

# 混凝对膜污染的防止作用

董秉直, 陈艳, 高乃云, 邓慧萍, 范瑾初

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 研究了混凝改善膜通量和防止膜污染的效果. 结果表明: 直接过滤原水的情况下, 反冲洗后的膜通量恢复仅为初始通量的 40%; 而投加了混凝剂 4 mg/L 和 10 mg/L (以 Al 计) 后, 反冲洗后的通量得到了完全的恢复. 混凝防止膜污染取决于过滤过程在膜表面形成的滤饼层的性能. 在过滤混凝液的情况下, 混凝能在膜表面形成滤饼层, 从而有效地防止膜污染, 而过滤上清液的情况下, 无法为混凝去除的中性亲水性的有机物沉积在膜表面, 造成膜污染.

关键词: 超滤膜; 微污染原水; 混凝; 滤饼层; 膜污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0090-04

## Effect of Coagulation on Preventing Membrane from Fouling

DONG Bing-zhi, CHEN Yan, GAO Nai-yun, DENG Hui-ping, FAN Jin-chu

(School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** In this experiment, the effects on improve of flux and prevention of membrane from fouling is studied. The results demonstrate that after backwashing, the flux was completely recovered by addition of 4 mg/L and 10 mg/L (as Al), while the flux was only 40% of initial flux without coagulation pretreatment. It is also observed that whether or not prevention of fouling by coagulation are depended on the characteristics of cake layer formed on membrane surface during membrane filtration. In the presence of filtration of coagulation floc suspension, coagulation can form cake layer on membrane surface, thus prevent membrane from fouling effectively, while in the presence of filtration of supernatant, fouling are occurred due to cake layer comprising small, neutral, hydrophilic compounds, which can not remove by backwash.

**Key words:** ultrafiltration membrane; micro polluted raw water; coagulation; cake layer; membrane fouling

超滤膜或微滤膜处理天然原水时, 会产生通量下降的现象, 此外, 如果原水受到污染, 膜直接过滤处理的水质难以令人满意. 膜与混凝相结合, 能有效地提高膜通量和去除有机物, 这已为许多试验所证实<sup>[1]</sup>. 膜在过滤时所遇到的另一个重要问题是膜污染. 混凝是否能防止膜污染, 尽管许多研究者对此进行了大量的研究, 但所得到的结果存在互相矛盾之处. 卞如林等人通过试验后认为, 膜污染是由于大分子的腐殖酸造成的, 而混凝处理能有效地去除大分子的腐殖酸, 因此, 混凝能防止膜污染<sup>[2]</sup>. Veronique Lahoussine-Turcaud 进行了有混凝预处理和膜直接处理 Seine River 的比较试验, 发现尽管混凝能有效地去除 DOC 和降低膜过滤阻力, 但无法降低膜污染的速度和程度<sup>[3]</sup>. T. Carroll 的试验表明, 中性的亲水性有机物是造成膜污染的主要因素, 而混凝去除这类有机物的效果很差, 因此, 混凝不能防止膜污染<sup>[4]</sup>.

## 1 试验装置和方法

### 1.1 水质

试验用水采用同济大学校内河水, 水质如表 1

所示.

表 1 主要水质指标

Table 1 Water quality parameter in the time of experiment

水质指标	变化范围	平均值
浊度/ NTU	3.81 ~ 6.68	5.74
pH	7.58 ~ 8.03	7.7
TOC/ mg·L <sup>-1</sup>	6.42 ~ 5.494	5.89
UV <sub>254</sub> / cm <sup>-1</sup>	0.985 ~ 0.106	0.1
氨氮/ mg·L <sup>-1</sup>	0.9 ~ 1.32	1.12

同济大学校园内河水的主要污染源是生活污水, 富营养化现象严重, 夏天藻类生长旺盛, 河水呈墨绿色. 从表 1 可以看出, 该河水水质属典型的微污染源, 因此, 很适合作为这次试验的用水.

### 1.2 试验装置和膜

试验流程如图 1 所示. 混凝剂投加在原水箱中, 搅拌 30 min 后, 用加压泵注入膜组件内, 透过膜出水. 过滤结束后, 进行反冲洗. 用泵将水通过反冲洗阀进入膜组件, 与过滤反方向进行反冲洗, 清洗截留

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-03-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2002AA601130); 国家科技攻关重大项目 (2003BA808A17)

作者简介: 董秉直 (1955 ~), 男, 福州人, 博士, 副教授.

在膜表面上的杂质;反冲洗后再进行正洗,通过进水阀,将水沿膜表面平行方向进行正洗,将残留在膜表面的杂质清洗干净.反冲洗和正洗用水均采用膜过滤水.

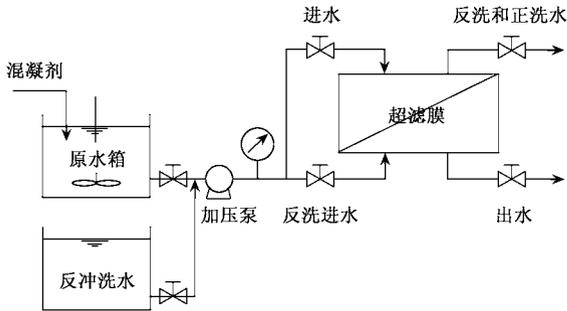


图 1 试验流程

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus

混凝剂采用硫酸铝,用去离子水配制成  $1 \text{ mg/mL}$  (以 Al 计,下同)的投加液,投加到原水箱内,调配成所需的含量.试验分 2 种工况进行,混凝直接过滤和混凝上清液过滤.

混凝直接过滤:混凝剂投加后,搅拌 30 min,进行膜过滤;

混凝上清液过滤:混凝剂投加后,搅拌 30 min,沉淀 30 min 后,取其上清液进行膜过滤试验.

过滤周期为 1 h,反冲洗时间为 1 min,正洗时间为 10 s. 过滤压力为  $0.1 \text{ MPa}$ ,反冲洗压力为  $0.2 \text{ MPa}$ .

试验用的超滤膜为平膜,膜面积为  $5.841 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ,膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF),相对分子质量为  $15 \times 10^4$ . 试验的每个工况均采用新膜.超滤膜和试验装置均由日本日电工公司提供.

### 1.3 分析方法

浊度采用 Hach2100N 浊度仪(美国 Hach 公司)测定,UV254 采用 UV755B 紫外分光光度计(上海第三分析仪器厂)测定,TOC 采用 TOC-VCPH(日本岛津公司)测定,三氯甲烷生成潜能(THMFP)采用 HP6890 气相色谱仪(美国惠普公司)测定.膜表面观察采用 XL-30ESEM 扫描电镜(菲利普公司).

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 投加混凝剂对通量和反冲洗的作用

为了更好地比较通量变化以及消除新膜纯水通量变化带来的误差,将过滤通量与纯水通量的比值作为纵轴的通量,如图 2 所示.由此可以看出,直接

过滤原水的情况下,过滤通量迅速下降,过滤周期结束时,通量已下降到纯水通量的 20%. 经过反冲洗,通量虽略有恢复,但不到纯水通量的 40%. 随着过滤和反冲洗的进行,通量呈逐渐下降的趋势.这说明膜直接过滤原水时,很容易造成膜污染.

投加  $4 \text{ mg/L}$  的硫酸铝后,在直接过滤混凝液的情况下,随着过滤的进行,通量下降,过滤周期结束时的通量大约是纯水通量的 50%. 反冲洗后,通量得到了完全的恢复.随着过滤和反冲洗的不断进行,通量基本上没有减少的趋势.过滤上清液时,虽然混凝剂的投加量相同,但通量的变化不同于过滤混凝液,如图 2 所示.第 1 次反冲洗后,通量仅恢复到纯水通量的 60% 左右,而且随着过滤的进行,通量呈逐渐下降的趋势.

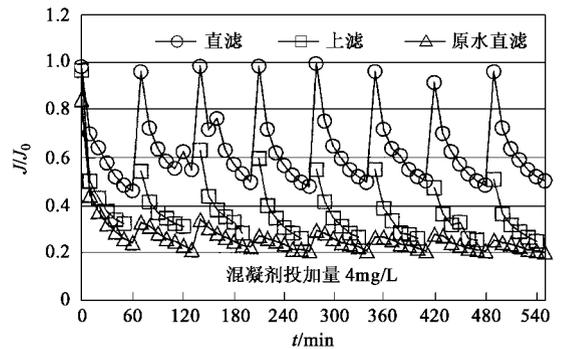


图 2 直接过滤混凝液和过滤上清液  
通量变化和反冲洗效果比较

Fig.2 The comparison of effect of flux and back wash on filtration of coagulation floc suspension and supernatant(coagulant dosage  $4 \text{ mg/L}$ )

投加  $10 \text{ mg/L}$  后的通量变化如图 3. 图 3 表明:随着混凝剂投加量的增加,膜通量增加,膜通量的变化模式与图 2 基本相同.从图 2 和图 3 还可看出,投加了混凝剂后,过滤过程的通量变化幅度变大,混凝液在膜表面所形成的滤饼层显得富有弹性,但对于上清液,通量变化幅度显著减小,滤饼层的弹性变差.弹性最差的是原水所形成的滤饼层.这种通量幅度的变化反映了膜表面滤饼层的结构,当滤饼层的孔隙率较大时,滤饼层显得松软,它是可压缩的.显然,这样的滤饼层的阻力也最小.反之,滤饼层的孔隙率较小时,滤饼层显得紧密,可压缩性减小,阻力增大.

### 2.2 膜表面的扫描电镜观察

为了进一步了解膜表面的滤饼层情况,采用扫描电镜对膜表面进行观察,结果如图 4~图 7 所示.

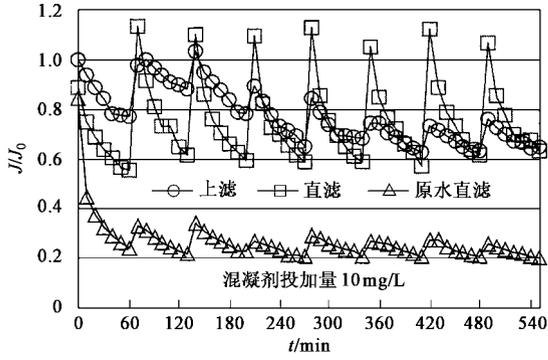


图 3 直接过滤混凝液和过滤上清液的通量变化和反冲洗效果比较  
 Fig.3 The comparison of effect of flux and back wash on filtration of coagulation floc suspension and supernatant (coagulant dosage 10 mg/L)

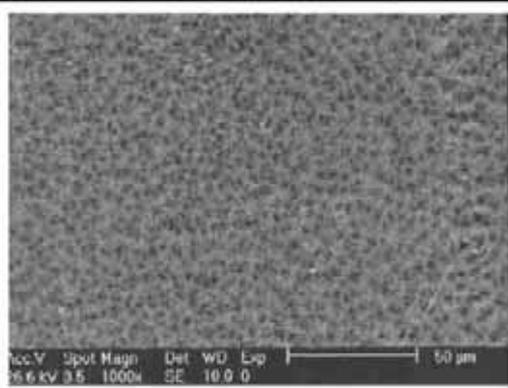


图 4 新膜表面的扫描电镜照片

Fig.4 The electron micrograph of the virgin membrane surface

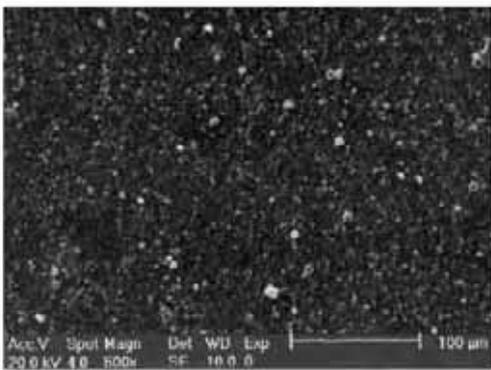


图 5 反冲洗后的膜表面(直接过滤)

Fig.5 The electron micrograph of the membrane surface after back wash (filtration of raw water)

由图 4 和图 5 的比较可以看出,新膜表面上的膜孔清晰可见,而直接过滤原水后,虽经过反冲洗,但膜表面覆盖一层滤饼层.这表明在直接过滤原水的情况下,反冲洗无法将黏附在膜表面的杂质清洗

干净,导致了通量的下降.图 6 表明:过滤 4 mg/L 混凝液后,反冲洗后的膜表面基本上没有滤饼层.这说明反冲洗能将过滤时所形成的滤饼层冲洗干净,这与图 2 中的通量变化是一致的,清楚地表明了混凝能有效防止膜污染.由图 7 可以看出,在过滤 4 mg/L 上清液的情况下,膜表面仍覆盖一层紧密的滤饼层,这层滤饼层是导致图 2 中通量下降的因素.

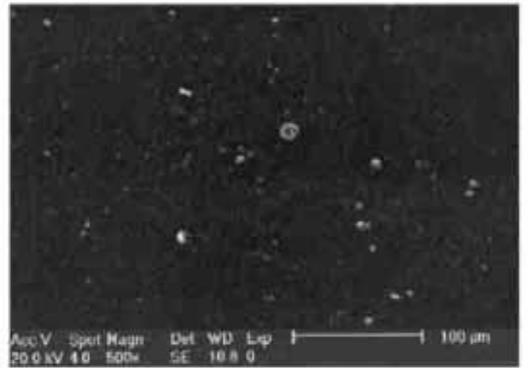


图 6 反冲洗后的膜表面(4 mg/L 混凝液)

Fig.6 The electron micrograph of the membrane surface after back wash (filtration of floc suspension with coagulant dosage 4 mg/L)

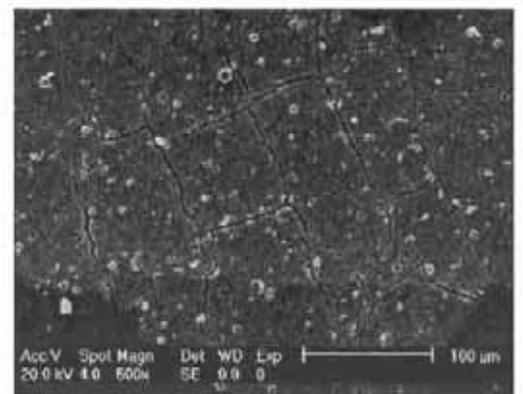


图 7 反冲洗后的膜表面(4 mg/L 上清液)

Fig.7 The electron micrograph of the membrane surface after back wash (filtration of supernatant with coagulant dosage 4 mg/L)

为了进一步了解膜表面滤饼层的构成,对膜表面进行了无机元素分析,结果表明,过滤混凝液的膜表面没有铝,这说明反冲洗将滤饼层冲洗干净;而过滤上清液的膜表面有较多的铝,硅和钙等无机元素,这说明滤饼层会紧密地黏附在膜表面,难以被反冲洗,造成膜污染.

通过上述对通量变化的考察和对膜表面的观

察,说明过滤混凝液时,投加混凝剂能有效地防止膜污染;而过滤上清液时,虽然改善了通量,但还会对膜造成污染.表明尽管投加同样类型和数量的混凝剂,但由于工艺的不同,它对膜污染的行为也不同.

### 2.3 混凝防止膜污染机理的探讨

混凝防止膜污染的机理如图 8 所示.投加混凝剂后,混凝剂与水中的悬浮固体形成矾花,研究表明<sup>[5,6]</sup>,混凝所去除的有机物主要是大分子,疏水性,而残留在水中的有机物多为小分子,亲水性.过滤混凝液时,结构松散的矾花沉积在膜表面,而小分

子,亲水性的有机物会沉积在矾花上,不会直接沉积在膜表面.通过反冲洗和正洗,滤饼层被冲洗干净,从而避免了膜污染.过滤上清液时,由于上清液中的有机物主要是小分子和亲水性的,紧密地黏附膜表面,难以被反冲洗所清洗,逐渐形成较为致密的滤饼层.Jae weon Cho 等人的研究也表明:亲水性的有机物是造成膜污染的主要因素<sup>[7]</sup>.

尽管混凝无法去除造成膜污染的中性的亲水性有机物,但如果能在膜表面形成不污染膜的滤饼层,仍能有效地防止膜污染.

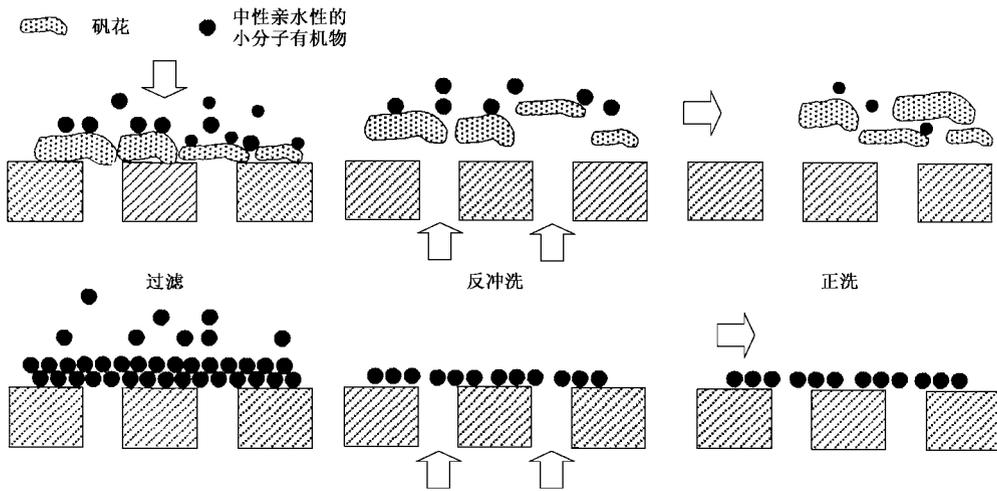


图 8 混凝防止膜污染的机理

Fig. 8 The mechanism of preventing membrane from fouling by coagulation treatment

### 3 结论

(1) 混凝能有效地提高膜过滤通量,混凝剂投加量越多,通量提高也越明显;

(2) 当过滤混凝液时,通过反冲洗,通量能得到完全的恢复;当过滤上清液时,尽管反冲洗后的通量得到恢复,但随着过滤的进行,呈明显下降的趋势.

(3) 通过对膜表面的扫描电镜观察和无机元素的分析,提出混凝防止膜污染的机理.混凝能否有效地防止膜污染,取决于膜表面的滤饼层.过滤混凝液时,在膜表面形成的滤饼层能吸附中性亲水性的小分子有机物,而且这层滤饼层能容易地为反冲洗所清洗,从而有效地防止膜污染;过滤上清液时,膜表面的滤饼层主要由中性亲水性的小分子有机物构成,它能紧密地黏附在膜表面,不容易被反冲洗所去除,从而造成了膜污染.

### 参考文献:

- [1] 董秉直,曹达文,范瑾初,等. UF膜与混凝粉末活性炭联用处理微污染原水[J]. 环境科学, 2001, 22(1): 37~40.
- [2] 卞如林,渡边义公,小泽源三,等. UF膜处理に伴う膜ファウリング(第二报)[J]. 水道协会杂志, 1998, 67(3): 11~19.
- [3] Veronique Lahoussine-Turcaud, Mark R Wiesner, Jean-Yves Bottero, *et al.* Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water[J]. Jour. AWWA, 1990, 82(12): 76~81.
- [4] Carroll T, King S, Gray S R, *et al.* The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment[J]. Water Research, 2000, 34(11): 2861~2868.
- [5] Guigui C, Rouch J C, Durand-Bourlier L, *et al.* Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production[J]. Desalination, 2002, 147: 95~100.
- [6] 董秉直,曹达文,范瑾初. 强化混凝中不同分子质量有机物的变化特点[J]. 工业水处理, 2003, 123(9): 41~43.
- [7] Jae weon Cho, Gary Amy, John Pellegrino. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration(UF) membrane[J]. Jour. of Membrane Science, 2000, 164: 89~110.