

燃煤电厂脱硫废水超滤预处理过程及其膜污染动态演变机制研究

吴伟涛^{1,2,3}, 桂双林^{3,4}, 张道华³, 付嘉琦^{3,4}, 陈 涛^{3,4},
王一雯^{3,4}, 郑利兵^{2,5*}, 魏源送^{1,2,3}

- (1. 南昌大学 资源与环境学院, 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330047;
2. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085;
3. 江西省科学院能源研究所, 南昌 330096; 4. 江西省碳中和研究中心, 南昌 330096;
5. KU Leuven, Leuven 3001)

摘要: 脱硫废水中悬浮物的高效稳定去除是燃煤电厂废水零排放的关键难题。本研究采用超滤(UF)去除脱硫废水中的悬浮物,探讨膜孔径和材料对分离性能的影响,重点解析膜通量衰减及膜污染演变过程。研究表明,不同类型 UF 膜均可通过形成滤饼层高效截留悬浮物,截留率在 99% 以上。但膜孔径和材料会显著影响膜通量衰减过程,初始通量增加将加速通量衰减,并影响膜污染形成机制。Hermia 模型分析表明,UF 初期膜污染以中间堵塞为主,其后逐渐转为滤饼层控制。膜孔径增大会延迟这一转变时间,其核心原因是大孔径的膜在运行初期更多颗粒物进入膜孔内部,因此延缓了滤饼层形成的时间。膜材料显著影响初期污染机制及后续转变过程:初期污染 PES 膜以完全堵塞为主,PS 和 PVDF 膜则是以中间堵塞为主,而 PAN 膜则经历标准堵塞→中间堵塞→滤饼模型的三步演变。本研究解析了 UF 过程膜通量衰减的关键机制,为脱硫废水的 UF 过程提供了理论支撑

关键词: 脱硫废水; 超滤; 通量衰减; Hermia 模型; 膜污染

中图分类号: X703.1; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0155-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.017

随着燃煤电厂超低排放改造的全面推进,石灰石-石膏湿法脱硫工艺产生的脱硫废水因其复杂的水质特性成为制约电厂废水零排放(ZLD)目标实现的关键瓶颈^[1]。该废水通常呈现 pH 值低、悬浮物(SS)含量高、氯离子与硫酸盐浓度超标等特点,且

含有重金属(如 Hg、As)及石膏微晶颗粒等污染物^[2]。传统三联箱工艺主要通过中和、絮凝、沉淀等一系列反应处理脱硫废水,虽可去除部分悬浮物,但在应对水质波动时处理效果不稳定,残留的污染物易引发后续深度处理过程的结垢堵塞,严重制约零

收稿日期: 2025-05-29; 修改稿收到日期: 2025-07-17

基金项目: 江西省科学院省级财政科研项目经费包干制试点示范项(2023YSBG10004); 北京市科技新星项目(20240484679); 江西省科学院省级科研院基础研究与人才类科研经费项目(2022YYBG18)

第一作者简介: 吴伟涛(2001-),男,江西抚州人,硕士研究生,研究方向为膜法水处理技术。* 通讯作者, E-mail: lbzheng@rcees.ac.cn

引用本文: 吴伟涛,桂双林,张道华,等. 燃煤电厂脱硫废水超滤预处理过程及其膜污染动态演变机制研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(6): 155-165.

Citation: Wu W T, Gui S L, Zhang D H, *et al.* Performance and dynamic fouling mechanism of ultrafiltration membrane treating the desulfurization wastewater from the coal-fired power plant[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2025, 45(6): 155-165.

排放工艺的运行可靠性^[3]。脱硫废水中悬浮物的高效稳定去除是电厂废水零排放的首要步骤,仍是目前电厂水处理系统需要解决的关键问题之一。

目前实际工程中脱硫废水悬浮物的处理多采用化学混凝结合斜板沉淀的技术,存在药剂投加量大、污泥产量高、出水水质不稳定等问题^[4]。膜分离技术凭借其高效截留性能、紧凑的模块化设计及低化学药剂依赖等优势,在深度处理领域展现出显著潜力^[5]。其中,超滤(UF)因其适宜孔径范围(1~100 nm)和可调控表面特性,逐步成为悬浮物去除及后续深度处理过程的最佳预处理方案^[6]。如王怀林等^[7]采用“化学除硬+UF+反渗透(RO)”组合膜工艺处理电厂脱硫废水,UF 对悬浮物的去除率在 95%以上,经过 UF 预处理显著减轻后续 RO 的污染负荷。然而,高盐有机废水中高浓度无机盐、有机物与颗粒形成的复合污染会导致严重的不可逆污染,引起快速的膜通量衰减,严重影响膜系统的稳定运行^[8]。同时,由于不同废水中颗粒物特性各异,膜污染动态演变的解析对揭示污染机制至关重要,也是指导 UF 长效稳定运行的关键。已有研究通过对纳滤膜污染动态演变的解析阐明了 Ca^{2+} 浓度对有机污染的关键影响,利于深入理解多污染物共存下

纳滤工艺的高效运行机制^[9]。但对 UF 而言,现有研究虽揭示了 UF 膜的浓差极化、孔堵塞及滤饼层形成的协同作用与膜污染机制^[10],但关于 UF 处理脱硫废水仍存在膜污染机理认知盲区,不同材料与孔径的膜的过滤性能及其膜污染机制差异仍有待明确。特别地,由于实际脱硫废水组成复杂,水质波动显著,严重制约了 UF 膜工艺在脱硫废水处理中的长效稳定运行。

因此,本研究采用不同材料和孔径的 UF 膜对实际脱硫废水进行预处理,探究材料和孔径对脱硫废水中颗粒物去除的影响,以保障悬浮物的高效稳定脱除;并采用 Hermia 模型分步解析 UF 膜过程的通量衰减特征,阐明膜污染的动态变化机制,明确不同材料和孔径下膜污染机制的差异,以期为 UF 工艺的实际应用提供理论参考。

1 实验

1.1 试验原水

废水取自江西某火力发电厂,经混凝沉淀和旋流澄清过滤一体化预处理后的脱硫废水(表 1)呈弱酸性,浑浊,略带淡黄色,钙、镁盐含量较高,并含有一定的有机物和重金属离子。

表 1 脱硫废水的水质特征

Table 1 Characteristics of water quality of desulfurization wastewater

参数	pH	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	浊度/ NTU	Ca^{2+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Hg/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	As/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cl^{-} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TOC/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
数值	6.5± 0.2	1 200± 200	140± 35	1 040± 300	3 800± 1 200	0.1± 0.05	0.5± 0.2	6 180± 1 500	17 870± 3 000	565± 50

1.2 试验装置和运行

采用三联高压平板膜试验装置(TQFMCF10-P9,上海同沁环保科技有限公司)对脱硫废水进行 UF 处理,试验装置如图 1 所示,主要由原料液桶、压力泵、分流阀、进出水阀、调压阀、三组错流式平板膜池等组成,每个膜池有效面积为 100 cm^2 。运行过程中,废水从原料液桶泵送到膜处理系统,并进行错流循环,产水进入产水箱,通过调节调压阀和分流阀控制跨膜压差满足试验要求,采用冷水机确保过滤水温控制在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。每组膜池对应的产水箱配备了一台电子天平(BT456B5000,东莞市安普特电子有限公司),实时记录产水流量,每组试验重复三次。本试验采用了八种不同孔径和材料的膜[1~4 号膜(星达膜科技有限公司,中国),5~8 号膜(杭州道纳膜科技有限公司)]进行过滤试验(表 2)。为进一步

考察更宽孔径范围的影响,其中 4 号膜采用的是截留孔径为 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 的微滤膜。所有膜在进行试验前用去离子水浸泡 24 h,并预压 12 h,保证膜的通量稳定后开始试验。

首先,对 UF 膜进行不同压力梯度的纯水通量测试,其中 1~4 号膜的跨膜压差设定为 $0.01 \sim 0.1 \text{ MPa}$,梯度为 0.01 MPa ;5~8 号膜的跨膜压差设定为 $0.1 \sim 0.4 \text{ MPa}$,梯度为 0.05 MPa ;试验过程每隔 1 min 记录产水量。其后进行实际脱硫废水的过滤试验,废水过滤时 1~4 号膜跨膜压差为 0.05 MPa ,5~8 号膜跨膜压差为 0.2 MPa ,并在过滤试验的第 10、40、70 min 取样混合后进行水质测定,以考察 UF 膜对污染物的截留效果。试验过程中,稳定状态下的膜通量用式(1)表达,膜通量为三次重复试验的平均值。纯水通量测试中用比通量($J/\Delta p$, J 是

对应压力下的纯水通量; Δp 是跨膜压差,bar,1 bar=0.1 MPa)作为评判 UF 膜在不同压力梯度下的纯水通量变化的标准,并计算通量压力导数[即比通量随压力变化的速率, $d(J/\Delta p)/(d\Delta p)$]以分析通

量的下降速率。考虑到不同膜的初始通量差异,为方便考察不同膜对脱硫废水过滤效果,使用归一化通量(J/J_0 , J_0 是初始膜通量, J 是对应时间的实际膜通量)作为评判膜通量变化的标准。

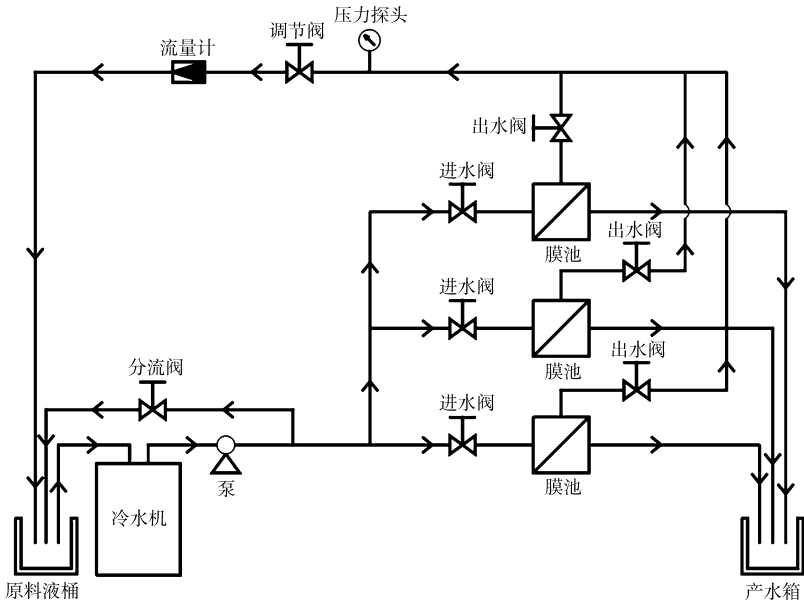


图 1 UF 试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the UF membrane device

表 2 试验用膜的性能参数

Table 2 Characterization of the membranes used in this work

序号	膜片型号	膜材料	孔径/截留分子量	最大运行压力/MPa
1	V01-1812	PVDF	500 kDa	0.1
2	V02-1812	PVDF	800 kDa	0.1
3	V6-1812	PVDF	0.1 μm	0.1
4	FR-1812	PVDF	0.2 μm	0.1
5	UE050	PES	50 kDa	0.4
6	US050	PS	50 kDa	0.4
7	UF050	PVDF	50 kDa	0.4
8	UN050	PAN	50 kDa	0.4

注:PVDF—聚偏氟乙烯;PES—聚醚砜;PS—聚苯乙烯;PAN—聚丙烯腈。

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

式中: J 为膜通量, $L/(m^2\cdot h)$; V 为产水体积, L ; t 为过滤时间, h ; A 为膜的有效过滤面积, m^2 。

污染物的截留率 R 采用式(2)计算:

$$R=(1-\frac{C_p}{C_f})\times 100\%$$
(2)

式中: R 为截留率, $\%$; C_f 为原水质量浓度, mg/L ; C_p 为产水质量浓度, mg/L 。

试验过程中通量衰减率用式(3)计算:

$$R_a=(1-\frac{J_1}{J_0})\times 100\%$$
(3)

式中: R_a 为通量衰减率, $\%$; J_0 为纯水初始通量, $L/(m^2\cdot h)$; J_1 为废水过滤后通量, $L/(m^2\cdot h)$ 。

根据 Darcy 定律及膜污染的经典串联阻力模型,膜污染总阻力 R_t 由膜自身阻力 R_m 和膜污染阻力 R_f 构成,具体表达式如下:

$$J=\frac{\Delta p}{\mu R_t}=\frac{\Delta p}{\mu(R_m+R_f)}$$
(4)

式中: J 为膜通量, $L/(m^2\cdot h)$; Δp 为跨膜压差,Pa; μ 为渗透液的密度, $Pa\cdot s$; R 为过滤阻力, m^{-1} 。

1.3 分析方法

pH 采用便携式电极法测定,悬浮物浓度采用重量法测定,浊度采用浊度仪(2100N,美国哈希公司)测定,重金属阳离子含量采用电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES,美国安捷伦科技公司)测定,总有机碳(TOC)采用 TOC 测定仪(MultiNC3100,德国 Analytikjena 公司)测定,溶解性有机物(DOM)组分采用三维荧光光谱(3D-EEM,F-7000,Hita-chi,Japan)测定。为表征水样 DOM 的组成,采用荧光区域积分法(FRI)计算三维荧光光谱(3D-EEM)中

5 个分区[Ⅰ酪氨酸类、Ⅱ色氨酸类、Ⅲ富里酸类、Ⅳ微生物代谢产物类有机物(SMP)、Ⅴ腐殖质类]的有机物含量占比^[11]。

1.4 通量衰减机制研究

Hermia 模型最初是基于恒压过滤条件和死端过滤而提出,但近年来也逐步推广到了错流过程及 UF、微滤、反渗透、纳滤以及膜蒸馏等过程,均取得了较好的拟合效果与膜通量衰减的解释。本研究采用 UF 进行脱硫废水中颗粒物的去除,试验条件设

定为恒压运行,因此非常契合 Hermia 模型的应用特征。Hermia 模型主要包含了膜过滤过程中的四种污染机制,并建立了相应的数学模型,用于拟合试验数据来识别主导污染机制,从而分析膜过滤过程中的通量衰减现象^[12](表 3)。首先,采用 Hermia 模型对整个过滤过程进行不同模型的拟合;其次,再根据单次拟合结果找出时间分界点并进行分区间多次拟合;最后选出每段拟合结果中效果最好的模型计算预测通量,以系统解析膜污染的动态变化机制。

表 3 Hermia 模型公式及特征^[13]

Table 3 The formulas and characteristics of the Hermia model

Hermia 模型	公式	特征
完全堵塞	$\ln J = \ln J_0 - Kt$	该模型假定沉降在膜表面的每个颗粒都会堵塞一个孔。当污染物的大小与膜孔径相似时,就会发生这种情况,这导致开放孔的数量减少,而没有颗粒沉积在膜表面
标准堵塞	$1/J^{1/2} = 1/J_0^{1/2} + Kt$	该模型基于颗粒附着在孔壁上而导致的膜孔径减小。这通常发生在颗粒物小于膜孔径时
中间堵塞	$1/J = 1/J_0 + Kt$	该模型基于膜表面附近的颗粒堵塞膜孔的概率。单个颗粒沉淀在其他颗粒上形成多层,这个过程直接堵塞一些膜孔,导致滤饼厚度增加
滤饼模型	$1/J^2 = 1/J_0^2 + Kt$	该模型假定污染来自于膜表面形成的滤饼层。在该过程中,污染物沉积在已经堵塞孔隙的颗粒上,进而形成了滤饼

注:式中: J 和 J_0 为膜的最终和初始通量, $L/(m^2 \cdot h)$; K 为每个模型的常数; t 为过滤时间, min。

2 结果和讨论

2.1 UF 膜纯水通量

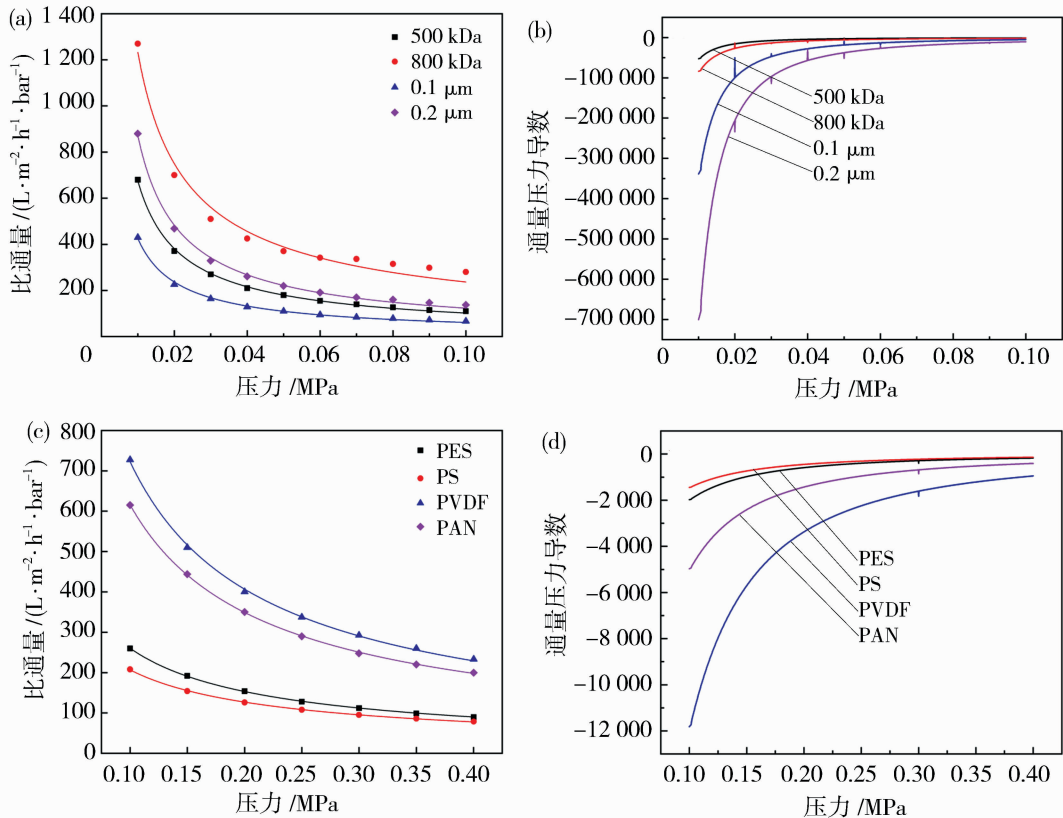
如图 2(a)所示,对于相同材料的 UF 膜,孔径越大,膜通量越高,膜自身阻力就越小^[14]。当压力一定时,膜孔径与通量存在正向的线性关系,孔径增大一倍,通量也增大约一倍,如在 0.02 MPa 压力下膜孔径从 0.1 μm 增大到 0.2 μm ,通量从 2 264 $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 增加到 4 686 $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 。根据 Darcy 定律,膜阻力与纯水通量成反比,孔径增大一倍,膜阻力则降低为原来的约一半。基于通量压力导数-压力曲线进一步分析压力对膜比通量的影响,发现比通量的降低速率随压力的增加而降低,这表明膜本身的阻力在高压下的贡献逐步降低,水传质成为膜阻的主要因素。同时,随着膜孔径的增大,比通量随压力增加而降低的速率逐步增大,表明随着膜孔径的增大水传质的阻力对膜传质的影响逐步增加[图 2(b)]。

膜材料对膜的纯水通量也具有显著影响[图 2(c)],在相同压力条件下, PVDF 的膜通量最高, PAN 次之, PES 和 PS 膜通量均较低,但 PES 通量

稍高于 PS。根据 Darcy 定律,可以认为 PVDF 的膜阻力要小于其他三种膜, PS 的膜阻力最大。另外, PVDF 膜的比通量随压力增加而降低的速率要显著大于其他三种膜,其主要原因可能是 PVDF 膜孔结构在断面上存在显著的差异,导致膜阻力随着压力的增加而显著降低^[15]。 PES 和 PS 膜通量均较低,可能是材料本身的疏水性较强,或是孔隙结构更为致密使得自身膜阻力较大^[16]。但是,其膜比通量随压力增加而衰减的速率显著更低,且在整个压力周期内变化较小[图 2(d)],表明其具有更均匀的孔结构。

2.2 UF 膜截留性能

UF 表现出稳定的悬浮物去除性能,所有 UF 膜的浊度去除率均超过 99.0% [图 3(a)]。小孔径 UF 膜截留效果优异,但随着孔径增大,截留率略有下降,但运行后期均能实现高效去除[最大孔径(0.2 μm)膜去除率约 99.0%]。这表明在脱硫废水体系中, UF 膜主要通过污染膜表面的滤饼层截留悬浮颗粒物,与孔径大小关系不大,这为 UF 膜筛选和运行压力选择提供了依据。 UF 膜对有机物去除效果有限, TOC 去除率仅 5% 左右。随着孔径增大, TOC 去除率略有降低(0.2 μm 孔径膜仅 2%),



注:图(a)中 0.1、0.2 μm 的膜的比通量已乘 0.1 的系数,图(c)中 PVDF 的比通量已乘 0.5 的系数
图 2 不同孔径和材料的 UF 膜纯水比通量[(a)、(c)]及通量压力导数[(b)、(d)]

Fig. 2 Specific fluxes [(a), (c)] and specific flux decline rate along with pressure [(b), (d)] of different UF membranes

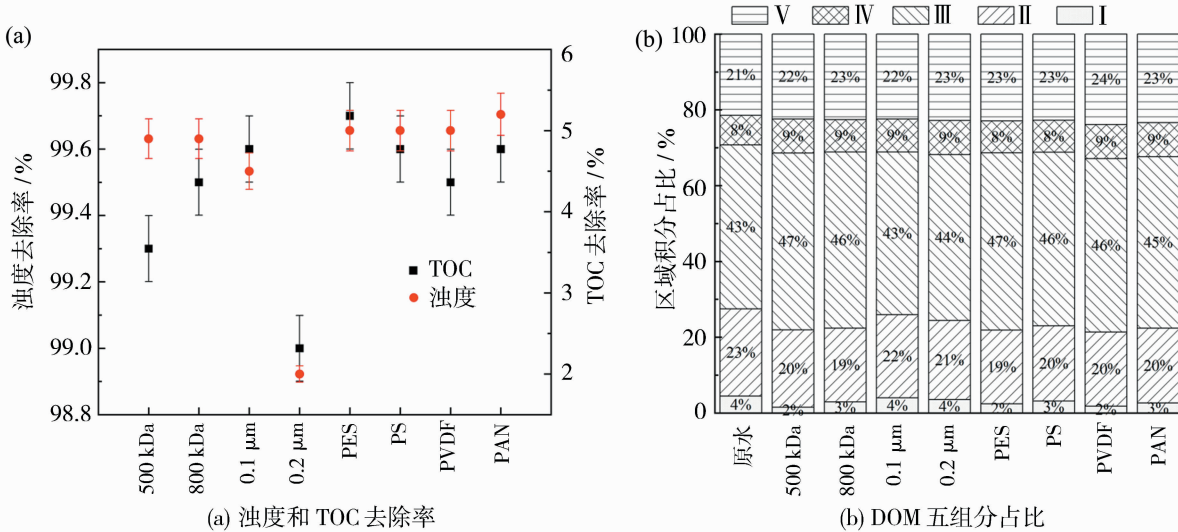


图 3 不同 UF 膜处理脱硫废水的浊度、TOC 去除率(a)和 DOM 组分占比(b)

Fig. 3 Turbidity, TOC removal rates (a) and percentages of DOM composition (b) by different UF membranes treating the desulfurization wastewater

但不同材料 UF 膜未表现出明显差异[图 3(a)]。进一步分析 DOM 组分发现[图 3(b)和图 4],原水中 DOM 主要为色氨酸类蛋白(Ⅱ区)、富里酸类(Ⅲ区)和腐殖质类(V区)^[17]。产水中有有机物含量仍较高,但荧光强度均有所下降。孔径越大,产水荧光强度越高(0.2 μm 孔径膜产水荧光强度接近原水,仅

Ⅱ区略有降低),DOM 截留效果越差,这与低 TOC 去除率的结果一致。不同材料 UF 膜对 DOM 截留无显著差异,均对色氨酸类蛋白(Ⅱ区)截留较好,富里酸类和腐殖质类(Ⅲ、Ⅴ区)荧光强度均有一定程度下降。

2.3 UF 膜通量衰减趋势

不同孔径 UF 膜对脱硫废水中悬浮物均有良好去除效果,但均表现出显著的通量衰减特征[图 5(a)]。所有 UF 膜通量在前 20 min 内快速下降至初始通量的 40%~60%,随后进入缓速衰减阶段并最终达到动态平衡。随着孔径增大,通量衰减加剧:500 kDa 和 800 kDa 膜的通量衰减率分别为 50%和 60%,而 0.2 μm 膜衰减最多,达 80%。这是因为大孔径膜初始通量较高,单位时间内污染物通量更大,加速了膜孔及表面的污染沉积^[18]。值得注意的是,0.1 μm 膜通量衰减率(约 55%)略低于 800 kDa 膜,同时,其运行初期的通量衰减较快,但运行末段(25 min 之后)的膜通量衰减速率显著下降。因此,

除运行压力外,脱硫废水中颗粒物粒径与膜孔径的关系可能是膜通量及其下降速率变化的关键原因^[19]:在运行前期颗粒物在膜孔内沉积,使得膜通量下降较快,随后颗粒物在膜表面沉积逐步形成滤饼层,前期膜孔堵塞的存在导致滤饼层形成减缓,因此运行后期膜通量衰减速率降低。

图 5(b)揭示了 UF 膜材料对通量衰减行为的影响。在过滤初期(前 20 min 左右),四种不同材料的 UF 膜通量均快速下降,衰减速率依次为 PVDF>PAN>PS>PES,与膜随压力增加而引起的比通量下降速率一致。同时,70 min 过滤结束时,PVDF 膜的通量衰减率最高,达 90%,这可能与 PVDF 的非对称孔结构及致密的表面层有关。PAN 膜的通量衰减率约为 80%,PES 和 PS 膜的通量衰减率约为 70%,表明其具有更高的稳定性。结合 UF 膜的纯水通量可知[图 2(c)],初始通量越大的膜通量衰减越快,这与其单位时间内截留更多污染物、形成更致密的污染层有关^[18]。

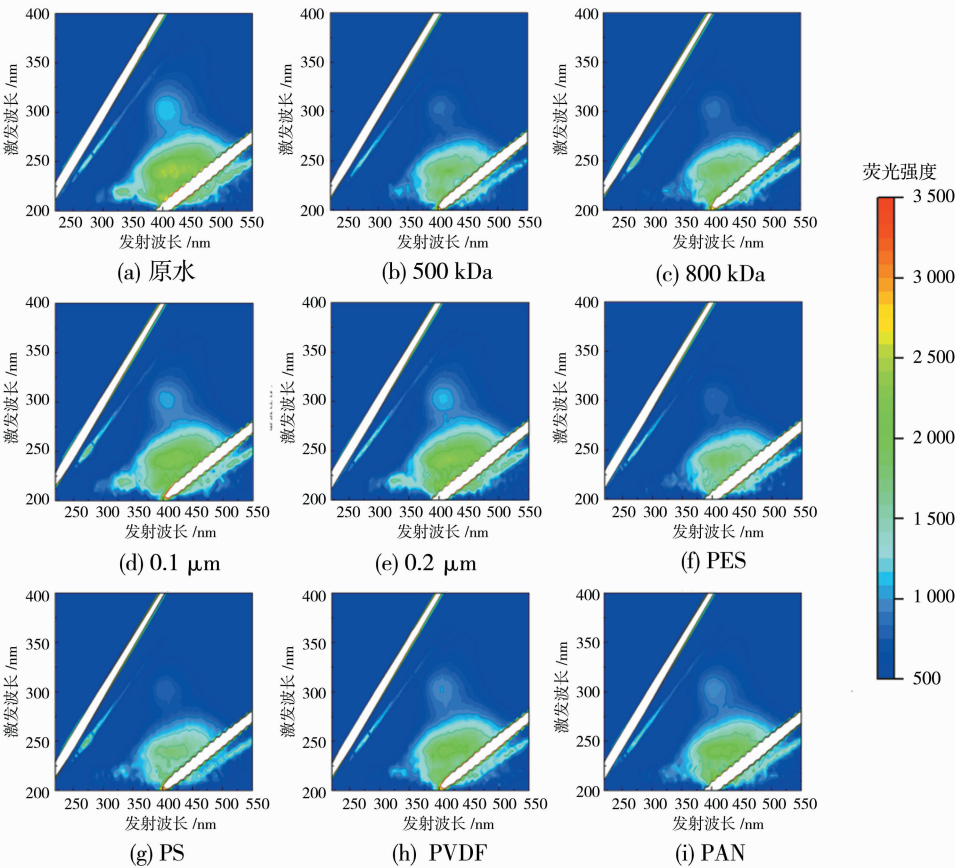


图 4 原水和 UF 产水三维荧光光谱图

Fig. 4 3D-EEM spectra of the raw wastewater and permeate with different UF membranes

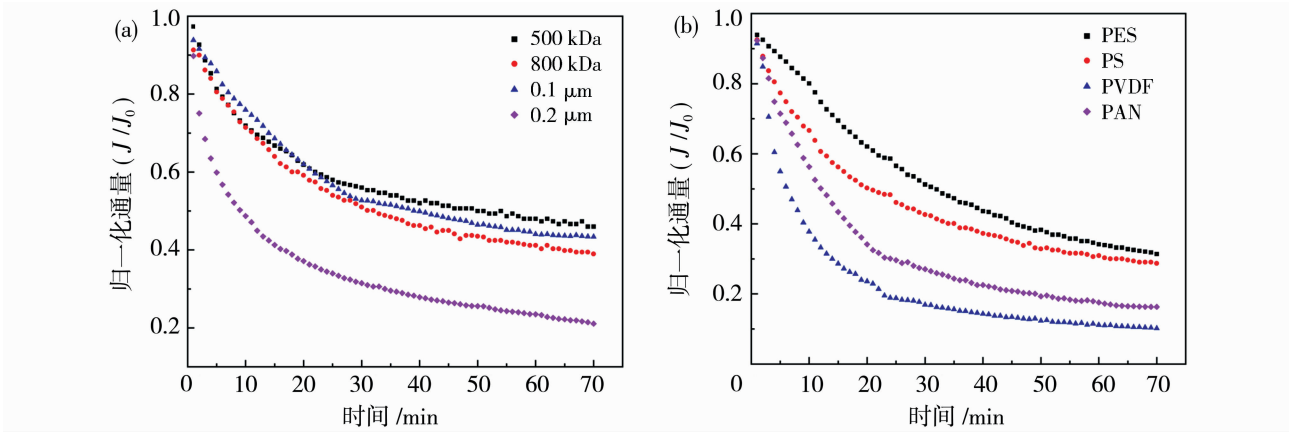


图 5 不同孔径(a)和材料(b)的 UF 膜归一化通量随时间的变化

Fig. 5 Normalized flux-time curve for UF membranes with different pore sizes (a) and materials (b)

2.4 UF 膜污染动态演变机制

2.4.1 UF 膜污染特征

为明确膜通量衰减机制,采用 Hermia 模型进行通量-时间关系解析(表 4)。对于不同孔径和材

料的膜,四种污染模型均有着较高的拟合度,这表明 UF 膜污染过程与孔堵塞和滤饼层形成有着密切的关系^[20]。且不同机制在不同阶段对膜通量下降贡献不同,相互影响决定膜通量变化曲线,共同作用导

表 4 基于 Hermia 模型的膜通量衰减拟合

Table 4 Parameter of flux decline curve fitting with the Hermia model for UF processes

膜型号	时间/min	完全堵塞	标准堵塞	中间堵塞	滤饼模型
500 kDa	0~70	0.876 0	0.905 3	0.930 2	0.967 0
	0~11	0.984 6	0.980 8	0.996 1	0.973 9
	12~25	0.985 9	0.985 7	0.986 2	0.998 5
	26~70	0.981 1	0.983 2	0.984 9	0.996 9
800 kDa	0~70	0.916 1	0.942 3	0.963 2	0.989 0
	0~18	0.984 1	0.987 0	0.998 1	0.985 0
	19~70	0.951 6	0.962 3	0.971 5	0.985 3
0.1 μm	0~70	0.897 3	0.922 7	0.944 2	0.975 1
	0~30	0.995 5	0.998 7	0.999 0	0.991 2
	31~62	0.966 1	0.966 6	0.976 9	0.998 6
	63~70	0.966 2	0.966 2	0.986 3	0.998 3
0.2 μm	0~70	0.889 7	0.941 2	0.975 1	0.998 0
PES	0~70	0.976 3	0.991 9	0.998 0	0.985 3
	0~10	0.999 2	0.998 8	0.998 0	0.995 8
	11~25	0.989 4	0.992 6	0.994 8	0.998 6
	26~70	0.982 4	0.970 1	0.985 3	0.998 2
PS	0~70	0.934 9	0.966 5	0.986 9	0.987 8
	0~20	0.989 7	0.995 5	0.998 1	0.994 0
	21~70	0.973 4	0.982 8	0.989 8	0.996 5
PVDF	0~70	0.853 9	0.934 2	0.979 8	0.983 9
	0~22	0.951 6	0.984 5	0.998 1	0.978 1
	24~70	0.980 3	0.989 4	0.995 0	0.996 0
PAN	0~70	0.900 3	0.954 5	0.986 4	0.982 3
	0~23	0.997 4	0.998 2	0.988 2	0.942 4
	24~62	0.985 0	0.991 2	0.995 6	0.985 4
	63~70	0.979 2	0.979 8	0.980 3	0.981 3

致膜通量下降。膜的完全堵塞和标准堵塞可使膜孔减少或变小,导致膜通量快速降低;而中间堵塞进一步发展,持续减小有效过滤面积;滤饼层形成后导致最终形成高阻力层,大幅降低膜通量^[21]。随着膜孔径增大,试验结果与孔堵模型及滤饼模型的拟合程度也更高,说明污染颗粒物容易进入并吸附于更大孔径的膜孔内,将膜孔部分或完全堵塞后则会形成滤饼层。而不同材质的 UF 膜在亲疏水性、孔径大小与分布以及膜表面电荷等方面存在差异,也会显著影响污染机制的发生^[22-23]。PES 膜对于标准堵塞、中间堵塞和滤饼模型均有较高的拟合值,PS、PVDF、PAN 膜则与中间堵塞和滤饼模型拟合程度更高,这也证明了在过滤过程中存在不同的阶段主导的膜污染机制的变化。同时,该结果也表明膜污染机制不仅与颗粒尺寸及膜孔径相关,膜材料、孔结构、亲疏水性等性质也显著影响膜通量衰减过程,因此有必要进一步深入分析膜污染机制及其在形成过程中的动态变化特征。

2.4.2 UF 膜污染动态机制

虽然孔堵模型和滤饼模型对于整体的通量衰减

有着较好的预测效果,但与实际过程仍存在一定偏差。因此,为了进一步阐明膜污染的动态演变机制,采用了 Hermia 模型分步解析 UF 过程的通量衰减特征。从图 6 可以看出,经分步拟合得出的预测通量和实际通量有着更高的契合度,说明通过 Hermia 模型能够较为准确地阐明不同孔径和材料的 UF 膜污染过程,也揭示了 UF 过程膜污染的主导机制随时间转变的现象。整体来说,脱硫废水的 UF 过程膜污染机理主要分为两个阶段:一是过滤初期以中间堵塞为主导,表明颗粒孔径小于 UF 膜孔径造成孔内部的积累;其后,随着膜孔堵塞的逐步发展,颗粒污染物逐步在膜表面形成滤饼层,成为影响膜传质的主要原因。这也解释了为何不同孔径和材料的膜在运行后期都可实现高悬浮物截留,滤饼层成为此阶段悬浮物截留的关键原因。

进一步细化分析发现,膜污染主导机制的转变过程受孔径和膜材料的影响显著。对于不同孔径 UF 膜,如 500 kDa、800 kDa、0.1 μm 的 UF 膜,其污染机制均由中间堵塞转变为滤饼模型,且随着孔径增大,由孔堵塞转变为滤饼层的时间逐步增加,分

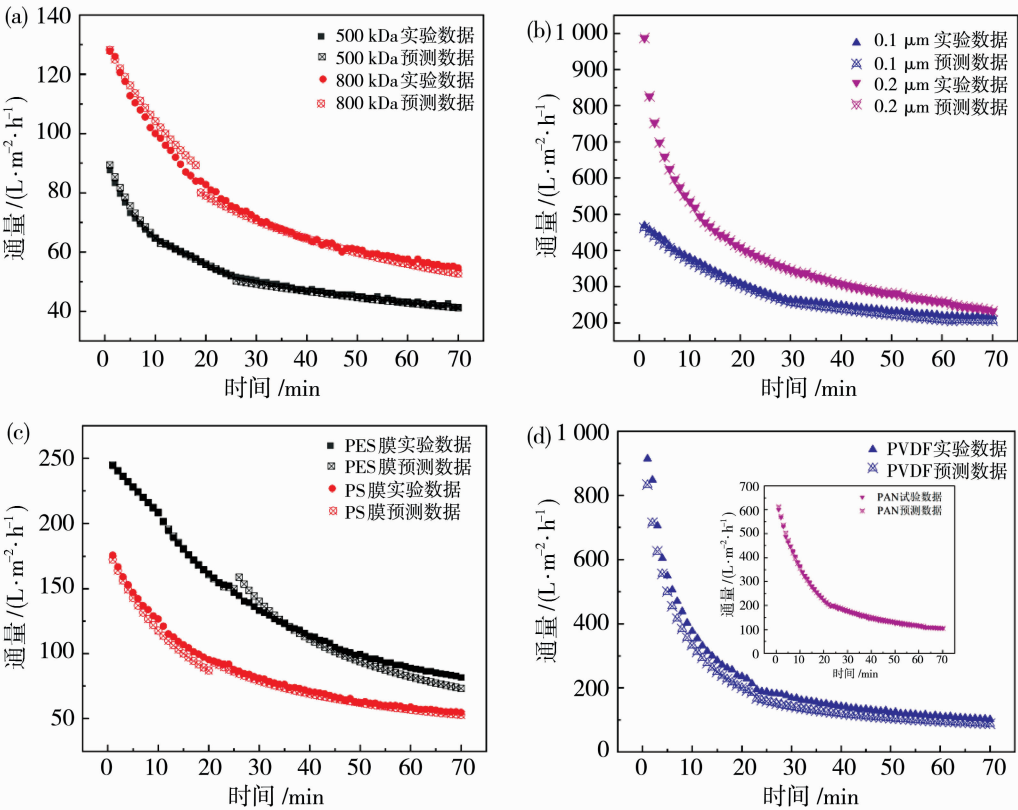


图 6 不同孔径[(a)、(b)]和不同材料[(c)、(d)]的膜的试验数据与预测数据

Fig. 6 Experimental and prediction data of membrane with different pore sizes [(a), (b)] and different materials [(c), (d)]

别为 12 min、19 min 和 30 min。这主要是由于大孔径 UF 膜内部孔受颗粒物堵塞而减小的时间更长,因此膜孔堵塞占主导的时间显著更长,也是膜通量下降速率显著更高的主要原因。但是,0.2 μm 的 UF 膜的膜通量衰减机制更偏向于滤饼模型机制,其初始阶段的孔堵塞模型的拟合度也略低,其主要原因是该膜初始通量显著更大,在过滤初期颗粒物在膜孔内的累积较快,同时在浓差极化影响下导致快速形成滤饼层,故膜孔堵塞对膜通量的整体影响相对较低,而膜初始通量对膜污染形成过程具有重要的影响。

膜材料也对 UF 膜污染动态转变机制具有显著影响。PES 膜的污染机制主要由完全堵塞转变为滤饼模型,滤饼层形成时间为 11 min,其可能原因与 PES 膜的孔径分布或疏水性有关,PES 膜的疏水性会加速蛋白质吸附,导致初期污染以完全堵塞为主导,尤其在低蛋白质浓度或小孔径膜中更为明显,进而加速膜孔堵塞过程,使得滤饼层更早形成^[24]。PS 与 PVDF 膜的污染机制呈现由中间堵塞到滤饼模型的转变过程,转变时间分别为 21 min 和 24 min。由于颗粒物易进入膜孔但通量适中,其滤饼层形成速度较缓。此外,膜污染过程与表面粗糙度相关:粗糙膜面易使污染物在凹凸处附着并向孔内延伸,促进中间堵塞;光滑膜面则不易发生中间堵塞^[25]。PAN 膜表现出标准堵塞→中间堵塞→滤饼模型的三步演变特征,滤饼层形成最晚(63 min)。这可能是污染物颗粒小于膜孔径,进入并沉积于膜孔壁,随着孔径内部的颗粒物积累,污染机制由标准堵塞转变为中间堵塞,颗粒物沉积在已附着的污染物之上,最后在膜表面形成滤饼层,直至污染物完全覆盖膜^[26]。

综上所述,在 UF 处理脱硫废水过程中,膜通量初期的快速下降归因于颗粒物吸附和孔堵塞,后期的逐渐下降则由滤饼层主导。随着过滤进程的持续,滤饼层逐渐增厚,这为过滤过程构建了一个额外的多孔屏障,使得不同孔径和材料的 UF 膜对悬浮颗粒物均有较好的截留效果^[27]。

3 结论与展望

本研究系统探究了 UF 膜对脱硫废水的处理效果,重点解析了膜通量衰减的机制及其在膜过程中的转变特征。研究表明,不同 UF 膜对悬浮物的去除率均高于 99.0%。表明 UF 适用于悬浮物的高

效去除,且悬浮物截留主要依靠滤饼层作用。但 UF 对 TOC 去除率仅 5%左右,其中 0.2 μm 膜表现最差,表明大孔径不利于有机物去除。膜材料对 DOM 截留无显著差异。增大膜孔径可提高初始通量,但膜初始通量增加会强化膜通量衰减并影响膜污染的形成过程。PVDF 和 PAN 膜初始通量高,通量衰减率也高(90%和 80%),表明高运行通量会加速致密污染层形成,从而引起通量快速下降。基于分步的 Hermia 模型解析,膜污染的初期以中间堵塞的孔堵机制为主,其后滤饼模型逐步占据主导的作用。同时,膜孔径增大会延缓滤饼层形成,但 0.2 μm 膜因快速传质和浓差极化反而加速污染。不同膜材料的膜污染机制也存在显著差异,其中 PES 膜初期污染以完全堵塞为主,PS/PVDF 膜为中间堵塞;而 PAN 膜出现了标准堵塞→中间堵塞→滤饼模型的膜污染机制的三步演替特征。整体而言,本研究系统解析了 UF 膜在脱硫废水处理过程的膜通量衰减特征与膜污染演替机制,可为 UF 过程的运行维护及脱硫废水的高效预处理提供科学指导。但是,本研究主要解析了膜通量的衰减过程,未来还需要在新型 UF 膜材料开发、膜污染分子机制解析、膜污染的控制和膜性能恢复方面进一步强化研究,实现 UF 过程的长效稳定运行。

参考文献:

- [1] 郑利兵,魏源送,焦赞仪,等. 零排放形势下热电厂脱硫废水处理进展及展望[J]. 化学工业与工程, 2019, 36(1): 24-37.
- [2] 陈海杰,麻晓越,魏新,等. 脱硫废水浓缩液旋转喷雾蒸发及其产物特性研究[J]. 动力工程学报, 2024, 44(10): 1656-1662.
- [3] 黄开龙,杨庆,潘赫男,等. 燃煤电厂脱硫废水资源化技术研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 157-166.
- [4] 刘静颖,贾阳杰,杨凤玲,等. 燃煤电厂脱硫废水零排放预处理工艺研究进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(12): 12-25.
- [5] 何绪文,张斯宇,何灿. 焦化废水深度处理现状及技术进展[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(1): 100-107.
- [6] 童裕佳,刘桂娟,李佳尧,等. 井下煤矿采出水回用陶瓷膜集成工艺研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 96-104.
- [7] 王怀林,云金明,吴欢,等. 膜分离技术在脱硫废水零排放处理中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2018,

- 38(6): 105-110.
- [8] 王远远, 王 仪, 黄思怡, 等. 高盐有机废水超滤处理的膜污染机制和分离效果研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 26-36.
- [9] Chen Y, Zhang R, Wu G, *et al.* Thermodynamic mechanism insights into the dynamic evolution of nanofiltration membrane fouling: Effect of calcium ion on organic fouling[J]. *Desalination*, 2023, 568: 117036.
- [10] Yuan W, Chen X, Yu Z, *et al.* Critical review of membrane fouling in reverse osmosis treatment: Characterizations, models, mechanisms, and controls [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 363: 132119.
- [11] 雷宏军, 杨 光, 潘红卫, 等. 水化学离子对溶解有机物三维荧光光谱影响及分类预处理方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(1): 134-140.
- [12] Corbatón-Báguena M J, Vincent-Vela M C, Gozávez-Zafrilla J M, *et al.* Comparison between artificial neural networks and Hermia's models to assess ultrafiltration performance [J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 170: 434-444.
- [13] Lin J C T, Wang T, Ku Y H, *et al.* Profiling vertical distribution of scalants in RO membranes by LA-ICP-MS and fouling models[J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 136: 296-302.
- [14] Shimizu Y, Okuno Y I, Uryu K, *et al.* Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment[J]. *Water Research*, 1996, 30 (10): 2385-2392.
- [15] 陈简素璇, 戴若彬, 田晨昕, 等. 多孔纳米材料改性水处理超滤膜的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41 (1): 264-276.
- [16] 吕佳洋, 宋宏臣, 王建明, 等. 不同结构的聚醚砜膜过滤阻力分析及耐碱性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(1): 258-263, 269.
- [17] Jacquin C, Lesage G, Traber J, *et al.* Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein- and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR) [J]. *Water Research*, 2017, 118: 82-92.
- [18] 曾凯亮, 汪朝晖, 崔朝亮, 等. 超滤膜在处理农药废水过程中的膜污染行为分析[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(2): 98-105.
- [19] 李维佳, 李宏深. 原水颗粒物对超滤膜通量的影响及其污染机理[J]. 净水技术, 2014, 33(3): 41-47.
- [20] Niu B, Yang L, Meng S, *et al.* Time-dependent analysis of polysaccharide fouling by Hermia models: Reveal the structure of fouling layer [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 302: 122093.
- [21] 熊勤梅, 肖胜舰, 黄 钧, 等. 发酵型青梅酒的微滤: 膜污染分析与品质评价[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(15): 77-83.
- [22] Heidari S, Amirinejad M, Jahangirian H. Investigation of fouling mechanisms using surface morphology and physicochemical membrane features [J]. *Chem Eng Technol*, 2019, 42(6): 1310-1320.
- [23] 李 方, 吴 亮, 杨 波, 等. 盐类对模拟胞外聚合物(EPS)膜污染的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8 (3): 839-844.
- [24] 张 云. 中药模拟溶液超滤过程的膜污染解析及分离机制研究[D]. 南京: 南京中医药大学, 2022.
- [25] Duan M, Wang Z, Xu J, *et al.* Influence of hexamethyl phosphoramidate on polyamide composite reverse osmosis membrane performance[J]. *Sep Purif Technol*, 2010, 75(2): 145-155.
- [26] 王晨宇, 吕晓龙, 谷 杰, 等. 抗污染 PVDF-CTFE 膜耦合亲水改性研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44 (4): 123-129, 139.
- [27] Chen Y, Nan J. Magnetic nanoparticle loading and application of weak magnetic field to reconstruct the cake layer of coagulation-ultrafiltration process to achieve efficient antifouling: Performance and mechanism analysis [J]. *Water Research*, 2024, 254: 121435.

Performance and dynamic fouling mechanism of ultrafiltration membrane treating the desulfurization wastewater from the coal-fired power plant

WU Weitao^{1,2,3}, GUI Shuanglin^{3,4}, ZHANG Daohua³, FU Jiaqi^{3,4},
CHEN Tao^{3,4}, WANG Yiwen^{3,4}, ZHENG Libing^{2,5}, WEI Yuansong^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization of Ministry of Education, College of Resources and Environment, Nanchang University, Nanchang 330047, China;
2. Laboratory of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Institute of Energy, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China; 4. Jiangxi Carbon Neutralization Research Center, Nanchang 330096, China; 5. KU Leuven, Leuven 3001, Belgium)

Abstract: The efficient and stable removal of suspended solids (SS) from desulfurization wastewater is a critical challenge for achieving zero liquid discharge (ZLD) of coal-fired power plants. In this study, ultrafiltration (UF) was employed to remove SS from the desulfurization wastewater, and the effects of membrane pore size and material on the separation performance were systematically investigated, with a focus on the flux decline and the dynamic evolution of membrane fouling. It was found that all UF membranes achieved high SS rejection ($>99\%$) through cake layer formation, demonstrating the potential of UF in desulfurization wastewater treatment. However, the pore size and material significantly influenced the flux decline process. Increasing the initial flux would lead to a rapid flux decline and significantly influence the fouling layer formation process. Hermia model revealed a two-stage transition in fouling mechanism in UF: the intermediate blocking was the leading mechanism at the beginning, which turned to cake layer filtration in the final stage due to the accumulation of SS. The transition stage was delayed for membrane with larger pores, which was attributed to the more particles accumulated into the membrane pores before cake layer formation for the low rejection and high flux. Meanwhile, membrane material also influenced both the initial fouling mechanism and the subsequent transition: complete pore blocking was the main mechanism for PES membrane, and intermediate blocking was the main mechanism for PVDF and PS membranes. What also worth noting is that the PAN membrane underwent a three-stage fouling mechanism transition from standard blocking to intermediate blocking, and followed by cake layer model at the last stage. This study reveals the dynamic fouling and flux decline mechanism in UF process, which can provide theoretical supports for the application of UF in desulfurization wastewater.

Key words: desulfurization wastewater; ultrafiltration; flux decline; Hermia model; membrane fouling

欢迎订阅 2026 年《中国给水排水》杂志

北大中文核心期刊 中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊 中国期刊方阵双效期刊 中国百强科技期刊

《中国给水排水》(半月刊)是面向全国给排水和环境工程界的专业性科技期刊,具有较高的理论导向性和较强的工程实践性,被誉为中国水行业的“首席杂志”。

《中国给水排水》创刊 40 年来,发表了许多质量高、有影响的文章,并被国内外多家信息检索中心收录,已成为专业工作者交流科研成果和实际经验、了解国内外技术动向和热点信息、展示先进生产设备的重要窗口。读者对象主要是自来水、市政排水、建筑给排水、水与废水处理、污泥处理等行业的设计、科研、教学、信息管理、施工、生产、分析、监测人员和大中专院校师生等。2026 年,《中国给水排水》将对饮用水安全保障、污水厂提标改造、水环境综合治理、黑臭水体治理、城市雨洪管理、智慧水务、管网提质增效、减污降碳等行业热点问题进行专题报道,利用半月刊刊期短、容量大的优势,在缩短发表周期的基础上,为广大读者提供更加丰富的内容。

欢迎到各地邮局订阅《中国给水排水》杂志,邮发代号:6—86。也可关注《中国给水排水》微信公众号(cnww1985)后,点击右下角的微店链接订阅杂志。《中国给水排水》杂志全年 24 期,定价:40 元/册,全年价:960 元。凡直接在编辑部(或微店)订阅全年期刊者,均可享受优惠,即全年价为 720 元。邮局订阅者不享受此优惠。

本刊同步推出电子期刊,在出刊日第一时间为您发送。电子期刊为 PDF 格式,在中文目次中可以点击题目跳转,并具有搜索功能。电子期刊定价:全年为 720 元。

银行汇款请寄:

户 名:《中国给水排水》杂志社有限公司

开户行:建行天津河西支行

账 号:1200 1635 4000 5251 9625

订阅杂志联系方式:

联系人:文老师

E-mail:cnwater@vip.163.com

电 话:022-27835520 17612209907(微信同号)

