



聚偏氟乙烯超滤膜深度处理 印染废水膜污染机理研究

陆慧慧, 刘梅红, 俞三传

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 采用切割分子量为 120000 g/mol 的聚偏氟乙烯(PVDF)外压式中空纤维超滤膜, 研究超滤膜深度处理印染废水的膜污染机理。利用阻力串联模型, 研究了超滤膜污染的分布; 采用恒通量加压错流过滤方式, 通过单因素实验, 分析了造成超滤膜污染的主要因素。结果表明: PVDF 超滤膜在深度处理印染废水过程中膜污染以表面污染为主, 污染物在膜表面吸附沉积形成滤饼层, 滤饼层产生的过滤阻力占膜污染造成的过滤阻力的 75.5%, 而污染物在膜孔内吸附沉积造成膜孔变窄或堵塞引起的过滤阻力仅占 24.5%; 废水所含高分子助剂, 如聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)和羧甲基纤维素(CMC)等, 是造成膜污染的主要因素; 在恒定水通量 75.0 L/(m²·h)下, 过滤 3.0 mg/L 的 PAM 和 PVA 水溶液, 跨膜压差的上升速率高达 50 kPa/h, 过滤污染相对较轻的 CMC 水溶液, 在 25.0 mg/L 质量浓度时跨膜压差的上升速率为 10 kPa/h。研究结果可为超滤膜深度处理印染废水过程中的膜污染控制提供一定的指导作用。

关键词: 超滤; 印染废水; 膜污染; 阻力串联模型; 聚偏氟乙烯膜

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 03-0224-07

Study on fouling mechanism of PVDF ultrafiltration membrane in advanced treatment of printing and dyeing wastewater

LU Huihui, LIU Meihong, YU Sanchuan

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper is focused on studying the fouling mechanism of ultrafiltration membrane in advanced treatment of printing and dyeing wastewater by employing an external pressure polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membrane with a molecular weight cutoff of about 120000 g/mol. Membrane fouling distribution was analyzed through a resistance-in-series model and the main factors causing membrane fouling were analyzed through single-factor test using cross-flow compression filtration under constant flux. The results indicated that the surface of PVDF ultrafiltration membrane was mainly polluted by printing and dyeing wastewater, and the adsorption and deposition of pollutants on the surface formed a cake layer. The filtration resistance of the cake layer accounted for 75.5% of the total filtration resistance of membrane fouling, while that of the pollutants caused by the narrowing or clogging of membrane pores due to the adsorption and deposition of foulants in membrane pores only accounted for 24.5%. Macromolecular additives such as polyacrylamide (PAM), polyvinyl alcohol (PVA) and carboxyl methyl cellulose (CMC) contained in printing and dyeing wastewater were the main factors causing membrane fouling. Under the constant water flux of 75.0 L/(m²·h), the ascending rate of trans-membrane differential pressure in filtrating 3.0 mg/L PVA and PAM aqueous solutions reached 50 kPa/h. When

收稿日期: 2021-09-13 网络出版日期: 2021-11-08

基金项目: 浙江省重点研发计划项目 (2021C03172)

作者简介: 陆慧慧 (1995—), 女, 安徽亳州人, 硕士研究生, 主要从事分离膜材料及水处理技术研究。

通信作者: 俞三传, E-mail: yuschn@163.com

filtrating the slightly polluted CMC aqueous solution with a concentration of 25.0 mg/L, the ascending rate of trans-membrane differential pressure was only10 kPa/h. The results are expected to provide certain guidance for the control of ultrafiltration membrane fouling in advanced treatment of printing and dyeing wastewater.

Key words: ultrafiltration; printing and dyeing wastewater; membrane fouling; resistance-in-series model; polyvinylidene fluoride membrane

0 引 言

纺织印染行业是用水量较大的行业,印染加工过程会产生大量废水,且不同印染工艺产生的废水组成不同^[1]。印染废水所含污染物主要包括染料、表面活性剂和各类整理剂及助剂等,具有有机物含量高、可生化性差、水质变化大等特点,是一类难处理的工业废水^[2-3]。目前,印染废水主要通过物理、化学和生化等方法进行处理^[4]。物理法主要采用气浮、吸附和膜分离等技术,其中膜分离技术能有效去除废水中的各类污染物,具有产水水质好、无二次污染、可靠性高及操作简单等优点,但存在运行成本高等缺点;化学法主要采用基于化学絮凝、化学氧化和电化学氧化等的技术;生化法主要通过微生物对废水中的有机污染物进行降解,包括厌氧法、好氧法和厌氧-好氧组合法,具有操作费用低等优点,但对色度和有机物的去除效果较差,出水色度和有机物含量很难达到排放标准^[5]。因而,生化技术和膜分离技术集成方法是目前实现印染废水高效处理和回用的有效途径,超滤+反渗透双膜工艺则是目前对经生化处理的印染废水进行深度处理和回用的核心工艺,超滤可去除废水中的大分子有机物和颗粒污染物,反渗透可进一步去除废水中的小分子污染物和无机盐,使处理水水质达到不同印染工序要求,实现回用^[6]。

在超滤+反渗透双膜工艺中,超滤作为反渗透的预处理,在去除印染废水中颗粒物和有机物的同时,污染物将在超滤膜表面和孔内发生吸附沉积而对膜造成污染,进而使超滤膜过滤效率下降、运行成本增加,膜污染是目前制约超滤+反渗透双膜工艺应用的主要因素^[7-8]。为保证超滤膜稳定高效运行,实际应用中必须对超滤膜污染进行有效控制,这就需要探明废水对超滤膜的污染机理。因而,本文以目前最常用的聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride,PVDF)中空纤维超滤膜为研究对象,采用阻力串联模型分析 PVDF 超滤膜深度处理印染废水过程中的膜污染分布,通过单因素实验研究分析印染废水对超滤膜污染的主要因素和机理,以期为

印染废水超滤深度处理过程中的膜污染控制和膜清洗提供一定的指导。

1 实验部分

1.1 实验材料

PVDF 外压式中空纤维超滤膜,纯水渗透系数(3.8±0.2) L/(m²·h·kPa),截留分子量120000 g/mol,纤维内径 0.7 mm,纤维外径 1.3 mm;聚丙烯酰胺(Polyacrylamide,PAM),Mw=30000 g/mol,质量分数 35%水溶液;聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol,PVA),醇解度 92.0%~94.0%,聚合度 1750±50;羧甲基纤维素(Carboxyl methyl cellulose,CMC),取代度 0.65,25.0℃下,0.01 mol/L 氯化钠水溶液中特性黏度 850.8 mL/g。

实验废水为经二级生化处理的印染废水,废水水质见表 1。

表 1 印染废水水质参数	
参数	数值
化学需氧量/(mg·L ⁻¹)	150.6±3.2
浊度/NTU	7.8±0.3
电导/(μs·cm ⁻¹)	3920±50
色度/倍	200±10
pH	7.5±0.2

1.2 实验装置与流程

采用加压错流过滤方式对印染废水进行超滤深度处理,实验装置如图 1 所示。采用实验室自制的 PVDF 膜组件,有效过滤面积为 148.0 cm²。在 20℃下进行过滤实验,通过控制跨膜压差(膜组件进口与出口流体压力差,kPa)调节产水量。在印染废水超滤实验中,先测定不同跨膜压差下膜过滤纯水的通量,然后测定不同跨膜压差下膜过滤印染废水的通量,接着对污染膜用纯水在高膜面流速、低压下进行物理清洗,之后再测定不同跨膜压差下清洗膜过滤纯水的通量。单因素实验过程中,产水通量恒定在 75.0 L/(m²·h),产水循环回进水槽,保持废水组成在过滤过程中基本不变,每运行 60 min 用纯水在 100 kPa 下反洗 2 min 为一个过滤周期,记录每个过滤周期内的初始跨膜压差和跨膜压差的上升值。

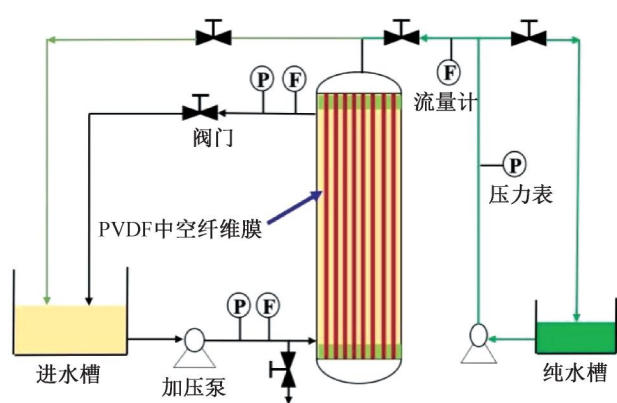


图1 加压错流过滤实验装置示意图

1.3 分析与表征

水通量 J 是指一定条件下,单位时间内透过单位面积中空纤维膜的水的体积,通过式(1)计算得到^[9]:

$$J = \frac{V}{A \times t} \tag{1}$$

其中: V 为渗透水体积,L; A 为中空纤维膜的有效过滤面积, m^2 ; t 为渗透时间,h。

采用阻力串联模型,通过公式(2)计算超滤膜、滤饼层以及膜孔变窄或堵塞的过滤阻力^[10]:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu_p \times (R_m + R_c + R_b)} \tag{2}$$

其中: ΔP 为跨膜压差,Pa; $\Delta \pi$ 为渗透压差,Pa; μ_p 为液体黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; R_m 、 R_c 和 R_b 分别为超滤膜自身过滤阻力、滤饼层造成的过滤阻力和膜孔变窄或堵塞造成的过滤阻力, m^{-1} 。

鉴于印染废水经超滤膜过滤前后的渗透压变化较小,计算阻力时可以忽略渗透压差的影响^[11]。

膜形貌:膜表面和膜断面(液氮淬断)真空喷镀铂金 30 s 后,采用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800,日本)观察其微观形貌^[12]。

2 结果与讨论

2.1 膜污染阻力分析

超滤膜去除印染废水中的颗粒物和有机物主要通过表面截留、表面及膜孔吸附和膜孔内沉积等机理,污染物的吸附沉积将导致膜孔变窄或堵塞和膜表面形成滤饼层,造成不可避免的膜污染和过滤阻力增大^[13]。表面滤饼层通常可通过表面物理清洗去除,而孔变窄或堵塞则无法通过物理清洗恢复^[14]。因而可采用阻力串联模型,分析超滤膜、滤饼层以及膜孔变窄或堵塞所造成的过滤阻力,研究超滤膜处理印染废水的阻力分布和污染机理。不同跨膜压差下新膜、污染膜和物理清洗膜的水通量如

图2所示。直线斜率反映了过滤阻力的大小,斜率越小过滤阻力越大,由图2直线斜率可知,大部分污染物可通过膜表面的物理清洗去除。表2为超滤膜过滤印染废水各过滤阻力,由表2可知,表面滤饼层产生的过滤阻力(R_c)约为膜孔变窄或堵塞造成的过滤阻力(R_b)的3.08倍,是造成超滤膜通量下降的主要原因,形成滤饼层是印染废水对超滤膜的主要污染机理。

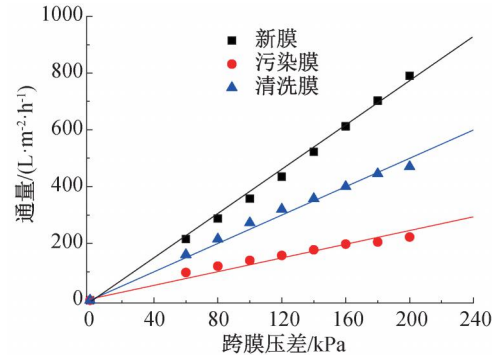


图2 不同超滤膜通量随跨膜压差的变化曲线

表2 超滤膜过滤印染废水各过滤阻力

阻力种类	阻力计算 值/ m^{-1}	占总过滤阻力 比例/%	占总膜污染过滤 阻力比率/%
R_m	9.34×10^{12}	32.1	—
R_c	4.84×10^{12}	16.6	24.5
R_b	14.92×10^{12}	51.3	75.5
总阻力	29.10×10^{12}	100.0	—

2.2 膜污染电镜分析

为进一步探究 PVDF 超滤膜深度处理印染废水过程中的膜污染机理,实验通过扫描电镜对新 PVDF 超滤膜和污染膜的表面和断面进行表征,观察污染物的分布情况。图3为新 PVDF 膜、污染膜及清洗膜的表面和断面电镜图。由图3中表面形貌图可知,新 PVDF 膜表面可清晰观察到多孔结构,而污染膜表面由于污染物的沉积形成滤饼层,无法观察到膜孔,而经过清洗后,大部分污染物可被去除,可观察到部分膜孔;比较断面形貌可以发现,污染物并未在膜孔内产生明显的沉积;SEM 结果表明,表面吸附沉积形成滤饼层是 PVDF 超滤膜深度处理印染废水过程中膜污染的主要机理。

2.3 膜污染因素分析

实验选取印染废水中典型污染物,如染料、胶体、油剂、高分子助剂等^[15-16],采用恒通量加压错流过滤方式,通过单因素实验,研究 PVDF 超滤膜过滤含不同特征污染物水溶液的跨膜压差的上升速率和反洗恢复效果,分析确定印染废水污染超滤膜的主要因素。

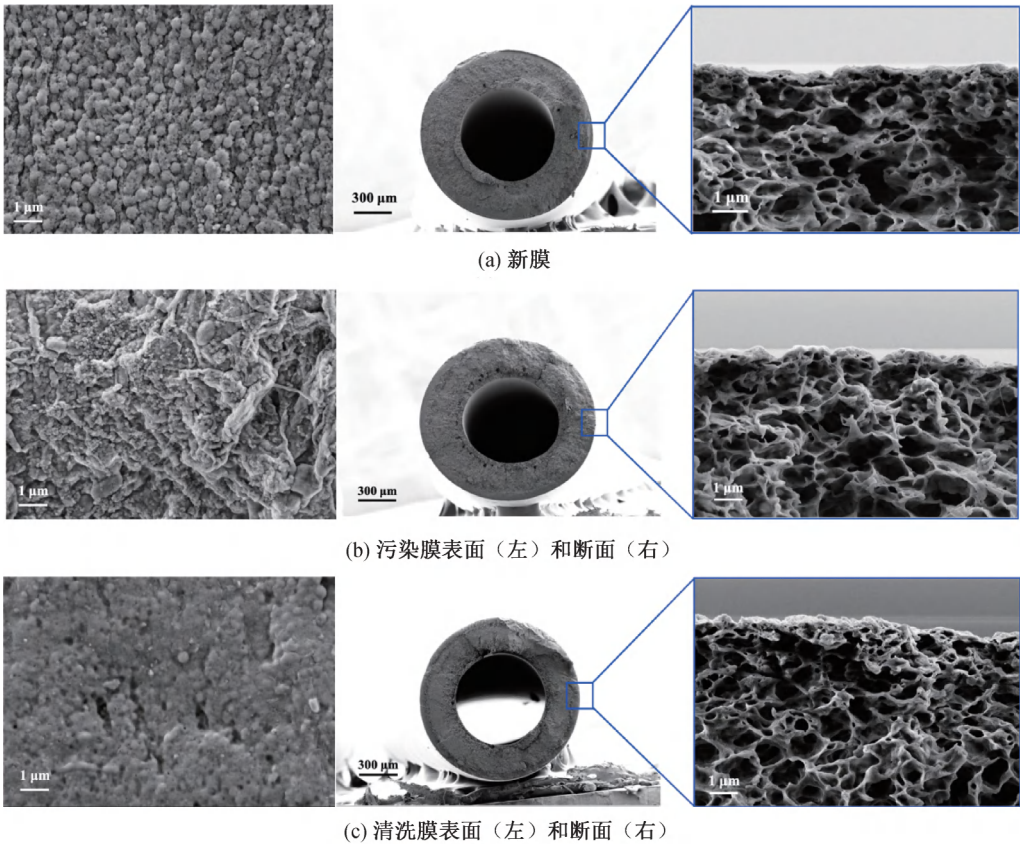


图 3 超滤膜表面和断面 FE-SEM 图

2.3.1 染料对超滤膜的污染

染料是印染废水的主要污染物之一,是废水色度的主要来源,由于其可生化性差,生化处理后废水色度仍可达 50~300 倍^[17]。实验选用玫瑰红 b、亚甲基蓝和结晶紫三种典型染料,使用质量浓度为 10.0 mg/L 的水溶液,进行恒通量超滤实验,结果如图 4 所示。从图 4(a)可知,每个过滤周期内,PVDF 超滤膜在过滤三种染料水溶液时,跨膜压差的上升速率均在 20 kPa/h 以下,表明对超滤膜具有一定的

污染作用,跨膜压差的上升速率从大到小排序为:结晶紫、亚甲基蓝、玫瑰红 b,结晶紫对 PVDF 膜的污染最严重。这主要是由于结晶紫具有较强的疏水性及较低的截留率,不仅容易在膜表面沉积增加渗透阻力,而且会在膜孔壁上沉积减小传质通道^[18]。一般可以通过纯水反洗或酸、碱溶液化学清洗来恢复渗透通量^[19]。但由图 4(b)可知,每个过滤周期的初始跨膜压差不断增加,表明反洗无法彻底去除沉积在膜表面或膜孔内的染料。

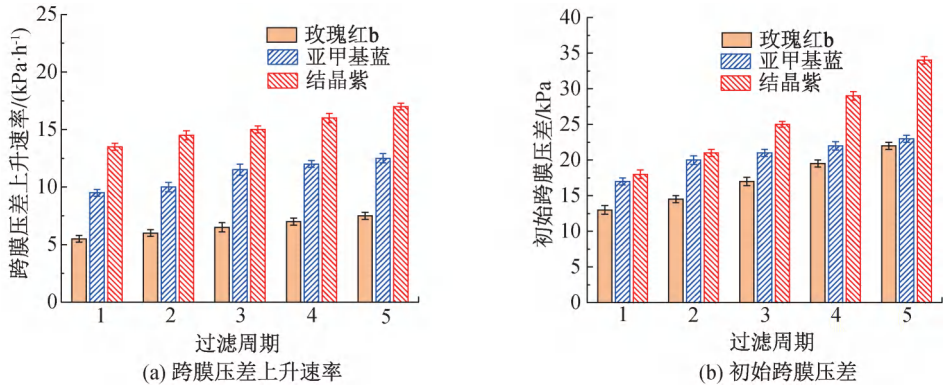


图 4 PVDF 膜过滤染料水溶液跨膜压差上升速率和初始跨膜压差随过滤周期的变化直方图

2.3.2 油剂对超滤膜的污染

实验以常用的矿物油为代表性油剂,配制不同

质量浓度(60、120 mg/L 和 180 mg/L)的矿物油水溶液,进行恒通量超滤实验,结果如图 5 所示。由图

5 可知,随矿物油质量浓度的增加,每个过滤周期内跨膜压差的上升速率增大,但总体跨膜压差的上升速率均较小,即使矿物油质量浓度高达 180 mg/L,每个过滤周期内跨膜压差的上升速率仍低于 10 kPa/h,而且水力反洗均可使超滤膜的跨膜压差恢复至初始值,表明矿物油对 PVDF 膜的污染较

轻。这是由于一方面所使用的 PVDF 膜表面孔径小于矿物油滴尺寸,油滴被截留在膜表面,无法进入膜孔;另一方面,PVDF 膜在运行过程中表面会形成水合层,疏水的油滴难以直接接触膜表面,且在反冲洗剪切作用下,油滴易被冲洗掉^[20]。

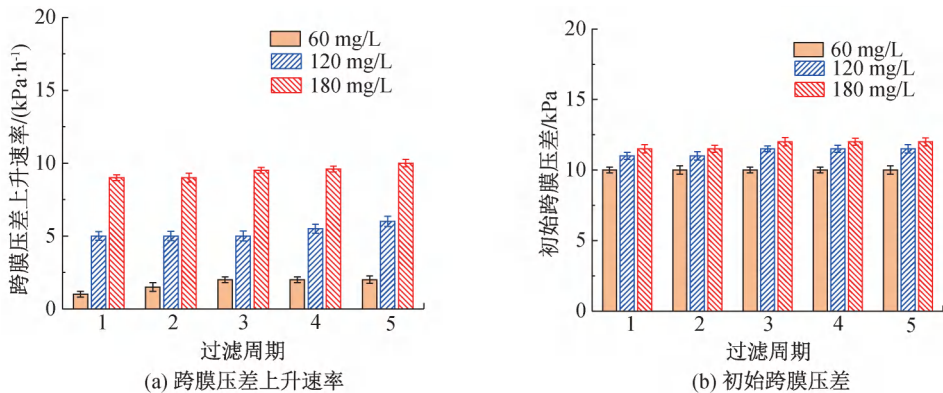


图 5 PVDF 膜过滤矿物油水混合物跨膜压差上升速率和初始跨膜压差随过滤周期的变化直方图

2.3.3 胶体对超滤膜的污染

由于印染废水中部分物质常以胶体形式存在,因此实验选用氢氧化铁胶体作为研究对象,研究不同胶体质量浓度(50、100 mg/L 和 150 mg/L)对超滤膜的污染,结果如图 6 所示。由图中曲线可知,不同质量浓度下每个周期内跨膜压差的上升速率(图 6(a))均维持在 7.5 kPa/h 左右,随胶体质量浓度的

增加,跨膜压差的上升速率变化较小,但初始跨膜压差(图 6(b))随过滤周期的重复不断上升,反洗对恢复初始跨膜压差的效果较差。结果表明,尽管由于胶体尺寸较大,对 PVDF 膜的污染较轻,但由于沉积在膜表面和孔内的氢氧化铁胶体与 PVDF 具有较强的相互作用^[21],无法通过反洗彻底清除,随运行时间延长在膜内不断累积。

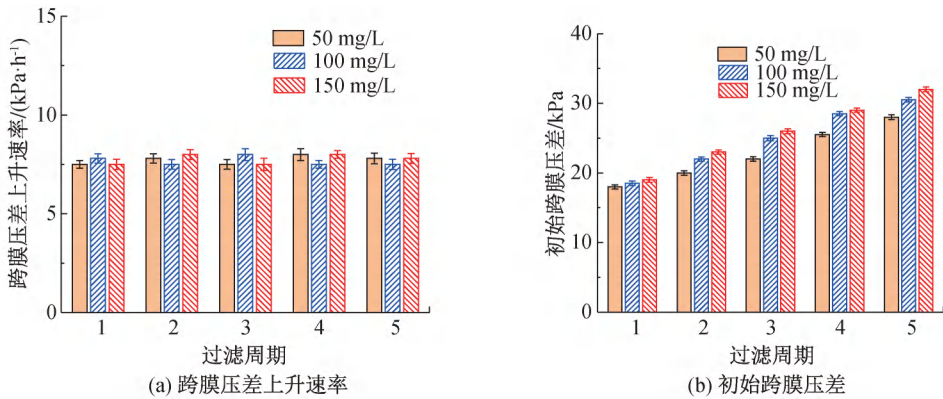


图 6 PVDF 膜过滤氢氧化铁胶体水溶液跨膜压差上升速率和初始跨膜压差随过滤周期的变化直方图

2.3.4 高分子助剂对超滤膜的污染

实验选用印染加工中常用的高分子助剂 PVA、PAM 和 CMC,研究高分子助剂及质量浓度对 PVDF 超滤膜污染的影响,跨膜压差的上升速率随过滤周期的变化如图 7 所示。由图 7(a)可知,随 PVA 质量浓度的增加,每个过滤周期内的跨膜压差的上升速率增大,当 PVA 质量浓度为 3.0 mg/L 时,每个过滤周期跨膜压差的上升速率均高于 50 kPa/h;PAM 对 PVDF 超滤膜的污染趋势(图 7(b))与 PVA 相近,当

PAM 质量浓度为 3.0 mg/L 时,每个过滤周期跨膜压差的上升速率也高达 50 kPa/h;与 PVA 和 PAM 不同,CMC 溶液对 PVDF 膜的污染则相对较轻(见图 7(c)),当 CMC 质量浓度为 25 mg/L 时,每个过滤周期跨膜压差的上升速率均维持在相对较小的 10 kPa/h。

初始跨膜压差随过滤周期的变化如图 8 所示。由图 8 可知,PVDF 超滤膜过滤 PVA 水溶液时,水力反洗仅能去除部分污染物,初始跨膜压差不断增加,表明 PVA 对 PVDF 超滤膜具有很强的污染作

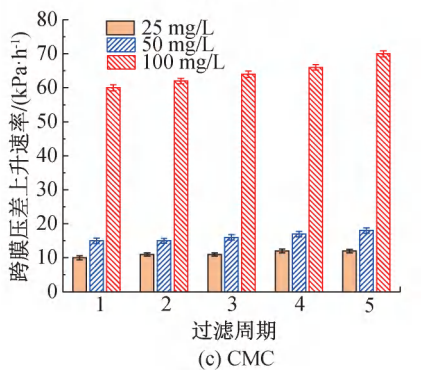
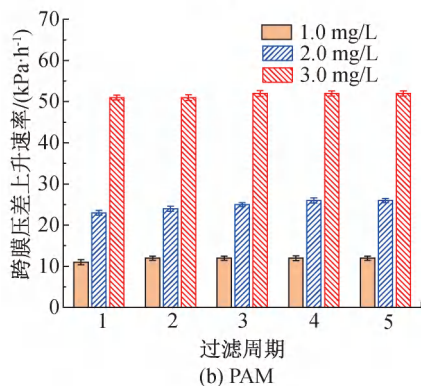
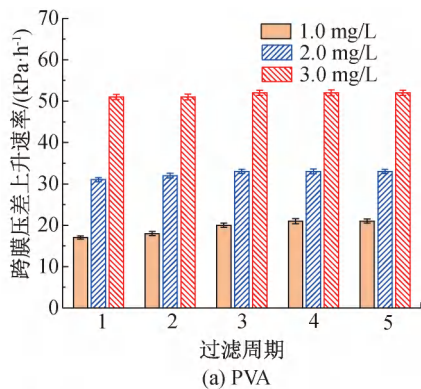


图 7 PVDF 膜过滤高分子水溶液跨膜压差上升速率随过滤周期的变化直方图

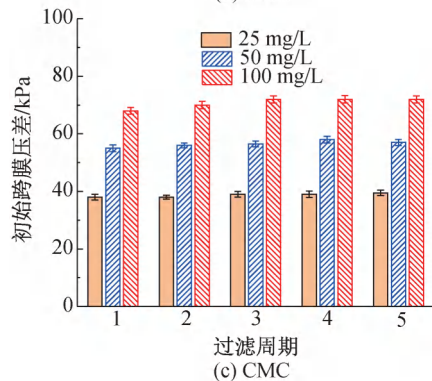
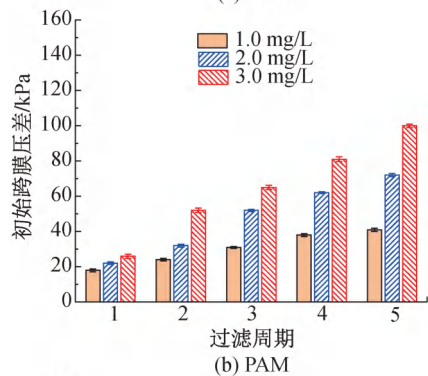
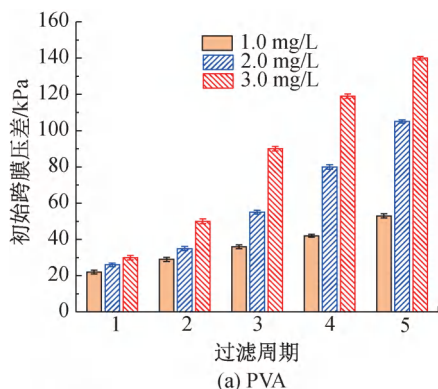


图 8 PVDF 膜过滤高分子水溶液初始膜压差随过滤周期的变化直方图

用,且污染物在膜内不断累积^[22];过滤 PAM 水溶液时,水力反洗也仅能去除部分污染物,但其初始跨膜压差的增加速率低于 PVA;而过滤 CMC 水溶液时,水力反洗基本可去除大部分的 CMC 污染物,不同过滤周期的初始跨膜压差保持基本不变。PVA 及 PAM 具有较多的极性基团,而且链段规整,易通过氢键作用成膜而在 PVDF 膜材料表面形成致密吸附层,造成严重污染和跨膜压差的快速上升,且无法通过反洗洗脱^[23];而羧甲基纤维素则结构疏松且易溶于水,在 PVDF 膜表面形成的沉积层渗透阻力小且易通过冲洗去除^[24]。

3 结 论

本文采用切割分子量为 120000 g/mol 的外压

式 PVDF 中空纤维超滤膜深度处理印染废水,利用阻力串联模型研究了超滤膜污染的分布,通过单因素实验分析了超滤膜污染的主要因素。主要结果如下:

a)PVDF 中空纤维膜污染机理主要包括膜表面沉积形成滤饼层和膜孔的窄化或堵塞;表面污染造成的过滤阻力占总膜污染阻力的 75.5%,孔窄化或堵塞引起的过滤阻力占总膜污染阻力的 24.5%。

b)印染废水对 PVDF 超滤膜的污染主要源自其所含的染料、油剂、胶体和高分子助剂;其中,PVA、PAM 和 CMC 等高分子助剂对 PVDF 膜污染最为严重,染料和胶体对膜的污染次之,而矿物油对膜的污染最轻,且基本可通过反洗彻底清除。

c)与 PVA 和 PAM 相比,CMC 对 PVDF 膜的

污染相对较轻,且大部分 CMC 污染物可通过反洗去除;在恒定水通量 $75.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下,CMC 在 25.0 mg/L 下跨膜压差的上升速率仅为 10 kPa/h ,而 PAM 和 PVA 在 3.0 mg/L 下跨膜压差的上升速率就高达 50 kPa/h 以上。

参考文献:

- [1] Pandey A. Concise Encyclopedia of Bioresource Technology [M]. New York: The Haworth Press, 2004:167-175.
- [2] Chethana M, Sorokhaibam L G, Bhandari V M, et al. Green approach to dye wastewater treatment using biocoagulants [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2016, 4(5):2495-2507.
- [3] 田洋名,姚菊明,张勇,等.纤维素基絮凝-脱色复合功能材料制备及其处理染料溶液效果评价[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(3): 284-291.
- [4] Marrot B, Roche N. Wastewater treatment and reuse in textile industries, A review[J]. Research Advances in Water Research, 2002, 3:41-53.
- [5] 秦彬,谷晋川,殷萍,等.染料废水处理技术研究进展[J]. 化工环保,2021, 41(1): 9-18.
- [6] De Jager D, Sheldon M S, Edwards W. Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 135(15): 135-144.
- [7] Gillerman L, Bick A, Buriakovsky N, et al. Secondary wastewater polishing with ultrafiltration membranes for unrestricted reuse: fouling and fluxing modeling [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(21): 6830-6836.
- [8] 桂双林,麦兆环,付嘉琦,等.超滤膜处理稀土冶炼废水过程膜污染特性分析[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5): 77-84.
- [9] 胡峰,陈锋涛,俞三传. PVDF 膜表面两性离子化改性及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(6): 774-780.
- [10] Laksono S, Elsherbiny I M A, Huber S A, et al. Fouling scenarios in hollow fiber membranes during mini-plant filtration tests and correlation to microalgae-loaded feed characteristics[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420(1): 127723.
- [11] Saha N K, Balakrishnan M, Ulbricht M. Sugarcane juice ultrafiltration: FTIR and SEM analysis of polysaccharide fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 306(1): 287-297.
- [12] 石星星,陈锋涛,陈小兵,等.兼具荷电和亲水的 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的制备及其抗蛋白质污染性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(2):242-250.
- [13] Loginov M, Doudiès F, Hengl N, et al. On the reversibility of membrane fouling by deposits produced during crossflow ultrafiltration of casein micelle suspensions[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 630(1):119289.
- [14] Ando T, Akamatsu K, Nakao S I, et al. Simulation of fouling and backwash dynamics in dead-end microfiltration: Effect of pore size [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 392(1):48-57.
- [15] 郑钊,陈泽军,操家顺.不同超滤组合工艺用于印染废水反渗透前的预处理研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(5):32-36.
- [16] 罗光彦,魏炜,孙佳勤,等.聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酸聚乙二醇酯)絮凝剂的合成及应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2016, 35(4):509-514.
- [17] 邹海明,于群英,王艳,等.曝气生物膜法深度去除染料废水色度应用研究[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(6): 105-108.
- [18] Mokhtar N M, Lau W J, Ismail A F, et al. Performance evaluation of novel PVDF-Cloisite 15A hollow fiber composite membranes for treatment of effluents containing dyes and salts using membrane distillation[J]. RSC Advances, 2015, 5(48): 38011-38020.
- [19] 赵百添,陆茵.改性聚氯乙烯膜对酸性染料的抗污染性能和清洗效果研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 59-63.
- [20] 王海芳. 基于超分子化学作用的 PVDF 膜改性及其在处理低浓度含油废水中的应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2006:87-88.
- [21] 白鹭,吴春英,谷风,等.氢氧化铁胶体改性聚偏氟乙烯膜的制备及性能研究[J]. 吉林化工学院学报, 2018, 35(5): 83-86.
- [22] 江露瑶.高通量耐污染 PAMAM 接枝 PAN 超滤膜的制备及其污染机理研究[D]. 上海:华东理工大学, 2020: 32-34.
- [23] Fejerskov B, Smith A A A, Jensen B E B, et al. Bioresorbable surface-adhered enzymatic microreactors based on physical hydrogels of poly(vinyl alcohol) [J]. Langmuir, 2013, 29 (1): 344-354.
- [24] 周江月,李光,李玲俐,等.聚乙烯醇-羧甲基纤维素钠共混膜的制膜与性能[J]. 功能高分子学报, 2009, 22 (3): 307-312.

(责任编辑:张会巍)