

水处理过程中膜污染问题及其预处理技术研究

焦仲青（中煤鄂尔多斯能源化工有限公司，内蒙古 鄂尔多斯 017300）

摘要：膜污染是在膜过滤过程中，水中的微粒、胶体粒子或溶质大分子由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附、沉积造成膜孔径变小或堵塞，使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化现象。对膜污染种类及其成因的具体分析，将有助于采取合适的措施减弱或消除它的不良影响。膜技术属于一种非常高效的废水处理技术，无论是在颗粒物，有机物还是微生物处理方面，都有着非常大的应用价值，在本篇文章当中，主要会针对于水处理过程当中膜污染问题以及处理技术进行相关的研究跟分析，希望能够为相关领域的工作人员提供一定的帮助。

关键词：水处理；膜污染；预处理

0 引言

清洁安全的水资源是人类社会快速发展的重要前提，严重污染的水资源将阻碍社会的发展，水资源短缺已成为人类面临的现实。水资源的减少和污染的加深一直是人类社会发展的主要障碍。因此，解决水资源问题刻不容缓，水处理技术的发展刻不容缓，水处理过程中膜污染问题是解决水资源紧迫需求的重要课题，需要引起重视。

1 膜污染的影响因素

造成膜污染的因素很多，包括膜组件材料、过滤过程中跨膜压差、错流速率、水力停留时间、污泥停留时间、微生物聚合和溶解过程以及混合液的性质。这些因素单独或组合为膜污染提供条件或直接或间接促成膜污染。了解和掌握各种因素对膜污染的影响对于预防、控制和预测膜污染至关重要。

1.1 膜性能的影响

影响膜污染的膜的内在特性包括材料、亲水性/疏水性、表面电荷、粗糙度、孔径和膜组件的结构。

①膜材料的影响。一般来说，膜材料分为有机膜、陶瓷膜和金属膜。有机膜因其制造方便、成本低廉而得到广泛应用，但存在抗污染能力差、使用时间短等问题；②亲水性和疏水性的影响。研究亲水/疏水有机物如何污染膜以预防和控制膜污染非常重要。膜的亲水性/疏水性通常由其接触角的值为特征。该值越大，膜表面的疏水性越强，接触角的值与膜表面的形状和膜的孔径大小有一定的关系；③膜表面电荷的影响。当膜表面电荷与污水中污染物的电荷相等时，可以提高膜通量，改善膜表面污染。通常，水溶液中的胶体粒子带负电荷，因此如果使用具有负电位的材料作为膜材料，可以防止由于相同电荷的排斥而引起的膜污染。

1.2 活性污泥混合液特性对膜污染的影响

①活性污泥成分对膜污染的影响。污泥混合物由三部分组成：悬浮物、胶体和溶解物。这三个部分共同作用形成膜污染。厌氧膜生物反应器中的污泥混合液颗粒较小，污泥混合液中悬浮物形成的阻力占总阻力的70%，胶体阻力占总阻力的22%，溶解物阻力占总阻力的8%；②

MLSS对膜污染的影响。在水流量不变的情况下，随着MLSS的增加，混合溶液的黏度增加，堵塞加剧，膜的孔隙率降低，过滤阻力和TMP增加。研究表明，MLSS越高，膜过滤阻力越大。

2 膜污染的分类

考虑到污染的类型，膜污染一般包括有机污染、无机污染、生物污染和胶体污染。

2.1 有机污染

有机污染是目前反渗透行业最棘手的问题。预处理系统中有机化学品或原水中有有机材料的剂量不足会导致膜污染。反渗透膜是一种易于繁殖藻类、细菌和病毒的有机材料。但反渗透给水有机物（BOD5）较多，给水中加入过量的有机阻垢剂，反渗透给水温度适宜，也促进了微生物的快速生长。当大量活性微生物在膜表面增殖时，覆盖在膜表面的微生物及其代谢产物不仅堵塞了膜的孔隙，还会导致膜在运行过程中的压差增加，其脱盐能力也随之增加。产水量减少，膜会破坏反渗透膜的淡水层，这种破坏是不可逆的。

2.2 无机污染

无机污染通常发生在反渗透膜系统末级的膜元件中，反渗透膜第一级的最前端的膜元件也有一些特殊情况，如铁、锰等污染。当溶液中的一种或多种阳离子超过溶解极限时，会沉淀在膜表面，造成膜表面严重结垢，破坏膜的物理性能，使反渗透操作压力升高，水分减少。由于污染物难以去除且孔隙堵塞是不可逆的，因此无机污染后的膜性能基本上是不可逆的。

2.3 生物污染

反渗透模块的环境潮湿弱光，有利于微生物的生长，在将微生物引入反渗透方法之前采取了强有力的措施，防止使用反渗透膜作为依赖载体和养分在浓水部分的不断扩散，需要强有力的清除手段。此外，预处理步骤也是微生物污染的原因之一。在温度适宜的情况下，微生物在短时间内迅速繁殖，在组件表面形成生物膜层，堵塞反渗透系统的进出水口，增加进水口的压差和径流，这会导致更快的水生产和降低水处理的效率，也会污染出水的质量。在日常操作中，如果早期加入过多的混凝

剂,会产生大量悬浮物,微生物不断繁殖寻找合适的滋生地。

生物污染对于整个系统的性能都会造成一定的影响,它是微生物在么水界面上的一种积累,膜的生物污染可以分成两个阶段,分别为粘附以及生长。生物污染问题是要比非活性的胶体污染或者是矿物质结构更为严重的一种情况,细菌以及真菌,包括其他的一些微生物所组成的生物膜,可以直接或者是间接的降解膜聚合物或者是其他的一些 RO 单元组件,结果就会导致膜在使用的过程当中寿命缩短,而且膜的结构完整性也会遭到一定的破坏,甚至会造成非常严重的系统性的故障。可同化性有机碳也被认为是生物膜的一个生长潜势,所以说可同化性有机碳的指标能够表征生物膜的具体的形成可能性以及其程度。生物亲和性被降低以及易清洗的聚合物是材质的分离膜,会影响生物膜的成长,为了能够有效地发展出膜的生物污染防治技术,研究者必须首先要了解分离膜聚合物的表面分子结构以及其作用机理,为了能够更好的控制好膜的生物污染,所必须的研究主要包括以下六个方面的内容:

①了解生物膜当中存在着的微生物菌落,目的是为了能够识别出更加适合的有机体,可以进行试验模拟的测定,非生长基的分子基因测定,是非常值得推荐的一种办法之一;②整个粘附的过程,必须要在分子以及原子一级的水平上面来对其进行研究,这样可以更好地理解细胞粘附的过程当中物化作用力所产生的影响;③被改性的膜针对于细菌的黏附的影响,还需要进行进一步的研究,总衰减反射傅里叶变换红外光谱的测定,有利于帮助我们了解这样的问题;④在生物出现污染的时候,细菌外聚合物以及膜材料之间的作用并没有真正的被意识到,从理论上来看,分子模拟能够快速以及低成本的预测出膜生物污染,同时也可以使用模拟技术来识别干扰细胞粘附的新的一些化学物质;⑤生物膜本身的结构完整性是依靠细胞之间的分子力的,这种作用跟相邻的胞外聚合物之间有着非常密切的联系,分子模拟技术和适当的测试方法能够有效的帮助我们分析这样的问题;⑥就目前来看,针对于生物膜的生理生态性的了解还是比较缺乏的,也有研究指出,溴化呋喃能够有效地帮助我们阻碍细菌的黏附,削弱生物膜的母体溶解所产生的污染现象。

2.4 胶体污染

来自反渗透进水的污泥和胶体,以及用于澄清器或多介质过滤器预处理的化学品,如果不能正常去除或保留,也会污染组件。此外,带正电的聚合物和带负电的阻垢剂也会从反应中沉淀出来并造成膜污染。

2.5 沉淀污染

以压力作为推动力的膜分离技术主要包括反渗透,纳滤,超滤以及微滤等等,根据不同的膜以及水中微粒之间的相互作用的关系,可以得知沉淀污染对于反渗透以及纳滤的影响是最为明显的,当水中的盐的浓度超过

了解溶解度的话,那么就会导致在膜上形成一种沉淀,避免沉淀污染的一个最好的办法就是有效的减少离子积中阳离子或者是阴离子的浓度,比方说添加酸,能够有效的减少碳酸盐的浓度,可以让金属离子沉淀很难真正的生成,而原水可以通过石灰软化沉淀或者水离子交换等预处理办法去除金属离子,同时也可以加入一些阻垢剂,比方说磷酸六甲基等,也能够达到阻碍沉淀的作用。

2.6 吸附污染

一般来说会影响膜性能的主要因素就是膜表面的吸附作用,伴随着使用时间的不断的延长,污染物在膜孔当中的吸附以及累积就会导致膜的孔径慢慢的减少,腐殖酸以及其他的一些有机物,即使是在比较低的浓度下,对于渗透率的影响也会很大。与膜污染相关的有机物,包括他们对于膜的亲和性以及分子量等,带负电荷功能团的有机聚合电解质以及带负电荷的膜表面之间存在着明显的静电斥力,用在废水处理当中的醋酸纤维树脂以及陶瓷等,其表面都带有一定的负电荷,一般来讲,膜表面的电荷密度越大,就代表它的亲水性越强,而疏水作用可以通过增加 NOM 在膜上面的累积,导致更加严重的吸附作用。

3 膜污染预处理技术

为保证未来发展对水资源的更高保护,需要减少膜污染,有效去除水资源中的各种污染物。成膜前去除工作是膜污染的预处理技术,可有效缓解膜污染,提高水体整体质量。

3.1 混凝预处理

在混凝预处理技术的使用中,已成为最常见的净水方式。在实际使用中,混凝预处理技术常与膜过滤技术结合使用。在混凝处理中,采用压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥等,进行针对性的分析处理。在水体运行过程中,水体中的颗粒会形成较大的颗粒,便于后续的过滤处理。这些技巧可以有效提升整体清洁效果。提高混凝效率后,既保证了出水质量,又对后道工序的成本有很好的控制作用。

3.2 吸附预处理

在使用目前的吸附预处理技术的过程中,可以有效吸附一些分散性高或孔隙率大的有机物,同时通过滤膜吸附大量颗粒物,因此有机物处理方法可以起到减少膜污染的作用。在使用该技术的过程中,逐渐成为应对有机污染的重要技术。在使用过程中,基本采用粉状活性炭、氧化铁纳米颗粒、二氧化硅颗粒等材料。PACs 生产中更发达的孔隙结构可以全面提高吸附。在使用这些材料的过程中,可以很好地降低有机污染物的去除效率,特别是在某些过程中,某些处理的实际需求可能会变得清晰,因此某些生物大分子可能会表现出吸附选择性。然而,在不安装单独的吸附装置的情况下,需要对该技术进行进一步研究以进一步控制吸附成本。

3.3 氧化预处理

预处理是在薄膜氧化过程中积极利用臭氧、高锰酸

盐、液氯等氧化剂,对有机物进行有针对性的矿化分解,改变有机物结构,减少薄膜污染的预处理方法。目前应用最广泛的氧化剂是一种具有强氧化作用的氧化剂,可以氧化水体中的污染物和有机物,并进一步去除水的颜色,主要应用于某些冷却系统或与某些混凝技术结合使用。但是,由于采样的使用往往会产生一些专门的消毒副产物,在这种技术完成后,必须配合其他类型的技术进行靶向治疗。例如,在使用过程中,微生物被氧化,释放出有机物,对膜污染产生负面影响。因此,在研究中,为全面提高膜污染的整体处理能力,有必要积极加强膜污染的治疗效果。另外,在处理过程中应减少使用其他添加剂中的有机物,并通过良好的预处理技术尽可能避免膜污染。

3.4 改变料液性质

进料溶液中有几个因素会影响膜污染。一般来说,控制进料液性质的一种简单方法是在进料液中加入絮凝剂或吸附剂。进料液也可以间接控制,例如通过调节水力停留时间、污泥停留时间和反应时间。在 MBR 中加入常用的吸附剂,如粉状活性炭,可以减少跨膜压差的增长,有效控制膜污染的发生,延长膜的使用寿命。PAC 具有很强的吸附能力,可以吸附溶解在混合物中的有机物、EPS、颗粒等,还能以骨架的形式在污泥中形成更多的固体污泥颗粒,降低混合物的污染程度。

4 减少膜污染的方法

在针对于污水进行处理的过程当中,需要根据污水的不同性质,采取不同的处理办法,膜技术是非常有发展前景的一种新型的污水处理技术之一,而膜污染同时又是影响到膜技术发展的一个非常重要的因素,如何减少膜的污染问题是非常重要的一个研究的内容,虽然说在膜的应用过程当中,很容易会产生膜污染,但是我们可以通过不同的技术来减少膜污染的程度,延长膜的使用寿命。

4.1 清洗

在进行清洗方法的选择的时候,主要是取决于膜的构型,种类以及耐化学试剂能力等等,比较常用的方法主要分为两种,分别为物理方法以及化学方法。维护性清洗,定期去除膜表面的一些污染物,抑制污染层的上升,这样能够达到稳定运行目标,进行维护性清洗的时候,一定要停止曝气,一般来说,维护性清洗的频率为一周一次左右,如果在清洗的时候,物理方法以及化学方法都不能够解决膜的问题,也无法恢复膜的性能的话,那么就必须要进行离线清洗,把膜的组件调出,浸没在专用的清洗池当中,去除上面的污染物,让膜性能可以恢复初期状态,浸泡清洗一般来说可以使其恢复显著的性能,离线清洗的时候,则需要把整个膜组件或者是单个膜片进入到碱性清洗药剂当中,浸泡时间大约为 6-24 个小时左右。

4.2 改变物料的性质

在针对于膜进行过滤之前,首先需要针对于料液进

行预处理,比方说可以进行热处理以及加配合剂或者是活性炭吸附等等,目的是为了能够去除其中一些比较大的粒子,同时也可以调节 pH 远离蛋白质等电点,这样能够有效的减少吸附作用所造成的膜污染情况。

5 膜污染防治技术的发展趋势

膜污染的主要成分是微生物的生物膜和胞外聚合物,利用微生物产生的酶分解污染物是一个较新的研究方向。现阶段国内外膜技术对膜污染的研究大多集中在化学方法上,膜材料的化学改性和电化学辅助可以有效抑制膜污染,但如膜材料成本和运行能耗等因素不能忽略。

选择合适的膜材料和组件,优化运行条件,改进膜预处理工艺,改善膜进水水质,可以有效延缓膜污染,降低膜污染程度。根据不同膜的特性和污染程度,目前最有效的方法是结合不同的物理和化学技术,并计划进一步研究。

6 结语

综上所述,进入新时代,我国的水资源保护意识越来越强,因此有必要积极利用先进的膜污染预处理技术,预防和改善大规模膜污染,提高水资源环境的整体质量,使我国在未来的发展过程中能够实现可持续发展,提高水资源利用率。

参考文献:

- [1] 石耀科.膜法水处理系统模拟及膜污染预测研究[D].兰州:兰州理工大学,2020.
- [2] 周超,吴东海,陆光华,王泽龙,魏磊,韩枫.膜法水处理中膜污染的化学控制研究进展[J].工业水处理,2019,39(02):6-10.
- [3] 肖世全.反渗透膜污染机理及防控措施[J].广东化工,2016,43(21):119-120+123.
- [4] 寇朝卫,张干伟,沈舒苏,等.基于 XDLVO 理论解析膜法水处理过程中膜污染问题的研究[J].膜科学与技术,2017,37(1):8-15.
- [5] 曾广勇,王彬,张俊,等.二维 MXene 膜的构筑及在水处理应用中的研究进展[J].复合材料学报,2021,38(7):2078-2091.
- [6] 朱腾义,曹再植.正渗透-膜蒸馏耦合工艺在高难度废水处理中的应用研究进展[J].化工进展,2021,40(11):5894-5906.
- [7] 王彪,王志明,徐卫华,等.管式超滤膜处理油田采出水过程中膜污染分析及对策[J].水处理技术,2010,36(6):50-53.
- [8] 范忠祥.超滤膜技术在环保工程水处理过程中的应用思考[J].大观周刊,2020(20):346.
- [9] 梁玉龙.恒压超滤水处理过程的影响因素及膜污染特性的评价研究[D].西安:西安建筑科技大学,2009.
- [10] 杨吉祥.地表水超滤过程中膜污染的控制技术及其控制机理分析[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.