

环境工程学报	ž
Chinese Journal of	
Environmental Engineering	

第 16卷 第 5期 2022年 5月 Vol. 16, No.5 May 2022

http://www.cjee.ac.cn

```
E-mail: cjee@rcees.ac.cn
```

🐨 (010) 62941074

А

文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202201139 中图分类号 X703.1 文献标识码

吴月,何沛然,张健,等.强化混凝-平板折转错流超滤工艺处理脱墨废水[J]. 环境工程学报, 2022, 16(5): 1497-1505. [WU Yue, HE Peiran, ZHANG Jian, et al. Deinking wastewater treatment by a hybrid process of enhanced coagulation and flat-plate ultrafiltration in turn-around cross-flow mode[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1497-1505.]

强化混凝-平板折转错流超滤工艺处理脱墨废水

吴月^{1,2,3},何沛然^{1,2,3},张健^{1,2,3},魏宁⁴,张忠国^{1,2,3,∞},张凤山^{2,5},程洪顺^{2,5}

1. 北京市科学技术研究院资源环境研究所,北京 100095; 2. 中国轻工业节能节水与废水资源化重点实验室,北 京 100095; 3. 全国循环经济工程实验室(工业废水资源化及工业节水),北京 100095; 4. 北京科技大学环境工 程系,北京 100835; 5. 华泰集团股份有限公司,东营 257335

摘 要 采用强化混凝-平板折转错流膜分离技术对脱墨废水的二级生化出水进行了深度处理中试研究,从运行 方式、超滤膜种类、清洗方式、长期运行稳定性等方面评估了工艺适用性。结果表明,间歇运行方式可有效降 低滤饼层阻力(*R*₀)和浓差极化阻力(*R*_g),缓解膜污染,提高水通量和出水水质。亲水性强、截留分子质量(30 kDa)较大的聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜可以延缓膜污染,提高产水率和出水水质;比截留分子质量(8 kDa)较小 的 PES 膜更适宜脱墨废水二级生化出水的处理。正反同步冲洗可有效清洗膜表面及膜孔内部,显著降低滤饼层 阻力(*R*₀)、孔堵阻力(*R*_t)、浓差极化阻力(*R*_g),且可避免反冲洗损伤膜表面功能层。在跨膜压差为0.025 MPa、聚 合氯化铝投加量为2 g·L⁻¹条件下,采用停歇2 min、运行8 min操作方式,PVDF超滤膜可在膜通量为 80 L·(m²·h)⁻¹以上连续运行50 h,COD、浊度、色度的平均去除率分别可达79.1%、99.9%和99.4%,满足我国《 工业用水水质标准》(GB/T 19923-2005)中循环冷却水系统补水要求,且清洗后水通量可恢复95%以上,表明该 技术具有深度处理脱墨废水的应用潜力。

关键词 脱墨废水;强化混凝/絮凝;错流;超滤;膜分离

由于具有废物产生量少、成本低、保护森林资源等优点,废纸回收利用是实现造纸工业环境 友好型发展的有效途径^[1]。不过,废纸制浆过程会产生大量的脱墨废水,其具有废水量大、有机物 和总悬浮物固体 (total suspended solid,TSS)含量高、pH高、水质复杂等特点^[2],且 BOD₅/COD 很 低,含具有生物毒性的化学品^[3],故可生化性差。因此,经常规的二级生化处理后,该废水的有机 物含量仍然比较高^[4],须经深度处理才能达到我国相关排放标准或回用要求。

作为一种安全高效的废水深度处理技术^[5], 膜技术目前在处理造纸白水^[6]、漂白废水^[7]、造纸 黑液^[8]以及废纸造纸产生的非脱墨废水和脱墨废水^[9]等方面发挥了重要的作用, 且微滤和超滤能 够有效去除脱墨废水中的水基油墨, 尤其是超滤的效果更好^[10]。不过, 膜污染仍是制约膜技术广 泛应用于脱墨废水处理的关键^[11]。

混凝是一种应用较广泛的膜污染控制技术^[12-13],具有成本低廉、效果显著等优点^[14]。而与传统 混凝相比,强化混凝能显著提高废水中有机物的去除率^[15]。本研究团队前期开发了强化混凝-平板

收稿日期: 2022-01-23; 录用日期: 2022-03-17

基金项目:北京市科学技术研究院北科萌芽计划(BGS202013);北京市百千万人才工程项目(2019A40);河北省重点研发计划项目(20373101D);北京市科学技术研究院高水平创新团队计划项目(HIT201901);北京市科学技术研究院市级财政项目(11000022T000000445169)

第一作者:吴月(1987—),女,硕士,wuyue_0224@163.com; ⊠通信作者:张忠国(1974—),男,博士,研究员, cn.zhang@163.com

折转错流膜分离工艺,发现聚合氯化铝 (polyaluminum chloride, PACl) 在一定范围内的高投加量下的 强化混凝可有效缓解平板折转错流超滤过程的膜污染,提高出水水质,且膜过滤总阻力随着 PACl 投加量的增加而减小^[16]。但该工艺投入实际运行后的运行方式、清洗方式、运行稳定性等参 数尚需优化和验证。因此,本研究以石家庄某造纸厂废纸脱墨废水的二级生化出水作为研究对象, 采用强化混凝-平板折转错流膜分离工艺开展了中试规模的实验研究,探索了该工艺在实际工况下 的运行过程,并对相关操作参数进行了优化,以期为进一步的工程应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

1) 实验用水。本研究在河北省某家以废纸 为原料生产高档新闻纸的企业内完成。实验所 用原水是经厌氧生物法、射流曝气活性污泥法 处理后的出水,水样浑浊,呈灰褐色,水质指 标见表1。

2) 混凝剂和实验用膜。根据前期研究^[16], 以市售粉末状 PACI 为混凝剂。其 Al₂O₃ 含量 为 30%, 盐基度为 48%。实验所用 PACI 质量 浓度为 100 g·L⁻¹。实验分别采用圣万泉公司生 产的 PES 超滤膜和安德膜公司生产的 PVDF 超 滤膜, 膜相关参数详见表 2。

表 1 实验用水水质特征 Table 1 Characteristics of the raw water from the secondary

clarifier				
统计值	浊度/NTU	pН	色度/CU	$COD/(mg \cdot L^{\text{-1}})$
范围值	108~1969	6.94~8.22	323~1980	214~650
平均值	177.8	7.45	981.3	412.4

表 2 超滤膜参数

Table 2	Parameters	of ultrafiltration	membranes

实验用膜	材质	截留分子质量/Da	接触角/(°)	
PVDF	聚偏氟乙烯	30 000	62	
PES	聚醚砜	8 000	92	
				'

1.2 实验装置及方法

采用自主研发的带有折转错流过滤的平板膜分离装置(图 1)。膜组件由 2 个外径为 400 mm 的 圆盘组成, 2 个圆盘由螺栓固定,水平放置。上圆盘具有折转形流道,流道的宽度和深度均为 8 mm;下圆盘为平面结构,中间凹槽内径为 350 mm,圆盘中心设有出水孔,如图 1(a)所示。超滤膜固定于 2 个圆盘之间,有效面积为 0.091 m²。

实验装置及工艺流程如图 1(b) 所示。原水和 PACI 溶液分别经离心泵和计量泵由进水罐和加药 罐输送至混合系统,进水流量为1 m³·h⁻¹,膜表面流速为4 m·s⁻¹。根据前期确定的最佳条件^[16], PACI 投加质量浓度为2g·L⁻¹。进水罐和加药罐均设有搅拌装置和液位控制系统,可根据液位情况 自动进液。混合后的料液经上圆盘入口泵入膜组件,并沿着膜组件的折返流道在膜表面流动。滤 液经下圆盘出水口排入出水罐,出水罐中的滤液量由电子天平每 10 min 测量 1 次,并由计算机自 动记录,根据每 10 min 的滤出液重量增量和有效膜面积计算水通量。浓水经上圆盘出口排出后返 回进水罐。膜组件进、出水口分别安装压力表 1 和 2,2 个压力表的平均值为跨膜压差 (transmembrane pressure, TMP),实验过程中 TMP 保持恒定。实验过程中定时采集样品,测量浊度、COD 和色度 等。实验分别采用连续运行、间歇比 8:2 (运行 8 min,间歇 2 min) 和间歇比 6:4 (运行 6 min,间歇 4 min) 3 种方式运行,以考察运行方式对膜过滤性能的影响。运行结束后分别采用正向冲洗、正反 同步冲洗的方式对污染的超滤膜进行清洗,以考察不同清洗方式的清洗效果。其中,正向清洗 时,膜表面流速为 4.0 m·s⁻¹, TMP 为 0.05 MPa; 正反同步冲洗时,膜表面流速控制在 5.0 m·s⁻¹, 正 向压力 0.1 MPa,反冲洗压力为 0.1~0.15 MPa,清洗时间为 30 min。

1.3 分析方法

1) 水质分析方法。COD采用COD快速测试仪(5B-2A,北京连华科技)测定;浊度及色度通过 台式浊度仪(2100AN, Turbidimeter,美国HACH)测定; pH采用精密 pH计(Orion5 star,美国



图 1 强化混凝-平板折转错流膜分离装置¹⁶

Fig. 1 Experimental setup of a hybrid coagulation and membrane separation process^[16]

Thermo) 测定; 膜表面及孔径内部污染形态通过扫描电子显微镜 (Hitachi-570, 日本日立) 表征; 膜材料亲疏水性通过接触角测量仪 (DSA 100, 德国 KRUSS) 测定。

2) 膜过滤阻力分析方法。错流条件下混凝-膜分离工艺的过滤阻力可通过实验测试和达西定律 来计算。采用自来水测定膜纯水通量,记为J₀,根据达西定律,得到式(1)。

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \tag{1}$$

式中: J_0 为纯水通量, L·(m²·h)⁻¹; ΔP 为跨膜压差, Pa; μ 为透过液粘度, Pa·s; R_m 为膜自身固有 阻力, m⁻¹。

原水过滤实验结束时的水通量记为J₁。随后将原水换为自来水,在其他条件不变的情况下测 其纯水通量,记为J₂。然后将污染的膜取出,利用绵花轻轻拭去其表面污泥层,而后在原条件下 测定其纯水通量,记为J₃。根据达西定律,可得式(2)~式(5)。

1499

$$J_1 = \frac{\Delta P}{\mu (R_{\rm m} + R_{\rm a} + R_{\rm f} + R_{\rm c} + R_{\rm g})}$$
(2)

$$J_{2} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{\rm m} + R_{\rm a} + R_{\rm f} + R_{\rm c})}$$

$$J_{3} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{\rm m} + R_{\rm a} + R_{\rm f})}$$

$$R = R_{\rm m} + R_{\rm a} + R_{\rm f} + R_{\rm c} + R_{\rm g}$$
(3)
(4)

式中: R为膜总过滤阻力, m^{-1} ; R_a 为膜吸附阻力, m^{-1} ; R_f 为孔堵阻力, m^{-1} ; R_c 为滤饼层阻力, m^{-1} ; R_g 为浓差极化阻力, m^{-1} ; $R_{x}R_{a}$ 、 R_{f} 、 R_{c} 和 R_{g} 可通过式 (1)~式 (5)计算得出。有研究^[16]表明, R_{a} 远小于其他阻力, 且不随运行时间变化, 故可忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 运行方式对膜分离效果的影响

采用 PES 膜,在 TMP 为 0.1 MPa 的条件下,考察了运行方式对膜分离效果的影响,结果如图 2 所示。由图 2(a)可见,无论是连续运行还是间歇运行,膜通量在运行初期均快速衰减,随后逐渐缓慢衰减,而间歇运行较连续运行能在一定程度上减缓通量下降趋势。由图 2(b)可见,与连续运行相比,间歇运行的膜总阻力 R 大幅下降,其中以滤饼层阻力 R。下降最为明显。这是因为:一方面,运行中不断压缩的膜在停歇的时间里得到一定的缓解;另一方面,设备瞬间开启时料液的流







速对膜表面形成了冲刷作用,使得 R_c和 R_g得 以缓解。延长间歇时间可以增强 R_c的缓解, 但对 R_f和 R_g影响较小。从整体运行过程看, 延长间歇时间对膜污染缓解作用不大。

由图3可以看出,间歇运行可以显著提高 膜出水水质,但延长间歇时间对出水水质影响 较小。间歇2min时,浊度平均去除率可高达 99.5%,比连续运行提高了0.89%,色度平均去 除率可达88.7%,比连续运行提高了9.3%, COD平均去除率为33.0%,比连续运行时高出 14.3%。这是由于间歇运行时,料液的冲刷作







用降低了 R。,同时使膜表面形成的滤饼层更为疏松,加强了有机物的截留作用^[17];而连续运行模 式下,污染物在膜表面持续累积,浓差极化现象更严重,导致有机物截留率偏低[18]。

2.2 超滤膜种类对膜过滤性能的影响

膜自身特性是影响膜污染的重要因素^[19],通过实验室小试获知2种超滤膜优化参数(表

表3 不同超滤膜操作条件

Table 3 Different ultrafiltration membrane operating conditions

实验用膜	跨膜压差/MPa	纯水通量/L·(m ² ·h) ⁻¹	膜固有阻力/m ⁻¹	药剂及投加量	运行方式
PVDF	0.025	177.39±13.96	(2.64±0.21)×10 ¹¹	$2 \text{ g.} \text{I}^{-1} \text{ PAC}$	运行8 min 停歇2 min 运行期间不清洗
PES	0.1	103.89 ± 7.96	(1.80±0.14)×10 ¹²	2 g L PACI	运行6 mm, 序载2 mm, 运行旁问不得优

140 130

120

110

由图4可以看出, PVDF 膜的水通量变化 较大,即使其TMP明显低于 PES 膜,且在过 滤过程中,前者膜通量始终优于后者。在运行 48 h 后, PVDF 膜通量稳定在 50 L·(m²·h)⁻¹ 左 右,是PES 膜通量的 2.5 倍。这是由于 PVDF 膜亲水性强,截留分子质量大,因此,其过滤 阻力更低, 膜通量更大^[20]。

图 5 更直观地反映了 2 种超滤膜在处理脱 墨废水二沉出水时的抗污染性能。可见、亲水 性更强的 PVDF 膜具有更好的抗污染性能,这 与其他研究结果相一致^[21]。如图 5(a) 所示,过

膜通量/(L・(m²・h)⁻¹) 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10^{-1} 15 25 30 35 40 45 50 10 20 运行时间/h 图 4 膜通量随运行时间的变化



PES

• PVDF

滤初始8h内,2种超滤膜通量均随运行时间的延长迅速下降,PVDF 膜通量下降趋势逐渐低于 PES, 且在运行 20 h 后趋于稳定, 而 PES 膜通量扔持续下降。这种现象在膜通量随产水量变化时更 为显著。由图 5(b) 可见, 相同产水量下, PVDF 膜污染情况较轻, 在相同运行时间内, 产水量是 PES 膜的近2倍。





Fig. 5 Effects of ultrafiltration membrane types on membrane fouling

在对二沉水中有机物进行亲疏水性分析后发现, 脱墨废水二级生化出水中疏水性有机物占总 有机物的90.1%,其中强疏水物质占83.9%。由于PVDF 膜表面亲水性更强,易与水分子形成氢 键,有序的水分子层结构在表面形成一层平衡水膜,水中疏水性有机物难以吸附到膜表面,提高 了膜的抗污染性能^[22]。而对于疏水性更强的 PES 膜来说,污染物更易在其表面累积^[23],且 其操作压力更大,使得膜表面滤饼层更为密 实,孔堵情况更严重,因此膜污染现象更显著。

图 6 反映了不同超滤膜对脱墨废水二沉池 出水的处理效果。由图 6 可以看出,2 种超滤 膜对浊度的去除率平均可达99.5%,其中 PVDF 膜略优于 PES。在色度及 COD 的去除方面, PVDF 膜明显优于 PES,其色度和 COD 去除率 分别是 PES 的 1.13 倍和 1.90 倍。这是由于 PVDF 膜表面呈亲水性,当料液与膜接触时, 料液中的疏水性物质在错流过滤的作用下,不



Fig. 6 Effects of ultrafiltration membrane types on effluent water quality

易黏附在膜面上,从而防止水中有机物透过膜影响出水水质。对2种超滤膜通量下降情况及出水水质进行比较后不难看出,亲水性更强,截留分子质量更大的PVDF膜更适宜脱墨废水二级生化出水的处理,因此,后续采用PVDF膜开展实验。

2.3 清洗方式

适宜的清洗方式可以延长膜的使用寿命^[24]。实验采用 PVDF 膜,在 TMP 为 0.025 MPa,间歇比 为 8:2 的运行方式下,分别采用正向冲洗和正反同步冲洗 2 种方式对连续运行的膜进行清洗。由 图 7(a)可见,正反同步冲洗效果显著优于正向冲洗,在 2 次清洗后通量恢复率分别可达 76.0% 和 63.9%,比正向冲洗分别提高了 30.3% 和 25.6%。由图 7(b)可见,正向冲洗时,滤饼层阻力 *R*。和 *R*g在膜表面错流的高速冲刷下有所降低,但在正向跨膜压差作用下,膜孔内部的污染物无法得到 有效清洗,*R*f与污染前相比仅下降了 8.1%,仍维持在较高水平,影响清洗效果。而正反同步冲洗,通过控制膜两侧压力平衡,缓解了这一现象,可实现膜表面和膜孔内部的同步清洗,从而有 效降低了 *R*f、*R*。和 *R*g。





污染和清洗后超滤膜的扫描电镜结果如图 8 所示。由图 8(a) 可见,经过 3 个周期的连续运行,膜表面形成了较为致密的污泥层。正向清洗后 (图 8(b)),膜表面污染情况有所缓解,但仍有较薄的滤饼层存在;而经过正反同步冲洗后,膜表面较平整光滑,较高放大倍数下膜孔清晰可见。



(a) 运行48 h后膜表面(20 000倍)

(b) 正向物理清洗后膜表面情况(30 000倍)

(c) 正反同步冲洗后膜表面情况(30 000倍)

图 8 不同清洗方式下膜扫描电镜图

じわ描由 错 图

Fig. 8 SEM images of polluted and cleaned membrane with different methods

2.4 长期运行性能

基于上述研究结果,采用 PVDF 超滤膜, 在 TMP 为 0.025 MPa、PACI 投加量为 2 g·L⁻¹条 件下,采用运行 8 min、停歇 2 min 运行方式, 考察了该工艺连续长期运行的稳定性。每当膜 通量低于 70 L·(m²·h)⁻¹时,采用自来水对膜进 行正反同步冲洗。长期运行通量变化情况如 图 9 所示。由图 9 可知,运行第 1 周期,膜通 量先以较快速率下降,随后逐渐稳定,出水通 量可在近 50 h 内稳定在 80 L·(m²·h)⁻¹。第 1 次 清洗后,膜通量恢复率可达 98%,但其保持高





通量的时间明显下降,说明此时膜内部已造成一定的不可逆污染。第2次清洗后,膜通量恢复率 依然在95%以上,但高通量稳定运行时间较前2周期有所缩短。

如图 10 所示,在3 个运行周期中,出水浊度、色度及 COD 均比较稳定。其中浊度去除率稳定在 99.5% 以上,色度去除率稳定在 99.0% 以上,出水 COD 平均去除率可达 79.1%,在运行期间始终稳定在 60 mg·L⁻¹ 以下。各项指标符合我国工业用水水质标准 GB/T 1992-2005 中相关水质要求,说明该工艺具有较好的稳定性。



3 结论

1) 与连续运行相比,间歇运行可有效缓解强化混凝-平板折转错流超滤过程中的膜污染,提高 水通量和出水水质,特别对于滤饼层阻力 R_c有显著的缓解作用。延长间歇时间无法进一步提高膜 污染缓解效果。本研究中,间歇 2 min,运行 8 min 的运行方式更佳。 2) 膜片的亲疏水性对膜污染及出水水质影响显著,疏水性越强的膜,越容易造成膜污染。考虑到该实际脱墨废水中疏水性污染物占较大比重,故采用疏水性强的膜容易造成膜污染。因此, 在本研究中亲水性更强的截留分子量为 30 kDa 的 PVDF 超滤膜过滤性能更佳。

3)采用正反同步冲洗的方式,可以有效清洗膜表面及膜孔内部,使 R_c、R_f、R_s均显著降低,同时避免反向冲洗损伤膜表面功能材料。本研究中,控制正向压力为 0.10 MPa,反冲洗压力为 0.10~0.15 MPa,清洗 30 min 后的膜通量恢复率比 0.05 MPa下正向水洗提高了 30% 以上。

4)采用截留分子质量为 30 kDa 的 PVDF 超滤膜,在跨膜压差为 0.025 MPa, PACI 投加量为 2 g·L⁻¹条件下,采用停歇 2 min、运行 8 min 脉冲进水方式,可在膜通量不低于 80 L·(m²·h)⁻¹下稳定 运行 50 h。在运行的 120 h 内,出水主要指标符合我国《工业用水水质标准》(GB/T 19923-2005)中 循环冷却水系统补水要求,且正反同步清洗后,通量恢复率可达 95% 以上,具有较好的稳定性。因此,该技术具有深度处理脱墨废水的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] LIU Y, SHEN W H, MAN Y, et al. Optimal scheduling ratio of recycling waste paper with NSGAII based on deinked-pulp properties prediction[J]. Computers & Industrial Engineering, 2019, 132: 74-83.
- [2] KUMAR A, SRIVASTAVA N K, GERA P. Removal of color from pulp and paper mill wastewater- methods and techniques- A review[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 298: 1-12.
- [3] KUMAR A, CHANDRA R. Biodegradation and toxicity reduction of pulp paper mill wastewater by isolated laccase producing Bacillus cereus AKRC03[J]. Cleaner Engineering and Technology, 2021, 4: 1-10.
- [4] KAMALI M, ALAVI-BORAZJANI S A, KHODAPARAST Z, et al. Additive and additive-free treatment technologies for pulp and paper mill effluents: Advances, challenges and opportunities[J]. Water Resources and Industry, 2019, 21: 1-22.
- [5] TIAN J Y, WU C W, YU H R. Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water[J]. Water Research, 2018, 132: 190-199.
- [6] KAYA Y, CONDER Z B, VERGILI I, et al. The effect of transmembrane pressure and pH on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: Flux decline analysis[J]. Desalination, 2010, 250: 150-157.
- [7] SHUKLA S K, KUMAR V, MUDGAL M., et al. Utilization of concentrate of membrane filtration of bleach plant effluent in brick production[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184: 585-590.
- [8] ARKELL A, OLSSON J, WALLBERG O. Process performance in lignin separation from softwood black liquor by membrane filtration[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92: 1792-1800.
- [9] 李泓,梁晴晴,张玉忠. 膜分离技术处理造纸废水的研究进展[J]. 山东 化工, 2020, 49(2): 69-70.
- [10] UPTON B H, CULLINAN H T, ABUBAKR S, et al. Effects of operating variables on ultrafiltration of flexographic pigments from

wash deinking filtrate[J]. Appita Journal, 1997, 50: 113-120.
 [11] 唐吴晓, 李卫星, 邢卫红. MBR处理造纸废水时膜污染的缓解因素[J].

- 膜科学与技术, 2016, 36(2): 102-107.
- [12] YAN M J, SHEN X, GAO B Y, et al. Coagulation-ultrafiltration integrated process for membrane fouling control: Influence of Al species and SUVA values of water[J]. Science of the Total Environment, 2021, 793: 1-10.
- [13] MA B W, XUE W J, BAI Y H, et al. Enhanced alleviation of ultrafiltration membrane fouling by regulating cake layer thickness with pre-coagulation during drinking water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 596: 1-11.
- [14] YU W Z, XU L, QU J H, et al. Investigation of pre-coagulation and powder activate carbon adsorption on ultrafiltration membrane fouling[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 459: 157-168.
- [15] SILLANPAA M, NCIBI M C, MATILAINEN A, et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review[J]. Chemosphere, 2018, 190: 54-71.
- [16] WU Y, ZHANG Z G, HE P R, et al. Membrane fouling in a hybrid process of enhanced coagulation at high coagulant dosage and crossflow ultrafiltration for deinking wastewater tertiary treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 230: 1027-1035.
- [17] 杨海洋. 混凝/超滤处理为污染地表水及滤饼调控去除污染物研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [18] 黄韵清,孙傅,曾思育,等.污水深度处理中超滤工艺对有机物的截留 模型[J].中国环境科学, 2015, 35(2): 420-426.
- [19] 孙丽华,刘烨辉,吕静静,等.不同超滤膜处理二级出水的膜污染机制研究[J].应用化工,2020,49(8):1883-1887.
- [20] TAVAKOLMOGHADAM M, MONHAMMAD T, HEMMATI M, et al. Surface modification of PVDF membranes by sputtered TiO₂: Fouling reduction potential in membrane bioreactors[J]. Desalination Water Treatment, 2014, 57(8): 3328-3338.

- [21] ZHAO S F, LIAO Z P, FANE A, et al. Engineering antifouling reverse osmosis membranes: A review[J]. Desalination, 2021, 499: 114857.
- [22] ZHANG M, LIAO B Q, ZHOU X, et al. Effects of hydrophilicity/hydrophobicity of membrane on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 59-67.

(责任编辑:曲娜)

- [23] 刘彦伶,李天玉,王小任,等.高压膜表面性质对膜污染的影响机制 [J].环境工程,2021,39(7):46-53.
- [24] NINOMIYA Y, KIMURA K, SATO T, et al. High-flux operation of MBRs with ceramic flat-sheet membranes made possible by intensive membrane cleaning: Tests with real domestic wastewater under lowtemperature conditions[J]. Water Research, 2020, 181: 1-9.

Deinking wastewater treatment by a hybrid process of enhanced coagulation and flat-plate ultrafiltration in turn-around cross-flow mode

WU Yue^{1,2,3}, HE Peiran^{1,2,3}, ZHANG Jian^{1,2,3}, WEI Ning⁴, ZHANG Zhongguo^{1,2,3,*}, ZHANG Fengshan^{2,5}, CHENG Hongshun^{2,5}

1. Institute of Resources and Environment, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100095, China; 2. Key Laboratory of Energy-Water Conservation and Wastewater Resources Recovery, China National Light Industry, Beijing 100095, China; 3. The National Engineering Laboratory of Circular Economy (Industrial Wastewater Utilization and Industrial Water Conservation, Beijing 100095, China; 4. Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100835, China; 5. Huatai Group Co. Ltd., Dongying 257335, China

*Corresponding author, E-mail: cn.zhang@163.com

Abstract A pilot study on advanced treatment of the deinking wastewater from the secondary sedimentation tank in a paper mill was conducted using a hybrid process of enhanced coagulation at a high dosage of polyaluminum chloride (PACl) and flat-plate ultrafiltration in turn-around cross-flow mode. The applicability of the process was evaluated from some aspects including the operation mode, the membrane type, the cleaning mode, and the stability of long-term operation. The experimental results showed that an intermittent operation could effectively reduce the cake layer resistance (R_e) and the concentration polarization resistance (R_e) , alleviate membrane fouling, and improve water flux and effluent quality. The PVDF membrane with hydrophilicity and higher molecular weight cut-off (30 kD) could alleviate membrane fouling and improve water yield and effluent quality, and consequently be more suitable for treating the deinking wastewater than the PES membrane with a MWCO of 8 kD. The simultaneous flushing along membrane surface and backwashing could effectively remove the foulants on membrane surface or in membrane pore, and significantly reduced R_c, R_g, and the pore blocking resistance (R_i) . Furthermore, backwashing could avoid the damage to the active layer of membrane. The PVDF membrane could continuously run for 50 h at the PACl dosage of 2 g·L⁻¹, with a flux of 80 L·m⁻²·h⁻¹ or more under the TMP of 0.025 MPa. The average removal rates of COD, turbidity, and chroma could reach 79.1%, 99.9% and 99.4%, respectively, which can meet the requirements of The reuse of urban recycling water - Water quality standard for industrial use (GB/T 19923-2005). Moreover, the flux recovery rate could reach over 95% after cleaning. All these indicate the hybrid process is feasible for advanced treatment of the deinking wastewater.

Keywords deinking wastewater; enhanced coagulation/flocculation; cross-flow; ultrafiltration; membrane separation