

微粒子辅助过滤控制膜污染

苏雪梅, 武春瑞, 吕晓龙*, 王 暄, 贾 悦, 陈华艳, 高启君

(中空纤维膜材料与膜过程国家重点实验室培育基地, 天津工业大学 生物化工研究所, 天津 300160)

摘要: 基于微粒子辅助过滤原理, 提出了一种新型膜污染控制方法, 通过在膜表面形成一层疏松滤饼层控制膜污染. 通过向原水中加入硅藻土颗粒, 使其在膜表面形成一层疏松滤饼层, 防止污染物直接在膜表面形成致密性滤饼层导致膜通量急剧衰减, 从而达到缓解、控制膜污染的目标; 进行周期性气-液混合清洗后, 膜与硅藻土颗粒同时得到清洗再生. 实验通过加入不同量、不同粒度硅藻土粒子验证膜污染控制效果. 结果表明: 硅藻土助滤剂对超滤过程膜污染控制效果与助滤剂粒径大小以及投加量有关. 加入适量较大粒径助滤剂可有效降低过滤阻力, 提高膜通量. 而助滤剂粒径过小或投加量过多反而会增大过滤阻力, 加剧通量衰减. 投加 2.0 g/L 粒径为 35 μm 的硅藻土助滤剂为实验最佳条件, 可使相对膜通量和通量恢复率分别提高 9% 和 8%.

关键词: 膜污染; 超滤; 助滤剂; 膜通量

中图分类号: TM 344.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-8924(2013)04-0068-05

超滤(UF)技术已越来越多地运用于饮用水处理^[1-5], 以及污水处理^[6]. 随着超滤技术日益广泛的应用, 膜污染问题越来越引起研究者的注意. 膜污染不仅影响膜的稳定运行, 使膜通量大幅衰减, 而且缩短膜的使用寿命, 加速膜的更换频率, 因此, 膜污染成为制约膜分离技术推广应用的关键问题.

在超滤过程中, 随着操作时间的延长, 膜表面存在由被处理料液中的微粒、胶体粒子和溶质大分子等所形成的一层沉积层, 引起膜通量下降的可逆或不可逆的污染现象^[7]. 本文针对超滤过程中的膜污染问题, 将助滤剂引入超滤过程, 建立一种膜污染控制新方法. 如图 1 所示, 在膜分离过程中, 利用助滤剂微粒在膜面微孔处的架桥行为, 在膜表面形成相对疏松的可控滤饼层, 避免由胶体等污染物直接附着在膜表面而形成难于清洗的致密污染层. 在助滤剂辅助超滤过程中, 在膜表面就地实现多介质过滤, 通过对由助滤剂形成的疏松滤饼层进行恢复与更

新, 在膜清洗时同时多介质再生, 提高系统的纳污能力, 延缓膜污染, 开发无化学药剂添加的高通量膜过滤工艺.

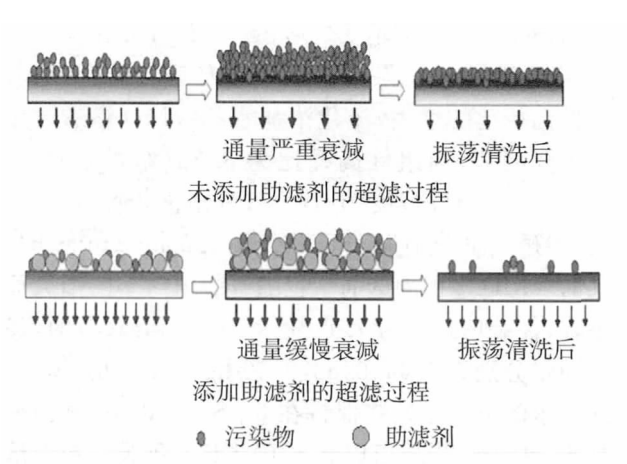


图 1 添加与未添加助滤剂的超滤膜表面滤饼层形态
Fig. 1 Schematic description of cake surface with and without filter-aid

收稿日期: 2012-11-21; 修改稿收到日期: 2012-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(21106100, 21176188); 教育部博士点基金(20111201110004); 天津市应用基础及前沿技术研究计划(11JCYBJC04700, 12JCQNJC05500)

第一作者简介: 苏雪梅(1988-), 女, 天津市人, 硕士生, 主要从事膜法水处理技术研究, E-mail: yoya_22@yahoo. cn. * 通讯作者, E-mail: luxiaolong@263. net

1 实验部分

1.1 实验材料及药品

1.1.1 超滤膜组件

实验所用膜材料为天津工业大学生物化工研究所制备的聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维亲水膜。膜壁厚 0.20 mm, 外径 1.0 mm, 孔径 0.10 μm 。膜组件长度 24 cm, 装填密度为 9.0%, 有效膜面积为 0.075 m^2 。

1.1.2 实验原水水质

实验过程所用原水为天津东郊污水厂二沉池出水。原水浊度值为 2.85 NTU, COD_{cr} 值为 43 mg/L。

1.1.3 助滤剂

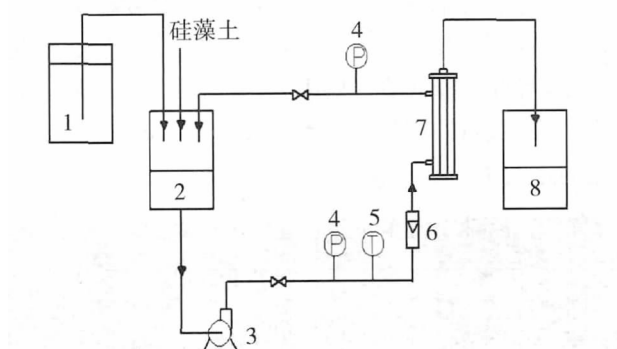
实验过程中所使用的硅藻土助滤剂是由青岛拓盛硅藻土有限公司生产。硅藻土助滤剂规格如表 1 所示。

表 1 助滤剂参数
Table 1 Parameters of filter-aid

助滤剂型号	硅藻土 (细粒度)	硅藻土 (中粒度)	硅藻土 (粗粒度)
粒径/ μm	15	25	35
渗透率/Darcy	0.26	3.25	7.8

1.2 超滤实验装置及运行

实验装置如图 2 所示。



1. 储液罐; 2. 原水罐; 3. 离心泵; 4. 压力表;
5. 温度计; 6. 流量计; 7. 膜组件; 8. 产水罐

图 2 超滤实验装置图

Fig. 2 Experimental apparatus

将 4.0 L 原水置于原水箱和储液罐中, 向储液罐中的原水直接投加硅藻土助滤剂, 温度维持在 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 。原水自下而上进入组件壳程, 通过调节进出口阀门的进、出液流量来调节膜组件跨膜压差使之恒定在 0.040 MPa, 料液流速保持在 0.055 m/s。实验过程中, 不断补充原水, 使储液罐中的原水体积

保持恒定。

1.3 实验方法

实验采用直接混入的方式向原水中投加助滤剂。实验以膜通量 J 与膜初始通量 J_0 的比值 J/J_0 (相对通量) 的变化来表征通量的衰减情况。实验以 40 min 为一个过滤周期, 每周停止后, 对膜组件进行气-液混合清洗, 并用筛网对清洗出的浓水进行过滤, 回收助滤剂。

使用 COD 微波消解仪(青岛科迪博电子科技有限公司)对水样进行 COD_{cr} 的测定。使用浊度仪(HACH-2100P)对水样浊度进行监测。使用扫描电镜(SEM, JSM-6460LV, Japan)观察膜表面污染物及助滤剂形态。

1.4 分析方法

1.4.1 阻力分析方法

根据达西定律^[8]可得:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R} \quad (1)$$

本实验主要考虑膜固有阻力 R_m 、滤饼层阻力 R_c 以及有机污染阻力 R_o 三部分, 因此式(1)可以改写为:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c + R_o)} \quad (2)$$

式中, J 代表膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; ΔP 代表跨膜压差, MPa; μ 是在操作温度下的滤液黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; R 是过滤总阻力, 其组成部分有 R_m 、 R_c 和 R_o , 其单位均为 m^{-1} 。

利用纯水通量 J_w , 由式(3)求得膜的固有阻力 R_m :

$$R_m = \frac{\Delta P}{J_w} \quad (3)$$

利用实验运行 40 min 时的通量, 由式(1)求实验过程总阻力 R 。

对进行 40 min 超滤的膜组件进行振荡, 并用蒸馏水进行反复冲洗以去掉膜表面滤饼层, 再对冲洗后的膜进行纯水超滤, 由式(1)求可逆污染阻力 R_f 。

由式(4)求滤饼层阻力 R_c :

$$R_c = R - R_f \quad (4)$$

由式(2)求有机污染阻力 R_o 。

2 实验结果与讨论

2.1 硅藻土粒度对助滤剂辅助超滤过程通量的影响

将 3 种不同粒度硅藻土分别加入原水中, 投加

量均为 1.0 g/L,与不加助滤剂的超滤过程进行对比,考察实验过程中不同粒度硅藻土助滤剂对超滤过程中膜污染的控制效果,结果如图 3 所示。

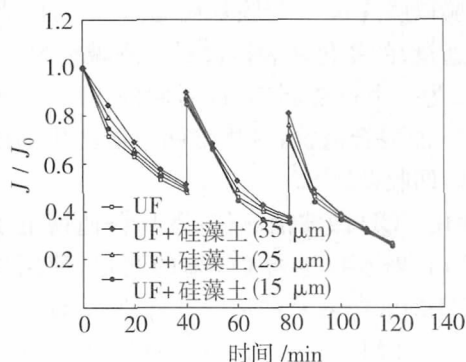


图 3 硅藻土粒度对过程相对通量衰减及恢复的影响

Fig. 3 Normalize flux version time with raw water and raw water with different diatomite size addition

如图 3 所示,相对通量随时间有所衰减,经过气-液混合清洗后有一定恢复。投加粒度为 15 μm 的硅藻土助滤剂后,对膜污染的控制效果并不明显,相对通量衰减趋势与不加助滤剂的 UF 过程基本一致。而加入 25 μm 和 35 μm 硅藻土助滤剂可有效降低相对通量的衰减,经过气-液混合清洗后,两个周期相对通量值可分别恢复至 0.88、0.76(25 μm)和 0.90、0.81(35 μm),未加助滤剂的 UF 过程各周期相对通量值恢复至 0.85、0.70。

从以上结果可以看出,投加具有适当粒度的助滤剂可有效缓解通量衰减,提高通量恢复率,其中,35 μm 硅藻土助滤剂具有最佳膜污染控制效果,其原因可利用膜过滤阻力来分析。表 2 列出了硅藻土

粒径对膜过滤阻力的影响情况。

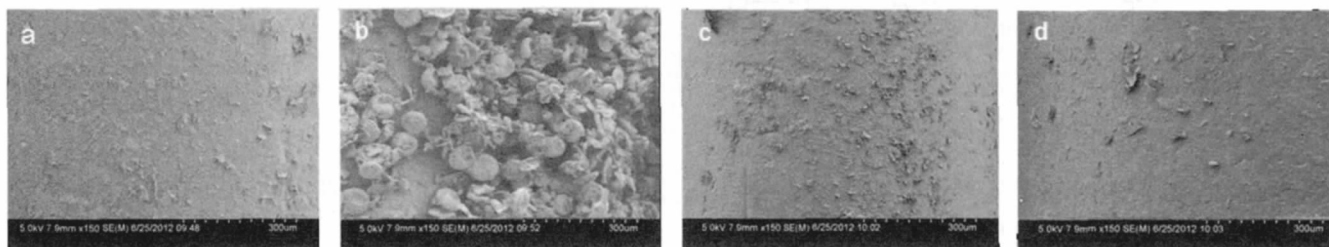
表 2 硅藻土粒径对膜过滤阻力的影响

Table 2 Effect of diatomite particle size on the resistances of each part of UF processes

UF 过程	UF(未添加助滤剂)	UF+硅藻土(15 μm)	UF+硅藻土(25 μm)	UF+硅藻土(35 μm)
R/R_m	1.99	1.98	1.92	1.87
R_c/R_m	0.81	0.84	0.79	0.75
R_o/R_m	0.18	0.14	0.13	0.12

如表 2 所示,添加 3 种粒度硅藻土助滤剂后, R_o 均有所降低,其中加入 35 μm 硅藻土时, R_o 值最低;与不添加助滤剂的 UF 过程相比,25 μm 和 35 μm 的硅藻土助滤剂可使过程的 R_c 降低,而 15 μm 的硅藻土反而会使 R_c 增大;加入 35 μm 的硅藻土助滤剂时,总阻力值最低。

各阻力值的比较结果说明,加入助滤剂可以降低膜过滤过程中的滤饼层阻力以及有机污染阻力,从而使过滤总阻力降低。利用膜表面 SEM 照片可以更好地解释助滤剂对超滤过程辅助原理,结果如图 4 所示。向原水中加入助滤剂并进行超滤时,助滤剂在膜表面形成的具有一定渗透率的疏松滤饼层可以避免由原水中污染物直接附着在膜表面而形成难于清洗的致密污染层,从而降低滤饼层阻力并减轻有机污染。并且,助滤剂形成的疏松滤饼层可经过气-液混合清洗后进行回收,从而实现对助滤介质的恢复与再生。其中,由于 35 μm 硅藻土粒径大,渗透率高,可有效降低滤饼层阻力,减轻膜污染。因此,选用对膜污染具有最佳控制效果的 35 μm 硅藻土助滤剂进行下一步实验。



(a) 经原水超滤后污染后的膜 (b) 原水加入硅藻土进行超滤后的膜 (c) a膜进行气-液混合清洗后 (d) b膜进行气-液混合清洗后

图 4 膜表面扫描电镜图

Fig. 4 SEM images showing the surface of membrane

2.2 硅藻土投加量对助滤剂辅助超滤过程通量的影响

在相同条件下,向原水中加入粒径为 35 μm 的粗粒度硅藻土,投加量分别为 1.0 g/L、2.0 g/L 和

3.0 g/L,监测过程中膜通量的变化与未添加硅藻土的 UF 过程进行对比,以便确定其最佳投加量。结果如图 5 所示。

由图 5 可知,相对通量随时间有所衰减,经过气

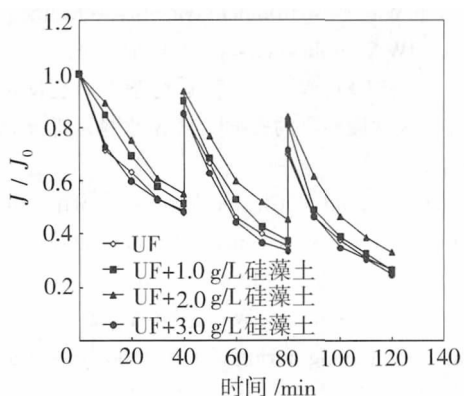


图5 硅藻土投加量对过程相对通量衰减及恢复的影响

Fig. 5 Normalize flux version time with raw water and raw water with different diatomite dosages addition

液混合清洗后通量有一定恢复. 加入助滤剂对通量有明显的影响. 未加助滤剂时, 3 个周期末的相对通量值分别为 0.48、0.35、0.26, 经过气-液混合清洗后, 相对通量恢复至 0.85 和 0.70. 而加入助滤剂

表3 硅藻土用量对膜过滤阻力的影响

Table 3 Effect of diatomite particles dosage on the resistances of each part of UF processes

UF 过程	UF(未添加助滤剂)	UF+硅藻土(1.0 g/L)	UF+硅藻土(2.0 g/L)	UF+硅藻土(3.0 g/L)
R/R_m	1.99	1.87	1.74	1.98
R_c/R_m	0.81	0.75	0.67	0.93
R_o/R_m	0.18	0.12	0.07	0.05

各阻力值的比较结果说明, 助滤剂对超滤的辅助过程与其投加量有关. 向原水中投加 1.0 g/L 硅藻土助滤剂不足以形成最有效的助滤层, 因此 R_c 与 R_o 值偏大; 而当投加量为 3.0 g/L 时, 会由于投加量过多而增加滤饼层阻力, 膜通量反而会有所下降. 因此, 选择 2.0 g/L 硅藻土助滤剂为适合本实验过程的最佳投加量.

2.3 硅藻土助滤剂辅助超滤多周期实验

通过以上实验, 选择出硅藻土助滤剂辅助超滤过程的最佳条件, 即向原水中投加 2.0 g/L 粒径为 35 μm 的硅藻土助滤剂, 进行多周期实验, 结果如图 6 所示.

由图 6 可知, 相对通量随时间有所衰减, 经过气-液混合清洗后通量有一定恢复. 加入助滤剂对通量有明显的影响. 在前 3 个周期里, 未添加助滤剂的相对通量值分别为 0.38、0.30、0.29, 经气-液混合清洗后, 相对通量恢复至 0.73 和 0.64. 而加入硅藻土助滤剂后, 前 3 个周期末相对通量值分别为 0.47、0.39、0.34, 经气-液混合清洗后, 相对通量恢复至 0.84 和 0.75. 从第 4 个周期开始到第 9 个周期, 助滤

后, 3 个周期末的相对通量值分别为 0.51、0.37、0.26(1.0 g/L) 和 0.55、0.45、0.33(2.0 g/L), 经气-液混合清洗后, 相对通量恢复至 0.90、0.81(1.0 g/L) 和 0.93、0.84(2.0 g/L). 而当硅藻土投加量为 3.0 g/L 时, 相对通量无明显提高, 反而衰减加快.

从数据结果可以看出, 硅藻土助滤剂对超滤过程中的膜污染控制效果与其投加量有关. 当硅藻土投加量为 2.0 g/L 时, 具有最佳膜污染控制效果, 可使相对通量的衰减量最多减少 10%, 恢复率最多提高 14%. 表 3 列出了硅藻土用量对膜过滤阻力的影响情况.

如表 3 所示, 与未添加硅藻土助滤剂的 UF 过程相比, 投加 1.0 g/L 和 2.0 g/L 硅藻土时, 可降低滤饼层阻力与有机污染阻力, 其中投加 2.0 g/L 硅藻土, 可使这两部分阻力值降低最多; 而当投加量为 3.0 g/L 时, 其 R_c 值大于未添加助滤剂的 UF 过程.

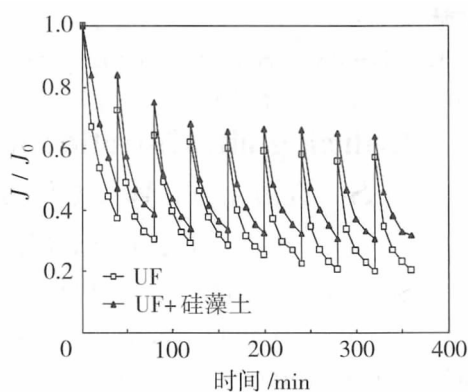


图6 硅藻土辅助超滤过程

Fig. 6 Normalize flux of diatomite auxiliary ultrafiltration process

剂对超滤过程的辅助效果基本稳定. 加入助滤剂后, 每周期末的相对通量值为 0.32 左右, 气-液混合清洗后, 相对通量值恢复至 0.65 左右.

从以上结果可以看出, 投加硅藻土助滤剂后, 对膜污染具有一定的控制效果, 且其对膜污染的控制作用随时间减弱进而维持在一个稳定状态, 并可在较长时间内保持其稳定的助滤效果, 可使相对通

量衰减降低 9%, 恢复率提高 8%。由于硅藻土是一种具有发达微孔结构的球形颗粒, 不但能形成渗透性很强的助滤层, 而且具有很强的吸附性能^[9], 因此在实验前期表现出助滤与吸附两种作用的协同效果, 更大程度的降低通量衰减, 提高通量恢复率。当硅藻土颗粒达到吸附饱和状态后, 其吸附作用消失, 仅表现其助滤作用, 使其对膜污染的控制效果达到一稳定状态。

3 结论

提出了一种基于微粒子辅助过滤原理的膜污染控制新方法: 在超滤过程中, 可通过加入硅藻土颗粒在膜表面形成疏松的可控滤饼层, 从而达到缓解、控制膜污染的效果。通过对疏松滤饼层进行周期气-液混合清洗, 可实现膜与硅藻土颗粒同时再生, 提高通量恢复。实验证明: 硅藻土助滤剂对超滤过程的辅助效果与助滤剂粒径大小以及投加量有关。硅藻土具有极强的吸附性能, 并随实验进行, 逐渐达到吸附饱和。投加 2.0 g/L 粒径为 35 μm 的硅藻土助滤剂可使通量衰减降低 9%, 气-液混合清洗后, 使通量恢复率提高 8% 左右, 并可在较长时间内保持稳定状态。

参考文献:

[1] Lee K S, Lee B G. The pilot membrane drinking water plant for Seoul metropolitan water works[A]. Confer-

ence on Water Environment-Membrane technology[C]. Korea: IWA Publications, 2004: 595-608.

- [2] 齐鲁, 李圭白, 程 荣, 等. 运行条件对浸没式超滤膜处理地表水膜污染的影响[J]. 给水排水动态, 2010, 6: 9-10.
- [3] Porcelli N, Judd S. Chemical cleaning of potable water membranes: the cost benefit of optimisation[J]. Water Res, 2010, 44: 1389-1398.
- [4] Kimura K, Hane Y, Watanabe Y, *et al.* Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water[J]. Water Res, 2004, 38: 3431-3441.
- [5] Jermann D, Pronk W, Meylan S, *et al.* Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production[J]. Water Res, 2007, 41: 1713-1722.
- [6] Jarusutthirak C, Amy G, Croue J P. Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes[J]. Desalination, 2002, 145: 247-255.
- [7] 张国俊, 刘忠洲. 膜过程中超滤膜污染机制的研究及其防治技术进展[J]. 膜科学与技术, 2001, 48: 39-45.
- [8] Rai R, Rai C, Majumdar G C, *et al.* Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (Citrus sinensis (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode[J]. J Membr Sci, 2006, 283: 116-122.
- [9] 郑 群, 周永辉, 李伟国. 珍珠岩和硅藻土在饮料糖浆助滤中的应用及工业试验[J]. 饮料工业, 2004, 7: 23-27.

Reducing ultrafiltration membrane fouling by diatomite filter-aid

SU Xuemei, WU Chunrui, LÜ Xiaolong, WANG Xuan,
JIA Yue, CHEN Huayan, GAO Qijun

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Processes,

Institute of Biological and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China

Abstract: A novel process was constructed on the basis of micro-particle auxiliary filtration principle. Diatomite was added into the feed solution and a loose cake layer was formed on membrane surface, which could prevent contaminant from adhering on the membrane surface directly and forming a dense cake layer. Both of the membrane and diatomite particles could be regenerated by periodic gas-liquid mixed cleaning with the aim to limit membrane fouling. The effects of the size and dosage of the diatomite on the performance of the process were studied. The results show that the particle size and dosage of the diatomite play an important role in the the filter-aid function to reduce membrane fouling during UF process. The addition of the proper amount diatomite with bigger particle could decrease the filtration resistance and 2.0 g/L diatomite with the size of 35 μm is the optimum value for this experiment. The relative flux increased 9% and the flux recovery rate enhanced 8% compared with UF process without diatomite.

Key words: membrane fouling; ultrafiltration; filter-aid; membrane flux