

混凝-微滤膜组合净水工艺中膜过滤特性及其影响因素

莫罹, 黄霞, 吴金玲(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要:采用混凝-微滤膜组合工艺处理微污染原水, 间歇抽吸的运行方式连续运行, 考察了膜组件的抽吸时间、抽/停时间比和曝气量对膜过滤性能的影响。采用膜通透性 J/p 作为膜过滤性能的评价指标。结果表明, 在各操作条件下, 膜通透性 J/p 由于膜污染的发生均先快速降低, 随后随时间缓慢下降。但 J/p 的初期下降速度和缓慢下降阶段的相对稳定值因操作条件的不同而不同。抽吸时间对膜通透性影响较大, 其次为抽/停时间比。在一定的条件下, 抽吸时间缩短 $1/2$, 产水率可提高 2 倍; 抽/停时间比缩短, 产水率可提高 50%。当抽吸时间和抽/停时间比分别为 15 min 和 3.8 时, J/p 值较高。曝气量在一定范围内的增加有利于提高膜通透性。本试验中, 曝气量由 $2 \text{ m}^3/\text{h}$ 增加至 $4 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 膜通透性可提高约 15%, 但当曝气量增加到 $6 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 膜通透性并无显著改善。膜面污染物分析表明, 在本研究使用的原水条件下, Si 和 Ca 是主要的无机污染元素。

关键词: 混凝-微滤膜组合工艺; 微污染水源水; 膜过滤性能; 操作条件

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-05-0045

Membrane Filtration Characteristics and Its Influencing Factors in Coagulation Microfiltration Combination Process for Water Purification

Mo Li, Huang Xia, Wu Jinling(ESPC State Key Joint Laboratory, Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A coagulation-microfiltration combination process was used to treat micro-polluted raw water in the intermittent operation mode. The effect of the operational parameters such as filtration time and aeration intensity, on the membrane filtration characteristics was investigated. An indicator J/p , defined as flux per unit pressure, was employed. At all the experimental conditions, J/p always fell down fast at first owing to membrane fouling, and then decreased slowly. But the initial decreasing rate and relative stable value of J/p in the latter period depended on the different operational parameters. J/p was greatly influenced by the filtration time, then the ratio of the filtration time to the ceasing time. Under the condition the filtration time was shortened by $1/2$, the flux will increase by two times; when the ratio of filtration time/ceasing time was shortened, the flux was increased by only 50%. Higher J/p value could be achieved at the filtration time of 15 min and the ratio of filtration time/ceasing time of 3.8. Increased aeration intensity could enhance J/p to some extent. In the experiments, when the aeration intensity was increased from 2 to $4 \text{ m}^3/\text{h}$, the membrane permeability was increased by about 15%; and the membrane permeability would not increased if the aeration intensity was continuously increased to $6 \text{ m}^3/\text{h}$. Primary inorganic elements on the membrane surface at the present experimental condition were found to be Si and Ca from the element analysis.

Keywords: coagulation-microfiltration combination process; micro-polluted raw water; membrane filtration characteristics; operational conditions

膜分离技术因具有处理效率高、工艺流程短、易自动控制的特点, 近年来在水处理领域得到广泛重视。将膜分离技术应用于给水处理, 由于能够有效地截留杂质、细菌和病原菌, 提高对有机污染物的去除效果, 出水水质优质稳定、安全性高、生物稳定性好, 同时可以降低消毒加氯量。因此, 膜分离被认为是当今获得优质安全饮用水的重要技术之一^[1]。

笔者采用高通量、低操作压力的微滤膜与混凝相结合的工艺处理微污染水源水, 与微滤膜直接过滤工艺相比, 获得了较高的有机物(高锰酸钾指数 OC 和 UV_{254}) 去除率^[2]。但同时发现膜的过滤性能较微滤膜直接过滤时有降低。

基金项目: 清华大学“985”重点科研项目

作者简介: 莫罹(1973~), 女, 博士生。

收稿日期: 2001-04-16; 修订日期: 2001-06-05

在膜分离工艺中,维持良好的膜过滤性能,保持高的产水量是实际应用中应解决的关键问题之一.分析混凝-微滤膜组合工艺,影响膜过滤性能的因素主要有:原水中的杂质性质、混凝剂投加量^[3]、膜分离操作条件等.本文着重讨论了膜分离操作条件,如抽吸时间、抽/停时间比、曝气量对膜过滤性能的影响,并对膜表面的无机污染物质进行了分析.

1 试验装置与方法

1.1 试验工艺流程

试验所用的混凝-微滤膜组合工艺流程如图1.微滤膜采用日本三菱公司生产的聚乙烯中空纤维膜,孔径为 $0.1\mu\text{m}$,膜丝内径为 0.27 mm ,外径为 0.42 mm ,膜面积为 1 m^2 ,直接置入过滤水槽中.

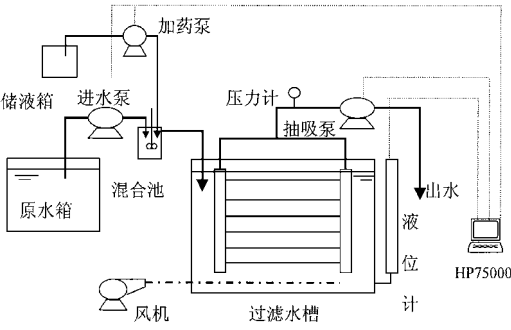


图1 试验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of the combination system

原水由进水泵吸入混合池,与来自储液箱

的混凝剂溶液混合(约1 min),然后通过溢流进入过滤水槽,在抽吸泵的抽吸作用下经膜过滤后形成过滤出水.本试验采用的混凝剂为聚合氯化铝(PAC),通过烧杯混凝试验^[2],考察了PAC投加量对原水中有機污染物去除效果的影响,优选PAC投加量在 $2\sim3\text{ mg/L}$ (相当于 $\text{Al } 0.31\sim0.47\text{ mg/L}$).在此混凝剂投加量下,混凝-微滤膜组合工艺对高锰酸钾指数(OC)和 UV_{254} 的去除率分别可达37%和58%以上^[2].抽吸泵采用间歇运行方式,即抽吸-停抽循环进行.膜组件下设有曝气管,曝气系统在膜抽吸期间不运行,而在膜停抽期间开始启动,以冲洗抽吸阶段积累在膜表面的沉积物.整个流程由HP75000工控机自动控制,HP75000工控机根据水槽内的液位,控制进水泵,并同时控制加药泵的开停,以保持过滤水槽内的水位恒定.试验装置处理能力约为 $0.3\sim0.5\text{ m}^3/\text{d}$.

1.2 原水水质

试验原水取自清华大学内的河水,采用自来水稀释,使试验水水质保持在一般微污染源水的范围.试验期间,原水水质如表1所示.其中高锰酸钾指数(OC)采用标准方法测定. UV_{254} 为紫外光在波长 254 nm 下的吸光度,采用紫外分光光度计测定,比色皿光程长度为 1 cm .浊度采用Orbeco Analytical Systems Inc.的数字浊度仪测定.

表1 试验原水水质

Table 1 The raw water quality

水质指标	水温/ $^{\circ}\text{C}$	pH 值	浊度值/NTU	OC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{UV}_{254}/\text{cm}$
平均值			8.6	4.73	0.084
最小~最大	8.0~28.5	6.0~8.0	1.2~24.6	0.9~7.8	0.022~0.225

1.3 试验条件

为考察操作参数对混凝-微滤膜组合工艺中膜过滤特性的影响,进行了如表2所示7组条件下的连续试验.每组试验时间为 $10\sim16\text{ d}$.每组试验完成后,采用连续长时间的曝气或化学清洗方法以清除膜表面的沉积污染物,使膜过滤性能基本恢复到初始状态后,再进行下一组试验.

2 试验结果与讨论

表2 各试验组的操作参数

Table 2 Operational parameters in different groups

试验组	抽吸时间 / min	停抽时间 / min	抽/停 时间比	曝气量 / $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
1	30	5	6	2
2	30	8	3.8	2
3	15	2.5	6	2
4	15	8	1.88	2
5	15	4	3.8	2
6	15	4	3.8	4
7	15	4	3.8	6

2.1 膜过滤性能表征方法

由过滤理论可知：

$$J = \frac{p}{\mu(R_m + R_f)} \times 3.6 \times 10^9 \tag{1}$$

式中， J 为膜通量 [$L/(m^2 \cdot h)$]， p 为膜抽吸压力 (kPa)， μ 为粘度 ($Pa \cdot s$)， R_m 为清洁膜的过滤阻力 ($1/m$)， R_f 为膜污染引起的过滤阻力 ($1/m$)。

由式(1)可得下式：

$$\frac{J}{p} = \frac{1}{\mu(R_m + R_f)} \times 3.6 \times 10^9 \tag{2}$$

这里将 J/p 值称为膜通透性，表示单位操作压力下的膜通量，用来表征膜过滤性能的高低。在膜过滤过程中，由于污染物质不可避免地附着、沉积在膜孔及膜的表面，形成膜污染，从而会造成膜过滤阻力 R_f 的上升，由公式(2)，会导致 J/p 值降低，膜的过滤性能变差。因此，用膜通透性 J/p 这一指标可以反映出膜过滤过程中膜污染状况以及膜过滤性能的变化。

在连续运行过程中，还需要考虑水温波动对试验结果的影响。有研究表明，水温升高有利于膜过滤分离的进行，温度升高 $1^\circ C$ 可引起膜通量提高 2% [4]。为消除膜通量由于温度变化而非膜污染所带来的影响，在本试验中，将膜通量均按式(3)转换成 $20^\circ C$ 下的通量值 [5]。

$$J(20^\circ C) = J(t) e^{-0.024(t-20)} \tag{3}$$

其中， $J(20^\circ C)$ 表示水温 $20^\circ C$ 时的膜通量， $J(t)$ 为实际水温 t 下的膜通量。

2.2 抽吸、停抽时间对膜过滤性能的影响

在曝气量相同的条件下(表 2 试验组 1 ~ 5)，不同抽吸、停抽时间对膜通透性 J/p 的影响如图 2。图例表示为“混凝 N1/N2”，其中 N1 表示抽吸时间，N2 表示停抽时间。

从图 2 可以看出，在混凝-膜组合工艺的任何操作条件下，膜通透性 J/p 值随时间都呈下降的趋势。这表明在运行过程中膜污染是不可避免的。膜过滤阻力随膜污染的加重不断升高，致使膜通透性下降。这种变化可以分为 2 个阶段：第 1 阶段为膜通透性迅速下降段，即膜污染迅速形成期，发生在开始运行后的 2 ~ 3 d 内；第

2 阶段为膜通透性缓慢变化段，即膜过滤阻力缓慢增长期，在此阶段，膜组件处在一个相对稳定的运行之中，可以持续 10 d 以上。这种现象在其它膜处理工艺中也有报道 [6]。

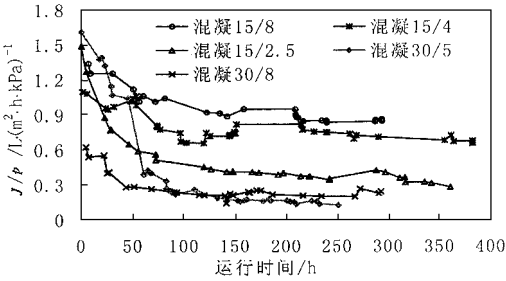


图 2 不同抽吸、停抽时间下膜通透性的变化
Fig. 2 Membrane filterability in different filtration/ceasing ratio and filtration time

从图 2 中还可以看到， J/p 的初期下降速率以及稳定运行期时的 J/p 值随操作条件不同而异。这表明通过调整并优化操作条件可以改善膜在运行过程中的过滤性能。由于稳定运行期的 J/p 值影响系统的产水量和膜组件清洗周期的长短，因此可以取稳定运行期中大致相同时间长度内的平均 J/p 值来评价各操作条件下的膜过滤性能的优劣。从图 2 的结果可知， J/p 值不仅与抽吸时间而且与抽/停时间比 (= 抽吸时间/停抽时间) 有关。 J/p 亦即代表了系统单位操作压力下的产水率。为避免抽吸、停抽时间不同对产水率计算的影响，这里以一个抽停周期 (= 抽吸时间与停抽时间之和) 为单位，来进行产水率的计算，如式(4)所示。

$$F = (J/p)_A \times t_s/t \tag{4}$$

式中， $(J/p)_A$ 为稳定运行期约 200h 内 J/p 的平均值， $L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$ ； t_s 为抽吸段时间，min； t 为一抽停周期，min； F 为系统稳定运行期单位压力下的产水率， $L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$ 。

抽吸时间以及抽/停时间比对产水率 F 的影响如图 3。

从图 3 可以看出，在相同的抽/停时间比下，抽吸时间缩短，有利于产水率的提高，且在不同的抽/停时间比下改善的程度不同。抽吸时间由 30 min 缩短到 15 min，当抽/停时间比为

3.8 时,产水率提高了 2 倍多;但当抽停时间比为 6 时,产水率仅提高 1 倍。

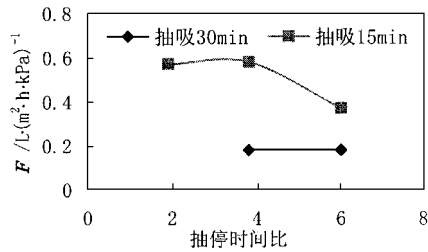


图 3 抽吸时间以及抽/停时间比对系统产水率的影响
Fig. 3 The effect of operational parameters on membrane filterability

同时可以看出,在不同的抽吸时间条件下,抽/停时间比对产水率的影响程度也不同。当抽吸时间为 30 min 时,抽/停时间比为 3.8 时的产水率并没有比抽/停时间比为 6 时的产水率有所提高。而当抽吸时间为 15 min 时,抽/停时间比从 6 降低至 3.8 时产水率提高了约 50 %,但抽/停时间比降至 1.9 时,产水率并没有进一步的提高。总之,在抽吸时间和抽/停时间比分别为 15 min 和 3.8 时,膜通透性较高,系统能获得较大的产水率。

2.3 曝气量对膜过滤性能的影响

在抽吸和停抽时间分别为 15 min 和 4 min 的条件下,系统连续运行 9d,达到相对稳定后,分别取曝气量为 2、4、6 m³/h,继续进行试验,考察曝气量对膜过滤性能的影响。膜通透性缓慢下降段内 J/p 的平均值 $(J/p)_A$ 和曝气量之间的关系如图 4。

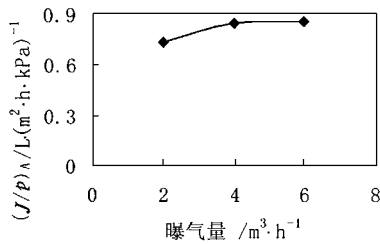


图 4 曝气量对膜通透性的影响
Fig. 4 The effect of aeration intensity on membrane filterability

从图 4 可以看出,曝气量由 2 m³/h 增加到 4 m³/h 时, $(J/p)_A$ 值提高 15 %;但曝气量进一

步由 4 m³/h 增加到 6 m³/h 时, $(J/p)_A$ 值没有更大的提高。比较上述结果,缩短抽吸时间、降低抽/停时间比,较提高曝气量对膜通透性的改善更为显著。

2.4 膜面污染物质的初步分析

膜分离过程中膜过滤性能的变化主要与膜面污染物有关。微滤过程中的膜污染物质可大致分为 2 类:一类是吸附于膜孔内部的膜污染物质,主要是较小分子量的溶解性有机物;一类是吸附或者沉积于膜表面的污染物质,主要有无机胶体物质和高分子有机物质,有机污染物质主要是蛋白质、多糖和来自腐殖物质的芳香族系化合物等^[7]。另外还有一些微生物也会沉积在膜表面。

试验结束后,从反应器内的膜组件上截取一段污染后的膜丝,自然风干后,喷镀碳膜,用扫描电镜 (SEM) 以及电子探针显微分析仪 [EPMA, link ISIS EDS (oxford)] 对膜面污染物质进行了初步分析。发现膜面上有一层比较薄的污染层,污染层上分布有很多大小不一的白点(如图 5),这些点很可能是一种或多种无机

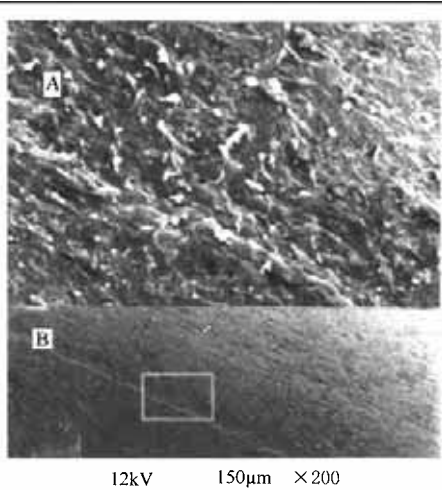


图 5 污染膜丝外表面扫描电镜照片
(A)放大 2000 倍 (B)放大 200 倍
Fig. 5 Scanning electron microscope view of the surface of used membrane fiber

元素形成的氧化物或氢氧化物胶体、沉淀物质。有文献报道,微小胶体组分、无机沉积物对膜表

面污染的形成起重要作用^[8].膜分离工艺处理微污染水源水与处理生活污水相比,膜污染中无机沉积物的作用将更为显著.因此,进一步测定了(X射线能谱法)膜表面无机污染物质的元素组成如图6.表3给出了各元素的重量和原子百分比组成(未计入C和O).

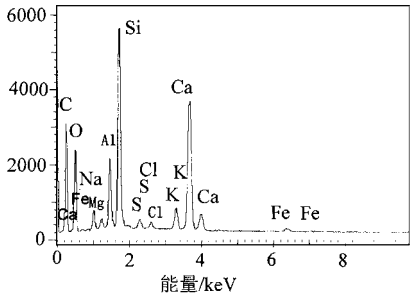


图6 膜面无机污染物元素组成谱图
Fig.6 Spectrogram of EPMA

表3 膜面无机污染物质的元素组成

Table 3 Element composition of membrane foulant		
元 素	重量百分比 / %	原子百分比 / %
Na	2.80	3.93
Mg	1.19	1.57
Al	5.85	7.00
Si	42.08	48.40
S	1.85	1.86
Cl	2.50	2.28
K	3.47	2.87
Ca	38.65	31.15
Fe	1.61	0.93
Total	100.00	100.00

从表3可以看到,Si和Ca元素的含量远远超过其他元素,所以认为在本试验条件下,膜表面无机污染物质以Si和Ca沉淀物为主.膜表面的无机沉积物种类因处理原水的性质不同而不同.如Khatib K.发现处理Biwa湖水时污染UF膜表面的主要是含铝的硅酸盐和含铁的胶体(因原水中含有较多的Fe和Si^[9]);贝谷发现处理北浦湖水时MF膜的主要无机污染物质是Mn^[7].在本试验中是将清华校河水用自来水稀

释后作为试验原水.由于清华自来水硬度高且含较多的Si,因此Si和Ca成为膜表面的主要无机污染物质.

3 结论

(1) 混凝-微滤膜组合工艺处理微污染原水,采用间歇抽吸的方式连续运行,膜通透性在运行初期2~3d迅速下降,之后随时间缓慢降低,运行基本达到稳定.

(2) 膜通透性与抽吸时间和抽/停时间比有关.当抽吸时间和抽/停时间比分别为15min和3.8时,膜通透性较高,系统能获得较大的产水率.

(3) 增加曝气量,对膜通透性有一定改善,但增加过量时,膜通透性没有进一步地提高.

(4) 对膜面污染物质进行了元素分析,结果表明膜面无机污染元素主要以Si、Ca为主.

参考文献:

- 董秉直等.膜技术应用于净水处理的研究和现状.给水排水,1999,25(1):28~31.
- 莫耀,黄霞等.混凝-微滤膜净化微污染水源水的研究.给水排水,2001,27(8):12~15.
- Lee Jenog Dae, Sang-Ho Lee et al. Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(17):3780~3788.
- 黄霞,桂萍等.膜生物反应器废水处理工艺的研究进展.环境科学研究,1998,11(1):40~44.
- Braghetta A, Jacangelo J G et al. DAF pretreatment: its effect on MF performance. Journal AWWA, 1997, 89(10):90~101.
- 刘锐等.一体式膜-生物反应器长期运行中的膜污染控制.环境科学,2000,21(2):58~61.
- 贝谷吉英等.净水处理に使用した膜の汚染物質に関する研究(1)——膜汚染物質構成成分とその濾過抵抗の評価.水道協会杂志,1999,779:13~22.
- Choo Kwang-Ho et al. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. Wat. Res., 1998, 32(11):3387~3397.
- Khatib K et al. Physico-chemical study of fouling mechanisms of ultrafiltration membrane on Biwa lake. Journal of membrane science, 1997, 130:53~62.