

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.13.005

# 絮体动态预负载协同超滤对水中锑(V)的去除机制

姚萌<sup>1</sup>, 冉治霖<sup>1</sup>, 卢文静<sup>2</sup>, 贺维鹏<sup>3</sup>

(1. 深圳信息职业技术学院 交通与环境学院, 广东 深圳 518172; 2. 中机国际工程设计研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410007; 3. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082)

**摘要:** 预负载絮体层具有吸附和截留的作用,在超滤膜表面预负载絮体后能强化去除水中的锑(V)。研究表明,不同预负载絮体含固率条件下,混凝/絮体预负载超滤(CFPLU)工艺的出水锑(V)浓度均低于5 μg/L,且当絮体含固率为0.15%时,锑(V)去除率高达97.29%;预负载絮体层能作为超滤膜表面的屏障,减少超滤膜接触污染物的机会,进而缓解膜污染,这也为饮用水厂剩余污泥的处置提供了新思路,可实现污泥的资源化利用。

**关键词:** 超滤膜; 絮体预负载; 锑(V); 膜污染; 污泥回收

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)13-0026-05

## Removal Mechanism of Antimony (V) in Water by Synergy of Dynamic Preloaded Flocs and Ultrafiltration

YAO Meng<sup>1</sup>, RAN Zhi-lin<sup>1</sup>, LU Wen-jing<sup>2</sup>, HE Wei-peng<sup>3</sup>

(1. School of Transportation and Environment, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China; 2. China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Changsha 410007, China; 3. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** The preloaded floc layer has the function of adsorption and interception. The removal of antimony (V) can be enhanced by preloading flocs on the surface of ultrafiltration membrane. The concentration of antimony (V) in effluent of coagulation/flocs preloaded ultrafiltration (CFPLU) process was less than 5 μg/L under different solid contents of flocs. Moreover, the removal rate of antimony (V) was as high as 97.29% when the solid content of flocs was 0.15%. The preloaded floc layer could be used as a barrier on the surface of ultrafiltration membrane to reduce the exposure of ultrafiltration membrane to pollutants and alleviate membrane fouling. This method provides a new idea for the disposal of excess sludge in waterworks, and it also realizes the utilization of resources.

**Key words:** ultrafiltration membrane; preloaded flocs; antimony (V); membrane fouling; sludge recycling

近几年,湖南省常有矿区附近的原水受到不同浓度重金属锑污染事故的报道,其浓度范围为6~

基金项目: 深圳市科创委国际合作交流项目(JCYJ20160226092135176、GJHZ20180416164721073); 广东省创新强校工程项目(2017GkQNCX067、2017GKTSCX065)

通信作者: 冉治霖 E-mail: zhilinran\_sziit@163.com

142.8  $\mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup>。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中总铈浓度限值为 5  $\mu\text{g/L}$ 。目前,水体中重金属铈的去除方法主要包括膜分离法、离子交换法、吸附法、混凝沉淀法等<sup>[2-4]</sup>。Du 等人<sup>[5]</sup>将混凝和超滤(UF)工艺联用,利用超滤膜的高效截留性能强化去除铈。Ma 等人<sup>[6]</sup>将混凝剂水解产生的絮体预负载于超滤膜表面,对含铈(V)水样进行过滤,出水铈(V)浓度能满足饮用水标准;此外,Ma 等人<sup>[7]</sup>利用絮体预负载技术对腐殖酸、牛血清蛋白等有机物进行过滤,结果表明,絮体在超滤膜表面能对有机物进行吸附和截留,减少有机物接触超滤膜的机会,较好地缓解了超滤膜污染。

笔者将混凝阶段产生的絮体负载至超滤膜表面,提出了混凝/絮体预负载超滤(CFPLU)工艺,在相同条件下,考察 CFPLU 工艺、混凝/沉淀(CFS)工艺、UF 工艺、絮体预负载超滤(PL-U F)工艺、混凝/超滤(CF/U F)工艺对“铈(V)+腐殖酸”复合污染模拟水样的处理效果以及膜污染情况,分析不同预负载絮体含固率对复合污染物去除效果和膜污染的影响,并进一步研究 CFPLU 工艺去除铈(V)的机理和膜污染机理。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试剂:高岭土、腐殖酸、聚合硫酸铁(PFS)、焦铈酸钾,均为分析纯。仪器:混凝试验搅拌器;浊度仪;pH 计;电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS);马尔文粒度仪;马尔文 Zeta 电位仪;紫外可见分光光度计;扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)。

### 1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。

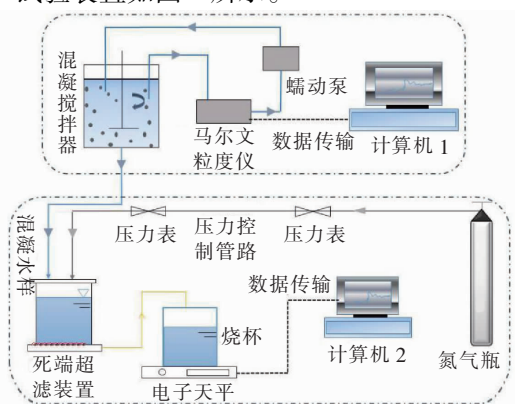


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Diagram of test installation

混凝搅拌反应装置呈圆柱形,直径为 10 cm、高为 25 cm、有效容积为 1 L。超滤装置为死端过滤超滤杯,有效过滤体积为 400 mL,超滤膜采用直径为 76 mm、截留分子质量为 100 ku 的聚醚砜膜。该超滤装置采用氮气加压。

### 1.3 试验方法

#### ① 试验水样

试验中的铈(V)+腐殖酸模拟水样和预负载水样均采用高岭土储备液、腐殖酸储备液和铈(V)储备液配制。铈(V)+腐殖酸模拟水样的浊度为  $(13.1 \pm 0.2)$  NTU、 $UV_{254}$  为  $(0.400 \pm 0.002)$   $\text{cm}^{-1}$ 、铈(V)为 50  $\mu\text{g/L}$ ;预负载水样浊度为  $(200 \pm 0.2)$  NTU、 $UV_{254}$  为  $(0.050 \pm 0.002)$   $\text{cm}^{-1}$ 、pH 值为 8.5。

#### ② 混凝试验

采用聚合硫酸铁作为混凝剂,对预负载水样进行混凝,以 300 r/min 快速搅拌 1 min,取样测定水样的 Zeta 电位;60 r/min 慢速搅拌 15 min,慢速搅拌过程中利用马尔文粒度仪每隔 30 s 在线测定絮体粒径,慢速搅拌停止后静沉 10 min,取样测定铈(V)浓度和  $UV_{254}$ 。

#### ③ 超滤试验方法

对预负载水样进行混凝,测定絮体的 Zeta 电位、絮体粒径,混凝结束后,取沉淀后的絮体于超滤杯中,在 0.25 MPa 的压力下负载于超滤膜表面,并测定负载后超滤膜在 0.15 MPa 下的纯水通量  $J_0'$ 。然后,将未经沉淀的 900 mL 絮凝水样直接注入预负载后的超滤杯,用电子天平每隔 10 s 记录滤后水质量,计算膜比通量  $J/J_0'$ ,并测定滤后水的铈(V)浓度和  $UV_{254}$ ;将膜反面朝上,在 0.15 MPa 压力下用 100 mL 超纯水对其进行反冲洗,测定超滤膜的可逆污染与不可逆污染值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预负载絮体特性

含固率为预负载絮体水样中絮体含量的百分比,其与浊度具有良好的线性关系,线性拟合方程为  $y = 0.0008x + 0.0655$  ( $R^2 = 0.9989$ ),因此可利用浊度对预负载絮体的含固率进行定量,配制不同含固率的预负载絮体水样。

预负载水样在混凝后絮体 Zeta 电位为 -8.17 mV。经过 15 min 的慢速搅拌后,预负载絮体最终粒径为 676  $\mu\text{m}$  (如图 2 所示),分形维数为 2.4928,表明其粒径较大且结构松散。

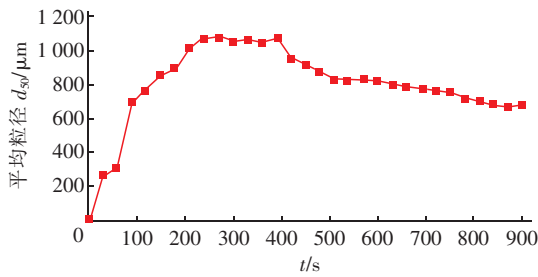


图2 预负载絮体的粒径

Fig. 2 Particle size of preloaded flocs

## 2.2 不同工艺对锑(V)及腐殖酸的去除效果

不同工艺对水中金属锑(V)及腐殖酸的去除效果如图3所示。超滤膜具有高效截留功能,单独使用UF工艺对大分子腐殖酸的去除作用较好,但对锑(V)几乎没有截留作用,去除率仅为1.37%,这与郑满水<sup>[8]</sup>的试验结果类似。将一定量絮体预负载在超滤膜表面,直接过滤原水水样时,PL-UF工艺对锑(V)和腐殖酸的去除率均高于UF工艺;利用混凝对原水水样进行预处理后,CF/UF工艺对锑(V)和腐殖酸的去除率有明显提高;将絮体预负载在超滤膜表面,并将原水混凝预处理后再进行过滤,CFPLU工艺对锑(V)及腐殖酸的去除率明显高于CF/UF工艺,锑(V)去除率高达98.42%。对比这5种工艺,仅CFPLU工艺的出水锑(V)浓度远低于5 μg/L,满足饮用水标准。

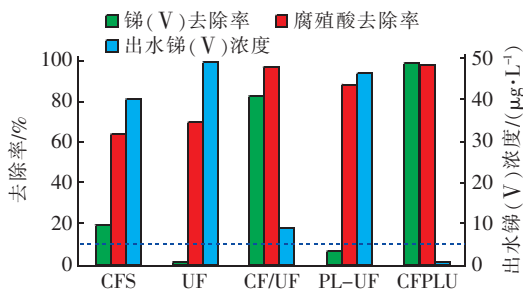


图3 不同工艺对锑(V)及腐殖酸的去除效果

Fig. 3 Removal effect of antimony (V) and humic acid by different processes

## 2.3 不同絮体含固率下CFPLU工艺的处理效能

图4为不同絮体含固率下CFPLU工艺对污染物的去除效果。随着预负载絮体含固率的增加,腐殖酸去除率均可保持在97%以上;锑(V)的去除率随絮体含固率的增加呈现先增加后降低的趋势,但出水锑(V)浓度均在5 μg/L以下;当絮体含固率为0.15%时,对锑(V)的去除效果最佳。这可能是

由于絮体负载较多时,高压过滤条件下容易造成滤饼层断裂,从而导致金属锑滤出。

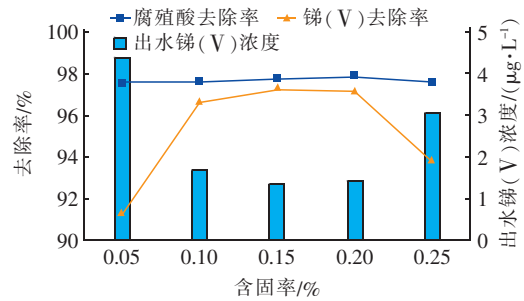
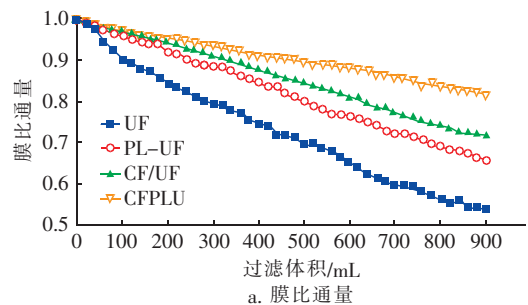


图4 不同絮体含固率下CFPLU工艺对污染物的去除效果

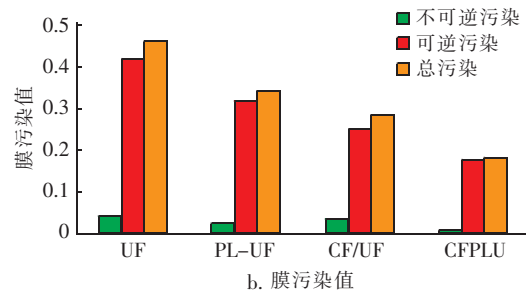
Fig. 4 Removal effect of pollutants by CFPLU process under different solid content of flocs

## 2.4 不同工艺的超滤膜污染特性

相同条件下各工艺的膜污染特性如图5所示。由图5(a)可知,直接超滤工艺的膜污染最严重,在超滤膜表面负载一层絮体后,过滤末期PL-UF工艺和CFPLU工艺的膜比通量分别大于UF工艺和CF/UF工艺,超滤膜污染得到缓解。由图5(b)可知,直接超滤工艺的不可逆污染值最大,PL-UF工艺和CFPLU工艺的不可逆污染值分别小于UF工艺和CF/UF工艺,超滤膜的不可逆污染得到降低。



a. 膜比通量



b. 膜污染值

图5 不同工艺的UF膜污染特性

Fig. 5 Characteristics of UF membrane fouling in different processes

## 2.5 不同絮体含固率下CFPLU工艺的膜污染特性

不同预负载絮体含固率下CFPLU工艺的超滤

膜污染特性见图6。可以看出,不同预负载絮体含固率条件下,CFPLU工艺中的超滤膜污染程度相差不多,至过滤末期膜比通量最多下降0.225,且当含固率为0.15%时超滤膜污染程度最轻。由图6(b)可知,CFPLU工艺中超滤膜污染主要是可逆污染,而无法反冲洗去除的不可逆污染量较低,且不可逆污染值随含固率的增加先减小后增大,当含固率为0.15%时不可逆污染值最小。

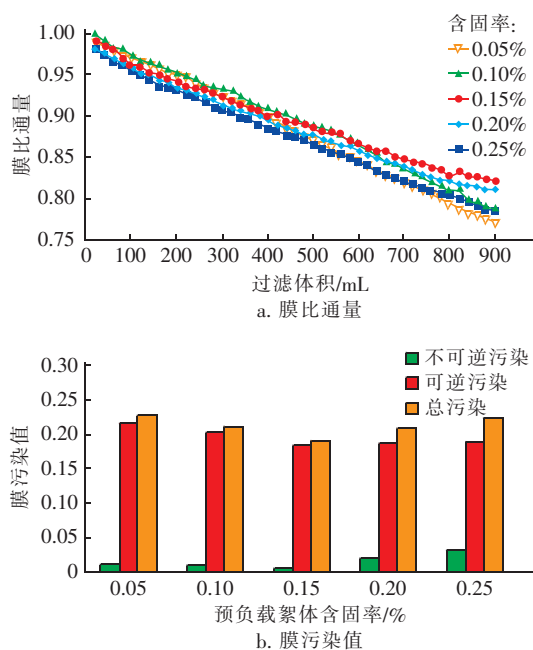


图6 不同预负载絮体含固率下CFPLU工艺的膜污染特性

Fig. 6 Characteristics of ultrafiltration membrane fouling in CFPLU process under different solid content of flocs

### 3 讨论

#### 3.1 CFPLU工艺去除铈(V)的机制

CFPLU工艺除铈(V)过程主要由3部分组成:混凝工艺产生吸附点位对离子态铈(V)进行吸附,生成铈(V)-PFS络合物,使铈(V)的存在形式发生改变,污染物尺寸的增大能提高被超滤膜孔径截留的几率<sup>[9]</sup>;当混凝水样通过预负载絮体层时,大颗粒铈(V)-PFS络合物被预负载絮体层截留在超滤膜表面,而小颗粒络合物进入到预负载絮体层内部。试验结果表明,混凝水样的Zeta电位为正值,预负载絮体层的Zeta电位为负值,两者之间存在一定的静电引力作用,使其能够吸附于预负载絮体层内部。同时,预负载絮体层含有部分吸附点位,对离子态的铈(V)可能具有一定的化学键吸附功能,进一步截留小颗粒金属络合物;最后当含铈(V)的混

凝水样从预负载絮体层出来接触到超滤膜时,大部分铈(V)络合物被预负载絮体层去除,部分小粒径的络合物接触到超滤膜,此时超滤膜通过膜孔的截留和膜本身对络合物的静电引力作用,进一步强化去除铈(V)。

#### 3.2 CFPLU工艺缓解膜污染的机理

PL-UF工艺对铈(V)和腐殖酸的去除效果优于UF工艺,说明超滤膜表面的预负载絮体层对铈(V)和腐殖酸具有一定的吸附和截留作用。李文江和Liu等人<sup>[10-11]</sup>也认为在超滤膜表面负载一层物质可截留和吸附污染物,对超滤膜起到保护作用。CFPLU工艺缓解膜污染主要分为两个方面:首先,预负载絮体粒径较大,在超滤膜表面形成的预负载絮体层具有疏松多孔、污染物容纳能力较强的特点,因此滤饼层孔不容易被堵塞;并且,预负载絮体层作为超滤膜和混凝水样之间的隔离带,首先接触到混凝水样,大部分污染物被预负载絮体层截留在表面和吸附于内部,减少了超滤膜接触的污染物量,在超滤膜表面扮演“保护层”的作用。其次,预负载絮体层的Zeta电位为负值,超滤膜表面的Zeta电位也为负值,两者存在静电斥力作用,黏附力较小,水力反冲洗过程中,预负载絮体层容易被冲洗掉,带走其表面和内部截留的污染物,大大降低了膜污染程度,减少超滤膜的不可逆污染。

### 4 结论

① 絮体动态预负载协同超滤工艺对铈(V)及腐殖酸的去除效果明显高于其他传统工艺,该强化工艺可使出水铈(V)浓度低于5 μg/L,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求,且其超滤膜总污染值和不可逆污染值均最低。

② 在CFPLU工艺中,预负载絮体的含固率会影响其在超滤膜表面的吸附和截留能力,对铈(V)的去除率随含固率的增加先增加后降低,但各含固率下出水铈(V)浓度均低于5 μg/L,当含固率为0.15%时,出水铈(V)浓度最低。

③ 预负载絮体层对污染物具有一定的截留和吸附能力,同时在超滤膜表面充当“保护层”的作用,能较好地缓解超滤膜的不可逆污染,增加超滤膜的重复使用次数。

④ CFPLU工艺能强化污染物的去除,将絮体动态预负载于超滤膜表面,为饮用水处理中剩余污泥的处置提供了新思路,可节约污泥处置费用,实现



污泥的资源化利用,具有很好的发展前景。

### 参考文献:

- [1] 刘玲,赵萌,施永生,等. 络合超滤对原水中锑的去除[J]. 环境工程学报,2017,11(3):1581-1586.  
Liu Ling,Zhao Meng,Shi Yongsheng,*et al.* Removal of antimony from raw water by complexation-ultrafiltration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017,11(3):1581-1586(in Chinese).
- [2] Ungureanu G,Santos S,Boaventura R,*et al.* Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption [J]. J Environ Manage, 2015, 151: 326 - 342.
- [3] 柳凤娟,张国平,陈京晶,等. 水体中无机锑的电解去除效率研究[J]. 工业水处理,2018,38(5):75-78, 83.  
Liu Fengjuan, Zhang Guoping, Chen Jingjing, *et al.* Research on the removing efficiency of inorganic antimony from water bodies by electrolysis method[J]. Industrial Water Treatment,2018,38(5):75-78,83(in Chinese).
- [4] Miao Y,Han F,Pan B,*et al.* Antimony (V) removal from water by hydrated ferric oxides supported by calcite sand and polymeric anion exchanger[J]. J Environ Sci, 2014,26(2):307-314.
- [5] Du X,Qu F,Liang H,*et al.* Removal of antimony (III) from polluted surface water using a hybrid coagulation - flocculation - ultrafiltration (CF - UF) process [J]. Chem Eng J,2014,254:293-301.
- [6] Ma B,Wang X,Liu R,*et al.* Enhanced antimony (V) removal using synergistic effects of Fe hydrolytic flocs and ultrafiltration membrane with sludge discharge evaluation[J]. Water Res,2017,121:171-177.
- [7] Ma B,Wang X,Hu C,*et al.* Antifouling by pre-deposited Al hydrolytic flocs on ultrafiltration membrane in the presence of humic acid and bovine serum albumin[J]. J Membr Sci,2017,538:34-40.
- [8] 郑满水. 共沉淀-超滤去除原水中锑的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.  
Zheng Manshui. The Research on Antimony Removal in Raw Water with Coprecipitation - Ultrafiltration [D]. Kunming:Kunming University of Science & Technology, 2014(in Chinese).
- [9] 高源,贺维鹏,施周,等. 聚硫酸铁强化混凝除锑(V)作用机制探讨[J]. 中国环境科学,2015,35(11):3346-3351.  
Gao Yuan,He Weipeng,Shi Zhou,*et al.* Discussion on action mechanisms of antimony (V) removal by enhanced coagulation with polymeric ferric sulphate[J]. China Environmental Science, 2015, 35 (11): 3346 - 3351(in Chinese).
- [10] 李文江,于莉莉,苗瑞,等. 一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制[J]. 环境科学,2018,39(3):1248-1255.  
Li Wenjiang, Yu Liliang, Miao Rui, *et al.* Removal efficiency and mechanism of removal by humic acid of the integrated floc-ultrafiltration process [J]. Environmental Science, 2018, 39 (3): 1248 - 1255 (in Chinese).
- [11] Liu T, Zhou H, Graham N, *et al.* The antifouling performance of an ultrafiltration membrane with pre-deposited carbon nanofiber layers for water treatment [J]. J Membr Sci,2018,557:87-95.



作者简介:姚萌(1987- ),女,河南开封人,博士,讲师,研究方向为饮用水处理工艺优化及超滤膜污染控制。

E-mail:ym808766@163.com

收稿日期:2019-06-11