

强化混凝 超滤组合工艺膜清洗技术的研究

刘百仓^{1,2}, 吕田天^{1,2}, 马 军³, 王乐译⁴, 刘占国⁴, 李文国⁴

(1 四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 2 四川大学 水力学与山区河流
开发保护国家重点实验室, 四川 成都 610065; 3 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,
黑龙江 哈尔滨 150090; 4 山东招金膜天有限责任公司, 山东 招远 265400)

摘 要: 强化混凝/超滤技术在去除浊度及有机物等方面具有一定优势,但膜污染造成的性能下降阻碍了其进一步发展。膜清洗能够在一定程度上缓解膜污染、提高膜通量、恢复膜的过滤性能。以湖水为原水,进行强化混凝/超滤试验,考察了物理清洗和化学清洗对膜污染的去除效果。物理清洗以清洗时间为变量,采用先气冲、后水冲的方式;化学清洗以草酸和 NaOH 为清洗剂,比较不同的组合及清洗条件下的清洗效果。试验结果表明:水力清洗能在一定程度上改善及维持膜通量,清洗后通量上升的比例为 50.6%;延长水力清洗时间及在过滤和清洗过程中增加曝气,均有助于通量的恢复。化学清洗后扫描电镜 (SEM) 的分析结果表明,当以三氯化铁为混凝剂时,采用 2% 的草酸溶液浸泡 40 min 后,对膜表面污染的去除效果较好,而先采用 2% 的草酸溶液浸泡 40 min 再用 2% 的 NaOH 溶液反冲 30 min,对膜孔内污染的清洗效果相对较好。

关键词: 强化混凝; 超滤; 膜污染; 清洗; 膜通量

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2010)21-0008-05

Cleaning of Membrane in Combined Process of Enhanced Coagulation and Ultrafiltration

LIU Baicang^{1,2}, LV Tiantian^{1,2}, MA Jun³, WANG Leyi⁴, LIU Zhanguo⁴,
LI Wen-guo⁴

(1 College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2 State Key Laboratory of Hydraulics and Mountain River Engineering, Sichuan University,
Chengdu 610065, China; 3 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin
Institute of Technology, Harbin 150090, China; 4 Shandong Zhaojin Motian Co., Ltd.,
Zhaoyuan 265400, China)

Abstract The combined process of enhanced coagulation and ultrafiltration offers higher efficiency in removing turbidity and natural organic matters, but the decline of membrane performance caused by fouling hinders its further development. The cleaning can mitigate membrane fouling, improve membrane flux and recover membrane filtration performance to some extent. The effect of physical and chemical cleaning of membrane fouled by the lakewater after enhanced coagulation and ultrafiltration was investigated. During the physical cleaning, backwashing with air and then water was adopted, and the cleaning

基金项目: 中央高校基本科研业务费四川大学青年教师科研启动基金资助项目 (2009SCU11046); 水资源与水电工程
科学国家重点实验室开放研究基金资助项目 (2009B055)

time was the only variable. During the chemical cleaning, oxalic acid and sodium hydroxide were used as the cleaning agents. The cleaning efficiencies of different cleaning agents and conditions were compared. The experiment results show that hydraulic cleaning can improve and maintain the membrane flux, and the ratio of flux recovery obtained after cleaning is 50.6%. A longer cleaning time or addition of aeration during filtration and backwashing can improve the flux. SEM after chemical cleaning indicates that when ferric chloride is used as coagulant, after soaked in solution of 2% oxalic acid for 40 min, the removal efficiency of foulants on the membrane surface is better. After soaked in 2% oxalic acid for 40 min and then backwashing with sodium hydroxide for 30 min, the cleaning efficiency of membrane pores is better.

Key words enhanced coagulation; ultrafiltration; membrane fouling; cleaning; membrane flux

膜组件长时间运行时,膜的过滤性能将逐渐下降(如膜通量下降或膜压差上升),导致运行费用和制水成本增加。这是由膜自身的质变造成的劣化和膜污染引起的。其中,污染引起的性能下降可以通过清洗而得到恢复。针对不同的膜,各研究机构进行了清洗技术的研究。Tian等人采用NaOH和乙醇对污染的PVC超滤膜进行清洗,发现两者联用的清洗效果最好^[1];Kuzmenko等研究了被污染的超滤膜的化学清洗,结果表明,通量的恢复与使用的清洗方法正确与否密切相关^[2];Lee等通过盐溶液对受有机物污染的反渗透膜的清洗,得出盐溶液对去除凝胶亲水有机污染物很有效^[3];Li等研究了不同清洗液对两种表面特性不同的纳滤膜的清洗效果,发现原水的离子组成对纳滤膜的有机污染起着非常重要的作用^[4]。因此,选择合适的清洗方法和清洗条件,以改善被污染膜的性能,延长膜的使用寿命,降低制水成本,对膜技术的广泛应用至关重要。

1 试验材料与方法

1.1 仪器及膜特性

电子天平,六联搅拌仪,蠕动泵,便携式浊度仪,便携式pH计,TOC测定仪,扫描电镜,紫外可见分光光度计,压力表;超滤膜为外压式聚砜中空纤维膜,封胶材料为环氧树脂,膜的有关参数见表1。

表 1 膜的参数

Tab. 1 Parameters of ultrafiltration membrane

项目	膜丝数量/根	膜有效长度/cm	有效膜面积/cm ²	内、外径/mm	膜孔径/ μm	截留分子量/ku	最高进水压力/MPa
数值	30	21	296.73	0.7/1.2	0.08	67	0.3

1.2 试验方法

原水取自江安河畔的明远湖。明远湖在水位下降较大时,由江安河水补给。原水水质如表2所示。

采用强化混凝/超滤组合工艺,选择三氯化铁为混凝剂、高锰酸钾为助凝剂。以去除浊度为目标确定的最佳投药量为0.2 mg/L高锰酸钾和50 mg/L三氯化铁。膜采用浸没式过滤。试验装置见图1。

表 2 原水水质

Tab. 2 Raw water quality

项 目	范围	均值
pH	7.26~8.49	7.84
温度/℃	19.8~23.7	21.7
浊度/NTU	4.99~10.50	7.56
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.043~0.094	0.065
TOC/(mg·L ⁻¹)	2.80~6.47	4.22
SUVA/(L·mg ⁻¹ ·m ⁻¹)	1.013~2.250	1.401

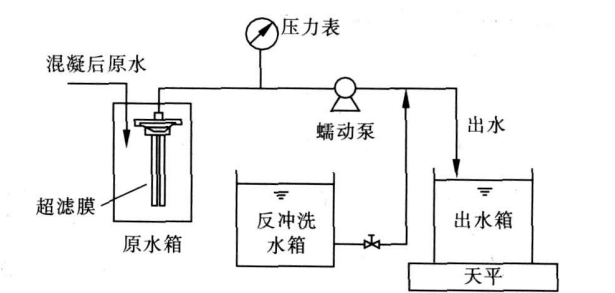


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

在每个周期结束后进行物理清洗,采用的方法是先气冲、后水冲。试验前期,气冲和水冲的时间均为3 min。随着试验的进行和膜性能的逐渐恶化,增加气冲和水冲时间分别为4 min和5 min。气冲和水冲的压力均控制在膜的工作压力范围内。

在前20个周期的运行中不加曝气装置,即强化混凝后直接过滤。从第21个周期开始,在过滤及反冲洗过程中进行曝气。曝气过程分为两个阶段,其中第一阶段(第21~37个周期)为低曝气量阶段,

曝气量为 0.03 L/m^2 ；第二阶段（第 38~53 个周期）为高曝气量阶段，曝气量增至 0.05 L/m^2 。物理清洗的效果通过清洗后的纯水通量大小来衡量。

在运行了一定时间后，当采用物理清洗难以改善或维持通量时，就需要进行化学清洗。在污染的膜组件中截取几段膜丝，每段的两端均用 AB 胶封口，以探究不同清洗条件下的清洗效果。清洗方案：① 2% 草酸溶液浸泡 40 min；② 2% 的 NaOH 溶液浸泡 1 h；③ 2% 草酸溶液浸泡 40 min/2% 的 NaOH 溶液浸泡 1 h；④ 2% 草酸溶液浸泡 40 min/2% 的 NaOH 溶液反冲 30 min。化学清洗的效果通过观察及扫描电镜（SEM）照片来判断。

2 结果与讨论

2.1 通量与过滤压力的变化

本试验共运行了 53 个周期，每个周期的过滤时间为 30 min。图 2 反映了超滤膜在运行过程中通量的变化情况。

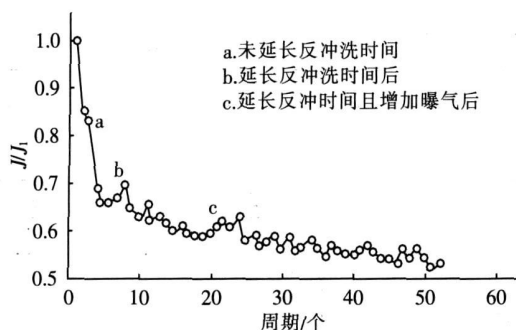


图 2 过滤通量的变化

Fig 2 Variation of flux in membrane filtration process

从图 2 可以看出，在开始阶段（前 4~5 个周期）过滤通量快速下降，与第 1 个周期相比，第 5 个周期的过滤通量下降了 34%；后面 48 个周期的通量降幅不超过 15%，这一方面与膜污染的进程有关，另一方面也体现了水力清洗维持膜通量的作用。整个试验过程中，通量下降了 46%（以第 1 个周期的过滤通量为基准），且主要来自前 5 个周期。

分析通量的变化趋势，在总体呈下降趋势的同时，也存在较为明显的局部回升（2 次）。第一次出现在第 6~8 个周期，通量经历了开始阶段的快速下降后出现回升趋势，通量由 66% 恢复至 70%。这可能是从第 5 个周期开始，延长了气冲及水冲时间的缘故。由此可以推断，冲洗时间是影响通量恢复的因素之一。第二次出现在第 21~24 个周期，通量由第 20 个周期的 59% 恢复至第 24 个周期的 62%，这

可能是由于增加了曝气后，膜表面的污染状况得到了缓解，进而使通量有所恢复。虽然从第 38 个周期开始增大了曝气量，但似乎并未对通量产生太大影响，这可能与膜污染程度的加深有关。

在运行过程中，过滤压力从开始的 0.044 MPa 逐渐增加到 0.057 MPa 上升趋势较缓。表明改变过滤及反冲洗条件，如延长反冲洗时间、增加曝气及增大曝气量等，对压力变化的影响并不明显。

2.2 清洗效果

2.2.1 水力清洗

在每个过滤周期结束后进行水力清洗，然后过滤纯水（10 min），以纯水通量来衡量水力清洗的效果。将相邻两个周期的纯水通量相除（ J_n/J_{n-1} ），其值 ≥ 1 反映的是反冲洗后，纯水通量大于前一个周期或与前一个周期持平的情况，共 26 个，约占总数的 50.6%； J_n/J_{n-1} 值 > 0.92 的共 25 个，其中有 18 个在 0.95 以上（如图 3 所示）。用 $|J_n - J_{n-1}|/J_{n-1}$ 值定量描述反冲洗后相邻两个周期纯水通量的变化率，其值基本在 7.5% 以内。以上结果均表明水力清洗具有维持通量的能力。

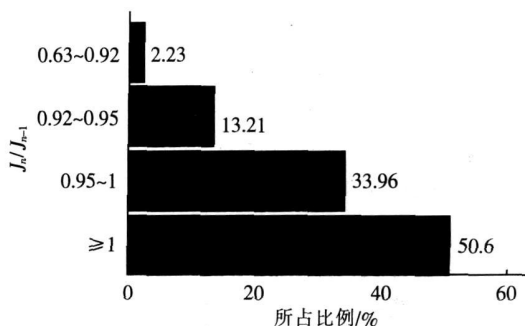


图 3 通量比分布

Fig 3 Distribution of flux ratio

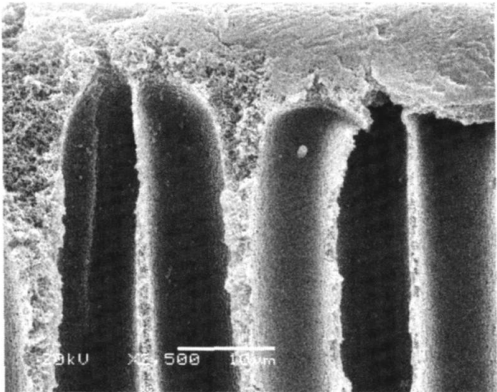
由于试验条件的限制，无法对膜组件进行正向冲洗，因而不能及时清除膜表面的污染物，阻碍了膜通量的有效恢复。虽然后期增加了曝气，但前期形成的污染已经比较严重，也影响了曝气的恢复效果。如果在试验开始阶段就加入曝气，或者在反冲洗时增加正向冲洗，则能较好地去除膜表面的污染物，从而延缓膜性能下降的速度，提高膜组件的运行效率，延长膜组件的运行时间。Liang 等人研究发现，对于 PS 超滤膜，先反冲后正冲的水力清洗效果较好^[5]。

2.2.2 化学清洗

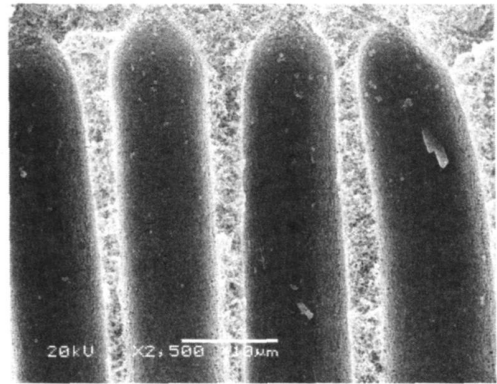
经清洗后，可观察到用草酸浸泡过（方案①③④）的膜表面的沉积物被溶解，而直接用 NaOH

浸泡(方案②)的膜表面出现了红褐色的沉淀物,且颜色比清洗前更鲜艳。这是因为三氯化铁与碱反应生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。对于方案①、③、④,由于直接观察无法判断其清洗效果的优劣,故借助扫描电镜观察其表面和断面情况,以分析清洗效果。

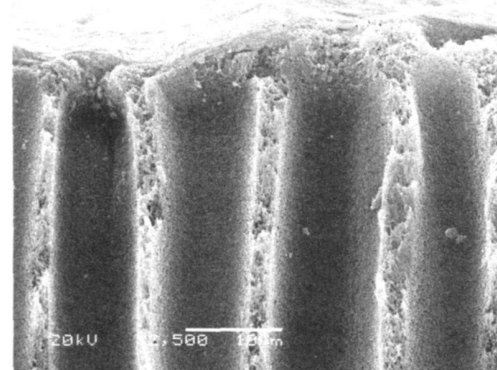
通过比较发现,经酸浸泡后,膜表面的污染状况得到较好改善,基本无沉积物存在;而用酸浸泡后再用碱做进一步处理的两组膜,其表面都有沉积物存在,这可能是由于经酸处理后仍有部分金属阳离子(如 Fe^{3+})残留,其与碱液反应生成沉淀后附着在了膜表面。化学清洗前后膜断面的状况见图4。



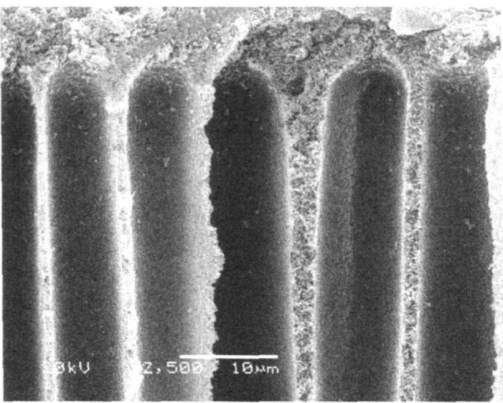
a. 新膜



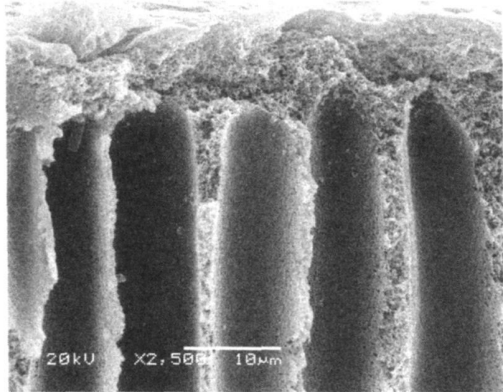
b. 被污染的膜



c. 酸浸泡后



d. 先酸浸泡后碱浸泡



e. 先酸浸泡后碱反冲

图4 化学清洗前后膜断面的SEM照片(×2500)

Fig 4 SEM photos of membrane before and after chemical cleaning (×2500)

由图4可知,新膜的膜孔内情况与污染后膜孔内的情况相差不大,这说明膜孔内的污染并不严重。被污染的膜孔壁上存在一些颗粒物,通过酸浸泡、先酸浸泡再碱浸泡的处理后仍有残留,而经过先酸浸泡再碱反冲处理后,膜孔内的颗粒物残留相对较少。由此可见,对于膜孔内及孔壁上污染的去除,反冲是比浸泡更有效的方式。

结合新膜及被污染膜的表面及断面的扫描电镜照片,可知膜污染主要是表面污染,而膜孔内的污染情况并不严重。因此,如果在物理清洗过程中加入正向冲洗,及时除去沉积在膜表面的污染物,或者从试验一开始就加入曝气装置,增大膜表面的扰动和传质,减少矾花及污染物在膜表面的沉积,可能会对膜污染的缓解及通量的恢复有较大帮助。

2.2.3 影响清洗效果的因素

通过对各种水力清洗条件下纯水通量的分析,可知清洗效果与清洗时间有一定的相关性。延长清洗时间能在一定程度上提高膜的通量,但维持的时

间较短。若在膜表面进行扰动,则对改善膜表面的污染状况有一定的帮助,进而影响膜通量的变化。对于化学清洗,采用的清洗剂不同则清洗效果也存在差异,只有选择合适的清洗剂,才能在改善膜性能的同时,不加剧膜的劣化程度。

综上所述,正冲、浸泡对膜表面污染的清洗效果好,而反冲对膜孔及孔壁上污染的去除效果好,因此根据污染特性来选择恰当的清洗方法,可达到事半功倍的效果。

3 结论

① 在每个过滤周期之后进行水力清洗,能够在一定程度上改善膜过滤的性能,维持膜通量。

② 延长清洗时间,可提高膜通量(从 66% 增加到 70%);在过滤及清洗过程中增加曝气,也能使膜的通量有所恢复(从 59% 增加到 62%)。

③ 当以三氯化铁为混凝剂时,酸浸泡对表面污染状况的改善效果较好;与浸泡相比,碱反冲去除膜孔内污染的效果更好。

参考文献:

[1] Tian Jiyu, Chen Zhonglin, Yang Yanling, *et al*. Consecu-

tive chemical cleaning of fouled PVC membrane using NaOH and ethanol during ultrafiltration of river water[J]. *Water Res* 2010, 44(1): 59–68

- [2] Kuzmenko D, Arkhangelsky E, Belfer S *et al*. Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA[J]. *Desalination* 2005, 179(1–3): 323–333
- [3] Lee S, Elimelech M. Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes[J]. *Water Res* 2007, 41(5): 1134–1142
- [4] Li Q, Elimelech M. Natural organic matter fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes[J]. *Water Sci Technol Water Supply* 2004, 4(5–6): 245–251
- [5] Liang Heng, Gong Weijia, Chen Jie, *et al*. Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment[J]. *Desalination* 2008, 220(1–3): 267–272

作者简介:刘百仓(1981–),男,黑龙江依安人,博士,讲师,主要从事给水与污水处理理论与工艺设计研究。

E-mail: bcli@scu.edu.cn

收稿日期:2010–07–12

(上接第 7 页)

4 结论

① 组合工艺对 TP 具有稳定的去除效果,出水水质符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918–2002)的一级 A 标准。相对于单一的双污泥工艺,结晶单元的引入使出水 TP 浓度的稳定达标得到了进一步保证。

② 结晶单元的平均磷回收率为 74.9%。其去除的 TP 量占系统总去除量的 78.4%,结晶单元对 TP 的去除起主要作用。

③ 反硝化聚磷污泥系统消耗的 COD 占 COD 总去除量的 80.78%,实现了对大部分碳源的“一碳两用”,因此能同时获得较好的去除 TN、TP 效果。进水 TN 为 31.1~50.5 mg/L,出水 TN 为 7.6~16.1 mg/L,平均为 12.1 mg/L,符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918–2002)的一级 A 标准。

参考文献:

[1] Morse G K, Brett S W, Guy J A, *et al*. Review: Phosphor-

us removal and recovery technologies[J]. *Sci Total Environ* 1998, 212(1): 69–81

- [2] Battistoni P, de Angelis A, Pavan P. Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization[J]. *Water Res* 2001, 35(9): 2167–2178
- [3] 荆肇乾,吕锡武. 污水处理中磷回收理论与技术[J]. 安全与环境工程, 2005, 12(1): 29–32
- [4] 卢峰,杨殿海. 反硝化除磷工艺的研究开发进展[J]. 中国给水排水, 2003, 19(9): 32–34
- [5] Hu J Y, Ong S L, Ng W J, *et al*. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors[J]. *Water Res* 2003, 37(14): 3463–3471
- [6] 徐微,吕锡武,蒋彬. 反硝化聚磷污泥的培养驯化及关键参数研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(5): 5–8

作者简介:徐微(1977–),女,吉林梨树人,博士,讲师,主要从事水处理理论与技术研究。

E-mail: xuwe98@sina.com

收稿日期:2010–05–14