浸入式短流程超滤膜生产工艺过程膜污染的形成与控制

范青如[1], 肖萍[2], 肖峰[2], 乔春光[1], 秦潼[3], 王东升[2*]

(1. 江苏高朗环境技术有限公司, 南通 226007; 2. 中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与工程中心, 北京 100085; 3. 南通市自来水公司, 南通 226007)

摘要: 以江苏芦泾水厂膜技术改造工程为对象, 从水质、膜工艺特征结合生产运行过程以及污染膜的清洗进行了分析, 目的是了解膜污染的组分构成, 评价不同清洗剂的清洗效果, 获取较优的清洗顺序. 结果表明, 原水以憎水酸(HOA)和亲水组分(HIM)为主体, 质量分数各占 40.34% 和 28.48%. 溶解性有机物(DOM)则以芳香性蛋白质Ⅱ类物质为主. 工艺运行结果说明 PVC 合金膜能很好降低水中浊度至 0.1 NTU, 并部分截留 DOM. 膜污染是由无机离子和天然有机物共同作用造成. 其中 Ca 和 Si 是膜污染的主要无机元素, 而芳香性蛋白质Ⅱ类、SMP 和富里酸类有机物均是造成膜污染的重要有机物. 对采用不同清洗方法后的污染膜进行 SEM 表征发现, 清洗的次序应先用盐酸清洗再用氢氧化钠清洗.

关键词: 超滤膜; 膜污染; DOM 表征; 有机物; 膜清洗

中图分类号: X520.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2011)05-1351-06

Membrane Fouling Mechanism and Control Strategy for the Pilot-Scale Submerged PVC-UF Membrane Process

FAN Qing-ru[1], XIAO Ping[2], XIAO Feng[2], QIAO Chun-guang[1], QIN Tong[3], WANG Dong-sheng[2]

(1. Go Long Environmental Co. Ltd., Nantong 226007, China; 2. Research Centre for Drinking Water, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Water Supply Plant of Nantong, Nantong 226007, China)

Abstract: In this paper, Lujing water supply plant in Jiangsu was selected to carry out the investigation in order to understand the constitutes of the membrane fouling, comment on the membrane cleaning methods and obtain the proper cleaning sequences. In the experiments, water quality of the raw water was measured; membrane characteristics of the plant and membrane cleaning methods were thoroughly analyzed. The results indicated that the hydrophobic acids (HOA) and hydrophilic matters (HIM) are the major components in the raw water, 40.34% and 28.48% respectively in mass fraction. EEM's results also demonstrated that aromatic protein Ⅱ are the main constitutes in the DOMs. In addition, the turbidity can reach around 0.1 NTU and the DOM can be removed partially by the PVC-UF membrane process during the water production. The constitutes of those emulations demonstrated that inorganic ions and NOM were both contributed to the membrane fouling. Ca and Si were the major inorganic contributors; aromatic protein Ⅱ, SMP and fulvic acid were the major organic ones. According to SEM observation the sequence of the membrane cleaning should be HCl first, then NaOH.

Key words: ultrafiltration membrane; membrane fouling; dissolved organic matters(DOM) characterization; organic matter; membrane cleaning

超滤膜作为一种新兴的高效分离技术, 获得众多行业的青睐. 在饮用水处理方面, 由于其出水水质稳定、安全性高、占地少以及易自动控制等优点, 被认为是获得优质安全饮用水的重要技术之一[1]. 然而膜污染依然是阻碍其广泛应用的最重要瓶颈之一. 探讨膜污染的机制以及有效降低膜污染的方法成为近年来的研究热点. 许多学者探讨了地表水有机物对微滤膜或者超滤膜的污染过程[2~5]. 同时, 为降低膜污染, 国内外学者进行了大量的研究[6~10], 取得了一定进展, 如通过优化预处理工艺、选择适合的膜材料及组件、对污染膜进行清洗等, 但大部分的研究结果均基于实验室模拟, 与实际运行有较大差异.

本研究主要以江苏芦泾水厂应用 PVC 合金超滤膜的生产工艺为对象, 通过对原水水质、膜前和膜滤出水水质变化, 以及污染膜的形貌表征和洗脱液的成分分析, 初步探讨了膜污染的成因以及形成机制, 以期能寻找有效的清洗方案, 更好地降低膜污染、延长膜的使用寿命、降低企业运行成本.

收稿日期: 2010-10-05; **修订日期**: 2010-12-13

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51008293, 50908224)

作者简介: 范青如(1965~), 男, 高级工程师, 主要研究方向为环境与水处理, E-mail: golongfqr@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wgds@rcees.ac.cn

1 材料与方法

1.1 水厂工艺及原水水质分析

超滤系统设计产水能力为25 000 m^3/d,分为10组,为检修方便见,每组分为2个膜单元,每个膜单元由52帘立昇LJ1E-2000-v160型超滤膜组件组成,每个膜组件的有效过滤面积为35 m^2.膜的设计通量为32 L/(m^2·h),过滤周期为1~3 h(见图1).为了利用膜池与清水池最高水位之间4 m的水头,在膜池旁边增设产水渠,使1 a中的大部分时间都可以虹吸出水.在水温极低的条件下,为保证产水量在产水渠中安装了2台变频1 250 m^3/h的潜水轴流泵.芦泾水厂提标改造膜工程于2009年12月31日开始连续运行,与另一组常规工艺勾兑出水,出水水质达到新国标要求,其中出厂水浊度达到0.6 NTU以下,达到了改造的预期目标.其中超滤膜系统电耗6 W·h/m^3,产水回收率实测达到99.2%,每2周1次的维护性清洗效果较好,至今未进行化学清洗,一直采用虹吸出水,跨膜压差 > -27 kPa,距极限值还有较大余量.

根据芦泾水厂的工艺特色,分别选取了原水、膜前水、膜滤出水来进行分析对比.其中,原水水质(2002~2007年)如表1所示.由表1可知,该水厂水源水质相对较好,有机物质含量较低,相对而言,水中微生物含量较高.从历年水质分布来看,浑浊度较高的时候出现在长江汛期,即8~10月.有机物含量较高的时候出现在7~8月,这可能与雨水丰富以及微生物代谢旺盛有关,而细菌总数常年分布相对较为均匀.

1.2 水质表征方法

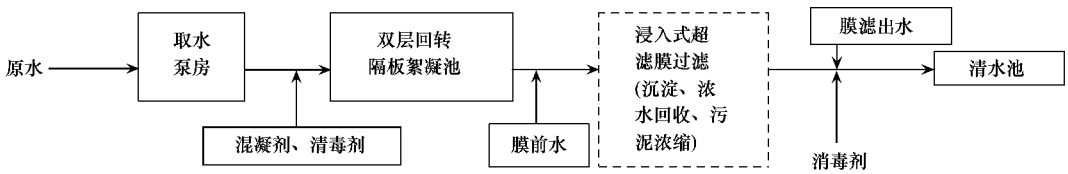

图1 芦泾水厂工艺流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of water treatment process in Lujing water supply plant

表1 芦泾水厂2002~2007年源水主要水质指标

Table 1 Main water quality factors of Lujing water supply plant during 2002-2007

序号	项目	范围	平均值
1	色度/度	5~14	8
2	浊度/NTU	10~240	50
3	pH	7.22~8.27	7.74
4	总硬度($CaCO_3$)/mg·L^{-1}	116~242	144
5	总铁/mg·L^{-1}	0.13~0.30	0.25
8	氯化物/mg·L^{-1}	9~46	19.43
9	化学耗氧量(COD)/mg·L^{-1}	1.5~3.9	2.5
15	硝酸盐氮/mg·L^{-1}	1.63~2.26	1.86
16	菌落总数/个·mL^{-1}	160~3 600	425
17	总大肠菌群/个·mL^{-1}	110~1 700	449
18	粪大肠菌群/个·mL^{-1}	130~2 000	1325
19	水温/℃	3.0~31.5	18.4
20	总碱度/mg·L^{-1}	84~141	106
21	溶解氧(DO)/mg·L^{-1}	6.20~11.8	8.15
22	氨氮(NH_4^+-N)/mg·L^{-1}	0.02~0.50	0.08

树脂分级是利用不同化学性质的水体有机物在不同树脂上的专属吸附,结合特定的试验方法,将水体有机物进行分级.此方法将水体中有机物组分分为憎水中(HON)、憎水碱(HOB)、憎水酸(HOA)、弱憎水酸(WHOA)和荷电亲水组分(HIM)5个部分,具体方法与操作可参见文献[11].

三维荧光分析(EEM)主要用于描绘水中溶解性有机物的特征.本试验使用F-7000三维荧光分析仪(Hitachi, Japan),采用氙灯,发射波长(E_M)在200~550 nm,激发波长(E_X)在200~400 nm.

1.3 膜污染研究

取一定受污染长度的膜丝,海绵简单搽拭后,分别用超纯水(Milli-Q)、pH=2的HCl以及pH=12的NaOH分别浸泡24 h(静置),取出置于电热恒温干燥箱(DHG-9146A,精宏,中国)烘干,然后截取一小段,镀金后采用扫描电镜SEM(S-3000N,Hitachi, Japan)观察污染膜内、外表面的微观特征.

此外对污染膜洗脱液的有机物含量DOC(TOC-V_{CPH},Shimadzu,Japan)和UV_{254}(Spectrophotometer U-2910, Hitachi, Japan)分别进行了测定.采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)(OPTIMA-2000, PerkinElmer Co., U.S.A)对洗脱液中的无机污染元素进行测定,并采用三维荧光分析法(F-7000, Hitachi, Japan)对膜污染的有机物成分进行鉴别.

2　结果与讨论

2.1　超滤膜运行效能分析

2.1.1　膜过滤前、后水质比较

对比过膜前和过膜后的基本水质(如表 2),可以发现膜过滤出水的浊度明显下降,基本在 0.1 NTU 左右,达到国家最新颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)的要求. 膜滤出水相对于膜前,浊度的去除率达到 80 % 以上,而相对于原水来说更是高达 99 % 以上,可见膜对水中颗粒物的去除效果良好. 膜滤出水的 DOC 值比膜前减小 0.075 ~ 0.122 mg/L, UV_{254} 下降 0.004 ~ 0.005 cm^{-1}, SUVA 值下降了 0.05 ~ 0.12(SUVA 值的降低表示水中芳香族可溶有机物含量的下降[12]). 这说明膜对有机物截留作用有限. 膜前水中无机金属离子 Ca、Mg 和 Si 离子浓度较高. 过膜后,Ca、Mg 和 Si 浓度均有所下降,这可能与其他物质(如腐殖酸)形成络合物,在膜表面形成沉积,从而对膜造成污染[13].

表 2　超滤膜工艺水质对比[1)]

Table 2　Comparison of water quality before membrane and after membrane

参数	膜前水	膜滤出水
浊度/NTU	3.9 ~ 15.1	0.08 ~ 0.12
pH(16.4℃)	7.69 ~ 7.77	7.70 ~ 7.78
DOC/mg·L^{-1}	1.41 ~ 1.755	1.353 ~ 1.633
UV_{254}/cm^{-1}	0.036 ~ 0.043	0.032 ~ 0.038
SUVA 值	2.19 ~ 2.28	2.07 ~ 2.23
总 Al/mg·L^{-1}	0.027 ~ 0.042	0.02 ~ 0.045
总 Ca/mg·L^{-1}	34.63 ~ 38.68	31.13 ~ 37.96
总 Mn/mg·L^{-1}	0.01 ~ 0.04	0.008 ~ 0.03
总 Fe/mg·L^{-1}	0.007 ~ 0.02	0.02 ~ 0.034
总 Si/mg·L^{-1}	3.58 ~ 5.33	3.34 ~ 3.99
总 Mg/mg·L^{-1}	5.92 ~ 8.16	5.82 ~ 7.12

1)水样过 0.45μm 纤维滤膜后的 TOC 值,即为 DOC 值; SUVA = $100UV_{254}$/DOC

2.1.2　水体 DOM 分级表征

应用树脂分级可以得到各个水样的有机组分如图 2. 可以看出,原水、膜前水、膜滤出水中的 DOM 均以憎水酸(HOA)为主要,其次为荷电亲水性物质(HiM). 这是由于原水为长江水,符合河流水体(外源性)DOM 的化学分级分布,具有 HOA 和 HiM 比重突出的特征. 比较其他 DOM 成分,憎水酸(HOA)、弱憎水酸(WHOA)以及荷电亲水物质(HIM)变化均不明显. 表明混凝工艺还存在较大的优化空间. 憎水中(HON)的含量在过膜后有轻微的下降,而憎水碱(HOB)的变化最大,由最初的 12.38% 下降至 8.87%. 由此可知,PVC 超滤膜对憎水碱和憎水中均具有一定的去除效果,可能与膜污染的形成有关.

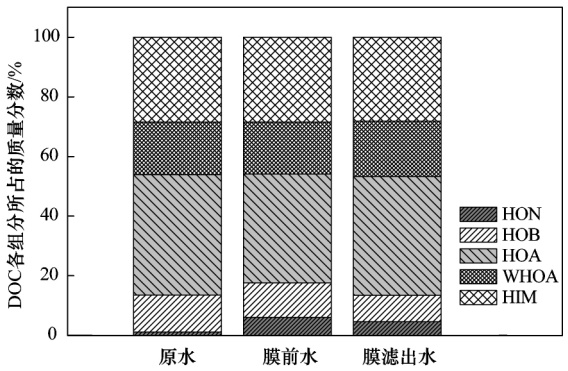

图 2　原水、膜前和膜滤出水各有机组分所占质量分数

Fig. 2　Mass fraction of the components of the DOM in three kinds of water samples

2.1.3　三维荧光图谱分析

经过三维荧光分析,原水、膜前水以及膜滤出水的有机物谱图如图 3 所示. 由图 3 可知,原水、膜前水与膜滤出水中均主要含有 3 类物质,这 3 类物质主要位于以下 3 个区域: E_X < 250 nm, 330 nm <

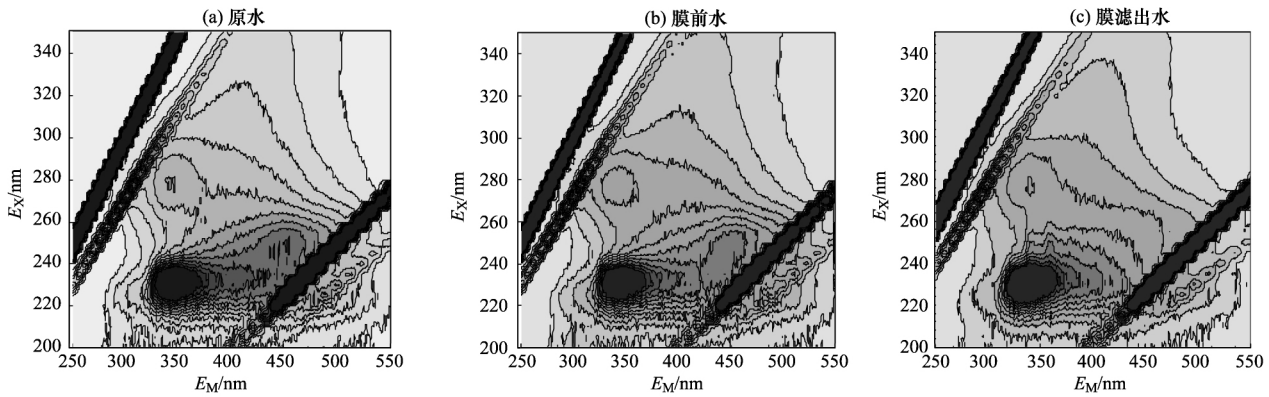

图 3　原水、膜前和膜滤出水的 EEM 谱图

Fig. 3　EEMs of the raw water and water samples before/after the membrane filtration

E_M <380 nm 区域;E_X <250 nm,E_M >380 nm 区域以及 E_X >250 nm,E_M <380 nm 区域. 通过文献[14]的研究可知,这 3 类物质分别为芳香性蛋白质Ⅱ类物质、富里酸类以及 SMP(可溶性微生物代谢物). 在这 3 类物质中,芳香性蛋白质Ⅱ类物质含量最高,荧光响应最强,其次为 SMP(可溶性微生物代谢物)和富里酸类有机物. 经过超滤膜处理后,此 3 类有机物的浓度均大大降低,特别是富里酸,荧光响应强度大幅度减弱,几乎完全消失. 由此可见,此 3 种有机物均可能形成膜污染.

2.2 膜污染成因机制探析

2.2.1 表观形貌 SEM 表征

采用扫描电镜分别放大1 000和 500 倍,观察清洗后膜丝的表面和截面(图 4),膜丝表面的条纹纹路清晰可见. 超纯水浸泡后,膜表面仍然附着一些细小的颗粒状物质,因此仅仅可能清洗掉了膜丝表面松散的污染物,而对膜丝内部几乎无清洗作用. HCl 浸泡后,膜丝外表层基本无明显的点状污染物,但内表面清洗效果有限. NaOH 浸泡对膜表面清洗效果不如 HCl,但膜内清洗效果显著,大部分膜孔清晰可见,优于超纯水和 HCl 浸泡.

2.2.2 洗脱液的基本组分分析

取生产试验中的污染膜分别采用超纯水、酸和碱浸泡 24 h,对洗脱液进行成分分析,结果见表 4. 超纯水洗脱液的 DOC 为 0.766 mg/L,UV_{254}为 0.016 cm^{-1},碱洗后 DOC 为 6.838 mg/L,UV_{254}为 0.109

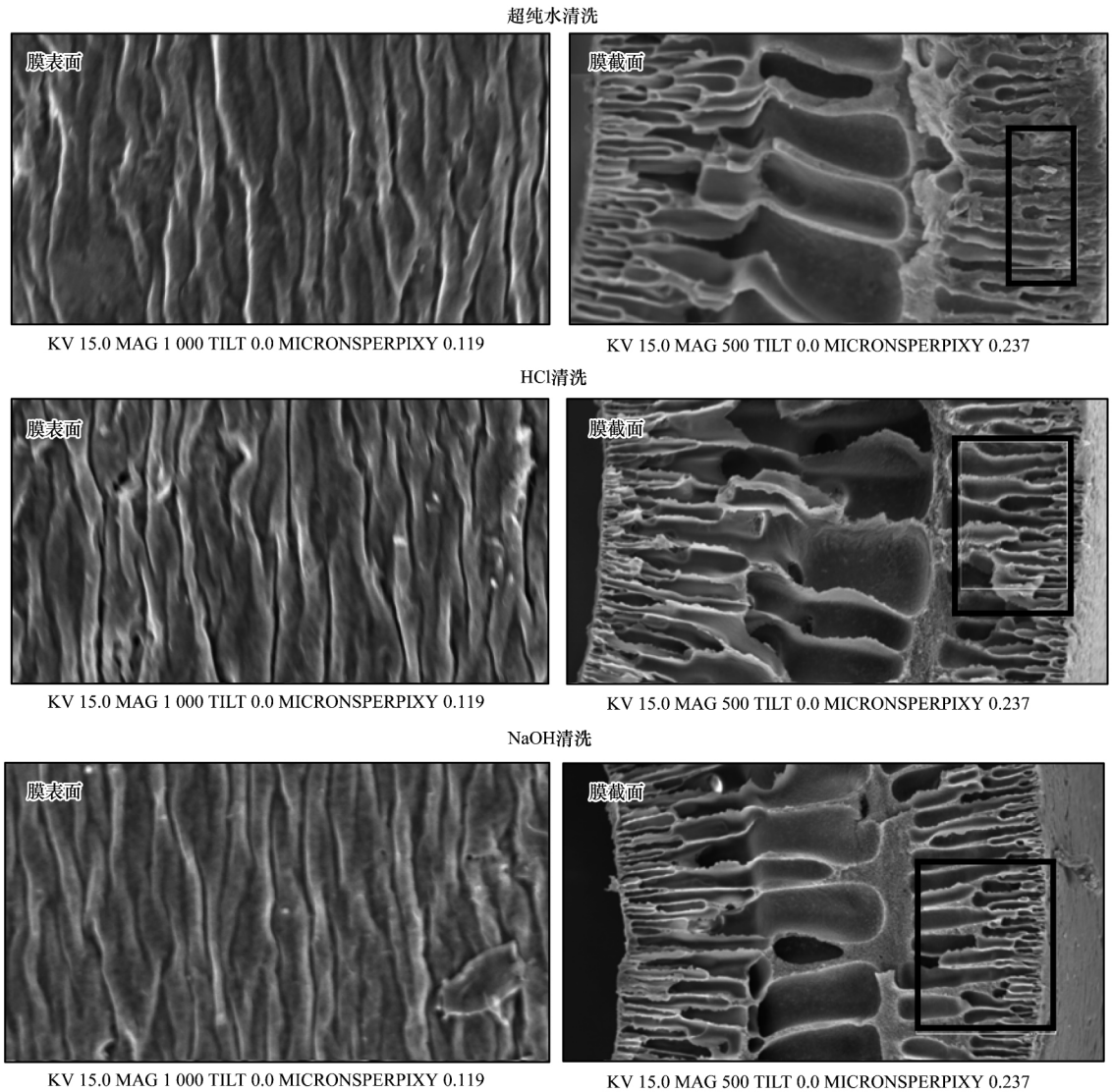

图 4 清洗后膜表面和截面的 SEM 图

Fig. 4 SEM of the surface and the cross of the UF-membrane after cleaning

表 3　洗脱液的成分组成/mg·L^{-1}

Table 3　Composition of the extracted solution after cleaning/mg·L^{-1}

组成	MilliQ 水	pH = 2(HCl)	pH = 12(NaOH)
DOC	0.766	1.405	6.838
总 Si	0.99	0.53	7.99
总 Fe	0.023	2.57	0.034
总 Al	0.13	0.82	0.30
总 Mn	ND	0.72	ND
总 Ca	1.19	4.32	ND
总 Mg	0.098	0.75	ND
UV_{254}/cm^{-1}	0.016	0.141[1)]	0.109

1) UV_{254}的测定受 Fe 干扰

cm^{-1},酸洗后 DOC 为 1.405 mg/L,UV_{254}为 0.141 cm^{-1}.碱洗后洗脱液的 DOC 比超纯水和酸浸泡后分别增加了 6.072 mg/L和 5.433 mg/L.酸和碱洗脱液中离子含量最高的分别为 Ca 和 Si. Ca 和 Si 可能是污染膜的主要无机元素.HCl 能较好地清洗 Ca,而 Si 可以由碱洗洗脱,NaOH 清洗去除有机物的效果更好,与以往研究结果一致[15,16],可以考虑酸碱组合清洗.因此,根据由外至内的方法,膜清洗较优的次序为:先用 HCl 清洗,再用 NaOH 清洗.

2.2.3　洗脱液三维荧光图谱分析

对超纯水、强酸和强碱清洗污染膜的洗脱液进行三维荧光分析,如图 5 所示.由图 5 可知,超纯水浸泡对膜污染的清洗效果较差,仅能洗脱少量芳香性蛋白质Ⅱ类有机物.酸和碱对膜污染的清洗效果较好,洗脱液中芳香性蛋白质Ⅱ类有机物含量较高,其次为 SMP 和富里酸类有机物.碱清洗液可以有效地去除蛋白质类污染,使其从膜表面剥离.碱性条件下,去除有机物的效果最好,其次为酸.这与 2.1.3 节中的结果相一致,说明过膜后减少的有机物均成为了膜污染的因素,而通过适当的化学药剂清洗能够洗脱部分膜污染.

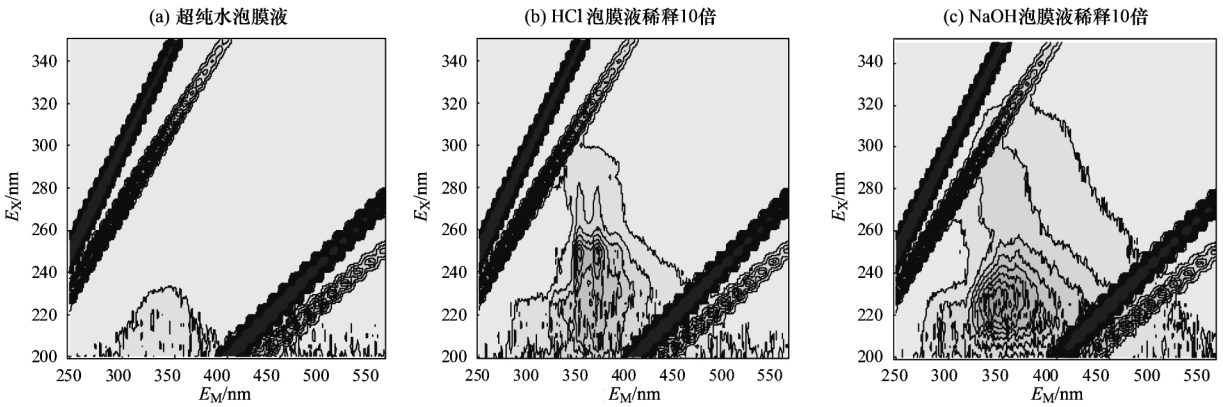

图 5　洗脱液的 EEM

Fig. 5　EEMs of the extracted solution after cleaning

3　结论

(1) 通过对江苏芦泾水厂水质分析可知,原水有机物以 HOA 和 HIM 为主体,三维荧光分析显示有机物以芳香性蛋白质Ⅱ类物质为主,SMP 和富里酸为辅.PVC 合金膜能很好地降低水的浊度,基本在 0.1 NTU 水平,同时能截留部分有机物.

(2) 结合扫描电镜和污染膜洗脱液的成分分析表明,膜污染是由无机离子和有机物共同作用造成的.Ca 和 Si 是污染膜的主要无机元素,而芳香性蛋白质Ⅱ类、SMP 和富里酸类有机物为膜污染的主要有机物质.NaOH 能够有效去除有机污染及氧化硅,而盐酸可以去除部分有机物,同时能够去除钙离子.两者结合,能有效地清除膜内外表面的污染物,故针对该水厂水质最佳的清洗方式应为:先酸洗后碱洗的组合方式.

参考文献:

[1] 董秉直,曹达文,范瑾初.膜技术应用于净水处理的研究和现状[J].给水排水,1999,**25**(1):28-31.

[2] 孙丽华,李星,杨艳玲,等.浸没式超滤膜处理地表水除污染效能试验研究[J].膜科学与技术,2010,**30**(1):69-72.

[3] Wei Y, Ydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **220**(1): 5043-5050.

[4] Carroll T, King S, Gray S R, *et al*. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment [J]. Water Research, 2000, **34**(11):2861-2868.

[5] Howe K J, Clark M M. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters [J]. Environmental

Science and Technology, 2002, **36**(16):3571-3576.

[6] Kimuraa K, Hanea Y, Watanabe Y, *et al*. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water [J]. Water Research, 2004, **38**(1/2):3431-3441.

[7] Kim H C, Dempsey B A. Effects of wastewater effluent organic material on fouling in ultrafitration [J]. Water Research, 2008, **42**(13):59-68.

[8] 马玉,黄娟,王世和,等. 混凝剂投加对膜污染及除磷效果的影响[J]. 水处理技术,2010,**36**(3):74-77.

[9] 李卫民,张宏伟. 膜污染控制及其清洗方法的研究[D]. 天津:天津大学,2007.

[10] 康华,何文杰,王胜江,等. PVDF 膜污染及清洗试验研究[J]. 给水排水,2008,**34**(4):2-16.

[11] 魏群山. 水体溶解性有机物(DOM)的分级表征与混凝去除机理[D]. 北京:中国科学院生态环境研究中心,2007.

[12] Jia Y T, Chen Z L, Yang Y L, *et al*. Consecutive chemical cleaning of fouled PVC membrane using NaOH and ethanol during ultrafiltration of river water [J]. Water Research, 2010, **44**(1): 59-68.

[13] Khatib K, Rose J, Barres O, *et al*. Physico-chemical study of fouling mechanisms of ultrafiltration membrane on Biwa Lake [J]. Journal of Membrane Science, 1997, **130**(1/2):53-62.

[14] Chen W, Weaterhoff P, Leenheer J A, *et al*. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(24):5701-5710.

[15] 莫罹,黄霞,吴金玲,等. 混凝-微滤膜净水工艺的膜污染特征及其清洗[J]. 中国环境科学,2002,**22**(3):258-262.

[16] Guo X Y, Li Q L, Hu W L, *et al*. Ultrafiltration of dissolved organic matter in surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2009, **327**(1/2):254-263.