

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放 何吉成(1)

北京上甸子站气相色谱法大气 CH₄ 和 CO 在线观测方法研究 汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)

2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子 朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)

广东东江流域多氯萘的大气沉降研究 王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)

塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征 段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)

紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究 王灿,席劲瑛,胡洪管,姚远(32)

春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征 丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)

春季胶州湾海水汞的形态研究 许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)

丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素 蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)

塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化 陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)

某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟 马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)

北京市城市降雨径流水质评价研究 侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)

重庆市路面降雨径流特征及污染源解析 张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)

沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究 陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)

Pd/TiO₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究 张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)

pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响 冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)

给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究 陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)

安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价 宋大平,庄大方,陈巍(110)

染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析 曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)

间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究 谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)

pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)

硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究 吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)

农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用 徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)

高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究 廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)

活性污泥对四环素的吸附性能研究 陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)

加油站油类污染物自然衰减现场试验研究 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)

生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法 宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)

利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数 王晓玲,尹军,高尚(175)

数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响 董峰,张捍民,杨凤林(181)

不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响 刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)

间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究 曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)

鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究 陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)

北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估 陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)

外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究 杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)

赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建 朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究 别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)

纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的毒性效应 李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)

苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险 李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)

电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析 王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)

洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险 刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)

湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价 刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)

广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)

缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)

可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复 付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)

胡敏酸对汞还原能力的测定和表征 江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)

Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响 黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)

油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究 张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)

利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构 满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)

黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究 封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)

鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析 张健,关连珠,颜丽(323)

杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响 赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)

《环境科学》征稿简则(7) 《环境科学》征订启事(19) 信息(47,70,202,304)

染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析

曹晓兵^{1,2}, 李涛², 周律^{2*}, 杨海军², 王晓¹

(1. 中国矿业大学环境工程系, 徐州 221008; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 为调查棉针织染整废水纳滤脱盐系统膜污染的类型和成因, 使用电感耦合等离子发射光谱仪、扫描电子显微镜-EDX 能谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、高倍光学显微镜和 X 射线荧光光谱仪, 从膜进水水质、膜过程污染状况和膜清洗效果等三方面进行了联合互补检测和综合分析。结果表明, 棉针织染整废水脱盐过程中纳滤膜的污染类型包括无机污染、有机污染和微生物污染; 干燥(105℃)的污染物成分组成中结合水所占质量分数约 8.2%, 有机成分所占质量分数约 41.0%, 无机成分所占质量分数约 50.8%; 在无机污染物中铁盐污染较为突出, 有机污染物所包含的主要官能团为—OH、—CH 和 —C=C, 微生物污染物中包含原生动物和后生动物; 短期膜污染和长期膜污染分析结果表明有机污染和微生物污染的形成需要长时间的累积效应; 纳滤膜清洗试验结果表明, 有机污染和微生物污染是引起膜通量下降的主要原因, 两者对膜通量影响的贡献率约 53.3%。

关键词: 棉针织; 染整废水; 纳滤; 脱盐; 膜污染

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0117-07

Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater

CAO Xiao-bing^{1,2}, LI Tao², ZHOU Lü², YANG Hai-jun², WANG Xiao¹

(1. Department of Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to investigate the types and genesis of membrane fouling of nanofiltration desalination system treating dyeing and finishing wastewater of cotton knit textile, comprehensive analysis, using ICP-AES, SEM-EDX, FTIR, TGA, high optical microscope and XRF, was carried out based on tests of influent water quality, and tests of the membrane fouling states of different processes and tests of membrane cleaning. The results showed that the types of membrane fouling included inorganic fouling, organic fouling and microbial fouling. The mass percents of bound water, organic substance and inorganic substance of dry foulants, dried at 105℃, were 8.2%, 41.0% and 50.8% respectively. Ferric salt was the most serious inorganic fouling salt, and the main functional groups, found from organic foulants, were —OH, —CH and —C=C. Several kinds of protozoa were found from the membrane foulants as well as metazoan. The analysis of short-term and long-term membrane fouling indicated that it need a long time cumulative effect for the formation of organic fouling and microbial fouling. The results of NF cleaning tests showed that the mainly reason lead to the decline of membrane flux were organic fouling and microbial fouling, which took 53.3%.

Key words: cotton knit; dyeing and finishing wastewater; nanofiltration; desalination; membrane fouling

印染行业是用水大户,生产过程会排放大量废水。随着国家节水以及水污染物减排要求的加强,印染废水深度处理与回用的需求日益增加。在印染废水深度处理过程中,废水的脱盐要求使膜分离技术得到重视^[1~5]。

纳滤对相对分子质量 > 200 的有机物和高价离子具有很高的截留率,且在保证一定膜通量的前提下,所需的操作压力比反渗透低,适用于高盐含量的印染废水脱盐深度处理^[6,7]。但纳滤在脱盐过程中,膜污染将直接迫使膜的工作性能下降,增加膜分离过程的操作和维护费用,并且将严重缩短膜的使用寿命^[8~10]。因此,研究膜污染成因,有针对性采取污染控制措施是膜系统正常运行、防止其发生故障、延

长膜使用寿命、降低运行成本的重要保证。

对于膜污染的成因和类型,众多学者进行了相关的研究,并总结出膜污染物的主要类型包括有机物污染、无机物污染和微生物污染^[11~15]。但目前大多只关注膜污染终态的研究,对于膜污染的动态形成过程,缺乏系统的监测和分析。本研究针对棉针织染整废水深度处理脱盐系统中纳滤膜污染的类型和成因过程进行了系统的分析,旨在指导纳滤装置运

收稿日期: 2011-03-04; 修订日期: 2011-06-03

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07313-005)

作者简介: 曹晓兵(1986~),男,硕士研究生,主要研究方向为膜技术深度处理印染废水, E-mail: 19860215xiaobing@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhoulou@tsinghua.edu.cn

行中膜污染的有效控制。

1 材料与方法

1.1 试验研究系统

1.1.1 中试研究系统

中试纳滤(nanofiltration, NF)脱盐系统工艺流程如图1所示。其中,纳滤单元由2支膜组件串联而成,纳滤膜组件为海德能 ESNA1 系列0.203 2 m(8英寸)卷式

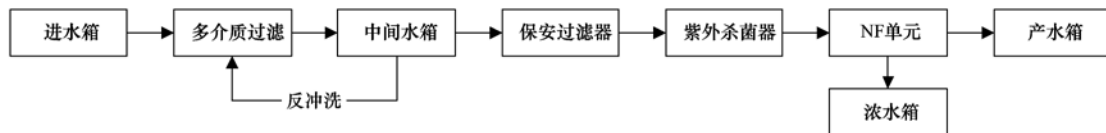


图1 中试纳滤脱盐系统工艺流程

Fig.1 Process of pilot NF desalination system

1.1.2 小试研究系统

小试试验系统如图2所示,试验采用海德能 ESNA1 纳滤膜片进行脱盐,膜片呈圆形,有效面积为33.18 cm²。小试进水为中试系统产生的紫外杀菌器出水,试验压力维持在0.8 MPa,进水温度控制在25℃,初始废水回收率控制为75%。

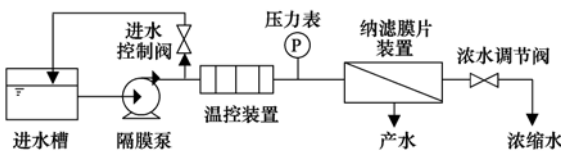


图2 小试纳滤装置示意

Fig.2 Setup of laboratory-scale NF experiment

1.2 检测分析方法

1.2.1 进水水质分析

采用电感耦合等离子发射光谱仪(inductively coupled plasma emission spectrometer, ICP-AES, 型号:IRIS Intrepid)和其他水质测试仪器对中试系统进水水质进行了检测,检测方法依据文献[16]。

1.2.2 膜污染状况分析

通过小试和中试试验,分别获得具有短期污染效应(12 h)和长期污染效应(96 d)的纳滤膜,通过选定的检测分析方法对受到污染的纳滤膜进行污染物识别与分析。

(1)针对短期污染效应的纳滤膜,将其进行自然干燥,采用扫描电子显微镜-EDX能谱仪(scanning electron microscope and the energy dispersive X ray spectrometer, SEM-EDX, 型号:JSM-6460LV)对其上截留的污染物进行形态观察和元素

分析,并用洁净干燥的纳滤膜进行参比试验,预测进水可能对纳滤膜造成的直接污染效应;采用傅里叶变换红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer, FTIR, 型号:FTIR-8201)对经充分干燥的膜片进行分析,并用洁净干燥的纳滤膜进行参比试验,鉴别污染物中可能含有的有机物类型。

膜,膜面积为37.2 m²,膜面材质为芳香聚酰胺。中试系统进水为江苏某棉针织印染企业中水,即由企业产生的印染废水经生化处理后,再经过混凝、沉淀、气浮、过滤这4个处理过程产生的出水。

中试系统采用连续运行方式,进水压力约0.8 MPa,进水流量维持在1.6 m³·h⁻¹,初始产水率控制在40%。为了减缓膜污染速率,纳滤单元每隔2 h自行正向冲洗2 min,冲洗水为紫外杀菌器产水。

分析,并用洁净干燥的纳滤膜进行参比试验,预测进水可能对纳滤膜造成的直接污染效应;采用傅里叶变换红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer, FTIR, 型号:FTIR-8201)对经充分干燥的膜片进行分析,并用洁净干燥的纳滤膜进行参比试验,鉴别污染物中可能含有的有机物类型。

(2)针对长期污染效应的纳滤膜,采用热重分析仪(thermogravimetric analysis, TGA, 型号:TGA/DSC 1)对由膜表面刮取并充分干燥的污染物进行燃烧和热解2种热重分析,并采用普通活性污泥进行参比试验,通过污染物热化学特性分析确定其整体成分分布;采用高倍光学生物显微镜(high optical microscope, 型号:XSZ-7G)对经纯水稀释的膜表面污染物进行观察,鉴别其中可能存在的微生物污染;采用X射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence spectrometer, XRF, 型号:XRF1800)对经充分干燥并研磨的膜表面污染物进行元素分析,了解污染物的整体元素组成;采用扫描电子显微镜-EDX能谱仪(JSM-6460LV)对充分干燥的纳滤膜进行表面形态观察与元素分析,并用洁净干燥的纳滤膜进行参比试验,识别污染物的形态及相应的组成元素;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-8201)对经充分干燥的纳滤膜进行分析,并用洁净干燥的纳滤膜进行参比试验,鉴别污染物中可能含有的有机物类型。

1.2.3 膜清洗效果分析

针对已经发生污染的中试纳滤膜组件,分别使用清水(NF产水, pH=6.8)、酸液(盐酸溶液, pH=2.5)和碱液(Na₂EDTA, pH=11.9)进行在线清洗,每次清洗液体积均为150 L,清洗方式为:循环清洗

30 min-浸泡 60 min-循环清洗 30 min. ①采用电感耦合等离子发射光谱仪 (IRIS Intrepid) 和其他水质测试仪器检测清洗液中引入的元素, 分析纳滤膜上污染物的种类, 了解各类污染物清洗的难易程度; ②检测清洗手段对膜通量恢复的效果, 结合各类清洗液的作用特性, 分析各类污染物对纳滤膜性能影响的大小.

1.2.4 综合分析

依据无机污染物分析、有机污染物分析、微生物污染分析等 3 方面结果, 结合产水过程综合分析, 确定纳滤膜上各类污染物成因, 并针对现有脱盐系统提出相应的膜污染解决措施.

2 结果与分析

2.1 进水水质特点

表 1 试验进水水质

Table 1 Water quality of influent

指标	pH	SS /mg·L ⁻¹	浊度 /NTU	色度 /倍	COD /mg·L ⁻¹	电导率 /μS·cm ⁻¹	K ⁺ /mg·L ⁻¹
数值	7.0~7.5	9.0~12.0	1.9~2.5	30~50	30.0~106.0	3 200~4 700	21.0~23.6
指标	Na ⁺ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	Fe ³⁺ /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹
数值	832.3~853.0	36.1~51.1	6.0~6.3	0.5~0.8	201.3~210.1	5.4~7.5	1 466.0~1 535.5

2.2 短期膜污染分析

短期膜污染效应分析主要为了解待脱盐废水中含有的各类物质在膜分离过程中直接对膜表面作用的结果.

使用扫描电镜对小试试验后获得的具有短期污染效应的膜表面和作为参比的清洁膜表面进行观察. 发现膜表面截留了一层非均匀分布的物质 (污染物). 对膜上污染物进一步观察, 可以发现不同形状特征的物质存在: 规则片状晶体、不规则块状晶体、不规则粒状物质等 (图 3). 采用面扫描模式对膜

结合企业中水的生产特点, 对中试纳滤系统进水中相关水质指标进行检测, 结果如表 1 所示. 进水含有较高的悬浮物、色度、有机物等, 这些污染物均会对纳滤膜污染造成影响, 其中溶解性有机物对膜污染的影响作用最大^[17]. 通常多介质过滤器和保安过滤器难去除溶解性有机物, 因此溶解性有机物对纳滤膜构成污染的可能性很高. 进水电导率为 3 200~4 700 μS·cm⁻¹, 其中钠离子、硫酸根离子和氯离子对其贡献占绝大部分. 有研究表明^[18], 在无机盐溶液中, 当离子积大于溶度积时就会在膜表面析出而形成沉淀. 而试验进水中含有大量的硫酸根离子、钙离子和铁离子等金属离子, 可见纳滤膜表面极有可能发生钙盐、铁盐等无机盐结垢污染. 由于企业中水 (试验进水) 生产过程中进行了消毒, 进水中微生物含量可以忽略.

上多处污染物在不同的尺度下进行元素分析, 污染物中含有的金属元素包括: Na、Fe、Al、Ca, 非金属元素包括 C、O、Cl. 前者表明膜上的无机污染物包括钠盐、铁盐、铝盐、钙盐, 结合各元素出现的频率与原子百分比的大小, 可以确定试验条件下铁盐是最主要的无机膜污染物; 后者表明膜污染物中可能含有有机物, 因为氯元素基本属于金属盐化合物的阴离子, 而且膜本身也是由 C、H、O 组成的有机成分, 因此, 仅靠上述非金属元素的出现无法断定是否存在有机污染.

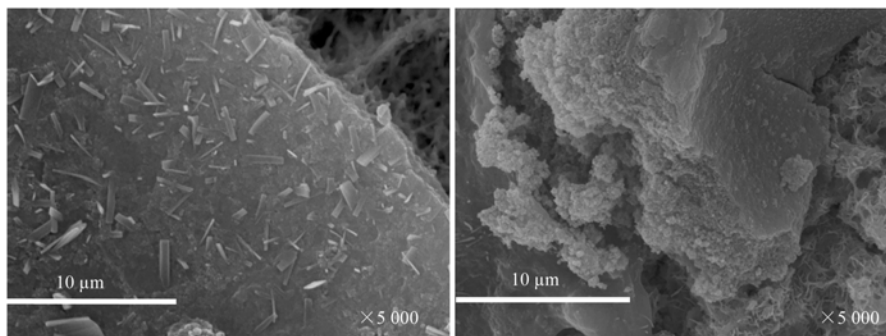


图 3 膜表面污染物状况

Fig. 3 Conditions of foulants on the NF membrane surface

图4为短期污染的纳滤膜与洁净参比膜的傅里叶变化红外光谱曲线.两者吸收峰的波数位置几乎一致,并且吸收强度相差不多,因此,可以认为短期污染的纳滤膜上检测到的有机物很少.

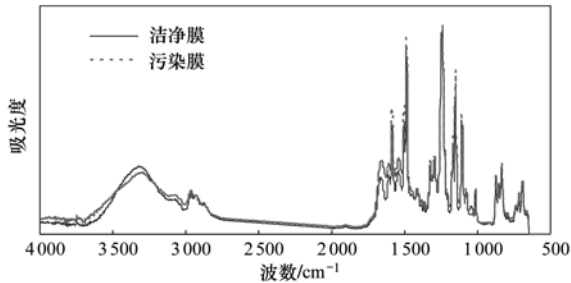


图4 膜表面的傅里叶红外光谱

Fig. 4 FTIR spectrum of NF membrane surface

2.3 长期膜污染分析

长期膜污染效应分析主要为了解纳滤膜在长期运行条件下所发生的膜污染情况,其结果最能反映实际生产过程中膜污染状况.当中试系统膜产水通量(25℃下标准通量)下降了33%,同时产水电导率由初始的 $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 上升到 $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,表明纳滤膜发生了严重污染^[19].为此,截取膜组件内的纳滤膜片在以下方面进一步进行污染特征分析.

2.3.1 热化学特性分析

纳滤膜上污染物呈黄褐色粘状物,并带有生物污泥的气味,外观上与活性污泥类似.图5为膜上污染物与活性污泥燃烧时的热重曲线(TG曲线),可以看到膜污染物的热重曲线与普通活性污泥的热重曲线非常相似,不仅大体上两者均呈“Z”字形,而且两者的相对重量随温度变化的绝对值相差不大.进一步观察发现,活性污泥的热重曲线可以划分成3个阶段:50~200℃、200~400℃、400~1000℃,在孙颖等^[20]的研究中,将这3个阶段分别称为“自由水和结合水的析出阶段”、“有机物分解燃烧和固定碳燃烧阶段”和“无机物分解阶段”.而膜污染物的热重曲线稍显复杂,可以划分为4个阶段:自由水析出阶段(50~120℃),结合水析出阶段(120~250℃),有机物分解燃烧和固定碳燃烧阶段(250~480℃),无机物分解阶段(480~1000℃).根据膜污

染物的热化学特性,可以确定干燥(105℃干燥)的膜污染物其中结合水所占质量分数约8.2%,有机成分所占质量分数约41.0%,无机成分所占质量分数约50.8%.上述结果与膜污染物热解时的热重曲线(图6)的分析结果非常接近.

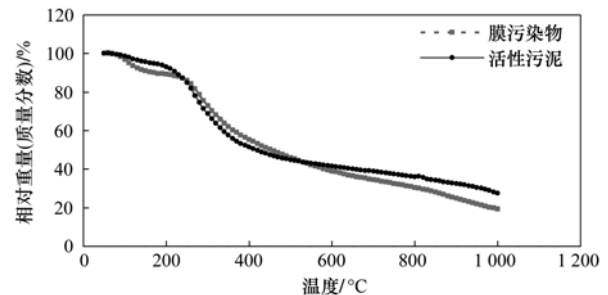


图5 膜污染物和活性污泥燃烧时的TG曲线

Fig. 5 TG curves of membrane foulants and activated sludge during combustion

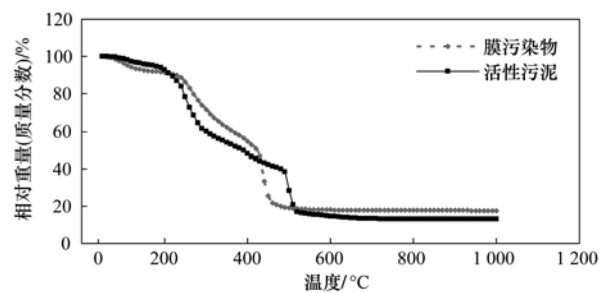


图6 膜污染物和活性污泥热解时的TG曲线

Fig. 6 TG curves of membrane foulants and activated sludge during pyrolysis

2.3.2 膜污染物元素分析

对经干燥并研磨的膜污染物进行元素分析,结果如表2所示.污染物中含有的主要非金属元素包括:C、O、N、S、P、Si、Cl这7种(不排除污染物中含有H元素),其质量占全部元素质量的89.88%;含有的主要金属元素包括Fe、Ca、Na、Al、K、Mg这6种,其质量占全部元素质量的9.63%;其它元素由于含量很低,可以确定无机污染物主要由铁盐构成,并且高含量的C也进一步证实了污染物中含有较高含量的有机成分.

表2 膜污染物元素分析结果

Table 2 Elemental analysis of membrane foulants

元素	C	O	N	Fe	S	P	Si	Ca	Na	Al
所占质量分数/%	45.93	27.81	8.31	6.07	3.13	2.42	1.51	1.14	1.01	0.96
元素	Cl	K	Mg	Ti	Ni	Br	Zn	Mn	Cr	Cu
所占质量分数/%	0.77	0.30	0.15	0.11	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.03

2.3.3 形态与局部元素分析

图7为膜污染物电子扫描显微照片,膜表面附着有较厚的污染物.观察膜表面,寻找不到规则形状的晶体物质,污染物基本呈不规则形状,同时可以发现

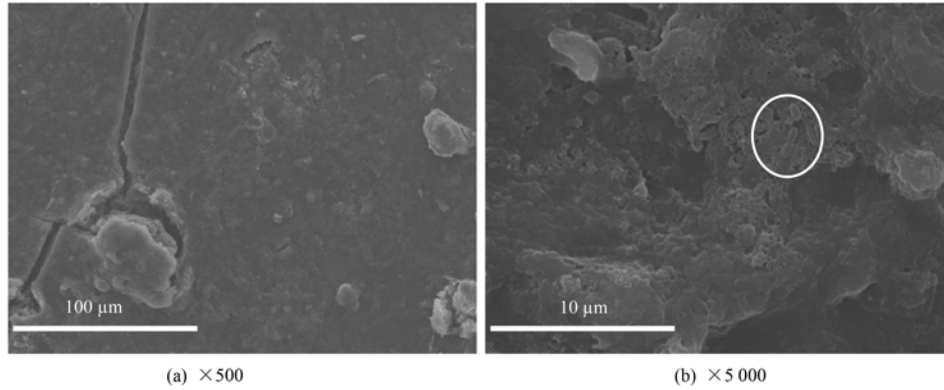


图7 膜表面污染物状况

Fig.7 Conditions of foulants on the NF membrane surface

一些杆状微生物的存在[图7(b)中圆圈中所示].局部面扫描元素分析结果表明,污染物中含有的非金属元素包括C、O、S、Cl、Si,金属元素包括Fe、Al、Ca、Na,这与X射线荧光仪得到的元素分析结果一致.

2.3.4 微生物污染分析

将污染物溶解到纯水中,制成样品液,在高倍光学生物显微镜下观察,在样品液中发现了大量轮虫、钟虫、丝状菌等微生物的存在,表明纳滤膜受到微生物污染,且比较严重.这与电子扫描显微观察中得到的相关结论一致.

2.3.5 有机物污染分析

图8为遭到长期污染的膜和洁净膜表面的傅里叶变换红外光谱曲线,可见,膜遭到污染后,其原有的表面红外特征吸收峰已基本观察不到,这可能是受污染的膜表面覆盖了一层致密的污染物质,掩盖了膜本身的特征吸收峰.对污染后膜表面的红外吸收峰分析,波数3282、1217、1034 cm^{-1} 处吸收峰的存在说明污染物中可能含有—OH官能团,波数2922 cm^{-1} 处吸收峰的存在,说明污染物中可能含有—CH官能团,而波数1632 cm^{-1} 和1520 cm^{-1} 处

吸收峰的存在则说明污染物中含有—C=C不饱和官能团^[21].

2.4 膜清洗效果分析

依次使用不同化学清洗剂(脱盐装置产水、酸液、碱液)对受到污染的膜组件进行清洗,分别记录不同清洗剂清洗后膜组件产水量的变化,如图9所示.可见,三步清洗完成后,膜组件产水量由清洗前的410 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到了560 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$,清洗效果显著.计算表明:水洗、酸洗、碱洗对膜产水量恢复的贡献率分别为6.7%、40.0%、53.3%.由于水洗着重去除膜表面松散的凝胶层等可逆的污染物,酸清洗主要去除碳酸钙、硫酸钙和胶体等无机污染物,碱清洗主要去除膜上的微生物和有机物等污染物^[22,23],因此,碱洗的效果最佳表明,膜表面有机污染和微生物污染对膜产水能力的影响比重最大,两者贡献合计为53.3%.

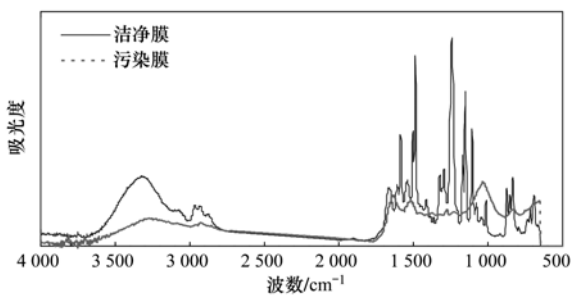


图8 膜表面的傅里叶红外光谱

Fig.8 FTIR spectrum of NF membrane surface

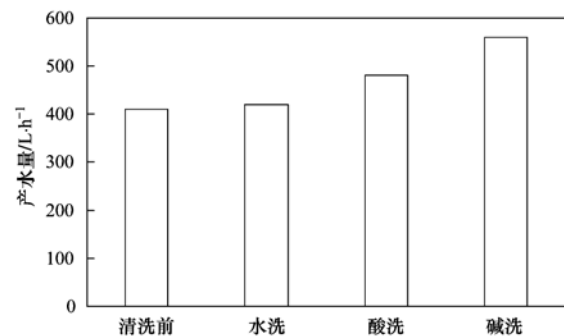


图9 不同清洗方式下产水量变化情况

Fig.9 Change of permeate flux using different cleaning methods

3 讨论

3.1 污染物来源

由图 5~8 及表 2 可知,印染废水深度处理纳滤脱盐系统在经过 96 d 的运行后,纳滤膜发生了严重污染. 污染物类型包括无机物、有机物、微生物三大类;经干燥(105℃干燥)的膜污染物中结合水所占质量分数约 8.2%,有机成分所占质量分数约 41.0%,无机成分所占质量分数约 50.8%;无机盐污染物主要包括铁盐、钙盐、钠盐和铝盐 4 类,有机污染物主要由 C、H、O 组成,含有一CH、—OH、—C=C 等官能团,微生物包括轮虫、钟虫、丝状菌等.

由表 1 可知,无机盐污染物主要来自中试系统进水,而进水中的铁主要来自企业废水处理过程中混凝-沉淀阶段(混凝前 Fe 浓度为 1.0~2.2 mg·L⁻¹,混凝后增大为 4.8~6.7 mg·L⁻¹)投加的硫酸亚铁,钙和铝盐主要来自企业中水处理过程中投加的石灰乳和聚铝盐混凝剂,而钠盐主要来自于染色生产过程中投加的大量染色助剂(Na₂SO₄、NaCl 等). 另一方面,进水中 4 种金属离子的含量由高到低排列为 Na、Ca、Fe、Al,而表 2 表明长期膜污染物中相应金属离子的含量由高到低的排列为 Fe、Ca、Na、Al,可见铁盐的污染强度最高,钙盐次之(这里将单位浓度的物质的污染能力称为污染强度),应该严格控制脱盐系统进水中铁盐、钙盐的含量.

结合印染生产过程,膜污染物中有机物主要来自于染色生产过程中引入水中的难降解有机物,包括某些染料、表面活性剂以及坯布上剥落纤维等天然有机物,但是由于这些有机物混杂在一起,要分辨清楚污染物中有机物的确切组成比较困难.

进水中检测不到微生物,但是膜污染物中明显有微生物的存在,这说明微生物主要是在膜表面生长繁殖,最初的微生物污染可能是进水中偶然带入的微生物.

3.2 膜污染过程

比较膜短期污染状况分析结果和长期污染状况分析结果,短期内膜污染物主要为无机污染物,基本没有有机污染物和微生物污染,长期膜污染物包括无机污染物、有机污染物、微生物污染物,因此膜的有机污染与微生物污染需要一个时间累积效应,或者说在膜组件长期的运行过程中,在膜表面一直存在剧烈的物质和能量交换,在这样的环境中可能存在物理冲刷、物理截流、微化学反应、生物化学反应

等一系列作用,形成了包括各类物质在内的、结构复杂的膜污染物.

此外,与短期污染物相比,长期污染物中增加了 N、S、P、Si、Mg、K 等 6 种元素,这说明某些无机污染物的出现同样需要时间累积效应.

3.3 膜污染的控制

膜污染防治既要考虑源头控制也要考虑过程控制,首先要尽量避免在废水处理过程中引入膜污染因子(例如铁、钙、铝);其次要联合其他工艺和设备将膜组件进水进行很好的预处理,尽量降低其中的有机物、微生物、易结垢金属离子等污染因子含量,使其稳定达到膜组件进水要求;再者,要根据应用情况及时对膜组件进行水力清洗或化学清洗,针对性强的清洗方法可以取得更好的清洗效果(图 9).

研究中,对长期污染的膜组件进行化学清洗后的清洗废液中的钙、铁、铝这 3 种金属离子的含量进行了检测,结果如表 3 所示,清洗废液中钙的含量远远超出铁的含量,表明膜污染物中的钙盐污染比铁盐污染更容易清洗,这与铁盐的污染强度较高有关.

表 3 清洗液的 ICP 分析/mg·L⁻¹

项目	Ca	Fe	Al
空白	—	—	—
酸洗	42.25	8.06	2.96
碱洗	8.34	4.99	2.76

4 结论

(1)棉针织染整废水处理中试纳滤脱盐系统在产水量降低 33% 时,发生了严重的膜污染. 污染类型包括无机物、有机物、微生物. 其污染物中结合水约 8.2%,有机成分约 41.0%,无机成分约 50.8%;无机盐污染物主要包括铁盐、钙盐、钠盐和铝盐 4 类. 有机污染物主要由 C、H、O 组成,含有一CH、—OH、—C=C 等官能团,微生物包括轮虫、钟虫、丝状菌等.

(2)膜组件的污染过程比较复杂,无机盐污染物可以在较短的时间内对膜造成污染,而有机物和微生物污染往往需要较长时间的累积效应.

(3)不同污染物膜的污染强度不同,针对所采用的纳滤膜,铁盐的污染强度远大于钙盐的污染强度;有机物和微生物对膜产水能力下降的贡献率约 53.3%.

参考文献:

[1] Qin J J, Oo M H, Kekre K A. Nanofiltration for recovering

- wastewater from a specific dyeing facility [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, **56**(2): 199-203.
- [2] Suksaroj C, Héran M, Allègre C, *et al.* Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse [J]. *Desalination*, 2005, **178**(1-3): 333-341.
- [3] Lopes C N, Petrus J C C H, Riella H G. Color and COD retention by nanofiltration membranes [J]. *Desalination*, 2005, **172**(1): 77-83.
- [4] Gozálvarez-Zafrilla J M, Sanz-Escribano D, Lora-García J, *et al.* Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry [J]. *Desalination*, 2008, **222**(1-3): 272-279.
- [5] Fresi C, Dhahbi M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse [J]. *Desalination*, 2008, **222**(1-3): 263-271.
- [6] Yu S, Gao C, Su H, *et al.* Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production [J]. *Desalination*, 2001, **140**(1): 97-100.
- [7] Koyuncu I, Topacik D, Yuksel E. Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, **36**(1): 77-85.
- [8] 李毓亮, 金焱, 张兴文. 反渗透膜污染过程与膜清洗的试验研究 [J]. *水处理技术*, 2010, **36**(3): 46-48.
- [9] Fersi C, Gzara L, Dhahbi M. Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes [J]. *Desalination*, 2009, **244**(1-3): 321-332.
- [10] Zhang L Q, Wang L, Zhang G, *et al.* Fouling of nanofiltration membrane by effluent organic matter: Characterization using different organic fractions in wastewater [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(1): 49-53.
- [11] Zhao Y, Song L F, Ong S L. Fouling behavior and foulant characteristics of reverse osmosis membranes for treated secondary effluent reclamation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **349**(1-2): 65-74.
- [12] Contreras A E, Kin A, Li Q L. Combined fouling of nanofiltration membranes: mechanisms and effect of organic matter [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **327**(1-2): 87-95.
- [13] Xu P, Bellona C, Drewes J E. Fouling of nanofiltration and reverse osmosis membranes during municipal wastewater reclamation: membrane autopsy results from pilot-scale investigations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **353**(1-2): 111-121.
- [14] Al-Amoudi A, Lovitt R W. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **303**(1-2): 4-28.
- [15] Ivnitsky H, Minz D, Kautsky L, *et al.* Biofouling formation and modeling in nanofiltration membranes applied to wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **360**(1-2): 165-173.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] Jarusutthirak C, Amy G. Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline [J], *Environment of Science and Technology*, 2006, **40**(3): 969-974.
- [18] Wiesner M R, Clark M M, Jacangelo J G, *et al.* Committee report: membrane processes in potable water [J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1992, **84**(1): 59-64.
- [19] 冉祥军, 杜海波, 刘建军. 纳滤膜污染原因分析及运行管理 [J]. *工业水处理*, 2009, **29**(1): 86-89.
- [20] 孙颖, 许冉, 刘仲哲, 等. 厌氧消化污泥和未消化污泥在 TG-MS 上的热化学特性比较 [J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(1): 169-174.
- [21] 赵藻潘, 周性尧, 张悟铭, 等. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 87-94.
- [22] 王晓林, 丁宁. 反渗透和纳滤技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 154-155.
- [23] Zondervan E, Roffel B. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultra filtration membranes fouled by surface water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **304**(1-2): 40-49.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, YIN Jun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《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)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人