DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.2017.02.003

混凝-助凝-超滤工艺处理地表水膜污染

杨海洋,杜 星,甘振东,李圭白,梁 恒

(城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090)

摘 要: 为考查混凝剂种类对混凝-助凝-超滤工艺处理较高浊度地表水时膜污染的影响,采用动态测絮体粒径的马尔文粒度仪和微型超滤系统研究聚合氯化铝(PACl)和三氯化铁($FeCl_3$)与助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)联用形成的絮体对超滤膜污染的影响.结果表明,固定混凝剂投量(PACl 和 $FeCl_3$ 为 3 mg/L),当 PAM 投量在 0~0.4 mg/L 时,絮体粒径增至 1 000 μm,相对于单一投加 PACl(3~370 μm)和 $FeCl_3$(360~420 μm)时增长明显,且随投量增加比通量增大(PACl:0.56~0.64;$FeCl_3$:0.71~0.76)、滤饼层阻力减小(PACl:由 0.90×10^{-11} 降至 0.52×10^{-11} m^{-1};$FeCl_3$:由 0.47×10^{-11} 降至 0.28×10^{-11} m^{-1});然而当 PAM 投量增大为 1.0 mg/L 时,比通量明显减小至 0.48,而滤饼层阻力显著增加至 1.55×10^{-11} m^{-1}.因此,助凝剂 PAM 存在最优投量(0.4 mg/L)膜污染最小.结合纳米粒度仪和扫描电镜证明滤饼是主要污染机理,但膜孔堵塞在 PAM 投量高时明显.

关键词: 聚合氯化铝;三氯化铁;聚丙烯酰胺;超滤;膜污染

中图分类号: X703 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2017)02-0013-07

Membrane fouling on coagulation/aid-coagulation/ultrafiltration process for drinking water treatment

YANG Haiyang, DU Xing, GAN Zhendong, LI Guibai, LIANG Heng

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: To examine the effects of different coagulants on membrane fouling in the coagulation/aid-coagulation/ultrafiltration process for high turbidity surface water purification, Malvern laser particle size analyzer and micro-scale ultrafiltration unit were used to investigate membrane fouling caused by the flocs formed by coagulants (i.e. aluminium polychlorid (PACl), ferric trichloride ($FeCl_3$)) and aid-coagulant (polyacrylamide (PAM)). The results indicated that, with the constant dosage of combined coagulants (PACl = $FeCl_3$ = 3 mg/L), the PAM dosage of 0-0.4 mg/L rendered the d50 of flocs exhibited an obvious increase (eventually reached to 1 000 μm) compared to those with single coagulant dosage of PACl(3-370 μm) or $FeCl_3$(360-420 μm). With the dosage of PAM increased, specific membrane flux increased (PACl:0.56-0.64; $FeCl_3$: 0.71-0.76) and cake resistance decreased (PACl:0.90×10^{-11}-0.52×10^{-11} m^{-1}; $FeCl_3$:0.47×10^{-11}-0.28×10^{-11} m^{-1}). However, when the dosage of PAM increased to 1.0 mg/L, the membrane flux decreased significantly to 0.48 while cake resistance increased to 1.55×10^{-11} m^{-1}. An optimum flocculant dosage (0.4 mg/L) that caused the minimum membrane fouling was confirmed. Furthermore, the results obtained from Nanoseries Zetasizer and scanning electron microscopy (SEM) demonstrated that cake layer was the dominant fouling mechanism under different conditions and membrane pore blocking was severe with higher PAM dosage.

Keywords: aluminium polychlorid; ferric trichloride; polyacrylamide; ultrafiltration; membrane fouling

超滤膜作为城市净水技术,由于其截留悬浮物、细菌、病毒及出水水质等方面优于传统工艺,近年来在中国城市净水厂中的应用越来越广[1].膜污染是制约超滤工艺应用的关键因素,因为膜污染与超滤膜系统运行能耗相关联[2].混凝作为膜前预处理中最有效的工艺可改善膜前水质,显著减缓膜污染[3-5].由于絮体受混凝剂种类与投量、颗粒浓度等因素影响,常与无机混凝剂配合使用[6-7].针对高浊水投加助凝剂可减缓膜污染,但投量过大时反而引发膜污染加剧[8].为进一步研究上述现象,本实验通过改变混凝剂及助凝剂的投加,考察其生成絮体颗粒大小的差异,通过膜通量变化分析后续超滤过程中膜污染变化情况,并结合纳米粒度分布以及扫描电镜对膜污染机理进行探究.

收稿日期: 2016-05-25
基金项目: 国家自然科学基金优青项目(51522804);新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0169)
作者简介: 杨海洋(1992—),女,硕士研究生;
李圭白(1931—),男,教授,中国工程院院士;
梁 恒(1979—),男,教授,博士生导师
通信作者: 梁 恒,hitliangheng@163.com

1 实 验

1.1 实验水质

实验用水由自来水、高岭土及腐殖酸(8 mg/L,

天津市光复精细化工研究所)配制而成.其中,自来水在使用前静置 24 h,水中余氯经邻联甲苯胺比色法测定由 0.2 mg/L 降至 0 mg/L.腐殖酸母液(2 g/L)配方如下:称取 2.0 g 腐殖酸溶解于 pH 为 12 的 NaOH 溶液中,置于磁力搅拌器上连续搅拌 24 h,用 NaOH 和 HCl 溶液将 pH 调至 7.5,离心去除沉淀物后定容于 1 L 容量瓶中,避光保存于 4 ℃冰箱内.混凝剂采用聚合氯化铝(PACl)和三氯化铁($FeCl_3$),助凝剂采用聚丙烯酰胺(PAM).其中 PACl(Al_2O_3 28%)储备液浓度为 0.4 mol/L(以 Al^{3+} 计);$FeCl_3$ 储备液质量浓度为 0.3 mol/L(以 Fe^{3+} 计);PAM 储备液质量浓度为 1 g/L,于 4 ℃冰箱内保存.实验期间温度为 15 ~ 19 ℃,其他水质指标如表 1 所示.

表 1 原水及出水水质指标

Tab.1 Water quality of influent and effluents in coagulation-aid-coagulation systems

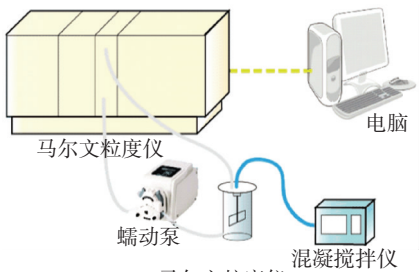
出水	浊度/NTU	电导率/(μS · cm^{-1})	DOC/(mg · L^{-1})	UV_{254}/cm^{-1}	Zeta 电位/mV	pH	Al^{3+}/(mg · L^{-1})	Fe^{3+}/(mg · L^{-1})
原水	103.00±7.00	120.20±2.00	6.29±0.04	0.187±0.002	−21.80±1.65	7.00±0.20	0.013±0.002	0.036±0.003
PACl	11.70±0.60	124.40±1.35	3.42±0.08	0.030±0.001	−0.25±1.53	6.47±0.02	0.037±0.001	—
$FeCl_3$	10.40±0.40	125.20±1.15	1.85±0.05	0.028±0.002	−0.29±1.45	5.93±0.02	—	0.028±0.001
PACl+PAM	7.89±0.78	118.20±1.20	4.56±0.07	0.035±0.002	−6.39±0.34	6.52±0.03	0.065±0.002	—
$FeCl_3$+PAM	4.05±0.30	122.50±1.28	2.92±0.06	0.042±0.002	−11.80±1.00	6.14±0.02	—	0.056±0.002

1.2 实验装置与方法

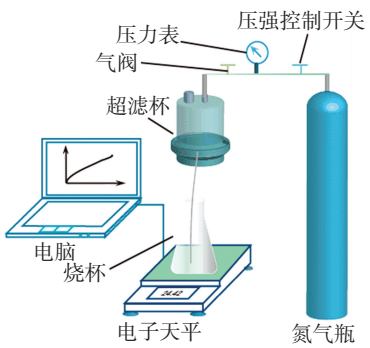
实验采用 ZR4-6(深圳中润)搅拌机进行混凝剂(PACl 和 $FeCl_3$)的絮凝过程.具体操作是将原水加入到 1 L 的搅拌杯中并分别投加混凝剂 PACl(0、2、3、4、6 和 8 mg/L)及 $FeCl_3$(0、2、3、4、6 和 8 mg/L),同时启动混凝搅拌程序:以 200 r/min 快速混合 1 min,然后以 50 r/min 慢速搅拌 15 min,静沉30 min 后于水面下 3 cm 处取样测定其余浊,并经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤测定其 TOC、UV_{254}值.分析上述实验结果,固定混凝剂投量为 3 mg/L,进行如上前 16 min 的混凝搅拌程序,并于混凝开始后的第 5 分钟投加 PAM(0、0.2、0.4、0.5、1.0 和 1.5 mg/L),测定动态情况下絮体粒径、Zeta 电位、余浊、UV_{254}及膜通量变化.

动态絮体粒径大小由马尔文粒度仪(Malvern Mastersizer 2000,英国)监测.如图 1(a)所示,将 1 L 实验配水加入到搅拌杯中,加入混凝剂的同时开启混凝程序和蠕动泵,混合液经内径为 5 mm 的管道由蠕动泵循环送入马尔文粒度仪内进行粒径测量,进水管位于搅拌杯顶端,出水管位于搅拌杯侧面底部,实验中每 30 s 进行一次粒径测量,数据自动传送并保存于电脑内.其中采用 d_{50}表示絮体平均粒径.

实验通过超滤杯装置测定单独投加混凝剂(0、2、3、4、6 和 8 mg/L)和混凝剂(3 mg/L)及助凝剂(0、0.2、0.4 和 1.0 mg/L)联合投加时的恒压膜通量.如图 1(b)所示,使用截留分子质量为 100 ku 的 PES(Millipore,美国)平板膜置于超滤杯底部,超滤杯上端连接氮气瓶(保持恒压 0.1 MPa),出水用电子天平测定(每 5 s 记录一个数值).实验开始时依次过滤 100 mL 超纯水、350 mL 混合液及 100 mL 超纯水,并分别记录其纯水通量 J_0、过滤通量 J 和除污染物质后的纯水通量 J_0'.以 J/J_0随体积的变化表示膜污染对通量的影响,并通过比阻比较分析,对比不同混凝剂及助凝剂投加情况下的膜阻力差异,进一步判断其对膜污染的影响.



(a) 马尔文粒度仪



(b) 超滤杯实验装置

图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental set-up

1.3 不同水力阻力测定

水力阻力(R_t)测定方法应用很广泛[9-10],可以通过下列方式计算:

$$R_t = R_m + R_{mf} = R_m + R_c + R_f = \frac{p_{TM}}{\mu \cdot J_f}. \quad (1)$$

式中膜的阻力(R_m)可以通过纯水在过滤前测定,即

$$R_m = \frac{p_{TM}}{\mu_0 \cdot J_0}. \quad (2)$$

式中 J_0为纯水通量,μ_0为纯水的运动黏滞系数.当过滤

停止时，膜组件取出，采用海绵轻轻去除膜表面的滤饼. 此时，R_f可通过去除滤饼前后阻力的差值得到，即

$$R_f = \frac{p_{TM}}{\mu_0 \cdot J_0'} - \frac{p_{TM}}{\mu_0 \cdot J_0} = \frac{p_{TM}}{\mu_0 \cdot J_0'} - R_m. \quad (3)$$

式中 J_0'为膜去除污染物质后的纯水通量，R_c可通过下列方程计算：

$$R_c = R_t - R_m - R_f. \quad (4)$$

膜污染阻力(R_{mf})可以通过下列公式计算：

$$R_{mf} = R_t - R_m. \quad (5)$$

式中：p_{TM}(Pa)为跨膜压差，μ (Pa · s)为水的运动黏滞系数，R_t(m^{-1})为总阻力，R_m(m^{-1})为膜的阻力，R_{mf}(m^{-1})为膜的污染阻力，R_c(m^{-1}) 为滤饼阻力，R_f(m^{-1})为吸附或堵塞的污染阻力.

1.4　分析仪器与方法

浊度：浊度仪(HACH 2100N，美国)；电导率：电导率仪(SevenCompact S230，瑞士)；DOC：TOC 仪(multi N/C 2100S，德国)；UV_{254}：紫外/可见分光光度计(T6 新世纪，中国)；Zeta 电位：Zeta 电位仪(Malvern，英国)；Al^{3+}、Fe^{3+} 含量：ICP－OES(Varian 700 －ES，美国)，水样测定前经 0.45 μm 膜过滤；pH：pH 计(Sartorius PB-21，德国)；温度：在线温度计.

2　结果与讨论

2.1　混凝剂投量对絮体粒径影响

图 2 为不同混凝剂不同投量下絮体粒径随时间变化. 由图 2(a)可知，当投加 PACl 2～4 mg/L 时，絮体粒径显著增长时间延后(2 mg/L(1.5～5 min)；3 mg/L(2～6 min)；4 mg/L(3.5～8 min))，最终稳定时粒径增长显著(3 mg/L 以内：3～280 μm；4 mg/L：3～370 μm). 当投量为 6 mg/L 时，絮体颗粒在第 8 分钟才显著增长，在第 15 分钟形成稳定絮体且达到只投加 PACl 时的最大粒径(400 μm). 然而，当继续增大投量至 8 mg/L 时，混凝过程(16 min)结束后絮体粒径仅为 80 μm. 如图 2(b)所示，当投加 $FeCl_3$ 2～4 mg/L时，絮体粒径增长时间延后的趋势与图 2(a)一致，不同的是，不同投量下絮体粒径在第 6～8 分钟后不再增长，且均稳定在 360～420 μm. 而当投量增至 6～8 mg/L 时，测得水中颗粒物的粒径与原水相近(约 5 μm)，可认为并未生成絮体. 在 pH 为 7 左右时混凝以电中和为主导(表 1 中投加混凝剂后 Zeta 值在 0 附近)，投加适量的铝盐和三价铁盐，其水解产物在混合过程中会吸附微小颗粒物，并使其脱稳絮凝成粒径为几百微米的絮体[11]；但投加过量时，胶体会产生再稳现象，不利于絮体形成. 投加 $FeCl_3$ 时出水 pH 低于投加 PACl 时(表 1)，其水解后生成高电荷的羟基多核配合物，同时水中有机物的质子化程度高，因此，更利于有机物吸附到水解产物上[12-13]，生成絮体颗粒粒径较投加 PACl 时大.

对比图 2(a)、(b)可知，投加少量混凝剂(2～4 mg/L)可显著增强混凝效果；但投量过大时混凝延迟或不明显，甚至没有混凝效果.

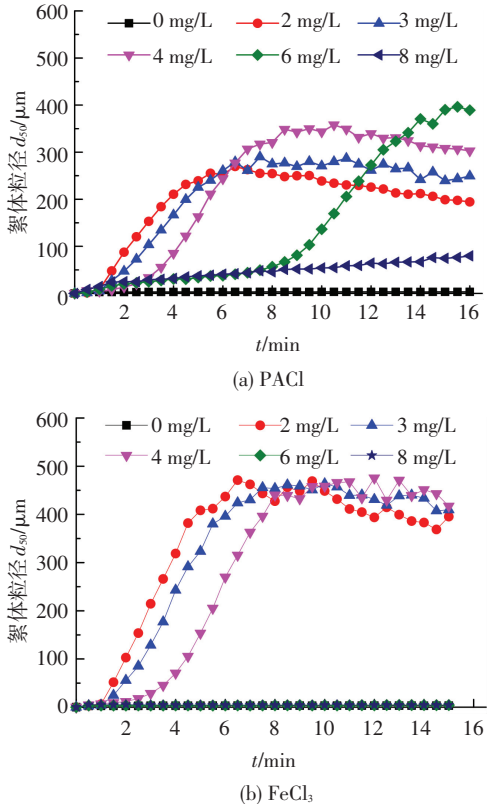


图 2　不同混凝剂不同投量下絮体平均粒径随时间的变化

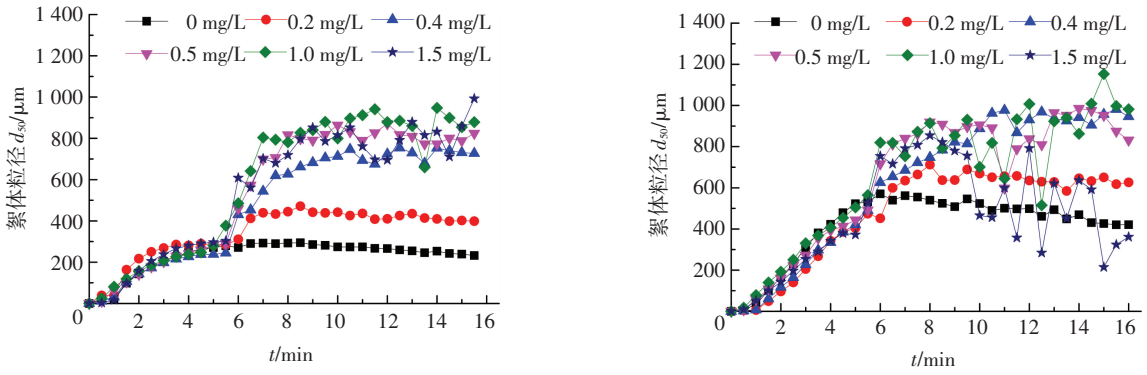
Fig.2　Effect of different coagulants on the formation of aggregates at varied dosage

2.2　助凝剂投量对絮体粒径影响

图 3 为不同混凝剂对应助凝剂不同投量下絮体粒径分布平均粒径随时间变化. 由图 3(a)可知，当 PAM 投量为 0.2 mg/L 时，絮体粒径仅由 240 μm 增至 400 μm；投量为 0.4～1.0 mg/L 时，生成粒径在 730～900 μm 的大颗粒絮体；继续增大投量至 1.5 mg/L时，粒径在 680～1 000 μm，可见最终稳定时絮体颗粒大小随 PAM 投量的增大而显著增长. 图 3(b)所示的粒径变化整体趋势与图 3(a)相似，当投量为 0.2 mg/L 时絮体粒径由 430 μm 小幅度增长至 630 μm；投加 0.4～1.0 mg/L 时，絮体颗粒迅速增长至 800～1 200 μm；高投量情况下(1.5 mg/L)，絮体测量数据波动明显，这是因为大颗粒絮体聚集并沉于搅拌杯底部中央位置，难以随管道进入测定腔体而准确测定其粒径大小.

对比图 3(a)、(b)可知，虽然投加混凝剂种类不同且在投加 PAM 之前微絮体颗粒大小不同，投加 PAM 均可达到助凝效果，且投加 PAM 的 3 min 内絮体粒径显著增长并未发生破碎现象，可见 PAM 助凝

效果迅速、显著且稳定.PAM 水解后形成长链的高分子物质,通过吸附架桥作用链结絮体颗粒,当 PAM 投量较少时,微絮体颗粒链结不完全,因而颗粒仅有小幅度增长[8].



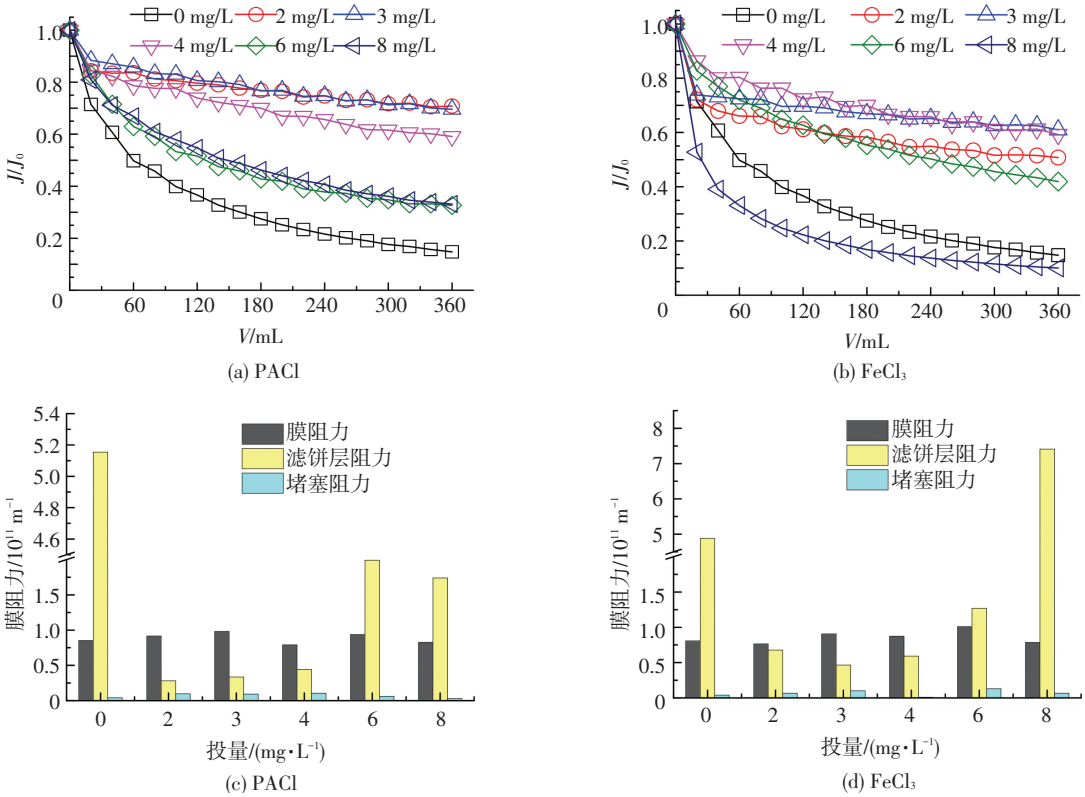
(a) PACl+PAM　　(b) $FeCl_3$+PAM

图 3　不同混凝剂对应不同投量助凝剂下絮体平均粒径随时间变化

Fig.3　Effect of different coagulants coupled with aid-coagulants on the formation of aggregates at varied dosage

2.3　混凝剂投量对膜污染的影响

图 4 为不同混凝剂在不同投量时比通量与膜阻力大小.如图 4(a)所示,在大投量 6~8 mg/L 时,比通量(0.331~0.332)明显小于 2~4 mg/L 时(0.591~0.708),但均远大于原水直接过滤时(0.148).由图 4(b)可知,$FeCl_3$在小投量 2~4 mg/L 时比通量增大明显,由 0.508 增至 0.593;6 mg/L 时比通量明显减小仅为 0.419;而当投量增大为 8 mg/L 时仅为 0.100,甚至小于原水时(0.148).



(a) PACl　　(b) $FeCl_3$

(c) PACl　　(d) $FeCl_3$

图 4　不同混凝剂不同投量时比通量及膜阻力大小

Fig.4　Flux and membrane filtration resistance under different coagulants at varied dosage

由图 4(c)、(d)可知,影响膜通量的几个因素中滤饼层阻力变化最大,堵塞阻力无显著差异且其最大值仍不超过 $0.1\times10^{11}\,m^{-1}$,可认为其并不是影响膜通量的主要因素.原水直接过滤时滤饼层阻力为 $5.15\times10^{11}\,m^{-1}$,此时膜阻力和堵塞阻力仅为$0.85\times10^{11}$和$0.04\times10^{11}\,m^{-1}$.由图 4(c)可知,投加 PACl 2~8 mg/L 时滤饼层阻力(0.28×10^{11}~$1.99\times10^{11}\,m^{-1}$)均小于原水直接过滤时,而投量在 2~4 mg/L时滤饼层阻力远小于其他情况.图 4(d)表明,$FeCl_3$投量在 2~6 mg/L 时的滤饼层阻力与 PACl 相似,范围为 0.59×10^{11}~$1.27\times10^{11}\,m^{-1}$均远小于原水直接过滤对应值;而当投量过高达 8 mg/L 时,滤饼层阻力为 $7.41\times10^{11}\,m^{-1}$远

远大于原水直接过滤时.在混凝过程中，腐殖质通过与带正电的金属盐混凝剂中和，或者被金属氢氧化物吸附而去除[14].随混凝剂的投加 Zeta 值上升而 pH 下降(表 1)，当混凝剂投加过量时，低 pH 抑制其水解并使胶体再稳，导致水中小颗粒物质含量增高而显著提升膜阻力[15]，且当 $FeCl_3$ 投量过高时，混凝沉淀后余浊(107)甚至高于原水浊度(103).综合图 2 和 4，在较小投量(2~4 mg/L)下，絮体粒径、比通量均大于大投量(6~8 mg/L)时，但其滤饼层阻力却小于后者.

这与 Feng[16] 及 Ma[17] 等的研究结果相似，以 Al 盐和 Fe 盐作为混凝剂，在电中和情况下投量不足会导致腐殖酸去除率较低并产生更多的小颗粒，滤饼层阻力增大；投量过高时混凝剂的水解产物又会直接造成滤饼层阻力增加的结论相符，也可证实 Zhang 等[18-20]推测认为滤饼层是产生膜污染的主要原因.

2.4　助凝剂投量对膜污染的影响

图 5 为不同 PAM 投量时比通量及膜阻力大小.由图 5(a)可知，当投加 PAM 0.2~0.4 mg/L 比通量分别增长至 0.562 和 0.641；而提高投量到 1.0 mg/L 时，比通量(0.475)甚至小于未投加 PAM 时；由图 5(b)表明，投加 PAM 0.2~0.4 mg/L 时比通量分别为 0.709 和 0.764，均高于未投加 PAM 时比通量(0.685)；继续增大投量至 1.0 mg/L 时比通量值明显降低(仅 0.585).

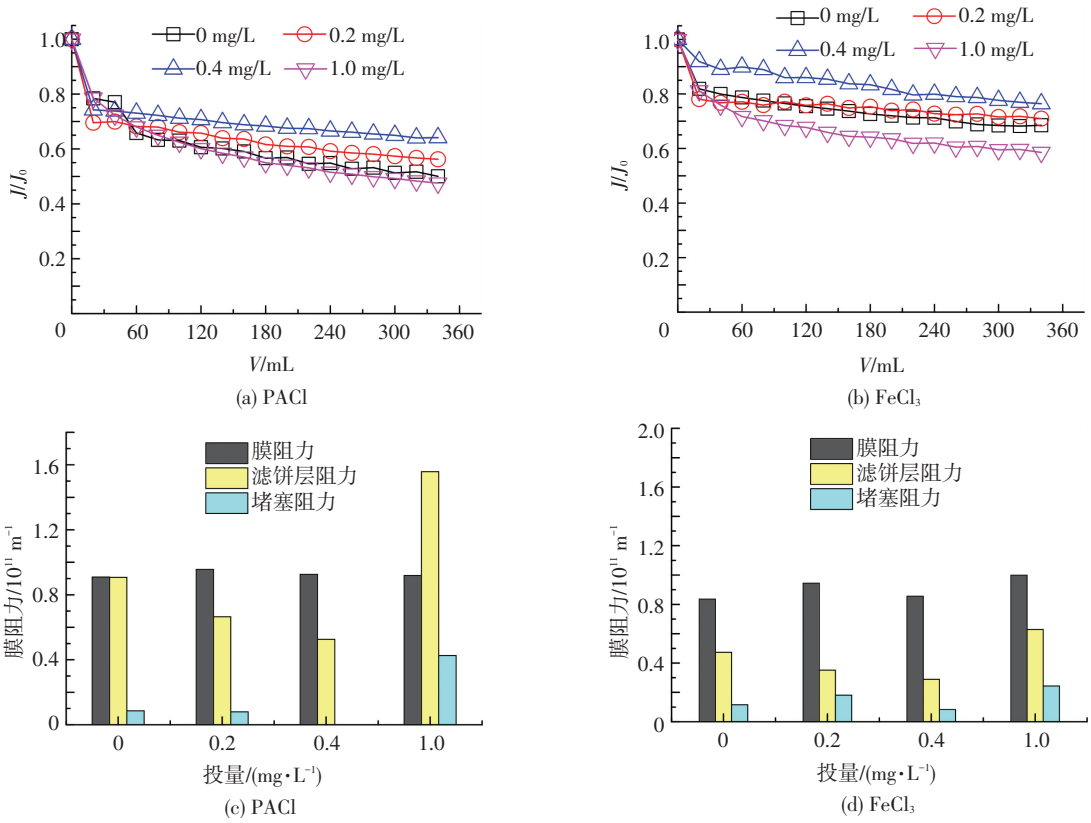


图 5　不同投量 PAM 时比通量和膜阻力大小

Fig.5　Flux and membrane filtration resistance with varied PAM dosage

由图 5(c)可知，未投加 PAM 时滤饼层阻力为 0.90×10^{11} m^{-1}，此时堵塞阻力为 0.08×10^{11} m^{-1}；PAM 投量为 0.2~0.4 mg/L 时，滤饼层阻力分别下降至 0.66×10^{11} 和 0.52×10^{11} m^{-1}，此时堵塞阻力并没有显著变化；当投量增至 1.0 mg/L 时，滤饼层阻力和堵塞阻力显著增长至 1.55×10^{11} 和 0.42×10^{11} m^{-1}，其中堵塞阻力甚至是未投加 PAM 时的 5 倍.由图 5(d)可见，混凝剂为 $FeCl_3$ 时膜阻力情况与 PACl 相似，未投加 PAM 时滤饼层阻力为 0.47×10^{11} m^{-1}，堵塞阻力为 0.11×10^{11} m^{-1}；投加 0.2~0.4 mg/L时的滤饼层阻力分别降至 0.35×10^{11} 和 0.28×10^{11} m^{-1}，堵塞阻力分别为 0.18×10^{11} 及 0.08×10^{11} m^{-1}；当投量高达 1.0 mg/L 时，滤饼层阻力增至 0.62×10^{11} m^{-1}，堵塞阻力也增加到 0.24×10^{11} m^{-1}.

虽然混凝剂种类不同，投加 PAM 均在小投量 0.2~0.4 mg/L 时比通量随投量的增大而升高，滤饼层阻力随投量增大而减小；而高投量 1.0 mg/L 对应滤饼层阻力和堵塞阻力急剧增大.Guo 等[21]在之前的研究中也发现 PAM 投量增大而膜污染显著加剧的现象.这可能有以下几种原因：一方面由于 PAM 水解后碳链上的活性基团与高岭土颗粒产生专性吸附而形成无定形松散絮体[22]，而 PAM 分子中高活性的酰胺基($CONH_2$)水解，加强了絮凝效果[23]，此时测得 Zeta 值下降、pH 上升，同时絮体粒径增长显著(图 3).

PAM 分子浓度过高时,高岭土颗粒表面聚合物分子过饱和而引发膜污染加剧;另一方面水中无机纳米粒度颗粒(高岭土)会改变膜表面活化能,使膜孔易于堵塞[22];此外 Li 等[24]的研究也表明高投量下 PAM 分子会促进絮体在膜表面的聚集和叠加.

2.5 膜污染机理讨论

膜污染主要由水中的颗粒物、有机物和微生物引起,其中颗粒物会形成滤饼层并导致膜孔堵塞[25-26].当颗粒尺寸小于膜孔尺寸时,污染物会沉积于膜孔壁上使膜孔收缩;颗粒尺寸较大时则沉积于膜表面而形成滤饼层[26];当颗粒尺寸与膜孔大小相近时会形成膜孔堵塞而引发严重的膜污染[8].为了探究本实验膜污染机理,采用纳米粒度仪进行膜前颗粒表征.图 6 为经 0.45 μm 膜过滤后出水的纳米粒度分布,可见原水在过滤后的粒度约为100 nm,在投加混凝剂及助凝剂后其粒度(3 nm)远小于超滤膜的膜孔径(约 10 nm).结合表 1 测得混凝或混凝-助凝后 DOC 和 UV_{254} 去除率分别为 45.6%、70.6%和 83.9%、85.0%,认为混凝过程可以去除水中部分有机物,但仍有残余的腐殖酸可能会穿过膜孔.同时,Ma 等[27]认为混凝剂存在临界投量,投量过多会引发纳米粒度的微絮体生长而堵塞膜孔,这也可以解释图4和5中混凝剂及PAM投量达到一定值而继续增加时膜污染加剧现象.

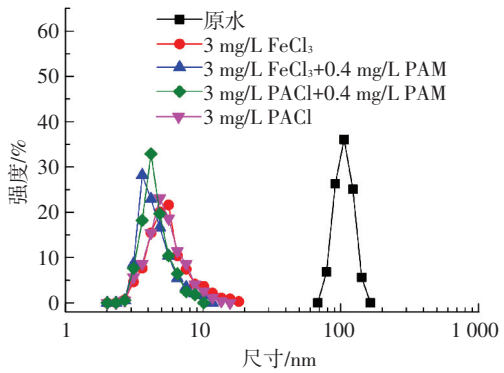
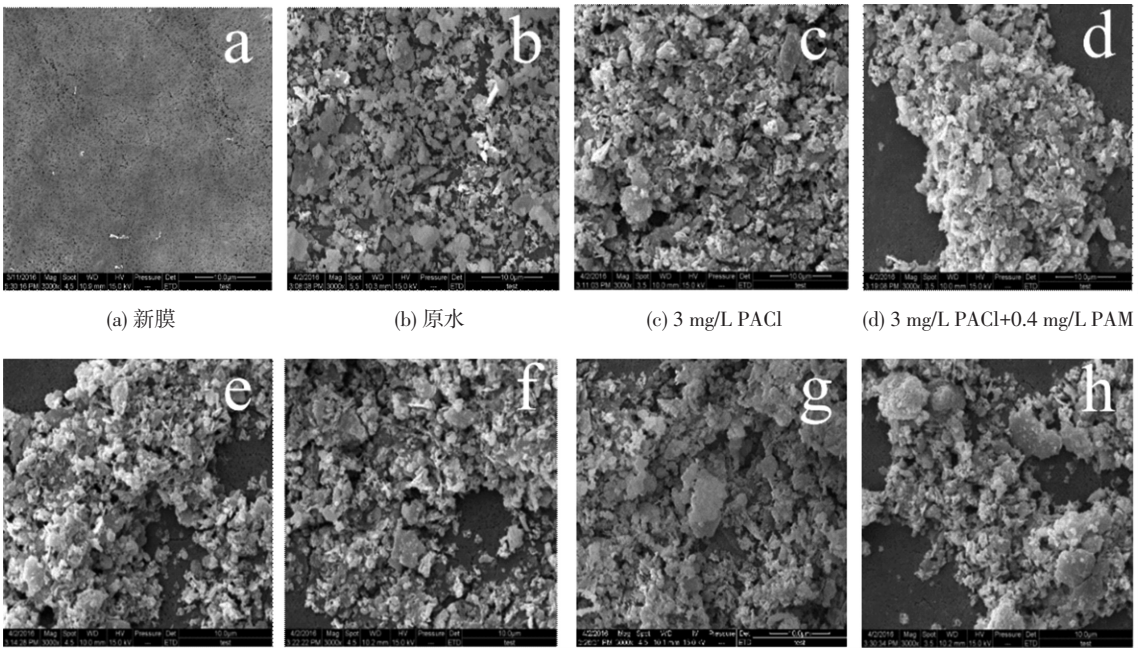


图 6 出水经 0.45 μm 膜过滤后纳米粒度分布

Fig.6 Nano particle size distribution of effluents through a 0.45 μm cellulose acetate membrane

由图 7 的扫描电镜表征可以看出,当原水直接过滤时(图 7(b))高岭土颗粒未形成絮体,因而颗粒散碎均匀地分布在膜表面且不团聚,在膜表面形成了致密的滤饼层而导致膜通量下降迅速(图 4).对比图 7(c)、(f)可知明显形成了由小颗粒聚集而成的具有松散结构的絮体;由图 7(d)、(e)、(g)和(h)可知,投加 PAM 0.4 mg/L,絮体颗粒进一步增大同时膜孔并未被堵塞;而投加 PAM 1.0 mg/L,絮体颗粒虽进一步增大但膜孔被堵塞,这和膜通量数据变化的结果(图 2、3 和 4)一致.



(a) 新膜 (b) 原水 (c) 3 mg/L PACl (d) 3 mg/L PACl+0.4 mg/L PAM

(e) 3 mg/L PACl+1.0 mg/L PAM (f) 3 mg/L $FeCl_3$ (g) 3 mg/L $FeCl_3$+0.4 mg/L PAM (h) 3 mg/L $FeCl_3$+1.0 mg/L PAM

图 7 扫描电镜表征

Fig.7 SEM images of membrane surface

综上,超滤膜在混凝-超滤过程和混凝-助凝-超滤过程中膜污染机理如图 8 所示.首先,部分小分子有机物由于粒度小可穿过膜孔(图 6).在混凝-超滤过程中(图 8(a)),混凝形成的絮体沉积在膜表面上形成滤饼层(图 7),而膜孔堵塞小(图 4(c)、(d)).在混凝-助凝-超滤过程中(图 8(b)),PAM 水解后将更多小颗粒通过吸附架桥作用絮凝成大的松散絮体(图 7),投量小时,膜孔堵塞小,投量大时膜孔堵塞严

重,但滤饼堵塞仍是主要污染(图 4(c)、(d)).

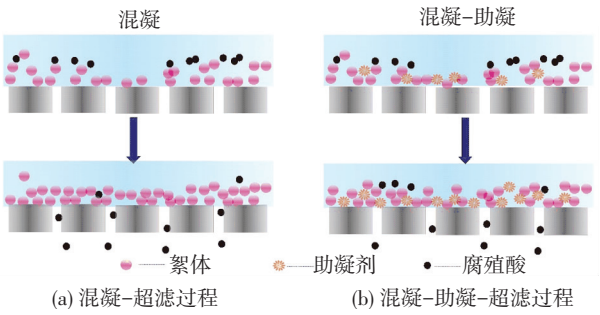


图 8　超滤膜污染生成机理

Fig.8　Schematic diagram of membrane fouling mechanism

3　结　论

1)投加混凝剂通过生成粒径较大的絮体而去除原水中颗粒物质和有机物,而混凝剂种类和投量对絮体的生成有显著影响.

2)混凝-助凝-超滤工艺可以明显强化混凝效果,且助凝剂的投量对后续膜污染有显著影响,投量过多或过少均无法缓解、甚至加剧膜污染.

3)滤饼层阻力是形成膜污染的主要原因,投加适量的混凝剂和助凝剂联用可大幅度减少滤饼层阻力,但助凝剂投加过量可能引起严重的膜孔堵塞而加剧膜污染.

参考文献

[1] XIA S, LI X, ZHANG Q, et al. Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current control [J]. Desalination, 2007, 204(1/2/3): 351-358.

[2] XU W, YUE Q, GAO B, et al. Impacts of organic coagulant aid on purification performance and membrane fouling of coagulation/ultrafiltration hybrid process with different Al-based coagulants [J]. Desalination, 2015, 363: 126-133.

[3] PEIRIS R H, JAKLEWICZ M, BUDMAN H, et al. Assessing the role of feed water constituents in irreversible membrane fouling of pilot-scale ultrafiltration drinking water treatment systems [J]. Water Research, 2013, 47(10): 3364-3374.

[4] WRAY H E, ANDREWS R C, BERUBE P R. Ultrafiltration organic fouling control: Comparison of air-sparging and coagulation [J]. Journal-American Water Works Association, 2014, 106(2): 41-42.

[5] KONIECZNY K, RAJCA M, BODZEK M, et al. Water treatment using hybrid method of coagulation and low-pressure membrane filtration [J]. Environment Protection Engineering, 2009, 35(1): 5-22.

[6] WANG S, LIU C, LI Q. Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: Controlling factors and mechanisms [J]. Water Research, 2011, 45(1): 357-365.

[7] STOLLER M. On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction [J]. Desalination, 2009, 240(1): 209-217.

[8] YU W Z, LIU H J, XU L, et al. The pre-treatment of submerged ultrafiltration membrane by coagulation: Effect of polyacrylamide as a coagulant aid [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 446: 50-58.

[9] LIU Y, HE G, LI B, et al. A comparison of cake properties in traditional and turbulence promoter assisted microfiltration of particulate suspensions [J]. Water Res, 2012, 46(8): 2535-2544.

[10] BAI L, QU F, LIANG H, et al. Membrane fouling during ultrafiltration (UF) of surface water: Effects of sludge discharge interval (SDI) [J]. Desalination, 2013, 319: 18-24.

[11] YU W Z, GREGORY J, GRAHAM N. Regrowth of broken hydroxide flocs: effect of added fluoride [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(4): 1828-1833.

[12] GAO B, LIU B, CHEN T, et al. Effect of aging period on the characteristics and coagulation behavior of polyferric chloride and polyferric chloride-polyamine composite coagulant for synthetic dying wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187(1): 413-420.

[13] MATILAINEN A, VEPS L, INEN M, et al. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 159(2): 189-197.

[14] LIU H, HU C, ZHAO H, et al. Coagulation of humic acid by PACl with high content of Al13: The role of aluminum speciation [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 70(2): 225-230.

[15] ZHAO B, WANG D, LI T, et al. Influence of floc structure on coagulation-microfiltration performance: Effect of Al speciation characteristics of PACls [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 72(1): 22-27.

[16] FENG L, ZHAO S, SUN S, et al. Effect of pH with different purified aluminum species on coagulation performance and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 67-74.

[17] MA B, YU W, LIU H, et al. Comparison of iron (III) and alum salt on ultrafiltration membrane fouling by alginate [J]. Desalination, 2014, 354: 153-159.

[18] DIZGE N, KOSEOGLU-IMER D Y, KARAGUNDUZ A, et al. Effects of cationic polyelectrolyte on filterability and fouling reduction of submerged membrane bioreactor (MBR) [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 377(1/2): 1751-1781.

[19] ZHANG M, PENG W, CHEN J, et al. A new insight into membrane fouling mechanism in submerged membrane bioreactor: Osmotic pressure during cake layer filtration [J]. Water Research, 2013, 47(8): 2777-2786.

[20] LIN H J, XIE K, MAHENDRAN B, et al. Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAnMBRs) [J]. Water Research, 2009, 43(15): 3827-3837.

[21] GUO H, XIAO L, YU S, et al. Analysis of anion exchange membrane fouling mechanism caused by anion polyacrylamide in electrodialysis [J]. Desalination, 2014, 346: 46-53.

[22] YI X S, SHI W X, YU S L, et al. Comparative study of anion polyacrylamide (APAM) adsorption-related fouling of a PVDF UF membrane and a modified PVDF UF membrane [J]. Desalination, 2012, 286: 254-262.

[23] YUAN S J, SUN M, SHENG G P, et al. Identification of key constituents and structure of the extracellular polymeric substances excreted by Bacillus megaterium TF10 for their flocculation capacity [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 45(3): 1152-1157.

[24] LI J, WU J, SUN H, et al. Advanced treatment of biologically treated coking wastewater by membrane distillation coupled with pre-coagulation [J]. Desalination, 2016, 380: 43-51.

[25] GAO W, LIANG H, MA J, et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review [J]. Desalination, 2011, 272(1/2/3): 1-8.

[26] IRITANI E. A review on modeling of pore-blocking behaviors of membranes during pressurized membrane filtration [J]. Drying Technology, 2013, 31(2): 146-162.

[27] MA B, YU W Z, LIU H J, et al. Effect of low dosage of coagulant on the ultrafiltration membrane performance in feedwater treatment [J]. Water Research, 2014, 51: 277-283.

(编辑　刘　彤)