

超滤膜污染及其预氧化处理技术的研究进展

李玉晓, 查甫更, 徐娟, 刘福鑫, 王杰

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2024年11月24日; 录用日期: 2024年12月25日; 发布日期: 2025年1月13日

摘要

超滤因其处理高效、对有机物去除效果好等优点已广泛用于净水工艺, 膜污染问题影响其长期运行稳定性, 增加净水工艺运行维护成本。本文总结了超滤膜污染物质及成因, 综述了预氧化处理技术, 重点介绍了高锰酸钾、臭氧和次氯酸钠预氧化, 以期预氧化缓解超滤膜污染研究提供理论依据。

关键词

超滤, 膜污染, 预氧化

Research Progress on Ultrafiltration Membrane Pollution and Its Pre-Oxidation Treatment Technology

Yuxiao Li, Fugeng Zha, Juan Xu, Fuxin Liu, Jie Wang

School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Nov. 24th, 2024; accepted: Dec. 25th, 2024; published: Jan. 13th, 2025

Abstract

Ultrafiltration has been widely used in the water purification process due to its high efficiency in treatment, good removal effect of organic matter, etc. Membrane contamination affects its long-term operational stability and increases the cost of operation and maintenance of the water purification process. The paper summarized the pollutants and causes of ultrafiltration membrane pollution, reviewed pre-oxidation treatment technologies, and focused on the pre-oxidation effects of potassium permanganate, ozone, and sodium hypochlorite. The objective is to provide a theoretical basis for the study on mitigating ultrafiltration membrane pollution through pre-oxidation.

文章引用: 李玉晓, 查甫更, 徐娟, 刘福鑫, 王杰. 超滤膜污染及其预氧化处理技术的研究进展[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(1): 1-6. DOI: 10.12677/aep.2025.151001

Keywords

Ultrafiltration, Membrane Pollution, Pre-Oxidation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

超滤技术凭借其强大的物理截留能力可以有效去除水体中颗粒、胶体及病原微生物,具有高效节能、操作方便等优点,但超滤过程中存在的膜污染问题影响其长期运行的稳定性。污染物堆积在膜表面或进入膜孔,导致膜通量下降,膜使用寿命缩短,影响出水水质[1]。超滤工艺中,缓解膜污染,延长膜的使用寿命亟待解决。

预处理由于成本低、操作简单、对污染物去除效果好等优点已广泛用于控制超滤膜污染,通过降低超滤进水污染物浓度或改变污染物化学特性,达到缓解膜污染的目的[2]。目前研究较多的预处理工艺主要有混凝、吸附和预氧化等[3]。预氧化技术因其系统稳定性高、对有机物去除效果好而得到广泛应用,利用氧化剂矿化降解水中污染物、改变天然有机物(NOM)分子结构或抑制微生物的生长,从而影响膜表面和污染物间的相互作用[4]。膜前增设预氧化技术可以有效延长超滤膜使用寿命,提高超滤进水水质,降低运行维护成本,促进水资源可持续利用。

本文通过总结超滤膜污染物质,分析超滤膜污染成因,为更好的了解超滤膜污染机理提供理论支撑。综述预氧化技术缓解膜污染的最新成果,分析不同预氧化技术对膜污染的控制机理,以期预氧化缓解超滤膜污染研究提供理论依据,为不同预氧化技术在实际工程中的应用提供参考,从而提高膜的使用效率,降低运行成本。对于推动预氧化技术缓解膜污染的发展、优化水资源利用、促进可持续发展等具有重要意义。

2. 超滤膜污染物质及成因

2.1. 膜污染物质

造成超滤膜污染的主要污染物有颗粒物、微生物、NOM等。水中颗粒物持续增加,高浓度的颗粒物沉积在膜表面,增大跨膜压差,造成浓差极化现象,导致超滤膜污染[5]。但水体中颗粒物尺寸较大,对膜污染作用较小,往往与有机物相互作用,引起膜污染。有学者通过研究膜污染中无机物质和有机物质间相互作用,发现无机物质引起的膜污染远小于二者同时存在所引起的膜污染[6]。无机颗粒和有机物间的协同作用,会造成滤饼层孔隙率降低,加剧膜污染。

微生物对膜造成的污染是在超滤过程中,微生物及其代谢产物在超滤膜表面附着沉淀、生长及新陈代谢,一旦粘附在膜上,就会分泌胞外聚合物,并且与膜之间的附着力难以通过反冲洗来去除,进而加重超滤膜污染。在不同季节、营养和辐射条件下,藻类造成的膜污染程度不同。研究表明蓝藻的胞外分泌物在膜表面沉积亦会降低膜通量[7],也有学者通过采用微藻和真菌共生体系,改变絮凝体粒径,减少蛋白质和胞外聚合物,有效缓解膜污染[8]。

NOM是造成超滤膜污染的主要污染物,主要分为以腐殖酸为主的疏水性有机物和以多糖、蛋白质为主的亲水性大分子有机物。腐殖酸因其分子量分布广,被认为是导致超滤膜污染的主要污染物。有学者

通过利用亲水超滤膜处理腐殖酸,发现腐殖酸吸附并沉积于膜表面,对膜造成污染[9]。然而,随着对膜污染机理的深入研究发现,蛋白质和多糖也是超滤膜污染的重要污染物[10]。通过对膜清洗废液进行 EEM 和 FTIR 分析,发现造成超滤膜不可逆污染的污染物主要是多糖类有机物。目前对于亲疏水性有机物对超滤膜污染程度大小还存在争议。林涛等[11]通过配制不同亲疏水性比例水样,观察超滤过程膜污染情况,发现疏水性组分较多时(大于 60%),疏水性有机物是造成膜污染的主要原因。也有研究表明亲水性有机物更能引起膜污染,且当 DOC 浓度相当时,对膜污染贡献最大的是亲水性物,其次是疏水性物,贡献最小的是过渡性物质[12]。

2.2. 膜污染成因

膜污染是由于原水中颗粒物、有机物、微生物或大分子物质在超滤过程中与膜发生物理、化学性质的相互作用或机械截留,在膜内及表面吸附、沉积,导致膜孔径变小或堵塞,进而导致膜通量下降。

膜污染成因主要分为三类,包括膜孔堵塞、膜孔吸附和滤饼层污染。污染物粒径与膜孔径相近时,污染物会堵塞在膜孔,膜清洗难度增加。污染物粒径小于膜孔径时,部分污染物会吸附在膜孔内,造成膜孔窄化,膜孔径减小。研究发现中小分子物质占比较高时,容易在超滤过程中吸附在膜孔内,堵塞膜孔[13]。当污染物粒径大于膜孔径时,污染物在膜表面逐渐堆积形成滤饼层,研究表明由蛋白质等污染物造成的膜污染,主要是滤饼层污染[14]。此外,膜污染过程往往并非是由单一机理控制,而是多种机理协同作用的结果。王旭东等[15]研究发现蛋白质造成的膜污染,初期由膜孔堵塞控制,中期则是膜孔窄化占主导。

3. 预氧化处理技术

膜前增设预氧化处理工艺是缓解膜污染,提升水质的有效方法。在进行超滤工艺前采用臭氧、高锰酸钾、次氯酸钠等氧化剂,根据原水水质和膜污染程度进行试验,确定氧化剂投加量,投加到原水中混合均匀,充分反应一段时间后再经超滤进行过滤。通过改变有机物结构性质,从而去除水中污染物,缓解膜污染,提高出水水质。

3.1. 高锰酸钾预氧化

高锰酸钾因其强氧化性、生成副产物少等特点,已作为预处理药剂广泛用于水处理工艺中。高锰酸钾水解后形成强氧化性和吸附性的中间产物,其具有除藻、强化混凝、去除有机物、除臭味等作用。高锰酸钾利用其氧化性可有效抑制水体中藻细胞,反应过程中生成比表面积大、吸附作用强的水合二氧化锰,进一步去除藻源污染物,达到缓解膜污染的目的[16]。研究人员发现在水处理过程中,臭氧预氧化与混凝工艺相结合可以强化混凝剂对藻类的混凝效果,高锰酸钾和聚合氯化铝投加量在 2 mg/L 和 30 mg/L 时可以有效去除藻类,去除率为 99% [17]。高锰酸钾主要通过其氧化作用去除有机物,同时生成的二氧化锰可以吸附聚集有机物,提高有机物的去除效果,缓解膜污染。但也有研究发现反应过程中生成的中间产物可能会吸附沉积在膜表面,加重膜污染[18]。高锰酸钾投加量会对污染物去除效果造成影响,研究表明,高锰酸钾投加量在 0~8 mg/L 时, COD_{Mn} 浓度随投加量的升高而降低,但当投加量继续升高, COD_{Mn} 浓度升高[19],因此在预氧化过程中需避免投加过量的高锰酸钾,氧化剂浓度过高,不仅会导致出水色度升高,同时还会存在污水中残余锰浓度升高的风险。预氧化时间也是影响污染物去除效果重要因素之一,有研究发现除浊率随预氧化时间的增加而增加,三卤甲烷生成势去除率与之相反,在 0 min 达最大[20]。

3.2. 臭氧预氧化

目前,对臭氧的研究最多,经臭氧预处理,水中有机物的分子量分布向低分子量转移。臭氧预处理

可以去除水体中有机物，提升出水水质，同时可以提升膜通量。但也有学者认为臭氧可以一定程度上缓解 NOM 造成的膜污染，但对提升出水水质的作用甚微[21]。当超滤跨膜压差较低时，一定范围内，臭氧投加量的增加可以提高有机物的去除率，并减轻膜污染。臭氧预氧化对膜污染的缓解效果与臭氧浓度和原水水质有关。臭氧浓度过高则会加剧颗粒态有机物向 DOM 转化，不利于膜污染的控制，且可能造成藻细胞破裂，减少其投加量能够降低藻细胞破裂比例，但可能会造成出水水质下降，膜污染控制效果降低。已有研究表明，臭氧预氧化对于腐殖酸类污染物造成的膜污染改善作用有限[22]，原水中钙离子浓度有助于臭氧预氧化除藻[23]。臭氧预处理通过抑制微生物的生长也可以达到缓解膜污染的目的。研究人员通过 SEM 分析发现经臭氧预氧化后的滤饼层微生物减少，空隙较多[24]。不同膜材料的抗臭氧性能不同，通过研究不同膜材料的抗臭氧性能，发现中空纤维膜的臭氧耐受性最高的[25]。臭氧生物活性炭滤池预处理，可以有效缓解高分子超滤膜和陶瓷膜的膜污染，但此工艺会提高出水微生物含量，可能增加膜生物污染。

3.3. 次氯酸钠预氧化

次氯酸钠因其安全性高、制作简单、成本低等特点被用于预氧化处理。次氯酸钠易在水中水解生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 、 ClO^- 、 HClO 等，氧化去除污染物，缓解膜污染问题。次氯酸钠预氧化可以有效去除水体中的藻类，通过水解过程中产生的次氯酸与藻细胞中酶发生反应，进而氧化藻细胞内叶绿素，达到灭活藻细胞的目的。研究发现次氯酸钠投加量直接影响藻类去除效果，次氯酸钠投加量在 5~15 mg/L 对叶绿素 a 的去除效果优于投加量为 1 mg/L [26]。经次氯酸钠预氧化后，出水中有机和无机污染物含量均大幅下降，减轻后续工艺处理压力，缓解超滤膜污染。研究表明经次氯酸钠预处理后，出水 UV_{254} 和 COD_{Mn} 浓度均有所降低，次氯酸钠投加量为 12.5 mg/L 时， COD_{Mn} 去除率可达 60% [27]。在一定浓度范围内，膜污染程度也会随投加量的增加而减缓[28]。溶液 pH 的变化也会影响次氯酸钠预氧化去除污染物的效果，有学者通过次氯酸钠预氧化强化混凝工艺的研究发现，溶液呈酸性时，次氯酸钠预氧化对 Mn^{2+} 的去除效果不及碱性情况[29]。次氯酸钠预氧化虽具有操作简单、安全性较高、有机物去除效果好等优点，但水中有机物浓度较高，预氧化处理效果较差，且在处理过程中可能会产生消毒副产物(如三卤甲烷、卤乙酸、三氯乙醛等)，在后续工艺难以去除。

3.4. 其他预氧化技术

Table 1. Mechanism of action and characteristics of different pre-oxidation technologies
表 1. 不同预氧化技术的作用机理及特点

预氧化方式	作用机理	特点
紫外预氧化	改变有机物分子结构，使化学键断裂并重新排列生成新化合物，分解去除有机污染物。	清洁环保、二次污染小，但能耗较高、对非光敏物质处理效果有限，常与其他催化、氧化剂剂联用。
电化学预氧化	污染物在电极表面直接被氧化或还原，或利用电解产生的活性物质与污染物反应，使污染物降解转化。	二次污染小，操作简便，同时存在电极材料易损耗，能耗较高等缺点。
过硫酸盐预氧化	催化剂对过硫酸盐催化生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ ，氧化降解有机污染物。	药剂成本低、反应速度快，但在氧化过程中可能生成副产物，如硫酸盐等。
高铁酸盐预氧化	强氧化剂，氧化过程中生成具有高氧化活性的中间态铁氧化物， Fe(III) 同时具有吸附、絮凝作用。	绿色高效，兼具助凝、除臭、杀菌等作用，但单一高铁酸盐预氧化缓解膜污染效果有限，常与混凝工艺相结合。

除了上述三种预氧化技术之外, 其他预氧化技术同样受到学者们的广泛关注, 表 1 总结了各预氧化技术的作用机理及特点。

4. 结论

本文深入剖析膜污染物质及成因, 重点论述了主要预氧化技术对膜污染的控制机理及各自存在的问题, 对比分析了其他预氧化技术作用机理和特点, 这在前人研究中涉及得相对较少, 为预氧化技术的改造创新和高效预氧化组合工艺的开发提供了新的思路和理论基础。主要结论有以下几点:

1) 造成膜污染的主要物质类型包括颗粒物、微生物、NOM 等, 超滤过程中这些物质在膜内及表面吸附、沉积, 形成膜污染。进一步探讨了膜污染的成因, 如膜孔堵塞、膜孔吸附和滤饼层污染, 为预氧化技术的研究提供理论支撑。

2) 臭氧、高锰酸钾、次氯酸钠三种主要预氧化技术对膜污染均有不同程度的缓解作用, 但需避免投加过量的氧化剂, 避免对膜造成二次污染, 影响出水水质。

3) 对比分析紫外、电化学、过硫酸盐、高铁酸盐四种预氧化技术, 主要通过改变有机物结构性质, 去除有机污染物, 但单一预氧化技术缓解膜污染效果有限, 对组合技术的作用机理有待进一步研究。

参考文献

- [1] 丰桂珍, 杨银, 江立文. 天然有机物引起的超滤膜污染研究进展[J]. 长江科学院院报, 2020, 37(3): 26-31, 36.
- [2] 张静, 吴慧芳, 陈佳琪, 等. 预处理技术对超滤膜污染控制的研究现状[J]. 能源环境保护, 2022, 36(1): 18-22.
- [3] Li, K., Wen, G., Li, S., Chang, H., Shao, S., Huang, T., *et al.* (2019) Effect of Pre-Oxidation on Low Pressure Membrane (LPM) for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Chemosphere*, **231**, 287-300. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.081>
- [4] Ma, Y., Velioglu, S., Tanis-Kanbur, M.B., Wang, R. and Chew, J.W. (2020) Mechanistic Understanding of the Adsorption of Natural Organic Matter by Heated Aluminum Oxide Particles (HAOPs) via Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Membrane Science*, **598**, Article ID: 117651. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117651>
- [5] 赵晨阳, 刘明华, 孟庆龙, 等. 超滤膜技术在饮用水处理中的应用现状及膜污染控制[J]. 给水排水, 2023, 59(S2): 389-396.
- [6] Jermann, D., Pronk, W., Kägi, R., Halbeisen, M. and Boller, M. (2008) Influence of Interactions between NOM and Particles on UF Fouling Mechanisms. *Water Research*, **42**, 3870-3878. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.013>
- [7] 张大为, 徐慧, 王希, 等. 藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3281-3289.
- [8] 樊华, 方凡, 刘强, 等. 基于平行因子分析的藻菌共生膜污染机制研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(4): 17-24.
- [9] Yuan, W. and Zydney, A.L. (2000) Humic Acid Fouling during Ultrafiltration. *Environmental Science & Technology*, **34**, 5043-5050. <https://doi.org/10.1021/es0012366>
- [10] 孙丽华, 俞天敏, 田海龙, 等. 典型有机物与超滤膜界面作用及膜污染机制研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 530-536.
- [11] 林涛, 沈斌, 陈卫. 有机物亲疏水特性对超滤膜污染的影响[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2012, 40(10): 82-86.
- [12] Kennedy, M.D., Chun, H.K., Quintanilla Yangali, V.A., Heijman, B.G.J. and Schippers, J.C. (2005) Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Ultrafiltration Membranes: Fractionation of NOM in Surface Water and Characterisation by LC-OCD. *Desalination*, **178**, 73-83. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.004>
- [13] 杨海燕, 王灿, 赵焱, 等. 东江水膜污染物质的确定及污染机理研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(8): 8-14.
- [14] Zhang, Z., Wang, Y., Leslie, G.L. and Waite, T.D. (2015) Effect of Ferric and Ferrous Iron Addition on Phosphorus Removal and Fouling in Submerged Membrane Bioreactors. *Water Research*, **69**, 210-222. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.011>
- [15] 王旭东, 张银辉, 王磊, 等. 基于膜特征参数变化的蛋白质超滤过程膜污染研究[J]. 环境科学, 2014, 35(11): 4176-4184.
- [16] 牛璐瑶, 方月英, 官泽玉, 等. 高锰酸钾预氧化耦合混凝工艺对藻类及类蛋白物质的控制效果[J]. 净水技术, 2020, 39(4): 102-107.

-
- [17] Bu, F., Gao, B., Shen, X., Wang, W. and Yue, Q. (2019) The Combination of Coagulation and Ozonation as a Pre-Treatment of Ultrafiltration in Water Treatment. *Chemosphere*, **231**, 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.154>
- [18] 瞿芳术, 杨枝盟, 周鸿, 等. 高锰酸钾预氧化对高藻水超滤过程中膜污染及锰沉积的影响[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(6): 29-36.
- [19] 王鹏, 李杰, 张莉红, 等. 西北农村微污染水的氧化处理研究[J]. 应用化工, 2021, 50(12): 3249-3254.
- [20] 孙子为, 高乃云, 王奕岚, 等. 预氯化与高锰酸钾预氧化处理长江芜湖段水源水[J]. 中国给水排水, 2015, 31(21): 118-123.
- [21] Cheng, X., Liang, H., Ding, A., Qu, F., Shao, S., Liu, B., *et al.* (2016) Effects of Pre-Ozonation on the Ultrafiltration of Different Natural Organic Matter (NOM) Fractions: Membrane Fouling Mitigation, Prediction and Mechanism. *Journal of Membrane Science*, **505**, 15-25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.022>
- [22] 郭瑾, 曾嘉, 魏娜, 等. 臭氧-CNTs 预沉积耦合方法缓解膜污染研究[J]. 北京工业大学学报, 2024, 50(12): 1486-1500.
- [23] 王晓云, 蒋柱武, 付爱民. 原水硬度对臭氧和高锰酸钾预氧化除藻效果的影响[J]. 中国给水排水, 2021, 37(1): 46-50.
- [24] 卢伟, 杨子晗, 王磊, 等. 臭氧预氧化对蛋白类污染物超滤膜污染的影响研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(2): 57-61.
- [25] 张立涛, 张玉忠, 林立刚, 等. 中空纤维膜的抗臭氧性能研究[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(5): 45-51, 73.
- [26] 许杰龙, 任随周, 张国霞, 等. pH 及浓度对次氯酸钠除藻效果的影响[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(17): 10353-10355.
- [27] 杨涛, 傅金祥, 梁建浩. 次氯酸钠预氧化处理微污染水源水的试验[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(6): 14-16.
- [28] 郜玉楠, 王信之, 宗子翔, 等. 混凝-超滤短流程工艺膜污染特性及防治研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(3): 78-81.
- [29] 雷晓玲, 秦颖, 文永林, 等. 预氧化强化混凝工艺处理含锰水实验研究[J]. 应用化工, 2022, 51(1): 110-113.