



移动扫码阅读

张静,吴慧芳,陈佳琪,等. 预处理技术对超滤膜污染控制的研究现状[J]. 能源环境保护, 2022, 36(1):18-22.

ZHANG Jing, WU Huifang, CHEN Jiaqi, et al. Research on pretreatment control of membrane fouling[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(1):18-22.

预处理技术对超滤膜污染控制的研究现状

张 静, 吴慧芳, 陈佳琪, 张嘉伟, 李成琦

(南京工业大学 城市建设学院, 江苏 南京 211800)

摘要:针对超滤膜污染问题,论述了污染物的类型与组成,分析了膜污染的原因和影响因素,探讨了混凝、氧化、吸附三种预处理工艺的效果和控制参数。分析认为:针对不同水质及膜污染类型,应基于混凝机理、氧化分解作用和吸附作用筛选预处理工艺并优化控制参数;为解决膜通量减小及膜阻力增大等关键问题,应根据原水水质条件、主要污染物的类型和超滤膜的材料性质选择预处理工艺;预处理在防止膜孔堵塞、降低滤饼层的厚度进而延长膜的使用寿命、降低能耗和生产成本等方面,具有重要意义。

关键词:超滤;膜污染;预混凝;预氧化;预吸附

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)01-0018-05

Research on pretreatment control of membrane fouling

ZHANG Jing, WU Huifang, CHEN Jiaqi, ZHANG Jiawei, LI Chengqi

(School of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: In order to solve the problem of ultrafiltration membrane fouling, the types and compositions of pollutants were discussed, and the causes and influencing factors of membrane fouling were analyzed. The effects and control parameters of three pretreatment processes of coagulation, oxidation and adsorption were discussed. According to the analysis, for different water quality and membrane fouling types, the pretreatment process should be screened and the control parameters should be optimized based on the coagulation mechanism, oxidative decomposition and adsorption. In order to solve the key problems such as the decrease of membrane flux and the increase of membrane resistance, the pretreatment process should be selected according to the raw water quality conditions, the types of main pollutants and the material properties of ultrafiltration membranes. Pretreatment is of great significance in preventing the membrane pores blockage, reducing the thickness of the filter cake layer and extending the service life of the membrane, reducing energy consumption and production costs.

Key Words: Ultrafiltration; Membrane fouling; Pre-coagulation; Pre-oxidation; Pre-adsorption

0 引 言

近年来,水资源短缺成为制约社会进步和发展的关键因素,对水处理技术也提出了更高的要求,相比于其他的技术,超滤膜处理因具有出水水质好、处理效率高、能耗低、运行管理方便等^[1]优点而备受关注。随着超滤膜成本的降低,更是在实际的生产中得到了广泛的应用,但由于对污染

物的去除能力有限,膜污染逐渐成为了限制超滤膜推广应用的主要限制因素。随着时间的推移膜污染就无法避免,所以如何采取措施减缓膜污染就显得尤为重要。

目前,应用较广的预处理技术有预混凝、预氧化、预吸附技术以及它们的组合工艺,但预处理的效果受到多种因素的共同影响,如试剂的选择、试剂的投加量、不同的超滤膜、不同的水质条件等。

未来超滤膜的优化和发展还具有广阔空间,应针对不同的情况进行分析。

1 膜污染物分析

导致膜污染的污染物按照其不同的成分类别可分为无机污染物、有机污染物和微生物污染物。但它们在实际上往往是同时存在并且相互影响的,所以使得膜污染的控制变得更加复杂。

目前研究单独的无机物对超滤膜的污染比较少,大部分的研究是将无机颗粒同有机物相结合来探究对膜污染的影响。常见的无机污染物——粘土颗粒,李永红等^[2]研究发现粘土颗粒主要会造成膜的可逆污染,但粘土颗粒在有机物膜污染中也发挥着重要的影响,它的存在使有机污染物导致的不可逆污染程度降低,主要是因为膜表面的开孔率降低,膜吸附的有机污染物减少。

通常认为,天然有机污染物(Natural Organic Matter, NOM)是导致膜污染的主要污染物^[3]。NOM是指在自然条件下,由于微生物的分解作用,动植物产生的比较复杂、化学性质稳定的有机化合物^[4]。NOM 污染物主要分为两类:疏水性的有机物(腐殖酸为代表)和亲水中性大分子有机物(多糖类和蛋白质有机物为主)^[5]。改变有机物的亲疏水性这一性质,可能对膜污染的缓解有所帮助。董秉直等^[6]研究发现大分子的疏水性有机物是主要的污染物,通过臭氧的预氧化作用可使它转化为亲水中性小分子的有机物从而减少膜污染。成小翔等^[7]也发现通过臭氧氧化后,腐殖酸导致的可逆污染得到了有效缓解。当然,影响天然有机物对超滤膜污染的因素有很多,试验原水和试验条件也有较大差异,所以实验结果也有所不同。

生物污染主要是指细菌、藻类等水生生物在生长以及新陈代谢过程中会释放亲水性和多糖类的有机物,造成超滤膜通量的减小^[8]。膜表面微生物的群落结构通常与膜生物污染有密不可分的关系,丁燕燕等^[9]研究考察了滤饼层中微生物含量的特征,发现细菌占据主导地位,浓度是真菌的十倍以上,并且以变形菌、拟杆菌、疣杆菌为代表,是微生物群落中的优势种群。高伟等^[10]也发现了类似的现象,当微生物的浓度增加时,膜通量的下降速度也会加快,一旦超过 50mg/L 将会对膜产生不可逆的污染。Ma 等^[11]则提出了利用噬菌体实现控制膜生物污染的方法,能有效抑制细菌

快速生长,增加膜的使用寿命。而藻类会分泌藻毒素和胞外分泌物导致膜污染。

2 超滤膜预处理控制膜污染的常用方法

膜前预处理是降低超滤膜污染的有效措施之一。根据处理操作简单、有利于提高出水水质、价格成本低廉的原则,目前国内外常采用的预处理方法主要有:混凝、氧化、吸附以及它们的组合工艺。同时,随着越来越多的专家学者对超滤膜污染控制的关注,磁性离子交换树脂(MIEX)、生物法降解工艺等新兴技术也为未来超滤膜预处理的发展提供了新的研究方向。

2.1 混凝预处理

混凝作为给水处理中比较传统的一种技术,主要依据压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥、网捕卷扫四个机理使水中的悬浮颗粒、胶体微粒和部分的有机物等污染物聚集成比较大的颗粒,从而有利于后续的沉淀与去除,进而有效的降低对超滤膜的污染。目前常采用的混凝剂主要有无机金属盐混凝剂和有机高分子混凝剂两大类,其中铝盐和铁盐应用最为广泛。

以混凝作为膜前预处理工艺时常常与沉淀工艺联用,沉淀可以去除混凝后产生的絮体,降低膜的表面负荷。叶挺进等^[12]通过对比原水直接超滤和沉后水超滤,发现通过混凝/沉淀预处理后出水中的 COD_{Mn} 和 TOC 的平均去除率分别提高 22.4% 和 6.5%,降低了水中的有机污染物,改善了出水水质,同时降低膜表面的有机负荷缓解膜污染。Ma 等^[13]研究预混凝沉降对超滤膜性能的影响时,同样也发现预混凝确实在缓解超滤膜的污染中发挥了重要作用,并且找到了一个临界沉降时间,它与膜表面污染物滤饼层的形成密切相关。Shen 等^[14]研究了在不同的混凝体系下絮凝体对超滤膜污染的影响,特别是 PAC+PolyDMDAAC 双混凝系统改善絮凝体特性和滤饼层结构的效果更好,提高了滤饼的去除率和超滤膜通量,降低膜阻力,有效缓解膜污染。

而铝盐作为混凝工艺中最常用的混凝剂,许多研究人员对它的进一步开发利用进行了探究,Feng 等^[15]研究了不同的铝盐混凝剂对混凝/超滤联合工艺中膜污染的影响,发现三种不同高含量铝混凝剂的性能不同,但对超滤膜的污染都具有缓解效果。其中,单核型铝和胶体型铝有利于形成强度低、结构疏松的大絮体,而中聚合型铝有利

于形成强度高、结构致密的小絮体,效果最好。Ma等^[16]研究发现铝的形态与膜污染的程度有一定关系,以吸附电中和为主要混凝机理时,加入牛血清蛋白(BSA)的铝混凝剂会比以低剂量的 AlCl_3 作为混凝剂对超滤膜造成更严重的污染。Ma等^[17]研究了在富藻水的混凝/超滤预处理中投加 Ca^{2+} 对于控制膜污染的影响,在预混凝时加入 $0\sim 10\text{mmol/L}$ 的 Ca^{2+} ,随着 Ca^{2+} 浓度的增大使混凝效果逐步提高从而使得膜阻力显著降低。Yao等^[18]也得出了相似的结论,投加不足量的 Ca^{2+} 可以缓解膜污染,但在最佳投加量时则会加剧膜污染。Liu等^[19]从絮凝剂的结构与细菌活性的关系入手,研究了混凝在超滤膜污染中的应用,结果分析发现采用 2.7 mg/L 明矾和 0.2 mg/L 聚丙烯酰胺(PAM)作为预处理混凝剂可以有效改善絮体性能和滤饼层结构,更有助于降低滤饼层的厚度,降低跨膜压差的增加速率。

由于预混凝处理技术简单易操作,运行成本低,在实际生产中应用广泛且常常与其他预处理工艺组合使用,效果更加显著。但因选择处理的原水水质并不相同,试验所使用的超滤膜材料以及运行工况也存在较大差异,所以以上研究成果也存在差异。

2.2 氧化预处理

强氧化剂可以破坏有机物的结构和性质,将大分子的有机物氧化成小分子的物质,提高水的可生化性降低有机污染负荷;当水中存在微生物时可以抑制水中微生物污染,起到消毒的作用,从而降低膜的污染程度。传统的水处理厂中常见的强氧化剂有臭氧、氯和高锰酸钾,其中臭氧为目前应用最多的预氧化剂,但由于超滤膜为有机高分子材料,有机膜的抗氧化能力比较差与臭氧接触会受到破坏,所以臭氧的预氧化处理更适合应用于陶瓷超滤膜中。

Yu等^[20]研究发现臭氧氧化剂的最佳投加量为 1.5 mg/L 时,可以阻止膜污染的发展,臭氧氧化可以缓解膜污染的原因一是降低了滤饼层中多糖和蛋白质的浓度从而滤饼层厚度减小,二是增加了低分子量和亲水性组分的比例,减少膜孔内有机物的积累。Wei等^[21]研究臭氧/陶瓷超滤膜对藻类胞外有机物造成的膜污染的影响时也得出了类似的结论,他们发现膜污染的减轻主要是由于可逆污染物的减少,臭氧可以选择性地将大分子量的疏水性生物聚合物($>20\text{ kDa}$)氧化成小分

子量的亲水性物质,从而使可逆污染程度降低,但对高分子量的亲水性有机物造成的不可逆污染作用十分有限。关于臭氧氧化剂的投加量方面,也有许多专家学者非常关注,Tang等^[22]研究发现预臭氧氧化在低投加量($<5\text{ mg/L}$)的情况下,防污效果更好,但当臭氧氧化剂的投加量过大($>10\text{ mg/L}$)时,会使絮体的沉降性能变差,加剧膜污染程度。同样在董秉直等^[23]的研究中得出了相似的结论——臭氧投加量比较小时有利于减轻膜污染,投加量大时对缓解膜污染没有显著效果。

使用高锰酸盐作为预氧化剂与臭氧相比,具有操作简单易行,不需要单独的处理构筑物,基建费用低等优点,但它的氧化性没有臭氧强。殷燕翔^[24]从微观形态分析了高锰酸钾预氧化对超滤膜的影响,发现高锰酸钾是通过改变有机物的官能团——将碳氧双键和芳香烃中的碳氢键氧化成可以通过膜孔的小分子物质,降低膜污染。此外,借助仪器观察可知,预氧化之后膜表面所形成的污染物数量少且呈现疏松的球状,与膜的结合力低同样有利于减缓膜污染。Qu等^[25]研究高锰酸盐预氧化对控制铜绿微囊藻细胞引起的超滤膜污染的影响,发现原位形成的 MnO_2 可以促进铜绿微囊藻细胞的凝聚从而提高细胞的沉降能力,同时 MnO_2 还有利于吸附胞外有机物,有效提升膜通量。

2.3 吸附预处理

利用吸附剂相对较大的比表面积和较强的吸附能力对水中的溶解性有机污染物进行吸附预处理,然后再通过膜的截留作用使吸附有机物得以去除同时实现对膜污染的控制。具有吸附性的物质有很多,如粉末活性炭、沸石粉、粉末离子交换树脂和改性的粘土颗粒等,由于良好的表面性能和实用性,粉末活性炭作为吸附剂在与超滤膜的联用中应用最为广泛,它主要可以去除水中的有机污染物、藻毒素、农药等。

许多学者都通过试验证实了活性炭的预处理可以缓解膜污染这一结论。孙丽华等^[26]进行粉末活性炭/超滤联用处理污水厂二级出水中腐殖酸溶液的试验研究,发现PAC主要从两个方面缓解了膜污染:一是PAC吸附一部分的有机物,从而减少了有机物和膜的接触;二是PAC吸附有机物后形成的滤饼层具有拦截作用,减少膜表面附着的有机物。其中投加量为 20 mg/L 时去除水中

HA 造成的不可逆污染效果最好,有效降低膜通量下降的速率。王文华等^[8]研究粉末活性炭预沉积处理藻类有机物时对超滤膜污染的影响,结果显示滤饼层阻力和膜孔堵塞阻力分别降低了 39.6% 和 81.2%,在一定程度上膜污染得到了控制。瞿芳术等^[27]研究生物活性炭滤池和超滤组合工艺处理华南山区水库水,结果显示由于生物活性炭预处理对有机污染物等具有吸附作用,组合工艺膜通量下降了 36.47% 而没有预处理的超滤池膜通量下降了 54.48%,预处理设施降低膜污染的效果显著。然而,也有专家学者提出了相反的结论。Ran 等^[28]发现在处理橄榄油厂的废水时,粉末活性炭的加入改变了溶解性有机物的组成,从而加强了对膜的附着力,降低了膜的通透性,加剧了膜污染现象。Li 等^[29]在研究以外源水为主的松花江水的处理时发现,活性炭颗粒的加入使得它与疏水性的有机物形成了致密的滤饼层从而加剧膜污染。孙丽华等^[26]也发现了类似的现象,当投加的活性炭较多(>20 mg/L)时,膜污染现象没有改善反而更加严重了。目前关于活性炭的吸附作用对于膜污染的影响还存在许多争议,需要更加深入的研究。王灿等^[30]针对活性炭表面性质对其控制超滤膜不可逆污染的影响进行了研究,发现粉末活性炭预处理可以缓解超滤膜的不可逆污染,但它的去除有机物总量的能力不能很准确地反映控制膜污染的能力,受到比表面积、孔隙结构以及化学成分的影响。

3 结论与展望

超滤膜技术未来的应用前景广阔,而膜污染是限制超滤膜进一步推广的主要因素,因此研究如何通过预处理措施控制和缓解膜污染具有重大意义。通过阅读和参考大量国内外的文献发现,膜前预处理领域还存在很大的发展空间。

(1) 膜预处理工艺组合

由于处理的原水水质存在很大差异而且受到气温、pH 等因素的影响比较大,往往单独的一种工艺难以实现很好的预处理效果,将多种工艺组合起来使用可以提高处理效率,但基建费用也会随之增加。因此,如何提高组合工艺的灵活性,在保证处理水质的前提下降低成本是未来膜前预处理发展的方向。

(2) 开发新的预处理技术

混凝、氧化、吸附预处理是目前水处理领域中

超滤膜前预处理的主流技术,因其操作简单、成本低、实用性强的优点而得到广泛应用。但未来需要根据膜污染的机理继续开发新型材料或者新技术,强化膜污染物的去除能力。

参考文献

- [1] 王慧娟,段新耿. 浸没式超滤膜技术在新疆某净水厂的应用 [J]. 中国给水排水, 2014, 30 (14): 77-80.
- [2] 李永红. 粘土颗粒和有机物对浸没式超滤膜给水处理膜的污染特性 [D]. 北京: 清华大学, 2011: 57-76.
- [3] 王磊,刘莹,王旭东,等. 用膜结构参数模型评价溶解性有机物分子量分布对超滤膜污染的影响研究 [J]. 环境工程, 2005, 23 (6): 81-83+92.
- [4] Mopper K, Stubbins A, Ritchie J, et al. Advanced instrumental approaches for characterization of marine dissolved organic matter: Extraction techniques, mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Chemical Reviews, 2007, 107 (2): 419-442.
- [5] 丰桂珍,杨银,江立文. 天然有机物对超滤膜污染的研究进展 [J/OL]. 长江科学院院报. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1171.tv.20190202.1027.014.html>.
- [6] 董秉直,高昊旸,胡孟柳. 臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制 [J]. 环境科学, 2018, 39 (6): 2732-2739.
- [7] 成小翔. 基于氧化的预处理方法对超滤膜污染及净水效能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017: 36-62.
- [8] 王文华,赵瑾,司晓光,等. 粉末活性炭预沉积去除藻类有机物及其对膜污染的影响 [J]. 中国环境科学, 2018, 38 (6): 2135-2143.
- [9] 丁燕燕,王兴,马百文,等. 短流程膜工艺中紫外预处理对膜生物污染的影响 [J]. 环境工程学报, 2019, 13 (1): 1-8.
- [10] 高伟,梁恒,李圭白. 微生物本身对超滤膜污染的影响因素研究 [J]. 给水排水, 2013, 49 (5): 115-119.
- [11] Ma W, Panecka M, Tufenkji N, et al. Bacteriophage-based strategies for biofouling control in ultrafiltration: In situ biofouling mitigation, biocidal additives and biofilm cleanser [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 523: 254-265.
- [12] 叶挺进,曹国栋,黄禹坤,等. 混凝/沉淀预处理对超滤运行效能的影响研究 [J]. 中国给水排水, 2010, 26 (21): 62-65.
- [13] Ma B, Ding Y, Wang B, et al. Influence of sedimentation with pre-coagulation on ultrafiltration membrane fouling performance [J]. Science of the Total Environment, 2020, 708: 134671.
- [14] Shen X, Gao B, Guo K, et al. PAC-PDMDAAC pretreatment of typical natural organic matter mixtures: Ultrafiltration membrane fouling control and mechanisms [J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133816.
- [15] Feng L, Wang W, Feng R, et al. Coagulation performance

- and membrane fouling of different aluminum species during coagulation/ultrafiltration combined process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1161-1167.
- [16] Ma B, Hu C, Wang X, et al. Effect of aluminum speciation on ultrafiltration membrane fouling by low dose aluminum coagulation with bovine serum albumin (BSA) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 88-94.
- [17] Ma C, Huang J, Wang Y, et al. Membrane fouling control by Ca^{2+} during coagulation - ultrafiltration process for algal-rich water treatment [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 42: 809-818.
- [18] Yao M, Nan J, Li Q, et al. Effect of under-dosing coagulant on coagulation - ultrafiltration process for treatment of humic-rich water with divalent calcium ion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 495: 37-47.
- [19] Liu T, Lian Y, Graham N, et al. Application of polyacrylamide flocculation with and without alum coagulation for mitigating ultrafiltration membrane fouling: Role of flocculation structure and bacterial activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 41-48.
- [20] Yu W, N J D Graham, G D Fowler. Coagulation and oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment: Application of ozone at low dose in submerged membrane tank [J]. *Water Research*, 2016, 95: 1-10.
- [21] Wei D, Tao Y, Zhang Z, et al. Effect of pre-ozonation on mitigation of ceramic UF membrane fouling caused by algal extracellular organic matters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294: 157-166.
- [22] Tang S, Zhang Z, Zhang X. New insight into the effect of mixed liquor properties changed by pre-ozonation on ceramic UF membrane fouling in wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 670-680.
- [23] 董秉直, 吴炜玮, 阎婧. 采用 HPSEC-UV-TOC 研究臭氧预氧化缓解膜污染的机理 [J]. *河南科技*, 2015, 11 (21): 83-84+86.
- [24] 殷燕翔. 从微观形态分析高锰酸钾预氧化对超滤膜污染的影响 [J]. *给水排水*, 2016, 52 (6): 24-27.
- [25] Qu F, Du X, Liu B, et al. Control of ultrafiltration membrane fouling caused by *Microcystis* cells with permanganate preoxidation; Significance of in situ formed manganese dioxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 56-65.
- [26] 孙丽华, 阳兵兵, 段茜, 等. 粉末活性炭吸附对超滤膜处理再生水膜污染状况的影响 [J]. *科学技术与工程*, 2019, 19 (21): 265-270.
- [27] 瞿芳术, 王小波, 任南琪, 等. 生物活性炭滤池/超滤组合工艺处理华南山区水库水 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33 (9): 16-21.
- [28] Ran N, Gilron J, Sharon-Gojman R, et al. Powdered activated carbon exacerbates fouling in mbr treating olive mill wastewater [J]. *Water*, 2019, 11 (12): 2498.
- [29] Li K, Li S, Sun C, et al. Membrane fouling in an integrated adsorption-UF system: Effects of NOM and adsorbent properties [J]. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2020, 6 (1): 78-86.
- [30] 王灿, 王美莲, 杨海燕, 等. 活性炭表面性质对其控制超滤膜不可逆污染的影响 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32 (17): 23-28.