UV_{254} 与膜不可逆污染的相关性最好, 说明这类具有不饱和性、在 254 nm 波长下具有吸收的物质是造成超滤膜不可逆污染的主要物质。相对于 DOC, UV_{254} 可以更好地指示超滤膜不可逆污染的程度, 在实际水处理过程中具有重要意义。

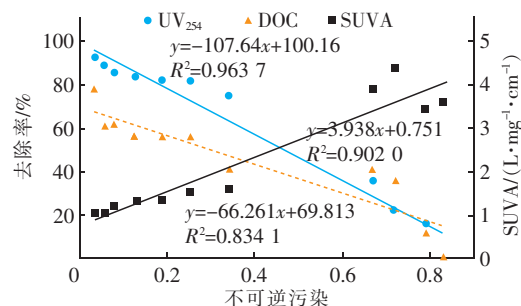


图5 预处理效果与不可逆污染之间的相关性

Fig. 5 Correlation of irreversible fouling and removal efficiency

2.3 膜污染机制的模型分析

为了更好地理解超滤膜的膜污染行为, 选用 Hermia 经典堵塞模型^[14]对第 1 个周期的膜滤过程进行拟合, 判断模型拟合程度, 拟合回归系数 R^2 如表 1 所示。

表1 Hermia 经典堵塞模型拟合回归系数 R^2 值

Tab. 1 Fitting regression coefficient values using Hermia blocking model

项 目	完全堵塞	中间堵塞	标准堵塞	滤饼层
原水	0.961 8	0.986 4	0.975 3	0.997 9
混凝	0.978 3	0.987 8	0.983 3	0.994 2
吸附	0.975 4	0.979 0	0.974 8	0.997 9
混吸	0.951 1	0.955 8	0.952 9	0.958 4
吸混	0.979 8	0.986 1	0.980 1	0.981 1

由表 1 可知, 原水第 1 个过滤周期的膜污染堵塞模型以滤饼层模型的拟合度最好, 这是因为原水直接过膜时, 有机物负担较大, 相对分子质量较小的污染物易随水流迁移并吸附在膜孔内部, 快速将膜孔堵满, 后续的污染物沉积在之前的污染物颗粒上, 仅一个过滤周期, 污染物就在膜表面形成了结构完整、阻力较大的滤饼层; 在滤饼层的“保护”下, 堵塞膜孔的污染物很难通过简单的水力清洗去除。经几个周期的过滤累积之后, 膜孔必然堵塞严重, 难以恢复。这也揭示了 2.1 节中原水直接过滤时膜通量下降严重、可逆污染占比较小、不可逆污染严重的原因。当原水经过混凝预处理后, 水中负电性较强的

大分子物质团聚成粒径较大的絮体,可在膜表面形成结构较为疏松的滤饼层,但混凝无法去除相对分子质量较小的物质,小分子污染物仍会快速堵满膜孔,后续的絮体沉积在小分子污染物上形成滤饼层,因此经混凝预处理后第1个周期的膜堵塞模型仍较为符合滤饼层模型。而投加 50 mg/L 的 PAC 进行吸附预处理虽然能够有效去除水中相对分子质量较小的污染物,但是对大分子污染物的影响不大,这类污染物负电性强,与膜表面的吸附力大,累积的滤饼层结构致密,经吸附预处理的水样的膜滤过程也以滤饼层模型为主。

采用混凝/吸附组合方式进行预处理时,混凝生成的絮体会粘附在 PAC 表面,减小 PAC 与污染物的接触面积,堵塞 PAC 孔道,降低其对小分子污染物的吸附;水中仍残留着大量相对分子质量较小的污染物,在第1个过滤周期内,膜表面的滤饼层形成并成为影响膜通量下降的主导因素,造成膜堵塞模型更为接近滤饼层模型。此外由于粉末活性炭的加入,到达膜表面的絮体比单独混凝时的粒径和强度要大,不易被水力压实,所形成的滤饼层结构较好,阻力较小,较易通过反冲洗去除,很好地解释了经混凝/吸附处理后膜污染程度减轻,可逆性得到改善的原因。

在投药量相同的条件下,吸附/混凝组合形式由于先投加 PAC,水样中相对分子质量较小的污染物可以得到有效去除,在膜滤过程中,由于小分子的污染物被吸附在 PAC 孔道内难以进入膜孔,膜孔的堵塞情况得到了改善;同时吸附了污染物的 PAC 可以作为絮凝核心参与到混凝过程中,絮体粒径和强度得到了进一步的提高,所形成的滤饼层结构更为疏松多孔,滤饼层阻力已不再是影响膜通量下降的主导因素,由表1可知,吸附/混凝的 $R_{\text{中间堵塞}}^2 > R_{\text{滤饼层}}^2$,印证了水样经吸附/混凝预处理后第1个过滤周期的膜堵塞模型更符合中间堵塞模型这一事实。这从侧面反映了吸附/混凝预处理可以有效地延缓膜污染速度,改善膜孔堵塞程度和滤饼层结构,提高可由水力反冲洗去除的可逆污染的比例,这与2.1节中表现出的高可逆性、低不可逆性的膜污染特征是一致的。

3 结论

① 混凝/粉末活性炭组合预处理可以显著地减缓超滤膜过滤过程中膜通量下降现象,膜污染表

现出高可逆污染、低不可逆污染的特征。在相同的投药量下,吸附/混凝在减缓通量下降及改善膜污染可逆性方面都较混凝/吸附更具优势。

② 相比于单独混凝和单独吸附,混凝与粉末活性炭组合对有机物的去除率显著提高,且吸附/混凝组合能够充分发挥混凝和吸附的优势,进一步提高对 UV_{254} 和 DOC 的去除率。在吸附/混凝组合形式下,先投加 PAC 能够避免混凝形成的絮体堵塞孔道,更为有效地吸附分子质量较小的物质,吸附了有机污染物的 PAC 能够作为后续混凝过程的絮凝核心,提高混凝效率,进一步提高对有机物的去除率。

③ 预处理过程对 UV_{254} 和 DOC 的去除率与不可逆膜污染呈负相关, SUVA 值与不可逆污染呈正相关。 UV_{254} 与不可逆污染的相关性较 DOC 更好,水中这类在 254 nm 波长下具有非特异性吸收的不饱和物质是引起不可逆污染的主要物质。在实际水处理工程中,通过比较 UV_{254} 的大小可以在一定程度上判断膜污染的可逆程度。

④ 原水直接过膜、单独混凝预处理、单独吸附预处理和经混凝/吸附预处理的膜污染模型以滤饼层模型拟合度最高;经吸附/混凝预处理后的水样过膜则以中间堵塞模型为主,吸附了有机污染物的 PAC 作为絮凝核心参与混凝过程,改善了膜孔堵塞情况和滤饼层结构,降低了不可逆污染程度。

参考文献:

- [1] 李圭白,杨艳玲. 超滤:第三代城市饮用水净化工艺的核心技术[J]. 供水技术,2007,1(1):1-3.
Li Guibai, Yang Yanling. Ultrafiltration: the 3rd generation key water purification technology for city[J]. Water Technology,2007,1(1):1-3(in Chinese).
- [2] Gao W, Liang H, Ma J, et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review[J]. Desalination,2011,272(1/3):1-8.
- [3] Liang H, Gong W, Chen J, et al. Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment [J]. Desalination, 2008, 220 (1/3): 267-272.
- [4] Huang H, Lee N, Young T, et al. Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions[J]. Water Res,2007,41(17):3823-3832.
- [5] Xiao P, Xiao F, Wang D S, et al. Investigation of organic

- foulants behavior on hollow-fiber UF membranes in a drinking water treatment plant[J]. Sep Purif Technol, 2012, 95(1):109-117.
- [6] Chen Y, Dong B Z, Gao N Y, *et al.* Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane [J]. Desalination, 2007, 204(1):181-188.
- [7] Koivula E, Kallioinen M, Preis S, *et al.* Evaluation of various pretreatment methods to manage fouling in ultrafiltration of wood hydrolysates [J]. Sep Purif Technol, 2011, 83(22):50-56.
- [8] Chon K, Kim S J, Moon J, *et al.* Combined coagulation-disk filtration process as a pretreatment of ultrafiltration and reverse osmosis membrane for wastewater reclamation; an autopsy study of a pilot plant[J]. Water Res, 2012, 46(6):1803-1816.
- [9] Huang W, Hu M, Zhou W, *et al.* Effects of combined ozone and PAC pretreatment on ultrafiltration membrane fouling control and mechanisms [J]. J Membr Sci, 2017, 533:378-389.
- [10] Li C W, Chen Y S. Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment [J]. Desalination, 2004, 170(1):59-67.
- [11] Abdessemed D, Nezzal G. Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse [J]. Desalination, 2003, 152(1/3):367-373.
- [12] Yu W, Xu L, Qu J, *et al.* Investigation of pre-coagulation and powder activate carbon adsorption on ultrafiltration membrane fouling[J]. J Membr Sci, 2014, 459(1):157-168.
- [13] 陈卫, 袁哲, 陶辉, 等. SUVA 值与超滤膜污染的关系 [J]. 华中科技大学学报:自然科学版, 2011, 39(2):129-132.
- Chen Wei, Yuan Zhe, Tao Hui, *et al.* Relationship between SUVA value and ultrafiltration pollution [J]. Journal of Huazhong University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2011, 39(2):129-132 (in Chinese).
- [14] Hermia J. Constant pressure blocking filtration law application to powder-law non-Newtonian fluid[J]. Trans Inst Chem Eng, 1982, 60(3):183-187.



作者简介:姬晓羽(1993-),女,安徽六安人,硕士研究生,研究方向为超滤净水技术。

E-mail: hitgpsjxy@163.com

收稿日期:2018-04-15

全面推进水生态环境保护和修复
打造水清岸绿、河畅湖美的美丽家园