维普资讯 http://www.cqvip.com

改性沸石预涂层改善超滤膜通量研究

汪 力， 董秉直， 夏丽华， 高乃云
（同济大学 污染控制与资源化研究国家重点试验室，上海 200092）

摘 要： 采用改性粉末沸石对超滤膜表面进行预涂层，研究了预涂层工艺对改善膜通量的作用与机理，结果表明：沸石经酸法改性后，比表面积增加，表面负电性降低，是合适的涂层物质。改性粉末沸石与超滤膜联用对有机物的去除具有协同作用，在改性沸石涂层量为300 mg/L的条件下，对COD_{Mn}的去除率为29.6%，对UV_{254}的去除率为21.8%，比原水经膜直接过滤有较大程度提高。沸石预涂层能够使膜表面和膜孔内的有机物浓度降低，因而维持较高膜通量，有效防止了膜污染。改性沸石预涂层主要增加了对分子质量<3 000 u有机物的去除率，这对提高膜通量的贡献较大。表面呈弱负电性的改性沸石能够形成结构松散、孔隙较大的滤饼层，反冲洗时容易被冲洗掉，膜通量能够得到很好恢复。

关键词： 改性粉末沸石； 预涂层； 超滤膜； 膜通量
中图分类号： TU991.2 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－4602(2005)12－0005－05

Modified Powdered Zeolite Pre-coating Process for Improvement of Ultra-filtration Membrane Flux

WANG Li, DONG Bing-zhi, XIA Li-hua, GAO Nai-yun
(*State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai* 200092, *China*)

Abstract: Modified powdered zeolite was pre-coated on the ultrafiltration membrane. The effect and mechanism of zeolite pre-coating process on improving ultrafiltration membrane flux were studied. The result shows that the modified zeolite is increased in specific surface area and decreased in surface negative charge, and is a suitable pre-coating material. The combined use of modified powdered zeolite and ultrafiltration membrane has synergistic effect on organics removal. Under the pre-coating dosage of 300 mg/L, the removal rate of COD_{Mn} and UV_{254} is 29.6% and 21.8% respectively, much more than that of direct filtration of ultrafiltration membrane. The modified zeolite pre-coating process can improve membrane flux and prevent effectively the membrane fouling by decreasing the organics concentration both on the surface and in the pore of membrane. The removal rate of organics with molecular weight less than 3 000 u is mainly increased, which makes more contribution to the improvement of membrane flux. The modified zeolite with weak negative charge on surface can form the loosened and porous filter cake that can be easily flushed away in backwashing, so that the membrane flux can be recovered perfectly.

Key words: modified powdered zeolite; pre-coating; ultra-filtration membrane; membrane flux

基金项目： 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130)； 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17)

维普资讯 http://www.cqvip.com

滤饼层的形成是造成膜通量下降的重要因素，因此提高膜通量的一个重要思路是改善滤饼层结构。采用粉末物质预涂层工艺是改善滤饼层结构的有效措施。Baudin 等人通过电子显微镜观察发现粉末活性炭会在膜表面形成一层多孔状膜，它不仅吸附去除有机物，而且可避免膜受到污染。J. C. Lee 等人通过在膜生物反应器内投加铝盐和沸石来降低膜污染，同时提高了对氨氮和磷的去除效果[1]。G. Galjaard 等采用不同的预涂层物质，对超滤性能进行比较，发现硅藻土预涂层能有效提高膜通量，防止膜污染[2]。

粉末沸石是一种多孔吸附剂，能够有效去除水中的氨氮，沸石与超滤膜联用能提高对有机物的去除效果，但采用改性沸石预涂层工艺处理微污染源水尚未见报道。因此采用改性沸石作为预涂层材料，探讨了预涂层工艺对超滤膜过滤通量的影响和作用机理。

1　试验装置与方法

1.1　设备和工艺流程

试验流程如图 1 所示。

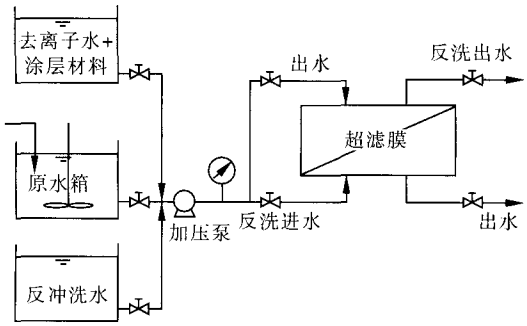

图 1　工艺流程

Fig. 1　Flow chart of experimental set-up

原水由原水箱经加压泵进入膜组件，透过膜出水，过滤结束后进行反冲洗。反冲洗水经泵进入膜组件，从反冲洗出水阀门排出。反冲洗结束后再进行正洗（水流与膜表面平行），将残留在膜表面的杂质清洗干净。反冲洗水和正洗水均采用膜过滤出水。

试验运行周期为 1 h，过滤压力为 0.1 MPa，间隔 10 min 用秒表和量筒测定过滤一定水量所需要的时间，从而计算出透水通量。过滤结束后立即进行反冲洗，反冲洗压力为 0.1 MPa，反冲洗时间为 30 s，然后正洗 10 s，每组试验运行 6 个周期。

试验用超滤膜为平板膜，膜材质为聚偏氟乙烯（PVDF），截留相对分子质量为 15×10^4，过滤面积为 5.841×10^{-3} m^2。在进行每组试验前，首先测定膜的纯水通量（J_0），将实际测定的通量 J 与纯水通量 J_0 之比（J/J_0）作为膜比通量，来反映膜污染状况及膜过滤性能的变化。

1.2　粉末沸石预涂层方法

粉末沸石预涂层工艺流程如图 2 所示。

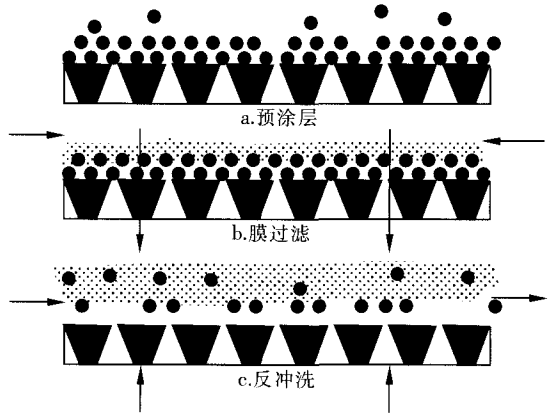

图 2　预涂层工艺流程

Fig. 2　Flow chart of pre-coat process

首先将粉末状沸石和去离子水配成浓度为 300 mg/L 的浓溶液，使其快速通过超滤膜，于是在超滤膜的表面就形成了一层预涂层，然后再将微污染原水通过超滤膜进行过滤，藻类、悬浮物及胶体就会沉淀到沸石涂层上，当反冲洗时粉末物质预涂层及其截留的悬浮物、有机物就会被冲洗掉。

1.3　试验水质

试验用水采用同济大学校内河水，水质较差，属典型的微污染源水，主要水质指标如表 1 所示。

表 1　原水水质

Tab. 1　Raw water quality

指标	浊度/NTU	pH	COD_{Mn}/(mg·L^{-1})	UV_{254}/cm^{-1}	氨氮/(mg·L^{-1})	锰/(mg·L^{-1})
范围	10 ~ 100	7 ~ 8	5 ~ 10	0.09 ~ 0.25	0.5 ~ 4	0.5 ~ 1.3

1.4　分析方法

UV_{254}：紫外分光光度法；氨氮：纳氏试剂光度法；粉末沸石粒度：Mastersizer2000 型激光粒度仪；粉末沸石 Zeta 电位：Zetasizer Nano ZS 型电位仪；浊度：浊度仪；有机物相对分子质量分布的测定方法参见文献[3]。

2　结果与讨论

2.1　改性沸石的制备

选取南京繁昌沸石为原料，首先将一定量的沸

维普资讯 http://www.cqvip.com

石放入盛有浓度为 1 mol/L HCl 的烧杯中,在磁力搅拌器上搅拌浸泡 12 h 后用清水冲洗,然后放入盛有 NaCl 的烧杯中再浸泡 24 h,倒出上清液并用去离子水冲洗,最后将沸石在 105 ℃下烘干便制得了改性沸石。

对改性前后的沸石进行电镜扫描,结果显示,经改性后沸石表面明显伸展开,孔隙清晰发达。

沸石改性前后的主要性能指标如表 2 所示,可见,经改性后其粒度没有发生大的变化,但比表面积大幅增加, Zeta 电位明显降低。天然水中的绝大部分有机物呈负电性,因此沸石负电性降低有利于改善对有机物的吸附性能。超滤膜表面一般为负电性,由于电性斥力,改性沸石不会被膜表面紧密吸附,能够形成结构松散的滤饼层,因此是一种合适的涂层物质。

表 2　沸石改性前后的性能比较

Tab. 2　Comparison of performance between modified zeolite and natural zeolite

指标	天然沸石	改性沸石
比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	19.023	39.877 6
Zeta 电位/mV	-44.51	-5.885
平均粒度/μm	27.309	28.936

2.2　沸石预涂层对超滤膜通量的影响

分别对超滤膜直接过滤、天然沸石预涂层过滤和改性沸石预涂层过滤的膜通量变化情况进行了测定。结果显示,超滤膜直接过滤的膜通量下降迅速,首个过滤周期结束后通量下降到纯水通量的 35% 左右。反冲洗后,其通量仅恢复到纯水通量的 65%。随着过滤的继续进行则通量不断下降,当运行到第五个周期时,经反冲洗后其通量仅恢复到纯水通量的 45%。

天然沸石预涂层改善膜通量的作用有限,在整个过滤周期内,随着过滤的进行则通量呈明显下降的趋势。改性沸石预涂层的膜通量则得到了明显提高:首个过滤周期结束时,其通量为纯水通量的 65%,反冲洗后通量得到完全恢复;在 6 个运行周期内,反冲洗后的通量均能恢复到纯水通量的 90% 以上。这说明改性沸石在膜表面形成了一层结构合适的滤饼层,它可以截留大的悬浮颗粒、胶体及部分溶解性有机物,从而使到达膜表面的有机物大大减少,有效提高了膜通量。而且滤饼层结构松散,容易被反冲掉,因而膜通量恢复得很好。

2.3　沸石对有机物的去除

水中有机物是造成膜污染的主要原因,为进一步了解改性沸石改善膜通量的机理,对 3 种工艺去除有机物的效果进行了比较。同时还进行了改性沸石搅拌试验:在原水中投加 300 mg/L 的改性沸石并充分搅拌,反应完毕后通过 0.45 μm 的膜过滤,测定其 COD_{Mn} 和 UV_{254},结果如图 3 所示。

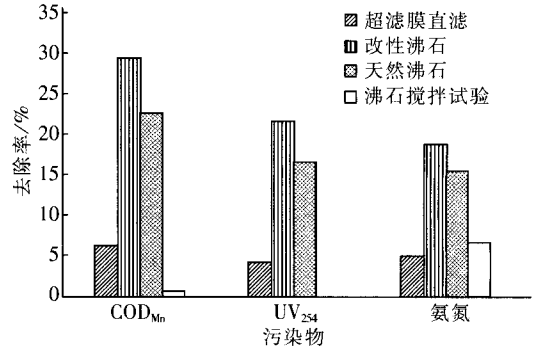

图 3　改性和天然沸石去除有机物、氨氮效果的比较

Fig. 3　Comparison of pollutants removal between modified zeolite and natural zeolite

从图 3 可以看出,超滤膜直接过滤时 COD_{Mn} 去除率仅为 6.3%,UV_{254} 去除率仅为 4.3%,改性沸石搅拌试验中 COD_{Mn} 去除率仅为 0.5%,UV_{254} 去除率为零,说明仅采用超滤膜或者改性沸石对水中有机物的去除率很低。由于试验所用原水中小分子质量有机物的含量较高(分子质量 < 3 000 u 的 DOC 约占原水总 DOC 的 69.4%,分子质量 < 3 000 u 的 UV_{254} 约占原水总 UV_{254} 的 75.5%),而沸石仅能去除分子质量 > 10 ku 的有机物(对分子质量 < 3 000 u 的有机物基本没有去除效果),超滤膜也无法有效去除小分子质量的有机物,因此超滤膜直滤和沸石搅拌试验对有机物的去除效果很差。

在改性沸石涂层量为 300 mg/L 的条件下,对 COD_{Mn} 的去除率为 29.6%,比超滤膜直接过滤提高了 23.3%;对 UV_{254} 的去除率为 21.8%,比超滤膜直接过滤提高了 17.5%,同时也高于超滤膜直接过滤与沸石单独吸附去除有机物的迭加值,说明沸石预涂层与超滤膜联用,不是两种工艺的简单迭加,而是具有协同作用。这种协同作用的主要机理在于沸石是一种亲水性的粉末物质,经涂层后在超滤膜表面形成一层多孔、结构松散的滤饼层,当原水通过预涂层时,大的颗粒被涂层表面吸附截留,随着过滤时间的延长则滤饼层增厚,孔隙减小,可以继续吸附、拦

维普资讯 http://www.cqvip.com

截粒径较小的悬浮颗粒、胶体及部分溶解性有机物。另一方面，沸石经过酸法改性后，表面呈较弱的电负性，可以吸附水中高价阳离子（如 Si^{4+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Ca^{2+}等）。被吸附的高价阳离子能够将水中带负电的溶解性有机物架桥连接，进一步去除了部分溶解性有机物，从而提高了出水水质。由于改性粉末沸石预涂层能够截留水中相对较多的溶解性有机物，使到达膜表面和膜孔内的有机物浓度降低，因而有效减少了膜面吸附污染和膜孔堵塞污染，使其能维持较高的通量。

由图 3 还可知，天然沸石预涂层膜过滤对 COD_{Mn} 的去除率为 22.7%，对 UV_{254} 的去除率为 16.7%，低于改性沸石预涂层膜过滤的效果。这是由于天然沸石表面的负电性较高，水中有机物很难沉积或被截留在沸石预涂层的表面，预涂层吸附截留的溶解性有机物相对较少，而被膜表面和膜孔截留的有机物则相对较多，因此天然沸石预涂层工艺的膜比通量较低。同时，由于电负性很强，必然会紧密吸附水中高价阳离子，通过架桥作用，有机物将会被牢固地吸附在涂层表面，使得滤饼层结构变得紧密，因此膜通量降低，反冲洗时滤饼层无法被冲掉，因此通量恢复较差。

2.4　对不同分子质量有机物的去除效果

UV_{254} 主要代表含有不饱和键的有机物，通常与水中有机物总量有着良好的相关性，因此采用 UV_{254} 来表征有机物的含量。图 4 显示了在原水浊度较低的情况下，超滤膜直滤及改性沸石预涂层工艺对不同分子质量区间 UV_{254} 的去除情况。

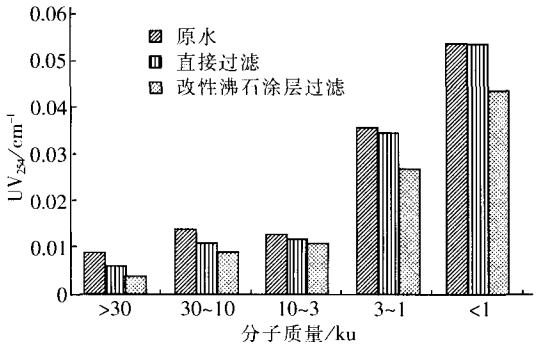

图 4　对不同分子质量有机物的去除效果

Fig. 4　Removal of organics with different molecular weight

在超滤膜直滤工艺中，仅对大分子质量的 UV_{254} 有部分去除，对分子质量 >30、10 ~ 30 及 3 ~ 10 ku 3 个区间的 UV_{254} 的去除率分别为 33.3%、21.4% 和 7.7%，而对占主体的分子质量 <3 000 u 的 UV_{254} 基本没有去除效果。这正是单独超滤工艺去除有机物效率低的原因。而采用改性沸石涂层后，对各分子质量区间有机物的去除率均比超滤膜直滤有所提高，特别是分子质量 <3 000 u 的有机物也得到了部分去除，说明沸石预涂层能够吸附截留小分子质量有机物，体现了预涂层与超滤膜去除有机物的协同作用。如前所述，这部分有机物的去除主要是依靠滤饼层内高价阳离子的吸附架桥作用，而小分子质量有机物是造成膜污染的重要因素，其极易进入膜孔而造成吸附堵塞，形成不可逆膜污染[4]。因此当超滤膜直滤时，反冲洗无法有效恢复膜通量。改性沸石预涂层能够部分截留这个分子质量区间的有机物，经反冲洗后膜通量能够很好恢复，从而有效减缓了膜污染。

2.5　涂层物质对膜过滤特性的影响

为比较不同预涂层物质对膜过滤通量的影响，选用粉末活性炭、高岭土、硅藻土和改性沸石进行试验（投量均为 300 mg/L），结果如图 5 所示。

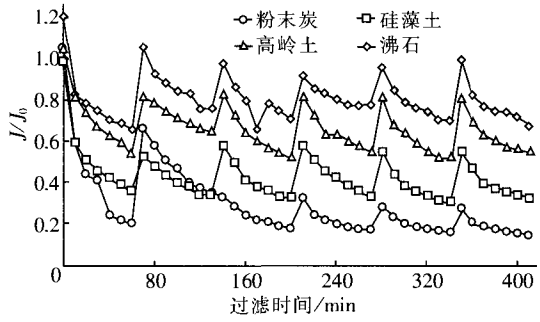

图 5　涂层介质对膜过滤性能的影响

Fig. 5　Influence of pre-coat material on UF membrane performance

从图 5 可以看出，采用改性沸石涂层的膜比通量明显高于其他 3 种；反冲洗后，采用改性沸石、硅藻土和高岭土涂层的膜通量分别恢复到纯水通量的 100%、57% 和 80%，而粉末活性炭涂层的膜通量则很低，运行至第 5 个周期时，经反冲洗后膜通量仅恢复到纯水通量的 27%，膜的过滤性能严重降低。

改性沸石、高岭土、硅藻土均是表面带负电荷的亲水性物质，由于静电斥力使之与带负电的膜结合比较松散，涂层物质及其所截留的悬浮颗粒和溶解性有机物较容易被冲洗掉，因而膜通量能够得到很好恢复。而活性炭是表面带正电荷的疏水性物质，能够被膜表面强烈吸附，难以被水力清洗掉，因此造

维普资讯 http://www.cqvip.com

成了严重的膜污染。

3　结论

①　沸石经酸法改性后比表面积增加,表面负电性明显降低,较适合作涂层物质。

②　改性沸石预涂层工艺能够有效提高膜通量,防止膜污染。在 6 个运行周期内,经反冲洗后膜通量均能恢复到纯水通量的 90% 以上。

③　在改性沸石涂层量为 300 mg/L 的条件下,对 COD_{Mn} 的去除率为 29.6%,比超滤膜直接过滤提高了 23.3%;对 UV_{254} 的去除率为 21.8%,比超滤膜直接过滤提高了 17.5%。沸石预涂层与超滤膜联用对有机物的去除具有协同作用,可使到达膜表面和膜孔内的有机物浓度降低,有效减少了膜面吸附污染和膜孔堵塞污染,因而可维持较高的通量。

④　改性沸石预涂层能够提高对所有分子质量区间有机物的去除率,特别是改善了对分子质量 < 3 000 u 有机物的去除率。小分子质量有机物的去除主要是依靠滤饼层内高价阳离子的吸附架桥作用,这部分有机物的去除对提高膜通量的贡献较大。

⑤　预涂层工艺防止膜污染的效果与涂层物质表面电性密切相关。表面呈弱电性的涂层物质能够形成松散、孔隙较大的滤饼层,比较容易被冲洗掉,使得膜通量能够得到很好恢复。而表面呈正电性的粉末活性炭涂层会与膜表面发生强烈吸附,从而加重了膜污染。

参考文献:

[1] Lee J C, King S, Park P K. Potential and limitation of alum or zeolite addition to improve the performance of a submerged membrane bioreactor[J]. Water Science and Technology, 2001, 43(11): 59 - 66.

[2] Galjaard G, Kruithof J C, Scheerman H, *et al*. Enhanced pre-coat engineering (EPCE) for micro - and ultrafiltration: steps to full-scale application[J]. Water Science and Technology: Water Supply, 2003, 3(5 - 6): 125 - 132.

[3] 汪力,高乃云,董秉直,等. 从分子质量的变化分析臭氧活性炭工艺[J]. 中国给水排水,2005,21(3):12 - 16.

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

作者简介:汪力(1977 -),男,辽宁铁岭人,博士研究生,研究方向为饮用水处理技术。

电话:(021)28369352

E - mail:china_wangli@hotmail.com

收稿日期:2005 - 08 - 15

· 征订启事 ·

《建筑科学与工程学报》2006 年征订通知

《建筑科学与工程学报》是由国家新闻出版总署批准,国家教育部主管,长安大学主办的学术性期刊。主要刊载建筑学、结构工程、地下建筑与基础工程、建筑环境与设备工程等专业及相关领域的论文,包括科研、设计、施工方面的研究成果与工程实践总结,同时也刊登建筑材料、桥梁工程、市政工程、防灾减灾、力学等专业中与上述学科交叉的论文,并就一些热点和难点问题,开设"专家论坛"和"院士讲座"。主要读者对象为建筑学与土木工程技术领域的科研人员、工程技术人员和大专院校师生。

《建筑科学与工程学报》为季刊,大 16 开本,96 页,欢迎国内外读者订阅。订阅时可直接汇款至《建筑科学与工程学报》编辑部,每期定价:10.00 元,全年定价:40.00 元。

开户行:中行西安翠华路支行　　账号:0104134 - 34148598091001

账户:长安大学杂志社　　联系人:李艳

地址:西安市长安中路 161 号长安大学小寨校区《建筑科学与工程学报》编辑部

邮编:710061　　E - mail:jzxb@chd.edu.cn　　电话:(029)82337253