

重力驱动微滤膜给水处理工艺特性与除污效能

宋 丹¹, 刘彩虹², 程 巍³, 齐晶瑶¹, 马 军¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400044; 3. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要: 采用浸没式重力驱动微滤膜系统处理松花江地表水,考察了不同重力下微滤膜通量的变化规律及对有机物、微生物和金属离子的去除效能。结果表明,提高重力驱动力可提升膜的初期通量,但长时间运行结果显示,较低重力驱动力反而对保持较高的稳定通量更为有利;浸没式重力驱动膜系统对地表水中的常规污染指标如浊度、UV₂₅₄和细菌总数具有很好的去除效果,去除率分别可达99.8%、93.4%和98.6%以上;同时对典型金属离子的去除率也可达到90%以上,说明浸没式重力驱动微滤膜系统具有很好的抗污染性能和去除污染物能力,可用于以地表水为源水的饮用水净化中。

关键词: 重力驱动微滤膜; 地表水; 膜通量; 除污效能

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0022-05

Characteristic and Pollutants Removal Efficiency of Gravity-driven Microfiltration Membrane Water Treatment Process

SONG Dan¹, LIU Cai-hong², CHENG Wei³, QI Jing-yao¹, MA Jun¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The Songhua River surface water was treated by a submerged gravity-driven microfiltration membrane system, the change of microfiltration membrane flux under different gravities and the removal efficiency of organics, microorganisms and metal ions were investigated. The initial flux of the membrane could be increased by increasing the gravity driving pressure. However, it was found that the lower gravity driving pressure was more beneficial to maintain higher and stable flux during long-term operation. The submerged gravity-driven membrane system had a good removal effect on the conventional pollution indexes such as turbidity, UV₂₅₄ and the total number of bacteria in the surface water, and the removal rate could reach above 99.8%, 93.4% and 98.6% respectively. Moreover, the removal rate of typical metal ions could also reach more than 90%. The results indicated that the submerged gravity-driven microfiltration membrane system had good anti-fouling performance and pollutant removal ability, which could be applied in the purification of drinking water with surface water as the source water.

Key words: gravity-driven microfiltration membrane; surface water; membrane flux; pollutants removal efficiency

地表水是饮用水的主要水源之一,约 85% 以上的城市饮用水来源于各类地表水,开发高效、低耗、安全、稳定的地表水处理技术是目前饮用水处理领域的主要研究方向。近年来,膜法水处理技术在饮用水净化领域得到了广泛关注,但实际应用中大多采用加压产水方式,存在能耗大、膜污染严重、维修难度高、操作复杂等弊端。目前,常规的膜过滤技术通常被应用于大型集中供水区域,对于分散供水区域,如小城镇、城中村以及人口稀疏、交通不便的农村地区,膜技术很难发挥规模优势。因此,笔者着力于开发一种可以直接利用当地水源(如河水和湖水)、低能耗、易于运行管理的新型膜处理技术,满足小型分散地区的供水需求。

重力驱动膜(GDM)工艺具有低能耗、易操作、维修简单等优点^[1],是近年来膜技术研究的热点。重力驱动膜系统通常在超低压条件下运行,不需要反冲洗或化学清洗,膜通量可以长期保持在 $4 \sim 10 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ^[2]。重力驱动膜系统的稳定通量取决于原水水质和表面形成的生物层结构。经过长期浸没和运行,重力驱动膜组件表面会形成高渗透非均质的生物层,这种非均质生物层可以为生物体提供适合的栖息场所,有利于不同的生物体共存,达到降解膜面污染物的目的;并且由于运行过程中没有冲洗环节,膜表面形成的生物膜不会遭到破坏,逐渐成为覆盖在膜表面的重要功能层,为稳定膜通量和强化污染物去除起到了关键作用^[3]。Chomiak 等人^[4]发现在“生物膜+膜”的复合过滤形式下,对污染物的降解能力远远高于单独的膜过滤;Peter-Varbanets 等人^[5]也发现生物膜中后生动物的捕食作用提高了胶体有机质、腐殖酸和生物高分子的降解;此外,Derlon 等人^[6]指出生物膜中的微生物可以降解附着在膜表面的生物可同化有机碳(降解率 $> 80\%$),从而提高膜通量。重力膜工艺的这些典型优势将成为解决分散式饮用水处理的新技术发展动力。

目前已有一些采用重力驱动膜系统处理污水、海水、灰水以及雨水的研究工作,但对于地表水的处理还未见报道。为此,笔者采用非曝气低压重力驱动膜反应器处理地表水,在没有任何曝气及膜清洗的情况下,考察膜通量的变化,同时考察不同重力驱

动力下对常规污染物和典型金属离子的去除效果。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验用重力驱动微滤膜处理装置如图 1 所示。微滤膜采用中欧膜技术研究院提供的自制试验用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维微孔滤膜,平均孔径为 $0.5 \mu\text{m}$,有效膜面积为 0.5 m^2 ,使用前在超纯水中浸泡 24 h。膜系统采用浸没式运行方式,重力驱动力分别为 1、2、3、4 kPa,温度恒定为 25°C 。采用电子天平自动采集膜的渗透质量以计算膜通量。

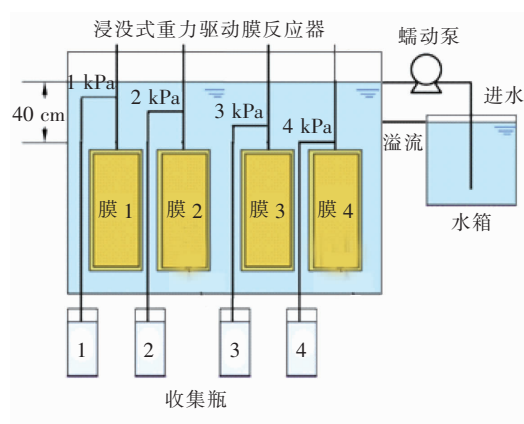


图 1 重力驱动微滤膜试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of gravity-driven microfiltration membrane experimental set-up

1.2 试验用水

试验用水为松花江地表水原水,具体水质指标如下:pH 值为 $6.80 \sim 7.30$,浊度为 $1.89 \sim 60.96 \text{ NTU}$,TOC 为 $4.79 \sim 6.28 \text{ mg/L}$, UV_{254} 为 $0.06 \sim 0.29 \text{ cm}^{-1}$,TN 为 $2.10 \sim 2.68 \text{ mg/L}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 $0.08 \sim 0.58 \text{ mg/L}$, Fe^{3+} 为 $0.16 \sim 0.42 \text{ mg/L}$, Ca^{2+} 为 $20.18 \sim 26.72 \text{ mg/L}$, Mg^{2+} 为 $5.28 \sim 6.18 \text{ mg/L}$ 。

1.3 运行条件与分析方法

在进行正式试验前,每组膜进行一次空白试验,进水为超纯水,运行时间为 3 h,持续测定重力膜的纯水通量。正式试验时进水为地表水,运行了 4 个多月,运行期间没有进行任何曝气和反冲洗操作,通过测定相同时间段内膜的渗透质量计算膜通量的变化,通过测定进水和出水的浊度、 UV_{254} 、细菌总数等评价系统对常规污染物的去除效果。试验分别采用浊度测定仪、分光光度计、流式细胞仪测定水样的浊

度、 UV_{254} 、细菌总数。

2 结果与讨论

2.1 不同重力驱动下膜通量的变化规律

通过改变重力膜系统的作用水头,考察在不同重力驱动力下微滤膜通量的变化情况,结果如图2所示。运行初期膜通量随重力驱动力的增加而呈升高趋势,这主要是由于压力的提高可增加膜两侧水分子透过膜的能力,从而提高了膜通量。整个试验运行期间膜通量呈下降趋势,尤其在前20 d膜通量的下降幅度比较大,20 d之后膜通量的下降趋势渐缓并最终趋于稳定,说明重力驱动膜系统的通量在长期运行下具有稳定性,运行过程中由于作用水头不同,膜的稳定通量也不相同。在重力驱动力为3和4 kPa时,膜通量明显降低得更快;而在1和2 kPa的重力驱动力下,膜通量下降相对缓慢,并且膜最终的稳定通量也较高,主要原因是随着运行时间的延长,膜两侧发生浓差极化,较高的压力导致较大的浓度差,膜表面污染物经受更严重的挤压,导致污染层与膜表面之间结合更密实,加剧了膜表面污染趋势,降低了膜通量^[7]。

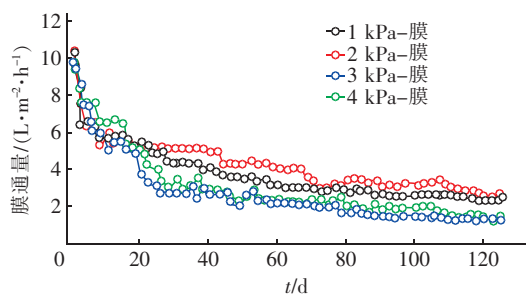


图2 不同重力驱动力下微滤膜通量的变化

Fig. 2 Change of microfiltration membrane flux at different driving pressures

2.2 重力驱动膜对常规污染物的去除效能

重力驱动微滤膜系统对地表水中浊度、 UV_{254} 以及细菌总数的去除效果如图3所示。系统对3种污染物均有很好的去除作用,不同重力驱动力下对浊度的截留率均可达到99.8%以上,对 UV_{254} 的最高去除率可达到93.4%以上。值得注意的是,随着运行压力的降低, UV_{254} 去除率反而升高,这可以归因于膜表面生物层的降解作用,压力越低,膜表面生物层提供给微生物的生长环境就越好,微生物的活性也就越高^[8],对有机污染物的降解能力就越强;此外,随着运行时间的延长,对有机污染物(主要是

UV_{254})的去除率呈现稳定的趋势,主要是由于膜表面微生物存在世代更迭现象,随时间变化不断再生长,保证了生物膜的降解能力。由于膜表面的有机物被降解,导致膜表面污染层孔隙率增加,渗透性提高,降低了水阻力,所以在较低重力下运行的膜系统反而具有较高的有机污染物去除率,同时也提高了稳定通量,这与2.1节的结果一致。重力驱动微滤膜系统对细菌总数的截留效果同样很好,高达98.6%以上,这主要是由于微滤膜对微米级的颗粒截留能力很好,细菌恰好存在于微米级范围^[9]。

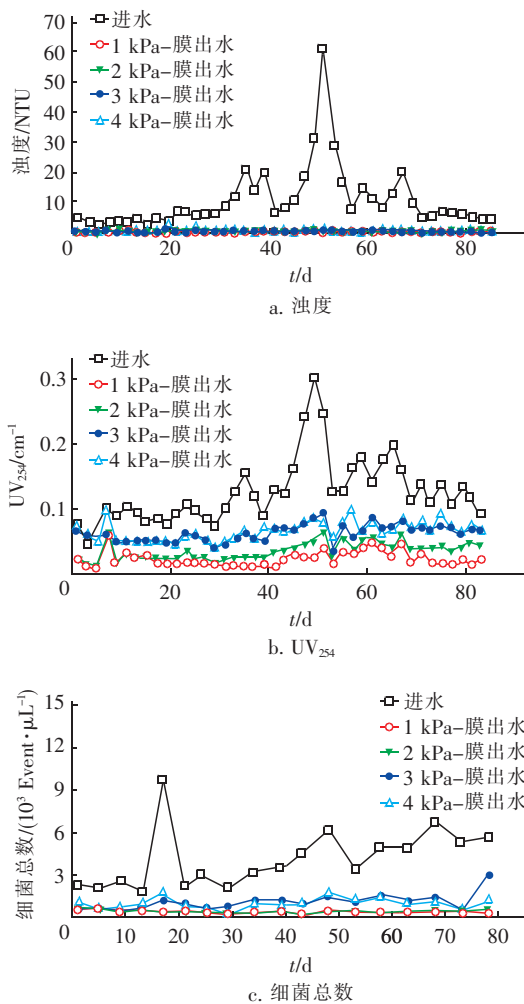


图3 不同重力驱动力下微滤膜对地表水中常规污染物的去除效果

Fig. 3 Removal effect of conventional pollutants in surface water by microfiltration membrane at different driving pressures

虽然重力驱动微滤膜对地表水中的有机污染物有较好的截留效果,但在运行过程中,仍会有少量有机污染物透过微滤膜进入滤液中,如图4所示。地

表水中的有机污染物主要为蛋白质类大分子有机物以及溶解性微生物代谢产物,当重力驱动力为 1 kPa 时,水体中的有机物基本全被去除,滤液中仅出现微弱的腐殖酸类小分子有机物峰;当重力驱动力为 2 和 3 kPa 时,原水中的蛋白质和溶解性微生物代谢产物被重力膜系统显著去除,在滤液中存在一部分腐殖酸类小分子有机物;而在 4 kPa 的重力驱动力

作用下,滤液的荧光图谱显示,膜系统虽然对蛋白质类有机物有一定的去除,但去除效果不是十分理想。不同重力驱动力下膜滤液的荧光光谱差异性主要与膜表面的微生物数量和微生物代谢能力有关,滤液中腐殖酸类小分子有机物的出现,主要是因为膜表面污染层中的大分子有机物被生物降解,降解产物可以穿透膜进入滤液^[10]。

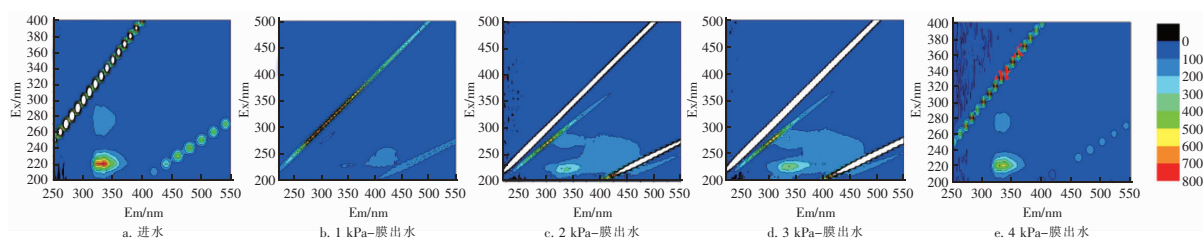


图 4 不同重力驱动力下系统中有机污染物的去除情况

Fig. 4 Removal effect of organic pollutants in surface water at different driving pressures

2.3 重力驱动膜对重金属离子的去除效能

由于孔径尺寸的限制,微滤膜难以截留水中的

金属离子,然而,重力微滤膜系统对金属离子却有一定的去除作用,具体如图 5 所示。

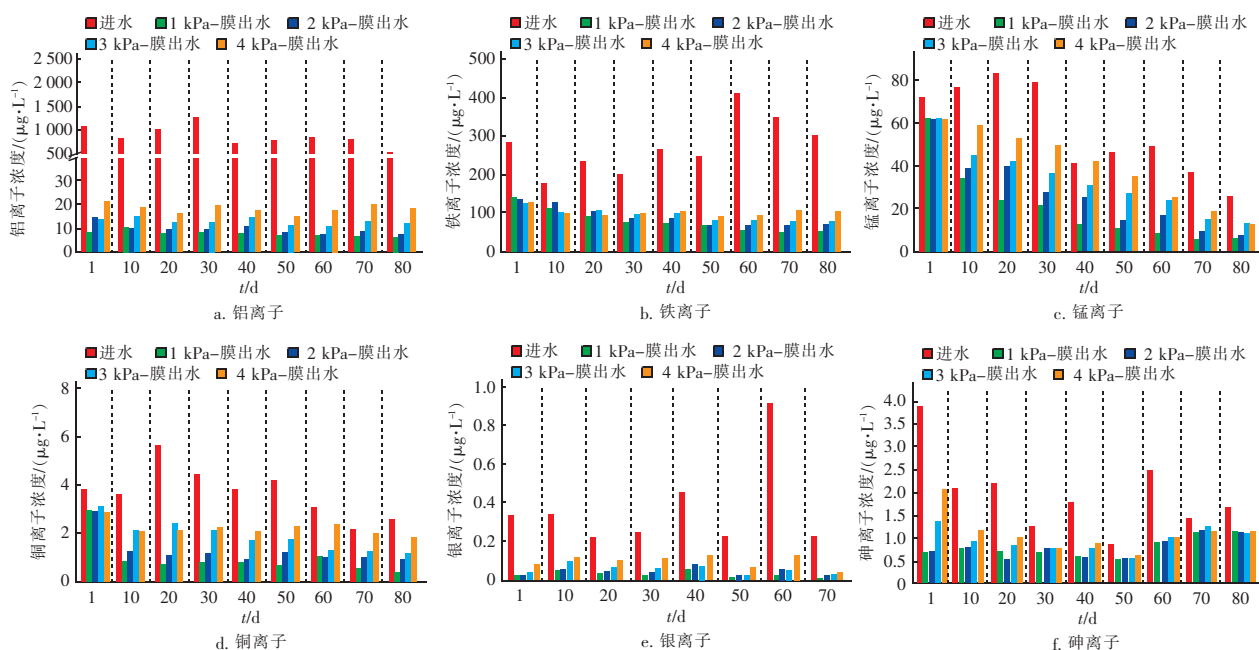


图 5 不同重力驱动力下微滤膜对地表水中金属离子的去除效果

Fig. 5 Removal effect of metal ions in surface water by microfiltration membrane at different driving pressures

随着运行时间的延长,膜系统对金属离子的去除率呈上升趋势,对铝离子和铁离子的去除效果很显著,而对锰离子和铜离子的去除效果没有这么显著,但随着运行时间的延长去除效果有明显提高,这主要是因为,铝离子和铁离子价态较高,相对于低价态的锰、铜离子更容易被截留,而对锰、铜离子的去除可能更多的是依靠微生物的作用,所以生物膜越

成熟,锰、铜离子的去除效果就越好。银离子虽然为一价离子,但去除效果也比较显著,这主要是因为,随着运行时间的延长,膜表面的微生物数量升高,微生物对金属离子的吸附和利用能力增强^[11];而且,随着运行时间的延长,膜污染物与膜表面结合得越来越紧密,这种饼层污染对膜孔产生阻塞作用,在一定程度上提高了膜的截留能力,从而使得对金属离

子的去除能力增加。但是,在较高的重力驱动力下,对金属离子的去除效果反而有所降低,这与前面常规污染物的去除规律相同,这可能是由于高压下膜表面的生物能力较弱,缺少积极的生物吸附截留作用。可见,重力驱动微滤膜具有很好的抗金属离子污染能力,并且重力驱动力越低越有利于金属离子的去除。相对于其他耗能的压力膜分离系统,重力驱动膜分离系统在水处理领域的优势非常明显。

3 结论

① 采用重力驱动微滤膜处理地表水,运行初期膜通量随驱动压力的提高而增加;系统长时间运行后,膜通量并没有随时间推移而出现明显的衰减,而是逐渐趋于稳定,并且驱动压力越小,膜的稳定通量越大,说明重力驱动膜的通量具有较强的稳定性,而且驱动压力并不是越大越好。

② 重力驱动膜对地表水中的常规污染物具有很好的去除效果,在试验条件下,对浊度、 UV_{254} 和细菌总数的截留率最高均可达到93%以上,并呈现出重力驱动力越低则去除效果越好的规律。

③ 重力驱动膜处理对地表水中的金属离子也有很好的去除效果,而且随运行时间的延长去除效果有所提高,金属离子的去除主要依靠物理截留和膜表面微生物的吸附降解作用。

参考文献:

- [1] Tang X, Cheng X, Zhu X, *et al.* Ultra-low pressure membrane-based bio-purification process for decentralized drinking water supply: Improved permeability and removal performance [J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 784 – 793.
- [2] Ding A, Wang J, Lin D, *et al.* A low pressure gravity-driven membrane filtration (GDM) system for rainwater recycling: flux stabilization and removal performance [J]. *Chemosphere*, 2017, 172: 21 – 28.
- [3] Chomiak A, Traber J, Morgenroth E, *et al.* Biofilm increases permeate quality by organic carbon degradation in low pressure ultrafiltration [J]. *Water Res*, 2015, 85: 512 – 520.
- [4] Chomiak A, Sinnet B, Derlon N, *et al.* Inorganic particles increase biofilm heterogeneity and enhance permeate flux [J]. *Water Res*, 2014, 64: 177 – 186.
- [5] Peter-Varbanets M, Margot J, Traber J, *et al.* Mechanisms of membrane fouling during ultra-low

pressure ultrafiltration [J]. *J Membr Sci*, 2011, 377: 42 – 53.

- [6] Derlon N, Mimoso J, Klein T, *et al.* Presence of biofilms on ultrafiltration membrane surfaces increases the quality of permeate produced during ultra-low pressure gravity-driven membrane filtration [J]. *Water Res*, 2014, 60: 164 – 173.
- [7] Derlon N, Peter-Varbanets M, Scheidegger A, *et al.* Predation influences the structure of biofilm developed on ultrafiltration membranes [J]. *Water Res*, 2012, 46 (10): 3323 – 3333.
- [8] Shao S, Feng Y, Yu H, *et al.* Presence of an adsorbent cake layer improves the performance of gravity-driven membrane (GDM) filtration system [J]. *Water Res*, 2017, 108: 240 – 249.
- [9] 陶辉, 卜紫婧, 陈卫, 等. 超滤膜技术处理地表水的运行参数优化 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(5): 8 – 11. Tao Hui, Bu Zijong, Chen Wei, *et al.* Optimization of operation parameters of UF membrane process for surface water treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(5): 8 – 11 (in Chinese).
- [10] Peter-Varbanets M, Hammes F, Vital M, *et al.* Stabilization of flux during dead-end ultra-low pressure ultrafiltration [J]. *Water Res*, 2010, 44 (12): 3607 – 3616.
- [11] Chomiak A, Mimoso J, Koetzsch S, *et al.* Biofilm formation and permeate quality improvement in gravity driven membrane ultrafiltration [J]. *Water Science Technology: Water Supply*, 2014, 14(2): 274 – 282.



作者简介:宋丹(1983 –),女,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,主要从事膜法水处理技术研究。

E-mail: hxcisongdan@126.com

收稿日期: 2019 – 12 – 04