

超滤膜处理地表原水膜阻力特性研究

陈艳¹, 董秉直¹, 高乃云¹, 范瑾初¹, 翟建文², 谢春玲², 徐平²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 日东电工美国海德能公司, 北京 100020)

摘要: 从实际应用角度考虑, 把膜阻力分为构造阻力、滤饼层阻力和吸附阻力, 并将后两种阻力与水力冲洗强度联系起来, 具有实用性. 在过滤地表水源且当水中有机物含量变化不大时, 吸附膜比阻力与过滤时间呈线性增加. 原水浊度较高时, 吸附膜比阻力较小, 反之较高. 在过滤初期, 吸附膜比阻力与原水 UV_{254} 相关, 原水 UV_{254} 较高时, 初始吸附膜比阻力较高, 反之较低. 滤饼层阻力随过滤时间呈线性下降. 浊度较高的原水, 滤饼层膜比阻力较小, 且下降速率减缓, 亦即由滤饼层阻力转化为吸附阻力的部分减少. 因此, 原水浊度适当提高, 可降低总的膜阻力, 增加透水通量.

关键词: 超滤膜; 地表原水; 滤饼层阻力; 吸附阻力

中图分类号: P342 **文献标识码:** A

微滤(MF)膜和超滤(UF)膜的分离技术在市政给水处理的应用已经有 18 年之久. 1994 年时, 因成本较高, MF 和 UF 膜分离水厂的每天处理能力还只有 1 000 000 加仑或更少. 而现在每天处理能力达到 25 000 000 加仑的膜分离水厂开始普及^[1]. 但这一技术在饮用水处理领域的研究和应用还存在许多问题, 膜污染是其中最重要的问题之一. UF 膜处理地表原水时, 会产生透水通量下降, 过滤阻力上升等现象. 许多研究认为, 产生这些现象的主要原因是天然原水中的悬浮固体、溶解性有机物, 特别是腐殖酸等的天然有机物^[2-9]. 如何减缓膜过滤阻力成为急需研究的问题. 一般研究膜过滤阻力上升机理, 是将膜过滤阻力分解为膜构造阻力、滤饼层阻力、浓差极化阻力、凝胶层阻力和吸附阻力. 但在膜处理地表原水实验中, 很难单独将滤饼层阻力、浓差极化阻力以及吸附阻力单独测出. 因此, 从实际应用角度, 本实验简化地把实验中测得的膜过滤阻力分成膜构造阻力、复合滤饼层阻力和吸附阻力 3 部分. 本实验定义膜面复合滤饼层阻力是指经过一定的水力强度冲洗, 可以消除的膜阻力部分, 文中也简称“滤饼层阻力”; 吸附阻力则是指经过一定的水力强度冲洗, 不可以消除的膜阻力部分, 这部分值的大小间接表示膜污染的程度.

1 实验方法和装置

1.1 实验装置和膜

实验用的膜分离装置采用 CT-10 平膜实验仪, 超滤膜为平膜, 膜面积为 $5.841 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, 膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF), 相对分子质量为 $15 \times 10^4 \text{ u}$. 实验的每个工况均采用新膜. 超滤膜和实验装置均由日本日东电工公司提供. 过滤装置如图 1 所示.

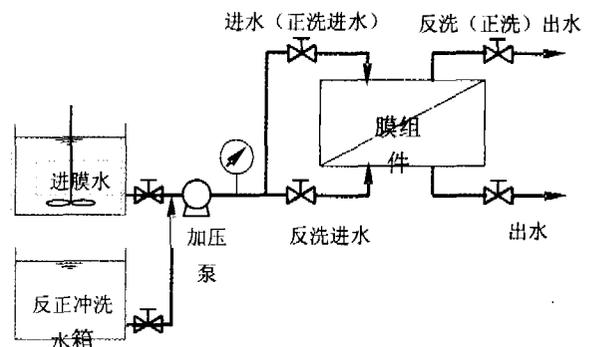


图1 膜分离实验流程示意图

实验流程如图 1 所示. 原水用加压泵注入膜组件内, 透过膜出水. 过滤结束后, 进行反冲洗. 用泵将水通过反冲洗阀进入膜组件, 与过滤反方向进行反冲洗, 反冲洗后再进行正洗, 通过进水阀, 将水沿膜表面平行方向进行正洗, 将残留在膜表面的杂质清洗干净. 反冲洗和正洗用水均采用膜过滤

① 收稿日期: 2006-01-25
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2002AA601130); 国家科技攻关重大项目(2003BA808A17)
作者简介: 陈艳(1974-), 女, 上海人, 同济大学环境科学与工程学院博士.

水.在原水过滤前,均进行纯水过滤.过滤周期为 1h,反冲洗时间为 1min,正洗时间为 10s.过滤压力为 0.1MPa,反冲洗压力为 0.1MPa.

1.2 膜阻力计算

膜过滤产生的各个阻力的计算方法如下:

透水通量与膜过程驱动压力关系的基本模型为:

$$J_w = \Delta P / \mu (R_m + R_t + R_n) \quad (1)$$

式中: R_t ——膜面复合滤饼层阻力, m^{-1} ; R_n ——膜吸附阻力, m^{-1} ; R_m ——超滤膜的构造阻力, m^{-1} ; J_w ——超滤膜分离水样的透水通量实验值, $m^3/m^2 \cdot s$; ΔP ——膜分离过程驱动压力, Pa; μ ——动力粘滞系数, $Pa \cdot s$.

R_m 值可以根据纯水通量测试值 J_0 及测试条件计算获得:

$$R_m = \Delta P / \mu J_0 \quad (2)$$

式中: J_0 ——超滤膜分离纯水的透水通量实验值, $m^3/m^2 \cdot s$; 由于每次实验用膜的 J_0 均不相同, 即各膜本身构造阻力有差异, 故采用过滤膜比阻力 $(R_t + R_n) / R_m$ 来进行分析:

$$(R_t + R_n) / R_m = J_0 / J_w - 1 \quad (3)$$

由公式(3) 计算可得“过滤膜比阻力 $((R_t + R_n) / R_m)$ ”. 在每个周期初始时, 认为还没有出现滤饼层, 此时由公式(3) 计算得到的过滤膜比阻力是前一周期的吸附膜比阻力; 而前一周期末的过滤膜比阻力与冲洗后的后一周期初始的膜比阻力差值, 是前一周期滤饼层膜比阻力.

1.3 水质

实验用水采用同济大学校内河水, 水质如表 1 所示.

表 1 主要水质指标

水样编号	浊度/NTU	pH	DOC / $mg \cdot L^{-1}$	UV_{254} / cm^{-1}
A	28.4	7.18	5.757	0.130
B	7.45	7.19	5.359	0.106
C	103	7.25	5.945	0.094

同济大学校内河水的主要污染源是生活污水, 富营养化现象严重. 从表 1 可以看出, 三次实验水样 DOC 变化与浊度变化有一定的关系, 但不是线性关系, 浊度由 7.45NTU 变化为 103NTU, DOC 仅仅增加了 0.586mg/L, 说明实验水样有机物含量变化不大, 而浊度随季节、天气影响变化很大. 很适合这次实验用水.

2 试验结果与讨论

2.1 超滤膜阻力随时间的变化

通过公式(3) 计算过滤膜比阻力的结果见图 2. 由图可知过滤同一水源, 有机物含量相当, 单纯的提高浊度形成较厚滤饼层, 使得孔隙增大, 且水中胶体、溶解性有机物到达膜表面的路程延长, 部分被吸附在滤饼层中, 有效减少有机物和膜面接触, 减轻膜污染程度.

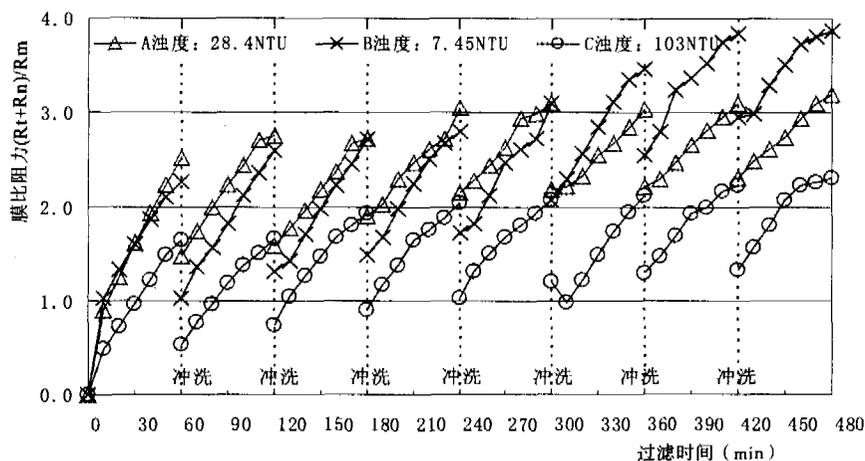


图 2 超滤膜直接处理原水膜比阻力随时间变化图

2.2 吸附阻力的变化

由图 2 中同一水样每个周期的初始阻力相连,

可得吸附膜比阻力变化, 如图 3 所示. 由图可知, 吸附膜比阻力与过滤时间基本成线性关系.

吸附膜比阻力与时间线性公式的斜率是吸附

阻力的增长速率,可以认为是在长期过滤中,有机物穿过复合滤饼层粘附在膜表面,以及被吸附在膜孔内部的有机物造成.因此,该值越大,形成的滤饼层防止膜污染的能力越差.截距则表示第一个过滤周期内的吸附阻力,可以认为是过滤初期,滤饼层没有形成前,膜孔被有机物堵塞造成.由图3可知,随着水样浊度增加,吸附阻力斜率下降,说明较厚

滤饼层在过滤中可以有效吸附部分有机物,减少它们与膜表面直接接触的机会.

A水样吸附阻力截距高于其它2个水样,说明第一个过滤周期内,A水样吸附阻力最大.表1对照,3个水样有机物的 UV_{254} 值大小顺序是:A水样>B水样>C水样,说明过滤初期的膜污染与 UV_{254} 大小相关.

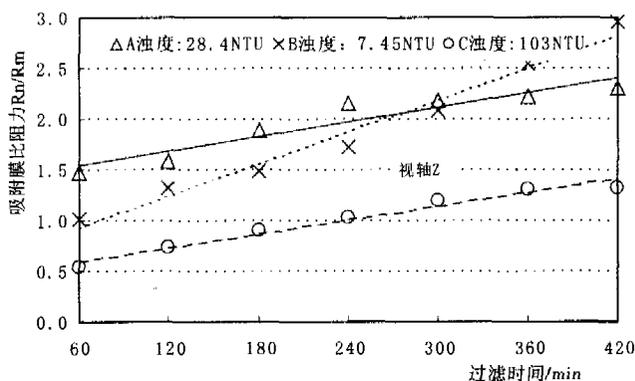


图3 超滤膜直接处理原水吸附膜比阻力随时间变化及关系

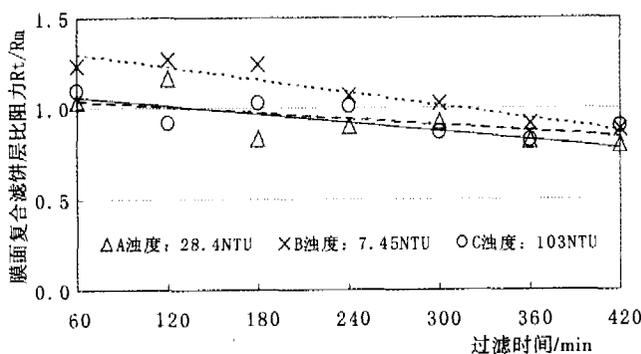


图4 超滤膜直接处理原水膜面复合滤饼层比阻力随时间变化及关系

2.3 复合滤饼层阻力的变化

每一过滤周期结束时的阻力与后一周起始阻力之差,即为复合滤饼层阻力.由图2经计算可得复合滤饼层阻力变化,如图4所示.由图4可知,膜面复合滤饼层阻力与过滤时间基本上成线性关系.

膜面复合滤饼层比阻力与时间线性公式的斜率是复合滤饼层阻力的下降速率.因此,斜率绝对值越大,由滤饼层阻力转化为吸附阻力的越多.截距则表示第一个过滤周期内复合滤饼层阻力值.由图4可知,随着水样浊度增加,膜面复合滤饼层比阻力斜率绝对值减小,说明过滤同一水源,有机组分变化不大时,较厚复合滤饼层能吸附部分有机物和高价无机阳离子,使直接接触膜面的有机物和无机离子减少,从而使由滤饼层阻力转化为吸附阻

力的部分减小,故滤饼层阻力下降减缓.而浊度降低形成的复合滤饼层阻力变化则与上述相反.A水样与C水样的实验,复合滤饼层阻力衰减均较平缓,A水样实验略超过C水样实验,表明这两次实验复合滤饼层阻力转化为吸附阻力的部分较少.

3 结论

1)从实际应用角度考虑,把膜阻力分为构造阻力、滤饼层阻力和吸附阻力,并将后两种阻力与水力冲洗强度联系起来,这与传统的膜阻力分类有所不同,在地表水源膜过滤时,更具有实用性.滤饼层阻力和吸附阻力与膜构造阻力之比称膜比阻力,可用公式(3)计算;

2)在过滤地表水源且当水中有机物含量变化不大时,吸附膜比阻力与过滤时间呈线性增加.原水浊度较高时,吸附膜比阻力较小,反之较高.在

过滤初期,吸附膜比阻力与原水 UV_{254} 相关,原水 UV_{254} 较高时,初始吸附膜比阻力较高,反之较低;

3)滤饼层阻力随过滤时间呈线性下降.浊度较高的原水,滤饼层膜比阻力较小,且下降速率减缓,亦即由滤饼层阻力转化为吸附阻力的部分减少;

4)超滤膜直接过滤地表原水,在有机物含量相当时,适当的升高浊度,形成较厚的滤饼层,可减轻膜污染.

参考文献:

- [1] Freeman S. 2001. From Zero to Sixty in Only Seven Years: The Rapid Increase in MF/UF Membrane Surface Water Treatment. Inn Proc. Of the 2001 AWWA Membrane Technology Conference. Denver, CO: AWWA.
- [2] AWWA Membrane Technology Research Committee. Committee Report: Membrane Processes in Portable Water Treatment[J]. Journal AWWA, 1992, 84(1):59 - 67.
- [3] 貝谷吉英など.浄水處理に使用した膜の汚染物質に関する研究(1)-膜汚染物質構成成分とそのろ過抵抗の評価[J]..水道協会雑誌. 1999, 68(9), 13 - 22.
- [4] Y. Kaiya, et al. Analysis of Organic Matter Causing Membrane Fouling in Drinking Water Treatment[J]. Water Science and Technology, 2000, 41(10 - 11), 59 - 67.
- [5] G. Crozes, et al. Effect of Adsorption of Organic Matter on Fouling of Ultrafiltration Membrane[J]. Jour. Membrane Science, 1993, 84, 61 - 77.
- [6] 董秉直.超滤膜与混凝、粉末活性炭联用处理微污染源[D].上海:同济大学,2002.
- [7] 李伟英.长江原水超滤膜处理工艺研究[D].上海:同济大学,2002.
- [8] Carroll T, King S, Gray S, et al. The Fouling of Microfiltration Membranes By NOM After Coagulation Treatment[J]. Journal Wat. Res., 1997, 31(5), 1021 - 1026.
- [9] 龚海宁.超滤膜处理淮河水工艺研究[D].上海:同济大学,2003.

The Characteristics of Membrane Resistance during Ultrafiltration of Surface Water

CHEN Yan¹, DONG Bing-zhi¹, GAO Nai-yun¹, FAN Jin-chu¹, ZHAI Jian-wen², XIE Chun-ling², XU Ping²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Hydraulics Beijing Office, Beijing 100020, China)

Abstract: In the filtration tests of surface water at several turbidities (7.45NTU, 28.4NTU and 103NTU) without pretreatment, an increase in rate of fouling of membranes with low turbidity was observed in the flux tests for the other with high turbidity. This suggests that the cake of particulate matter formed at the membrane surface was able to prevent some of the dissolved matter from fouling the membrane. As the turbidity is increased, it appears that the particulate matter forms a thicker cake. However, membrane filtration of surface waters is characterized by a rapid loss of flux immediately upon the beginning of filtration, suggesting that the cake layer is not formed quickly.

Key words: ultrafiltration membrane; micro-polluted raw water; cake layer of resistance