

混凝-微滤膜净水工艺的膜污染特征及其清洗

莫 罹¹, 黄 霞¹, 吴金玲¹, 张力平² (1.清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2.北京林业大学工学院, 北京 100085)

摘要: 通过对膜表面形貌的观察、不同清洗方法对膜通透性恢复效果的评价以及化学洗脱液的成份分析, 对混凝-微滤膜工艺中的膜污染特征和膜污染的清洗进行了研究. 结果表明, 污染膜的外表面是微生物污染、有机污染和无机污染相互作用而形成的, 内表面以微生物污染为主. 碱洗能去除大部分的微生物和有机污染物, 对膜内、外表面的清洗效果显著; 而酸洗对膜表面的无机垢体清除效果较为显著. 膜面溶解性有机污染物以小分子量为主, 无机污染元素主要是Ca.

关键词: 混凝-微滤膜工艺; 膜污染; 膜清洗; 水净化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2002)03-0258-05

Characteristics of membrane pollution and its cleaning in a coagulation-microfiltration combination process for water purification. MO Li¹, HUANG Xia¹, WU Jin-ling¹, ZHANG Li-ping² (1.State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.Engineering College, Beijing Forestry University, Beijing 100085, China). *China Environmental Science*. 2002,22(3): 258~262

Abstract: By observation of the surfaces of the membrane, evaluation of the recovery effect of the membrane permeability with various cleaning methods and analysis of the component of the chemical cleaning liquid, characteristics of membrane pollution and its cleaning in a coagulation-microfiltration combination process were studied. Results showed that the pollution on the exterior surface of membrane was formed by microorganism and the integrated action of inorganic and organic matters, while that on the inner surface, the pollution was mainly due to microorganism. Alkaline cleaning could remove most of the microorganism and organic pollutants formed on both the exterior and inner surfaces of the membrane with marked cleaning effect, while acid cleaning was more marked to remove the inorganic pollutants. The majority of soluble organic pollutants on the membrane surface had low molecular weight, and Ca was the major inorganic element.

Key words: coagulation-microfiltration combination process; membrane pollution; membrane cleaning; water purification

传统的给水工艺对有机污染物质不能有效地去除,同时还存在着处理效果不稳定,采用氯消毒会产生有害的消毒副产物等问题.因此发展新的安全饮用水处理工艺十分必要.

膜分离应用于给水处理,出水水质优质稳定、安全性高,且流程短、易自动控制,因此膜分离被认为是当今获得优质安全饮用水的重要技术之一^[1].微滤膜和超滤膜操作压力低,通量大;膜过滤能够有效地去除悬浮物和细菌;与其他工艺相结合的膜组合工艺(如混凝-膜组合工艺、PAC-膜工艺)能够进一步增加对有机物的去除,而成为给水处理研究领域中的热点^[2-4].膜污染

问题是影响膜应用的关键问题,本文主要考察了混凝-微滤膜工艺中膜污染的特征,并对膜污染进行了清洗.

1 试验装置与方法

1.1 工艺流程

试验所用的混凝-微滤膜工艺流程参见文献[3].

原水由进水泵吸入混合池,与来自储液箱的混凝剂溶液混合(约 1min),然后通过溢流进入置有

收稿日期: 2001-09-06

基金项目: 清华大学“985”重点项目(0821002600)

微滤膜的过滤水槽,在抽吸泵的抽吸作用下经膜过滤后形成过滤出水.采用的微滤膜为聚乙烯中空纤维膜,孔径为 0.1mm,过滤面积为 1m^2 .混凝剂为聚合氯化铝(PAC),通过烧杯混凝试验^[3],优选 PAC 投加量在 $2\sim 3\text{mg/L}$.抽吸泵采用间歇运行方式,即抽吸 15min,然后停抽 2.5min,循环进行.膜组件下设有曝气管,在抽吸泵停抽期间开始启动,以冲洗抽吸阶段积累在膜表面的沉积物.

试验装置处理能力约为 $0.3\sim 0.5\text{m}^3/\text{d}$.以清华大学校内河水进行稀释作为试验原水,连续运行约 40d.膜比通量值从初始 $15.0\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{m-H}_2\text{O})$ 降低到约 $2.5\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{m-H}_2\text{O})$.对污染膜的表观特征进行了观察,并对膜污染的物理和化学清洗效果以及洗脱液的成份进行了分析.

1.2 污染膜的表观特征分析

从污染后的膜组件截取一段污染膜丝,干燥后喷镀金膜,采用扫描电镜(HITACHI,S-570)对污染膜内外表面的微观特征进行观察.

采用场发射扫描电镜(JSM-6310F)FESEM-X 射线能谱仪 EDS [link ISIS EDS (oxford)]进一步对膜表面的特征污染物进行分析.

1.3 膜污染的清洗方法与效果评价

1.3.1 清洗步骤 对混凝-微滤膜工艺连续运行 40d 污染后的膜组件用清水过滤清洗:以自来水作为反应器进水,连续出水,出水泵维持最大抽吸量;曝气清洗:停止进出水,加大曝气量,对膜表面进行冲刷;次氯酸钠碱洗:将膜组件浸泡在 2‰次氯酸钠溶液 24h,维持曝气;盐酸酸洗:将膜组件浸泡在 2%盐酸溶液中 2h,维持曝气.

1.3.2 清洗效果评价 通过扫描电镜(SEM)观察膜丝表面微观形貌在各步清洗后的变化来定性评价各步清洗方法对膜污染的清洗效果.

完成各步清洗后,进行清水通量试验,测定不同操作压力下的清水膜通量,并换算为 20 时的膜通量.用标准温度 20 单位水头的膜比通量大小来定量评价膜污染的清洗效果,并与新膜作比较.

1.4 污染洗脱液成份分析

对化学清洗中洗脱下来的化学洗脱液的有

机物含量(TOC、 UV_{254})进行测定.并用 UF 膜过滤的方法对洗脱液中的溶解性有机物的分子量分布进行分析.

洗脱液中的无机污染元素的测定采用原子吸收分光光度计法(Aalytic Jena AG AAS 6)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP).

2 结果与讨论

2.1 膜污染特征

2.1.1 污染膜的表观形貌 将污染后的膜组件从反应器中取出,观察其表观形貌.发现膜丝表面呈浅黄色,膜丝两端 1/8 处有很多深褐色和黑色的黏稠状污泥,用手可以抹掉,膜丝的其他部分积泥较少.因为膜丝两端受到的水力冲刷作用比较小,所以积泥较多.膜丝上布满深黄色的直径为 1mm 左右的小点,疑为是由铁或锰的氧化物、氢氧化物结垢形成.

进一步采用 SEM 对膜丝外、内表面进行观察,可以清晰地看到膜丝外表面已经完全见不到膜孔,被一层较厚的污染层所覆盖,污染层表面粗糙.其上散布有浅色的点状物质.放大 3000 倍后可看到膜丝最外面散布着未成团的微生物个体,球菌、杆菌、真菌;还有一些尺寸量级更小的点,推测可能含有无机结垢物质.

放大 2000 倍看,膜丝的内表面有一层较薄的深色黏性物质,仍然可见部分膜孔.内表面上附着有一些单个或成团的微生物,包括球菌、杆菌,还有真菌(从带有特征花纹的孢子可以推断出真菌),菌体之间连有一些细长丝,推测可能是由细菌分泌物形成的;部分细菌形成了较大的菌胶团.膜丝内表面污染以微生物污染为主.

试验中采用的微滤膜的孔径为 0.1mm,而细菌的尺度在 1mm 左右.从理论上讲,由于膜的截留,内表面不会出现细菌.但从试验中膜内表面观察到微生物污染,推测可能是膜过滤组件内部未严格消毒,部分溶解性有机物可以穿过膜,在膜丝内侧为微生物的生长提供了养料,使膜丝内表面出现了微生物污染;膜丝由于孔径分布存在一定

的不均匀性,会有少数大于膜标称孔径的微孔;存在一些直径比较小的细菌,如有研究报道过一种直径为 0.25~0.3mm、长度 0.6~1.0mm 的细菌可通过 0.22mm 的膜;也有人认为细菌在特定的生长阶段可能较小,或者细菌发生了变形,使它通过了小孔径的膜^[4].在试验中,推测前两种原因是造成膜内表面微生物污染的主要原因.

2.1.2 膜表面垢体污染物质的 FESEM-EDS 分析 采用 FESEM-EDS 对膜表面出现的特征垢体物质进行观察可看到,粗糙的污染层外表面分布着不同形状大小的边缘有棱角的、形状不规则的块状垢体物质,较大的有 2~3mm,较小的呈点状.分别对这两种垢体污染物质进行成分分析,FESEM-EDS 分析得到 X 射线能谱图和各元素组成(表 1).

表 1 无机元素组成

Table 1 Element composition of membrane foulant		
元素	质量百分数(%)	原子个数百分数(%)
Na	12.05	15.75
Mg	6.44	8.07
Al	4.78	5.32
Si	18.73	20.12
P	29.95	29.05
Cl	6.31	5.34
Ca	21.74	16.35

注: 由于膜丝预处理时喷镀的碳膜会干扰碳元素的定量,
表 1 中未计入碳元素的含量

膜表面的污染层是由无机物质和有机物质相互作用形成的.

从表 1 中可看出,无机元素 Ca 和 Si 含量较高,说明无机污染物中钙盐、SiO₂ 和硅酸盐胶体物质较多.有文献报道无机元素 Ca 是形成膜污染的重要元素;SiO₂ 和硅酸盐胶体物质是造成膜污染的主要无机物质.污染物中还含有一些 Al 元素,推测主要来自混凝-膜工艺中的 Al 盐混凝剂.

另外,还发现污染物质中含有较多的元素 P,推测可能是因为原水中含有较难溶的磷酸盐.污染物中还含有一些 Na、Mg、Cl 元素.

由能谱图和表 1 可以看出,较小的点状垢体

物质元素组成与较大的块状结垢污染物之间并没有明显差异,推测较大的垢体物质是由较小的垢体物质逐渐长大而成.

2.2 膜污染的清洗

2.2.1 膜丝表面形貌的变化 污染膜经过各步清洗后,由 SEM 观察膜丝的外表面和内表面,采用清水的物理清洗对膜丝外表面松散的污染层(尤其是散布的微生物污染)起到了一定的清洗作用,但对内表面清洗作用不显著.

采用次氯酸钠碱洗后,膜丝外表面污染层厚度减小许多,显露出一些膜孔,但仍糊有一层黏性物质;外表面上的块状垢体物质并没有减少,碱洗对垢体污染物质的去除效果不明显.膜内表面清洗效果显著,较清洗前微生物数量减少很多,但仍有分散的菌落附着在内表面,膜孔已清晰可见.

盐酸清洗后,膜丝外表面凝胶层变薄,成为不连续分布,大部分膜孔显露;少数单个菌体仍残留在膜丝外表面;而块状、点状垢体污染物质明显减少.盐酸清洗对无机垢体污染物质的去除效果较好.酸洗后内表面同碱洗后相差不大.

2.2.2 清洗后膜通量的恢复 各步清洗后,进行清水通量试验,以单位水头下 20 时的膜比通量为评价指标,评价各步清洗后膜通透性能的恢复,并与新膜相比较(图 1).

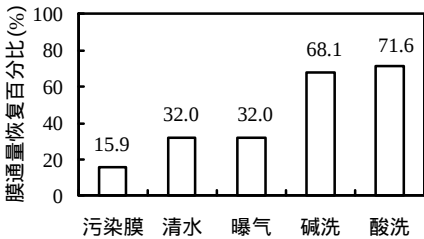


图 1 各步清洗后膜通透性的恢复

Fig.1 Comparison of recovery of fraction of the membrane filterability with different wash methods

从图 1 可以看出,污染后膜通量仅有初始通量的约 16%,清水过滤清洗后膜通量为初始通量的 32%,因此清水过滤清洗可以使膜通透性恢复约 15%;随后的连续曝气对污染膜过滤性能的恢

复作用不明显.化学清洗方法中,碱洗效果显著,可以使膜通透性恢复 35%以上,酸洗的恢复效果仅有 2%~3%.

物理清洗能够清除膜表面松散的污染层(污泥层),而碱洗可以清除膜外表面大部分的微生物和有机污染,以及膜内表面以微生物污染为主的污染;酸洗能够清除大部分的无机污染物.对应各步清洗后膜通透性的恢复,可以推测出,在试验工艺条件下,有机污染和微生物污染对膜过滤阻力的贡献较无机污染大.

2.3 膜污染的化学洗脱液成分分析

2.3.1 洗脱液的有机和无机成分组成 对碱洗和酸洗后的洗脱液进行成分分析,结果见表 2.

表 2 洗脱液的成分组成(mg/L)

Table 2 The composition of the extracted solution during chemical cleaning (mg/L)		
组成	碱洗液	酸洗液
TOC	10.18	4.80
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.14	0.008
Ca	6.29	175.46
Mg	16.45	24.64
Fe	0.40	4.04
Al	0.45	1.51

注: Si 元素受试验条件所限未测定

从表 2 可看出,碱洗液中的 TOC 为 10.18mg/L, UV₂₅₄ 为 0.141cm⁻¹,通过碱洗清除的 TOC 和 UV₂₅₄ 分别占化学可清洗总 TOC 和 UV₂₅₄(酸洗清除的 TOC、UV₂₅₄ 与碱洗清除的 TOC 和 UV₂₅₄ 之和)的 68%和 95%,而对主要的无机污染元素 Ca,酸洗清除的占化学可清洗总量的 88%.

化学洗脱液的 TOC 总量为 14.98mg/L.由此计算出膜表面附着的化学可清洗的有机污染物含量为 749mg/m².由于在清水清洗过程中,部分有机污染物会被洗脱,因此膜表面实际附着的总有机污染物的含量将大于这个值.

无机元素中,Ca 是最主要的污染元素(未计入 Si 元素).在试验中是将清华大学校内河水用自来水稀释后作为试验原水,由于清华自来水硬

度高,因此 Ca 成为膜表面的主要无机污染物质. 2.3.2 有机污染物质的分子量分布 将化学洗脱液的 pH 值调至 7,测定溶解性有机污染物的分子量分布(以 TOC 和 UV₂₅₄ 为评价指标)(图 2).由图 2 可看出,洗脱液中的溶解性有机物,分子量小于 600 的约占 50%;且 UV₂₅₄ 所代表的腐殖类物质分布同 TOC 类似,分子量小于 600 的占多数.

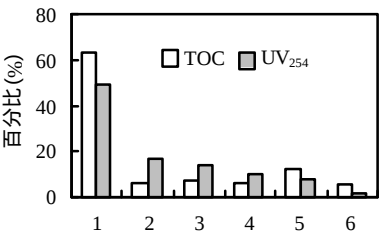


图 2 化学洗脱液溶解性有机物分子量分布 (TOC 和 UV₂₅₄)

Fig.2 The molecular weight distribution of soluble organics in the chemical extracted solution (TOC and UV₂₅₄)

1.600D 以下 2.600D~1kD 3.1kD~1kD 4.4kD~20kD
5.20kD~50kD 6.50kD 以上

在混凝-微滤膜工艺中,大分子量的有机物因为混凝作用而沉淀下来,较大分子量的有机物由于混凝的作用形成矾花,沉积在膜表面,而小分子的可溶性物质如腐殖酸类物质成为造成膜凝胶层污染的主要有机物质.类似的结果在其他研究中也有报道,如 Veronique^[5]在进行混凝-膜组合工艺试验时,也认为 TOC 中高分子量的部分能参与混凝,低分子量的部分会造成膜的污染.

3 结论

3.1 通过对混凝-微滤膜工艺连续运行后膜污染特征的观察,发现膜丝外表面污染严重,是微生物污染、有机物和无机污染相互作用共同形成的.

3.2 采用不同的清洗方法对污染膜进行了清洗.各步清洗后的 SEM 观察表明,采用清水的物理清洗主要清除膜外表面连接松散的污染层;碱洗能够清除膜内、外表面的微生物和有机物,清洗效果显著;酸洗对膜外表面的无机垢体物的去除

效果较为显著.

3.3 通过分析各步清洗后膜通透性的恢复情况,发现碱洗对膜通透性能的恢复贡献最大.

3.4 化学清洗后洗脱液的成分分析表明,碱洗能去除大部分的有机污染物,占化学洗脱液总 TOC 的 68%,而无机污染物质主要是由酸洗去除的.溶解性有机污染物质以小分子量物质占多数;无机污染元素主要为 Ca.

combination with PAC for NOM and SOC's removal [J]. Desalination, 1998, 117: 219-231.

- [3] 莫 耀,黄 霞,李 琳.混凝-微滤膜净化微污染水源水的研究[J]. 给水排水,2001,27(8):12-15.
- [4] Madaeni S S. Review paper: The application of membrane technology for water disinfection [J]. Wat. Res., 1999, 33(2): 301-308.
- [5] Veronique Lahoussine-Turcaud, Mark R Wiesner, Jean-Yves Bottero, *et al.* Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water [J]. Journal AWWA, 1990, 82 (12): 76-81.

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] Thomas Lebeau, Claire Lelievre, Herve Buisson, *et al.* Immersed membrane filtration for the production of drinking water:

作者简介:莫 耀(1973-),女,湖南湘潭人,清华大学环境科学与工程系在读博士生,主要从事膜法水处理技术方面的研究工作.发表论文 3 篇.

瑞典人类环境杂志《Ambio》创刊 30 周年

1972 年在斯德哥尔摩召开了联合国人类环境会议,1992 年在里约热内卢召开了联合国环境和发展大会,2002 年 9 月 2~11 日将在南非约翰内斯堡召开关于可持续发展的世界峰会.峰会将重点关注实行 21 世纪议程和其他里约协议的进展.

在 1972 年联合国斯德哥尔摩人类环境会议上瑞典皇家科学院创办了《Ambio》杂志,此后该杂志就成为及时刊载有关环境问题文章的前沿.创办初期,在瑞典皇家科学院内是存有争议的,该刊 2002 年 2 月号刊载主编 Elisabeth Kessler 的卷首语,对当初发起并勇于坚持办刊的人表示感谢.

过去 30 年《Ambio》杂志始终努力向发展中国传播科学信息.在经费上得到瑞典国际开发署的支持.在 1993 年,开始出版《Ambio》中文版,网址: <http://www.ambio-chinese.com>.

《Ambio》杂志中文版的成功多半归功于中国科学院少数编辑人员的努力.2002 年《Ambio》杂志将出 8 期,其中有 3 期专辑.

江 刚 摘自《Ambio》, February 1(2002)

《中国环境科学》编辑部迁址通知

《中国环境科学》编辑部已于 2001 年 3 月 9 日由国家环境保护总局院内(北京市西直门内南小街 115 号)迁至国家环境保护总局核安全中心 611 室(西直门桥东北,紫竹大厦南侧).

通讯地址:北京市海淀区红联南村 54 号 邮政编码: 100088 电话、传真: 010-62215145

《中国环境科学》编辑部