

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.07.009

纳滤处理太湖水的膜污染中试研究

魏 永, 吴 宏

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘 要: 为了研究纳滤膜在饮用水处理中的膜污染问题,中试以太湖水为原水,经过超滤预处理后,再进行纳滤,在超过运行通量 $22 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的条件下,纳滤膜污染迅速;采用 EEM、SEM、ICP 和 LC-OCD 等多种手段对膜污染物质进行分析,结果表明,造成纳滤膜污染的无机物为 Al、Si、Fe 组成的化合物,有机物主要是生物聚合物、聚羧基类腐殖酸和不吸收 UV 的小分子质量中性有机物。

关键词: 纳滤; 太湖水; 膜污染; 腐殖酸; 生物聚合物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)07-0066-05

A Pilot Study on Membrane Fouling in the Treatment of Taihu Lake Water by Nanofiltration

WEI Yong¹, WU Hong¹

(School of Environment & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A pilot scale test with Taihu Lake water as raw water was carried out in order to investigate membrane fouling in the treatment of drinking water by nanofiltration. After ultrafiltration pretreatment, the raw water was filtered by nanofiltration. When operating flux exceeded $22 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, the nanofiltration membrane fouled rapidly. The membrane pollutants were analyzed by EEM, SEM, ICP and LC-OCD. Inorganic substances that led to nanofiltration membrane fouling were compounds composed of Al, Si and Fe, and organic pollutants were mainly biopolymers, polycarboxylic humic acids and small molecular weight neutral organic compounds that did not absorb UV.

Key words: nanofiltration; Taihu Lake water; membrane fouling; humic acid; biopolymers

纳滤膜技术在水处理领域有着巨大的应用优势,但是膜污染问题一直是限制其推广应用的主要因素之一,膜污染会造成通量下降、产水水质恶化、运行和维护成本增加、膜的使用寿命缩短等一系列问题。魏源送等^[1]在处理抗生素制药废水时发现,可溶性微生物代谢物(SMP)和芳香族蛋白质Ⅱ类物质是纳滤膜有机物污染的主要物质;Chon 等^[2]在

处理市政污水时发现,多糖类物质是纳滤膜污染的主要有机物质;Azais 等^[3]在处理法国南部市政污水时发现,多糖类物质和腐殖酸类物质是造成纳滤膜有机污染的主要物质。此外,Law 等^[4]研究证实无机离子的存在可能会增加纳滤膜有机物污染,例如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能中和腐殖酸所带的负电荷,使静电斥力降低,导致有机物污染层更为密实。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201001); 常州市科技支撑计划项目(CE20195032)
通信作者: 魏永 E-mail: weiyong@cczu.edu.cn

目前,相关研究大多数都是采用实验室配水进行试验,结果与实际工程中的膜污染情况并不完全一致。为此,在不同通量下,笔者进行纳滤中试,其中纳滤进水为经过超滤预处理的太湖水,探究膜污染速率与通量的关系,并在试验结束后清洗膜片,对清洗之后的膜片和清洗液通过多种手段进行分析,推断可能造成膜污染的物质,分析污染原因,同时验证纳滤膜在该工艺条件下运行的可行性,以便更好地指导纳滤膜处理实际水体的工程应用。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本试验中超滤段使用 Multibore 型聚醚砜七孔中空纤维超滤膜(150 ku, 6.5 m²),采用内压式死端过滤,恒流过滤反冲洗,每天强化化学反洗。纳滤段使用 TMH10A 聚酰胺卷式纳滤膜(约 200 u, 8 m², 脱盐率为 95%),恒定流量运行。

水质分析及相关样品测试仪器包括荧光光谱仪(EEM)、TOC 分析仪、场发射电镜(SEM)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP)、液相色谱-有机物检测仪(LC-OCD,德国 DOC 公司)。

其中,采用 LC-OCD 进行分析前,清洗液水样经 0.45 μm 膜过滤,测试条件:LC-OCD 的系统模型为 044, OCD 型号为 NDIR。UV:在 254 nm 测量光谱吸收系数,色谱分析的流动相为磷酸盐缓冲液,采用去离子水配制,浓度为 2.5 g/L 的 KH₂PO₄ 和 1.5 g/L 的 Na₂HPO₄ · 2H₂O,流速为 1.8 mL/min,注入量为 1 000 μL,稀释倍数为 20 倍。

1.2 试验方法

试验流程见图 1。

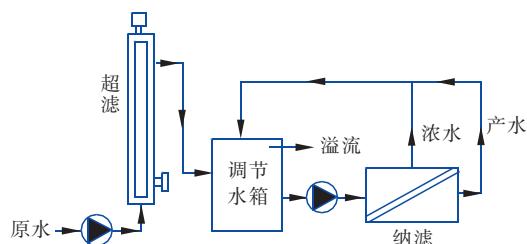


图 1 试验流程

Fig. 1 Flow chart of the test

试验采用恒定产水流量和浓水流量改变进水压力的方法运行。超滤出水进入调节水箱(200 L),采用高压泵将调节水箱的水泵入纳滤膜组件,纳滤膜组件将原水分离为浓水和产水,并进行循环试验。浓水流量每天采用手动调整,恒定为 1 020 L/h。采

用变频器控制纳滤的恒定产水流量。纳滤膜组件采用 3 支纳滤膜串联运行。纳滤膜组件前和浓水处均设置压力表,用以实时测试压力,浓水和产水均设置流量计。

2 结果与讨论

2.1 膜污染速率分析

膜阻力 $R = J_t / Q_t$, 式中 J_t 为 t 时刻的通量, L/(m² · h); Q_t 为 t 时刻的流量, L/h; R 为 t 时刻的阻力, m⁻²。比阻力 (R/R_0) 与单位面积过水量的关系如图 2 所示。图中以单位面积膜的累计过水体积为 x 轴,比阻力为 y 轴,进而比较各通量下比阻力的增长速率,其中拟合直线的斜率 k 即为比阻力的增长系数。

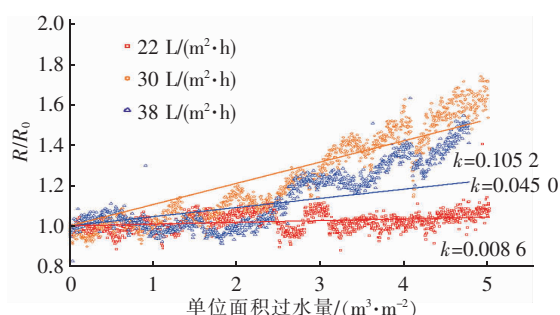


图 2 比阻力与单位面积过水量的关系

Fig. 2 Relationship between specific resistance and unit area water flow

由图 2 可以看出,当运行通量为 22 L/(m² · h) 时,比阻力上升缓慢,增长系数仅为 0.008 6,未出现明显的堵塞。当运行通量达到 30 L/(m² · h) 时,纳滤膜的比阻力系数增加到 0.105 2,堵塞情况急剧加重,据此可判断纳滤的临界通量应该在 22 ~ 30 L/(m² · h) 之间。而运行通量为 38 L/(m² · h) 的比阻力增长系数只有 0.045 0,在 22 L/(m² · h) 和 30 L/(m² · h) 的比阻力增长系数之间。Karabelas 等^[5]认为,超过临界通量运行后,纳滤膜的污染速率和运行通量具有正相关性,但本试验中污染速率与运行通量的关系并未呈现正相关性,推测其原因有两点:①试验开展于 2017 年夏季,从多日采集的数据来看,太湖原水中的 COD_{Mn} 浓度在 2.86 ~ 4.56 mg/L 之间波动,藻类密度为 (74 ~ 140) × 10⁴ 个/L,两者变化幅度大,而超滤作为纳滤的前处理工艺,通过其处理之后的 COD_{Mn} 浓度在 2.10 ~ 2.89 mg/L 范围内波动,超滤无法大量地去除原水中的有机物,加上纳滤进水中的有机物和藻类等的浓度变化范围

大,导致膜污染速率的不确定性;②在不同通量运行试验中,未更换新膜,仅是每一阶段通量运行完成后,采用酸洗(2 h)、碱洗(2 h)、酸洗(2 h)的化学清洗步骤,这样难以保证每次清洗后膜的性能一致,这也可能是与众多研究中每阶段都采用新膜的试验现象不一致的原因。对于中试规模的膜污染速率结果与实际工程更为接近,其对指导实际生产具有更大的参考价值。

2.2 膜污染物质分析

在膜通量为 $38 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的工况下运行结束后,分别从膜清洗液和污染后的膜片两方面分析纳滤膜的污染物质。

① 无机污染物分析

对膜清洗液进行分析,用电感耦合等离子体质谱仪检测其中 K、Na、Ca、Mg、Fe、Al、Si 的浓度。结果表明,纳滤进水中仅检测到 K、Na、Ca、Mg 四种元素,浓度分别为 3.9、21、31 和 6.3 mg/L,而清洗液检测出 K、Na、Ca、Mg、Fe、Al 六种元素,其浓度分别为 2.5、17 000、1.9、0.2、0.3 和 7.4 mg/L。与纳滤进水相比,清洗液中显著富集了 Na、Al、Fe。较高的 Na 主要是膜清洗剂 NaOH 引入的 Na 离子,Al、Fe 可认为是膜污染的主要元素,在分离过程中逐渐富集到膜表面。虽然进水中铁离子和铝离子的浓度较低,几乎没有检出,但是在纳滤过程中,其在纳滤膜表面富集,仍然可能导致膜污染,与 Tang 等人的研究结果一致^[6]。

图3为透盐率与运行时间的关系。

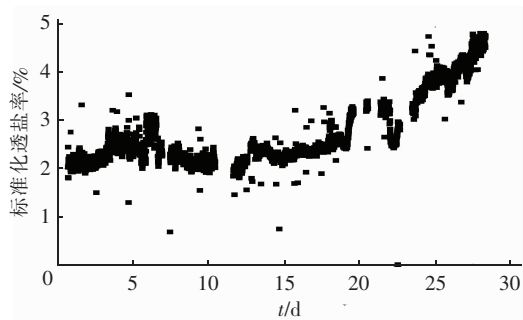


图3 透盐率与运行时间的关系

Fig.3 Relationship between salt permeability and operating time

由图3可知,透盐率在23 d之后急剧升高,而在此运行阶段的纳滤膜透盐率也会突然升高,这也是铝浓度富集的一个标志。可以推测,在本试验中,采用硫酸铝作为混凝剂,经超滤段泄漏的微量铝盐

直接导致了纳滤膜污染和透盐率上升。

将膜解剖后,冷冻干燥24 h,纳滤膜的SEM照片如图4所示。

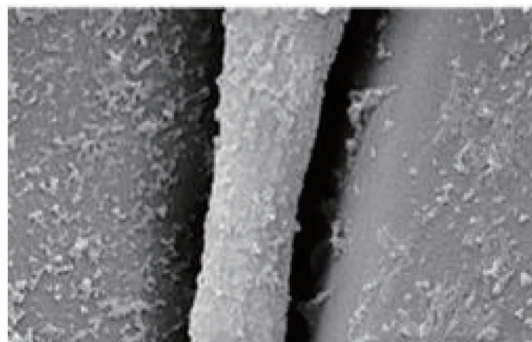


图4 纳滤膜的SEM照片

Fig.4 SEM diagram of nanofiltration membrane

从图4可以看出,膜表面有结晶状的污染物附着,推测是纳滤进水中浓度极小的无机盐,在长期运行后附着并富集,同时以无机盐结晶的形式析出在膜表面上,影响此后进水与膜表面的接触,造成膜表面将进水分离成浓水和产水的能力下降,带来膜通量的下降以及运行压力的升高。

各元素的原子百分比测定结果表明,Al、Ca、Fe、Si的含量较高,分别为0.08%、0.08%、0.08%和0.06%,而Mg和K的含量较低,均为0.02%,推测无机物污染元素以Al、Ca、Fe、Si为主。由于ICP的检测液为酸性清洗液,所以无法洗出膜表面的硅元素。结合以上分析,推测无机污染物是以Al、Si、Fe构成的化合物。

② 有机污染物分析

膜清洗液的TOC浓度为141 mg/L,说明纳滤清洗液中的有机物浓度较高,有机物污染非常严重。纳滤进水和清洗液的三维荧光图谱见图5。可以看出,纳滤进水的峰值为Ex:270~280 nm、Em:300~320 nm和Ex:240~250 nm、Em:300~320 nm,这两处峰值分别对应了蛋白质和氨基酸。纳滤清洗液中荧光峰的值集中于Ex:280~350 nm、Em:350 nm~450 nm,这个范围的物质主要是腐殖酸^[7],纳滤进水三维荧光图谱中的蛋白质和氨基酸区域峰值并未在纳滤清洗液中出现。清洗液中的区域峰值与原水中的区域峰值有显著区别,说明并非原水中的所有有机物都会造成膜污染,膜污染是原水中一些微量的有机物富集所导致的,与有机物主体成分的浓度似乎无关。

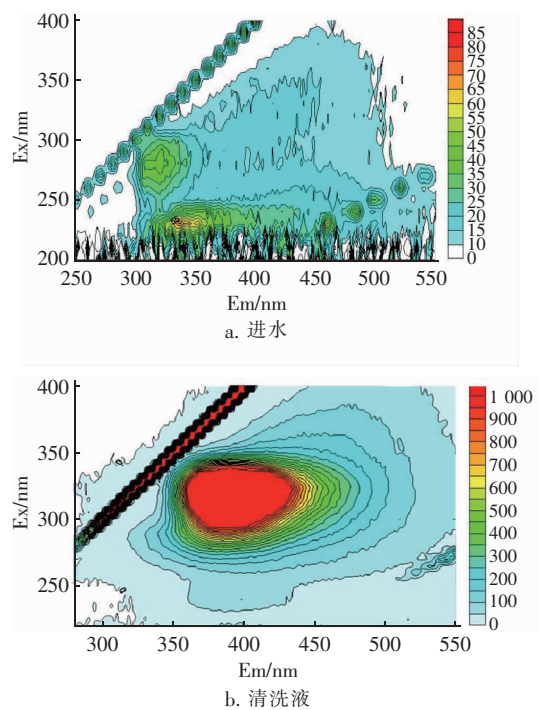


图 5 纳滤进水和清洗液的三维荧光图谱
Fig. 5 Three dimensional fluorescence spectrum of influent and cleaning solution of nanofiltration

以荧光强度作为溶液中有机物浓度指标,通过图 5 可以计算出清洗液中蛋白质、类腐殖酸、腐殖酸和氨基酸四种有机物相对于纳滤进水中各自浓度的富集倍数,见表 1。可以看出,清洗液中腐殖酸的浓度显著增高,富集倍数高达 61.95 倍,表明在纳滤运行过程中,腐殖酸类物质在纳滤膜表面大量富集,导致膜污染。Kohler 等人也曾发现类腐殖酸和腐殖酸这两种有机物均会造成纳滤膜污染^[8]。

表 1 纳滤进水和清洗液的荧光强度
Tab. 1 Fluorescence strength of influent and cleaning solution of nanofiltration

项 目	进水平均荧光强度/a. u.	清洗液平均荧光强度/a. u.	富集倍数/倍
蛋白质	39.28	41.63	1.05
类腐殖酸	7.22	47.56	6.59
腐殖酸	16.10	997.34	61.95
氨基酸	37.85	11.57	0.31

图 6 为纳滤膜清洗液的 LC - OCD 结果。图中①为分流,②为生物聚合物,③为腐殖质,④为腐殖质降解产物,⑤为小分子质量酸性物质,⑥为小分子质量中性物质(能够测出有机碳但是测不出 UV 的物质,推测是不含苯环的小分子质量有机物),其中

LC - OCD检出的生物聚合物、小分子质量酸性物质、小分子质量中性有机物 3 种物质最多。

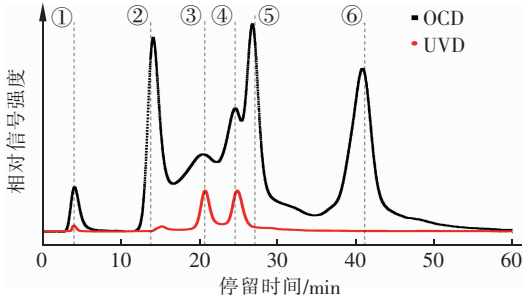


图 6 纳滤膜清洗液的 LC - OCD 结果
Fig. 6 LC-OCD result of nanofiltration membrane cleaning solution

LC - OCD 分析结果见表 2。可以看出,清洗液的小分子质量有机物与原水相比,含量提升 2.5 倍,生物聚合物的比例提高了 4.3 倍,清洗液中这两类有机物显著升高,说明小分子质量有机物和生物聚合物是纳滤膜最主要的污染物,腐殖质其次。

表 2 进水与清洗液的分子质量分布
Tab. 2 Molecular weight distribution of influent and cleaning solution

项 目	生物聚合物 (>20 ku)/%	腐殖质 (300 ~ 500 u)/%	小分子质量有机物 (< 350 u)/%		SUVA 值/ (L · mg ⁻¹ · m ⁻¹)
			中性	酸性	
进水	4.90	21.60	18.10	0	2.06
清洗液	21.20	33.10	36.70	8.90	1.58

此外,原水中包含多种性质的有机物,但这些有机物并不是等比例地截留在纳滤膜表面,只有部分有机物被纳滤截留并且与纳滤膜紧密结合,从而导致膜污染。表 2 中清洗液的 SUVA 值相较于进水降低了 23%,SUVA 值降低是由于不吸收 UV 的有机物含量升高,主要为无苯环的小分子质量有机物。纳滤进水和清洗液中的腐殖酸三维荧光强度测试结果见表 3。

表 3 进水和清洗液中多环芳烃类腐殖酸和聚羧基类腐殖酸的荧光强度

Tab. 3 Fluorescence strength of polycyclic aromatic hydrocarbon humic acid and polycarboxylic humic acid in influent and cleaning solution

项 目	进水荧光强度/a. u.	清洗液荧光强度/a. u.	富集倍数/倍
多环芳烃类腐殖酸	17.60	101.43	5.76
聚羧基类腐殖酸	16.29	997.34	61.22

由表 3 可以看出,清洗液中的聚羧基类腐殖酸

的富集倍数达到 61.22 倍,与图 6 中⑤代表的小分子质量酸性物质一致^[9]。因此,造成纳滤膜污染的有机物主要是生物聚合物、聚羧基类腐殖酸和不吸收 UV 的小分子质量中性有机物^[6]。

3 结论

① 在超过 22 L/(m²·h)运行通量的条件下,纳滤运行不稳定,膜污染迅速,且高于临界通量时,污染速率和运行通量未呈现正相关性,原水水质变化和难以保证的化学清洗效果都可能是造成此现象的原因。

② 对纳滤膜污染潜在物质进行分析,结果表明无机污染物主要是 Al、Si、Fe 元素构成的化合物,有机污染物主要是生物聚合物、聚羧基类腐殖酸和不吸收 UV 的小分子质量中性有机物。

参考文献:

- [1] 魏源送,王健行,岳增刚,等. 纳滤膜技术在废水深度处理中的膜污染及控制研究进展[J]. 环境科学学报, 2017,37(1):1-10.
WEI Yuansong, WANG Jianxing, YUE Zenggang, *et al.* Fouling and control of nanofiltration membrane in the advanced treatment of wastewater: an overview[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37 (1): 1 - 10 (in Chinese).
- [2] CHON K, CHO J, SHON H K. Fouling characteristics of a membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for municipal wastewater reclamation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130:239-247.
- [3] AZAIS A, MENDRET J, GASSARA S, *et al.* Nanofiltration for wastewater reuse: counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds [J]. *Separation Purification Technology*, 2014, 133:313-327.
- [4] LAW C M C, LI X Y, LI Q L. The combined colloid-organic fouling on nanofiltration membrane for wastewater treatment and reuse [J]. *Separation Science and Technology*, 2010, 45(7):935-940.
- [5] KARABELAS A J, SIOUTOPOULOS D C. Toward improvement of methods for predicting fouling of desalination membranes—The effect of permeate flux on specific fouling resistance[J]. *Desalination*, 2014, 343: 97-105.
- [6] TANG F, HU H Y, SUN L J, *et al.* Fouling of reverse osmosis membrane for municipal wastewater reclamation: autopsy results from a full-scale plant [J]. *Desalination*, 2014, 349:73-79.
- [7] 陈诗雨,李燕,李爱民. 溶解性有机物研究中三维荧光光谱分析的应用[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 64-68.
CHEN Shiyu, LI Yan, LI Aimin. Application of three-dimensional fluorescence spectroscopy in the study of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(5):64-68 (in Chinese).
- [8] KOHLER S J, LAVONEN E, KEUCKEN A, *et al.* Upgrading coagulation with hollow-fibre nanofiltration for improved organic matter removal during surface water treatment[J]. *Water Research*, 2016, 89:232-240.
- [9] 郑猛,吴青芸,周浩媛,等. 海水淡化反渗透膜微生物污染及防控研究进展[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(1):123-130.
ZHENG Meng, WU Qingyun, ZHOU Haoyuan, *et al.* Research progress of reverse osmosis membrane biofouling and its prevention strategy for desalination application [J]. *Membrane Science and Technology*, 2015, 35(1): 123-130 (in Chinese).

作者简介:魏永(1975-),男,江苏徐州人,博士,副教授,主要研究方向为膜法水处理技术。

E-mail:weiyong@cczu.edu.cn

收稿日期:2020-05-03

修回日期:2020-06-21

(编辑:任莹莹)