

混凝预处理对超滤膜通量的影响

董秉直¹, 王洪武², 冯晶², 李伟英¹

(1. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:为探讨混凝预处理对改善超滤膜过滤通量的效果, 试验采用了 4 种具有不同亲疏水性的水样, 着重探讨混凝对有机物的疏水性和亲水性组分的去除效果以及所带来的通量改善. 试验结果表明, 超滤膜直接过滤原水时, 4 种水样的有机物截留率在 12% ~ 20%, 但其中的疏水性组分均超过了 50%, 说明膜倾向于截留疏水性有机物. 投加 25 mg/L 的混凝剂, 4 种水样的有机物去除率在 12% ~ 28%, 投加量增加至 100 mg/L, 去除率也相应增加至 25% ~ 38%, 但其中的疏水性组分均占 50% 以上. 混凝预处理均可有效提高通量. 对有机物各组分分析表明, 膜处理混凝预处理水时, 主要截留亲水性组分, 这是由于混凝可有效去除疏水性组分的缘故. 由此也可得出结论, 超滤膜的通量下降主要是由疏水性有机物引起的, 亲水性组分对通量的影响较小.

关键词: 饮用水处理; 超滤膜过滤; 混凝预处理; 通量

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2783-05

Influence of Coagulation Pretreatment on UF Membrane Flux

DONG Bing-zhi¹, WANG Hong-wu², FENG Jing², LI Wei-ying¹

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this study, the effect of coagulation pretreatment on improvement of UF membrane filtration flux was investigated. The experiment using four water samples having different hydrophobic and hydrophilic compound was focused on the effect of coagulation on removing hydrophobic and hydrophilic fraction of organics and resulting enhanced flux. In the filtration of raw water, the organics removal for the four water samples were in the ranges of 12% and 20%, in which hydrophobic fraction accounting for over 50%, suggesting that membrane prefers to remove hydrophobic fraction. In the addition of 25 mg/L coagulant, the organics removals for the four water samples were in the ranges of 12% and 28%. As coagulant dosage increased to 100 mg/L, removals increased to 25% and 38% accordingly, in which hydrophobic fraction accounting for over 50%, suggesting that coagulation prefers to remove hydrophobic fraction. Coagulation pretreatment could enhance flux of all of water samples studied. The analyses for each organic compound show that after coagulation pretreatment membrane reject hydrophilic fraction mainly due to removal of hydrophobic fraction effectively by coagulation. It can be concluded that the flux decline of UF membrane was mainly caused by hydrophobic compound and hydrophilic compound had less effect on flux.

Key words: drinking water treatment; ultrafiltration membrane filtration; coagulation pretreatment; flux

混凝-膜联用处理饮用水是目前研究最为广泛的技术之一, 而且逐渐得到了应用^[1]. 混凝作为超滤膜和微滤膜的预处理, 其作用是去除有机物, 从而达到提高膜通量的目的^[2~5]. 许多研究表明, 混凝可有效地提高膜通量, 减缓膜污染^[6~7]. 但一些试验却表明, 混凝非但不能提高膜通量, 反而加重了膜污染. 例如, 莫罹等^[8]采用混凝与微滤膜联用技术处理微污染水, 结果表明投加混凝剂后, 虽然提高了有机物去除效果, 但膜污染反而加重. Veronique 等^[9]发现, 尽管混凝能有效去除 DOC 和降低膜过滤阻力, 但无法降低膜污染的速度和程度. Kerry 等^[10]指出, 导致膜污染的有机物并非它们的总量, 而是有机物的某些特殊的组分.

天然水中的有机物可分为 3 种组分, 强疏水、弱疏水和亲水. 强疏水性组分具有较大的分子量, 占总有机物的约 50% 左右, 其主要组成为腐殖酸类; 亲

水性组分具有较小的分子量, 约占总有机物的 25% 左右, 主要由多糖类、蛋白质和氨基酸等构成; 而弱疏水性组分的分子量位于强疏水性和亲水性之间, 约占总有机物的 25% 左右, 主要由富里酸构成. Carroll 等^[11]采用树脂将天然原水分离成强疏水性、弱疏水性、极性亲水性和中性亲水性有机物, 并分别进行了过滤试验, 试验结果发现, 造成通量下降的主要有机物组分是中性亲水性有机物. 将混凝作为预处理进行的试验表明, 虽然混凝提高了通量, 但仍呈一定程度的下降. 对混凝后的有机物各组分进行分析后, 发现混凝可有效去除疏水性和极性亲水性有机物, 而对中性亲水性有机物的效果甚微. Carroll 等^[11]认为, 中性亲水性有机物是造成通量下降的主

收稿日期: 2007-09-25; 修订日期: 2008-01-08

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B02)

作者简介: 董秉直(1955~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为饮用水处理理论与技术, E-mail: dongbingzhi@online.sh.cn

要因素.许多研究者的试验结果支持了 Carroll 等的观点^[12-14],但也有研究者得出了与 Carroll 等相反的结果.例如,Nilson 等^[15]对纳滤膜的试验表明:疏水性的有机物是引起通量下降的主要因素,而亲水性的有机物对通量的影响较小.作者的研究结果表明,中性亲水性有机物仅造成通量的缓慢下降,而造成通量急剧下降的主要有机物组分是疏水性有机物^[16].由此可见,对于哪种组分是造成膜污染的主要因素,不同研究者之间的结论存在矛盾之处,这种分歧可能是采用不同材质的膜或水质不同的原水造成的.

本研究选择 4 种来自不同水源,具有不同亲疏水性的原水,采用 DAX-8 和 XAD-4 树脂将有机物分离成疏水性和亲水性,考察超滤膜直接过滤和采用混凝作为预处理,膜通量的变化,同时了解混凝去除和膜截留不同有机物组分的效果,以期了解混凝预处理改善膜通量的效果和机制.

1 材料与方法

1.1 试验水样

本试验采用 4 种水样,蛟塘水、黄浦江水、三好坞水和浓缩的自来水.蛟塘是镇江的延陵镇的水塘,作为延陵镇水厂的水源;黄浦江是上海市的主要自来水厂的水源;三好坞是位于同济大学校内的小河,河水的富营养化严重,藻类繁殖旺盛,河水呈现绿色;浓缩自来水是纳滤膜处理同济大学校内的自来水时得到的浓水.4 种水样的主要水质指标如表 1 所示.

表 1 试验水样的主要水质指标

Table 1 Main water qualities of experimental samples

水质指标	蛟塘 原水	黄浦江 原水	浓缩 自来水	三好坞 原水
pH	7.74	8.2	8.54	8.83
浊度/NTU	14.9	4.0	1.24	27.8
色度	30	59	30	98
硬度(以 CaCO ₃ 计)/mg·L ⁻¹	141.8	169.7	311	250
TDS/mg·L ⁻¹	277.9	301.2	968.9	505.6
高锰酸盐指数/mg·L ⁻¹	5.810	4.684	13.33	28.27
DOC/mg·L ⁻¹	6.054	5.372	14.23	12.65
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.118	0.121	0.249	0.189
SUVA/L·(mg·m) ⁻¹	1.9	2.3	1.8	1.5

1.2 混凝试验

混凝剂采用精制硫酸铝[Al₂(SO₄)₃·18H₂O], Al₂O₃ 含量为 15.3%,用去离子水配制成 25 mg/mL [以 Al₂(SO₄)₃ 计,下同]的投加液.混凝试验在六联搅拌机上进行.分别投加 25 mg 和 100 mg 的投加液

至 1 L 的原水中,快速搅拌(100 r/min)1 min,然后慢速搅拌(60 r/min)30 min,静止 30 min 后,上清液用 0.45 μm 膜过滤.

1.3 膜试验

采用中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研究开发中心提供的杯式过滤器和超滤膜.过滤器的有效容积 300 mL.超滤膜的膜材质为聚醚砜(PES),截留分子量为 30 000.

每次过滤前,先用去离子水过滤,测定纯水通量 J₀,然后测定水样.水样过滤通量 J 与 J₀ 的比值 J/J₀ 作为通量进行不同试验工况的比较.每个工况均采用新膜.所有的水样过滤前均用 0.45 μm 膜过滤,以避免悬浮固体和胶体的影响.试验水样的 pH 值均调节至 7.5 左右.

1.4 有机物分离试验

采用罗门哈斯公司的 AmberliteDAX-8 和 XAD-4 树脂进行有机物亲疏水性的分离,其分离方法详见文献[12].

1.5 分析方法与仪器

浊度采用 HACH-2100N 浊度仪测定,UV₂₅₄ 采用上海精密科学仪器厂的 UV755B 紫外分光光度仪测定,总有机炭(TOC)采用日本岛津公司的 TOC-V_{CH} 测定.测定 UV₂₅₄ 和 TOC 之前,水样均用 0.45 μm 膜过滤,相应得到的 TOC 代表水中溶解性的有机物,也可表示为 DOC(dissolved organic carbon).

2 结果与分析

2.1 不同原水的亲疏水性

从图 1 可以看出,不同的原水,其亲疏水性也不同.就 4 种原水中,疏水性组分最多的是三好坞水,占 72%,最少的是浓缩自来水,约占 50%;而亲水性组分最多的是浓缩自来水,约占 49%,而最少的是三好坞水,仅为 27%.

2.2 超滤膜直接过滤不同原水时的通量变化

从图 2 可见,不同的原水,通量的下降程度不同,其顺序为三好坞水、浓缩自来水、黄浦江水 and 蛟塘水,过滤结束时的通量分别为 0.39、0.7、0.74 和 0.86.由于三好坞水和浓缩自来水的溶解性有机物是黄浦江水 and 蛟塘水的 2 倍,远高于它们,因此,通量下降的程度较严重.这说明有机物含量越高,导致的膜污染也越严重.三好坞水的有机物与浓缩自来水相近,但通量下降程度较浓缩自来水严重.由图 2 可知,三好坞水的疏水性组分较浓缩自来水高;而黄

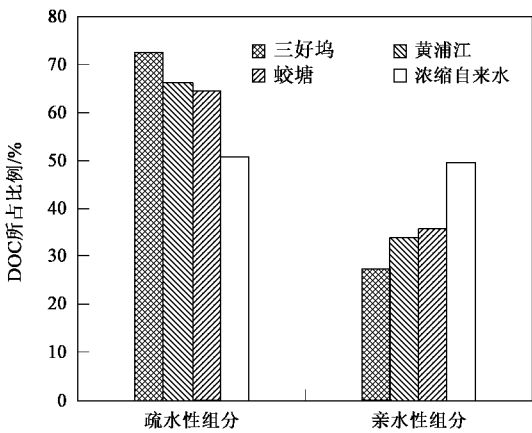


图 1 试验原水的亲疏水性

Fig.1 Hydrophilic and hydrophobic of water sources

浦江水的疏水性组分略高于蛟塘水,因而通量下降程度也略比较塘水的严重.通过比较可知,在溶解性有机物含量相近的情况下,疏水性有机物越高者,导致的通量下降程度也越严重.

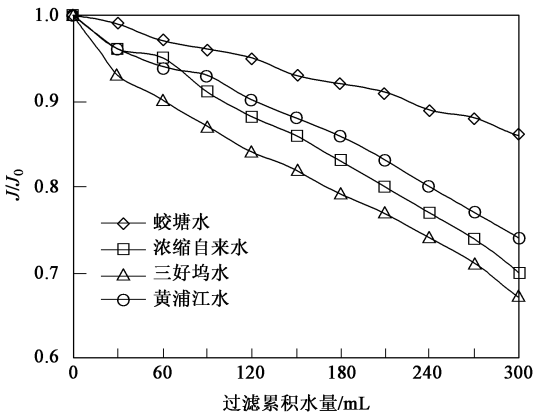


图 2 不同原水通量下降情况

Fig.2 Flux decline of different water source

图 3 为过滤原水时,膜截留有机物的效果.从中可见,对于三好坞水和浓缩自来水,三好坞水的截留率明显高于浓缩自来水,这可解释为三好坞水的疏水性组分含量明显高于浓缩自来水.而对于蛟塘水和黄浦江水,两者的有机物截留率相同,但黄浦江水的疏水性截留率明显高于蛟塘水.同时,从图 4 还可以看出,超滤膜对 4 种原水截留的有机物中,疏水性有机物占多数,均超过 50%.值得一提的是,三好坞水的有机物和疏水性组分均大于黄浦江水,但膜截留这 2 种水的有机物相近,且膜截留疏水性中,黄浦江水高于三好坞水.这可解释为黄浦江水中的大分子有机物和疏水性组分均高于三好坞水.由此可见,通量的下降不仅与原水中的疏水性有机物含量有

关,还与截留的有机物组分有着密切的关系.本试验表明,截留疏水性有机物越多者,通量下降也越严重.这结果表明,疏水性有机物是造成通量下降的主要因素.这结果也与 Nilson 等^[15]的结论相符.

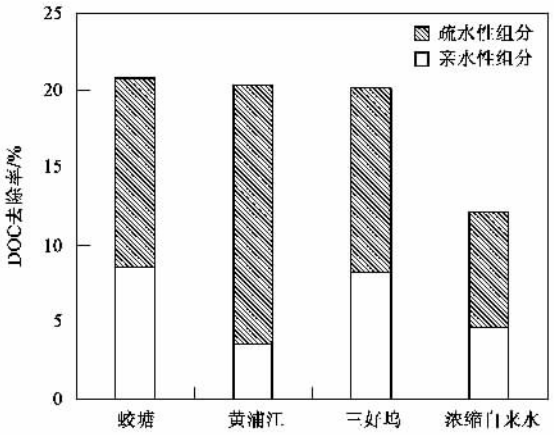


图 3 过滤原水时的膜截留有机物的效果

Fig.3 Effect of organics rejection by membrane in the direct filtration

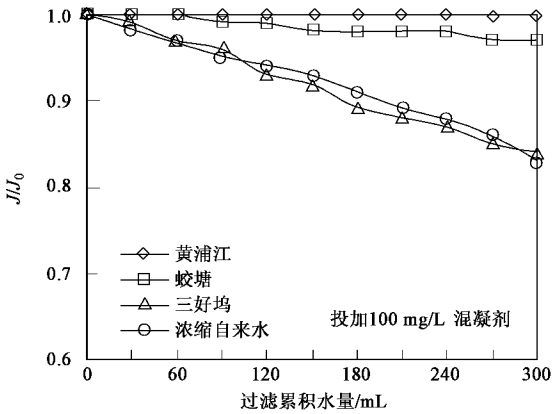
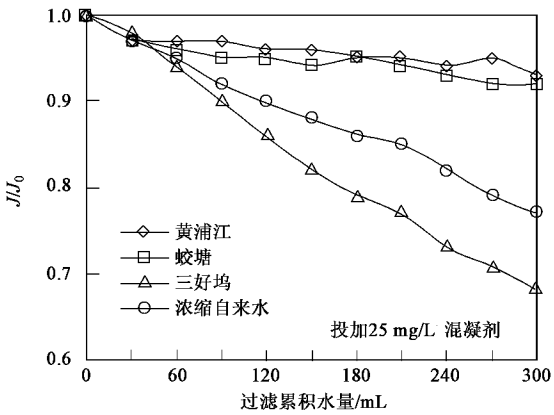


图 4 投加混凝剂改善不同原水通量的效果

Fig.4 Effect of enhancing flux by addition of coagulant

2.3 混凝改善通量的效果

从图 4 可知,经 25 mg/L 混凝处理后,通量大小

的顺序是黄浦江、蛟塘、浓缩自来水和三好坞；而混凝剂投加量增加至 100 mg/L后, 通量得到了进一步的改善. 从图 4 还可以看出, 混凝处理后, 膜过滤黄浦江和蛟塘水的通量明显高于浓缩自来水和三好坞水. 这是由于浓缩自来水和三好坞水的有机物含量远高于黄浦江和蛟塘的缘故.

2.4 混凝对有机物各组分的处理效果

混凝去除有机物各组分的效果如图 5 所示. 可见投加 25 mg/L时, 黄浦江水 的去 除 效 果 明 显 高 于 蛟 塘; 而 浓 缩 自 来 水 的 去 除 效 果 略 高 于 三 好 坞 水. 从 图 5 还可以看出, 混凝去除疏水性有机物明显高于亲水性有机物, 这说明本研究所采用的混凝剂可有选择地去除疏水性有机物. 当混凝剂投加量增加至 100 mg/L时, 各原水的有机物去除率明显增加. 虽然亲水性组分的去除效果也相应增加, 但混凝对疏水性组分的去除仍高于亲水性组分.

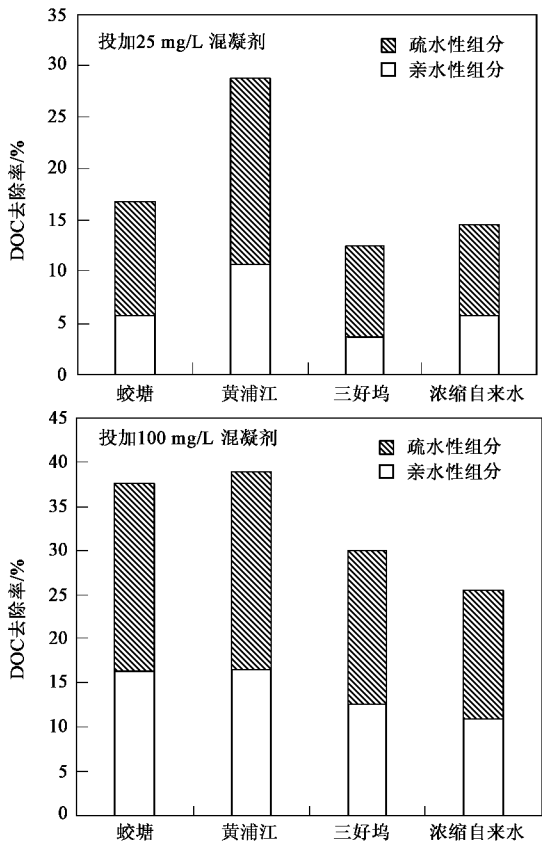


图 5 不同混凝剂投加量去除有机物的效果

Fig.5 Effect of different coagulant dosage on organics removal

在 25 mg/L时, 虽然三好坞水的处理效果稍劣于浓缩自来水, 但投加量在 100 mg/L时, 又优于浓缩自来水; 而无论是 25 mg/L还是 100 mg/L, 混凝处理黄浦江水的效果均优于蛟塘. 这结果表明, 疏水性有机

物含量较高的水, 其混凝处理效果也相应较好.

虽然浓缩自来水中的疏水性组分低于三好坞水, 但混凝效果却略优于三好坞水, 这可解释为 2 种水中的疏水性组分的分子量大小有所差别. 根据凝胶色谱测定的结果, 浓缩自来水中的疏水性组分的相对分子质量在 2 500 ~ 4 000 范围内, 而三好坞水的疏水性组分的相对分子质量在 700 ~ 1 700, 浓缩自来水的相对分子质量大于三好坞水. 因此, 混凝去除有机物的效果不仅与其组分有关, 还与相对分子质量的大小有关.

2.5 混凝预处理后膜对有机物各组分的截留效果

膜截留的有机物多少以及组分是影响通量的主要因素, 因此, 分析混凝处理后, 膜截留有机物组分的变化可进一步了解膜污染的机理. 混凝预处理后, 膜截留有机物的效果如图 6 所示. 可以看出, 混凝处理后, 膜截留的有机物组分发生了很大的变化, 即主要截留亲水性组分. 膜过滤蛟塘和黄浦江水时, 黄浦江水的截留率略高于蛟塘水, 但蛟塘水还有少量的疏水性组分, 而黄浦江水几乎全部为亲水性组分. 膜对三好坞水的截留明显高于浓缩自来水, 而且截留的三好坞水中还有部分的疏水性组分, 而截留的浓缩自来水几乎全部为亲水性组分. 结合图 4 可以看出, 膜截留的疏水性有机物的多少与通量的多少紧密相关. 同时, 经混凝预处理后, 与直接过滤原水时相比, 不仅截留的有机物大为降低, 而且膜截留的有机物主要是亲水性组分.

由此可见, 混凝预处理后, 通量的改善是由于膜截留较多的亲水性组分, 而亲水性组分对膜通量的影响较小的缘故. 如果混凝去除较多的有机物, 则膜截留较少的有机物, 改善通量的效果也越好. 因此, 混凝-膜处理工艺更适合于疏水性组分较多的原水.

3 讨论

Carroll 等^[11]认为: 混凝去除较多的疏水性有机物, 混凝水中的剩余组分多为中性亲水性, 因此, 混凝预处理后, 亲水性有机物对通量的改善起到关键作用. 本试验的结果表明, 混凝预处理后, 超滤膜主要截留亲水性有机物, 从而证实了 Carroll 的猜测. 尽管 Carroll 强调中性亲水性有机物是造成通量下降的主要因素, 但在 Carroll 的试验中, 混凝处理后, 通量的下降由直接过滤原水时的 80%变化为 50%, 通量提高了 30%, 仍然说明混凝处理有效地减缓了膜污染. 疏水性有机物和亲水性有机物各自对通量的影响是不同的. 例如, 作者的试验表明, 疏水性有机物

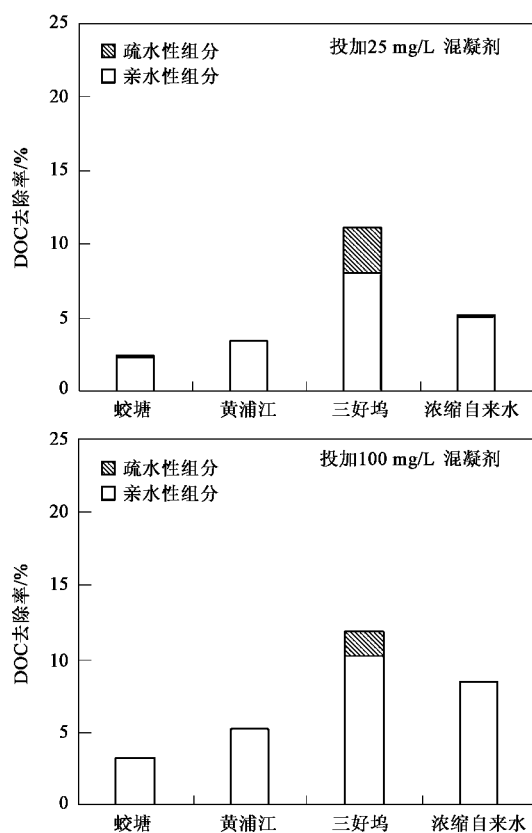


图6 投加混凝剂后膜截留有机物的效果

Fig.6 Effect of organics rejection by membrane after coagulation treatment

造成通量的急剧下降,而中性亲水性有机物导致通量的缓慢下降^[7].进一步的试验证实了造成通量缓慢下降主要是由中性亲水性有机物^[16].中性亲水性有机物的相对分子质量较小,且与带负电的膜表面没有电性相斥作用,这使得这类有机物容易接近膜并吸附在膜表面或膜内,逐渐累积在膜孔内,因而膜通量的下降表现为缓慢;而疏水性有机物多为腐殖酸和富里酸,它们具有带负电荷的羧基等的极性官能团.当这类有机物在压力驱动下接近膜表面时,容易与膜产生相斥作用(由于膜表面带负电荷),从而聚集在膜表面,同时它们的相对分子质量较大,容易将膜孔堵塞,因而导致通量的急剧下降.由此可以得出结论,虽然混凝处理后,亲水性有机物对通量的影响占主要地位,但由于这类有机物对通量的影响较小,混凝对通量的提高或膜污染的减缓是有利的.

4 结论

(1)超滤膜直接过滤原水时,会造成较严重的通量下降,其原因是截留较多的疏水性有机物的缘故.

(2)投加混凝剂可有效地去除疏水性有机物,超

滤膜过滤混凝处理水时,倾向截留亲水性有机物,从而提高膜过滤通量.

(3)疏水性有机物会造成严重的通量下降,而亲水性有机物对通量的影响较小.

参考文献:

- [1] 董秉直,曹达文,陈艳. 饮用水膜深度处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 1-6.
- [2] Park P K, Lee C H, Choi S J, *et al.* Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membranes system for drinking water production [J]. *Desalination*, 2002, **145**: 237-245.
- [3] Guigui C, Rouch J C, Durand-Bourlier L, *et al.* Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production [J]. *Desalination*, 2002, **147**: 95-100.
- [4] Choi K Y, Dempsey B A. In-line coagulation with low-pressure membrane filtration [J]. *Water Research*, 2004, **38**: 4271-4281.
- [5] Pikkariainen A T, Judd S J, Jokela J, *et al.* Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water [J]. *Water Research*, 2004, **38**: 455-465.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 莫耀,黄霞,李琳. 混凝-微滤膜净化微污染源水质的研究 [J]. *给水排水*, 2001, **27** (8): 12-15.
- [9] Veronique L T, Mark R W, Bottero J Y, *et al.* Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water [J]. *J of AWWA*, 1990, **82** (12): 76-81.
- [10] Howe K Y, Clark M M. Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance [J]. *J of AWWA*, 2006, **98** (4): 133-146.
- [11] Carroll T, King S, Gray S R, *et al.* The fouling of microfiltration membrane by NOM after coagulation treatment [J]. *Water Research*, 2000, **34** (11): 2861-2868.
- [12] Fan L H, Harris J L, Roddick F A, *et al.* Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes [J]. *Water Research*, 2001, **35** (18): 4455-4463.
- [13] Fan L H, Harris J L, Roddick F A, *et al.* Fouling of microfiltration membranes by the fractional components of natural organic matter in surface water [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2002, **2** (5-6): 313-320.
- [14] Lee N H, Amy G, Croue J P, *et al.* Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM) [J]. *Water Research*, 2004, **38**: 4511-4523.
- [15] Nilson J A, DiGiano F A. Influence of NOM composition on nanofiltration [J]. *J of AWWA*, 1996, **88** (5): 53-66.
- [16] Dong B Z, Chen Y, Gao N Y, *et al.* Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane [J]. *J of Environmental Science*, 2007, **19**: 278-283.