

Environmental Engineering

第 13卷 第 12期 2019年 12月 Vol. 13, No.12 Dec. 2019



http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074



文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201901176

中图分类号

文献标识码

卢仙林, 朱小彪. 混凝对正渗透过程中抗生素去除特性及膜污染的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 2838-2844. LU Xianlin, ZHU Xiaobiao. Effect of coagulation on antibiotic removal efficiency and membrane fouling during forward osmosis[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(12): 2838-2844.

混凝对正渗透过程中抗生素去除特性及膜污染的 影响

卢仙林,朱小彪*

北京化工大学化学工程学院,北京100029

第一作者: 卢仙林(1994—), 女,硕士研究生。研究方向: 水污染控制与资源化。E-mail: 509666641@qq.com *通信作者:朱小彪(1983—),男,博士,副教授。研究方向:水污染控制与资源化。E-mail: zhuxiaobiao@mail.buct.edu.cn

摘要 为探明混凝预处理对正渗透去除抗生素的影响以及混凝对后续膜处理的影响,选用PAC、FeCl,、 Al₂(SO₄),对正渗透原料液进行混凝预处理,考察了混凝预处理对正渗透水通量、NaCl返混通量、抗生素截留率 及膜污染的影响。结果表明:混凝预处理对正渗透过程中膜污染程度的影响由原料液中 HA 残留量以及 Zeta 电 位共同决定;经混凝预处理后,原料液中腐殖酸残留量越多,正渗透过程中所形成的滤饼层越厚,原料液 Zeta 电位绝对值越低,形成的滤饼层越密实。滤饼层的形态影响正渗透的浓差极化作用,进而影响正渗透的运 行特性及抗生素的截留效果,同时决定了膜清洗的难易程度。

关键词 混凝;正渗透;头孢他啶;膜污染

近年来, 抗生素的滥用导致水体中抗生素含量逐渐增多, 对人类健康及生态系统造成严重的 威胁。然而,传统的物化法及生物处理法对污水中低浓度的抗生素处理效果普遍较差[1]。正渗透是 新兴的膜分离技术,具有耗能低、操作条件要求低以及汲取液来源广等优势。有研究[2]发现,正 渗透可以有效截留微量有机物,可有效去除污水中残留的抗生素、内分泌干扰物等。

混凝是常见的生活污水和工业废水的预处理方法,可去除废水中的悬浮物、胶体物质及部分 有机物[3]。然而,混凝对抗生素的去除效果普遍较差。相关研究表明,正渗透对卡巴多及磺胺类抗 生素目的去除率均小于5%,对四环素类抗生素目和甲磺酸曲伐沙星间去除也很有限。另外,作为 常规污水处理的重要环节,混凝对后续膜处理的影响不能忽视。KIMURA等[7]关于混凝预处理对 超滤和纳滤过程膜污染的研究表明,污染物在混凝环节去除越彻底,后续过程膜污染程度越轻。 SUN 等^[8] 研究混凝-超滤联合工艺中混凝预处理对膜污染的影响,指出在最佳混凝条件下膜污染程 度最轻。混凝絮体在膜表面形成滤饼层,对水通量、污染物和盐通量均有不同的影响,而关于混 凝对正渗透膜污染的研究较少。

本研究将混凝-正渗透工艺联用,探究了混凝剂的种类及其投加量对膜污染的影响,并且比较 了不同污染情况下正渗透运行特性和抗生素的截留效果,此外,还分析了错流清洗条件对膜通量 恢复率的影响。

收稿日期: 2019-01-26; 录用日期: 2019-04-24

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂: 头孢他啶 (CAZ)、腐殖酸 (HA)、聚合氯化铝 (PAC)、氯化铁 (FeCl₃)、硫酸铝 $(Al_2(SO_4)_3)$ 、氯化钠 (NaCl)、氢氧化钠 (NaOH) 均为分析纯;实验使用的正渗透膜为丹麦 Aquaporin A/S 公司生产的水通道蛋白膜。

实验仪器:电子天平(WN-Q20S,苏州奥豪斯电子科技有限公司);电导率仪(DDSJ-308F,上海雷磁精密科学仪器有限公司);COD消解仪(DRB200,哈希水质分析仪器有限公司);高效液相色谱仪(LC-20AT,岛津公司);pH计(SC200,哈希水质分析仪器有限公司);粒度电位仪(Zetasizer Nano,德芮克国际股份有限公司);Longer蠕动泵(YZ1515x-A,保定兰格恒流泵有限公司);水浴锅(HH-S6,江苏佳美仪器制造有限公司)。

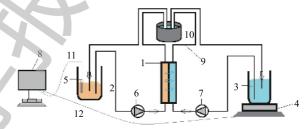
1.2 模拟水样的混凝预处理

称取 1 g HA 溶解到 1 L 0.01 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中,高速搅拌 2 h 后,制得 HA 标准储备液,在 4 ℃ 下保存。模拟水样使用自来水配制,其中,HA 含量为 10 mg·L⁻¹、CAZ 为 2 mg·L⁻¹、NaCl 为 1.5 g·L⁻¹。

将模拟水样 pH 调至 7.0, 分别投加 PAC、FeCl₃和 Al₂(SO₄)₃对水样进行预处理,混凝条件为 200 r·min⁻¹ 快速搅拌 2 min, 60 r·min⁻¹ 慢速搅拌 20 min, 40 r·min⁻¹ 慢搅 10 min,静置沉淀 30 min。取上清液作为后续 FO 实验的原料液。

1.3 FO 实验

FO实验装置如图 1 所示。膜组件有 2 个对称膜池,膜池尺寸为:长 110 mm,宽 25 mm,高 10 mm。实验选用 FO 模式。汲取液为30 g·L⁻¹ NaCl 溶液。膜表面流速为 76 cm·min⁻¹,温度为 25 °C。 FO实验过程中须测定水通量 (J_w) 、NaCl 返混通量 (J_s) 及 CAZ 截留率的变化。其中 J_w 通过汲取液质量变化求得; J_s 由原料液电导率的变化得到;CAZ 截留率则通过实验前后原料液中 CAZ 浓度变化来计算。



有机玻璃正渗透膜组件; 2. 原料液; 3. 汲取液; 4. 电子天平;
5. 电导率仪; 6, 7. 蠕动泵; 8. 数据处理系统; 9. 硅胶管;
10. 水浴锅; 11、12. 数据线。

图 1 FO 实验装置图

Fig. 1 Forward osmosis system

1.4 膜清洗实验

实验结束后,用去离子水进行错流膜冲洗,清洗速度分别为 76 cm·min⁻¹ 和 38 cm·min⁻¹,时间分别为 30 min 和 60 min。清洗结束后,以去离子水作为原料液进行膜通量恢复率实验,其他条件同 FO 实验。经清洗后污垢膜的水通量与清洁膜水通量之比即为膜通量恢复率。

1.5 分析方法

通过 COD 值间接表征 HA 的浓度。COD 采用比色法测定;CAZ 浓度采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定;Zeta 电位使用 Zetasizer Nano 系列粒度电位仪测定;膜表面显微形貌通过 s-4700 扫描电子显微镜观察;膜表面元素组成及含量通过 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 原料液混凝预处理效果

不同混凝剂预处理后,水样中HA及CAZ的去除效果如图2所示。由图2可以看出,混凝剂的种类及其投加量对原料液预处理效果的影响较大。随着PAC投加量的增加,HA去除率呈先升高再下降的趋势。投入PAC后,由于PAC与HA之间的化学吸附架桥作用,导致大颗粒的形成,

因粒子发生电中和而失去带电性^[9],胶体系统脱稳产生了沉淀现象。当 PAC 投加量较少 (如 10 mg·L⁻¹)时,胶粒电中和未完全,粒子沉淀效果较差,HA 去除率仅为 46.8%;当 PAC 投加量为 20 mg·L⁻¹时,电中和较完全,胶粒之间斥力较小,沉淀效果较好,HA 去除率增加到 85.2%;但当 PAC 投加量继续增加到 40 mg·L⁻¹ 或 50 mg·L⁻¹时,体系发生了返混现象,HA 去除率降低。对于 FeCl₃和 Al₂(SO₄)₃来说,投加量分别为 40 mg·L⁻¹和 50 mg·L⁻¹时,混凝沉淀效果达到最好。因此,从投加量上考虑,PAC 作为混凝剂去除HA 的方法最为经济。而混凝预处理对 CAZ 的去除效果不佳,去除率均小于 10%。因此,须后续处理来提高水中 CAZ 的去除效果。

经混凝预处理,上清液 Zeta 电位的变化情况如图 3 所示。由图 3 可知,随着 PAC 投加量的增加,水样 Zeta 电位绝对值呈先减小后增大的趋势。PAC 投加量从 20 mg·L⁻¹ 增至 30 mg·L⁻¹ 时,Zeta 电位由负转正,其绝对值均较低;当 PAC 投加量继续增加,Zeta 电位开始正向增大,这说明此时混凝剂投加过量;当 PAC 投加量达到 50 mg·L⁻¹ 时,Zeta 电位为 8.43 mV,此时,其绝对值最大。当 FeCl₃ 投加量为 40 mg·L⁻¹ 时,Zeta 电位绝对

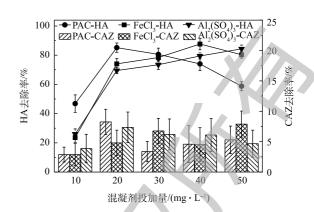


图 2 不同混凝剂对原料液中 HA 及 CAZ 的去除率 Fig. 2 Removal efficiency of HA and CAZ in feed solution by different coagulants

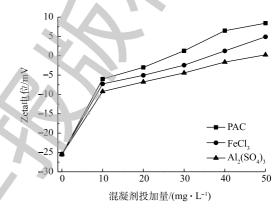


图 3 混凝预处理前后上清液 Zeta 电位的变化 Fig. 3 Changes of Zeta potential in supernatant before and after coagulation pretreatment

值最小,与混凝效果在此条件下最优相对应;同样, $Al_2(SO_4)_3$ 投加量为 50 $mg \cdot L^{-1}$ 时,Zeta 电位绝对值最小,此时混凝效果最佳。

Zeta 电位绝对值越低,HA 去除率越高,这与已有研究[10] 的结果一致。随着混凝剂的投加,发生压缩双电层、电中和等作用,水样 Zeta 电位逐渐趋向于 0,此时粒子趋于凝聚,混凝沉淀效果较好。但过量投加混凝剂会使胶体 Zeta 电位变为正值,发生再稳定现象,混凝效果变差。

2.2 混凝预处理对 FO 运行特性及其对 CAZ 去除的影响

混凝预处理对水通量的影响如图 4 所示。如图 4 所示,当原料液不进行混凝预处理时,水通量最低,为 $3.0\sim6.3~L\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$ 。在 PAC、FeCl₃ 及 $Al_2(SO_4)_3$ 为最佳投加量的条件下,水通量均达到最高,分别为 $7.2\sim10.9$ 、9 $1\sim11.9$ 、8.1 $\sim10.9~L\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$ 。此外,混凝剂种类对水通量也有一定影响。经PAC 预处理后,水通量较稳定,但水通量值较低。例如,当 PAC 投加量为 $30~mg\cdot L^{-1}$ 时,预处理后的水通量为 $5.9\sim8.2~L\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$,而 FeCl₃ 和 $Al_2(SO_4)_3$ 预处理后,水通量分别达到了 $7.0\sim9.8~L\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$ 和 $7.3\sim10.1~L\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$ 。

水通量受膜表面污染层的影响较大,原料液中 HA 浓度越高,FO 过程中形成的膜污染层越厚。随着 FO 实验的进行,污染层逐渐被压实,水分子所受的阻力增强,导致水通量降低。MI 等[11] 针对污染层对水通量的影响进行了研究,发现致密的污染层一旦形成,便可观察到水通量快速下降的现象。此外,污染层中积累的盐导致污染层的渗透压显著增加,降低了渗透驱动力,从而导

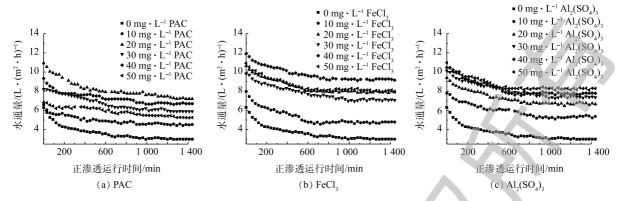


图 4 不同的混凝剂预处理对水通量的影响

Fig. 4 Effect of different coagulant pretreatments on water flux

致水通量降低。BELL等^[12]通过一些方法去除污染层中的钠、氯等无机离子,发现水通量可有一定的提升。此外,水通量还与原料液的 Zeta 电位有关。Zeta 电位绝对值越小,粒子越倾向于凝聚^[13],在膜表面形成的污染层越密实,水分子跨膜运输时所受位阻作用越强,水通量越低。

混凝预处理对 NaCl 返混通量的影响如图 5 所示。由图 5 可知,原料液未经预处理时,FO 过程中 NaCl 返混通量最低,为 $53.1\sim55.7~g\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$ 。预处理后,NaCl 返混通量均增加。整体来看,除 3 种混凝剂浓度均为 $20~mg\cdot L^{-1}$ 外,其他浓度条件下,经 Al₂(SO₄)₃ 预处理后,盐返混通量较高。而较高的盐返混通量对于正渗透是不利的。因此,宜选用其他 2 种混凝剂来进行预处理。

此外,盐返混通量与 HA 去除率的变化规律一致。分析其原因为:预处理后原料液中残留的 HA 量越多,在膜表面形成的污染层越厚,污染层中累积的反向扩散过膜的 NaCl 就越多,进而导致浓差极化现象越明显。这种现象在一定程度上减缓了汲取液溶质向原料液的反向扩散,使 NaCl 返混通量降低。BOO 等[14] 研究了胶体污染对 FO 过程中盐返混的作用,发现盐从汲取液扩散到原料液并聚集在污染层中,导致盐的进一步反向扩散受到阻碍。XIE 等[15] 指出污染层厚度是影响溶质返混的主要因素,这与本研究的结论一致。

混凝预处理对 FO 过程中 CAZ 截留效果的影响如图 6 所示。由图 6 可知,FO 过程对 CAZ 的截留效果较好,截留率均大于 82%。原料液不进行预处理时,污染层最厚,对 CAZ 的截留效果最好,为 97.1%。随着 FeCl₃ 投加量的增加,原料液中 HA 浓度变小,从而使 FO 过程形成的污染层变薄,对 CAZ 的截留作用有所减弱;当 FeCl₃ 投加量继续增加到 50 mg·L⁻¹ 时,混凝效果变差,原料液中 HA 浓度较大,污染层厚度增加,对 CAZ 的截留作用增强。

污染层的厚度显著影响了CAZ的截留效果。这主要归因于CAZ跨膜运输时所受的位阻作用。

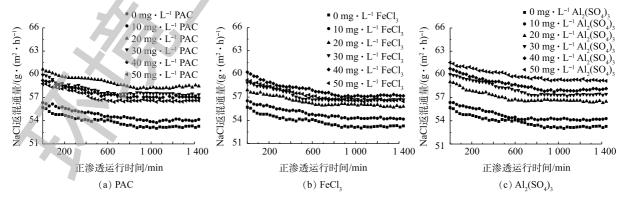


图 5 不同的混凝剂预处理对 NaCl 返混通量的影响

Fig. 5 Effect of different coagulant pretreatments on NaCl reverse flux

污染层越厚,CAZ 所受位阻作用越强,截留率越高。虽然返混的盐会在污染层中积累从而增强浓差极化现象,使水通量和盐返混通量均降低的同时,减少了CAZ 跨膜扩散时所受的阻力,理论上CAZ 扩散更易,但由于污染层的存在,CAZ 扩散时所受污染层阻碍作用占主导,使CAZ 截留率升高。XIE 等[16] 研究了正渗透中 HA 污染层对卡马西平 (CBZ)和磺胺甲恶唑 (SMZ) 在膜表面转移的影响规律,结果表明,随着 HA 浓度的增加,CBZ和 SMZ 的截留率均有所增加,这与本研究结果相一致。

2.3 膜污染及水通量的恢复研究

污染膜经清洗后,膜通量恢复率的变化如图 7 所示。由图 7 可知,通过物理清洗,膜通量恢复率均较高,这与已有研究[17] 报道的结果一致。FO 膜被 HA 模拟水样污染后,清洗时间对膜通量恢复率的影响较大;而经混凝预处理后污染的膜来说,清洗速度对膜通量恢复率的影响较大。对比污染膜表面元素组成及含量的变化,发现经 FeCl₃ 预处理后,膜表面铁元素质量分数为 5.78%,而 PAC和 Al₂(SO₄)₃ 预处理后膜表面铝元素质量分数分别为 3.69% 和 2.42%,由此推测,这是 FeCl₃ 预处理后污染层更难清洗的原因之一。

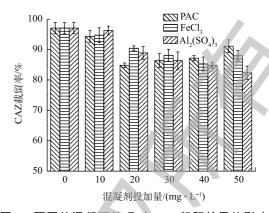


图 6 不同的混凝预处理对 CAZ 截留效果的影响 Fig. 6 Effect of different coagulant pretreatments on CAZ rejection

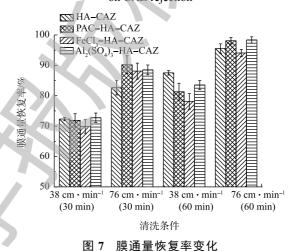


Fig. 7 Change of water flux recovery rate

图 8 为清洁膜及污垢膜清洗前后的 SEM 图像。对比污染膜清洗前后的膜表面形态, HA 模拟

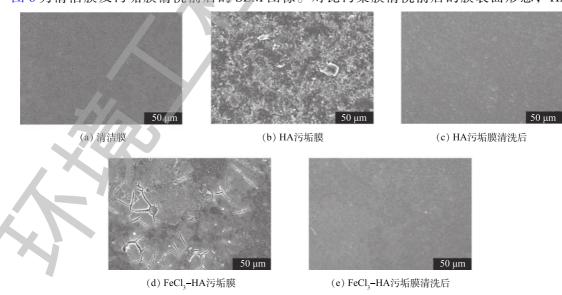


图 8 清洁膜及污垢膜清洗前后的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of clean membrane and dirty membrane before and after cleaning

水样污染形成的污垢层厚而松软,如图 8(b) 所示。水样经 30 mg·L⁻¹FeCl₃ 预处理后,污染层变得薄而密实,如图 8(d) 所示。以 76 cm·min⁻¹ 速度清洗 60 min 后,此时,膜表面形态如图 8(c) 和图 8(e) 所示,污染层绝大多数被去除,膜表面形态大致可恢复到被污染前的状态。FO 膜污染的可逆性使FO 技术在污水治理方面的应用具有广阔的前景。

3 结论

- 1) 混凝预处理对正渗透过程中膜污染程度的影响是由原料液中 HA 残留量以及 Zeta 电位共同决定的。HA 残留量越多,膜污染过程产生的滤饼层越厚; Zeta 电位绝对值越小,FO 过程产生的滤饼层越密实。滤饼层的厚度及密实度对正渗透过程中水通量、NaCl 返混通量以及抗生素截留率均可造成一定的影响。
- 2) 混凝预处理后,正渗透水通量有所增加,在混凝剂最佳投加量条件下,水通量达到最大值;混凝预处理后,盐返混通量随污染层厚度的减小而增加;此外,CAZ 截留率随污染层厚度的减小而减小。
- 3) 污垢膜经清洗后,膜通量恢复率较高。以 76 cm·min 错流速度清洗 1 h 后,膜通量恢复率均大于 94%。污染层较厚,宜延长清洗时间;污染层较密实,宜提高清洗速度。

参考文献

- [1] REUNGOAT J, MACOVA M, ESCHER B I, et al. Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration[J]. Water Research, 2010, 44(2): 625-637.
- [2] ALTURKI A A, MCDONALD J A, KHAN S J, et al. Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 103: 258-266.
- [3] MATILAINEN A, VEPSÄLÄINEN M, SILLANPÄÄ M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 159(2): 189-197.
- [4] ADAMS C, WANG Y, LOFTIN K, et al. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes[J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128(3): 253-260.
- [5] CHOI K J, KIM S G, KIM S H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 38-43.
- [6] BUNDY M M, DOUCETTE W J, MCNEILL L, et al. Removal of pharmaceuticals and related compounds by a bench-scale drinking water treatment system[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 2007, 56(2): 105-115.
- [7] KIMURA K, ANDO N. Maximizing biopolymer removal by coagulation for mitigation of fouling in the following membrane process[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 163: 8-14.
- [8] SUN S, YANG Z, HUANG X, et al. Coagulation performance and membrane fouling of polyferric chloride/epichlorohydrin-dimethylamine in coagulation/ultrafiltration combined process[J]. Desalination, 2015, 357: 163-170.
- [9] DEMPSEY B A, GANHO R M, O'MELIA C R. The coagulation of humic substances by means of aluminum salts[J]. Journal of American Water Works Association, 1984, 76(4): 141-150.
- [10] XU Y, CHEN T, CUI F, et al. Effect of reused alum-humic-flocs on coagulation performance and floc characteristics formed by aluminum salt coagulants in humic-acid water[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 225-232.
- [11] MI B, ELIMELECH M. Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1/2): 292-302.
- [12] BELL E A, POYNOR T E, NEWHART K B, et al. Produced water treatment using forward osmosis membranes: Evaluation

- of extended-time performance and fouling[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 525: 77-88.
- [13] ELIMELECH M, CHEN W H, WAYPA J J. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer[J]. Desalination, 1994, 95(3): 269-286.
- [14] BOO C, LEE S, ELIMELECH M, et al. Colloidal fouling in forward osmosis: Role of reverse salt diffusion[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 390: 277-284.
- [15] XIE M, NGHIEM L D, PRICE W E, et al. Impact of organic and colloidal fouling on trace organic contaminant rejection by forward osmosis: Role of initial permeate flux[J]. Desalination, 2014, 336: 146-152.
- [16] XIE M, NGHIEM L D, PRICE W E, et al. Impact of humic acid fouling on membrane performance and transport of pharmaceutically active compounds in forward osmosis[J]. Water Research, 2013, 47(13): 4567-4575.
- [17] CHOI B G, KIM D I, HONG S. Fouling evaluation and mechanisms in a FO-RO hybrid process for direct potable reuse[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520: 89-98.

(本文编辑:金曙光,曲娜,郑晓梅)

Effect of coagulation on antibiotic removal efficiency and membrane fouling during forward osmosis

LU Xianlin, ZHU Xiaobiao*

School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author, E-mail: zhuxiaobiao@mail.buct.edu.cn

Abstract To determine the effects of coagulation pretreatment on the removal of antibiotics by forward osmosis the subsequent membrane treatment, PAC, FeCl₃ and Al₂(SO₄)₃ were used to conduct coagulation pretreatment. The effects of coagulation pretreatment on water flux, NaCl reverse flux, antibiotic rejection and membrane fouling during forward osmosis were investigated. The results showed that both HA residues in raw material liquor and zeta potential determined the effect of coagulation pretreatment on membrane fouling level. After coagulation pretreatment, the more residual HA led to the thicker filter cake layer, and the lower absolute value of Zeta potential resulted in the denser filter cake layer. The morphology of the filter cake layer affected the concentration polarization of the forward osmosis, and further affected operating characteristics of forward osmosis and antibiotic rejection, then determined the ease of membrane cleaning.

Keywords coagulation; forward osmosis; ceftazidime; membrane fouling