

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.08.001

陶瓷膜饮用水处理技术与展望

成小翔,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:膜分离技术作为一种重要的饮用水安全保障技术,在饮用水处理领域具有广阔的应用前景.由于其制备成本相对较低,有机膜在膜法饮用水处理中得到广泛研究与应用,但物理、化学和热稳定性较差,使用寿命较短等缺点限制了其进一步推广应用,因而研究材料性能优势更为显著的无机陶瓷膜尤为必要.本文介绍了陶瓷膜的分类和特点,分析了陶瓷膜的过滤机制和膜污染机理,综述了陶瓷膜技术、预处理与陶瓷膜组合工艺以及陶瓷膜表面改性技术在饮用水处理中的研究进展,进而展望了陶瓷膜饮用水处理技术的发展前景.指出陶瓷膜因其显著的材料优势而具有更广阔的应用前景,优化陶瓷膜制备技术、深化膜污染和膜前预处理机制研究以及以陶瓷膜为核心的组合工艺调控是陶瓷膜饮用水处理技术的重要研究方向.

关键词:陶瓷膜;饮用水;膜污染;预处理;表面改性

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2016)08-0001-10

Research progress of ceramic membrane technology for drinking water treatment

CHENG Xiaoxiang, LIANG Heng

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

Abstract: As an important technology for drinking water safety guarantee, membrane separation has its promising application prospects in drinking water treatment. Due to relatively low fabrication cost, polymeric membrane has been widely studied and used in membrane separation technology for drinking water treatment. However, some disadvantages limit its further application, including poor physical, chemical and thermodynamic stability and short lifespan. Therefore the study of ceramic membrane with prominent material advantages becomes especially important. In this review, the classification and characteristics of ceramic membrane were introduced firstly; then the mechanisms of filtration and membrane fouling were analyzed, and the research progress of ceramic membrane technology, combined process of pretreatments and ceramic membrane, and surface modification technology for ceramic membrane in drinking water treatment were discussed; further the prospect of ceramic membrane technology in drinking water treatment was presented. The optimization of preparation technology, enhancement of the study of mechanisms for membrane fouling and pretreatments, and the optimization of hybrid processes are becoming important research directions of ceramic membrane technology for drinking water treatment.

Keywords: ceramic membrane; drinking water; membrane fouling; pretreatment; surface modification

为了应对饮用水质健康风险带来的技术挑战,膜分离技术已逐渐成为饮用水处理领域研究的热点^[1-3].随着膜成本的降低、运行经验的积累和运行效果的提升,膜技术作为 21 世纪的水处理技术在饮用水处理行业中已全面进入规模化应用的时代^[4-5].但需要注意的是,尽管膜技术在大型水厂中已实现规模化应用^[6],膜组件长期运行出现的膜污染问题^[7-9]仍阻碍其进一步推广发展.另一方面,目前在饮用水处理中普遍研究和

应用的膜技术仍以有机膜为主,虽然其制备成本相对较低,但本身具有一定的局限性,如耐腐蚀和氧化能力较差、机械强度较低、不易清洗和使用寿命较短等^[10],限制了有机膜在水质较为苛刻条件下的长期稳定运行,也制约了其与各种预处理工艺的组合使用.为此,研究人员开始越来越多地关注以陶瓷膜为代表的无机膜在饮用水处理领域中的应用特点.

与有机膜相比,陶瓷膜具有显著的材料性能优势^[11],但受制于较高的制备成本,陶瓷膜技术的应用研究仍主要集中在工业废水处理领域,其在饮用水处理中的应用还处于起步阶段,有待于进一步挖掘.基于此,本文重点介绍了陶瓷膜饮用水处理技术的分类及特点、过滤机制、污染机理、应用进展和膜改性技术研究,并对陶

收稿日期: 2015-06-09

基金项目: 国家自然科学基金(51378140,51522804);教育部新世纪优秀人才项目(NCET-13-0169)

作者简介: 成小翔(1989—),男,博士研究生;
梁 恒(1979—),男,教授,博士生导师
通信作者: 梁 恒, hitlhangheng@163.com

瓷膜在饮用水处理领域的发展前景及研究方向进行了展望, 以期为该技术的进一步发展提供科学性指导.

1 陶瓷膜概况

1.1 陶瓷膜分类

陶瓷膜主要由氧化铝、氧化锆和二氧化钛等传统陶瓷材料, 以及新兴的堇青石、碳化硅和氮化硅等无机材料制备而成. 根据孔径大小的不同, 压力驱动膜可分为微滤膜(MF, 平均孔径 0.1~10 μm)、超滤膜(UF, 平均孔径 2~100 nm)、纳滤膜(NF, 平均孔径 0.1~2 nm)和反渗透膜(RO, 平均孔径 <1 nm)^[12]. 其中, 应用在水处理中的陶瓷膜主要包括 MF、UF 和 NF.

根据外观形状的不同, 陶瓷膜可分为单通道管式膜、多通道管式膜、平板膜和中空纤维膜. 其中, 多通道管式陶瓷膜具有优良的机械特性和密封性, 是目前应用最为广泛的陶瓷膜类型. 根据微观结构的不同, 陶瓷膜可分为对称陶瓷膜和非对称陶瓷膜. 通常, 大孔径 MF 陶瓷膜为对称多孔结构, 而多数 UF 和 NF 陶瓷膜呈现非对称结构(图 1), 即由两层及两层以上的膜层组成, 包括大孔陶瓷支撑层(厚度 1~3 mm)、中间过渡层(厚度 10~100 μm)和膜分离层(厚度 1~10 μm)^[13].

1.2 陶瓷膜特点

作为一项快速发展的新兴技术, 陶瓷膜的优势主要表现在^[13-15]: 1) 化学稳定性好. 陶瓷膜能耐酸、碱、氧化剂和有机溶剂的化学腐蚀及微生物侵蚀, 可在苛刻的水质条件下长期稳定运行; 2) 热稳定性好. 陶瓷

膜能耐高温, 可在 400~800 ℃ 下稳定使用, 最高工作温度可达 1 000 ℃; 3) 机械强度高. 陶瓷膜具有较强的结构完整性和可靠性, 不存在有机膜长期运行时出现的膜丝断裂问题, 减少了膜组件的反复检修工作; 4) 易清洗再生. 陶瓷膜可以采用热酸、碱和氧化剂进行组合清洗, 也可以高温焙烧再生, 清洗效率高、时间短, 减少了膜组件清洗所需的停机时间; 5) 使用寿命长. 由于具有上述特点, 陶瓷膜的使用寿命更长、更换周期更短、运行成本更低; 6) 孔径分布窄. 陶瓷膜孔径分布更加均匀, 分离选择效率较高.

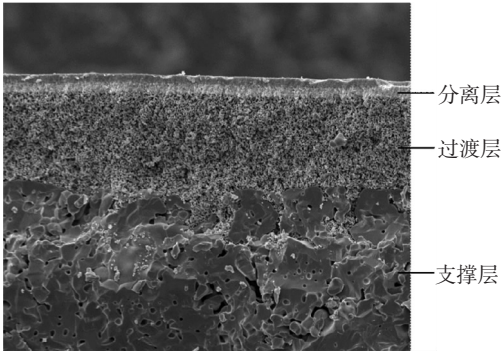


图 1 非对称陶瓷膜截面扫描电镜 (SEM) 图

Fig.1 Scanning electron microscopy (SEM) image of an asymmetric ceramic membrane

陶瓷膜与有机膜的主要特性对比见表 1. 需要指出的是, 目前陶瓷膜仍存在诸多技术限制, 如制备成本高、材质少、质脆和不易加工等. 此外, 应用较多的陶瓷膜多为管式和平板式, 而这类形式的膜单位体积内有效过滤面积相对较小, 这些因素都制约了陶瓷膜在饮用水处理中的推广应用.

表 1 有机膜和陶瓷膜 (MF/UF) 的特性对比^[16]

Tab.1 Comparison between polymeric and ceranic membranes (MF/UF)

分类	稳定性 (物理、化学和热)	亲水性	透水率	使用寿命/a	可回收性	初始费用	运行费用
有机膜	差/适中	适中	适中	5~7	不可回收	低	高
陶瓷膜	好	好	高	10~20	可回收	高	低

注: 折旧费用不计入日常运行费用考虑.

2 陶瓷膜过滤机制

MF 和 UF 是应用最多的陶瓷膜饮用水处理技术类型, 能截留水体中绝大多数悬浮物, 如颗粒物、胶体和微生物以及大分子有机物等, 但对溶解性小分子有机物的去除效果有限^[17], 其过滤机制大致分为以下 3 种: 1) 筛分作用. 即粒径大于膜孔径的颗粒物、微生物及大分子有机物等能被陶瓷膜截留在膜表面^[3]; 2) 吸附作用. 即依靠范德华力、化学键力或静电引力作用, 污染物被吸附在膜表面和膜孔中, 即使粒径小于膜孔径的污染物也得以去除^[18]; 3) 架桥作用. 即污染物之间相互作用桥联成一个整体, 从而被陶瓷膜所截留.

对于孔径更小的精细 UF 和 NF 陶瓷膜, 陶瓷膜表面能量和静电作用对污染物传质和截留的影响则不容忽视. 根据溶液 pH 以及陶瓷膜表面等电点的不同, 膜表面会形成带正电或负电的双电子层, 受 Donnan 效应^[19]的影响, 陶瓷膜会排斥带相同电荷的离子, 从而影响离子在水溶液中的传质. 如图 2 所示, 在多种污染物共存的多元体系中, 尺寸较大的中性粒子通过筛分作用被陶瓷膜截留. 由于多价态同性离子具有更高的电荷强度, 在 Donnan 效应的影响下被陶瓷膜所排斥, 而部分单价同性离子则可以穿过膜孔, 同时, 为了维持膜两侧的电荷平衡, 部分反离子也随之流出, 因而精细 UF 和 NF 陶瓷膜能选择性截留高价态离子.

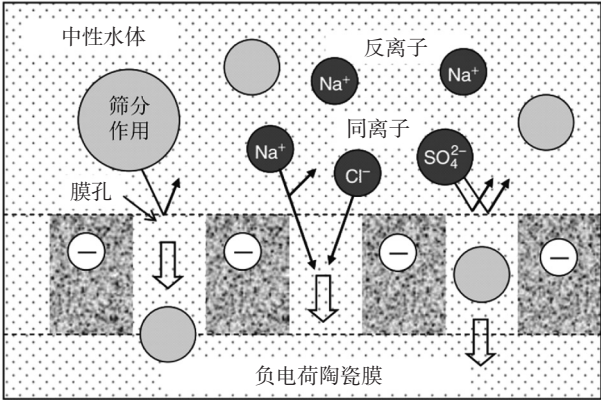


图 2 精细 UF 和 NF 陶瓷膜过滤机制示意^[20]

Fig.2 Schematic presentation of retention mechanisms for low UF and NF ceramic membranes

3 陶瓷膜污染机理

在低压膜(MF 和 UF)恒压死端过滤时,膜污染引起的膜通量下降机理可由 4 种经典膜污染模型解释,即完全堵塞、标准堵塞、中间堵塞和滤饼层污染^[21-23].这 4 种膜污染模型示意如图 3 所示,模型公式见表 2.完全堵塞(图 3(a))是假设污染物颗粒恰好堵塞在每个膜孔,从而使水体不能从膜孔流出.该模型假设污染物颗粒间不存在重叠,即仅有一层污染物堵塞在膜孔;标准堵塞(图 3(b))是假设颗粒物沉积在膜孔壁上,使得膜通量的下降与膜孔径体积的减小成正比;中间堵塞(图 3(c))与完全堵塞模型类似,不同之处在于污染物颗粒在膜表面发生重叠,而不仅仅是一层;滤饼层污染(图 3(d))是指在膜过滤过程中,污染物逐渐在膜表面沉积和积累,从而导致滤饼层的形成.本课题组在之前的研究中^[22],将上述膜污染模型引入到铜绿微囊藻胞外有机物(EOM)引起的 UF 膜污染分析中,发现滤饼层污染是引起膜通量下降的最主要污染机理.

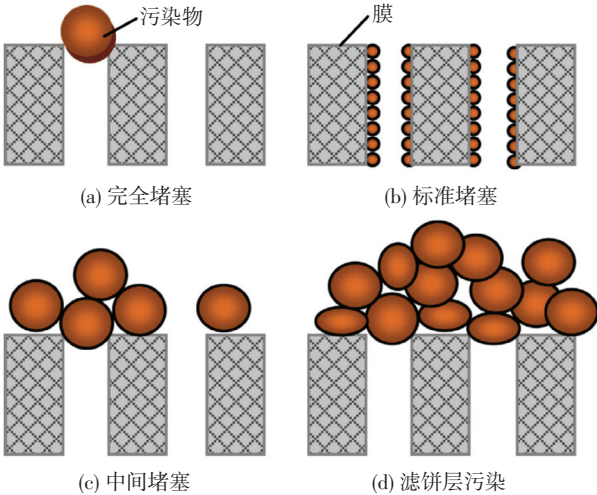


图 3 经典膜污染模型示意^[22]

Fig.3 Schematic presentation of classic fouling models

表 2 4 种膜污染模型公式^[22]

Tab.2 Equations of four fouling models

污染模型	公式	备注
完全堵塞	$J_0 - J = AV$	V 为过滤体积
标准堵塞	$1/t + B = J_0/V$	J 为通量
中间堵塞	$\ln J_0 - \ln J = CV$	t 为过滤时间
滤饼层污染	$(1/J) - (1/J_0) = DV$	A, B, C, D 为常数

尽管陶瓷膜饮用水处理技术受到越来越多的关注,关于陶瓷膜污染的研究还相对较少.Munla 等^[24]研究了牛血清蛋白、海藻酸钠、腐殖酸和二氧化硅引起的 UF 陶瓷膜污染,发现腐殖酸污染以中间堵塞机理为主,腐殖酸与牛血清蛋白复合污染则符合完全堵塞污染模型,而其余污染物引起的膜污染均以滤饼层污染为主.研究还发现,二氧化硅无机颗粒的存在显著加剧了陶瓷膜的复合污染.Lee 等^[14]将有机膜污染分析中常用的“膜孔堵塞-滤饼过滤模型”、“恒压过滤”、“串联阻力模型”以及“综合膜污染指数模型”应用于 MF 陶瓷膜污染分析中,对比研究了陶瓷膜和有机膜的膜污染行为,发现这些模型在陶瓷膜污染研究中同样适用,且陶瓷膜与有机膜有着相同的污染趋势,但陶瓷膜的污染倾向更弱,膜污染组成中不可逆污染的比重更小,这也使得陶瓷膜具有更高的清洗效率,可通过物理、化学清洗迅速恢复其初始通量.在后续研究中, Lee 等^[15]对 UF 陶瓷膜有机物污染进行了分析,得到了类似的结论.

4 陶瓷膜在饮用水处理中的应用

从 20 世纪 80 年代初期,MF 陶瓷膜开始应用于水处理领域,80 年代末期,UF 陶瓷膜也在水处理领域得到了应用^[25].如今,陶瓷膜制备饮用水已在欧洲应用多年,法国、英国等地已开始使用陶瓷膜进行规模化饮用水生产.在荷兰,新建的 Andijk III 水厂采用 PWNT 公司陶瓷膜净水技术,供水能力达 120 000 m³/d,于 2014 年 5 月投产运行.日本是世界上应用陶瓷膜技术处理饮用水最多的国家,截止到 2015 年,全世界建成的 137 座陶瓷膜饮用水厂中有 117 座位于日本.自 1998 年日本第一座陶瓷膜饮用水厂建成以来,运行最久的陶瓷膜组件已持续工作了 17 年之久.日本横滨 Kawai 饮用水厂采用陶瓷膜净水工艺,产水能力高达 171 070 m³/d,是目前世界上最大的陶瓷膜水厂之一,已于 2014 年投产运行.目前,新加坡 Choa Chu Kang 水厂即将采用陶瓷膜技术进行升级改造,设计产水能力约为 150 000 m³/d,预计于 2018 年改造完成,届时将成为新加坡第一座陶瓷膜水厂.在中国,陶瓷膜技术研究起步相对较晚,而且规模化的陶瓷膜处理设施主要应用在工业废水处理领域,受制

于较高的制备成本,陶瓷膜在饮用水处理领域多处于中试或小规模应用阶段,并未实现规模化应用。

相比于传统的饮用水处理技术,MF 和 UF 陶瓷膜能更有效去除浊度、颗粒物、微生物及部分大分子有机物。Bottino 等^[26]采用平均孔径为 0.2 μm 的 MF 陶瓷膜制备饮用水,原水中的颗粒悬浮物、微生物和藻类几乎全部得以去除,同时,TOC 和三氯甲烷生成势的去除率分别达 64% 和 56%。Sui 等^[27]采用孔径分布更窄、膜通量更高的梯度陶瓷膜处理饮用水,原水中的致病微生物、铁锈、蠕虫和悬浮颗粒等被完全截留,饮用水的生物安全性得以保障。孔径更小的 NF 陶瓷膜对小分子有机物也有一定的去除。Alpatova 等^[28]研究了 NF 陶瓷膜(截留分子质量为 1 ku)对水体中两种抗生素双氯青霉素和头孢他啶的去除效能。在不同的水质背景下,陶瓷膜对这两种抗生素的去除率为 22.7%~40.3%。由于抗生素的相对分子质量远小于陶瓷膜的截留分子质量,NF 陶瓷膜对抗生素的去除机理并非孔径筛分截留作用,而主要是受陶瓷膜表面吸附和 Donnan 效应的影响。与有机膜相比,陶瓷膜的亲水性和抗污染性能更好,清洗效率更高。单独陶瓷膜过滤过程中没有化学药剂的添加,操作简便,是一种真正的绿色工艺。但在实际应用中,单独过滤工艺对原水水质要求较高,对污染较重水体处理能力有限,且长期运行会引发膜污染问题。

5 陶瓷膜前预处理组合工艺优化

陶瓷膜前预处理是缓解陶瓷膜污染、提升污染物去除效能的重要措施,近年来,关于陶瓷膜前预处理的研究也越来越多,常规的混凝、活性炭吸附以及氧化等技术都可以作为陶瓷膜前预处理,其作用形式主要包括预处理-陶瓷膜全流程工艺和一体式短流程工艺(图 4)。此外,各预处理工艺间的组合、光催化氧化等也逐渐进入了陶瓷膜前预处理技术的研究中。本节主要对可以规模化应用的常规预处理技术作为陶瓷膜前预处理的研究进行了总结和分析。

5.1 混凝预处理

混凝预处理成本较低且容易实施,因而被许多学者用作陶瓷膜前预处理研究。通过压缩双电子层、电性中和、吸附架桥以及网捕卷扫作用,混凝预处理使水中污染物聚集形成较大颗粒,从而有利于后续工艺的去除。在线混凝控制膜污染机理如图 5 所示,投加的混凝剂与水中颗粒物、胶体以及带负电的疏水性大分子有机物作用形成絮体,从而降低了膜表面的污染物负荷。此外,通过残余有机物和絮体之间对膜表面的竞争作用,减少不可逆污染的形成。而水中残余的中性、亲水性混合物,在过滤时会沉积在结

构松散的絮体上,避免了与膜表面直接接触。通过水力反冲洗和膜面扫洗,沉积的絮体和滤饼层被冲洗干净,从而缓解了膜污染。相比之下,在过滤上清液时,上清液中的中性、亲水性混合物紧密黏附在膜表面,逐渐形成较为致密的滤饼层而难以被清洗。因此,尽管混凝无法直接去除造成膜污染的中性、亲水性混合物,但通过在膜表面形成可反洗去除的滤饼层,仍能有效缓解膜污染。

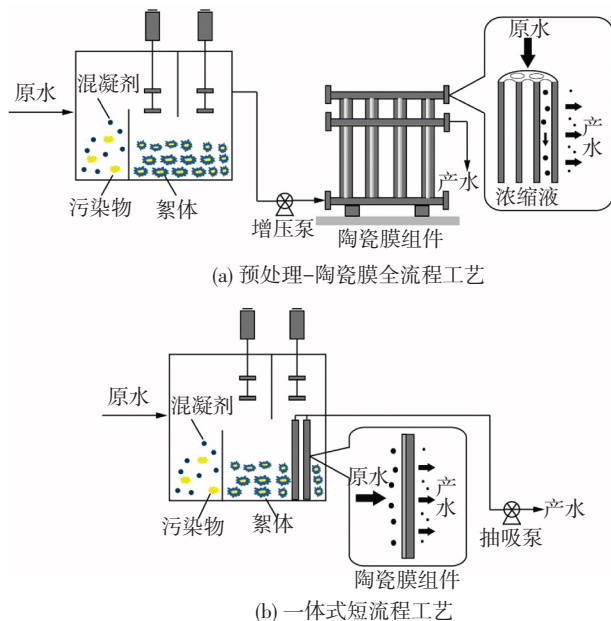


图 4 陶瓷膜前预处理组合工艺示意(以混凝预处理为例)

Fig.4 Schematic presentation for the combined process of pretreatment (e.g. coagulation) and ceramic membrane

混凝剂类型和投加量、混凝时间以及膜本身特性等因素均会对工艺性能产生一定影响,因而需要结合原水水质进行工况优化,确定最佳运行参数。Zhang 等^[30]研究了不同混凝剂预处理对 MF 陶瓷膜的影响,发现采用硫酸铝、羟铝基氯化物(ACH)、硫酸铁和氯化铁 4 种混凝剂混凝后,铜绿微囊藻释放的藻源型有机物(AOM)引起的可逆和不可逆膜污染均得到有效缓解,膜通量的下降趋势得以延缓。从膜污染缓解效果和经济方面进行比较,选定 ACH 为最佳混凝剂。Li 等^[31]的研究也表明,与单独陶瓷膜过滤相比,聚合氯化铝(PACl)混凝预处理显著提升了陶瓷膜通量。他们同时研究了混凝剂投加量和水力停留时间(HRT)对混凝-陶瓷膜工艺性能的影响,发现在 15 mg/L 混凝剂投加量下,HRT 为 5 min 时工艺性能最优。而当 HRT 为 10 min 时,混凝剂投加量在 15~25 mg/L 内变化对工艺性能影响不明显。Matsushita 等^[32]研究了混凝剂投加量、陶瓷膜平均孔径和混凝时间对组合工艺去除病毒效能的影响,发现病毒去除率随着混凝剂投加量和混凝时间的增加而增加,随着膜孔径的增大而减小,但混凝时

间的影响相对较小.受上述诸多因素的影响,文献报道中混凝-陶瓷膜工艺的运行参数变化较大,混凝剂经济投量需根据原水水质、混凝剂种类和陶瓷

膜类型而选取.需要注意的是,一些混凝剂投加量过大导致在水体中残留,亦有可能会加剧膜污染^[18].

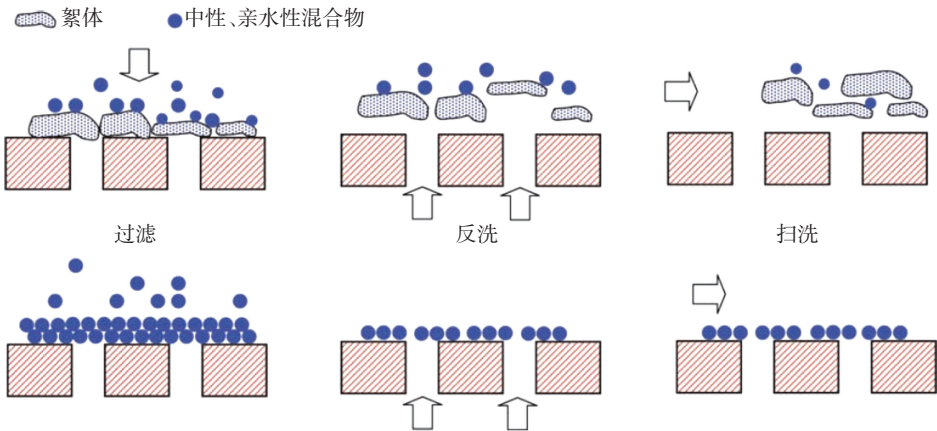


图 5 混凝预处理控制膜污染机理示意^[29]

Fig.5 Schematic presentation of the mechanism for membrane fouling control by coagulation pretreatment

5.2 吸附预处理

膜前吸附预处理是利用吸附剂吸附水中的溶解性有机物,再通过陶瓷膜截留吸附剂颗粒.由于吸附剂具有较高的分散度和孔隙度,其内部具有丰富的空隙结构和巨大的比表面积,因而其表面是热力学不稳定的,具有吸附污染物的倾向.在适当的投加量下,吸附剂为水中污染物提供了新的作用界面,污染物通过物理和化学吸附在吸附剂表面集聚,从而减少了污染物与膜表面之间的相互作用,降低了膜表面的污染负荷;吸附剂还能在膜表面形成空隙较大的滤饼层,阻止有机物和膜表面的接触;此外,吸附剂表面滋生的微生物对有机物具有一定的生物降解作用.

在目前水处理领域应用的吸附剂中,活性炭的应用和研究最为广泛和深入.Oh 等^[33]采用粉末活

性炭(PAC)和 MF 陶瓷膜一体化工艺处理受污染河水,其实验装置如图 6 所示.一体式反应器由 PAC 吸附区和 MF 陶瓷膜过滤区组成,PAC 投加量为 20 g/L,MF 区底部设有曝气装置,在过滤时通过持续曝气使 PAC 和水体充分混合,而在反冲洗时,通过曝气进行气水反冲洗.实验结果表明,PAC-MF 陶瓷膜一体化工艺净水效能显著高于传统的臭氧-活性炭工艺,对 UV₂₆₀ 和 DOC 的去除率分别达90.3%和 80.2%,出水需氯量和三卤甲烷生成势分别降至 0.5 mg/L和 8.8 μg/L 以下,细菌和病毒均未检出.此外,在陶瓷膜表面进行原位强化预涂层也引起了学者们的关注.Heijman 等^[34]尝试将超细粉末活性炭(SPAC)涂覆在 MF 陶瓷膜表面,但发现 SPAC 在陶瓷膜表面的分布并不均匀,认为这可能与 SPAC 在涂覆过程中发生了团聚有关.

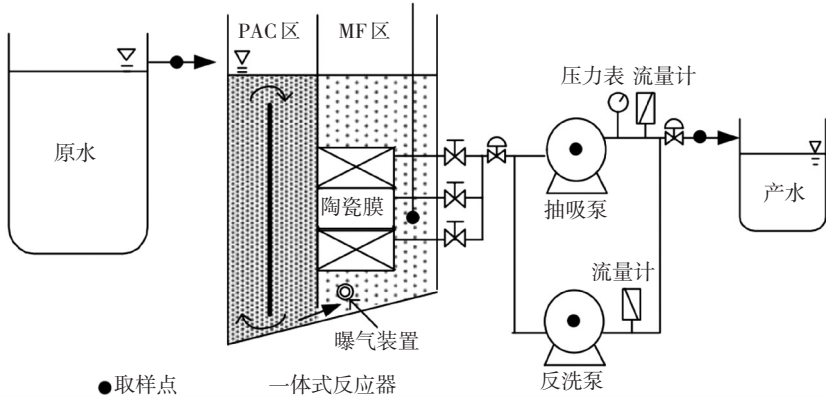


图 6 PAC-MF 陶瓷膜一体化工艺流程^[33]

Fig.6 Flow diagram for the integrated process of PAC-MF ceramic membrane

尽管 PAC 被广泛用作膜前预处理,其对陶瓷膜污染的影响仍不确定,相关的研究结论也并不一致.许多学者的研究结果都认为 PAC 吸附可以有效缓解膜污染.Konieczny 等^[35]研究表明,颗粒活性炭

(GAC)和 PAC 吸附预处理均延缓了陶瓷膜通量的下降趋势,陶瓷膜污染总阻力、可逆和不可逆污染阻力均得到不同程度降低.然而,也有学者提出相反的观点,Zhao 等^[36]采用 PAC-MF 陶瓷膜组合工艺处

理地表水时,发现陶瓷膜表面会形成严重的 PAC 滤饼层污染,并提出其污染机理.如图 7 所示,在陶瓷膜过滤时,水中胶体粒子进入到 PAC 颗粒间的空隙中,逐渐在膜表面形成滤饼层,从而阻塞过水通道.与粒径较小的 PAC 相比,大粒径 PAC 颗粒间的空隙更大,更多的胶体粒子进入其中,形成更加致密的滤饼层.另一方面,水中存在的金属离子(尤其是高价态离子)能够中和 PAC 表面电荷,从而使 PAC 颗粒脱稳,更易形成滤饼层.因此,PAC 滤饼层的形成与水中胶体粒子、重金属以及 PAC 颗粒间的相互作用有关,且 PAC 颗粒越大,形成的 PAC 滤饼层更加致密.此外,本课题组之前的研究发现^[37-38],采用中孔吸附树脂(MAR)替代活性炭作为 UF 膜前吸附预处理能更有效地缓解有机物引起的膜污染,但 MAR 用于陶瓷膜预处理的研究还相对较少,有待于进一步开发利用.

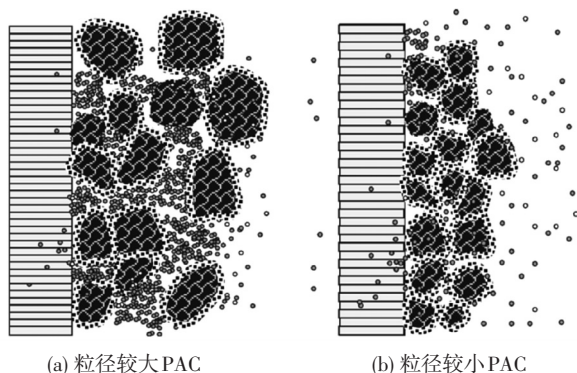


图 7 陶瓷膜表面 PAC 滤饼层形成机理示意^[36]

Fig.7 Schematic presentation for the formation of PAC cake layer on ceramic membrane surface

5.3 氧化预处理

氧化预处理主要利用氯^[39]、高锰酸钾^[40]、臭氧^[12, 41]和紫外^[42]等氧化剂的氧化性,抑制水体中微生物的生长,缓解陶瓷膜的生物污染;或者改变有机污染物的结构和性质,将易引起膜污染的大分子有机物氧化降解成小分子物质,从而缓解陶瓷膜的有机物污染.

臭氧是研究相对较多的一种氧化剂.本课题组研究了臭氧预氧化对 UF 膜有机物污染的影响^[41],发现在较低臭氧投加量下,腐殖酸和海藻酸钠的分子质量分布逐渐向低分子质量范围转移,同时膜污染得到有效缓解,但出水中有机物的浓度显著升高.需要指出的是,陶瓷膜具有更优的抗氧化性能,更适合与氧化剂组合使用.Karnik 等^[43]采用臭氧-陶瓷膜组合工艺处理地表水,实验装置(图 8)采用恒压错流过滤方式,恒定跨膜压差为 200 kPa.与死端过滤相比,错流过滤具有一定的切向流速,可降低陶瓷膜表面的浓差极化现象,维持较高膜通量.原水经循

环泵提升后进入管路,经管式混合器与臭氧气体充分混合后进入膜组件.实验采用的膜组件为管式陶瓷膜(截留分子质量为 1、5 和 15 ku),膜过滤出水进入产水箱,浓水则回流至原水箱.实验结果显示,与单独陶瓷膜过滤和单独臭氧氧化相比,组合工艺出水水质得到显著改善,出水 DOC、UV₂₅₄、三卤甲烷和卤乙酸生成势显著降低,醛、酮和酮酸的含量也显著低于单独臭氧氧化出水.Kim 等^[44]研究了臭氧投加量和水力学条件对 UF 陶瓷膜通量的影响,研究表明,在膜面错流速率越高、臭氧投加量越大和跨膜压差越小的情况下,膜通量下降越缓慢,膜污染越轻.

一些学者还对高级氧化技术预处理进行了研究,如紫外/双氧水(UV/H₂O₂)等.Zhang 等^[42]采用 UV/H₂O₂氧化预处理缓解 AOM 引起的 MF 陶瓷膜污染,研究发现,与 ACH 混凝预处理相比,UV/H₂O₂氧化预处理对膜总污染阻力的缓解效果相当,但不可逆污染较重,这主要是因为氧化过程中生成的小分子有机物会堵塞膜孔,造成更加严重的不可逆污染.另一方面,UV/H₂O₂氧化预处理对微囊藻毒素的去除效果显著,而混凝预处理的去污能力有限.可见,氧化预处理显著提升了水体中消毒副产物前体物和痕量有机污染物的去除效果,同时对膜污染具有一定的缓解能力.但需要注意的是,臭氧等氧化剂的投加在原水溴离子含量较高地区可能会生成溴酸盐等消毒副产物^[45],且氧化预处理对某些抗氧化能力较强微生物的生长抑制作用有限.

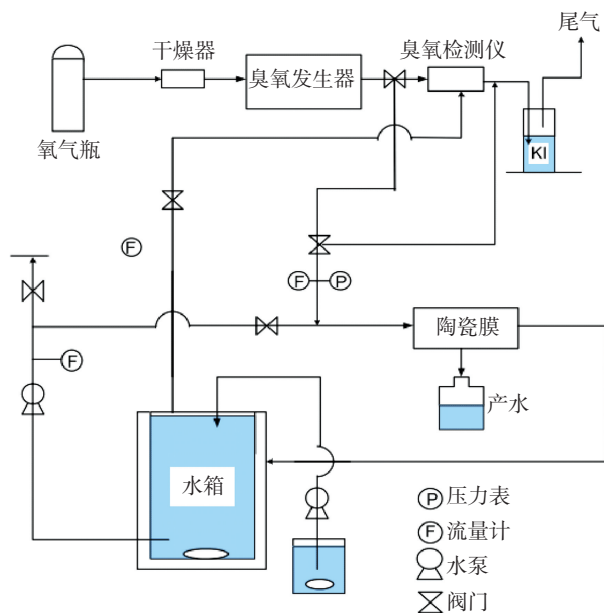


图 8 臭氧-陶瓷膜组合工艺流程^[43]

Fig.8 Flow diagram for the combined process of ozonation-ceramic membrane filtration

5.4 组合预处理

由于部分水源水质季节性波动较大,单一的膜

前预处理技术很难保障陶瓷膜高效、稳定运行,因此,加强膜前预处理工艺间的组合尤为必要.通过对上述混凝、吸附和氧化等预处理方式之间的组合优化,陶瓷膜前组合预处理能够充分发挥各种预处理技术的优势,弥补各自的不足,协同提升组合工艺的整体性能,提高预处理对水源水质的适应能力.

张锡辉等^[46]采用混凝、臭氧、陶瓷膜与生物活性炭集成工艺处理微污染东江水,工艺对 UV_{254} 、 COD_{Mn} 和卤乙酸生成势的去除率分别为 65%~95%、>70%和 85.2%,出水氨氮小于 0.1 mg/L.通过对膜污染的原位控制,显著地缓解了膜污染.Matsui 等^[47]将吸附和混凝作为陶瓷膜的预处理,吸附剂采用 PAC 和 SPAC,混凝剂为 PACl.研究发现,与“PAC+混凝”或者单独混凝相比,“SPAC+混凝”形成的絮体尺寸更大、孔隙度更高,因而在陶瓷膜表面形成的滤饼层渗透性也更强,物理可逆和不可逆污染均得

到有效缓解.Hög 等^[16]采用絮凝-气浮-陶瓷膜集成工艺处理地表水,其实验装置如图 9 所示,絮凝、气浮和陶瓷膜过滤工艺集成在同一构筑物中.混凝剂和助凝剂分别采用氯化铁和聚丙烯酰胺,气浮产生的气泡平均大小为 50 μm ,膜组件采用平均孔径为 0.2 μm 的氧化铝平板陶瓷膜.实验时,絮凝-气浮过程中生成的悬浮絮体随气泡不断上升到液面上层,形成的气浮层连续流出溢流堰而得以去除,底层水体经陶瓷膜过滤进入产水箱.结果显示,絮凝-气浮预处理显著地缓解了陶瓷膜污染,维持稳定通量为 112 $L/(m^2 \cdot h)$.通过经济性对比分析发现,如果膜通量能够维持在 150 $L/(m^2 \cdot h)$ 以上,陶瓷膜的投资总成本甚至要低于有机膜.但需要指出的是,各工艺间的组合也使得工艺更加繁琐和复杂,需要增加预处理单元,相应地增加了基建投资和运行成本,同时,组合工艺的运行参数也需要进一步优化.

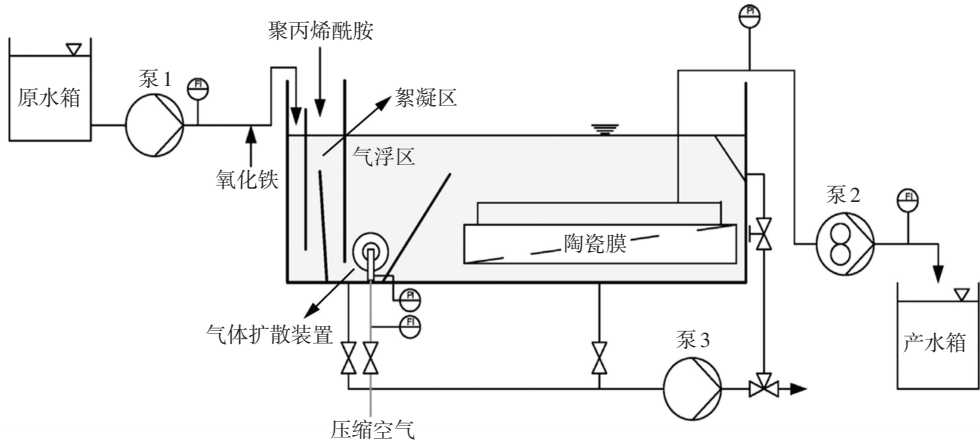


图 9 絮凝-气浮-陶瓷膜集成工艺流程^[16]

Fig.9 Flow diagram for the integrated process of flocculation-flotation-ceramic membrane filtration

6 陶瓷膜改性技术研究

为进一步提升陶瓷膜的净水性能,研究人员尝试利用纳米材料对陶瓷膜进行改性,基于此,本节主要对陶瓷膜表面改性技术进行综述.

陶瓷膜表面改性是通过一定的方法将各种纳米功能材料均匀地涂覆在基底陶瓷膜表面,制备成改性功能陶瓷膜,能兼具陶瓷膜过滤及各种功能材料的优势.当前主要的改性思路有:通过纳米颗粒的负载,改变陶瓷膜的孔径分布,提升膜截留精度;负载纳米颗粒以改变膜表面的亲疏水性,从而影响陶瓷膜通量、抗污染和截留性能;通过引入金属氧化物等催化剂改变陶瓷膜表面的化学性质,制成催化功能陶瓷膜;其他功能纳米颗粒的负载,如引入纳米银颗粒提升陶瓷膜抗生物污染性能.基于上述思路,普遍应用在陶瓷膜改性中的纳米材料有二氧化钛、氧化铝、氧化铁、氧化锰、银和碳纳米管等^[48].常用的陶

瓷膜改性方法有电泳沉积法^[49]和层层涂覆法^[50].如图 10 所示,电泳沉积是在外加电场的作用下,悬浮液中的带电纳米颗粒发生定向移动并在陶瓷膜表面沉积,从而均匀涂覆在陶瓷膜表面.电泳沉积法制备的改性层较为均匀,但能耗较大限制了该方法的规模化应用.层层涂覆法是通过有机黏结剂将纳米颗粒涂覆在陶瓷膜表面,该步骤重复多次可获得多层,经干燥烧结后制得改性陶瓷膜.

Byun 等^[51]利用金属氧化物的催化性能,通过层层涂覆的方法将氧化铁和氧化锰纳米颗粒负载在 UF 陶瓷膜表面,经高温烧结制成改性催化陶瓷膜.与未改性陶瓷膜(过滤层材质为二氧化钛)进行对比研究,发现臭氧与陶瓷膜联用处理地表水时,氧化锰改性陶瓷膜的通量恢复和 TOC 降解情况显著优于氧化铁改性和未改性陶瓷膜,且涂覆层数对催化性能产生一定影响.Harman 等^[52]采用改进的层层涂覆法在陶瓷膜表面负载氧化铁纳米颗粒,制备的改

性陶瓷膜表面微观形貌见图 11.可以看出,未改性陶瓷膜表面较为平滑,相比之下,改性陶瓷膜表面的纳米氧化铁颗粒清晰可见,粒径大小分布在 10 ~ 200 nm.近年来,利用改性陶瓷膜进行光催化研究也引起了学者们的兴趣, Ma 等^[53]制备了银-二氧化钛/羟基磷灰石/氧化铝光催化陶瓷膜,在紫外光照射下,催化陶瓷膜对腐殖酸的去除率及抗污染性能均得到有效提升.在处理地表水时,痕量有机污染物去除效果明显,膜通量也得以提升. Syafei 等^[54]将二

氧化钛负载于陶瓷膜表面制成光催化陶瓷膜,发现催化剂的负载并没有明显提升有机物的去除效能,膜污染也没有得到显著缓解,但出水中有机物分子质量分布发生了变化.尽管陶瓷膜改性技术受到了学者们越来越多的关注,但目前仍存在诸多亟待解决的问题,如负载的纳米颗粒释放到水体中可能会引发水质安全问题.此外,改性陶瓷膜长期运行的稳定性也需要进一步论证.

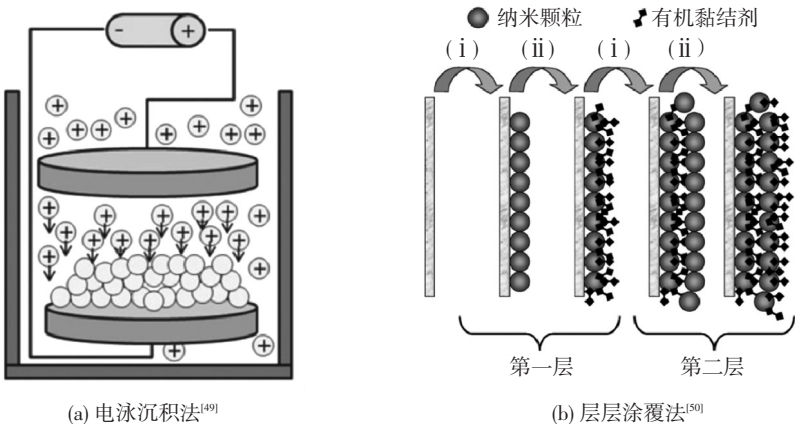


图 10 陶瓷膜表面纳米颗粒涂覆方法示意

Fig.10 Schematic presentation of coating methods for fabricating ceramic membrane with nanoparticles

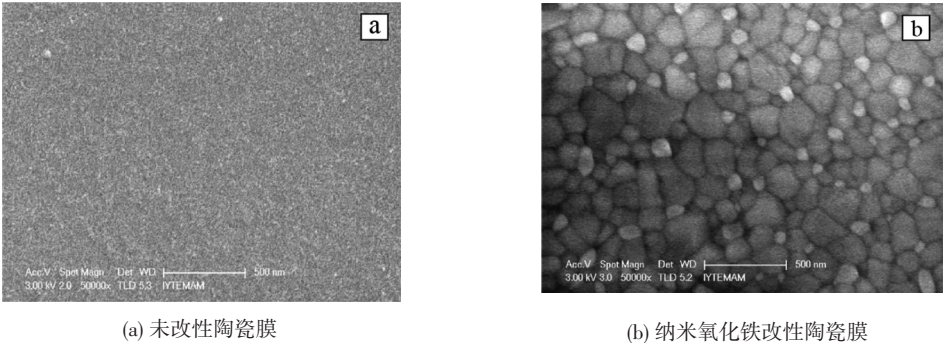


图 11 陶瓷膜表面 SEM 图^[52]

Fig.11 SEM images of ceramic membrane surfaces

7 结论与展望

目前,除了日本等少数国家,陶瓷膜技术的应用仍主要集中在工业废水处理领域,其在饮用水处理中的应用还相对较少.但值得注意的是,陶瓷膜的价格在过去十几年间几乎呈直线下降趋势^[16],并且随着陶瓷膜制备工艺的不断成熟与完善,其制备成本也会持续降低,这无疑会大力推动陶瓷膜技术在饮用水处理领域的发展.基于现有陶瓷膜技术的特点,陶瓷膜饮用水处理技术还存在巨大的研究空间,今后还应在以下几方面进行更加深入的研究和探讨:

1) 优化陶瓷膜制备技术.目前,制备成本较高仍是限制陶瓷膜推广应用的重要因素之一,因此,进一步优化陶瓷膜的制备工艺、降低陶瓷膜制备成本对

于陶瓷膜饮用水处理技术的发展具有重要意义.另一方面,在压力驱动膜中,普遍应用的陶瓷膜以 MF 和 UF 为主,而有机膜的孔径范围则覆盖了 NF 和 RO,因此,制备截留精度更高的精细陶瓷膜、提升陶瓷膜过滤精度也有待于进一步研究.同时,进一步开发新型纳米材料用作陶瓷膜改性研究.

2) 强化陶瓷膜污染和膜前预处理机制研究.文献报道的膜污染研究仍以有机膜为主,关于陶瓷膜污染的研究还相对较少,且膜污染机理研究仍主要停留在利用污染模型进行定性描述,目前的研究成果还不能将膜污染模型和污染物受力情况进行有机结合,更不能进行定量分析,因此,强化陶瓷膜污染和膜前预处理缓解陶瓷膜污染的机制研究对推动以陶瓷膜为核心的净水新工艺意义重大.

3)以陶瓷膜为核心的组合工艺优化.针对水源水质的变化与波动,进行膜前预处理、陶瓷膜处理和出水水质稳定安全保障等关键技术的系统集成,形成以陶瓷膜为核心的组合工艺与技术体系,在强化现有预处理技术的同时,开发新的预处理技术,同时进行组合工艺运行参数优化,保障体系的高效、稳定运行.

参考文献

[1] 李圭白, 梁恒. 创新与我国城市饮用水净化技术发展 [J]. 给水排水, 2015, 41 (11): 1-7.
LI G, LIANG H. Innovation and development of urban drinking water purification technology in China [J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 41 (11): 1-7.

[2] 李圭白, 瞿芳术, 梁恒. 关于在城市饮水净化中采用绿色工艺的一些思考 [J]. 给水排水, 2014, 40 (8): 1-3.
LI G, QU F, LIANG H. Some thoughts on the use of green technology in urban drinking water purification [J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 40 (8): 1-3.

[3] 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.

[4] 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.
LI G, LIANG H. Zero irreversible flux for ultrafiltration and its application in water treatment process [J]. China Water & Wastewater, 2012, 28 (10): 5-7.

[5] HUANG H, SCHWAB K, JACANGELO J G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (9): 3011-3019.

[6] 常海庆, 梁恒, 高伟, 等. 东营南郊净水厂超滤膜示范工程的设计和运行经验简介 [J]. 给水排水, 2012, 38 (6): 9-13.
CHANG H, LIANG H, GAO W, et al. A brief introduction to the design and operation experience of ultrafiltration demonstration project in Dongying Nanjiao waterworks [J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38 (6): 9-13.

[7] QU F, LIANG H, WANG Z, et al. Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms [J]. Water Research, 2012, 46 (5): 1490-1500.

[8] CHANG H, QU F, LIU B, et al. Hydraulic irreversibility of ultrafiltration membrane fouling by humic acid: effects of membrane properties and backwash water composition [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 493: 723-733.

[9] 常海庆, 梁恒, 贾瑞宝, 等. 水动力条件对 MBR 中超滤膜不可逆污染的影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46 (12): 20-25.
CHANG H, LIANG H, JIA R, et al. Effect of hydrodynamic conditions on hydraulically irreversible fouling of UF membrane in MBR [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014 (12): 20-25.

[10] BAI L, LIANG H, CRITTENDEN J, et al. Surface modification of UF membranes with functionalized MWCNTs to control membrane fouling by NOM fractions [J]. Journal of Membrane Science, 2015,

492: 400-411.

[11] LU D, ZHANG T, MA J. Ceramic membrane fouling during ultrafiltration of oil/water emulsions: roles played by stabilization surfactants of oil droplets [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (7): 4235-4244.

[12] VAN GELUWE S, BRAEKEN L, VAN DER BRUGGEN B. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: a review [J]. Water Research, 2011, 45 (12): 3551-3570.

[13] 张小珍. 新型中空纤维陶瓷膜的制备科学研究与性能表征 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
ZHANG X. Preparation science and characterization of hollow fiber ceramic membranes [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010.

[14] LEE S J, DILAVER M, PARK P K, et al. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 432: 97-105.

[15] LEE S J, KIM J H. Differential natural organic matter fouling of ceramic versus polymeric ultrafiltration membranes [J]. Water Research, 2014, 48: 43-51.

[16] H G A, LUDWIG J, BEERY M. The use of integrated flotation and ceramic membrane filtration for surface water treatment with high loads of suspended and dissolved organic matter [J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 6: 129-135.

[17] TIAN J Y, LIANG H, LI X, et al. Membrane coagulation bioreactor (MCBR) for drinking water treatment [J]. Water Research, 2008, 42 (14): 3910-3920.

[18] 鄢忠森, 瞿芳术, 梁恒, 等. 超滤膜污染以及膜前预处理技术研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2014, 34 (4): 108-114.
YAN Z, QU F, LIANG H, et al. A review on the ultrafiltration membrane pollution and pretreatment technology [J]. Membrane Science and Technology, 2014, 34 (4): 108-114.

[19] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, et al. Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects [J]. Desalination, 2015, 356: 226-254.

[20] PABBY A K, RIZVI S S, REQUENA A M S. Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications [M]. [S.l.]: CRC Press, 2008.

[21] DING A, PRONK W, QU F, et al. Effect of calcium addition on sludge properties and membrane fouling potential of the membrane-coupled expanded granular sludge bed process [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 489: 55-63.

[22] QU F, LIANG H, ZHOU J, et al. Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: effects of membrane pore size and surface hydrophobicity [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 449: 58-66.

[23] SHEN Y, ZHAO W, XIAO K, et al. A systematic insight into fouling propensity of soluble microbial products in membrane bioreactors based on hydrophobic interaction and size exclusion [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 346 (1): 187-193.

[24] MUNLA L L, PELDSZUS S R, HUCK P R M. Reversible and irreversible fouling of ultrafiltration ceramic membranes by model solutions [J]. Journal American Water Works Association, 2012, 104(10): E540-E554.

[25] SONDHI R, BHAVE R, JUNG G. Applications and benefits of ceramic membranes [J]. Membrane Technology, 2003, 11: 5-8.

- [26] BOTTINO A, CAPANNELLI C, DEL BORGHI A, et al. Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application [J]. *Desalination*, 2001, 141 (1): 75–79.
- [27] SUI X, HUANG X. The characterization and water purification behavior of gradient ceramic membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 32 (1/2/3): 73–79.
- [28] ALPATOVA A L, DAVIES S H, MASTEN S J. Hybrid ozonation-ceramic membrane filtration of surface waters: the effect of water characteristics on permeate flux and the removal of DBP precursors, dicloxacillin and ceftazidime [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 107: 179–186.
- [29] CHEN Y, DONG B Z, GAO N Y, et al. Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane [J]. *Desalination*, 2007, 204 (1/2/3): 181–188.
- [30] ZHANG X, FAN L, RODDICK F A. Feedwater coagulation to mitigate the fouling of a ceramic MF membrane caused by soluble algal organic matter [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 133: 221–226.
- [31] LI M, WU G, GUAN Y, et al. Treatment of river water by a hybrid coagulation and ceramic membrane process [J]. *Desalination*, 2011, 280 (1/2/3): 114–119.
- [32] MATSUSHITA T, MATSUI Y, SHIRASAKI N, et al. Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a coagulation-ceramic microfiltration hybrid system [J]. *Desalination*, 2005, 178 (1): 21–26.
- [33] OH H K, TAKIZAWA S, OHGAKI S, et al. Removal of organics and viruses using hybrid ceramic MF system without draining PAC [J]. *Desalination*, 2007, 202 (1/2/3): 191–198.
- [34] HEIJMAN S G J, HAMAD J Z, KENNEDY M D, et al. Submicron powdered activated carbon used as a pre-coat in ceramic microfiltration [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 9 (1/2/3): 86–91.
- [35] KONIECZNY K, KLOMFAS G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes [J]. *Desalination*, 2002, 147 (1): 109–116.
- [36] ZHAO P, TAKIZAWA S, KATAYAMA H, et al. Factors causing PAC cake fouling in PAC-MF (powdered activated carbon-microfiltration) water treatment systems [J]. *Water Science & Technology*, 2005, 51 (6/7): 231–240.
- [37] LI K, QU F, LIANG H, et al. Performance of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon in mitigating ultrafiltration membrane fouling caused by algal extracellular organic matter [J]. *Desalination*, 2014, 336: 129–137.
- [38] LI K, LIANG H, QU F, et al. Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 471: 94–102.
- [39] HENG L, YANLING Y, WEIJIA G, et al. Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system [J]. *Desalination*, 2008, 222 (1/2/3): 74–80.
- [40] QU F, DU X, LIU B, et al. Control of ultrafiltration membrane fouling caused by *Microcystis* cells with permanganate preoxidation: significance of in situ formed manganese dioxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 56–65.
- [41] CHENG X, LIANG H, DING A, et al. Effects of pre-ozonation on the ultrafiltration of different natural organic matter (NOM) fractions: membrane fouling mitigation, prediction and mechanism [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 505: 15–25.
- [42] ZHANG X, FAN L, RODDICK F A. Effect of feedwater pretreatment using UV/H₂O₂ for mitigating the fouling of a ceramic MF membrane caused by soluble algal organic matter [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 683–689.
- [43] KARNIK B S, DAVIES S H, BAUMANN M J, et al. The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation [J]. *Water Research*, 2005, 39 (13): 2839–2850.
- [44] KIM J, DAVIES S H R, BAUMANN M J, et al. Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic ultrafiltration system treating natural waters [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311 (1/2): 165–172.
- [45] 李圭白, 梁恒, 瞿芳术. 城市饮水生物致病风险控制技术发展的历史观 [J]. *给水排水*, 2013, 39 (11): 1–5.
- LI G, LIANG H, QU F. Historical perspective on the development of biological risk control technology for urban drinking water [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013, 39 (11): 1–5.
- [46] 张锡辉, 范小江, 韦德权, 等. 臭氧-平板陶瓷膜新型净水工艺中试研究 [J]. *给水排水*, 2014, 40 (1): 120–124.
- ZHANG X, FAN X, WEI D, et al. A Pilot study on new water purification process of ozonation-flat ceramic membrane [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 40 (1): 120–124.
- [47] MATSUI Y, HASEGAWA H, OHNO K, et al. Effects of super-powdered activated carbon pretreatment on coagulation and trans-membrane pressure buildup during microfiltration [J]. *Water Research*, 2009, 43 (20): 5160–5170.
- [48] KIM J, VAN DER BRUGGEN B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158 (7): 2335–2349.
- [49] ZHOU S, FAN Y, HE Y, et al. Preparation of titania microfiltration membranes supported on porous Ti–Al alloys [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325 (2): 546–552.
- [50] MCKENZIE K J, MARKEN F, HYDE M, et al. Nanoporous iron oxide membranes: layer-by-layer deposition and electrochemical characterisation of processes within nanopores [J]. *New Journal of Chemistry*, 2002, 26 (5): 625–629.
- [51] BYUN S, DAVIES S H, ALPATOVA A L, et al. Mn oxide coated catalytic membranes for a hybrid ozonation-membrane filtration: comparison of Ti, Fe and Mn oxide coated membranes for water quality [J]. *Water Research*, 2011, 45 (1): 163–170.
- [52] HARMAN B I, KOSEGLU H, YIGIT N O, et al. The use of iron oxide-coated ceramic membranes in removing natural organic matter and phenol from waters [J]. *Desalination*, 2010, 261 (1/2): 27–33.
- [53] MA N, ZHANG Y, QUAN X, et al. Performing a microfiltration integrated with photocatalysis using an Ag–TiO₂/HAP/Al₂O₃ composite membrane for water treatment: evaluating effectiveness for humic acid removal and anti-fouling properties [J]. *Water Research*, 2010, 44 (20): 6104–6114.
- [54] SYAFEI A D, LIN C F, WU C H. Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO₂-coated membrane under UV irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 323 (1): 112–119.