

# 不同因素对正渗透膜截留污染物效果的影响

程丽华<sup>1</sup>, 杨唐<sup>2</sup>, 毕学军<sup>1</sup>, 潘雪<sup>1</sup>, 殷劭<sup>1</sup>, 谈兴<sup>1</sup>, 陈栋<sup>1</sup>

(1. 青岛理工大学环境与市政工程学院 青岛市城市水环境污染控制工程研究中心, 山东 青岛 266033; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:** 针对污水厂二级出水不能直接回用问题, 采用正渗透膜对二级出水进行深度处理, 分析正渗透膜对污染物质的截留效果及其影响因素。结果表明, 正渗透分离过程的影响因素作用大小顺序为汲取液浓度 > 汲取液流量 > 原料液温度 > 曝气量; 在最佳试验条件下, 正渗透膜对 TDS 的截留率在 98% 以上, 对  $\text{PO}_4^{3-}$ -P、TP 的截留率在 96% 左右, 对 TOC、 $\text{NO}_3^-$ -N、TN 的截留率在 85% ~ 89% 之间; 正渗透对  $\text{NH}_4^+$ -N 的截留效果不佳, 截留率仅约为 63%。

**关键词:** 正渗透; 二级出水; 深度处理; 膜通量; 截留率

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0118-05

## Effect of Different Factors on Pollutants Removal Efficiency of Forward Osmosis Membrane

CHENG Li-hua<sup>1</sup>, YANG Tang<sup>2</sup>, BI Xue-jun<sup>1</sup>, PAN Xue<sup>1</sup>, YIN Meng<sup>1</sup>, TAN Xing<sup>1</sup>, CHEN Dong<sup>1</sup>

(1. Qingdao Engineering Research Center of Urban Water Environmental Pollution Control, School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** To address the problem that the secondary effluent couldn't be reused directly, the forward osmosis (FO) membrane was adopted to treat the secondary effluent, and the rejection efficiency of pollutants and related factors were analyzed. The results showed that factors in FO separation process were (in a descending order of influences): draw solution (DS) concentration > DS flow rate > feed solution (FS) temperature > aeration intensity. Under the optimal condition, the rejection rate of TDS by FO membrane exceeded 98%, and the rejection rates of  $\text{PO}_4^{3-}$ -P and TP were both about 96%, also the rejection rates of TOC,  $\text{NO}_3^-$ -N and TN were in range of 85% - 89%. The FO rejection rate of  $\text{NH}_4^+$ -N was as low as 63%.

**Key words:** forward osmosis; secondary effluent; advanced treatment; flux; rejection rate

对深度处理后的城市污水进行再生回用可以在一定程度上缓解淡水资源短缺的问题, 目前已引起

基金项目: 青岛市应用基础重点项目(14-2-4-17-jch); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07203-004)

通信作者: 毕学军 E-mail: xuejunb@126.com

许多城市和地区的重视。膜处理技术具有处理效率高、出水水质好且稳定、占地面积小等优势,近几年在水处理领域应用广泛。但常用的超滤膜及微滤膜技术对水中总溶解性固体(TDS)的去除率低;反渗透技术则存在处理能耗高、膜易污染等问题。而正渗透作为一种以渗透压差为驱动力的膜处理技术,具有能耗低、污染小等特点,因此得到广泛关注<sup>[1]</sup>。

笔者以污水处理厂二级出水为研究对象,分析了正渗透过程的主要影响因素及对膜通量的影响,并考察了正渗透膜对污染物的截留能力,以探索正渗透技术应用于污水深度处理的可行性。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验装置

正渗透试验系统原理如图1所示。膜单元由支撑材料和正渗透膜组成。支撑材料为聚甲基丙烯酸甲酯,其上开有S型水流通通道。正渗透膜固定在支撑材料两侧,总有效膜面积为0.017 6 m<sup>2</sup>。膜单元浸没在原料液(FS)贮槽中,汲取液(DS)依靠循环泵的抽吸作用在汲取液贮槽与膜单元之间循环流动。在膜单元处,由于汲取液和原料液存在渗透压差,使得具有较低渗透压的原料液中的水分子扩散到具有较高渗透压的汲取液一侧,使汲取液的质量增加,其增加量可由电子天平计量。为促进膜表面的水流运动、降低浓差极化,在膜组件下设穿孔管对膜表面进行曝气,曝气量由气体流量计计量。

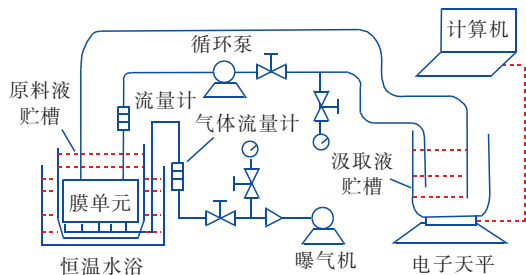


图1 正渗透试验系统原理示意

Fig.1 Schematic diagram of FO system

试验中采用的正渗透膜为美国HTI公司生产的TFC-ES膜,其主要成分为聚酰胺,最大膜通量可达20 L/(m<sup>2</sup>·h),最高操作温度为71℃,最大跨膜压差为70 kPa,可操作pH值为2~11。

### 1.2 试验用水水质

试验用水为青岛市某污水厂(进水主要为生活污水)二沉池出水,其水质如下:TDS、TP、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P、

TOC、TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N分别为1 850、0.48、0.46、14.4、20、17 mg/L。由于该厂二级出水中NH<sub>3</sub>-N浓度极低且在高盐水中测定COD准确度欠佳,因此调节TOC及NH<sub>3</sub>-N浓度分别为44.25、17.06 mg/L。

### 1.3 膜通量的计算

膜通量的计算见式(1)<sup>[2]</sup>。

$$J_w = \frac{\Delta W}{\rho S \Delta t} \quad (1)$$

式中, $J_w$ 为膜通量,L/(m<sup>2</sup>·h); $\Delta W$ 为透过膜的水质量,kg; $\rho$ 为水的密度,kg/m<sup>3</sup>;S为有效膜面积,m<sup>2</sup>; $\Delta t$ 为运行时间,h。

### 1.4 物质截留率的计算

物质截留率反映膜对物质截留的能力,其计算见式(2)。

$$\eta_1 = \frac{C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2}{C_1 \times V_1} \quad (2)$$

式中, $V_1$ 、 $V_2$ 分别为二级出水及试验后汲取液的体积,L; $C_1$ 、 $C_2$ 分别为二级出水及试验后汲取液中某种污染物质的浓度,mg/L。

## 2 结果与分析

### 2.1 正渗透分离的最佳运行条件

选取汲取液浓度、二级出水温度、汲取液流量和曝气量4个因素,每个因素选取3个水平,以平均膜通量为目标值进行L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交试验,结果见表1。

表1 正交试验设计及结果

Tab.1 Design and results of orthogonal test

项目	A/%	B/℃	C/ (L·min <sup>-1</sup> )	D/ (L·min <sup>-1</sup> )	平均膜通量/ (L·min <sup>-1</sup> )
1	2	20	2	2	4.05
2	2	24	3	4	5.04
3	2	28	4	6	5.34
4	3	20	3	6	4.76
5	3	24	4	2	5.25
6	3	28	2	4	5.18
7	4	20	4	4	8.91
8	4	24	2	6	8.17
9	4	28	3	2	8.90
$\bar{k}_1$	4.814	5.932	5.802	6.068	
$\bar{k}_2$	5.063	6.152	6.235	6.404	
$\bar{k}_3$	8.683	6.477	6.524	6.090	
R	3.869	0.545	0.722	0.336	

注: A为汲取液浓度,B为原料液温度,C为汲取液流量,D为曝气量。

极差分析结果表明,4个因素中汲取液浓度对

平均膜通量的影响最大,其次为汲取液流量,曝气量的影响最小。最佳试验条件:汲取液浓度为4%、二级出水温度为28℃、汲取液流量为4 L/min、曝气量为4 L/min。

## 2.2 正渗透对二级出水中污染物的截留效果

在最佳试验条件下,分析正渗透对二级出水中污染物质的截留效果。二级出水中的TP主要包括颗粒态的磷和溶解性的 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ ,由于颗粒态磷的尺寸较大,因而膜过程对颗粒态的磷具有很好的截留效果;根据正渗透过程传质模型的溶解-扩散原理,通量与扩散系数和膜两侧的有效浓度差成正比<sup>[3,4]</sup>。由于 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 作为多价阴离子具有更大的离子尺寸和更低的扩散系数,因而其被正渗透膜截留的效率更高,试验中正渗透过程对TP和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的截留率可达96%左右。对于TDS而言,由于汲取液侧的TDS浓度高于原料液侧,在浓度差的驱动下,TDS有从汲取液侧向原料液侧扩散的趋势,从而降低了从原料液侧透过膜进入汲取液侧的TDS的总量,因而正渗透过程对TDS具有较好的截留效果,截留率可达98%以上。正渗透过程对于水中 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的截留效果不佳,截留率约为63%。分析原因,可能是因为 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的相对质量较小,较易透过膜进入汲取液一侧,从而降低了截留效率。二级出水中的大分子有机物以及 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 的粒子尺寸都不利于其透过膜,因而正渗透过程对TOC及 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 也有较好的截留效果,截留率在85%~89%之间。经过二级生物处理后,大部分 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 已经转化为 $\text{NO}_3^--\text{N}$ ,因而二级出水中的TN以 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 为主, $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 含量较低。因此,虽然正渗透对 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的去除能力不佳,但对TN的去除仍可以达到较好的水平,其截留率约为85%。

## 2.3 正渗透膜分离性能的影响因素

### 2.3.1 汲取液浓度的影响

在温度为28℃、汲取液流量为4 L/min、曝气量为4 L/min条件下,不同汲取液浓度时膜通量随时间的变化见图2。可知,随分离时间的延长,膜通量均呈逐渐下降的趋势;汲取液浓度越高,初始膜通量越大,膜通量的降幅也越大。分析原因,正渗透分离过程的驱动力是膜两侧的渗透压差,试验初始,各分离系统中原料液的渗透压均相同,汲取液浓度越高,汲取液侧的渗透压越大,则正渗透膜两侧的渗透压差越大,初始膜通量也越大。随着分离时间的延长,

水分子从渗透压低的原料液侧不断扩散进入渗透压高的汲取液侧,使得原料液被浓缩,汲取液被稀释,膜两侧的渗透压差减小,驱动力下降,膜通量随之下降。同时,当汲取液浓度较高时,由于膜通量相应较高,致使较多的水分子从原料液侧渗透进入汲取液侧,使得膜两侧单位时间内渗透压差的降幅高于汲取液浓度较低时的情况。因此,随着汲取液浓度的增加,膜通量的降幅也增加。当膜分离过程进行到一定时间后,随着原料液的被浓缩和汲取液的被稀释,膜通量的变化将逐渐趋于平稳。

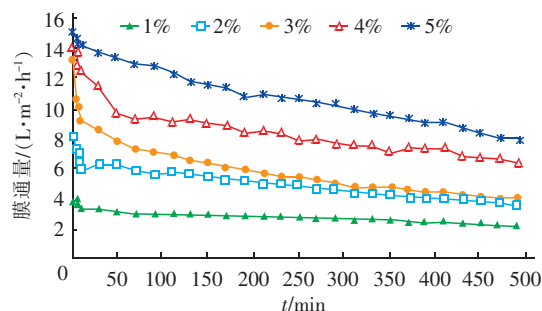


图2 汲取液浓度不同时膜通量随时间的变化

Fig. 2 Change of flux with time at different DS concentration

汲取液浓度对二级出水中污染物截留率的影响见图3。

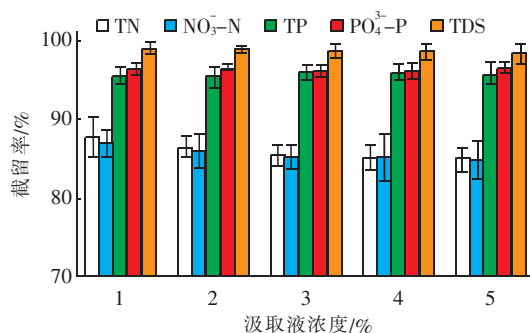


图3 汲取液浓度对污染物截留率的影响

Fig. 3 Effect of DS concentration on pollutant rejection rate

由图3可知,随着汲取液浓度的增加,对TN、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 的截留率呈下降趋势,而对TP、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的截留率影响不大,TDS截留率则略有下降。分析原因,汲取液浓度的增加引起了膜通量的增加,由于水流对溶质运动的影响,使得由水分子运动携带透过膜的溶质的量增加,而 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 比 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的相对分子质量小,更易于透过膜进入汲取液一侧,因此 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 的截留率受汲取液浓度的影响更大。TDS受汲取液浓度的影响主要表现为:①随汲取液浓度的增加引起膜通量增加,促使原料液中溶解性盐在

水分子运动的作用下透过膜向汲取液侧扩散,使得TDS的截留率下降;②汲取液浓度增加也导致膜两侧盐浓度差的增加,使得汲取液中溶质的反向扩散程度加大,引起溶解性盐从盐浓度高的汲取液一侧进入盐浓度低的原料液一侧<sup>[5]</sup>。因此,在本试验条件下,TDS反向扩散程度不大。

### 2.3.2 原料液温度的影响

当汲取液浓度为4%、汲取液流量为4 L/min、曝气量为4 L/min时,考察不同原料液温度条件下膜通量随时间的变化,结果如图4所示。

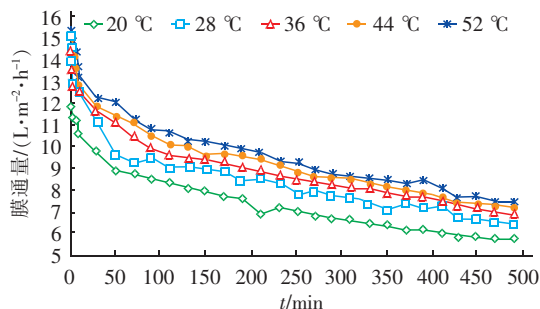


图4 原料液温度不同时膜通量随时间的变化

Fig. 4 Change of flux with time at different FS temperature

由图4可知,原料液温度在20~52℃之间时,随着原料液温度的升高,膜通量逐渐增大,且在温度较低时提高原料液的温度,膜通量的增加幅度更大。而随着温度的升高,污染物的截留率随之下降。分析原因,温度升高可以降低溶液的粘度系数,增强盐在膜支撑层的传质,减小内部浓差极化<sup>[6]</sup>,提高膜的纯水扩散系数和溶质扩散系数。因此,随着温度的升高,水分子的扩散系数增大,膜通量增加,水分子运动会携带更多的溶质透过膜进入汲取液一侧。另外,原料液温度升高,溶质的扩散系数也增加,使得更多的溶质分子扩散跨过正渗透膜进入汲取液一侧,使得溶质的截留率下降。

### 2.3.3 汲取液流量的影响

在温度为28℃、汲取液浓度为4%、曝气量为4 L/min条件下,分析不同汲取液流量下正渗透分离过程中膜通量随时间的变化,结果如图5所示。可知,随着反应时间的延长,膜通量呈下降趋势。其次,在相同初始膜通量的条件下,汲取液流量越低、流速越小,膜通量下降的幅度越大。当汲取液的流量为1 L/min、系统运行至480 min时,膜通量已降至4.25 L/(m²·h),而此时汲取液流量为5 L/min的系统膜通量则可达6.5 L/(m²·h),说明通过提

高汲取液的流量或增大流速来增加膜面紊流可以提高膜通量。

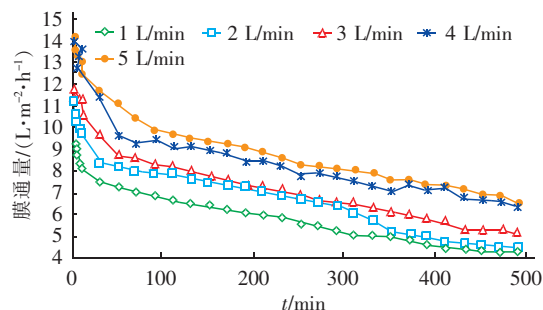


图5 汲取液流量不同时膜通量随时间的变化

Fig. 5 Change of flux with time at different DS flow rate

同时随着汲取液流量的增加,正渗透膜对TDS、TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的截留率呈下降趋势,但对TP、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P的截留率无明显影响(见图6)。

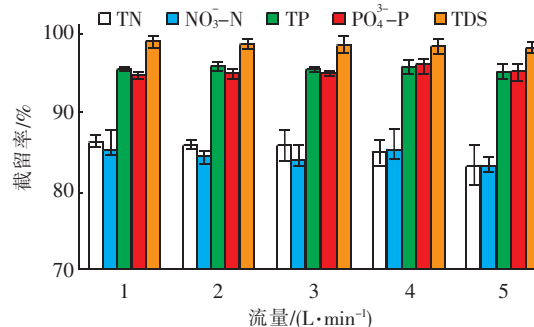


图6 汲取液流量对污染物截留效果的影响

Fig. 6 Effect of DS flow rate on pollutants rejection rate

分析原因,在正渗透分离过程中,膜两侧存在浓差极化现象。在原料液侧,由于靠近膜的液层中水分子透过膜,使得这一液层的浓度升高,渗透压增加;在汲取液侧,由于透过水的稀释作用,使得靠近膜的汲取液层浓度降低,渗透压减小。浓差极化现象降低了正渗透分离过程的驱动力。根据  $Re = \rho v d / \mu$ ,当流速增加时, $Re$ 增加,流体趋于紊流状态。因而,通过适当提高汲取液的流速来增加液体的紊流,可以促使靠近正渗透膜的液层扩散回主体溶液,从而降低浓差极化程度,提高膜通量。同时,膜通量的增加会使得原料液中的部分溶质透过膜,导致这些溶质的截留率下降。但是对于相对质量较大的溶质,如PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P,仅仅增加膜通量并不能显著提高其透过膜的能力。因而,在本试验条件下,随着汲取液流量的增加,对PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P的截留率无明显变化。

### 2.3.4 膜面气洗强度的影响

在温度为28℃、汲取液浓度为4%、汲取液流



量为4 L/min条件下,考察不同气洗强度下正渗透膜通量随时间的变化,结果如图7所示。

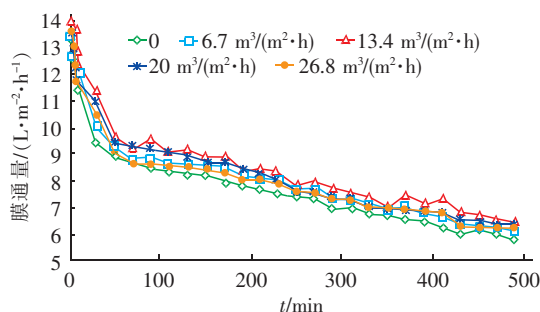


图7 气洗强度不同时膜通量随时间的变化

Fig. 7 Change of membrane flux with time at different air flushing intensity

由图7可知,随着气洗强度的增加,膜通量呈现先增大后减小的趋势,但变化幅度不大。在气洗强度对污染物截留率的影响方面,除TDS外,其他污染物截留率的变化趋势同膜通量的变化趋势相反,即随着气洗强度的增加,污染物的截留率呈先降低后升高的趋势。分析原因:①虽然同其他膜过程相比正渗透膜的污染相对较轻,但也会存在膜污染的现象,且该污染以可逆膜污染为主<sup>[7]</sup>;②采用膜面曝气的方式对正渗透膜进行同步气洗可以有效去除膜面形成的污染层,因而在一定气洗强度条件下,随着气洗强度的增加,膜通量增大、污染物质的截留率下降;③达到最佳气洗强度后,继续增加曝气量可能会使膜面存在过多的气泡,影响水分子向膜面的扩散,导致膜通量的下降,此时随水分子扩散进入汲取液侧的污染物的量减少,对污染物的截留率增加。

### 3 结论

① 影响正渗透膜通量的因素作用大小依次为:汲取液浓度>汲取液流量>原料液温度>曝气量。

② 在最佳试验条件下,正渗透过程对二级出水中TDS的截留效果最佳,截留率可达98%以上;对 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 和TP的截留率约为96%,对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN、TOC的截留率介于85%~89%之间,对氨氮的截留率仅约为63%。

③ 汲取液浓度、汲取液流量、原料液温度和膜面气洗强度的不同会引起膜通量的变化,从而影响

正渗透膜对原料液中污染物的截留效果。

### 参考文献:

- [1] Chekli L, Phuntsho S, Kim J E, *et al.* A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: Performance, applications and future prospects [J]. J Membr Sci, 2016, 497: 430-449.
- [2] 李洁,王军,白羽,等. 温度对正渗透工艺性能的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4168-4174.
- [3] Cath T Y, Childress A E, Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments [J]. J Membr Sci, 2006, 281(1/2): 70-87.
- [4] Zhao S F, Zou L D. Relating solution physico chemical properties to internal concentration polarization in forward osmosis [J]. J Membr Sci, 2011, 379(1/2): 459-467.
- [5] 边丽霞,方彦彦,王晓琳. 正渗透过程中水与溶质的传递现象[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2813-2820.
- [6] Zhao S F, Zou L D. Effects of working temperature on separation performance, membrane scaling and cleaning in forward osmosis desalination [J]. Desalination, 2011, 278(1/3): 157-164.
- [7] Mi B, Elimelech M. Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents [J]. J Membr Sci, 2010, 348(1/2): 337-345.



作者简介:程丽华(1973-),女,黑龙江牡丹江人,博士,教授,主要研究方向为污水处理及资源化利用。

E-mail: chenglihua666@163.com

收稿日期:2016-11-12