

化学强化反冲洗对超滤组合工艺的膜特性影响

张 丹^{1,2}, 张新波^{1,2,3}, 王玉峰^{1,2}, 张 岳⁴, 温海涛^{1,2}

(1. 天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 3. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 4. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘 要: 化学清洗是解决膜污染的有效手段,但是化学强化在线清洗对膜运行的影响和对膜污染的缓解机理有待进一步研究。采用臭氧/硫酸铝/超滤(Ozone/Al/UF)和臭氧/活性炭/超滤(Ozone/PAC/UF)组合工艺对实施预处理过程和化学强化反冲洗(CEB)后超滤膜系统的响应情况进行考察,研究膜表面性质的变化情况,从而解析不同组合工艺对膜污染的影响机理。两种组合工艺相较于单纯的超滤工艺在有机物去除率方面有明显提高。臭氧预氧化降低了膜表面接触角和膜粗糙度,使膜过滤性能得到改善。组合工艺系统经过CEB后,跨膜压差增长速率均有明显降低,同时膜接触角和膜粗糙度下降,说明CEB可以有效缓解膜污染,提高膜过滤性能。

关键词: 超滤; 臭氧预氧化; 膜污染; 化学强化反冲洗

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0068-04

Effects of Chemically Enhanced Backwash on Membrane Properties in Ultrafiltration Combined Process

ZHANG Dan^{1,2}, ZHANG Xin-bo^{1,2,3}, WANG Yu-feng^{1,2}, ZHANG Yue⁴,
WEN Hai-tao^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China; 3. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin 300387, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Chemical cleaning is an effective solution to membrane fouling. However, additional research is needed on the effects of online chemically enhanced cleaning on the membrane operation and the cleaning mechanism of membrane fouling. The response of ultrafiltration membrane, with pretreatment and chemically enhanced backwash (CEB), was investigated in combined processes of both Ozone/Al/UF and Ozone/PAC/UF. Changes in membrane surface properties were analyzed to assess the impact of combined processes on the membrane fouling mechanism. Both combined processes had significantly improved the organic matter removal efficiency, compared with the simple ultrafiltration process. Ozone pre-oxidation reduced the contact angle and the roughness of the membrane surface, and promoted the membrane filtration performance. The growth rate of transmembrane pressure substantially decreased after

CEB. The decline of membrane contact angle and membrane roughness indicated that CEB could effectively mitigate membrane fouling and enhance the performance of membrane filtration.

Key words: ultrafiltration; ozone pre-oxidation; membrane fouling; CEB

超滤在饮用水处理中的应用日益增多,但膜污染一直是其应用瓶颈^[1,2]。臭氧预氧化作为常见的预处理技术,可消除微污染水源水中的嗅味、颜色某些无机化合物、天然有机物(NOM)及微生物^[3],因此可以将臭氧与混凝或吸附技术相结合作为超滤的预处理来保证出水水质的稳定性。不同组分有机物对膜污染的影响不同,水中亲水性有机物是造成膜不可逆污染的主要原因,而超滤膜的不可逆污染只能通过化学清洗方法恢复^[4]。化学强化反冲洗(CEB)是对物理清洗的强化,通过调控其反洗参数可在实现膜通量恢复的同时保证出水水质^[5,6]。笔者主要研究臭氧氧化/混凝/超滤(Ozone/Al/UF)以及臭氧氧化/吸附/超滤(Ozone/PAC/UF)两种组合工艺的运行效能,分析不同组合预处理技术下CEB过程对膜运行效能和膜污染的影响。

1 试验部分

1.1 材料及仪器

超滤膜为外压式聚偏氟乙烯中空纤维膜,其膜通量为 $10 \sim 70 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、标称孔径为 $0.01 \text{ }\mu\text{m}$ 、膜丝内径为 0.85 mm 、膜丝外径为 1.45 mm 、工作温度为 $5 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。试验用水取自天津市芥园水厂原水。混凝剂硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的投加浓度为 0.06 mmol/L 。吸附剂粉末活性炭(PAC)的比表面积为 $580.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径为 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 、投加浓度为 6 mg/L 。化学清洗药剂采用次氯酸钠(NaClO)。

采用标准液滴的方法测定膜表面接触角:将超纯水滴在膜表面后,随即放入光学接触角测定仪进行测定,对每个样品测定三次后取均值。

1.2 试验装置及CEB 清洗参数

图1为氧化/混凝(吸附)/超滤系统示意。原水经由进水泵进入高位水箱,从而控制后续流程中各个液位高度。臭氧发生器产生的臭氧进入柱内,最佳投加浓度为1.5 mg/L。原水经过氧化系统后与加药箱中混凝剂(或吸附剂)经过原水泵的抽吸作用进入水箱。水箱内设搅拌器,经过絮凝(或吸附)以及氧化后的原水直接进入超滤膜反应器。超滤膜组件对反应器中的原水进行膜过滤,过滤出水进入出水箱,流量计控制膜出水流量。清洗药剂箱

中的反洗药剂与出水箱的出水在反洗泵的作用下进入超滤膜组件,实现膜在线化学强化反洗。曝气泵在膜出水以及反洗的过程中对膜反应器进行曝气。系统通过压力传感器、液位计实现自控。PLC 可对阀门 a、b、c、d 以及原水泵、抽吸泵、曝气泵和液位计进行控制,并记录压力传感器的输出信号。当压力传感器监测到超滤膜组件的跨膜压差 $> 30 \text{ kPa}$ 时,装置将停止运行,对超滤膜进行一次离线反洗,同时对超滤反应器进行彻底清洗,清洗的浓水和底泥通过阀门 e 排入回流调节池中。

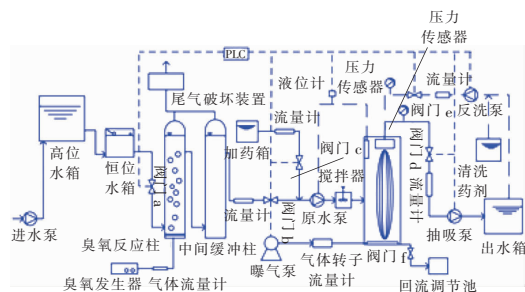


图1 氧化/混凝(吸附)/超滤系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of oxidation/coagulation (adsorption)/ultrafiltration system

选取影响膜污染的清洗参数包括:反洗时间(BD)、反洗周期(BI)、药剂浓度(RC)、反洗流量(BF)。采用跨膜压差TMP的增长速率(K)为考察指标。采用4因素3水平试验确定各因素的范围,运用响应面分析软件Design-Expert 7.0对数据进行处理和优化。在试验模型及模型拟合的基础上,可利用响应面软件对试验因素水平进一步优化,在获得较低 K 值的条件下,取最优参数方案。两种组合工艺的运行参数有所不同,Ozone/Al/UF工艺清洗参数:BD为4.15 min、RC为29.16 mg/L、BI为60 min、BF为22.92 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),Ozone/PAC/UF工艺清洗参数:BD为5.81 min、RC为69.11 mg/L、BI为60.38 min、BF为39.61 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)。

2 结果与分析

2.1 超滤膜运行效能

2.1.1 对有机物的去除效果

UF、Ozone/Al/UF、Ozone/PAC/UF 等三种饮用

水处理工艺的处理性能如表1所示。可知,两种组合工艺对浊度的去除率相近,并与UF工艺去除率相当,说明两种组合工艺都可以保持较高的原水颗粒物去除率。而两种组合工艺对有机物的去除率明显高于UF工艺,说明预处理可以提高有机物去除率。其中Ozone预处理可氧化原水中的有机物,使大分子有机物降解为小分子有机物,而这些小分子

有机物会阻塞膜孔,膜组件以及配水系统中生物污染概率也会大大提高。原水中藻类经过氧化后会释放胞外聚合物以及可生化有机碳,这些物质都会增加膜污染^[7]。而增加混凝或吸附处理工艺可解决上述问题,其中PAC由于比表面积较大,小分子有机物更易吸附于其表面,所以Ozone/PAC/UF对有机物的去除率要稍高于Ozone/Al/UF工艺。

表1 不同处理工艺对污染物的去除效果

Tab. 1 Removal efficiency of pollutants by different water treatment processes

项 目	原水	UF 出水	O ₃ /Al/UF 出水	O ₃ /PAC/UF 出水
浊度/NTU	2.52 ± 0.92	0.08 ± 0.01 [(96.2 ± 1.8) %]	0.06 ± 0.02 [(96.5 ± 2.1) %]	0.05 ± 0.03 [(96.7 ± 2.4) %]
COD _{Mn} /(mg · L ⁻¹)	8.98 ± 1.09	3.52 ± 0.28 [(43.8 ± 3.2) %]	2.82 ± 0.14 [(68.6 ± 3.1) %]	2.64 ± 0.20 [(70.6 ± 1.5) %]
DOC/(mg · L ⁻¹)	3.52 ± 1.42	2.60 ± 0.68 [(24.3 ± 1.7) %]	2.01 ± 0.21 [(42.8 ± 1.6) %]	1.89 ± 0.15 [(46.4 ± 2.9) %]
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.187 ± 0.009	0.153 ± 0.003 [(21.1 ± 2.5) %]	0.113 ± 0.005 [(39.6 ± 3.4) %]	0.107 ± 0.005 [(42.8 ± 3.9) %]
注: 括号内数值为去除率。				

2.1.2 CEB 对系统跨膜压差的影响

表2总结了各组合工艺在化学强化反冲洗前后各运行72 h的TMP值及其增长速率。

表2 CEB 前后 TMP 增长速率

Tab. 2 Growth rate of TMP before and after CEB

项 目	CEB 前		CEB 后	
	TMP ₇₂ /kPa	K/(kPa · h ⁻¹)	TMP ₇₂ /kPa	K/(kPa · h ⁻¹)
Al/UF	7.0	0.097	4.46	0.062
PAC/UF	9.4	0.131	4.11	0.057
Ozone/UF	5.9	0.082	4.18	0.058
Ozone/Al/UF	7.0	0.097	3.96	0.055
Ozone/PAC/UF	8.9	0.124	4.03	0.056

由表2可知,CEB前组合工艺K值大小排序为:Ozone/UF < Al/UF = Ozone/Al/UF < Ozone/PAC/UF < PAC/UF。Ozone/UF的K值最小,说明臭氧预处理可有效降低膜污染,维持膜通量,而增加臭氧预氧化后,Ozone/Al/UF膜污染并没有明显缓解,但是Ozone/PAC/UF的K值相比于PAC/UF有小幅降低,说明臭氧在一定程度上降低了PAC颗粒物在膜表面的聚集。同时,所有组合工艺经过CEB后,TMP增长速率均有明显的降低,说明CEB可以有效保证膜通量,降低膜污染。其中Ozone/Al/UF、Ozone/PAC/UF与Al/UF、PAC/UF的K值没有明显变化,这说明有效缓解膜污染的是CEB,而非臭氧预氧化。

2.2 CEB 对超滤膜性质的影响

2.2.1 CEB 后膜接触角的变化

膜的亲、疏水性可以通过膜表面接触角来反映,膜亲水性越高,与之相对应的膜接触角越小,说明膜过滤性能较好;反之,膜疏水性越高,与之相对应的膜接触角越大,说明膜过滤性能较差。图2为不同组合工艺下CEB前、后膜接触角变化趋势。

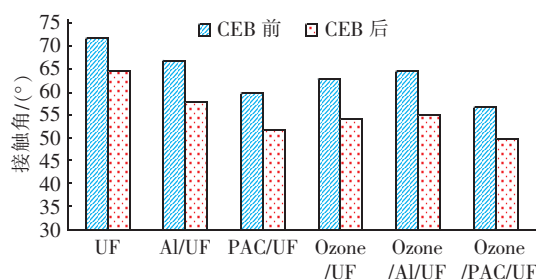


图2 CEB 前、后膜接触角的变化

Fig. 2 Variation of membrane contact angle before and after CEB

组合工艺可降低膜表面接触角,提高膜的亲水性,膜过滤性能得到改善。在Al/UF、PAC/UF、Ozone/UF组合工艺中,PAC/UF的膜接触角最小,这可能是由于膜表面已形成了一层由PAC组成的密实的凝胶层,而PAC颗粒物可吸收水中的亲水性有机物,从而使得膜表面也存在亲水性物质,膜表面接触角变小。此外,Ozone/Al/UF和Ozone/PAC/UF由于臭氧预氧化处理使膜表面接触角减小,说明预氧化可降低水中亲水性有机物含量,减少不可逆污染。CEB后各组合工艺的膜接触角均有所降低,说

明 CEB 可恢复膜部分表面结构,有效缓解亲水性有机物造成的膜污染,提高膜过滤性能;其中 Ozone/PAC/UF 组合工艺的膜接触角最小,一方面可能由于 CEB 在去除了超滤膜表面凝胶层的同时也去除了膜孔内部分污染物,另一方面预氧化可降低水中亲水性有机物含量,从而导致膜自身表面结构恢复。

2.2.2 CEB 后膜表面粗糙度的变化

图 3 为不同组合工艺下 CEB 前、后膜粗糙度变化趋势。可知,组合工艺可降低膜表面粗糙度,粗糙度越小,说明预处理对降低膜污染的效果越好。在几种组合工艺中,Ozone/UF 的膜粗糙度最小,说明预氧化降低了膜表面污染物的沉积,粗糙度大大降低,从而降低了膜污染;而 PAC/UF 膜表面由于 PAC 颗粒物的堆积,导致粗糙度高于其他两种组合工艺;同时 Ozone/Al/UF 和 Ozone/PAC/UF 由于臭氧预氧化使膜表面粗糙度降低,缓解了膜污染。当进行 CEB 后,各组合工艺的膜粗糙度都存在不同程度的降低,其中降幅最大的是 Ozone/PAC/UF 组合工艺,这一方面是因为 CEB 去除了超滤膜表面 PAC 组成的部分滤饼层,另一方面预氧化可减少水中污染物在膜表面的堆积。

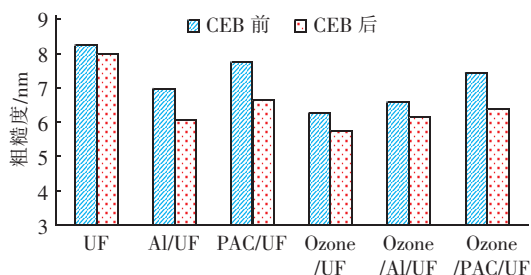


图 3 CEB 前、后膜表面粗糙度的变化

Fig. 3 Variation of membrane surface roughness before and after CEB

3 结论

① Ozone/Al/UF、Ozone/PAC/UF 对有机物的去除率均高于 UF 工艺,说明预处理可提高有机物去除率。三者的 TMP 增长速率排序为: Ozone/Al/UF < Ozone/PAC/UF < UF。

② 所有组合工艺经过 CEB 后,TMP 增长速率均有明显降低,说明 CEB 可有效保证膜通量,降低膜污染。是否进行臭氧预氧化对 TMP 增长速率没有明显影响,CEB 才是缓解膜污染的有效手段。

③ 组合工艺中活性炭吸附处理和臭氧预氧化

使膜表面亲水性增强,降低了膜表面接触角,因而膜过滤性能得到改善。同时组合工艺也可以降低膜表面粗糙度,但 PAC/UF 膜表面由于 PAC 颗粒物的堆积,导致膜粗糙度稍高。CEB 后各组合工艺的膜接触角和膜粗糙度均有所降低,说明 CEB 可恢复膜部分表面结构,缓解膜污染,提高膜过滤性能。

参考文献:

- [1] 刘利,方佩晖. 超滤技术用于饮用水处理领域案例分析[J]. 中国给水排水,2009,25(24):72-75.
- [2] Tian Y, Li Z, Ding Y, et al. Identification of the change in fouling potential of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactor coupled with worm reactor [J]. Water Res, 2013, 47(6): 2015-2024.
- [3] Ghernaout D, Ghernaout B, Naceur M W. Embodying the chemical water treatment in the green chemistry—A review[J]. Desalination, 2011, 271(1/3): 1-10.
- [4] 朱建文,顾渊,代荣. 饮用水深度处理中膜清洗方式的研究[J]. 中国给水排水,2009,25(23):47-50.
- [5] 张新波,温海涛,张哲,等. 化学强化反冲洗参数调控对副产物生成影响分析[J]. 中国给水排水,2016,32(5):55-59.
- [6] 张新波,李红霞,贾辉,等. 膜化学强化反冲洗中副产物的生成及变化规律分析[J]. 天津工业大学学报, 2016, 35(3): 60-65.
- [7] Her N, Amy G, Plottu-Pecheux A, et al. Identification of nanofiltration membrane foulants [J]. Water Res, 2007, 41(17): 3936-3947.



作者简介:张丹(1988-),女,河北廊坊人,硕士,助理实验师,从事膜法水处理技术研究。

E-mail: zhandanlf@126.com

收稿日期:2016-09-12