

# 膜过滤在污水处理中的应用研究进展

徐新阳 马铮铮

(东北大学资源与土木工程学院环境工程研究所,沈阳 110006)

**摘要:**膜滤是借助一定的外加压力使液体穿过膜后分离成浓缩液和渗透液的分离技术。常用于水处理的膜滤依据过滤膜孔径、被截留物质的尺寸和施加的过滤压力不同可分为微滤、超滤、纳滤和反渗透等。介绍了不同膜滤技术的渗透原理、膜的类型、过滤模型以及膜的污染与防治,概述了膜过滤在处理垃圾填埋场渗沥液和处理纺织印染工业废水以及中水回用等领域的应用,并探讨了膜滤技术今后的研究方向。

**关键词:**膜过滤;膜污染;污水处理;应用

## 1 膜滤与膜材料

### 1.1 膜滤

膜滤技术作为水处理新技术之一,具有广阔的前景。膜滤就是在膜两侧压力的作用下液体穿过膜后被分成浓缩液和渗透液的分离过程。悬浮物、胶

体和溶解物质被截留的多少取决于它们的大小、形状和浓度等。通常情况下,工业上膜滤技术的去除效率为50%—90%,一般为80%<sup>[1]</sup>。

根据膜的孔径大小不同,膜滤可分为以下几类:微滤、超滤、纳滤和反渗透。不同膜滤的特征及应用领域见表1<sup>[1]</sup>。

表1 不同膜滤的特征及应用领域

膜滤类型	微滤	超滤	纳滤	反渗透
滤速/(L·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	>1 000.00	10.00—1 000.00	1.50—30.00	0.05—1.50
过滤压力/bar	0.1—2.0	0.1—5.0	3.0—20.0	5.0—120.0
滤膜孔径/nm	100.0—1 000.0	2.0—100.0	0.5—2.0	<0.5
分离机理	筛孔分离	筛孔分离	筛孔分离、电荷作用	扩散作用
应用领域	净化、预处理、除菌	滤除大分子、细菌、病毒	滤除离子及小分子有机物	超纯水生产、脱盐

微滤膜的孔径一般为0.1—10.0 μm,孔径较均匀,孔隙率一般可高达80%,所以在较低压力下就可以获得较大的过滤速率。微滤膜的截留主要依靠筛孔分离作用,尺寸大于膜的孔径的颗粒物可以被膜截留。细菌和病毒在微滤中不能被去除。所以,微滤不能用于消毒。

超滤膜介于纳滤和微滤之间,其孔径大小为2—100 nm,过滤的压力为0.1—0.5 MPa。一般认为超滤是一种筛孔分离过程。超滤的主要截留对象为悬浮固体、胶体和细菌等。

纳滤膜的孔径在纳米级内,纳滤适于去除粒径较小的物质,比如小分子有机污染物,去除地表水和地下水的色度,去除废水生物法处理后残留的有机物等。

反渗透膜的孔径和孔隙率最小,其分离原理不是由筛孔分离作用引起的,而是基于溶液的扩散作

用。反渗透由于需要施加很大的过滤压差,所以能量消耗大,在过滤高浓度溶液时,这种现象尤为明显。

微滤和超滤的分离效率与膜的孔径大小及待滤成份的颗粒(或分子)大小有关。微滤膜的孔径由厂家给出,作为截留颗粒大小的参考依据。纳滤膜通常用截留分子量来描述滤膜的孔径大小。

在微滤、超滤中,滤液的通量与过滤压力成正比。毛细孔滤膜的透水通量可以用 Hagen - Poiseuille 定律来描述:

$$J = \frac{Per^2}{8L\eta\tau} \quad (1)$$

式(1)中, $J$ 为过滤通量(m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·s); $\eta$ 为液体的粘度(Pa·s); $P$ 为过滤压差(Pa); $r$ 膜的孔径(m); $\epsilon$ 为膜的孔隙率(%); $\tau$ 为滤孔的弯曲度; $L$ 为膜的厚度(m)。

收稿日期:2007-03-12;修订日期:2007-06-27。

作者简介:徐新阳,男,1967年生,博士,教授,主要从事污水处理及固体废弃物综合利用方面的研究,Email: xuxinyang@mail.neu.edu.cn

对于烧结膜(由球状微粒经烧结制成)过滤通量符合 Kozeny-Carman 定律:

$$J = \frac{Pe^2}{KL\eta s^2(1-\epsilon)^2} \quad (2)$$

式(2)中, $s$ 为孔的比表面积( $1/m$ ); $K$ 为与孔的形状和弯曲度有关的常数;其他符号意义同式(1)。

对纳滤膜而言,液体通过膜是由对流和扩散作用引起的。过滤通量还与荷电滤膜与荷电粒子之间的静电作用有关。在压力低时,过滤通量以及由于对流作用引起的溶解分子的透过率相对较小。在压力高时,过滤通量和溶解成分的通过量都较大。不过,由于扩散作用引起的通量是常数,与压力无关,所以截留率随压力增大而增大。另外,离子的大小也会影响截留率的大小<sup>[2]</sup>。

纳滤膜的过滤通量计算模型与微滤、超滤类似。对于浓缩液体的过滤,必须考虑渗透压。

反渗透的过滤通量是由扩散作用引起的,其通量与膜两侧的浓度差成正比。

## 1.2 膜材料

膜材料要有足够的机械稳定性、高渗透率和高选择性。传统的滤膜大都以有机高分子聚合物制成。近几年来以无机物为材料的分离膜也得到了迅速发展。

微滤膜通常由疏水性的聚四氟乙烯(PTFE)、聚氟乙烯(PVDF)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和亲水的纤维素酯、聚碳酸酯(PC)、聚砜(PSF)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺(PA)等材料经烧结、侵蚀、拉伸或相变制成。

超滤膜一般由相变法制成。所用材料为聚砜(或聚醚砜、磺化聚醚砜)、聚氟乙烯、聚丙烯腈及相关的共聚物。纳滤膜由芳香族聚酰胺、聚合砜(或聚醚砜、磺化聚醚砜)、醋酸纤维等制成。反渗透膜由三醋酸纤维素、芳香类聚合物或聚酰胺和乙醚尿素的聚合物制成。

大多数膜材料都是由薄的分离层( $0.1-1.0 \mu m$ )和一层或多层孔径较大的支撑层组成的。支撑层不会阻碍待滤物质的通过,膜的渗透性只由分离层决定。这种不对称膜可以有很强的机械强度,是膜滤技术获得广泛应用的关键。当不同的层由不同的聚合材料制成时,这种膜称为复合膜。东北大学开发的微孔覆膜过滤介质是复合微滤膜的一种,它的生产过程是在传统纤维滤布的表面用化学涂层的方法涂上一层微孔膜而成的,其特点是微孔膜与基布之间的结合强度较高,而且膜的孔径和孔隙率可以根据需要进行调整<sup>[3]</sup>。

陶瓷膜材料可以用在微滤和超滤中,与有机聚合物材料制成的膜相比它有更好的化学、热力学和机械性能,它的孔径大小也易于控制。烧结和溶胶/胶化(Sol/Gel)是制造陶瓷微滤膜的最常用方法。烧结法只能用于生产 $0.1 \mu m$ 的陶瓷滤膜,实际上几乎所有的超滤陶瓷膜均采用溶胶/胶化的方法制成。

制备陶瓷膜最基本的材料是 $Al_2O_3$ , $TiO_2$ , $SiO_2$ 和 $ZrO_2$ 等。目前已有生产陶瓷纳滤膜的技术,但到目前为止,生产出的纳滤膜的孔径仍偏大。截留分子量(Molecular Weight Cut-off, 90%被截留的分子量)通常大于500。最近已有截留分子量等于或小于200的陶瓷膜的报道<sup>[4]</sup>。这种陶瓷膜实际上是一种复合膜,底层由 $\alpha-Al_2O_3$ 制成,中间层由 $TiO_2$ , $\alpha-Al_2O_3$ , $\gamma-Al_2O_3$ 或这些成分的混合物制成,表层是质地细腻的 $TiO_2$ 层。陶瓷膜在腐蚀性物质(如强酸)、有机溶剂以及高温液体的分离方面具有独特的优势。

金属微滤膜近几年获得了很大发展。这种膜是由金属粉末或直径 $1.5-80.0 \mu m$ 的不锈钢丝烧结而成的,具有耐高温、耐腐蚀的特点。它的使用寿命比传统聚合膜或陶瓷膜都长。金属粉末烧结膜的孔隙率低(小于40%),金属丝烧结膜的孔隙率较高(最大可达80%),所以膜的渗透率高。不过,金属膜的价格比传统聚合膜或陶瓷膜都要高。

## 2 膜过滤技术在水处理中的应用

### 2.1 用反渗透和纳滤处理垃圾填埋场渗沥液

城市垃圾填埋场产生的渗沥液中含有大量有机和无机污染物。由于成分复杂,组分变化大,污染物浓度高,所以很难用传统方法处理。即使用生化法(好氧或厌氧)和活性炭吸附或臭氧氧化联合流程进行处理,效果也不理想<sup>[5]</sup>。传统处理法的处理效果很大程度上取决于渗沥液成份和填埋场运行年限。

反渗透和纳滤被认为是处理渗沥液的有效方法。反渗透膜可同时去除有机和无机成分。滤过液可作为工艺循环水使用或排放。残留液通过蒸发,可以获得固体废物。这些废物可返回填埋场进行填埋。预处理可以采用简单的过滤、生物处理、生物处理与混凝联合以及微滤或超滤的方法。国外已有许多填埋场都采用膜滤技术处理垃圾渗沥液,表2是生化法预处理后经2段反渗透处理德国某垃圾填埋场渗沥液的结果<sup>[6]</sup>。国内这方面的研究还处在实验研究阶段。申欢等<sup>[7]</sup>采用氨氮吹脱与厌氧工艺进行预处理后,采用膜生物反应器法处理城市垃圾填埋场产生的渗沥液,获得了较好的效果。

表 2 生化法预处理后用反渗透法处理垃圾渗沥液的效果

mg·L<sup>-1</sup>

监测指标	渗沥液		生化处理后		反渗透处理后	
	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值
COD	3 176.0	6 440.0	1 301.0	1 755.0	16.8	48.0
BOD <sub>5</sub>	1 062.00	4 540.00	23.70	64.00	2.11	5.50
NH <sub>3</sub> -N	884.00	1 153.00	1.90	92.00	0.48	4.20
NO <sub>3</sub> -N	32.0	110.0	129.0	440.0	10.0	22.5
NO <sub>2</sub> -N	0.10	0.60	2.40	75.20	0.12	0.79
Pb	0.593	0.900	0.142	0.190	<0.001	<0.001
Cl <sup>-</sup>	2 172	5 430	2 010	2 300	29	73

## 2.2 用纳滤处理纺织印染废水

纺织印染业工艺过程中要产生大量高盐度(>5%)、高色度(数万至十几万)、高化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>数万至十几万)、可生化性差的废水<sup>[8]</sup>。在排放或回用之前,在传统处理之后(如活性污泥法—沉降—砂滤)加上膜滤就可以降低水的色度和难生物降解的有机物、重金属、营养物等的含量。超滤只能部分去除色度、不能被去除小分子有机染料。所以超滤处理后还不能循环使用,不过经过超滤后的渗透液可以达标排放。

纺织印染废水回用的最重要的指标是硬度、盐度和色度。先生物处理再纳滤就可以使废水达到回用标准。经过纳滤处理后,水在硬度、有机物浓度和色度等可以接近地下水的水平。渗透液的水质在很大程度上取决于膜的类型。小孔径膜(NF70)可以用于脱色,但流量要低一些。通过纳滤处理纺织行业水的循环利用率为80%—90%<sup>[1]</sup>。

## 2.3 超滤/微滤用于中水回用

水资源的匮乏已严重威胁到人们的生活乃至生存问题。采用中水回用技术将市政污水或工厂废水处理作为中水回用,不仅可使污水无害化,而且可实现污水的资源化,从而起到保护环境,防止水污染,缓解水资源不足的重要作用,有明显的社会效益和经济效益。

中水回用的水源一般为污水处理厂(站)的二级出水,处理后的用途一般为浇撒草坪和道路、洗车或生产工艺用水等。

清华大学等单位<sup>[9]</sup>在北京高碑店污水处理厂建成日产500 m<sup>3</sup>/d的中水装置,其原水为该处理厂的二级出水,采用砂滤—超滤处理工艺,出水指标见表3。

表 3 超滤技术用于中水回用的效果

COD <sub>Cr</sub> /	BOD <sub>5</sub> /	总氮/	细菌总数/	总大肠菌群/
(mg·L <sup>-1</sup> )	(mg·L <sup>-1</sup> )	(mg·L <sup>-1</sup> )	(个·L <sup>-1</sup> )	(个·L <sup>-1</sup> )
44	1.2	4.9	未检出	未检出

## 3 膜污染及其防治

膜处理技术在长期的运转过程中,会引起膜的污染,导致过滤通量随运行时间而逐渐下降。膜污染是膜滤应用的主要制约因素,它既能引起过滤通量的下降,又能影响处理效果<sup>[10-11]</sup>。膜污染可定义为由于被截留的颗粒、胶粒、乳浊液、悬浮液、大分子和盐等在膜表面或膜孔内吸附、沉积造成孔径变小或堵塞,形成不可逆变化,这种不可逆的变化包括吸附、堵孔、沉淀、形成滤饼等<sup>[10]</sup>。膜污染的程度与膜材料的特性、分离体系的性质有关。

多孔膜的物理性能包括表面粗糙度、孔径分布、孔的形态和孔隙率等。一般来说,膜面光滑、孔径分布窄不易被污染;膜的表面性能,如亲水性、疏水性、荷电性也会影响膜与溶液间相互作用力的大小及膜的污染程度。一般而言,膜的分离体系以水相体系居多,亲水性的膜表面与水形成氢键,使之处于有序结构状态,疏水溶质接近膜表面时,必须打破这种有序结构,所以不易被污染,相反疏水膜则容易被污染。有些膜材料带有极性基团或可离解基团,由于溶剂化作用或离解作用可使膜表面荷电,从而容易受相反电性溶质的污染。

分离体系的性质包括溶液的pH值、溶液中盐的浓度、溶液的温度等。溶液的pH值会影响待滤颗粒物的荷电性质,从而影响膜的污染程度。同时,低pH值可使碳酸盐等在膜表面的沉淀转化为可溶性盐,进而减轻膜的污染。无机盐对膜过滤有较大影响,不溶性无机盐及一些无机盐复合物会在膜表面或膜孔内直接沉积,造成膜污染。另外,无机盐还可通过改变水的粘度和活性影响膜的渗透阻力。一般来说,温度升高,溶液的粘度降低,过滤通量一般会增大;但对蛋白质溶液而言,温度升高,过滤通量反而降低。

由于废水中污染物浓度比地表水和地下水高,所以废水处理时膜污染问题尤为严重。在反渗透和纳滤中,造成膜污染的原因主要是由膜表面对有机

分子的吸附、颗粒对微孔的堵塞以及因诸如碳酸钙、硫酸钙的析出等<sup>[10]</sup>。预处理效果不佳时,微生物也可引起膜污染。膜滤前加氯杀菌可以减轻微生物引起的膜污染,问题在于氯的浓度过高会影响膜的使用寿命。

由于过滤膜的堵塞是一个物理、化学、生物等因素共同作用的复杂过程,控制膜污染比较困难,在这方面国内外都进行了大量的研究<sup>[12-17]</sup>,提出了很多减少或防止膜污染的方法。

### 3.1 料液预处理

对料液进行合适的预处理可以减缓膜污染。料液的预处理包括物理处理与化学处理。物理处理通常是通过絮凝、沉淀、过滤等去除可能堵塞膜孔的悬浮颗粒物。化学处理包括调节料液 pH 值、离子交换、加入离子掩蔽剂、加入稳定剂、杀菌等。调节 pH 值可以使污染粒子远离等电点,以减少形成凝胶层的趋势,离子交换可以去除高价离子,从而减轻对膜的污染。使用专门的杀菌剂也可以有效减轻微生物的生长带来的膜污染。

### 3.2 膜材料的选择与表面改性

首先是膜材料的选择,膜的亲疏水性和荷电性会影响到膜与溶质间的相互作用大小。通常认为亲水性膜更耐污染。由于材料的亲水性,在表面张力的作用下,污染物在膜表面聚结成团,通过简单的反冲洗就能使过滤通量得以恢复,不易形成不可逆的污染,降低了化学清洗的频率。因此,在水处理中要采用亲水性的膜材料或者要对疏水性的膜材料进行改性处理。目前,膜专家们正在通过疏水膜的表面改性来减少膜污染<sup>[18]</sup>,如使用表面活性剂使膜表面覆盖一层保护层。但这些表面活性剂是水溶性的,会随着膜的使用流失,膜就又会变成疏水。为了获得永久的亲水性,常在膜材料中引入亲水基团,可用复合手段复合一层亲水性分离层。Ma 等<sup>[19]</sup>在 PP 膜上通过光感应接枝 PEG200MA, DMAEMA 和 AA 进行改性,提高了膜的抗污染性能。膜表面的粗糙程度也是影响膜污染的一个因素。表面粗糙的膜比表面光滑的膜更容易污染。

### 3.3 优化操作条件

在工艺设计时选择合适的操作参数是解决膜污染的一个主要的方面<sup>[19-22]</sup>,在膜过滤的过程中,使膜过滤始终在临界流量与临界压力下工作,例如对超滤和微滤膜进行反冲洗,可有效去除吸附在膜上的沉积物,选择合适的反冲洗周期和反冲洗时间,也可以避免膜表面形成不可逆的污染。Bian 等<sup>[21]</sup>的研究表明,通过提高流体切向剪切力可以减轻膜污染。

### 3.4 定期清洗

消除膜污染一般用化学药剂定期清洗膜,这是膜滤必须采取的措施。不过,在清洗频率上会有很大程度的不同<sup>[23]</sup>。有的每天清洗,有的则每年清洗。取决于污物浓度和预处理的效果。根据过滤物料性质的不同可选用合适的清洗剂。酸性清洗剂适用于去除盐类(如碳酸钙),而碱性清洗剂适用于去除沉积的有机物。对于“死端”过滤,可以采用反冲洗的方法消除膜污染,不过这种方法不能用于纳滤和反渗透。

## 4 结语

膜滤是新兴的、高效的水处理技术,一般可同时去除各种污染成份,这使膜滤广泛应用于众多领域。目前应用最多的是利用膜工艺生产直饮水。但在污水处理领域的应用也正在不断扩展,如填埋场渗沥液的处理、印染废水的处理回用等。本文认为如何防止和消除膜的堵塞以及提高过滤通量是将来膜滤的研究重点。另外,有机聚合膜以外的其他滤膜在特殊场合的应用也将大有作为。

## 参考文献

- [1] Bruggen B V, Vandecasteele C, Gestel T V, et al. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production[J]. Environmental Progress, 2003, 23 (1): 46-55.
- [2] Schaep J, Bruggen. B V, Vandecasteele C, et al. Influence of Ion Size and Charge in Nanofiltration[J]. Separation Purification Technology, 1998, 14 (1/2/3): 155-162.
- [3] 康勇. 机织过滤介质污染机理及微孔薄膜复合过滤介质的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 1996.
- [4] Gestel V T, Vandecasteele C, Buekenhoudt A, et al. Alumina and Titania Multilayer Membranes for Nanofiltration: Preparation, Characterization, and Chemical Stability [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 207(1): 73-89.
- [5] Peters T A. Purification of leachate minimization by reverse osmosis[J]. Water Science and Technology, 1998, 119 (1/2/3): 268-270.
- [6] Baumgarten G, Seyfried C F. Experiences and new developments in biological pre-treatment and physical post-treatment of landfill leachate [J]. Water Science and Technology, 1996, 34(7/8): 445-453.
- [7] 申欢, 金奇庭, 李明波, 等. 膜生物法处理城市垃圾渗沥液[J]. 中国给排水, 2004, 20(3): 57-59.
- [8] 刘梅红, 姜坪. 膜法染料废水处理试验研究[J]. 膜科学与技术, 2001, 21(3): 50-52.
- [9] 任建新. 膜分离技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 276-285.

- [10] Amy G, Cho J. Interactions between natural organic matter and membrane: rejection and fouling[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40 (9): 131 - 139.
- [11] 王锦, 王晓昌. 超滤法净化污水及在线清洗对膜污染的影响[J]. *中国给水排水*, 2003, 19(8): 54 - 55.
- [12] Vrijenhoek E M, Hong S, Elimelech M. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloid fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001 (1): 115 - 128.
- [13] 吕晓龙, 刘惠玉. 多孔膜的污染及其控制方法[J]. *天津工业大学学报*, 2004, 23(1): 18 - 22.
- [14] Bromley A J, Holdich R G, Cumming I W. Particulate fouling of surface microfilters with slotted and circular pore geometry[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 196 (1): 27 - 37.
- [15] Carroll T J, Booker N A. Axial features in the fouling of hollow fibre microfiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 168 (1): 203 - 213.
- [16] Claudia A, Sousa Joaquim, Mis Cabral, et al. The role of the electrolyte environment on the development of dynamic cake layer [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 207 (2): 171 - 187.
- [17] Marshall A D, Munro P A, Tragardh G. Influence of permeate flux on fouling during microfiltration of lactoglobulin solutions under crossflow conditions [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 130 (1/2): 23 - 30.
- [18] 吴惠珍, Chen Vicki, 孙培松, 等. 阴离子表面活性剂对降低超滤膜污染的影响[J]. *水处理技术*, 1994, 20(2): 85 - 88.
- [19] Ma H M, Christopher N B, Robert H D. Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 173 (2): 191 - 200.
- [20] Grozes G F, Jacangelo J G, Anselme C. Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 124 (1): 63 - 76.
- [21] Bian R, Yamamoto K, Watanabe Y. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling [J]. *Desalination*, 2000, 131 (1/2/3): 225 - 236.
- [22] Peuchot M M, Aim R B. Improvement of crossflow microfiltration performance with flocculation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 68 (3): 241 - 248.
- [23] 莫耀, 黄霞, 吴金玲, 等. 混凝—微滤的膜污染特征及其清洗 [J]. *中国环境科学*, 2002, 22(3): 258 - 262.

## Advance in the application of membrane filtration in wastewater treatment

XU Xinyang MA Zhengzheng

(Institute of Environmental Engineering, College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110006)

**Abstract:** Membrane filtration was a pressure-driven separation technique, in which a pressure was exerted to make the liquid separated into the concentrating fluid and the penetrating fluid through the membrane. According to the membrane pore sizes, the sizes of retained matter and the pressure exerted on the membrane, membrane processes used in wastewater treatment could be classified into microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO). The principles of different membrane filtration techniques, the types of membranes, filtration models and the control of membrane fouling were reviewed in this paper. The application of membrane filtration techniques such as RO and NF in the treatment of wastewater from landfills, NF in textile and printworks industry and UF and MF in wastewater treatment and reuse were also summarized. Finally, the developments of membrane filtration technique in the future were discussed.

**Key words:** Membrane filtration technique; Membrane fouling; Wastewater treatment; Application