

预处理对阈通量的影响

王兆之, 梁 恒, 李圭白

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

摘 要: 选择合适的阈通量是超滤膜在城市水处理工艺应用成功与否的关键问题之一, 为此, 使用聚偏氟乙烯(PVDF)过滤原水、混凝水、沉后水和滤后水, 通过通量循环法求解不同水质的阈通量, 分析不同预处理对阈通量的影响. 结果表明: 原水的有机物和浊度高, 不可逆阈通量为 $11 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 通过混凝沉淀沙滤后, 不可逆阈通量大于 $55 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 过滤沉后水和滤后水的阈通量相似, 建议在沉后直接安装超滤设备.

关键词: 超滤; 预处理; 阈通量; 通量循环法; 膜污染

中图分类号: TU991

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)06-0038-05

Effects of different pretreatments on threshold flux

WANG Zhaozhi, LIANG Heng, LI Guibai

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

Abstract: As for the application of ultrafiltration in water treatment process, one of the key points is the selection of suitable threshold flux. Based on the needs of ultrafiltration in water works, four kinds of water sources including raw water, water during coagulation, water after sedimentation and water after sand leach were used. The effects of different pretreatment on threshold flux obtained from flux cycling method were compared and analyzed. The irreversible threshold flux of raw water was $11 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, which was due to high organic matters and turbidity. The irreversible threshold flux of water after sand leach was higher than $55 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, which was similar to that of water after sedimentation. It is suggested that the ultrafiltration membrane system can be installed after sedimentation.

Key words: ultrafiltration; pretreatment; threshold flux; flux cycling method; membrane fouling

随着《生活饮用水卫生标准(GB5749—2006)》全面强制执行日期的临近, 将超滤膜技术用于饮用水处理常规工艺升级改造的发展前景引起越来越多的关注. 老水厂的常规处理包括混凝、沉淀、过滤和消毒. 东营南郊净水厂在沙滤后安装超滤装置, 实现了在无化学清洗、通量 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的条件下成功运行了两年, 表明在中国水厂使用超滤是可行的, 也证明了通量的选择至关重要^[1].

临界通量理论从 1995 年发展至今概念不断丰富^[2-4]. R. W. Field 等^[5]提出了膜的阈通量

(Threshold flux) 概念, 为临界通量理论体系增加了新的一员. 阈通量是指在该通量下, 产生一个低的或者是接近常数的污染速率, 高于该通量时污染速率迅速增加. 可以认为污染速率起主要作用. 在清洗周期之间, 在一个可以接受的污染速率运行, 能够实现较高的产水率. 许多大型水厂的运行都是通过通量控制, 受限于可以获得的压力. 因此, 低污染速率能够适合长期运行.

考虑将超滤系统安装在混凝沉淀池的后面, 从而减少投资成本, 该操作是否会影响通量值得研究. 通量的影响因素很多, 包括膜材料、水质和预处理等^[6-7]. 本文就常规预处理对阈通量的影响展开研究. 阈通量的求解源于临界通量的求解方法, 包括通量和压力的关系、质量守恒^[8]、直接观察法^[9]等, 通过通量和压力的关系求解阈通量

收稿日期: 2012-08-17.

基金项目: 佛山市院市合作项目(2011BY100291); 禅城区产学研项目(2011B1031); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2011TS08).

作者简介: 王兆之(1985—), 男, 博士研究生;

梁 恒(1979—), 男, 教授, 博士生导师;

李圭白(1931—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

通信作者: 王兆之, zhaozhiwang_1985@hotmail.com.

简单易行, 本实验采用通量循环法。

1 实验

1.1 原水水质

原水采用 S 净水厂的水库水, 混凝水、沉后水

和滤后水分别取自水厂的混凝沉淀池和滤池, 其水质指标见表 1。

1.2 膜材料

采用由山东招金膜天提供的 PVDF 膜, 具体参数见表 2。

表 1 水质指标

阶段	TOC/(mg · L ⁻¹)	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	浊度/NTU	ρ(NH ₄ ⁺ - N)/(mg · L ⁻¹)	pH
原水	3.56 ± 0.44	0.052 ± 0.003	10 ~ 60	0.35 ± 0.15	8.2 ± 0.2
混凝水	3.08 ± 0.25	0.044 ± 0.003	8 ~ 56	0.35 ± 0.15	8.2 ± 0.2
沉后水	2.24 ± 0.21	0.035 ± 0.005	2.4 ± 1.1	0.35 ± 0.15	8.2 ± 0.2
滤后水	1.85 ± 0.15	0.028 ± 0.005	0.58 ± 0.23	0.35 ± 0.15	8.2 ± 0.2

表 2 超滤膜参数

材质	孔径/ μm	内/外径/ mm	孔隙率/ %	接触角/ (°)	截留分子量/ u
PVDF	0.03	0.7/1.2	>75	70	100 000

1.3 实验装置

图 1 为小试装置图。原水储存于高位水箱中, 通过自重进入平衡水箱, 在膜过滤装置中进行不同膜材料的阈通量测定。跨膜压差通过压力传感器输入电脑并通过真空表校正。通过蠕动泵抽吸改变通量。

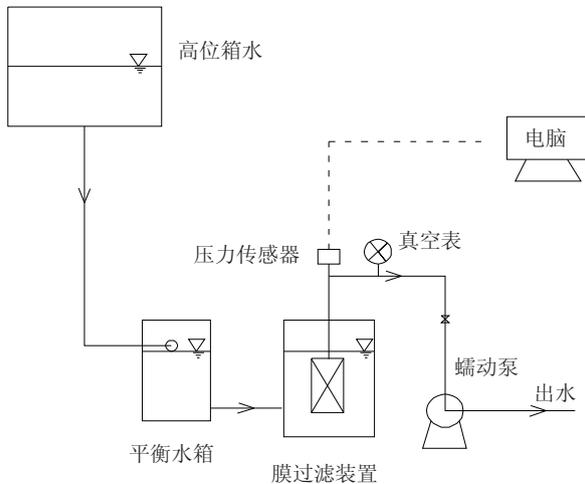


图 1 小试装置图

1.4 阈通量求解方法

通量循环法基于使用菱形应用压力, 测定错流过滤中的可逆和不可逆污染^[10-11]。这里使用通量替代压力作为变量。标准的过滤步骤是使用一个较高通量(J_n), 再使用一个松弛通量($L_n = J_{n-1}$), 具体见图 2。步高定为 3 L/(m² · h), 步长定为 12 min, 每个实验重复 3 次。

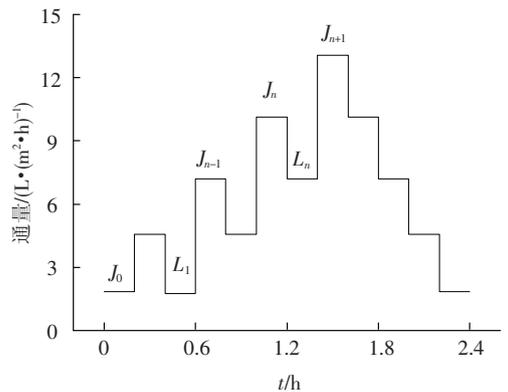


图 2 通量循环法示意图

2 结果与讨论

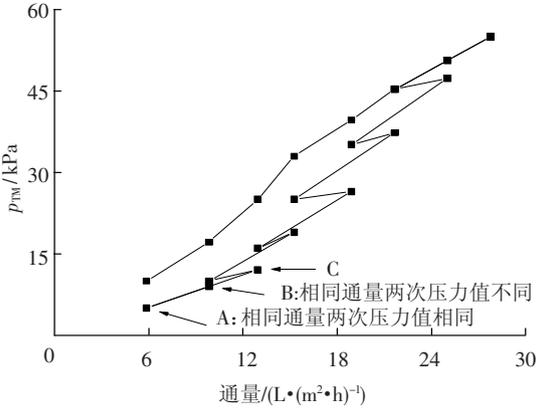
2.1 PVDF 膜过滤原水

由图 3(a)可知, 在 A 点之前, 相同通量的两次压力值都是相同的; 在 B 点时, 相同通量的两次压力值发生了变化, 说明不可逆污染发生, 其值取两者之间的平均值(B 点和 C 点), 为 11.39 (9.84 ~ 12.94) L/(m² · h)。在通量下降过程中, 随着通量的降低, 相同通量的第 3 次测定值与第 2 次测定值之间基本保持一定的差值, 即污染是存在的, 但是当通量降低到 5.86 L/(m² · h) 时压力差为 5 kPa (可以将该值理解为不可逆污染)。

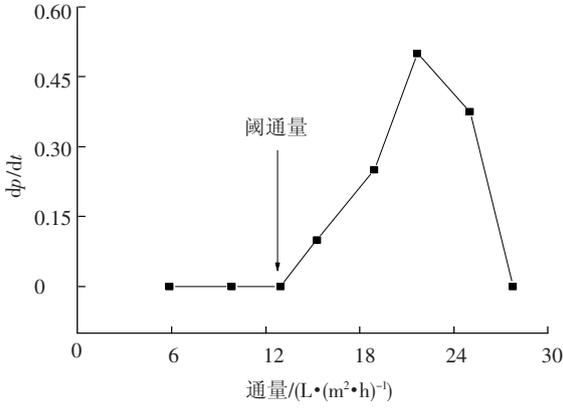
图 3(b) 出现了一个明显的折点, 即污染速率发生变化的点, 该点即第一阈通量 $J_{原水thr}^1 = 14.1$ (12.94 ~ 15.26) L/(m² · h)。由于 dp/dt 只能反应污染情况, 无法区分可逆和不可逆污染, 通过此方法求得的阈通量包含了可逆和不可逆污染。该值大于由图 3(a) 所得的 B 点值, 该污染速率的变化包含了可逆污染和不可逆污染。由于在实验范围内没有出现第 2 个折点, 认为第 2 阈通量 $J_{原水thr}^2 > 27.78$ L/(m² · h)。

由图 3(c) 可知, 不可逆污染发生在 $J_{原水irrethr}^1 = 11.39$ (9.84 ~ 12.94) L/(m² · h), 即第

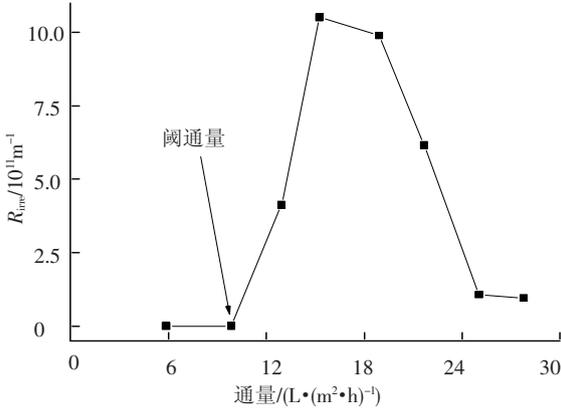
1 不可逆阈通量,该值等同于由图 3(a) 所得的 B 点值,污染速率的第 2 个折点没有出现,所以,第 2 不可逆阈通量为 $J_{\text{原水}irre\ thr}^2 > 27.78 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.



(a) 跨膜压差与通量关系



(b) 污染速率 dp/dt 与通量关系



(c) 不可逆污染阻力 R_{irre} 与通量关系

图 3 通量循环法过滤原水确定阈通量

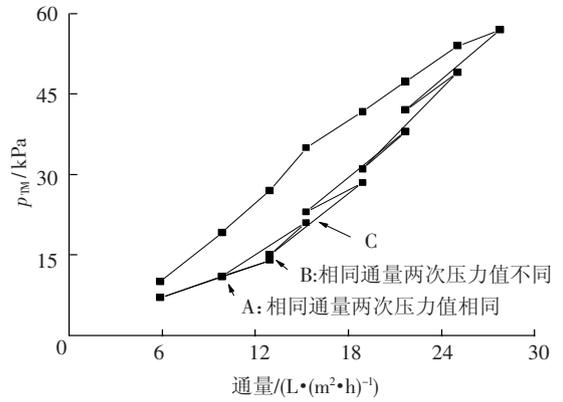
2.2 PVDF 膜过滤混凝水

由图 4(a) 可知,在 A 点之前,相同通量的两次压力值都是相同的;在 B 点时,相同通量的两次压力值发生了变化,说明不可逆污染发生,其值取两者之间的平均值(B 点和 C 点),为 $14.1 (12.94 \sim 15.26) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 在通量下降过程中,随着通量的降低,相同通量的第 3 次测定值与第 2 次测定值之间基本上保持着一定的差值,即污染是存在的,但是当通量降低到 $5.86 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时压力差为

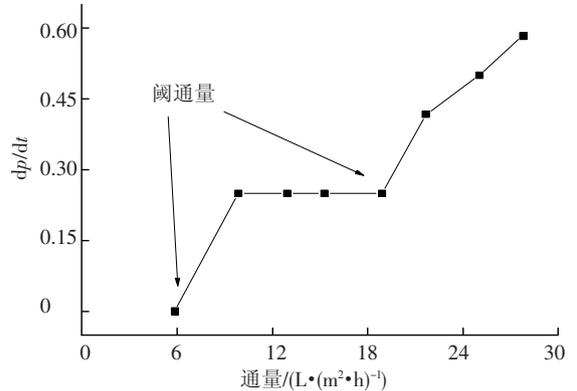
3 kPa(可以将该值理解为不可逆污染).

图 4(b) 出现了一个明显的折点,即污染速率发生变化的点,该点即第一阈通量 $J_{\text{混凝}thr}^1 = 7.85 (5.86 \sim 9.84) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,该值小于图 4(a) 所得的 B 点值,所以,该污染速率的变化不包含不可逆污染. 第 2 阈通量 $J_{\text{混凝}thr}^2 = 20.29 (18.91 \sim 21.67) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,该值大于图 4(a) 所得的 B 点值,该污染速率包含了可逆和不可逆污染.

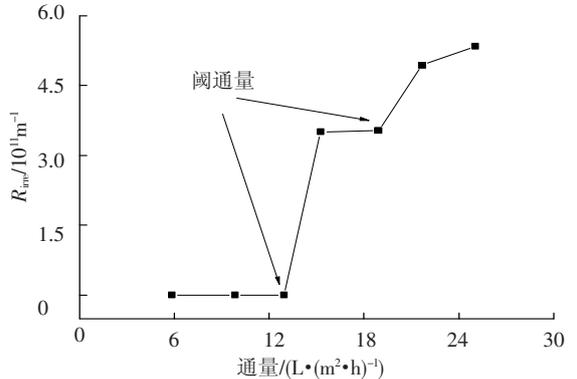
由图 4(c) 可知,不可逆污染发生在 $J_{\text{混凝}irre\ thr}^1 = 14.1 (12.94 \sim 15.26) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,即第一不可逆阈通量,该值等同于由图 4(a) 所得的 B 点值,污染速率的第 2 个折点没有出现,所以,第 2 不可逆阈通量为 $J_{\text{混凝}irre\ thr}^2 = 20.29 (18.91 \sim 21.67) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.



(a) 跨膜压差与通量关系



(b) 污染速率 dp/dt 与通量关系



(c) 不可逆污染阻力 R_{irre} 与通量关系

图 4 通量循环法过滤混凝水确定阈通量

2.3 PVDF 膜过滤沉后水

由图 5(a)可知,经过通量上升和下降阶段后即通量恢复到最初的通量值,压力也得到恢复,说明没有不可逆污染产生。

图 5(b)出现了一个明显的折点,即污染速率发生变化的点,该点即第 1 阈通量 $J_{\text{沉后 thr}}^1 = 38.98(36.49 \sim 41.47) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,第 1 阈通量没有在图 5(a)中反映.由图 5(a)可知,过滤沉后水不存在不可逆污染,可将该阈通量理解为可逆污染速率发生变化.在 A 点污染速率发生了变化,但是波动较小且没有明显的上升趋势,最后污染速率又变为零,所以,认为 A 点是由于实验误差产生的,不作为阈通量。

由图 5(c)可知,不可逆阻力不为零,但是变化不大且均小于 $1 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$,与原水高达 $10 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 相比可以忽略,可能是由于实验误差而产生的.同时,不可逆阻力并没有明显的变化趋势,认为不可逆阈通量 $J_{\text{沉后 irre thr}}^1 > 53 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

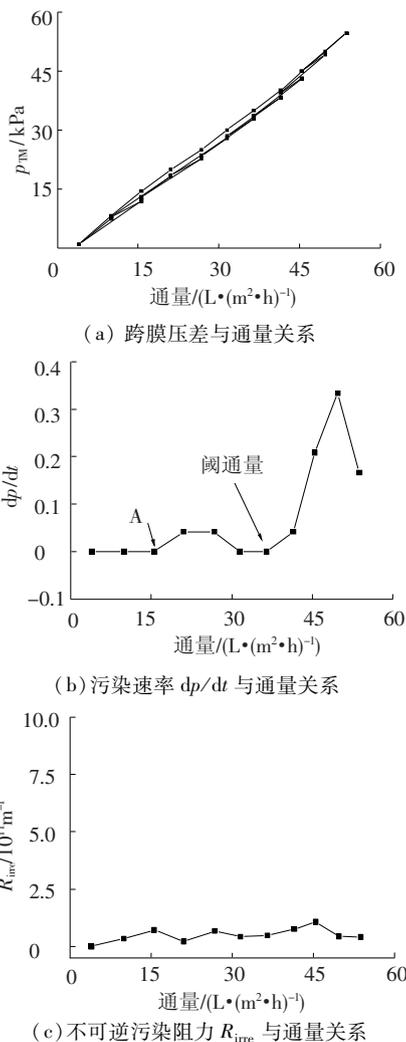


图 5 通量循环法过滤沉后水确定阈通量

2.4 PVDF 膜过滤滤后水

由图 6(a)可知,经过通量上升和下降阶段后

即通量恢复到最初的通量值,压力也得到了恢复,说明没有不可逆污染产生。

图 6(b)出现了一个明显的折点,即污染速率发生变化的点,该点即第 1 阈通量 $J_{21 \text{ thr}}^1 = 45.46(43.47 \sim 47.45) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,第 1 阈通量没有在图 6(a)中反映.由图 6(a)可知不存在不可逆污染,可将该阈通量理解为可逆污染速率发生变化。

由图 6(c)可知,不可逆阻力不为零,但是变化不大且均小于 $1 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$,与过滤沉后水情况相似,认为这可能是由于实验误差而产生的.同时,不可逆阻力并没有明显的变化趋势,认为不可逆阈通量 $J_{21 \text{ irre thr}}^1 > 55 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

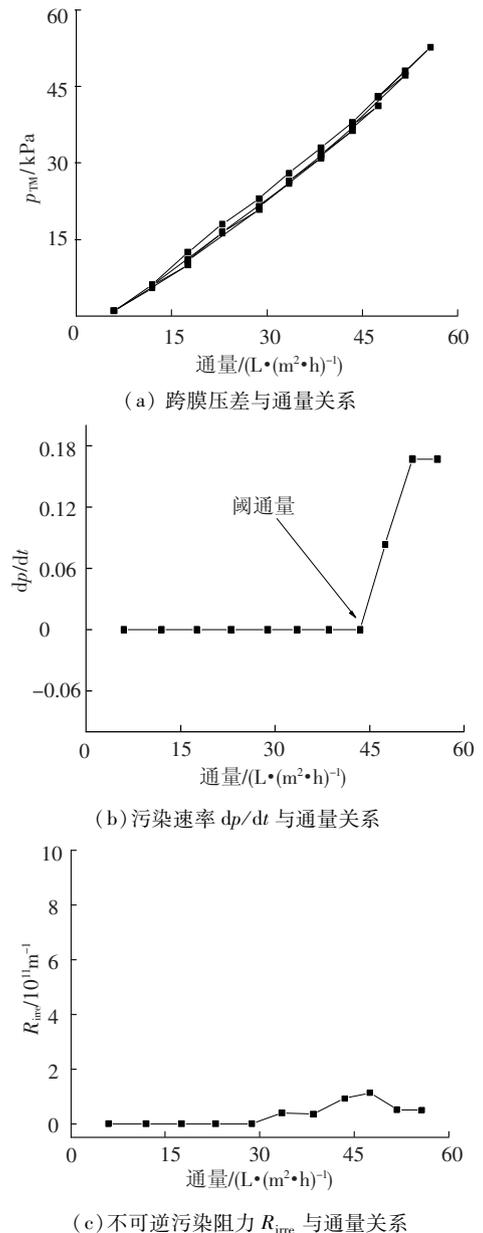


图 6 通量循环法过滤滤后水确定阈通量

2.5 不同预处理对阈通量的影响

原水经过不同预处理过滤获得的阈通量如表 3 所示。

表3 PVDF膜过滤不同预处理水获得的阈通量

 $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$

阶段	通过污染速率求得的阈通量	不可逆阈通量
原水	$J_{原水\ thr}^1 = 14.1(12.94 \sim 15.26)$ $J_{原水\ thr}^2 > 27.78$	$J_{原水\ irre\ thr}^1 = 11.39(9.84 \sim 12.94)$ $J_{原水\ irre\ thr}^2 > 27.78$
混凝水	$J_{混凝\ thr}^1 = 7.85(5.86 \sim 9.84)$ $J_{混凝\ thr}^2 = 20.29(18.91 \sim 21.67)$	$J_{混凝\ irre\ thr}^1 = 14.1(12.94 \sim 15.26)$ $J_{混凝\ irre\ thr}^2 = 20.29(18.91 \sim 21.67)$
沉后水	$J_{沉后\ thr}^1 = 38.98(36.49 \sim 41.47)$	$J_{沉后\ irre\ thr}^1 > 53$
滤后水	$J_{滤后\ thr}^1 = 45.46(43.47 \sim 47.45)$	$J_{滤后\ irre\ thr}^1 > 55$

原水的第1不可逆阈通量为 $J_{原水\ irre\ thr}^1 = 11.39(9.84 \sim 12.94) L/(m^2 \cdot h)$. 过滤沉后水和滤后水均没有出现不可逆污染,这是由于原水有机物和浊度相对较高. 原水经过沉淀后, TOC降低了37%, 浊度降到2.4 NTU, UV_{254} 降低了33%. 原水经过滤后, TOC降低了48%, 浊度降到1 NTU以下, UV_{254} 降低了46%. 有机物和浊度的大幅度降低表明能够导致超滤膜不可逆污染的物质得到了去除. 这也解释了原水阈通量 $J_{原水\ thr}^1 = 14.1(12.94 \sim 15.26) L/(m^2 \cdot h)$ 最低的原因.

过滤混凝水的阈通量小于原水,这是由于混凝产生的絮体在膜表面快速形成滤饼层,导致污染增加,但是滤饼层的预过滤作用使不可逆阈通量得到了提高.

与沉后水相比,滤后水的有机物和浊度进一步降低,不可逆阈通量大于 $55 L/(m^2 \cdot h)$,得到大幅提高.

3 结 论

1) 原水有机物含量高,不可逆阈通量最低,为 $11.39(9.84 \sim 12.94) L/(m^2 \cdot h)$.

2) 通过混凝沉淀和沙滤,有机物得到部分去除,不可逆通量得到很大提高,大于 $55 L/(m^2 \cdot h)$.

3) 由于沉后和滤后的水质相差不大,过滤沉后和滤后水的不可逆阈通量相近,建议将砂滤池直接改造成膜池.

参考文献

- [1] 李圭白, 梁恒. 超滤膜的零污染通量及其在城市水处理工艺中的应用[J]. 中国给水排水, 2012, 28(10): 5-7.
- [2] FIELD R W, WU D, HOWELL J A, *et al.* Critical flux concept for microfiltration fouling [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 100: 259-272.
- [3] ZHANG Yueping, FANE A G, LAW A W K. Critical flux and particle deposition of fractal flocs during

crossflow microfiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 353: 28-35.

- [4] JIA Xu, GAO Congjie. Study of critical flux in ultrafiltration of seawater; new measurement and sub and super vritical flux operations [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165: 102-110.
- [5] FIELD R W, PEARCE G K. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 164: 38-44.
- [6] BACCHIN P, AIMAR P, FIELD R W. Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281: 42-69.
- [7] REMIZE P J, GUIGUI C, CABASSUD C. Evaluation of backwash efficiency, definition of remaining fouling and characterization of its contribution in irreversible fouling: case of drinking water production by air-assisted ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 355: 104-111.
- [8] ZHANG Yueping, LAW A W K, FANE A G. Determination of critical flux by mass balance technique combined with direct observation image analysis [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 365: 106-13.
- [9] WANG Yining, WICAKSANA F, TANG Chuyang, *et al.* Direct microscopic observation of forward osmosis membrane fouling [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 7102-7109.
- [10] ESPINASSE B, BACCHIN P, AIMAR P. Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface: analysis through critical flux and osmotic pressure [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 320: 483-490.
- [11] ESPINASSE B, BACCHIN P, AIMAR P. On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration [J]. Desalination, 2002, 146: 91-96.

(编辑 刘 彤)