

废水回用膜系统污染监测研究

万国晖, 杨永强

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环保所, 北京 100013)

摘要:根据进膜水质特点分析和膜系统的膜污染分析, 系统归纳总结了一套废水回用膜系统污染的分析鉴定方法, 并对进膜水质的各项分析测试指标对监测和剖析膜污染的影响进行了探讨, 从微观和宏观角度对膜系统的膜的无机、有机和微生物污染进行了分析。

关键词:废水回用; 膜系统; 膜污染; 剖析

中图分类号: TQ116.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0170-05

Analysis of membrane fouling in wastewater reuse

WAN Guo-hui, YANG Yong-qiang

(Environmental Protection Research Institute, BRICI, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: On the basis of the experience of laboratory study and industry application of membrane system in wastewater reuse, a protocol for monitoring membrane fouling is conducted and summarized. The effect of feed water on monitoring and analysis of membrane fouling is studied. The inorganic, organic and biological foulings in membrane system are also discussed from the micro- and macro-perspectives.

Key words: wastewater reuse; membrane system; membrane fouling; analysis

近年来,膜技术在废水处理回用过程中得到了日益广泛的应用,然而由于膜技术在废水回用过程中不可避免地产生污染,使膜污染成为制约膜技术发展的瓶颈之一^[1-4]。膜污染是指与膜接触的料液中微粒、胶体粒子或溶质大分子与膜发生物理、化学作用,或因浓差极化使某些溶质在膜表面浓度超过其溶解度及机械作用而引起的在膜面或膜孔内吸附、沉积等造成膜孔径变小或堵塞,使膜通量与分离特性明显下降的可逆或不可逆变化现象^[4-8]。膜污染物类型和污染程度的评价则是控制膜污染、维持膜性能的前提,也是膜装置污染防控的依据。由于目前尚无关于膜污染监测的较全面的分析报道,笔者根据多年应用膜技术在废水回用中的研究和经验,从废水的水质特点和膜面特征污染物两方面入手,归纳总结了一整套膜污染的分析监测方法。

1 进膜废水水质特点分析

根据废水回用中可能产生的污染和膜系统的特点,将废水相应的分析指标按照理化指标、有机综合指标、无机易成垢或胶体元素和生物等指标进行归类,如表1所示^[9]。并推荐了相应分析方法和分析

各项指标对监测和剖析膜污染影响。

通过对膜有机污染常规理化指标的分析能了解进膜废水的基本水质条件,确定膜工艺部分参数。其中根据水体中悬浮物的粒径大小及分布,可指导选用超滤膜的孔径及孔径分布。废水的有机综合指标可以反映水体中的总的有机物含量水平,分子质量分布可以判定是否具有溶解性大分子质量化合物存在,废水中的化合物类型复杂、含量不均,对膜系统的影响各异,且不同的有机物对膜的吸附能力有所不同,取决于其分子质量、功能团和构型以及对膜的亲和性。水体可生化性和氮磷等营养元素可反映水体是否具有富营养化和生物污染等倾向,结合生物污染指标可以大体反映水体中需氧菌、兼性厌氧菌及酵母菌等特异菌在水体中的生物污染和生物活性水平。无机易成垢和胶体元素分析可以反映水体中这一类无机污染的倾向。水体中游离氯的测定主要是控制氧化性的氯浓度,防止游离氯破坏膜的聚酰胺功能层,破坏膜结构,导致膜性能的不可逆恢复。

进膜废水水质特点的分析对于膜污染的分析意义重大,而进膜废水是造成膜污染的源头。因此膜

表 1 膜技术处理回用废水水质分析指标、方法及测定意义

分析项目	推荐分析方法	测定意义
理化指标		
表观		综合水质特点
水温	GB/T 13195—1991	进膜温度控制条件
色度	GB 11903—1989	是否含有带色的化合物或离子
pH	GB/T 6920—1986	水质酸碱性,进膜控制条件
电导率	电导率仪法	水中离子浓度的综合评价指标
氧化还原电位	氧化还原电极法	水中所有物质表现出来的宏观氧化-还原性
悬浮物	HJ/T 51—1999	悬浮物和浊度是反映水中大分子不溶解化合物的综合评价指标,粒径分布可以进一步测定水体各种不同粒径悬浮物或颗粒物的分布特点
浊度	便携式浊度仪法	
粒径分布	激光粒度仪测定	
有机综合指标		
COD _{Cr}	GB 11914—1989	评价水体中有机物污染的综合指标,其中 COD _{Cr} 是个条件性指标,水体的 Cl ⁻ 及还原性物质亦有影响
TOC	HJ 501—2009	
石油类	GB/T 16488—1996	水体中溶解性化合物的分子质量分布特点
总油	GB/T 16488—1996	
分子质量分布	GPC 测定	
有机物类型	红外测定	水体中溶解性化合物的种类及官能团信息
BOD ₅	HJ 505—2009	BOD ₅ 评价水体中可生化性的综合指标,氨氮、总氮、总磷等是评价水体营养化的综合指标,对于判定生物类污染有一定指导意义
氨氮	HJ 537—2009	
总氮	GB 11894—1989	
总磷	ISO 6873—1	
无机易成垢或胶体元素指标		
总硬度	ISO 6058	总硬度是评价水体中钙镁等离子总量的指标,总碱度是评价水体氢氧根、碳酸盐、重碳酸盐总量的指标,也包含废水中可能接收氢离子的碱性物质,结合 Ca/Mg 的测定可以总体评价水体中 CaCO ₃ 、MgCO ₃ 的成垢倾向。Ba、Sr、F 的测定可以评价这几种成垢元素的成垢倾向,其中氟化钙等氟化物结垢因为溶度积小具有易成垢难清洗等特点
总碱度	GB/T 15451—1995	
钙	ISO 6059	
镁	离子色谱法	
钡	原子吸收法	
锶	原子吸收法	
氟离子	离子色谱法	
铝	GB/T 12154—2007	铝、硅、锰、铁类元素具有易成胶体化合物的特性,其中硅、铝因为具有两性,pH 对其胶体的形成影响较大。且深层地下水水体中硅、钡和锶含量较高
总硅	GB/T 12149—2007	
总铁	GB/T 12154—2007	
锰	GB 11911—1989	
生物污染指标		
菌落总数	SN/T 1897—2007	菌落总数是评价水体生物污染的综合指标,也是进膜水质生物污染和生物活性水平的评价指标。霉菌、酵母菌、大肠杆菌总数等是几类特定细菌的定量测定指标
霉菌总数	参考 SN/T 1897—2007	
酵母菌总数	参考 SN/T 1897—2007	
大肠杆菌总数	SN/T 1896—2007	
其他指标		
游离氯	GB 11898—1989	水体中的游离氯能破坏 RO 膜的分离层,需要严格控制

污染的监测和剖析需要立足于进膜废水的水质特点的把握。此外,进膜废水水质特点的分析对于选择合适的预处理工艺、分离膜产品类型和特点,以及

膜系统的操作条件有着重要的指导意义,同时是减少膜污染,保证膜系统长周期稳定运行的根据和基础。

2 膜面特征污染物分析监测方法

膜系统运行过程中膜污染可分为无机污染(结垢或胶体)、有机污染和生物污染。膜面特征污染物分析监测方法可分为以下 3 类:

2.1 膜无机污染分析

无机物质在膜面易出现浓差极化现象,无机物质因浓缩使得离子积超过其溶解度就会析出,在膜上形成沉淀或结垢,以氢氧化物、碳酸盐和硫酸盐等形式出现,并以凝胶层为载体附着其上。

膜的无机污染主要分为 3 类^[7-8,10-11]:一类是钙、镁、钡、锶等的碳酸盐和钙、镁、钡、锶等硫酸盐等结垢物质的污染,其中碳酸钙与硫酸钙最常见,也有氟化物及氢氧化物等沉淀;另一类是硅与铝、铁、锰、锌等生成的胶体沉淀,夹带沉积,其中硅形成的胶体对膜影响最大,不容易清洗去除;第 3 类主要是浓差极化等形成的如 NaCl 等易溶性盐的沉淀。膜面无机污染常用的分析方法按照宏观分析和微观分析可分为 2 类,如表 2 所示。

表 2 膜无机污染常用分析方法^[7-11]

分析方法	分析对象
宏观分析方法	
原子吸收法(AAS)	Ca/Mg/Ba/Sr/Fe/Mn/Cu/Zn/Co/Ni 等微量分析,需前处理
离子色谱法(IC)	Ca/Mg/K/Na/F/Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ 等阴阳离子分析,前处理繁琐
电感耦合等离子体(ICP-MS 或 AES)	能对各元素进行全扫描,灵敏度高,适合痕量分析,易污染,样品前处理繁琐
分光光度法	Al/Si/Fe 等微量分析
化学滴定法	Ca 硬、总硬、碱度等
热失重	总的无机物含量判定
微观分析方法	
扫描电镜(SEM)能谱	可全面观测膜面污染物的形态,并结合 EDS 或 XPS 对其定性和定量分析,如形貌、组成、晶体结构,元素类别及相对含量,可对膜面关键污染物推测和分析
原子力显微镜(AFM)	可观测高精度的膜表面形貌,进而分析膜面粗糙度和污染程度。通常表征膜面粗糙度
X 射线光电子能谱(XPS)	可以进行膜表面元素的定性、定量和化学态等的分析
X 射线衍射(XRD)	可测定膜片污染物晶型结构,如 SiO ₂ , Ca ₂ CO ₃

分析膜面无机污染主要对膜的化学清洗液或者膜片进行无机酸洗(一般采用 1% HCl 或适当加入螯合剂或表面活性剂等超声 0.5 ~ 1.0 h)后的清洗液进行宏观元素测定,各方法均需要进行相应预处理后才能进行定性定量分析,微观分析则主要对膜片或膜片上的污染物采集后,采用电镜能谱进行膜面形貌、组成、晶型结构等的分析。通过宏观和微观分析方法的对照,可以精确地确定膜面无机污染的组成和膜面污染状况。由于 SEM 要求样品表面进行处理导电,因此导电薄膜的粒度和均匀性难以保证,会掩盖部分膜表面的细节。AFM 在膜污染分析中可研究膜的表面形态和粗糙度,精确测定其孔径及孔径分布,反应其污染程度。

2.2 膜有机污染分析

膜的有机污染主要有两方面影响因素^[12],一方面取决于废水中的特征污染物性质,因为不同的有机物对膜的吸附能力不同。有机特征污染物对膜有机污染取决于很多因素,如其分子质量、功能团和构型以及有机物的极性大小及对膜的亲和性等。分析膜的有机污染主要对膜的化学清洗液或污染膜片进行碱洗(一般采用 1% NaOH 或加入适当表面活性剂等超声 0.5 ~ 1.0 h)后的清洗液及反渗透浓水进行测定。各方法均需要进行相应预处理后才能进行定性定量分析,其中 TOC/COD 可综合反映有机污染的程度,GPC 可对有机物的分子质量分布进行精确测定,气质联用仪和液质联用可以对其中的一些特征有机污染物定性定量测定,红外光谱结合显微红外技术可以对污染膜面进行特定区域的红外光谱分析,判定污染物官能团结构和有机物类型,热失重分析可对收集的膜面污染物进行升温灼烧,通过不同温度区间的热失重比例判定不同类型污染物的比例。

膜面有机污染的另一方面影响因素则是膜材料的性质,其对有机物的吸附有着重要的影响,带负电荷功能团的有机聚合物会与带负电荷的膜(如聚砜、醋酸纤维树脂、陶瓷等)表面之间产生静电斥力,使有机物不易与膜面靠近,而使水分子能优先吸附于膜表面,这样有机物分子与膜表面结合的概率就大大降低。膜表面的电荷密度越大,膜的亲水性就越强。而疏水作用可增加有机物在膜上的积累,则会使带负电荷功能团有机物与带较低负电荷的膜产生吸附作用,导致严重的吸附污染。膜材料的亲疏水性主要对膜污染中凝胶层的初期形成有着重要的影响,膜的特性如表面电荷、憎水性、粗糙度等对

膜的有机吸附污染及阻塞有重大影响。如接触角的分析可以反应膜材料亲疏水性能等,膜表面 Zeta 电位分析,不仅可以推测膜的表面荷电性能及荷电大小,还可根据膜 Zeta 电位解释膜在不同操作条件下所表现的分性能,计算膜的荷电密度以及推断膜表面是否已遭到污染及污染程度。多角度深层次理解膜面 Zeta 电位所传达的信息可有效判定膜的特性和污染程度,膜接触角则可表征膜的亲水性。接触角越小,亲水性越好,膜耐污染性越好。电镜等微观分析则主要对膜片或者膜片上的污染物采集后进行形貌、组成、晶型结构等分析。所以通过膜材料的选择可以有效控制膜的起始污染状态和污染程度大小,通过对膜的一些荷电等性能表征也可以间接反应膜面的有机污染状况。

常用的膜有机污染分析方法如表 3 所示。通过对有机污染物的判断和对膜性能表征可以有效地推测膜面的有机污染程度和类别。

表 3 膜有机污染常用分析方法^[9]

分析方法	分析对象
有机污染物判断	
COD/TOC	反映有机污染的综合指标
气-质联用仪(GC-MS)	能对低沸点易气化的物质进行定性,不能对高沸点难汽化的物质分析,一般只能检出 15% 左右,可供参考
显微红外(FT-IR)	能对有机物官能团类型进行定性,但对于复杂混合物难以定性
凝胶色谱(GPC)	较细致地确定分子质量分布特性
LC-MS	简单定性难挥发高沸点化合物,需要结合废水水质特点
热失重	总有机物含量的判定
膜性能表征	
扫描电镜(SEM)	可全面观测膜面形貌,进行膜面关键污染物的推测和分析
原子力显微镜(AFM)	可观测高精度的膜表面形态,进而分析膜面粗糙度和孔径分布
接触角测定	表征膜的亲疏水性能及耐污染性能
Zeta 电位	膜表面的荷电性能,可判断膜面污染程度

2.3 膜生物污染分析

膜组件内部潮湿阴暗是微生物生长的理想环境,所以一旦原水中的生物活性水平较高,则极易发生膜的生物污染。根据不同的膜对微生物表现出不同的生物亲和性^[13-14],膜被微生物污染首先是腐殖

质、聚糖脂与其他微生物的代谢产物等大分子物质如 EPS 等的吸附过程,导致在膜表面形成一层具备微生物生存条件的微生物膜,造成膜的不可逆阻塞,使产水阻力增加。生物污染取决于水中细菌的繁殖状况即水体的生物活性和水体的营养化情况。微生物污染发展迅速,一旦出现细菌群落,迅速产生粘泥膜,使产水量和水质下降,在适宜温度和一定营养供给的条件下就会迅速繁殖。生物膜一旦形成就较为牢固,简单的酸碱洗和杀菌也难于彻底清除。

目前评价和判定膜面微生物污染的方法主要借鉴食品、化妆品、水等产品微生物污染的监测方法^[9],主要有菌落总数、生物量的测定方法以及借助显微镜和电镜观测等手段^[9,14]。其中菌落总数的测定有显微镜观测直接计数法、传统的平板计数法和测试片法,生物量测定方法有 ATP 荧光检测法、免疫学检测方法、分子生物学方法以及其他生物化学等多种方法。显微镜观测计数是常用的一种染色涂布微生物计数法,但是随机性大,对菌体数量不能做出较为宏观全面的反映,且计数误差较大,准确性较差。微生物在膜表面的污染或生长状态的观察和鉴别也可通过电镜观测,通过不同形貌对不同微生物进行判定。平板菌落计数法有传统的培养基法和测试片法,目前该方法是一种相对准确和被国际公认的细菌总数测定方法。而且线性范围广,重复性和平行性也比较好。生物量测定法也可反映水质和膜系统生物污染状况,但方法繁琐,设备和试剂比较昂贵,对实验条件要求较为严格。目前 ATP 含量测定相对简单方便,但通过实验发现对于膜生物污染测定中,其所得数据因为受游离 ATP 和体细胞干扰,灵敏度和准确度达不到要求,并且 ATP 荧光检测仪方法没有标准,所以对于检测结果无法判定。

针对膜生物污染评价时间不长,且污水中细菌的种属不一,他们对营养成分和生长条件的要求差别很大,不可能设计出一种培养基在固定的条件下,能满足水中所有细菌的营养需求使其都能生长繁殖,形成菌落。目前主要采用的菌落总数测试主要反映水体中需氧菌、兼性厌氧菌和异养菌及一些酵母菌等特异菌在水体中的污染情况。评判生物污染的每个单一方法在检测的准确性和精确度方面均有一定的局限性,建议在膜系统的实际运行过程中,结合多种方法及工艺运行系统压力的变化等因素综合判断。此外,生物污染检测从采样到检验的过程中

极易发生变化,因此对采样条件要求较高,且当采集的水样不能及时进行细菌学检验时,应该采取一定的保存措施。如应用 4℃ 以下的冷藏设备进行样品的保存等。

3 结论

膜系统污染机理复杂,关系到膜表面化学和水中溶质-溶质、溶质-膜的相互作用机理,目前尚不完全清楚,也没有一个可用于估算膜污染性质和程度的通用规则。因此增加了膜污染问题的难度,且水中污染物间的物理因素、化学因素、微生物因素三者相互作用密切相关,非单一存在,也就是说当其中某一污染趋势形成,必将形成连锁反应加速另 2 种污染的形成,造成膜污染的加剧,目前解决的方法主要是尽量防止膜污染和对膜污染进行后清洗。根据作者多年来在实验研究和现场工业应用发现,如何对膜污染进行客观评价、有效地指导膜清洗和防控成为膜技术应用过程需要解决的首要问题。然而,膜污染物类型和污染程度的评价则是控制膜污染、维持膜性能的前提。因此,建立一套合适的评估膜污染的方法体系对于合理诊断和预测膜污染的趋势,判定污染原因,为膜的长期有效使用、清洗和性能恢复及污染防治和控制提供理论依据。

参考文献

- [1] 王晓琳. 膜的污染和劣化及其防治对策[J]. 工业水处理, 2001, 21(9): 1-5.
- [2] 章宏梓, 高从锴. 膜的极化和污染现象[J]. 水处理技术, 2006,

32(4): 1-4.

- [3] 蒯爱国, 刘培勇, 刘刚, 等. 膜分离技术在油田含有污水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理, 2006, 26(1): 5-8.
- [4] 王建龙, 彭永臻, 王淑莹. 膜污染成因及控制对策研究新进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(6): 101-106.
- [5] 况家瓚, 郎东锋, 赵高菲. 处理污水时膜污染问题的试验研究[J]. 矿业工程, 2005, 3(5): 46-48.
- [6] 尤朝阳, 吕伟娅, 陈文燕, 等. 膜表面污染中凝胶层形成机理及控制的研究[J]. 江苏环境科技, 2005, 18(1): 1-3.
- [7] Hilal N, Ogunbiyi O O, Miles N J, et al. Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: A comprehensive review [J]. Sep Sci Technol, 2005, 40: 1957-2005.
- [8] Goosen M F A, Sablani S S, Al-Hinai H, et al. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critical review [J]. Sep Sci Technol, 2004, 39: 2261-2297.
- [9] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版(增补版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] Tang C Y, Chong T H, Fane A G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 164: 126-143.
- [11] Yiantsios S G, Sioutopoulos D, Karabelas A J. Colloidal fouling of RO membranes: An overview of key issues and efforts to develop improved prediction techniques [J]. Desalination, 2005, 183: 257-272.
- [12] Al-Amoudi A S. Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review [J]. Desalination, 2010, 259: 1-10.
- [13] Drewsa A, Leeb C H, Kraumea M. Membrane fouling-a review on the role of EPS [J]. Desalination, 2006, 200: 186-188.
- [14] Fleming H C, Schaule G. Biofouling of reverse osmosis membranes biofouling and biocorrosion in industrial water system [M]. New York: Springer-Verlag, 1991: 81-111. ■

低品位磷矿富化生产黄磷技术获得重大突破

近期由成都乐氏化工工程有限公司主导研发、四川马边无穷矿业参与工程开发,拥有自主知识产权的利用低品位磷矿富化生产黄磷技术获得重大突破。该项技术达到了节能、减排、降耗、清洁生产的目的,拓展了黄磷生产用矿范围,对低品位磷矿直接利用具有很高价值,已获国家发明专利。

该公司已利用马边低品位磷矿建设 10 万 t/a 示范工业化装置生产的精矿料球,于 1 万 t/a 黄磷电炉内正式投入生产。目前设备运行平稳,各项技经指标均达到或超过了设计的目标。富化后磷矿 P_2O_5 含量由 22% 提升到 32%,磷收率提高至 92%,黄磷品质提升到 99.96% 及以上。黄磷生产矿耗降低了 23.09%、硅石耗降低了 45.67%、碳素降低了 22.22%、电炉电耗降低了 25.84%、电极消耗降低 32.89%,磷渣排量降低了 27.25%,生产成本降低了 1600 元/t。黄磷综合能耗低于《黄磷单位产品能

耗标准》新建企业的标准。利用该技术生产的精矿料球,在电炉内避免了磷矿球团转鼓系数波动大的问题;料球下料均匀有序,解决了电炉塌料、断电极等一系列技术问题;由于尾气量大幅度减少、尾气中挟带的粉尘量低,易于处理,简化了后续洗气、磷精制操作,减少了水耗,降低了含磷污水处理运行费,同时也为国产电炉采用干法除尘创造了条件。

据悉,我国已探明磷矿储量 200.16 亿 t,90% 以上为低品位磷矿,富磷矿不足 8%。近 10 年来由于磷化工产业迅速发展,磷矿品位不断走低,虽然磷肥生产通过选矿解决了用矿问题,但黄磷用矿品位不断降低的问题一直未能解决,黄磷生产的物耗、能耗、生产成本不断增高,成为长期困扰黄磷企业的一大难题,这一技术成为继湿法选矿技术后的“干法选矿”,它将全面解决磷化工生产用矿的问题,具有很高的战略意义。(贺瑜)