

吸附预处理减缓微滤膜污染试验研究

郑 武¹, 于 萍²

(1. 武汉大学医学职业技术学院, 武汉 430060; 2. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430060)

摘 要: 聚醚砜(PES)微滤膜过滤厌氧-缺氧-好氧生物脱氮除磷工艺(A²O)出水时,膜污染较严重. 废水经过硅藻土、活性白土和活性炭三种吸附剂处理后,膜通量得到明显的改善. 吸附预处理减缓膜污染的效果优劣排序:活性炭>活性白土>硅藻土. 扫描电镜图显示,废水经过吸附预处理后,膜表面不存在污垢层,这是膜通量得以改善的主要原因.

关键词: 吸附; PES 膜; 通量; 膜污染

中图分类号: X703.1; TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)06-1265-05

Study of effect of adsorption pretreatment on mitigating
fouling of micromembrane

ZHENG Wu¹, YU Ping²

(1. Medicine Vocational and Technical School, Wuhan University, Wuhan 430060, China;
2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430060, China)

Abstract: The most serious fouling is observed when the microfiltration of the A²O wastewater without the pretreatment. The flux is significantly improved by the adsorption pretreatment of diatomite, floridin and activated carbon. The improvement degree is as the following order: activated carbon>floridin>diatomite. As shown in the SEM pictures, a cake layer is found on the membrane used for the wastewater without pretreatment, while the cake layer is not found on the membrane used for the wastewater with pretreatment. Therefore, the dominant reason of the less fouling is the less adsorption of the foulants on the membrane surface.

Keywords: Adsorption; PES membrane; Flux; Membranefouling

1 引 言

在废水处理工艺中,膜技术是一个新兴、热门领域,该技术具有出水水质稳定、分离效率高、操作要求简单、流程短、空间面积小等优点. 基于此,该技术被誉为 21 世纪最具发展前景的水处理技术之一^[1],受到水处理研究人员的广泛关注. 其中的低压膜,因其处理运行费用低^[2]、处理效果好,成为人们研究的热点. 然而,在低压膜应用过程中,膜污染^[3]一直是制约膜技术应用的难题. 控制污染的

途径主要包含膜材料改性、废水预处理技术及化学清洗等. 废水预处理技术是控制膜污染的一个重要途径.

废水的水质特征与膜污染之间有密切联系,通过预处理工艺改变废水的物理性质、化学性质和生物性质,通常可以减缓膜组件的污染程度.

预处理工艺可以通过氧化、混凝以及吸附等方式来实现对废水的处理. 其中吸附法在实际应用中具有较好的预处理效果^[4]. 吸附剂主要通过自身表面结构吸附沉降废水中的污染物. 本课题主

收稿日期: 2018-05-04
作者简介: 郑武(1983—),男,硕士,讲师,主要研究方向为吸附预处理减缓膜污染.
通讯作者: 于萍. E-mail: yuping@whu.edu.cn

要通过优化硅藻土、活性白土及活性炭三种吸附剂吸附沉降 A²O 出水污染物的试验条件,在最佳试验条件下处理 A²O 出水,考察处理后废水的膜通量情况,探讨吸附预处理对膜污染的减缓作用。

2 试 验

2.1 原 料

2.1.1 吸附剂 本文选用的硅藻土、活性白土及活性炭(80 目)分别为上海国药、天津伟力、宁夏凌云化工生产的药剂。

经检测,试验所用三种吸附剂的化学成分见表 1~3。

表 1 硅藻土化学成分分析结果

Tab. 1 Analysis of diatomite chemical composition						
化学组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	其他
百分含量(%)	91.66	1.87	0.86	0.18	0.054	5.376

表 2 活性白土(膨润土)化学成分分析结果

Tab. 2 Analysis of flordin chemical composition			
化学组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O
百分含量(%)	66.7	25.3	8

表 3 活性炭化学成分分析结果

Tab. 3 Analysis of activated carbon chemical composition			
化学组成	C	灰分	其他
百分含量(%)	85	9.2	5.8

2.1.2 微滤膜 试验用微滤膜为聚醚砜(PES)材质,具体参数见表 4。

表 4 膜性能分析

Tab. 4 Analysis of PES membrane function							
膜材 质	压力	纯水 通量 (L/m ² • h)	PWP (10 ⁴)	孔隙率 (%)	孔径 (μm)	接触角	厚度 (μm)
PES	0.05	5015.82	10.03	88~92	0.22	67°	100~150
	0.1	10 239.51	10.24				
	0.2	21 014.67	10.51				

2.1.3 试验用水 试验所用 A²O 出水取自武钢集团焦化厂的生化出水,水质情况见表 5。

2.2 试验方法

2.2.1 采用 DR/890 型水质分析仪检测吸附剂对 COD 的吸附效果

(1)采用 DR/890 型水质分析仪检测吸附前后 COD 浓度,吸附试验流程见图 1。

(2)测定分析方法

取 2.5 mL 水样稀释至 25 mL,取稀释液 2 mL

表 5 A²O 出水水质

Tab. 5 Ingredient of experimental water for A ² O		
指标	含量(mg/L)	排放标准(二级)
pH	9.0	6-9
COD	630	≤120
浊度	26.8	—
悬浮固体	49.7	≤30
矿物油	65.7	≤20
氨氮	45.7	≤25
总铁	0.86	—
总硅	5.83	—
镁	4.55	—
钙	5.47	—

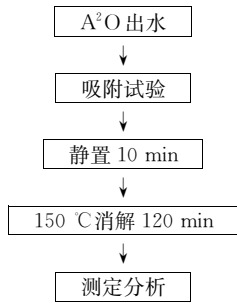


图 1 吸附剂对 COD 吸附试验流程图

Fig. 1 The flow chart for adsorption of the adsorbent on COD

置于洁净的比色瓶中,依次再加入 0.2 g 硫酸汞和 2.5 mL 重铬酸钾标准消解液,摇匀,置入 HACH 消解仪中,在 150 °C 条件下加热 120 min 消解. 取 2 mL 去离子水按同样步骤作空白液对比实验。

打开 DR/890 型水质分析仪进行自检,预热 30 min. 在程序中选择 COD 程序 16, 将上述冷却的空白液比色瓶的外壁擦净,旋紧盖子,将其放入比色槽中,调零,屏幕显示:0 mg/L. 再将装有冷却水样的比色瓶擦净,放入闭塞瓶槽,按“读数”,所得数值即为样品中 COD 的浓度. 未经吸附处理的 COD 浓度,记为 β_0 ; 经吸附试验处理的浓度,记为 β , 通过比较吸附前后 COD 含量的差值计算吸附效果。

2.2.2 采用红外分光光度法检测废水中矿物油浓度

(1)采用红外分光光度法检测吸附前后矿物油浓度,吸附试验流程见图 2。

(2)测定分析方法

取 100 mL 未经吸附处理的 A²O 出水置于分液漏斗中,加入 20 mL 四氯化碳进行萃取,将下层萃取液置入红外分光光度计中测定矿物油浓度,记为 γ_0 ; 废水经吸附处理后,取相同体积的下层萃取液,经分光光度计测定矿物油浓度,记为 γ . 通过比较吸附前后矿物油含量的差值计算吸附效果。

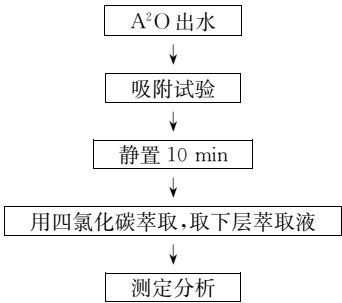


图 2 吸附剂对矿物油吸附试验流程图

Fig. 2 The flow chart for adsorption of the adsorbent on mineral oil

2.2.3 膜通量测试

(1) 测试装置

实验用终端过滤装置进行过滤实验,如图 3,杯子有效容积 300 mL,有效过滤面积 $3.318\times10^{-3}\text{ m}^2$,过滤实验在 0.1 MP 恒压下进行,压力通过氮气钢瓶提供,透过液用电子秤(量程 5000 g,精度 0.1 g)计算质量,取样间隔根据 PES 膜材料及透过速率变化确定为 15 s.

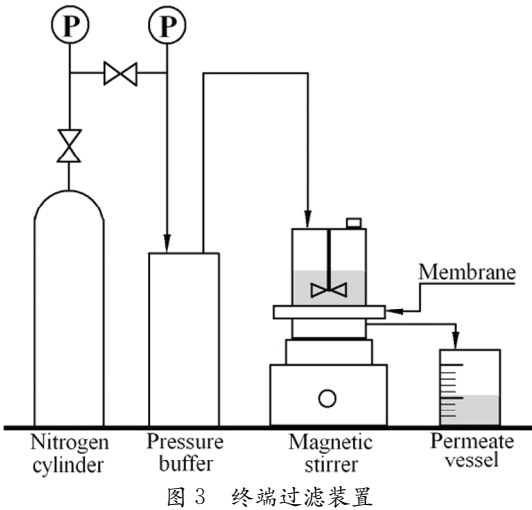


图 3 终端过滤装置

Fig. 3 Installation of terminal filtrating

(2)通量的计算

通量以单位时间单位膜面积透过水的体积表示,由下式计算.

$$J=\frac{V}{At}$$

式中, J 为膜通量 ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); V 为渗透水的体积 (L); A 为有效膜面积 (m^2); t 为过滤时间 (h). 上式中,渗透水的密度约为 996.088 g/L , PES 膜面积为 $3.318\times10^{-3}\text{ m}^2$.

3 结果与讨论

3.1 水质分析

分析前期试验结果,得到硅藻土、活性白土和活性炭^[5-7]三种吸附剂预处理的最佳工艺条件. 在此条件下对焦化厂废水^[8] A²O(下简称 A²O)出水进行吸附预处理,废水中主要污染物含量有不同程度的降低,吸附预处理前后水质对比分析见表 6.

表 6 吸附预处理前后水质分析

Tab. 6 Analysis of water ingredient before and after adsorption pretreatment

	pH	COD(mg/L)	矿物油(mg/L)
原水	9.0	630	65.7
硅藻土吸附后	11.0	330	41.5
活性白土吸附后	11.0	310	39.4
活性炭吸附后	3.0	240	28.5

在废水初始 pH 为 11.0、水温 20 ℃、吸附 20 min、硅藻土投加量为 8 g/L 条件下,硅藻土对 COD 和矿物油的去除率分别为 47.6%和 36.8%;相同条件下活性白土对 COD 和矿物油的去除率分别为 50.8%和 40%;在废水初始 pH 为 3.0、水温 20 ℃、吸附 20 min、活性炭投加量为 6 g/L 条件下,活性炭对 COD 和矿物油的去除率分别为 61.9%和 56.6%,废水水质得到明显改善.

3.2 膜通量分析

在恒压为 0.1 MPa 条件下,用 PES 微滤膜过滤吸附预处理前后水样,通过出水通量分析膜污染情况. PES 微滤膜出水通量见图 4.

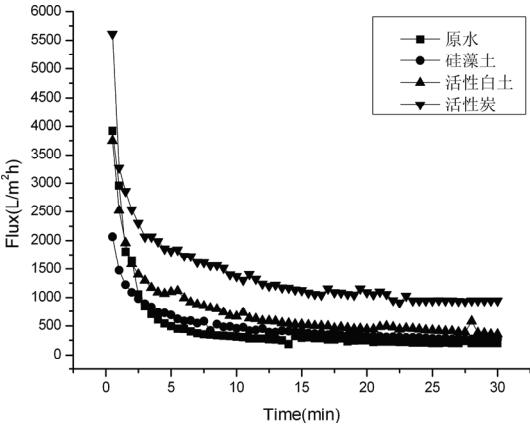


图 4 膜通量

Fig. 4 Flux of PES membrane

图 4 的试验结果表明,三种吸附剂吸附预处理后的膜通量比未经处理的大,其中经活性炭吸附预处理的膜通量最大,依次是活性白土和硅藻土. 这表明三种吸附剂对 A²O 出水的吸附预处理均能有效减缓微滤膜污染;同时还发现活性炭吸附预处理减缓膜污染的作用最大,其次是活性白土,硅藻土

的效果最差. 试验结果与三种吸附剂对废水预处理中 COD 和矿物油等污染物的去除率成正向关系,即吸附剂对 COD 和矿物油等污染物吸附效果越好,对减缓微滤膜污染程度越好.

3.3 三种吸附剂预处理对污染膜孔隙率影响

对微滤膜过滤而言,污染物质是柔性、不规则

的. 在微滤膜上过滤挤压时,有可能因为应力作用发生形变而重叠,使膜的整体孔隙率发生改变. 通过 SEM 图像、PhotoshopCS6 和 Matlab 软件处理,得到三种吸附剂吸附处理后出水对 PES 膜污染 SEM 图像,见图 5.

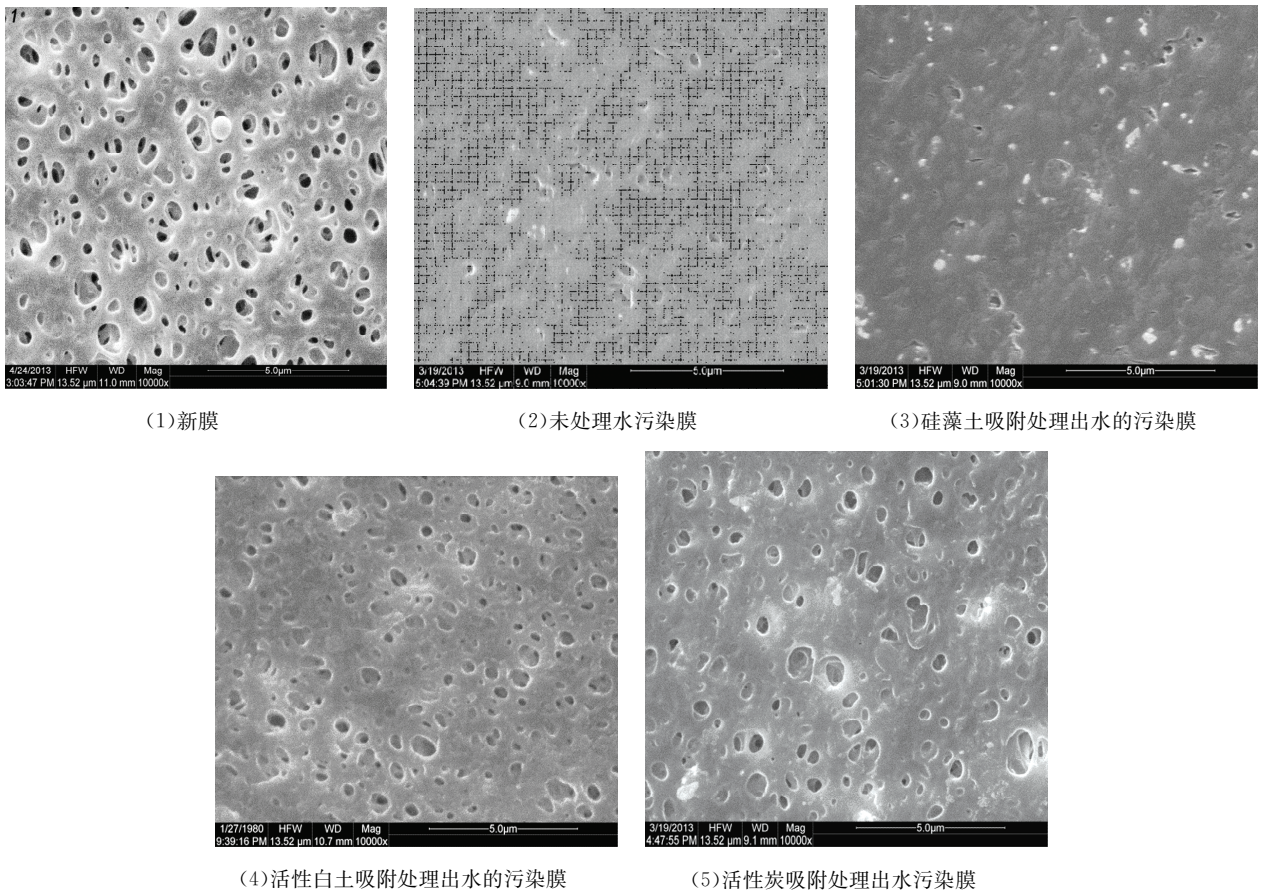


图 5 滤饼层表面膜孔 SEM 图片
Fig. 5 SEM pictures of filter cake superficial fenestra

运用 Matlab 软件计算得到的各种性质膜的表面孔隙率的数据. 具体见表 7. PES 膜过滤出水的表面孔隙率大大降低,与新膜孔隙率相比降低了 92. 41%,膜污染现象严重. 经过吸附处理后膜表面孔隙率都有一定程度的提高,其中经过硅藻土处

表 7 膜表面孔隙率

Tab. 7 Porosity of membrane surface			
类别	总面积(μm^2)	总孔面积(μm^2)	孔隙率
PES 新膜	125	10. 875	0. 087
未处理	125	0. 825	0. 0066
硅藻土	125	1. 125	0. 009
活性白土	125	2. 250	0. 018
活性炭	125	3. 500	0. 028

理出水的膜表面孔隙率与新膜孔隙率相比降低了 89. 6%,经过活性白土处理出水的膜表面孔隙率与新膜孔隙率相比降低了 79. 3%,经过活性炭吸附处理出水的膜表面孔隙率降低了 67. 8%.

4 结 论

- (1)通过吸附预处理前后膜通量大小的分析,可知吸附预处理能有效缓解微滤膜污染问题.
- (2)通过水质和膜通量分析可知,PES 微滤膜污染受水样中 COD 和矿物油等污染物浓度的影响较大,其浓度越低,微滤膜受污染程度越小.
- (3)通过 PES 微滤膜污染 SEM 图像计算分析可知,吸附预处理能减缓膜表面孔隙率降低程度,且吸附预处理效果越好,减缓程度越明显.

(4)微滤膜污染不仅受水样污染物的影响,还与吸附剂的自身性质有关,需要继续研究两者的作用机理,优化处理工艺.

参考文献:

[1] 张云飞,田蒙奎,许奎. 我国膜分离技术的发展现状[J]. 化学工程与装备, 2017, 37: 6.

[2] 黄海鸥,杨禹. 纳米材料与低压膜技术的耦合及其在饮用水处理中的应用[J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2017, 52: 823.

[3] 魏源送,王健行,岳增刚,等. 纳滤膜技术在废水深度处理中的膜污染及控制研究进展[J]. 环境科学学报, 2017, 37: 1.

[4] 程爱华,李杰,王亚娥. 活性污泥吸附预处理腈纶废水的机理研究[J]. 安全与环境学报, 2017, 5: 1932.

[5] 黄晓薇,杨雄,王平,等. 应用硅藻土处理废水研究概述[J]. 中国农学通报, 2016, 32: 85.

[6] 周小丽,左卫元,陈盛,等. 活性白土和聚氯化铝制备及其在微污染水处理中的应用[J]. 无机盐工业, 2017, 49: 55.

[7] 蒋剑春,孙康活. 性炭制备技术及应用研究综述[J]. 林产化学与工业, 2017, 37: 1.

[8] 刘萍莲. 焦化废水处理存在的问题及其解决对策[J]. 能源与节能, 2017, 10: 95.

引用本文格式:

中 文: 郑武,于萍. 吸附预处理减缓微滤膜污染试验研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 1265.

英 文: Zheng W, Yu P. Study of effect of adsorption pretreatment on mitigating fouling of micromembrane [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2018, 55: 1265.