

# 混凝对微滤膜处理含磷废水的影响

张进<sup>1,2</sup>, 孙宇新<sup>3</sup>, 董强<sup>2,4</sup>, 刘杏芹<sup>2</sup>, 孟广耀<sup>2</sup>

(1. 安徽大学化学化工学院, 合肥 230039; 2. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026; 3. 南京理工大学瞬态物理国家重点实验室, 南京 210094; 4. 合肥学院化工系, 合肥 230022)

**摘要:** 采用直接微滤和混凝-微滤 2 种工艺对高浓度含磷废水进行了处理. 结果表明, 混凝预处理减轻了膜孔堵塞污染, 改善了膜表面沉积层的存在形态, 提高了膜的渗透通量; 与原水直接微滤相比, 混凝-微滤组合工艺改进了出水水质, 磷酸盐的去除率从 11.0% 提高到 99.7%, 出水满足国家一级排放标准; 经过相同方法清洗后, 混凝-微滤工艺的膜通量能恢复到初始通量的 90% 以上, 而直接微滤工艺的膜通量只能恢复到初始通量的 72%.

**关键词:** 混凝; 微滤; 含磷废水; 膜污染; 对比试验

中图分类号: X703.1; X76 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1098-05

## Effect of Coagulation on the Performance of Microfiltration in Treating Phosphorus-Containing Wastewater

ZHANG Jin<sup>1,2</sup>, SUN Yuxin<sup>3</sup>, DONG Qiang<sup>2,4</sup>, LIU Xing-qin<sup>2</sup>, MENG Guang-yao<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China; 2. Materials of Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. National Key Laboratory of Transient Physics, Nanjing 210094, China; 4. Department of Chemical Engineering, Hefei University, Hefei 230022, China)

**Abstract:** Treatment of high concentration phosphorus-containing wastewater produced from automobile painting industry using microfiltration with and without coagulation pretreatment was studied. The results show that the membrane fouling decreased by reducing the extent of pore plugging and improving the shape of cake layer formed on membrane surface and the permeate flux increased with coagulation as pretreatment. In comparison with direct microfiltration (without coagulation), pretreatment with lime improves removal of phosphate from 11.0% to 99.7%. The permeate obtained from coagulation and microfiltration can meet the national discharge standard and be reused under very safe conditions. With the same cleaning method, the recovery of permeate flux is approximately 18% greater than that of without coagulation pretreatment, which may be due to the differences in the shape of deposited cake and the extent of irreversible fouling.

**Key words:** coagulation; microfiltration; phosphorus-containing wastewater; membrane fouling; comparative experiment

含磷废水主要来自汽车、家用电器、机械等行业的表面处理过程, 其中的磷元素主要以磷酸盐的形式存在. 含磷废水的大量排放能引起水体富营养化, 破坏水体的生态平衡, 严重危害饮用水的水质<sup>[1]</sup>. 微滤对含磷废水中磷酸盐的去除率不高, 且膜污染比较严重. 混凝是一种简便、易行的预处理方式, 可以改变水中污染物的表面性质和存在形态<sup>[2~4]</sup>. 混凝与微滤组合工艺能有效处理多种废水, 但处理含磷废水的研究尚未见报道. 因此, 本文采用混凝-微滤组合工艺对汽车厂涂装车间排放的高浓度含磷废水进行了处理. 研究了混凝预处理对微滤膜处理含磷废水过程的膜污染、出水水质、渗透通量及清洗后膜通量恢复率的影响, 并与直接微滤的结果进行了对比. 采用环境扫描电镜和能谱仪对 2 种工艺的膜污染情况进行了表征.

## 1 材料与方法

### 1.1 工艺流程

采用混凝-微滤组合工艺处理含磷废水的工艺流程见图 1. 微滤膜组件选用长城新元膜科技公司生产的 19 通道氧化铝管式膜, 膜平均孔径为 0.2  $\mu\text{m}$ , 管长 25cm.

### 1.2 试验方法

废水取自汽车厂涂装车间: COD 400 ~ 460 mg/L,  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 含量为 90 ~ 110 mg/L, pH 值 5 ~ 6,  $\text{Zn}^{2+}$  含量为 1.2 ~ 1.5 mg/L.

收稿日期: 2005-04-14; 修订日期: 2005-06-23

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB615700); 国家自然科学基金项目(10402041)

作者简介: 张进(1972~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为水处理和应用化学.



图 1 混凝-微滤处理含磷废水工艺流程  
Fig. 1 Schematic diagram of a combination of coagulation and microfiltration

混凝-微滤试验: 向废水中加入适量石灰乳, 并调节 pH 至 11, 快速搅拌 5min 后, 加高分子絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM), 慢慢搅拌 3min, 将混合液泵入膜分离器进行错流微滤。操作条件为: 温度 25℃, 过滤压差 0.15MPa, 错流速度 2.1m/s。

直接微滤: 不经过混凝处理, 直接将废水泵入膜分离器进行错流微滤。

膜清洗: 先用低压高流速的清水冲洗, 再用 0.1mol/L 的酸性清洗液过滤清洗, 放出清洗液并用清水将系统洗至中性。完成各步清洗后, 测定膜的纯水通量, 并与新膜作比较。

1.3 分析方法

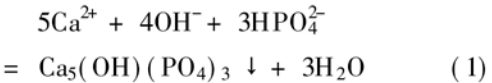
采用重铬酸钾回流法测定 COD; 钼酸铵分光光度法测定  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量; PHS-3C 精密酸度计测 pH 值; 等离子体原子发射光谱仪 (ICP, Autoscan Advantage USA) 测  $\text{Zn}^{2+}$  含量; XT30 ESEM-TMP 环境扫描电镜观察膜的形貌; INCA300 EDX 分析膜污染层成分。

2 结果与讨论

2.1 2种工艺的出水水质

直接微滤(MF)和混凝-微滤(Coagulation-MF)2种工艺处理含磷废水的渗透液水质结果见表1。从表1可以看出, 混凝预处理改进了渗透液的水质, 出水的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量  $\text{Zn}^{2+}$  含量及 COD 值均有不同程度的降低, 满足国家一级排放标准。其中磷酸盐的去除率从 11.0% 提高到 99.7%, 去除效果显著。

混凝过程加入石灰乳, 其中钙离子与磷酸盐反应会生成蓬松的絮状羟基磷灰石  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  沉淀, 其主要反应如下<sup>[5]</sup>:



当调节料液 pH 值到 11 时, 沉淀比较完全, 沉淀、悬浮颗粒通过吸附、卷扫方式聚集成大的絮体<sup>[6,7]</sup>, 改善了分离性能, 其后的微滤使废水中的磷酸盐得到最大限度的去除。

2.2 渗透通量的变化

表 1 不同工艺的渗透液出水水质<sup>1)</sup>  
Table 1 Characteristics of the treated water with different methods

| 工艺             | COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{Zn}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|----------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 原水             | 420.3                              | 104.7                                                   | 1.26                                         |
| MF             | 54.1                               | 93.2                                                    | 1.24                                         |
| Coagulation-MF | 49.6                               | 0.36                                                    | 0.08                                         |

1) 石灰乳质量分数 20%, 用量 900 mg/L; 错流速度 2.1 m/s; 操作压差 0.15 MPa

在过滤压差为 0.15MPa, 错流速度为 2.1m/s 条件下操作, 得到渗透通量( $J$ ) 随过滤时间的变化曲线如图 2 所示。从图 2 看出, 在连续微滤试验中, 直接微滤渗透通量下降较快, 2h 后通量约  $110 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ; 经混凝预处理后, 渗透通量下降较慢, 渗透通量值有所提高, 2h 后稳定通量为  $160 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。可能是因为混凝预处理使废水中的胶体、悬浮颗粒等通过吸附、卷扫方式聚集成大的絮体, 在膜表面被截留, 不能进入膜孔内, 减轻了膜孔堵塞阻力; 絮体的生成也改善了膜表面滤饼层的存在形态<sup>[8]</sup>, 提高了颗粒反向传输离开膜表面的能力, 从而使渗透通量增大。

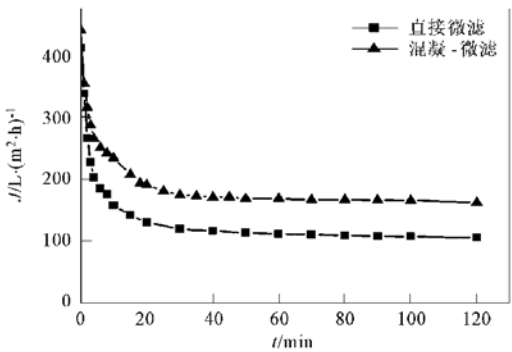


图 2 渗透通量随过滤时间的变化  
Fig. 2 Variation of flux with time

2.3 膜污染分析

2.3.1 阻力系列模型

膜污染阻力的测定及理论分析依据 Darcy 定律和阻力系列模型<sup>[9]</sup>, 膜通量与膜阻力的关系为:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (2)$$

$$R_t = R_m + R_c + R_i \quad (3)$$

式中,  $J$  为膜通量,  $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ;  $R_t$  为膜的总阻力,  $\text{m}^{-1}$ ;  $\mu$  为粘度,  $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;  $R_m$  为膜的固有阻力,  $\text{m}^{-1}$ 。根据处理体系的性质, 膜污染阻力简化分解为 2 部分<sup>[10]</sup>: 滤饼阻力( $R_c$ ), 包括浓差极化、膜表面的吸附及微粒沉积等形成的阻力; 膜孔的堵塞阻力

( $R_i$ ). 通过试验测得相关通量数据, 再根据式(2)计算出各部分阻力及其所占比例, 具体求算式如下:

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu_w J_0} \quad (4)$$

$$R_i = \frac{\Delta P}{\mu_i J_1} \quad (5)$$

$$R_i = \frac{\Delta P}{\mu_w J_2} - \frac{\Delta P}{\mu_w J_0} \quad (6)$$

$$R_c = \frac{\Delta P}{\mu_i J_1} - \frac{\Delta P}{\mu_w J_2} \quad (7)$$

式中,  $J_0$  为新膜的纯水通量;  $J_1$  为原料液的稳定通量;  $J_2$  为清水冲洗后膜的纯水通量;  $\mu_w$  为水的粘度;  $\mu_i$  为原料液的粘度. 对于直接微滤和混凝-微滤 2 种工艺, 测得的相应膜通量见表 2, 相应的膜过滤阻力及所占比例见表 3.

由表 3 可知, 对直接微滤过程, 滤饼阻力  $R_c$  占总阻力的 63.9%, 堵塞阻力  $R_i$  占总阻力的 29.2%, 不能忽略, 膜本身阻力  $R_m$  相对较小可以忽略, 因此膜污染阻力主要由表面的滤饼阻力和膜孔的堵塞阻力构成. 直接微滤过程的堵塞阻力  $R_i$  是由磷化废水中的天然有机物尤其是小分子有机物、磷酸氢盐

微粒(平均粒径约  $0.16\mu\text{m}$ )等在膜孔内的堵塞或吸附对膜形成了不可逆污染造成的, 可使膜的渗透通量降低很多<sup>[11]</sup>; 经过混凝预处理后, 小分子有机物、细小的微粒聚集形成絮体<sup>[6, 7, 11]</sup>, 在膜表面被截留, 不能进入膜孔内, 减轻了膜孔堵塞污染, 表 3 显示  $R_i$  在总的污染阻力中只占 6%. 堵塞阻力  $R_i$  和膜本身阻力  $R_m$  所占比例很小, 可以忽略. 因此, 对于混凝-微滤过程, 膜污染阻力主要是表面的滤饼阻力  $R_c$ .

膜孔堵塞的结果使孔径变小, 膜孔窄化; 膜表面沉积的结果形成了滤饼层. 2 种污染都使膜阻增加, 渗透通量减少. 与滤饼层污染相比, 膜孔堵塞造成的危害更大, 因为: ①膜孔堵塞使膜阻的增加远高于滤饼层污染; ②微滤过程中横向流剪切作用不能减轻膜孔堵塞污染; ③水力清洗很难去除膜孔堵塞污染<sup>[8, 11]</sup>.

表 2 不同工艺的膜通量/ $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$

| 工艺             | $J_0$   | $J_1$ | $J_2$ |
|----------------|---------|-------|-------|
| MF             | 1 380.6 | 80.1  | 264.3 |
| Coagulation-MF | 1 406.7 | 100.9 | 859.7 |

表 3 不同工艺的膜过滤阻力及所占比例<sup>1)</sup>

Table 3 Percentage of filtration resistance for different methods

| 工艺             | $R_m \times 10^{11} / \text{m}^{-1}$ | 比例/% | $R_c \times 10^{11} / \text{m}^{-1}$ | 比例/% | $R_i \times 10^{11} / \text{m}^{-1}$ | 比例/% | $R_i \times 10^{11} / \text{m}^{-1}$ | 比例/% |
|----------------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------|
| MF             | 2.34                                 | 6.9  | 21.6                                 | 63.9 | 9.86                                 | 29.2 | 33.8                                 | 100  |
| Coagulation-MF | 2.3                                  | 9.4  | 20.7                                 | 84.6 | 1.5                                  | 6.0  | 24.5                                 | 100  |

1) 石灰乳用量  $900 \text{ mg/L}$ ; 错流速度  $2.1 \text{ m/s}$ ; 压差  $0.15 \text{ MPa}$ ; 温度  $25^\circ\text{C}$ ;  $\mu_i$ 、 $\mu_w$  分别为  $1.1665 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  和  $0.8904 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$

### 2.3.2 ESEM 表征

图 3 为新膜表面、断面的 ESEM 照片, 图 4 为直接微滤后污染膜表面、断面的 ESEM 照片, 图 5 为混凝-微滤后污染膜表面、断面的 ESEM 照片.

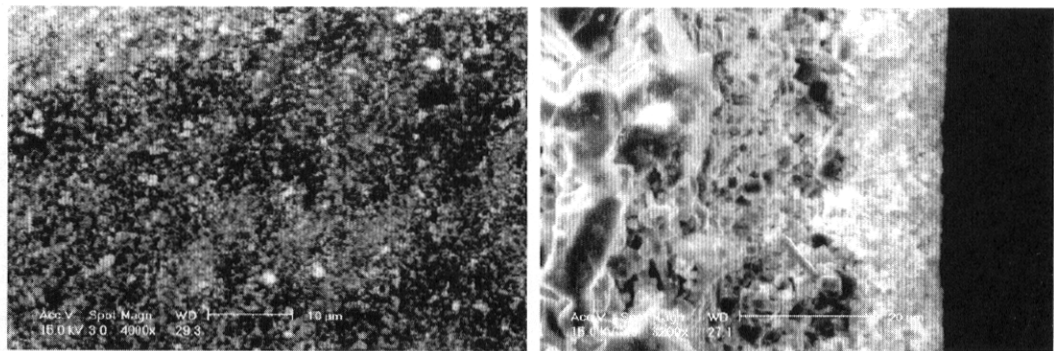
试验所用氧化铝膜管由支撑体、过渡层和分离膜 3 层构成(见图 3). 由图 4 可见, 直接微滤后的污染膜, 在分离膜表面附着一层与膜面结合紧密的污染层, 该污染层非常致密, 极大地增大了过滤阻力<sup>[12]</sup>, 降低了渗透通量. 图 5 显示了混凝-微滤后污染膜表面堆积着由形状不规则的、边缘有棱角的颗粒构成的沉积层, 虽然沉积层较厚, 但颗粒堆积比较疏松, 容易被横向流产生的剪切作用带离膜表面, 防止滤饼的不断积累, 使之处于动态平衡, 使过滤操作可以在较长的时间内连续进行<sup>[2]</sup>.

### 2.3.3 EDX 分析

膜面污染层元素的 EDX 分析结果见表 4. 其中元素 Al 属于膜材质本身. 由表 4 可知, 对于直接微

滤, 膜表面无机污染物主要含 Na、P 元素, 它们来自于磷化液中的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  等. 这些磷酸氢盐微粒与废水中的天然有机物(如腐殖酸等)在膜表面吸附、沉积, 由于粒径较小形成紧密堆积, 生成致密的污染层覆盖在膜表面, 极大地增大了过滤阻力; 对于混凝-微滤, 膜表面无机污染物中主要含 Ca、P 元素, 含量相对较高, 可能来自于混凝过程生成的  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  沉淀和加入的过量  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 通过吸附、卷扫方式聚集成大的絮体, 在微滤时被膜表面截留, 一方面减轻了膜孔堵塞污染; 另一方面改进了出水水质, 使渗透液中的磷酸盐含量大大降低.

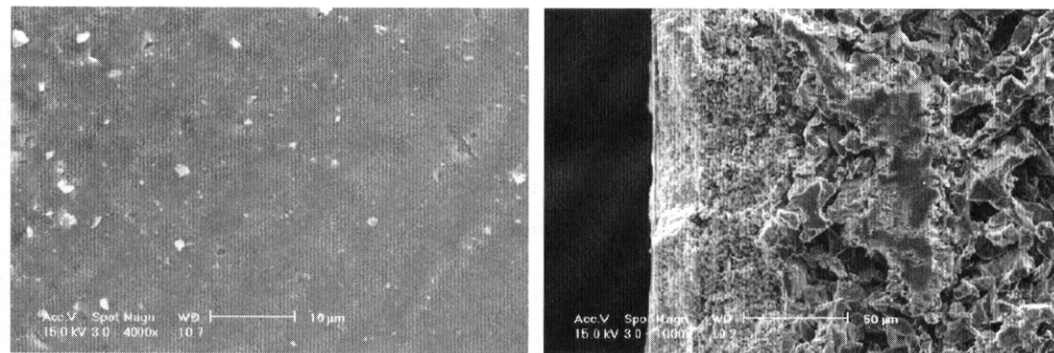
综上所述, 对于直接微滤过程, 膜污染主要由膜孔堵塞和滤饼层污染引起; 对于混凝-微滤过程, 膜污染主要由膜表面的滤饼层污染引起. 混凝预处理有效缓解了膜污染, 因为通过混凝预处理小粒径的微粒聚集成较大的絮体, 在膜表面被截留, 有效降低了膜孔堵塞污染; 被膜表面截留的絮体所形成的滤



(a) 新膜表面 (b) 新膜断面

图 3 新膜的 ESEM 照片

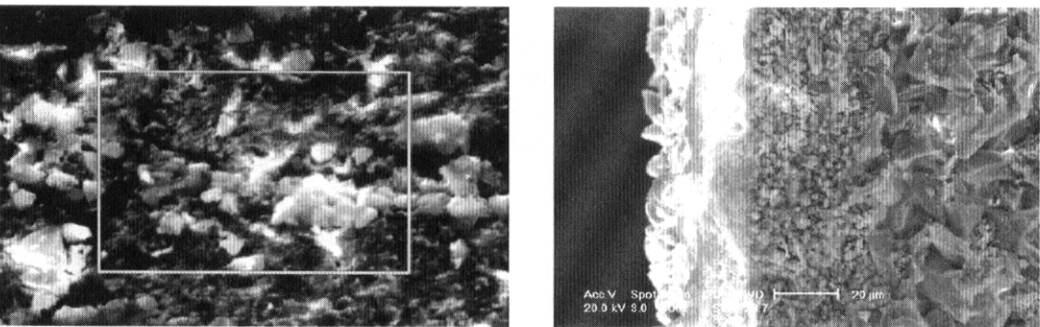
Fig. 3 ESEM micrograph of new membrane



(a) 污染膜表面 (b) 污染膜断面

图 4 污染膜的 ESEM 照片(直接微滤)

Fig. 4 ESEM micrograph of the fouled membrane (MF)



(a) 污染膜表面 (b) 污染膜断面

图 5 污染膜的 ESEM 照片(混凝-微滤)

Fig. 5 ESEM micrograph of the fouled membrane (coagulation MF)

饼层较为疏松,提高了颗粒反向传输离开膜表面的能力<sup>[8, 11]</sup>. 因此, 混凝预处理使微滤渗透通量得到提高.

2.4 清洗后膜通量的恢复

污染后的膜经过清水冲洗、化学清洗, 测定膜的

纯水通量, 并与新膜的值相比较, 用以评价各步清洗后膜通量的恢复情况(见图 6, 操作条件为 25℃、0.10MPa 4.5 m/s). 从图 6 可知, 对于混凝-微滤过程, 污染后膜通量为初始通量的 9%, 低压高流速下清水过滤清洗后, 膜通量约为初始通量的 60%, 随

后的化学清洗, 酸洗效果较显著, 可以使膜通量恢复到初始通量的 90% 以上, 这是由于颗粒在膜表面堆积得比较疏松, 并且堵塞膜孔的微粒较少, 因此清洗后膜通透性能恢复好. 对于直接微滤过程, 污染后膜通量约为初始通量的 9%, 低压高速下清水过滤清洗后, 膜通量恢复到初始通量的约 20%, 随后的化学清洗中, 酸洗只能使膜通量恢复到初始通量的 72% 左右, 这是因为其膜表面颗粒堆积得非常致密, 低压高速下清水过滤清洗收效甚微, 又因膜孔堵塞阻力较大, 造成的不可逆污染程度高, 因此化学清洗后膜通量的恢复率要低于混凝-微滤工艺的处理结果.

表 4 膜面污染物元素组成

Table 4 EDX results of the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fouled membrane

| 元素 | MF          |                | Coagulation-MF |                |
|----|-------------|----------------|----------------|----------------|
|    | 质量分<br>数/ % | 原子个数<br>百分数/ % | 质量分<br>数/ %    | 原子个数<br>百分数/ % |
| C  | 15.33       | 22.94          | 8.76           | 13.28          |
| O  | 45.19       | 50.77          | 55.88          | 63.61          |
| Na | 0.26        | 0.21           |                |                |
| Al | 38.20       | 25.45          | 29.41          | 19.85          |
| P  | 0.29        | 0.17           | 1.96           | 1.15           |
| Ca |             |                | 3.29           | 1.50           |
| 其它 | 0.73        | 0.47           | 0.70           | 0.61           |

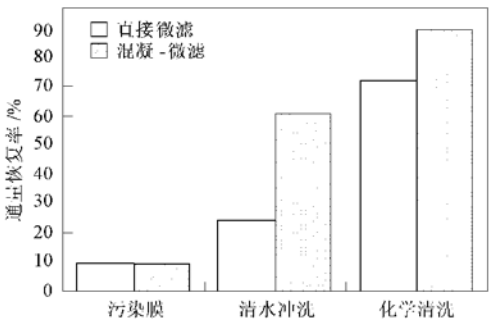


图 6 各步清洗后膜通量的恢复率对比

Fig. 6 Comparison of recovery of membrane permeate flux with different wash methods

3 结论

(1) 混凝-微滤组合工艺对高浓度含磷废水中的磷酸盐  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和有机物具有良好的去除效果, 处理出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量小于 0.4 mg/L, COD 值小于 50 mg/L, 能够达标排放. 与原水直接微滤相比, 混凝-微滤工艺大大提高了磷酸盐的去除率, 磷酸盐的去除率从 11.0% 提高到 99.7%.

(2) 混凝-微滤工艺的膜污染以滤饼层污染为

主, 污染物中主要含 Ca、P 元素; 直接微滤工艺的堵塞阻力  $R_i$  占总阻力的 29.2%, 不能忽略, 膜污染阻力主要由表面的滤饼阻力和膜孔的堵塞阻力 2 部分构成.

(3) 混凝预处理减轻了膜孔堵塞污染, 改善了膜表面沉积层的存在形态, 从而使渗透通量从直接微滤的  $110 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  提高到混凝-微滤的  $160 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ .

(4) 经相同方法清洗后, 混凝-微滤工艺的膜通量恢复到初始通量的 90% 以上; 而直接微滤工艺的膜通量只能恢复到初始通量的 72% 左右. 清洗后膜通量的恢复率主要受膜表面沉积层的存在形态及不可逆污染的程度影响.

参考文献:

[1] Mulkerins D, Dobson A D, Colleran W E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters [J]. *Environment International*, 2004, **30**: 249~259.

[2] 许振良. 膜法水处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 160~210.

[3] 董秉直, 陈艳, 高乃云, 等. 混凝对膜污染的防止作用 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(1): 90~93.

[4] Zhong Jing, Sun Xiaojuan, Wang Cheli. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2003, **32**: 93~98.

[5] 刘永, 朱宛华, 崔康平, 等. 冰箱行业酸洗磷化污水除磷工艺研究 [J]. *合肥工业大学学报*, 1998, **21**(1): 81~84.

[6] Peuchot M M, Aim R B. Improvement of crossflow microfiltration performances with flocculation [J]. *J. Membr. Sci.*, 1992, **68**: 241~248.

[7] Muhammad H A M, Anderson G K. Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater [J]. *J. Membr. Sci.*, 1996, **121**: 59~70.

[8] Wiesner M R, Clark M M, Mallevialle J. Membrane filtration of coagulated suspensions [J]. *J. Environ. Engineering*, 1989, **115**(1): 20~40.

[9] Ousman M, Bennisar M. Determination of various hydraulic resistances during cross-flow filtration of a starch grain suspension through inorganic membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 1995, **105**: 1~21.

[10] Zhao Yijiang, Zhong Jing, Li Hong, et al. Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO<sub>2</sub> particles [J]. *J. Membr. Sci.*, 2002, **208**: 331~343.

[11] 王锦, 王晓昌. 直接超滤和混凝-超滤组合工艺的膜污染研究 [J]. *上海环境科学*, 2002, **21**(2): 83~85.

[12] Zhang Guojun, Liu Zhongzhou. Membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of wastewater from banknote printing works [J]. *J. Membr. Sci.*, 2003, **211**: 235~249.