

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲, 赵三平, 周文 (1645)
环境损害评估: 国际制度及对中国的启示	张红振, 曹东, 於方, 王金南, 齐霖, 贾倩, 张天柱, 骆永明 (1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛, 颜增光, 贺萌萌, 张超艳, 侯红, 李发生 (1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑, 刘萌, 朱军 (1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君, 席北斗, 何连生, 邓祥征, 吴锋, 王鹏腾 (1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪, 康荣华, 罗遥, 段雷 (1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕, 李怀恩 (1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰, 黄小平, 施震, 刘庆霞 (1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 曹伟 (1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI和M-AMBI法	蔡文倩, 孟伟, 刘录三, 朱延忠, 周娟 (1725)
温州城市降雨径流中BOD ₅ 和COD污染特征及其初始冲刷效应	王骏, 毕春娟, 陈振楼, 周栋 (1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙, 沈芳, 张晋芳 (1745)
香溪河库湾春季pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功, 黄文敏, 毕永红, 胡征宇, 赵玮, 朱孔贤 (1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨, 龙天渝, 伞磊, 安强, 黄宁秋 (1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁, 张泽华, 王红宇, 胡仕斐, 李青松 (1767)
纳米Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相Fenton反应催化氧化邻苯二酚	何洁, 杨晓芳, 张伟军, 王东升 (1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟, 刘国光, 吕文英, 姚锐, 周丽华, 谢成屏 (1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝, 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 赵伦 (1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳玉荣, 魏清伟, 杨仁斌, 许振成, 曾东 (1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康, 冯永宁, 王宝宝, 王晓昌 (1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉, 胡梦蝶, 马邕文, 黄明智 (1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐, 胡筱敏, 英诗颖, 王芳 (1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣, 张海珍, 王磊, 王旭东, 赵亮 (1822)
倒置A ² /O-MBR处理城市污水的中试研究	张健君, 邹高龙, 杨淑芳, 丁星, 王莉, 毛乾庄, 杨丹 (1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹, 周伟丽, 王晖, 何圣兵 (1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与N ₂ O释放特性	梁小玲, 李平, 吴锦华, 王向德 (1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全, 李锋民, 吴乾元, 胡洪营 (1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春, 刘潇威, 郑顺安, 周启星, 李松 (1857)
浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价	徐志荣, 王浙明, 许明珠, 何华飞 (1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣, 廖求文, 杨亚楠, 戴九松 (1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏, 陈永亨, 李晓宇 (1877)
咪唑类离子液体毒性的QSAR/QSPR研究	赵继红, 赵永升, 张宏忠, 张香平 (1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚, 米文宝, 马振宁, 王婷玉 (1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟, 付瑞英, 赵仁鑫, 赵文静, 郭江源, 张君 (1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢, 杨冰玉, 吴水平, 王新红, 陈晓秋 (1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲, 能昌信, 王彦文, 董路 (1908)
丛枝根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟, 赵仁鑫, 赵文静, 付瑞英, 郭江源, 张君 (1915)
海洋细菌N3对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君, 黄洪辉, 齐占会, 胡维安, 田梓杨, 戴明 (1922)
1株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌LY01的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇, 杨新萍, 王世梅, 梁银 (1930)
1株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚, 尹华, 叶锦韶, 常晶晶, 彭辉, 张娜, 何宝燕 (1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝, Giulio Franco, 李晓豹, 卢晓霞, 侯珍, 杨君君 (1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群B-737及发酵特性	裴瑞林, 信欣, 张雪乔, 周迎芹, 姚力, 羊依金 (1951)
1997~2011年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆, 田贺忠, 杨懂艳, 邹本东, 鹿海峰, 林安国 (1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥, 邓学良, 吴必文, 洪杰, 张苏, 杨元建 (1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬, 银燕, 秦彦硕, 陈魁 (1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华, 赵金平, 段菁春, 马永亮, 贺克斌, 杨复沫 (1982)
福建省三大城市冬季PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷, 陈进生, 胡恭任, 徐玲玲, 尹丽倩, 张福旺 (1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁, 刘卫, 赵修良, 王广华, 姚剑, 曾友石, 刘遂庆 (1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 伏晴艳, 张懿华, 王东方, 王茜 (2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏, 郑祥民, 周立旻 (2010)
厦门秋季近郊地面CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽, 穆超, 邓君俊, 赵淑惠, 杜可 (2018)
GC-MS和GC-ECD同时在线观测本底大气中的HCFC-142b	郭立峰, 姚波, 周凌晔, 李培昌, 许林 (2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国, 欧阳志云, 刘芃, 孙力, 王小勇 (2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇, 王伯光, 唐小东, 刘舒乐, 何洁, 张春林 (2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌, 李兴华, 徐洪磊, 程金香, 王忠岱, 肖杨 (2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿, 王钧伟 (2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博, 李巍 (2057)
《环境科学》征订启事(1652) 《环境科学》征稿简则(1789) 信息(1807, 1821, 1881, 1987) 专辑征稿通知(1863)	

城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究

孟晓荣¹, 张海珍¹, 王磊², 王旭东², 赵亮²

(1. 西安建筑科技大学理学院, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 以城市污水二级出水为过滤介质, 考察了 PVA、PVP、PMMA 等与 PVDF 的二元及三元共混超滤膜的过滤污染行为。结果表明, 共混优化了 PVDF 超滤膜的结构参数, 添加剂 PVP、PVA 可有效改善膜的亲水化程度, 提高膜渗透通量。超滤膜的亲水性和结构特性对膜抗污染性能影响较大; 堵孔阻力是二级出水过滤膜污染不可逆的主要原因。亲水性较强的超滤膜, 二级出水过滤初期易因浓差极化而导致滤饼层污染, 造成一定的通量衰减, 但易清洗恢复, 不可逆污染指数(r_{ir})为 0, 抗污染性能好。致密的超滤膜表面有利于防止二级出水中的中低分子量污染物进入膜内部, 而断面通透大孔和疏松海绵层结构的超滤膜, 能减少二级出水中的污染物在膜中沉积形成堵孔阻力。膜表面多孔, 内部大孔发育不充分, 易形成堵孔污染, 通量衰减大且不易清洗恢复, 膜污染不可逆。

关键词: 城市污水; 超滤; 膜结构; 膜性质; 膜污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1822-06

Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties

MENG Xiao-rong¹, ZHANG Hai-zhen¹, WANG Lei², WANG Xu-dong², ZHAO Liang²

(1. School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The fouling behavior of UF membranes by secondary effluent of municipal wastewater was investigated using both original PVDF membranes and PVA, PVP and PMMA modified PVDF membranes. The results showed that the structure parameters of UF membranes were optimized by blending; PVP and PVA could effectively improve the hydrophilicity and permeate flux of the membranes. The hydrophilicity and structure properties of UF membrane had stronger effect on the anti-fouling properties. Pore plugging resistance was the main reason for the unrecoverable fouling. For UF membranes with stronger hydrophilicity, there was some flux reduction in the initial filtration, which was attributed to the formation of concentration polarization layer. However, this layer can be easily removed and the irreversible fouling index(r_{ir}) was 0, thus guaranteeing the membrane a better anti-fouling property. The dense membrane surface could prevent low-molecular-weight pollutants from entering the internal pores of the membrane. For UF membrane with fully developed macropores in the cross-section and loose spongy layer structure, pollutants deposition to membrane internal pores, which would cause membrane pore plugging, could be effectively inhibited. In contrast, for membranes with porous surface and not fully developed macropores in the cross-section, pore plugging was more prone to occur. As a result, flux declined seriously and was difficult to be recovered by physical cleaning, which gave rise to the irreversible fouling.

Key words: urban sewage; ultrafiltration; membrane structure; membrane properties; membrane fouling

城市污水膜处理再生回用是解决目前水资源短缺的一种重要途径, 但膜污染造成膜使用寿命下降, 膜处理成本增加, 严重制约了超滤技术在污水再生进程中的应用^[1]。通过聚合物共混或表面改性等技术来优化膜结构和性能, 提高超滤膜抗污染行为的研究一直是水处理领域的研究热点^[2,3]。但超滤膜污染行为受过滤介质、膜结构和膜材料性质影响较大, 而城市污水二级出水污染物成分复杂, 分子量分布范围广, 致使二级出水超滤膜污染的相关研究结果未能统一。一些研究表明, 二级出水过滤过程中, 疏水性膜的吸附污染远大于亲水性膜, 且会引起膜孔窄化和滤饼层增加^[4~6]。而 Shen 等^[7]的研究则显示, 在亲水化 PVDF 微滤膜上亲水性物质引起

的通量下降最快, 原子力显微技术和过滤污染阻力模型拟合亦证实了这一研究结果。

PVA、PVP 和 PMMA 是 3 种性质不同的亲水性聚合物材料, 可作为添加剂用于改善 PVDF 超滤膜的结构特征和材料性能^[8,9]。但有关其在超滤膜抗污染方面的研究结果不尽一致。本研究以 PVP、PVA 和 PMMA 作为改性添加剂, 与 PVDF 的 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMAc) 溶液共混, 通过沉淀相转化

收稿日期: 2012-07-30; 修订日期: 2012-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51008243, 51178378, 51278408); 陕西省科技统筹创新工程计划项目 (2012KTCL03-06); 陕西省榆林市科技项目 (2011); 西安市碑林区科技项目 (GX1105)

作者简介: 孟晓荣 (1966~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为聚合物材料改性及膜分离, E-mail: mxr5@163.com

法制备了 5 种具有不同亲水特性与微观结构特征的共混改性超滤膜,以城市污水二级出水为对象,探讨 PVDF 超滤膜因微观结构与性质不同,所形成的膜污染行为和抗污染特性,以期为城市污水二级出水的再生回用提供实验基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

表 1 城市污水二级出水特性

Table 1 Characteristics of secondary effluent of urban sewage								
参数	SS	COD	TOC	pH	浊度 /NTU	相对分子量分布/%		
	/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹			<30×10 ³	(30~50)×10 ³	>50×10 ³
数值	10~20	18~27	8~10	5~7	4~10	64.6	19.4	16

1.2 PVDF 超滤膜的制备

PVDF 超滤膜的制备方法参照文献[10]. 在质量分数为 78% DMAc 和 17% PVDF 的体系中,分别添加 5% 的 LiCl、PVA、PVP、PMMA 以及 3% PVA + 2% PMMA、3% PVP + 2% PMMA. 膜对应编号分别为: P (PVDF/LiCl)、PA (PVDF/PVA)、PP (PVDF/PVP)、PM (PVDF/PMMA)、PAM (PVDF/PVA/PMMA)、PPM (PVDF/PVP/PMMA). 将所得的聚合物溶液于 60℃ 下搅拌 20 h,在 60℃ 的烘箱中静置 8 h 脱泡后,室温,相对湿度 40% 下,将铸膜液倾倒在洁净干燥、光滑平整的玻璃板上,用两端固定 200 μm 铜丝的钢制圆棒构件均匀用力刮膜. 空气停留时间 5 s,将玻璃板放入 40℃ 的去离子水凝胶浴中,待膜从板上剥落后,将膜取出放入去离子水中反复浸泡清洗,以除去残余的溶剂,陈化 2~4 d,备用.

1.3 膜结构和性能测定

扫描电镜观察膜微观结构 (SEM, JSM-6510LV, JEOL, Japan); 干湿膜重法测定膜孔隙率 (ε)^[11],流速法测定膜孔径 (r_m)^[12]. 亲水接触角测定仪 (Datpahysies-OCA20) 测定接触角 (WCA): 纯水, 5 μL, CCD 数字影像技术^[13], 25℃ 下测定. 全自动过滤器完整性测试仪 (FJLGUARD-311) 测定膜第一泡压 (FBP) 和平均泡压 (ABP)^[14], 乙醇为介质. 电子单纱强力仪 (HD021NS) 测定膜机械强度 (S), 试样宽: 1 cm, 长: 15 cm, 夹距: 100 mm, 拉伸速度: 100 mm·min⁻¹.

1.4 膜渗透性能

膜渗透性能用死端超滤测试装置. 水温校正 25℃, 膜有效过滤面积 1.5×10⁻² m², 0.15 MPa 预压 0.5 h, 氮气, 工作压力 0.1 MPa. 以式(1)计算纯

聚偏氟乙烯 (PVDF, solef, 6020, 比利时苏威); 聚乙烯醇 (PVA, 18-99, Sigma); 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, C140, Sigma); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K30, 德国 BASF); N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc, AR); LiCl (AR), 无水乙醇 (AR), 天津科密欧; 牛血清蛋白 (BSA M_r = 67 000, 上海蓝季); 去离子水由西安交通大学水工作室提供. 二级出水由西安北石桥污水处理中心提供, 成分见表 1.

水渗透通量 J_{w1}:

$$J_{w1} = \frac{V}{At}$$

(1)

式中, J_{w1} 为纯水通量 [L·(m²·h)⁻¹]; V 为透过纯水体积 (L); A 为有效过滤面积 (m²); t 为测试时间 (h).

以式 (2) 计算 BSA 截留率^[15]. BSA 浓度 1 g·L⁻¹, 工作压力 0.1 MPa.

$$R = \left(1 - \frac{2c_2}{c_0 + c_1}\right) \times 100\%$$

(2)

式中, R 为 BSA 截留率; c₀ 为 BSA 原液浓度; c₁ 为残留液浓度; c₂ 为透过液浓度. 溶液的浓度均用紫外分光光度计 (UV-2100, UNIC) 在波长 280 nm 处测定^[15].

1.5 二级出水动态膜污染分析

用污染指数^[16]分析二级出水膜污染行为, 将膜在 0.1 MPa 下进行 5 h 污水过滤, 膜总污染指数 r_t 分为可以通过水力清洗去除的可逆污染指数 r_r, 与通过水力清洗无法去除的不可逆污染指数 r_{ir}. 按式 (3)~(5) 分别计算:

$$r_r = \frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}}$$

(3)

$$r_{ir} = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}}$$

(4)

$$r_t = r_r + r_{ir}$$

(5)

式中, J_{w1} 为初始水通量 [L·(m²·h)⁻¹]; J_p 为料液稳定后的通量 [L·(m²·h)⁻¹]; J_{w2} 为水力清洗后的纯水通量 [L·(m²·h)⁻¹].

1.6 二级出水膜污染阻力分析

1.6.1 膜阻力分布

将膜运行过程中所形成的膜污染阻力值分别划

分为:膜自身阻力 R_m 、浓差极化阻力 R_p 、滤饼阻力 R_c 、堵孔阻力 R_f 。参照文献[17]中公式计算过滤过程中各部分阻力变化。

1.6.2 膜清洗通量恢复率^[18]

污水过滤 5 h 后对膜进行物理清洗(冲洗、反冲洗和膜表面擦拭),按式(8)计算膜的清洗恢复率:

$$FR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (6)$$

式中,FR 为通量恢复率(%); J_{w1} 为膜纯水通量 [$L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$]; J_{w2} 为膜清洗后的纯水通量 [$L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$].

2 结果与讨论

2.1 超滤膜的结构与性能参数

表 2 PVDF 共混超滤膜结构与性能参数

Table 2 Structural and property parameter of PVDF blended UF membranes

膜	$\varepsilon/\%$	r_m/nm	BP/kPa		WCA/(°)	J_{w1} / $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	R/%	S/MPa
			FBP	ABP				
P	68.71	9.40	35.62	379.64	83.6	36.33	99.21	5.22
PA	80.24	26.91	52.71	190.13	58.2	217.5	78.20	3.02
PM	65.73	14.70	94.54	300.36	80.1	68.54	95.42	4.32
PP	86.53	18.29	36.22	206.21	72.5	155.6	97.52	4.09
PAM	73.67	17.88	74.91	147.30	64.2	105.2	81.61	4.49
PPM	80.26	24.73	126.1	165.51	76.2	240.2	95.78	2.92

2.2 超滤膜微观形貌

图 1 为不同 PVDF 共混超滤膜断面及其表面微观形貌 SEM 图,Top 表示膜上表皮层。图 1 显示:P 膜表面有龟裂,断面表皮层下有稀疏的小型死端孔,支撑层较致密;PM 膜表面多孔,但断面不均匀地分布了少量非贯通性死端孔,支撑层结构有微相分离。PA 膜表面平滑致密,断面呈现出廓型大孔、小孔洞和疏松的海绵支撑层组织。三元 PAM 断面结构继承了 PA 膜的大孔,但支撑层更加疏松并与大孔相互贯穿,表面孔不明显。PP 膜表面平整致密,皮层较薄,断面均匀分布贯通性大孔,支撑层薄而致密。而 PPM 膜则继承了 PP 膜的结构特征,但表面孔较 PP 膜密集,内部大孔更加宽阔,亚层较厚密。SEM 图所示膜微观形貌特征与 2.1 节表 2 中的膜孔隙率及泡压数据较为吻合,进一步证实聚合物共混优化并改善了超滤膜的结构与透水能力。

图 2 显示了 6 种 PVDF 超滤膜的 AFM 图及膜面平均粗糙度 Ra 值。从中可知,二元和三元共混膜表面均较纯组分 PVDF 膜粗糙,但二元膜表面形态不一,其中 PA 膜表面密布均匀的凹凸结构,PP 膜面能明显地观察到大量的凸峰和凹谷,但 PM 表面

表 2 为不同 PVDF 共混超滤膜的结构与性能参数。从表 2 中可以得出:纯 PVDF 膜孔隙率 ε 较低,第一泡压 FBP 与平均泡压 ABP 相差较大,说明其膜孔径分布不均匀。与 P 膜相比,除 PM 膜外,其它共混膜孔隙率 ε 均增大,第一泡点压力 FBP 和平均泡点压力 ABP 趋于接近,亲水接触角 WCA 下降,纯水通量 J_{w1} 增加,说明共混改善了 PVDF 超滤膜的结构参数、亲水性及透水性能。其中 PA 和 PAM 的 ABP 较低,亲水接触角和 BSA 截留率下降幅度较大,说明此两种共混膜亲水性强,平均孔径相对较大。虽然 PP、PM 和 PPM 的 ABP 不尽相同,但 3 种膜的 FBP 较高,说明最大孔径小,因此均能保持较好的 BSA 截留率。受膜结构参数等的影响,与 P 膜相比,共混膜的机械强度 S 下降幅度各不相同。

只有少量凸形结构。三元膜 PAM 膜表面继承了 PA 膜的特点,膜表面凹凸分布均匀但凸峰高度较 PA 高,平均粗糙度 Ra 也较 PA 大。而 PPM 表面粗糙行为兼具了 PP 和 PM 两种膜的特点,但更接近于 PM,这可能来自于 PMMA 材质独特的热塑性的贡献^[19]。对比分析可知,各膜的 Ra 数据大小与膜面直观粗糙行为变化规律基本一致。

2.3 二级出水超滤膜污染行为

表 3 所示为不同 PVDF 超滤膜过滤城市污水二级出水时的膜污染指数和膜清洗恢复率 FR。结合 2.1 节及 2.2 节膜结构参数与微观形貌分析,对表 3 中数据分析如下:

P、PM、PPM 这 3 种膜均存在不可逆污染,清洗恢复率 FR 均未达到 100%。其中 PM 的污染指数 r_t 达 0.47,不可逆污染指数 r_{ir} 为 0.12,FR 只有 88.32%,说明 PM 膜易受二级出水污染且抗污染能力较差。这可能与膜面粗糙度小,PM 亲水性低,膜自身阻力大,膜表面有孔但内部结构致密,孔不通透,因而污染物易沉积并进入膜内部导致膜孔堵塞,致使膜通量不能完全恢复有关^[20]。PPM 膜在亲水性、膜面粗糙度与 PM 膜极为近似。但 PPM 膜亲水

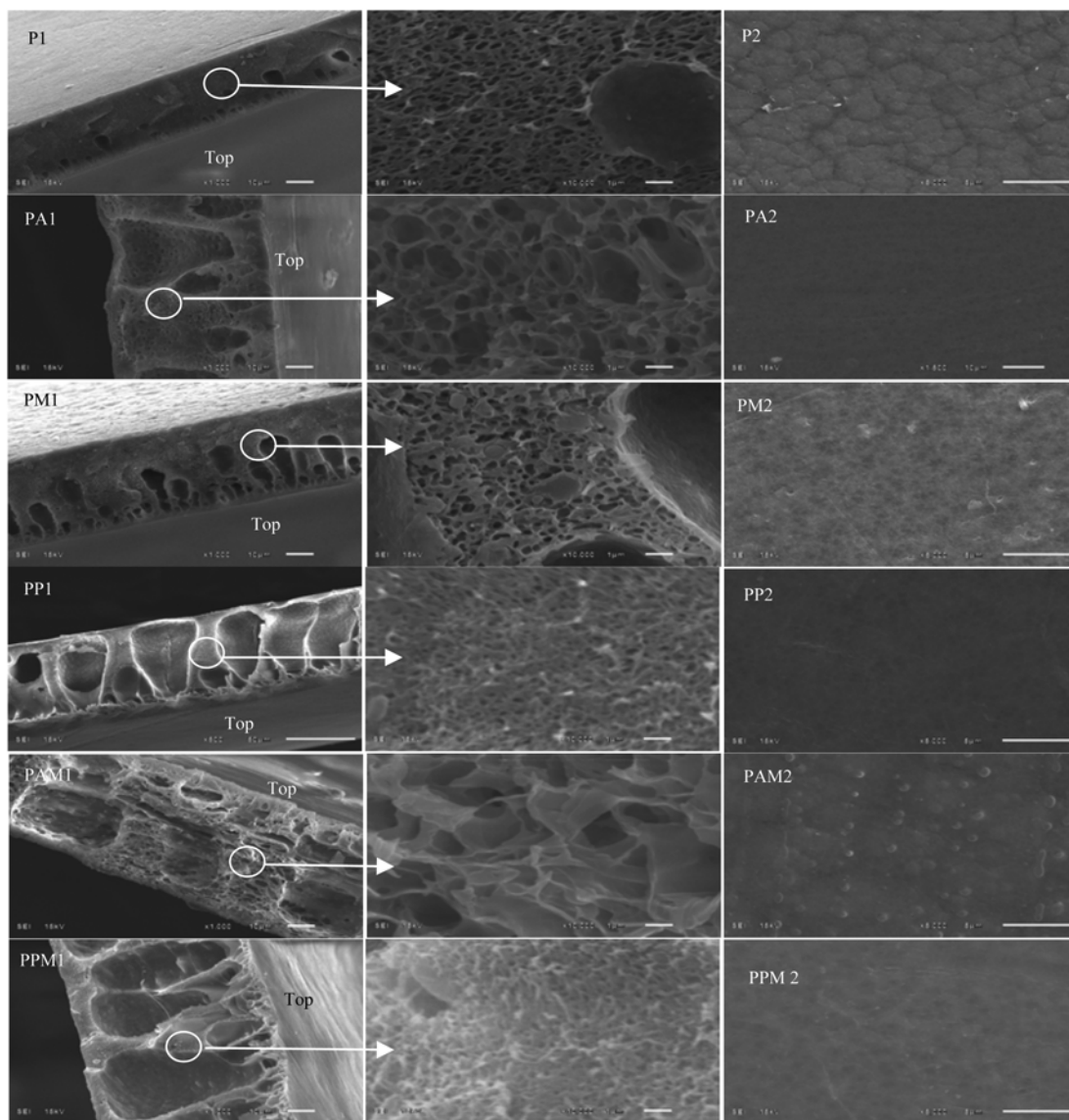


图1 PVDF 共混超滤膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of PVDF UF membranes

性差,膜表面有孔,平均孔径尺寸相对较大,膜内部大孔不通透,下皮层厚密,致使大量进入膜内部的二级出水中的中低分子量污染物无法去除,导致膜发生严重的不可逆污染. 因此 PPM 膜的污染指数 r_i 虽然较低,但 r_{ir} 所占较大比例,FR 只达到 55.28%.

虽然 PA 的总污染指数高于其它膜,但其 r_{ir} 为 0, FR 达 100%. 这是由于 PA 膜具有较高的亲水性,过滤初期料液污染物因膜表面的水化层存在而快速形成浓差极化,并在持续压力下逐渐形成滤饼层,且 PA 膜内部的海绵疏松结构易产生压密行为^[21],因此 PA 膜污水通量下降较大. 但由于 PA 膜表面水化层的存在,以及相对较高的粗糙度,能防止污染物在膜表面沉积且易去除,这与崔会东等的研究结果相同^[22],同时 PA 膜孔径相对较大,亚层结构

疏松,二级出水中的中低分子量污染物不易被截留及堵塞膜孔,因此 PA 膜易清洗恢复,显示出较好的抗污染性能.

PP、PAM 膜的 r_i 值较小, r_{ir} 为 0, FR 达 100%. 这是由于 PP 和 PAM 具有较好的亲水性(见表 3),膜表面粗糙程度较高但膜表面平整且致密,因此污染物不易附着在膜面而降低膜通量,同时能阻止大分子污染物向膜孔内部的侵入,且膜内部的大孔结构有利于二级出水小分子污染物的流失和去除. 因此 PP 膜和 PAM 膜不易被污染且抗污染性能较好.

2.4 二级出水在不同特性超滤膜上的膜污染阻力分析

图 3 为 6 种 PVDF 超滤膜对二级出水的污染阻力分析. 其中的数据显示:PP、PA 和 PAM 共混膜

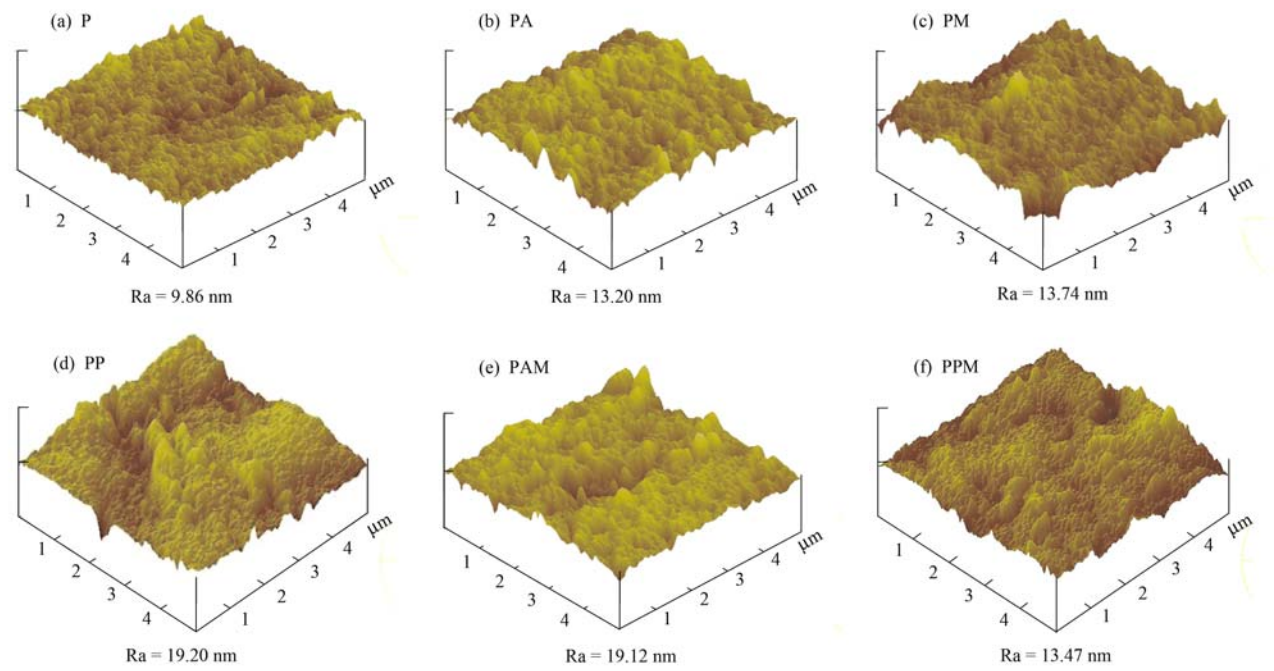


图 2 PVDF 共混超滤膜 AFM 图

Fig. 2 AFM images of PVDF UF membranes

表 3 二级出水对 PVDF 超滤膜的污染性能
Table 3 Fouling performance of secondary effluent
on PVDF UF membrane

膜	r_i	r_r	r_{ir}	FR/%
P	0.48	0.31	0.17	92.12
PA	0.54	0.54	0	100.00
PM	0.47	0.35	0.12	88.32
PP	0.19	0.19	0	100.00
PAM	0.19	0.19	0	100.00
PPM	0.31	0.16	0.15	55.28

的污染阻力构成中,均无堵孔阻力,但 PA 膜的主要污染阻力来自滤饼层和浓差极化; PP 和 PAM 共混膜总阻力小,阻力构成中除自身阻力占据优势外,其

它膜污染阻力均较小. PM 和 PPM 膜总阻力较高,这与其亲水性差有关. 其中 PM 膜的主要阻力为滤饼层阻力,堵孔和浓差极化阻力在其次;而 PPM 膜的堵孔和浓差极化阻力是阻力构成的主要部分. 上述结果与二级出水膜污染行为的数据结果及分析基本吻合.

3 结论

(1)PVA 和 PVP 共混能提高 PVDF 超滤膜亲水性,增大膜面粗糙度,膜表面致密,内部大孔通透,对膜结构的影响较大. 其中 PVA 共混制备的 PA 及 PAM 超滤膜亚层结构疏松. PMMA 在提高超滤膜亲水性方面作用不大,共混膜表面粗糙度较小.

(2)亲水化程度高,膜内部大孔通透,膜面粗糙度大的 PA、PP、PAM 膜,城市污水二级出水通量大,不可逆污染小,易于清洗恢复,对二级出水过滤有较好的抗污染能力.

(3)PM、PPM 超滤膜孔径小,亲水化程度低,膜内部小孔或大孔不贯通,表面粗糙度小,易截留二级出水中的中低分子量污染物形成堵孔阻力. 膜污染不可逆,清洗恢复率低,抗污染性差.

参考文献:

[1] Jarusutthirak C, Amy G. Membrane filtration of wastewater effluents for reuse: effluent organic matter rejection and fouling [J]. Water Science and Technology, 2001, 43(10): 225-232.

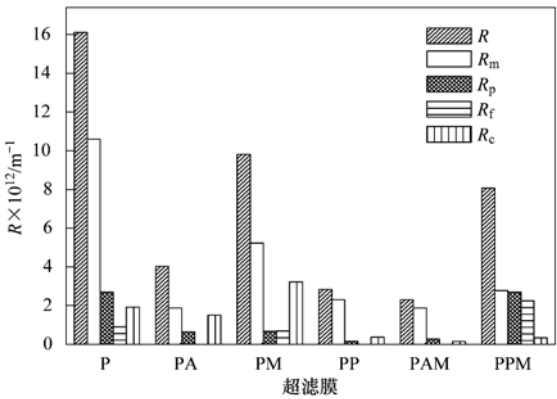


图 3 PVDF 超滤膜过滤二级出水膜污染阻力分布
Fig. 3 Fouling resistance of PVDF UF membrane
to secondary effluent

- [2] Baek S O, Chang I S. Pretreatments to control membrane fouling in membrane filtration of secondary effluents[J]. *Desalination*, 2009, **244**(1-3): 153-163.
- [3] Asatekin A, Kang S, Elimelech M, *et al.* Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **298**(1-2): 136-146.
- [4] 耿锋. 膜污染的防治与清洗[J]. *化工生产与技术*, 2006, **13**(6): 43-46.
- [5] 黄显怀, 霍守亮. 膜污染及其控制方法研究[J]. *安徽建筑工业学院学报(自然科学版)*, 2003, **11**(1): 65-68.
- [6] 白娟莉, 王磊, 孟晓荣, 等. 亲水化改性 PVDF 超滤膜的抗污染特性研究[J]. *水处理技术*, 2011, **37**(8): 44-47.
- [7] Shen Y X, Zhao W T, Xiao K, *et al.* A systematic insight into fouling propensity of soluble microbial products in membrane bioreactors based on hydrophobic interaction and size exclusion[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **346**(1): 187-193.
- [8] Susanto H, Ulbricht M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **327**(1-2): 125-135.
- [9] Simone S, Figoli A, Criscuoli A, *et al.* Preparation of hollow fibre membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **364**(1-2): 219-232.
- [10] Liu F, Hashim N A, Liu Y T, *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **375**(1-2): 1-27.
- [11] 李倩, 许振良, 俞丽芸, 等. 不同添加剂对聚偏氟乙烯膜结构和性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, **26**(2): 80-83.
- [12] Feng C S, Shi B L, Li G M, *et al.* Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, **237**(1-2): 15-24.
- [13] 王晓东, 彭晓峰, 陆建锋, 等. 接触角测试技术及粗糙表面上接触角的滞后性 II: 粗糙不锈钢表面接触角的滞后性[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2003, **11**(3): 296-303.
- [14] 吕晓龙. 超滤膜孔径及其分布的测定方法——I. 常用测定方法讨论[J]. *水处理技术*, 1995, **21**(3): 137-141.
- [15] Wu L S, Sun J F, Wang Q R. Poly(vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: Effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **285**(1-2): 290-298.
- [16] Zhang H M, Li H Y, Yang F L, *et al.* Preparation of cross-linked polyvinyl alcohol nanospheres and the synthesization of low-fouling modified membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, **77**(1): 162-170.
- [17] Rahimpour A, Jahanshahi M, Mortazavian N, *et al.* Preparation and characterization of asymmetric polyethersulfone and thin-film composite polyamide nanofiltration membranes for water softening[J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(6): 1657-1663.
- [18] Mu C X, Su Y L, Sun M P, *et al.* Remarkable improvement of the performance of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by the additive of cellulose acetate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **350**(1-2): 293-300.
- [19] 黄建华, 杨成绕. 车床加工 PMMA 的几点措施[J]. *机械工程师*, 2004, (8): 68.
- [20] 辛凯, 马永恒, 董秉直. 不同有机物组分对膜污染影响的中试研究[J]. *给水排水*, 2011, **37**(1): 123-130.
- [21] Bohonak D M, Zydney A L. Compaction and permeability effects with virus filtration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, **254**(1-2): 71-79.
- [22] 崔会东. 聚偏氟乙烯中空纤维膜结构与其抗污染性关系研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2007. 43-53.

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行