

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估	罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)
南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析	秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)
南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征	师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)
苏州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析	王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沐,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)
成都西南郊区春季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价	杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)
泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析	张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)
青奥会期间基于 $\delta^{13}\text{C}$ 观测的大气 CO ₂ 来源解析	徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)
民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析	韩博,黄佳敏,魏志强(4524)
畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究	张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)
有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物	邢奕,王骥,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)
基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性	楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)
亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征	龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎晨,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)
浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析	马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)
太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应	高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)
利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)
三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估	杨兵,何丙辉,王德宝(4586)
太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价	武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)
滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义	余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)
洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性	王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)
蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化	赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)
三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究	卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)
模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险	刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)
有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验	张思,何江涛,朱晓婧(4651)
无机型城市景观水体表观污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例	李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)
清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应	吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)
南方典型农田区浅层地下水污染特征	郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)
水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用	马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)
粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果	沈庆然,侯娟,李田(4700)
超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝	赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)
QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO ₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制	姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)
群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能	赵畅,王文昭,徐期勇(4720)
水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性	王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)
外加微量 N ₂ H ₄ 下 SBR 中硝化微生物特性	肖凡颖,张代钧,卢培利(4734)
部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析	鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)
典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响	姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)
生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析	张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)
开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析	吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)
全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性	李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)
水肥用量对玉米季土壤 CO ₂ 排放的综合影响	杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)
福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性	姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)
基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估	杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)
北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系	柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)
准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征	刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)
河北平原潮土中微生物对氮降解特征	张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)
砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响	廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)
碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力	蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)
不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响	孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲峰,展惠英(4857)
南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征	田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)
Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能	汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)
铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂	付军,范芳,李海宁,张高生(4882)
不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性	王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)
《环境科学》第37卷(2016年)总目录	(4899)
《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)	

超滤的预处理工艺对比研究：化学混凝与电絮凝

赵凯^{1,2}, 杨春风¹, 孙境求^{2,3}, 李静¹, 胡承志^{2*}

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 对比研究了化学混凝(chemical coagulation, CC)与电絮凝(electrocoagulation, EC)作为超滤膜分离的预处理工艺, 在死端过滤条件下与超滤膜的作用机制以及对膜污染的减缓效果. 主要研究了 Al^{3+} 投加量对膜通量、絮体性质(粒径、强度系数、恢复系数、分形维数)、以及滤饼层性质的影响. 结果表明, EC 作为预处理时, 生成的絮体强度大且结构紧实, 在膜表面堆积形成的滤饼层具有疏松多孔、亲水性强的性质; 而 CC 作为预处理时, 生成的絮体强度低且比较松散, 在膜过滤过程中容易被压力压碎压实, 导致滤饼层比较密实、亲水性低. 因此, EC 作为预处理工艺对膜污染的减缓效果好, 在运行过程中可以保持较高的膜通量, 膜通量较 CC 高约 5.57%.

关键词: 超滤; 化学混凝; 电絮凝; 膜污染; 滤饼层

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4706-06 DOI: 10.13227/j.hjkk.201606027

Comparative Study on Pretreatment Process of Ultrafiltration: Chemical Coagulation and Electrocoagulation

ZHAO Kai^{1,2}, YANG Chun-feng¹, SUN Jing-qi^{2,3}, LI Jing¹, HU Cheng-zhi^{2*}

(1. School of Civil and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The ultrafiltration membrane response mechanism and the effect on the membrane fouling under dead end filtration were comparatively investigated in ultrafiltration pretreatment processes using chemical coagulation (CC) and electrocoagulation (EC). The effects of Al^{3+} dosage on the flux of the membrane, the properties of the floc (particle size, strength coefficient, recovery coefficient, fractal dimension) and the properties of the cake layer were studied. The results showed that taking EC as a pretreatment method, the flocs were stronger and more compact, the cake layer deposited on the surface was porous and highly hydrophilic; while in CC pretreatment, the flocs were loose and had low strength, which would be compacted and crushed easily by the pressure in membrane filtration process, resulting in relatively dense cake layer and low hydrophilicity. Therefore, EC was the most effective pretreatment process to alleviate membrane fouling during operation, which could maintain a flux that was about 5.57% higher than CC.

Key words: ultrafiltration; chemical coagulation; electrocoagulation; membrane fouling; cake layer

超滤(ultrafiltration, UF)技术由于其优良的截留性能已经成为当今最具吸引力的水处理技术之一, 可以分离去除大部分水中的病毒和溶解性有机物, 确保水质安全^[1-3]. UF 技术已经具备在较低的驱动压力下保持较高水通量的性能, 能够取代传统水处理工艺中的沉降、砂过滤等澄清方法^[4, 5], 并节省一定的占地面积. 但当 UF 单独使用时, 易于被堆积在膜表面的胶体和有机物造成膜污染, 导致膜通量下降, 这也是限制 UF 更广泛应用的主要原因^[6-8]. 因此, 需要将其它水处理工艺作为预处理与 UF 组合, 从而达到减缓膜污染的目的^[6]. 已有大量报道, 传统化学混凝(CC)与电絮凝(EC)作为膜分离的预处理工艺, 不但可以有效地减缓膜污染提高膜过滤效率, 同时还提高了出水质量^[9-12]. 已有研究表明, CC 和 EC 絮凝过程中形成的絮体结构特

征差异明显^[13], 这有可能导致二者形成的滤饼层的性质截然不同, 进而影响 UF 的污染物截留和水通量等表现. 本研究以腐殖酸(HA)为污染物, 对比分析了 CC 与 EC 强化 UF 去除水中 HA 与减缓膜污染的效能, 考察了 CC 与 EC 过程中 Al^{3+} 的投加量对絮体及滤饼层结构性质的影响, 并解析了不同的絮体性质对膜通量的影响机制.

1 材料与方法

1.1 模拟试验用水的制备

模拟试验用水: 选用 HA 模拟 NOM, 称取适量

收稿日期: 2016-06-06; 修订日期: 2016-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378490); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07402003-3)

作者简介: 赵凯(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为城市给排水理论与技术, E-mail: 834144572@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: czhu@cees.ac.cn

HA 样品加入 pH = 12 的溶液中,在磁力搅拌器上缓慢溶解 24 h,然后用 0.45 μm 滤膜过滤,滤后液为 HA 储备液. 向去离子水中加入 HA 储备液,使 HA 的浓度保持在 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,向溶液中加入 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 作为缓冲物质,溶液 pH 用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 调至 7,并用 NaCl 调节溶液电导率至 1 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,试验所用药品均为分析纯.

1.2 试验方法

EC 试验: 试验采用自制有机玻璃槽(有效容积为 400 mL,下端留有出水口)作为反应器,阴、阳两极均采用铝板,极板尺寸为 115 mm $\times$ 65 mm $\times$ 2 mm,极板间距 20 mm. 根据 Faraday 定律选取电流密度 10、20、30 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 电解 3 min,使得反应器内 Al^{3+} 浓度分别达到 2.5、5、7.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,试验先以 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快搅 3 min,随后以 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢搅 15 min 使絮体稳定增长.

CC 试验: 用去离子水溶解适量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$,配置成 Al^{3+} 浓度为 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液并贮存在试剂瓶内. 同样用自制有机玻璃槽作为反应器,用计量泵控制流速为 0.667、1.333、2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,运行 3 min 将 Al^{3+} 标准溶液转移到反应器内使 Al^{3+} 浓度分别达到 2.5、5、7.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,试验先以 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快搅 3 min,随后以 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢搅 15 min 使絮体稳定增长.

UF 试验: 将 EC、CC 反应 18 min 后的溶液从反应器下端出口转移到超滤杯(有效容积 180 mL)内,压力由恒压氮气提供,在恒定压强为 0.1 MPa 的条件下进行死端过滤,试验装置如图 1 所示.

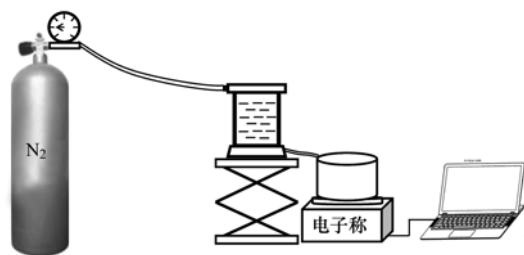


图 1 UF 试验装置示意

Fig. 1 Schematic representation of UF process

絮体性质的测量试验: 絮体的性质采用激光衍射仪动态分析和测量. EC、CC 絮体测试试验前 18 min 如上所述,试验先以 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快搅 3 min,随后以 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢搅 15 min 使絮体稳定增长,然后提高搅拌速率至 300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快搅 5 min 对絮体进行破碎,最后再以 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢搅 10 min 使破碎絮体再絮凝. 絮体强度、恢复系数和分形维数被用来表

征絮体的性质特征,其计算公式如下^[14]:

$$\text{强度系数} = \frac{d_2}{d_1} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{恢复系数} = \frac{d_3 - d_2}{d_1 - d_2} \times 100 \quad (2)$$

$$\lg I \propto -D_f \lg Q \quad (3)$$

式中, d_1 、 d_2 、 d_3 分别为絮体在初始稳定阶段、破损阶段和再生稳定阶段的平均粒径, I 为光强, Q 为散射矢量,方程(3)中的斜率便为分形维数. 强度系数越大表明絮体更耐高剪切力,也就意味着絮体不易被剪切力打碎;恢复系数越大表明絮体经过高剪切力作用后可恢复性较好; D_f 值高表明絮体结构更加密集和紧凑,而较低的 D_f 表明絮体结构比较松散且高度支化.

1.3 分析方法

HA 储备液用总有机碳分析仪(TOC-VCPH, SHIMADZU, Japan)定量其浓度, pH 测定用 pH 测定仪(720, Thermo Orion, USA), 电导率的测定采用电导率仪(METTLER TOLEDO, S230, China), UV₂₅₄ 测定用紫外/可见分光光度计(U-3010, Hitachi High-Technologies Co, Japan), 絮体粒径和性质的测定采用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000, Malvern, UK), 试验在保持恒定压力的条件下以相对通量 J/J_0 表征膜污染程度, 电子秤的读数采用相关传感器与相应的数据采集软件来记录, 膜表面情况采用场发射扫描电镜(SEM, JSM7401F, JEDL, Japan)表征, 水接触角的测量采用接触角测量仪(dataphysics, OCA 15EC, GER).

2 结果与讨论

2.1 不同工艺对膜通量和 HA 去除率的影响

对比研究了 UF、CC-UF、EC-UF 这 3 种不同工艺对膜通量的影响和 UF、CC-UF、EC-UF、CC、EC 这 5 种不同工艺去除腐殖酸的效能, 结果如图 2. 由图 2(a)可知, 在 UF 工艺单独运行条件下, UF 膜通量不断地在下降. 这是由于一些粒径较小的 HA 吸附或黏附在 UF 膜孔内, 使膜孔堵塞造成膜内污染, 而粒径相对较大的 HA 吸附、沉积在 UF 膜表面形成致密紧实的滤饼层, 使过滤阻力增加造成膜外污染^[15, 16]. 在相同的反应时间内 CC-UF、EC-UF 组合工艺的膜通量明显高于 UF 工艺, 这是由于 Al^{3+} 的水解产物通过吸附电中和或网捕卷扫作用与 HA 聚集成粒径较大的絮体, 这些絮体不但不会堵塞膜孔造成膜内污染, 而且可以沉积在 UF 膜表面形成一层疏松的滤饼

层,防止一些粒径较小的絮体进入膜孔内,具有减缓膜污染的作用^[16]. 由图 2(b)可知,5 种不同工艺对 HA 去除效能排序为: CC-UF > EC-UF > CC > EC > UF. UF 工艺对 HA 的去除是由于 UF 膜孔的物理筛分作用,所以对 HA 的去除率比较低只有 41%. CC-UF 与 EC-UF 工艺对 HA 的去除率差别不大分别为 99.65%、98.95%,相比于 CC、EC 工艺,对 HA 的去除率提高约 6%,说明 UF 有效地提升了 CC、EC 对 HA 的去除效能. CC、EC 作为 UF 工艺的预处理工艺,不仅有效地减缓了膜污染,而且还提高了出水质量,虽然 EC-UF 工艺在 HA 去除率方面上低于 CC-UF 工艺 0.70%,但是膜通量高于其 5.57%. 综上可知,5 种工艺中的最佳工艺为 EC-UF 工艺.

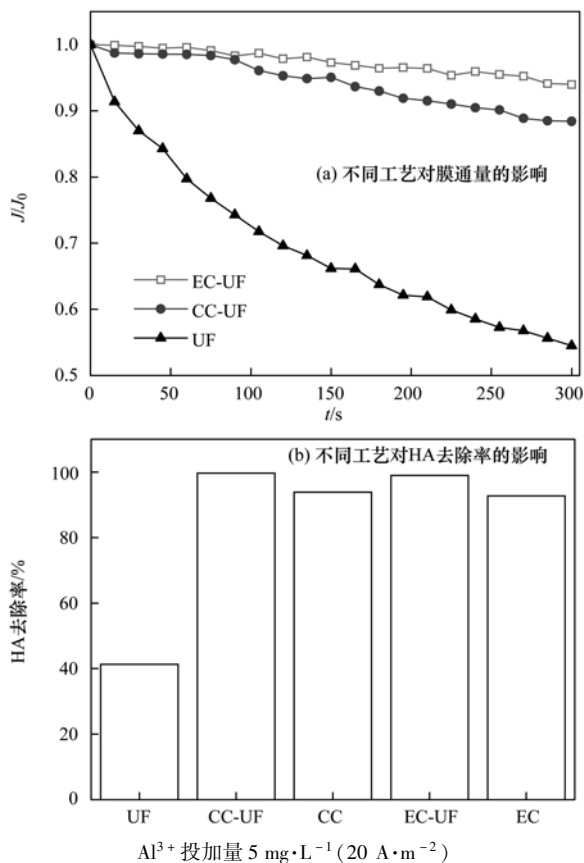


图 2 不同工艺对膜通量和 HA 去除率的影响

Fig. 2 Effect of different processes on membrane flux and HA removal rate

2.2 Al^{3+} 投加量和投加方式对膜通量的影响

在 CC-UF 工艺中分别选取絮凝剂投加量 2.5、5、7.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, EC-UF 工艺中分别选取电流密度 10、20、30 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,考察 Al^{3+} 投加量和投加方式对膜通量的影响,结果如图 3. CC-UF 工艺中,絮凝剂投加量为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时反应结束后膜通量比投加量为 2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、7.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时分别高约 16.20%、

5.20%,结果如图 3(a). 同样,在 EC-UF 工艺中电流密度为 20 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时反应结束后膜通量比电流密度为 10 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、30 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时分别高约 16.90%、9.32%,结果如图 3(b). 虽然 Al^{3+} 的投加方式不同,但 Al^{3+} 的投加量都存在一个最优值,高于或低于最优值都会造成膜通量下降. 由图 4 可知,当 Al^{3+} 的投加量低于最优值时,导致 HA 与 Al^{3+} 水解产物结合不完整,使溶液中存在大量粒径相对较小的胶体粒子和部分未被结合的 HA; 当 Al^{3+} 的投加量高于最优值时,在 CC 中由于过量 Al^{3+} 的水解作用使溶液的 pH 值偏低,而在 EC 中由于阴极电解产生大量的氢氧根使溶液 pH 值偏高,溶液 pH 值过高或过低都不利于铝络合物与 HA 结合,导致与最优投加量相比高投加量条件下形成絮体粒径相对较小,而粒径较小的絮体生成的滤饼层就相对比较紧实,使过滤阻力增大^[17]. 因此,在膜过滤过程中,低 Al^{3+} 投加量容易堵塞膜孔而高 Al^{3+} 投加量容易增加过滤阻力,这与前人的研究结果一致^[18]. 综上可知, Al^{3+} 的浓度为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (20 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) 时为最优投加量,可以有效地减缓膜污染.

2.3 Al^{3+} 投加量和投加方式对絮体性质的影响

在 CC-UF 工艺中分别选取絮凝剂投加量 2.5、

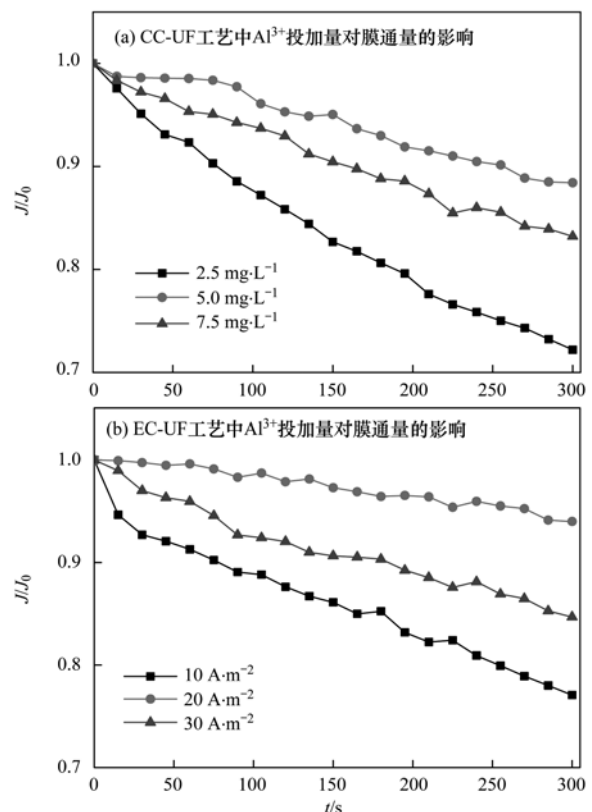


图 3 Al^{3+} 投加量和投加方式对膜通量的影响

Fig. 3 Effect of Al^{3+} dosage and adding mode on membrane flux

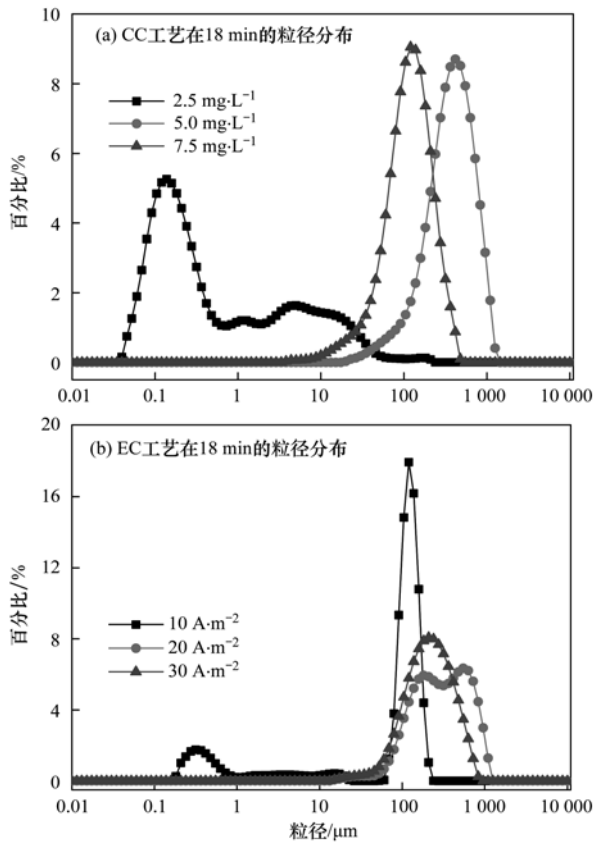


图4 絮体的粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of the flocs

5、7.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, EC-UF 工艺中分别选取电流密度 10、20、30 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, 考察 Al^{3+} 投加量和投加方式对絮体性质的影响, 结果如图 5 与表 1. 由图 5(a) 可知在 CC-UF 工艺中, 絮凝剂的加入使得带正电的铝离子和铝络合物与带负电的 HA 迅速发生吸附电中和作用, 使胶体颗粒脱稳生成粒径相对较大的絮体. 与此同时, 絮体之间的碰撞和磁力搅拌器转子的剪切力作用使絮体也在不断地破损, 当絮体破损与聚合速度达到平衡时, 絮体的粒径便趋于一个稳定值. 然而, 絮体处于稳定期的粒径并不随着絮凝剂的投加量增大而增大, 这主要归因于 HA 表面吸附多余的正电荷使其带正电, 增加了胶体之间的排斥力, 不容易聚合生成粒径较大的絮体^[19]. 由图 5(b) 可知同样的结果也出现在 EC-UF 工艺中, 阳极电解释放 Al^{3+} 的同时阴极也在产生氢氧根, 絮体的生成主要

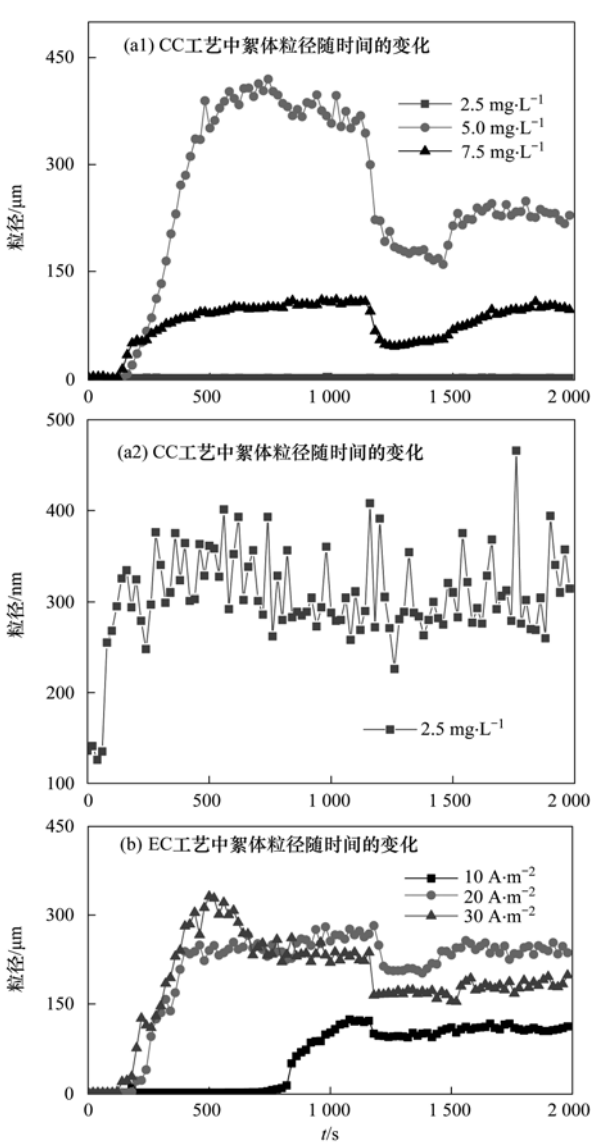


图5 絮体粒径随时间的变化

Fig. 5 Change of floc size over time

依靠 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的网捕卷扫作用. 根据 Faraday 定律可知, 当电解出 Al^{3+} 的量增多时阴极产生的氢氧根也在增多^[20], 由于溶液中存在大量的氢氧根使水解产物向 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等负离子转化, 系统脱稳困难混凝效果较差^[21], 所以絮体处于稳定期的粒径相对小于最优投加量时的絮体粒径. 由表 1 可知, 絮体的强度系数与 Al^{3+} 投加量成负相关, 说明 Al^{3+} 低投加量条件下形成的絮体抗剪切力的能力越大. 在

表1 絮体强度系数、恢复系数、分形维数随 Al^{3+} 投加量和投加方式的变化

Table 1 Variations of floc strength coefficient, restitution coefficient, fractal dimension with Al^{3+} dosage and adding mode

项目	2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	20 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	30 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
强度系数	—	48.55	41.71	77.75	75.46	66.33
恢复系数	—	32.20	73.60	38.77	56.08	22.22
分形维数	2.23	2.15	2.16	2.28	2.38	2.26

EC 和 CC 各自的工艺条件下,分形维数大的絮体其恢复系数值相对较大. EC 工艺所形成絮体的分形维数要高于 CC 工艺,表明 EC 工艺相对于 CC 工艺所形成絮体的结构更加紧实,这是由于通过网捕卷扫生成的絮体比电中和形成的絮体更加密实的原因,这与前人的研究结果是一致的^[22, 23]. 综上可知,相比 CC, EC 工艺条件下形成的絮体对抗剪切力的能力大,并且结构相对紧实.

2.4 滤饼层结构性质表征

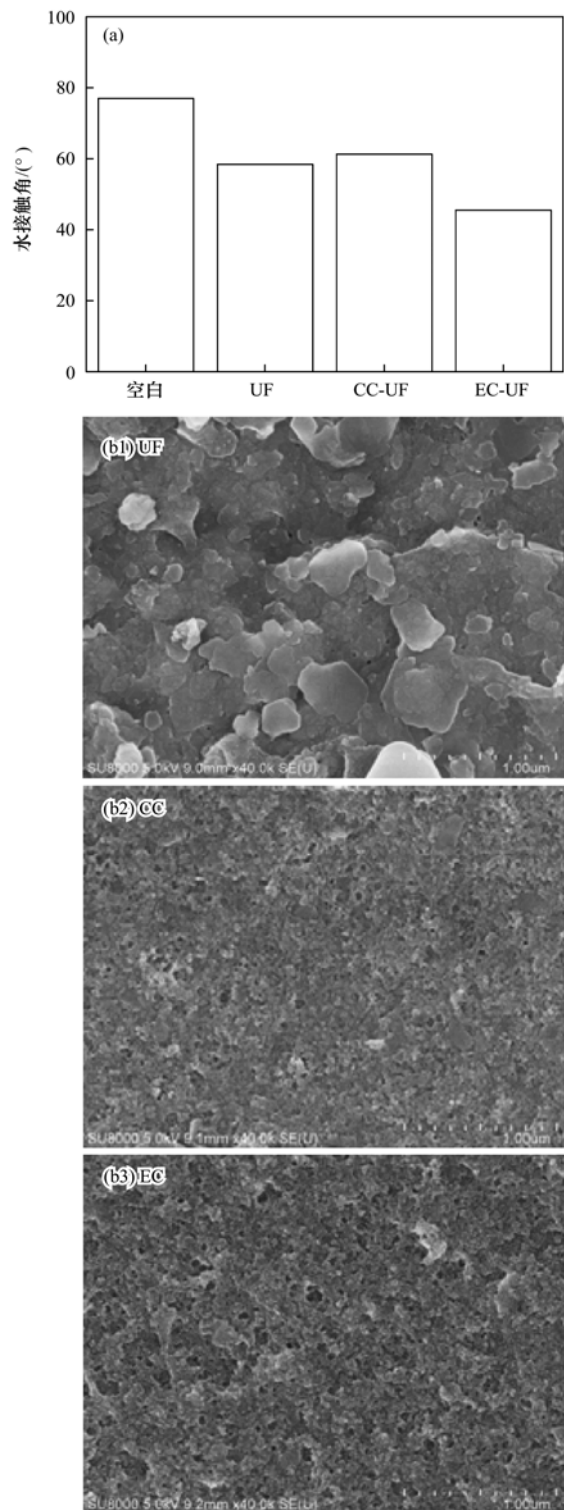
分别对 CC-UF 工艺与 EC-UF 工艺中被污染的超滤膜做水接触角和 SEM 表征,考察 Al^{3+} 的投加方式对膜表面滤饼层结构性质的影响,结果如图 6. 由图 6(a) 可知,不同工艺膜表面滤饼层水接触角的排序为: $90^\circ > \text{空白} > \text{CC-UF} > \text{UF} > \text{EC-UF}$, 说明不同工艺条件下所形成的滤饼层均为亲水性,但 EC-UF 工艺膜表面滤饼层的亲水性最强. 当絮体被吸附到超滤膜表面时,滤饼层就逐渐形成,如果絮体的特性不同,那么滤饼层的密实程度也不同. 由图 6(b) 可以看出,仅用 UF 过滤模拟试验用水时,膜表面被大量 HA 覆盖只能看清零星的几个膜孔,而且滤饼层非常的密实. CC-UF 工艺与 EC-UF 工艺相比,由于 EC 产生的絮体强度大且相对紧实,在膜分离过程中不容易被压力压碎、压实^[24],所以 EC-UF 工艺形成的滤饼层更加的疏松多孔,而且表面也相对比较粗糙. 正如 Wenzel^[25] 的研究结果,物体表面在原有亲疏水性的基础之上,表面的粗糙程度与其亲疏水的性质呈正比,亲水性的物体表面越粗糙其亲水性越好,同理疏水性物体表面越粗糙疏水性越好,所以 EC-UF 工艺膜表面滤饼层的水接触角较小亲水性强. 综上可知,EC-UF 工艺条件下形成的滤饼层更加有利于减缓膜污染.

3 结论

(1) CC、EC 作为 UF 的预处理技术,不仅有效减缓了膜污染,而且还提高了出水质量. 相对于单独使用 UF 工艺时,在膜通量方面分别提高约 33.92%、39.49%, HA 去除率方面分别提高约 58.38%、57.69%.

(2) 在 CC-UF 和 EC-UF 工艺中, Al^{3+} 投加量控制在 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对膜污染的减缓效果最好,反应结束时膜通量分别保持在原始膜的 88.42%、93.99%.

(3) 相比 CC, EC 的絮体更加具备抵抗剪切力的能力并且结构较紧实,因此,EC-UF 工艺中形成的



(a) 不同工艺膜表面的水接触角; (b1) ~ (b3) 不同工艺滤饼层的 SEM 表征; Al^{3+} 投加量 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$)

图 6 不同工艺膜表面滤饼层的水接触角和 SEM 表征

Fig. 6 Water contact angle and SEM characterization of membrane surface cake layer in different processes

滤饼层不容易被压力压碎压实,具有疏松多孔和更加亲水的性质.

参考文献:

- [1] Kimura K, Hane Y, Watanabe Y, *et al.* Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water [J]. *Water Research*, 2004, **38**(14-15): 3431-3441.
- [2] Jermann D, Pronk W, Meylan S, *et al.* Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production[J]. *Water Research*, 2007, **41**(8): 1713-1722.
- [3] Zularisam A W, Ismail A F, Salim R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment-a review[J]. *Desalination*, 2006, **194**(1-3): 211-231.
- [4] Teodosiu C C, Kennedy M D, van Straten H A, *et al.* Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes[J]. *Water Research*, 1999, **33**(9): 2172-2180.
- [5] Kim S H, Moon S Y, Yoon C H, *et al.* Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse[J]. *Desalination*, 2005, **173**(3): 301-307.
- [6] Gao W, Liang H, Ma J, *et al.* Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review [J]. *Desalination*, 2011, **272**(1-3): 1-8.
- [7] Lee B B, Choo K H, Chang D, *et al.* Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ultrafiltration systems for textile wastewater reclamation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **155**(1-2): 101-107.
- [8] Zouboulis A, Zamboulis D, Szymanska K. Hybrid membrane processes for the treatment of surface water and mitigation of membrane fouling[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, **137**: 43-52.
- [9] Ma B W, Yu W Z, Liu H J, *et al.* Comparison of iron (III) and alum salt on ultrafiltration membrane fouling by alginate [J]. *Desalination*, 2014, **354**: 153-159.
- [10] Chellam S, Sari M A. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **304**: 490-501.
- [11] 董秉直, 夏丽华, 陈艳, 等. 混凝处理防止膜污染的作用与机理[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(4): 530-534.
- [12] 金伟. 电混凝预处理工艺降低膜污染的研究进展[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2015, **25**(6): 75-78.
- [13] 曲久辉. 水处理电化学原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 217-219.
- [14] Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A. Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(7): 2307-2314.
- [15] 胡文. 腐殖酸溶液对超滤膜污染的原因研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, **40**(8): 84-88.
- [16] Hu W. Pollution of Humic Acid Solution on Ultrafiltration Membrane[J]. *Environmental Science And Management*, 2015, **40**(8): 84-88.
- [17] Sasson M B, Adin A. Fouling mitigation by iron-based electroflocculation in microfiltration: Mechanisms and energy minimization[J]. *Water Research*, 2010, **44**(13): 3973-3981.
- [18] Park P K, Lee C H, Lee S. Variation of specific cake resistance according to size and fractal dimension of chemical flocs in a coagulation-microfiltration process[J]. *Desalination*, 2006, **199**(1-3): 213-215.
- [19] Ma B W, Yu W Z, Liu H J, *et al.* Effect of low dosage of coagulant on the ultrafiltration membrane performance in feedwater treatment[J]. *Water Research*, 2014, **51**: 277-283.
- [20] Jin W, Guan J, Santiwong S R, *et al.* Effect of aggregate characteristics under different coagulation mechanisms on microfiltration membrane fouling[J]. *Desalination*, 2010, **258**(1-3): 19-27.
- [21] Hu C Z, Wang S Q, Sun J Q, *et al.* An Effective Method for Improving Electrocoagulation Process: Optimization of Al_{13} Polymer Formation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, **489**: 234-240.
- [22] 吴珍, 张盼月, 曾光明, 等. 不同铝形态去除水中腐殖酸的混凝特性[J]. *环境科学*, 2008, **29**(7): 1903-1907.
- [23] Wu Z, Zhang P Y, Zeng G M, *et al.* Coagulation characteristics of different Al species on humic acid removal from water[J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(7): 1903-1907.
- [24] Wang J, Guan J, Santiwong S R, *et al.* Characterization of floc size and structure under different monomer and polymer coagulants on microfiltration membrane fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **321**(2): 132-138.
- [25] Xu Y P, Chen T, Cui F Y, *et al.* Effect of reused alum-humic-flocs on coagulation performance and floc characteristics formed by aluminum salt coagulants in humic-acid water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **287**: 225-232.
- [26] Feng L J, Wang W Y, Feng R Q, *et al.* Coagulation performance and membrane fouling of different aluminum species during coagulation/ultrafiltration combined process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**: 1161-1167.
- [27] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, **28**(8): 988-994.

CONTENTS

Transport Loss Estimation of Fine Particulate Matter in Sampling Tube Based on Numerical Computation	LUO Li-na, CHENG Zhen, ZHU Wen-fei, <i>et al.</i> (4457)
Sources Analysis of Heavy Metal Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing	QIN Xin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (4467)
Distribution Characteristics of Water Soluble Ions Under Different Weather Conditions During the Youth Olympic Games in Nanjing	SHI Yuan-zhe, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4475)
Seasonal Variation and Source Analysis of the Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Suzhou	WANG Nian-fei, CHEN Yang, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (4482)
Characteristics of Elements and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} at the Southwest Suburb of Chengdu in Spring	YANG Huai-jin, YANG De-rong, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (4490)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Rare Earth Elements in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4504)
¹³ C-based Sources Partitioning of Atmospheric CO ₂ During Youth Olympic Games, Nanjing	XU Jia-ping, LI Xu-hui, XIAO Wei, <i>et al.</i> (4514)
Gaseous Emission Characterization of Civil Aviation Aircraft During Takeoff	HAN Bo, HUANG Jia-min, WEI Zhi-qiang (4524)
Pollution Characteristics of Antibiotic Resistant Bacteria from Atmospheric Environment of Animal Feeding Operations	ZHANG Lan-he, HE Yu-wei, CHEN Mo, <i>et al.</i> (4531)
Removing Nano Particles by Filtration Using Materials with Ordered Mesoporous Structure	XING Yi, WANG Cong, LU Pei, <i>et al.</i> (4538)
Emission Characteristics of Gaseous Pollutants from City Bus Fueled with Biodiesel Based on DOC + CDPF Technology in Real Road Conditions	LOU Di-ming, ZHANG Yun-hua, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4545)
Characteristics of Methane Flux Across the Water-air Interface in Subtropical Shallow Ponds	LONG Li, XIAO Shang-bin, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4552)
Succession of Phytoplankton Assemblages and Its Influencing Factors in Tangpu Reservoir, Zhejiang Province	MA Pei-ming, SHI Lian-dong, ZHANG Jun-fang, <i>et al.</i> (4560)
Responses of Physiological Indices of Typical Submerged Macrophytes to Water Quality in Taihu Lake	GAO Min, HU Wei-ping, DENG Jian-cai, <i>et al.</i> (4570)
Optical Characteristics of Dissolved Organic Matter from Two Different Full Mixed Reservoirs in Winter Based on UV-vis and EEMs	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (4577)
Hanfeng Pre-dam Commissioning Eutrophication Status and Control Evaluation in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (4586)
Occurrence, Distribution and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water of the Gonghu Bay, Taihu Lake	WU Xu-yue, ZOU Hua, ZHU Rong, <i>et al.</i> (4596)
Distribution Characteristics of <i>n</i> -alkanes in Sediment Core and Implication of Environment in Different Lakes of Dianchi	YU Li-yan, HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, <i>et al.</i> (4605)
Vertical Distribution and Pollution Risk Assessment of Nitrogen, Phosphorus, and Organic Matter in Sediment of Inflowing Rivers of Erhai Lake Estuarine Wetland in Wet and Dry Seasons	WANG Shu-jin, LIU Yun-gen, WANG Yan, <i>et al.</i> (4615)
Variation of Nitrogen Forms in Sediments of Lihu Lake During Mineralization	ZHAO Li, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (4626)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of the Heavy Metals Content in the Surface Sediment and the Potential Ecological Risk Trends in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, SUN Zhi-wei, TAN Ling-zhi, <i>et al.</i> (4633)
Modeling the Environmental Behaviors and Ecological Risks of Permethrin in Chaohu Lake	LIU Ya-li, WANG Ji-zhong, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (4644)
Simulation Experiment; Effect of Organic Colloid on Carbamazepine Transport in Porous Media	ZHANG Si, HE Jiang-tao, ZHU Xiao-jing (4651)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Inorganic Type Urban Landscape Water: Taking the Canal of Suzhou Section as Example	LI Qian-qian, PAN Yang, GONG Dan-yan, <i>et al.</i> (4662)
Rock Weathering Characteristics and the Atmospheric Carbon Sink in the Chemical Weathering Processes of Qingshuijiang River Basin	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (4671)
Pollution Characteristics Analysis in Shallow Groundwater of Typical Farmland Area, Southern China	GUO Hui, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4680)
Identification of Sulfate Sources in the Groundwater System of Zaozhuang; Evidences from Isotopic and Hydrochemical Characteristics	MA Yan-hua, SU Chun-li, LIU Wei-jiang, <i>et al.</i> (4690)
Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Extensive Green Roofs	SHEN Qing-ran, HOU Juan, LI Tian (4700)
Comparative Study on Pretreatment Process of Ultrafiltration; Chemical Coagulation and Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4706)
Adsorption Mechanisms Analysis of EOM on PVDF Ultrafiltration Membranes Modified by SiO ₂ Using QCM-D and AFM	JIANG Jia-liang, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (4712)
Isolation of Quorum Quenching Bacteria and Their Function for Controlling Membrane Biofouling	ZHAO Chang, WANG Wen-zhao, XU Qi-yong (4720)
Effects of Hydraulic Loading Rate on the Removal of Pollutants from an Integrated Biological Settling Tank	WANG Wen-dong, MA Cui, LIU Hui, <i>et al.</i> (4727)
Characteristics of Nitrobacteria in SBR with Trace N ₂ H ₄ Addition	XIAO Peng-ying, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li (4734)
Start-up of Partial Nitrification AGS-SBR and Analysis of Its Microbial Community Composition	LU Hang, XIN Xin, GUAN Lei, <i>et al.</i> (4741)
Effects of PAHs Pollution on the Community Structure of Denitrifiers in a Typical Oilfield	YAO Yan-hong, WANG Ming-xia, ZUO Xiao-hu, <i>et al.</i> (4750)
Performance and Microbial Community Analysis of Bioaugmented Treatment of Diethyl Phthalate (DEP) in Membrane Bioreactor	ZHANG Ke, GUAN Yun, LUO Hong-bing, <i>et al.</i> (4760)
Comparative Analysis of the Bacterial Community on Anodic Biofilms in Sediment Microbial Fuel Cell Under Open and Closed Circuits	WU Yi-cheng, DENG Quan-xin, WANG Ze-jie, <i>et al.</i> (4768)
Anaerobic Biodegradability of Perfluorooctanoic Acid (PFOA)	LI Fei, CHEN Yi-dan, ZHOU Zhen-ming, <i>et al.</i> (4773)
Comprehensive Effects of the Application of Water and Fertilizer Amount on CO ₂ Emission from Soils of Summer-maize Field	YANG Shuo-huan, ZHANG Bao-cheng, WANG Li, <i>et al.</i> (4780)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in the Soil Erosion Area of West Mountains in Fujian Province, China	YAO Xiong, YU Kun-yong, ZENG Qi, <i>et al.</i> (4789)
Comprehensive Risk Evaluation of Cadmium in Soil-rice System Based on Uncertainty Analysis	YANG Yang, CHEN Wei-ping, LI Yan-ling, <i>et al.</i> (4800)
Fluorescence Properties of Glomalin and Its Relationship with Soil Physicochemical Characteristics in Different Regions of Beijing City	CHAI Li-wei, LIU Meng-jiao, JIANG Da-lin, <i>et al.</i> (4806)
Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metal Pollution and Health Risk in Soil Around the Coal Industrial Area of East Junggar Basin	LIU Fang, Tashpolat Tiyp, Ilyas Nurmamat, <i>et al.</i> (4815)
Characteristics of Microbial Nitrogen Degradation in Fluvo-aquic Soil of Hebei Plain	ZHANG Can-can, PANG Hui-cong, GAO Tai-zhong, <i>et al.</i> (4830)
Influence of Arsenate and Phenanthrene on Carbon-groups of <i>Pteris vittata</i> L. Roots	LIAO Xiao-yong, GONG Xue-gang, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4841)
Effect of Alkali Solids Amendment on Sewage Sludge Aerobic Composting and the Potential of Related Products on Infertile Soil Amelioration	CAI Han-zhen, NING Xi-cui, WANG Quan, <i>et al.</i> (4848)
Adsorption and Influential Factors of Diuron on the Loess Soil by Adding Different Biochar Prepared at Varying Temperatures	SUN Hang, JIANG Yu-feng, SHI Lei-ping, <i>et al.</i> (4857)
Characteristics of Heavy Metal Contents in Human Hairs of Mine Contaminated Areas in Nandan County	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, XIA De-shang, <i>et al.</i> (4867)
Preparation of Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) Composite Oxides for Efficient Fluoride Uptake	WANG Ai-he, ZHOU Kang-gen, LIU Xing, <i>et al.</i> (4874)
Fe-Mn Binary Oxide Impregnated Chitosan Bead (FMCB): An Environmental Friendly Sorbent for Phosphate Removal	FU Jun, FAN Fang, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4882)
Leaching Toxicity and Bioaccessibility of Heavy Metals in MSWI Fly Ash with Various Particle Sizes	WANG Chun-feng, CHEN Guan-fei, ZHU Yan-chen, <i>et al.</i> (4891)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2016年12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行