

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2024. 09. 009

膜蒸馏处理滤池反冲洗废水的效能研究

许航¹, 王澳¹, 丁明梅¹, 马珺¹, 张磊², 梅才华²

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210009; 2. 滁州学院 土木与建筑工程学院, 安徽 滁州 239099)

摘要: 采用膜蒸馏(MD)工艺,考察了聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚丙烯(PP)3种材质的疏水膜对滤池反冲洗废水的处理效果。结果表明,PTFE膜的性能最佳,在60℃下能保持 (15.2 ± 0.8) L/(m²·h)的渗透通量,并可稳定截留99%的无机离子和80%以上的有机污染物。另外,从工艺优化角度考察了不同预处理方式和进水模式对MD工艺运行的影响,结果表明,混凝沉淀预处理方式能够有效减缓膜结垢,在168 h的运行周期下PTFE膜通量仅下降了35%;与持续浓缩的进水模式相比,间歇进水初期的膜通量下降幅度更大,但每24 h稀释进料后都出现膜通量突增使整体产水量高于连续进水模式总量的5%左右。采用SEM和FTIR分析得出,PTFE膜污染成因是无机盐结晶和腐殖酸类有机污染。

关键词: 膜蒸馏; 滤池反冲洗废水; 废水回用; 膜通量; 膜污染

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)09-0050-06

Performance of Membrane Distillation for Treating Filter Backwash Wastewater

XU Hang¹, WANG Ao¹, DING Ming-mei¹, MA Jun¹, ZHANG Lei², MEI Cai-hua²

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210009, China; 2. College of Civil and Architecture Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239099, China)

Abstract: This paper investigated the performance of membrane distillation (MD) process with hydrophobic membranes made of polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE) and polypropylene (PP) for treating filter backwash wastewater. The PTFE membrane showed the best performance, maintained a permeable flux of (15.2 ± 0.8) L/(m²·h) at temperature of 60℃, and stably rejected 99% of inorganic ions and more than 80% of organic pollutants. In addition, the effects of different pretreatment methods and feeding modes on MD process operation were investigated from the perspective of process optimization. Coagulation and precipitation pretreatment effectively slowed down membrane fouling, and the flux of PTFE membrane only decreased by 35% during 168 h operating cycle. Compared with the continuous concentration feeding mode, the membrane flux at the initial stage of intermittent feeding mode decreased more sharply, but the flux suddenly increased every 24 h after diluting the influent, making the overall water yield 5% higher than that of continuous feeding mode. The SEM and FTIR analysis showed that the PTFE membrane fouling was attributed to inorganic salt crystallization and humic acid organic pollution.

Key words: membrane distillation; filter backwash wastewater; wastewater reuse; membrane flux; membrane fouling

我国自来水厂在常规水处理过程中的反冲洗废水一般占水厂制水量的5%~10%,其主要成分为无机颗粒(矿物、混凝剂水解产物)、泥沙、有机物(腐殖酸、微污染物)和无机离子等^[1]。随着人们越来越重视水资源的循环利用,探索有效回用该类废水的技术,在提高水厂产水率、减轻“零排放”要求下的回用成本和探索水厂创新型工艺等方面均具有积极作用。目前滤池反冲洗废水回用的方法主要有直接回用、物理法处理回用、投加混凝剂回用。直接回用时^[2],当回用比例超过10%后,沉后水中细菌总数会明显升高,水厂反冲洗废水可行的回用比例只有3%~10%;采取物理方法处理回用时^[3],如离心沉淀法仅能除去废水中的泥沙,高污染程度的废水回用至工艺前端会对后续环节造成较大冲击;而采用投加混凝剂回用时^[4],虽然能在离心沉淀法的基础上去除难溶的铁锰氢氧化物沉淀,但依然无法解决含高有机物和高盐度的废水回用时对工艺带来的冲击问题。

膜蒸馏(MD)技术是一种新型的以热能驱动的膜处理技术^[5],MD工艺的运行性能主要通过膜通量、截留率和热效率3个指标来评价,相较于一般的膜过程,MD的通量较低,但理论上其能够将盐类、胶体等非挥发性物质完全拦截^[6]。我国“双碳”目标背景下MD技术方兴未艾,其对低品位热的利用能力使其在高盐度水处理和工业废水回用等领域充满了潜力^[7],应用MD技术可以有效减少水厂的能源消耗。笔者选取3种商用疏水膜分别处理滁州市某自来水厂的V型滤池反冲洗废水,采用间歇进水和持续浓缩两种运行模式模拟MD工艺的实际运行情况,同时,针对膜污染问题研究反冲洗废水的MD膜污染成因,并提出了膜污染控制方案。

1 材料与方法

1.1 实验装置及进水

自制膜蒸馏装置如图1所示。所用3种疏水膜均购自海宁市创为过滤器材厂(0.22 μm型),聚丙烯(PP)膜、聚偏氟乙烯(PVDF)膜和聚四氟乙烯(PTFE)膜的水接触角分别为117.4°、133.4°和105.3°,所有管道均包裹在海绵保温套管中。

实验用反冲洗废水取自滁州某自来水厂,该水厂采用常规处理工艺(混凝-沉淀-过滤-消毒),原水取自沙河集水库,反冲洗过程由全程表面扫洗、

气冲、气水同时反冲和水冲组成,目前反冲洗废水的处理流程为:排泥池→浓缩池→脱水机房→露天堆场→干泥外运。实验用反冲洗废水水质如下:浊度为260~340 NTU, COD_{Mn}为11.0~13.5 mg/L,氨氮为0.415~0.665 mg/L, TOC为15.4~16.1 mg/L, UV₂₅₄为0.092~0.095 cm⁻¹,电导率为332~384 μS/cm, pH为7.57~7.78,水温为26~35℃。

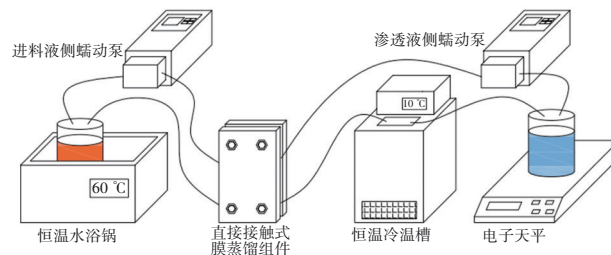


图1 实验装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental device

1.2 实验方案

1.2.1 不同材质MD膜的净化效果比较

实验采用PVDF、PTFE和PP三种材质的0.22 μm孔径的疏水蒸馏膜,已有研究表明,直接接触式膜蒸馏(DCMD)是热效率仅次于真空膜蒸馏(VMD)的最简易的MD运行方式^[8],因此在30、45、60、75℃四个温度下进行直接接触式膜蒸馏测试,冷侧温度为30℃,进料液侧、渗透液侧循环流速均设置为10.8 L/h,分别考察膜通量和截留率以确定最适宜的膜材质。

1.2.2 MD工艺的实际运行工况模拟

在实际工程中,连续运行的膜蒸馏过程可以很大程度上减少膜用量并提高运行稳定性,而水厂中反冲洗废水是每日1~2次间歇快速产生的,在增设MD处理构筑物时,反冲洗废水进入MD单元前的水量调节池占地不宜过大。因此,出于实际应用的考虑,本研究采用间歇进水和持续浓缩两种模式模拟水厂反冲洗废水的产生过程,在168 h的长期测试中进料液侧污染物浓度的不断升高是必然发生的趋势,通过比较膜通量的变化考察两种运行模式下的处理效果。除此之外,采用自然沉淀和混凝沉淀两种预处理方式,考察反冲洗废水的预处理方法对MD运行效果的影响。

1.3 检测项目与方法

浊度采用浊度分析仪测定;TOC采用multi N/C-3100全有机碳分析仪测定;电导率采用电导率仪

测定;pH采用pH计测定;COD_{Mn}采用高锰酸钾法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定(测定前水样经稀释);UV₂₅₄采用佑科L系列分光光度计测定(测定前水样经0.45 μm滤膜过滤);污染膜表面和断面采用扫描电子显微镜(SEM)观察。

2 结果与讨论

2.1 不同材质MD工艺的处理效果

为了考察不同材质MD工艺对滤池反冲洗废水的处理效果,采用PVDF、PTFE和PP膜分别在30、45、60、75℃下进行了持续24 h的MD测试。结果显示,在4种温度下,3种材质膜的通量均随着MD工艺运行时间的延长而缓慢下降;PVDF膜的初始通量分别为2.23、2.87、5.62、9.09 L/(m²·h),PTFE膜的初始通量分别为5.37、9.64、15.9、22.02 L/(m²·h),PP膜的初始通量分别为0.28、0.55、1.125、2.025 L/(m²·h)。

图2为PTFE膜在不同温度下的运行效果。在60℃下运行24 h,PTFE膜的平均水通量为(15.2±0.8) L/(m²·h);对渗透侧出水水质的测定结果显示,PTFE膜稳定降低了99%的电导率并去除了80%以上的UV₂₅₄,表明其对无机离子和有机物有较好的去除效果。

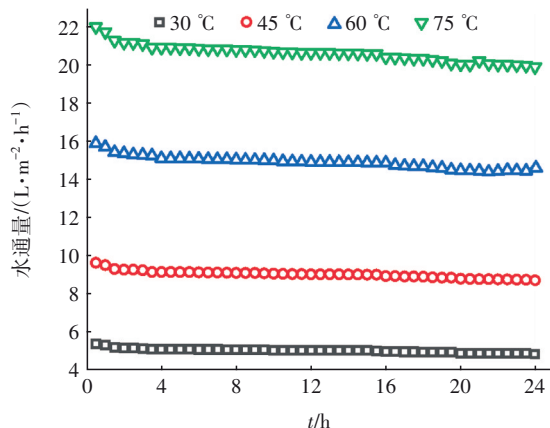


图2 PTFE膜的出水通量

Fig.2 Water flux of PTFE membrane

以60℃条件下的运行为例,在运行结束时,PVDF、PTFE和PP三种材质的蒸馏膜通量依次下降了13%、8%和45%。对于同种膜材质,水蒸气压力随着料液温度的增加而呈指数增长趋势,穿过膜的蒸汽压差越大则水通量越大。

PVDF膜在测试中也表现出了较好的效果(如图3)。在24 h的测试中,每隔2 h取样一次测定出

水水质,无机离子去除率稳定在95%以上,有机物去除率在55%以上。但是,即使在75℃下PVDF膜的水通量仍不足10 L/(m²·h),因此PVDF膜在处理滤池反冲洗废水时不宜作为首选的膜种类。

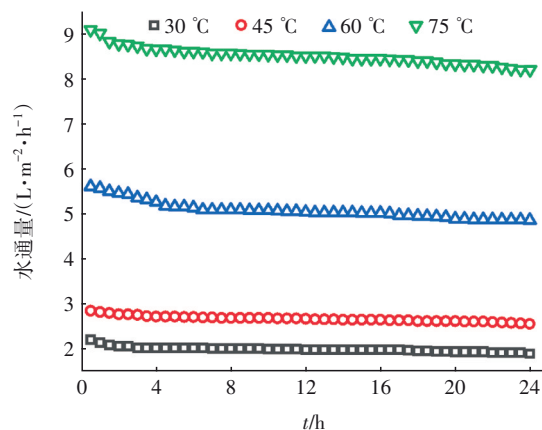


图3 PVDF膜的出水通量

Fig.3 Water flux of PVDF membrane

PP膜材质的MD工艺整体处理效果较差(如图4所示),在前8 h内虽然膜的通量不高,但对污染物仍具有一定的截留效果(无机离子和有机物去除率分别在90%和30%以上),但之后发生了较为严重的浸润^[9],在3种膜孔径均为0.22 μm的条件下,浸润是由于聚丙烯膜与亲水性有机物结合破坏了孔隙的疏水构造。

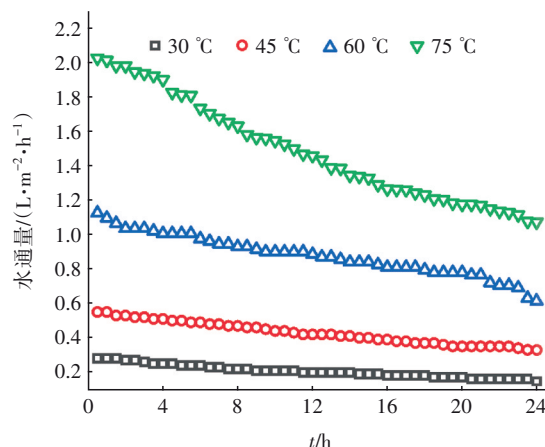


图4 PP膜的出水通量

Fig.4 Water flux of PP membrane

表1汇总了3种材质的MD工艺处理滤池反冲洗废水的出水水质,其中TOC、UV₂₅₄和氨氮指标反映了MD工艺的有机物和氨氮去除能力,电导率的下降反映的是对无机离子的去除水平。综合来看,疏水性PP膜不适合作为处理反冲洗废水的蒸馏膜

材质,PTFE膜是首选的蒸馏膜材质,其同时具有处理效果好和高水通量的优点,而PVDF膜亦具有较好的污染物截留效果,其在产水效率要求不高的情况下可以作为PTFE膜的备选膜。

表 1 不同材质的 MD 工艺出水水质
Tab.1 Effluent quality of MD process with different membrane materials

项目	TOC/ (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	电导率/(μS·cm ⁻¹)
PTFE	5.006	0.009	0.01	0.85
PVDF	9.031	0.043	0.12	15.1
PP	11.254	0.064	0.38	32.3

2.2 不同运行模式下 MD 工艺的处理效果

2.2.1 不同进水模式的影响

MD 工艺的进料液侧浓度是一个不断增高的浓缩过程,而水厂滤池反冲洗废水的产生是短时间内产生的间歇过程。采用间歇进水和持续浓缩两种模式模拟 PTFE 膜蒸馏工艺的实际运行情况,两种运行模式的总待处理水量均为 4 200 mL,其中间歇进水模式为每隔 24 h 左右加水 600 mL,在 7 d 的运行时间中,持续浓缩模式下一共处理了 2 834 mL 反冲洗废水,间歇进水模式下一共处理了 2 947 mL 反冲洗废水,两种模式的出水水质几乎无差别。

在持续进水模式下 PTFE 膜的水通量随着运行时间而持续下降,运行结束时 J/J_0 为 0.674,该进水模式下的浓缩倍数(实验前后料液的质量比)连续增至 3.07。而间歇进水模式下最终的浓缩倍数为 3.35,但在添加料液过程中浓缩倍数在 1.66~4.12 之间波动,每次加水后料液的稀释都带来水通量的瞬时升高,之后随着浓缩倍数的升高水通量会再次下降(见图 5)。

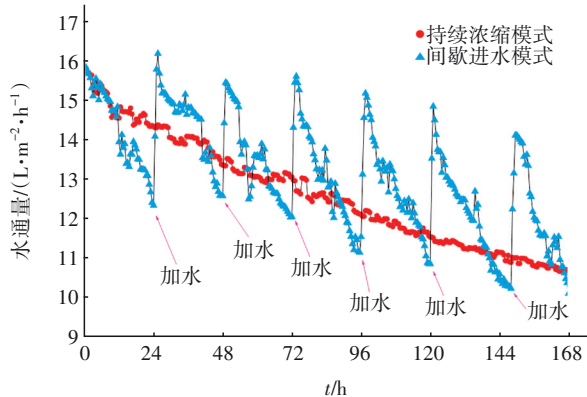


图 5 不同进水模式的影响
Fig.5 Effect of different flow modes

在间歇进水模式下,每 24 h 添加一次料液的操作模拟了实际水厂反冲洗废水产生并进入 MD 处理单元调节池的过程,与超滤、纳滤等压力膜需要进行频繁的反冲洗不同,膜蒸馏可以在一周连续运行的条件下保持 10 L/(m²·h) 以上的水通量,这样连续的 MD 过程不仅有利于能量的高效利用,需要新建构筑物调节的水量也更小。

2.2.2 不同预处理方式的影响

在常规的膜法水处理实验中,水样会先经过 0.45 μm 微滤膜进行预处理以去除悬浮颗粒物的干扰^[10],在前文的实验中亦采用了这一操作,然而在实际工程中将滤池反冲洗废水全部透过 0.45 μm 滤膜再用 MD 工艺处理显然不够经济,因此研究了自然沉淀和混凝沉淀两种预处理方式对后续 PTFE 膜蒸馏工艺处理反冲洗废水的影响。

实验使用的 PTFE 膜的冷、热侧水接触角分别为 105.3° 和 94.2°,气体通量为 19 712 m³/(m²·h·MPa),膜的最大孔径为 0.256 8 μm。该 PTFE 膜具有较好的机械强度和物化特性,在 MD 工艺中对水质变化具有抗冲击能力。混凝沉淀投加的药剂是 30 mg/L 的聚合氯化铝混凝剂和 10 mg/L 的粉末活性炭,均在六联搅拌器中以 500 r/min 的转速混合 15 min,经不同方式预处理后的反冲洗废水水质见表 2。可以看出,随着自然沉淀时间从 1 h 延长到 3 h,反冲洗废水的浊度明显下降,TOC 和 UV₂₅₄ 略有变化,而电导率几乎未发生变化。在混凝沉淀过程中,随着沉淀时间的延长,反冲洗废水的浊度逐渐下降,而电导率几乎没有发生变化。

表 2 经不同方式预处理后的反冲洗废水水质
Tab.2 Backwash wastewater quality after different pretreatment process

预处理方法	浊度/ NTU	TOC/ (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	电导率/ (μS·cm ⁻¹)
自然沉淀 1 h	24.9	15.37	0.093	355
自然沉淀 2 h	11.5	15.25	0.092	355
自然沉淀 3 h	6.5	15.28	0.092	354
混凝沉淀 1 h	4.2	13.00	0.066	371
混凝沉淀 2 h	2.6	12.74	0.063	363
混凝沉淀 3 h	1.7	12.68	0.056	362
膜过滤	0.8	15.89	0.093	355

在 168 h 的长期运行中,自然沉淀时间更长的水通量下降表现出减缓的趋势(如图 6 所示),这表明沉淀预处理去除的大颗粒物质是引发 MD 膜通量

下降的一个原因。此外,浊度更低的料液在MD运行中通量的变化更稳定,这可能是由于胶体和悬浮物不易与膜表面紧密结合,在循环水流剪切力的作用下不断地发生脱落和吸附。

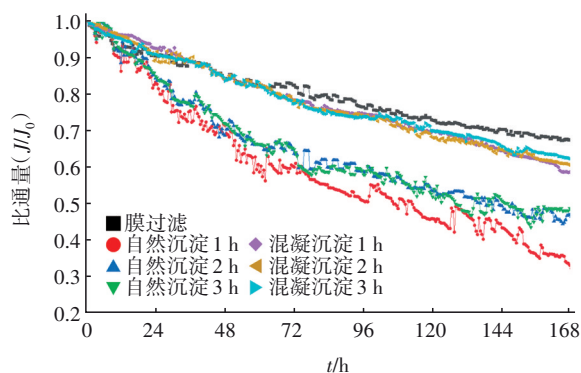


图6 不同预处理方式的影响

Fig.6 Effect of different pretreatment methods

混凝沉淀预处理方式的膜通量下降更缓慢,在168 h的运行时间下仅下降了35%,这是因为混凝剂不仅沉淀了料液中的胶体和悬浮物,还去除了部分亲水性有机物^[11],从而减少了亲水性有机物对MD膜疏水结构的破坏。根据膜的相对通量趋势图判断,混凝沉淀3 h后和用0.45 μm 微滤膜过滤后的处理效果能达到近似的水平。

2.3 膜污染的形成与分析

利用扫描电镜对运行168 h后的PTFE膜表面和截面进行了表征分析,结果如图7所示。其中,图7(a)为干净的PTFE膜的膜孔结构;图7(b)和(c)为PTFE膜被污染后的表面和截面,膜表面形成了一层厚约1.2 μm 的有机污染层,在有机污染层上又形成了粒径约在0.5~2.5 μm 的盐结晶颗粒;图7(d)为PTFE膜被污染后的膜孔结构,无机盐分子的结晶并没有渗透进入膜孔,在运行中避免了膜孔内盐结晶引起的浸润破坏。

为了进一步明晰膜表面沉积的污染物成分,利用傅里叶红外光谱仪对污染膜进行了分析,结果如图8所示,基底膜在波数为1 150 cm^{-1} 和1 200 cm^{-1} 处的峰分别为PTFE膜中的C—C键和C—F键^[12]。污染膜在波数为3 280 cm^{-1} 处出现了不饱和碳上的C—H伸缩振动产生的宽峰,这是腐殖酸等芳香类物质的特征基团,腐殖酸还含有羧基、酚羟基等官能团^[13],在无机盐结晶的干扰下于波数为1 400~1 640 cm^{-1} 处显现了3个杂峰。

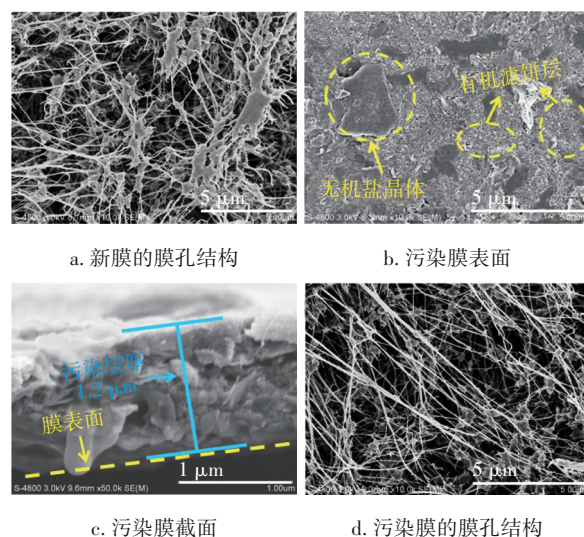


图7 PTFE膜受污染后的扫描电镜照片

Fig.7 SEM images of PTFE membrane after DCMD

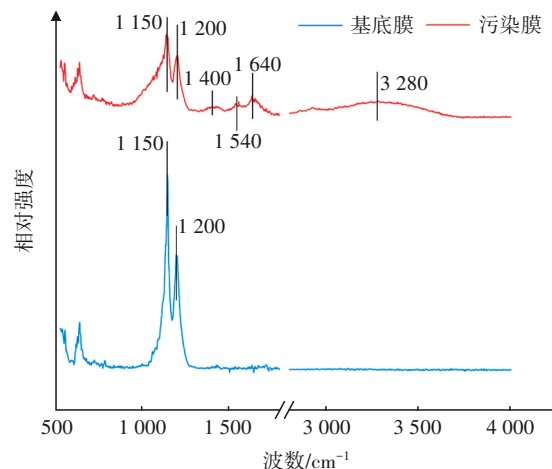


图8 PTFE膜受污染后的傅里叶红外光谱图

Fig.8 FTIR images of PTFE membrane after DCMD

MD工艺膜通量的变化是不同影响因素共同作用的结果^[14],在一定的料液浓缩倍数范围内,引起MD工艺膜通量下降的最主要因素是膜污染,其影响因素包括膜面微生物黏附、盐结晶、有机污染物沉积及污染层的压实等^[15]。和无机污染物相比,有机污染物与膜表面间的能量位垒值相对较低,导致膜表面有机污染物的沉积量较高。

3 结论

① 膜蒸馏技术由于其适中的操作温度、对高盐高污染水质的超高耐受性及低品位热能的利用能力,在小水量的反冲洗废水处理方面具有较好的应用前景。膜蒸馏工艺出水水质极高,能直接满足回用要求。用于处理滤池反冲洗废水的最适宜膜

材质是PTFE,其在60℃条件下的产水量为 $(15.2 \pm 0.8) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,可稳定去除99%的无机离子和80%以上的有机物。

② 对于膜蒸馏工艺,预处理环节宜投加混凝剂去除大颗粒悬浮物以保障后续膜工艺的稳定性;长期的间歇进水比持续进水效果更好,不仅能获得更高的产水量,新建构筑物调节的水量也更小。

参考文献:

- [1] 陶辉,王玲,徐勇鹏,等. 滤池反冲洗废水的直接回流利用研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(9): 1-4.
TAO Hui, WANG Ling, XU Yongpeng, *et al.* Study on direct reuse of filter backwash wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(9): 1-4 (in Chinese).
- [2] 张弓,孙敏,付永华. 滤池反冲洗水直接回用对给水厂水质的影响[J]. 工业水处理, 2012, 32(4): 65-68.
ZHANG Gong, SUN Min, FU Yonghua. Influence of reusing filter backwashing water directly on the water quality of waterworks plants [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(4): 65-68 (in Chinese).
- [3] 费霞丽,崔福义. 净水厂滤池反冲洗水回用的贾第鞭毛虫和隐孢子虫的泄漏问题研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(5): 22-26.
FEI Xiali, CUI Fuyi. Study on *Giardia* and *Cryptosporidium* leak for recycling filter backwash water in a water treatment plant [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(5): 22-26 (in Chinese).
- [4] GOTTFRIED A, SHEPARD A D, HARDIMAN K, *et al.* Impact of recycling filter backwash water on organic removal in coagulation-sedimentation processes [J]. Water Research, 2008, 42(18): 4683-4691.
- [5] RAZAQPUR A G, WANG Y, LIAO X, *et al.* Progress of photothermal membrane distillation for decentralized desalination: a review [J]. Water Research, 2021, 201: 117299.
- [6] LEAPER S, ABDEL-KARIM A, GAD-ALLAHT A, *et al.* Air-gap membrane distillation as a one-step process for textile wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 1330-1340.
- [7] RAY S S, CHEN S S, SANGEETHA D, *et al.* Developments in forward osmosis and membrane distillation for desalination of waters [J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(4): 1247-1265.
- [8] EYKENS L, REYNS T, DE SITTER K, *et al.* How to select a membrane distillation configuration? Process conditions and membrane influence unraveled [J]. Desalination, 2016, 399: 105-115.
- [9] WANG Z, LIN S. Membrane fouling and wetting in membrane distillation and their mitigation by novel membranes with special wettability [J]. Water Research, 2017, 112: 38-47.
- [10] ABDEL-KARIM A, LEAPER S, SKUSE C, *et al.* Membrane cleaning and pretreatments in membrane distillation—a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 129696.
- [11] AMAYA-VÍAS D, LÓPEZ-RAMÍREZ J A, GRAY S, *et al.* Diffusion behavior of humic acid during desalination with air gap and water gap membrane distillation [J]. Water Research, 2019, 158: 182-192.
- [12] ZHAO P F, SOIN N, PRASHANTHI K, *et al.* Emulsion electrospinning of polytetrafluoroethylene (PTFE) nanofibrous membranes for high-performance triboelectric nanogenerators [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 5880-5891.
- [13] KANAGARAJ P, NAGENDRAN A, RANA D, *et al.* Separation of macromolecular proteins and removal of humic acid by cellulose acetate modified UF membranes [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89: 81-88.
- [14] QIN W, XIE Z, NG D, *et al.* Comparison of colloidal silica involved fouling behavior in three membrane distillation configurations using PTFE membrane [J]. Water Research, 2018, 130: 343-352.
- [15] LAQBAQBI M, SANMARTINO J A, KHAYET M, *et al.* Fouling in membrane distillation, osmotic distillation and osmotic membrane distillation [J]. Applied Sciences, 2017, 7(4): 334.

作者简介:许航(1981-),男,安徽合肥人,博士,教授,主要研究方向为饮用水安全保障技术。

E-mail:xuhang810826@hhu.edu.cn

收稿日期:2022-02-25

修回日期:2022-05-21

(编辑:刘贵春)