

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.21.007

# 预臭氧强化电絮凝—超滤工艺处理微污染窖水

闵芮<sup>1,2</sup>, 张国珍<sup>1,2</sup>, 武福平<sup>1,2</sup>, 王宏伟<sup>3</sup>, 王梦茹<sup>4</sup>, 周添红<sup>1,2</sup>,  
牟海生<sup>1,2</sup>

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 3. 甘肃省公路建设管理集团有限公司, 甘肃 兰州 730030;  
4. 兰州威立雅水务集团有限公司, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:** 针对我国西北村镇地区窖水微污染现状,为保障村民饮用水安全,采用预臭氧强化电絮凝联用超滤工艺处理微污染窖水,分析了单独超滤、预臭氧强化电絮凝及联用工艺对微污染窖水的处理效果。结果表明,在臭氧投量为 3 mg/L、极板间距为 10 mm、电流密度为 26.76 A/m<sup>2</sup>、电解时间为 15 min 条件下,联用工艺对污染物的去除率最高,其对 COD<sub>Mn</sub>、UV<sub>254</sub>、NH<sub>3</sub>-N 的去除率由单独超滤的 20.96%、14.20%、13.38% 与预臭氧强化电絮凝的 58.38%、79.59%、53.91% 分别提高至 64.92%、83.67%、56.30%,出水水质达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对于浊度、COD<sub>Mn</sub>、UV<sub>254</sub>、NH<sub>3</sub>-N 四项指标的要求。预臭氧强化电絮凝对原水中大分子有机物和浊度有较高的去除率,可有效减缓后续超滤膜通量衰减、提高膜的使用寿命,联用工艺更适用于农村微污染窖水的净化。

**关键词:** 超滤; 预臭氧强化电絮凝; 微污染窖水; 膜通量

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)21-0041-07

## Pre-ozone Enhanced Electro-flocculation – Ultrafiltration Process for the Treatment of Micro-polluted Cellar Water

MIN Rui<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-zhen<sup>1,2</sup>, WU Fu-ping<sup>1,2</sup>, WANG Hong-wei<sup>3</sup>, WANG Meng-ru<sup>4</sup>,  
ZHOU Tian-hong<sup>1,2</sup>, MOU Hai-sheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou 730070, China; 3. Gansu Road Construction Group Management Co. Ltd., Lanzhou 730030, China; 4. Lanzhou Veolia Water Group Co. Ltd., Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** In view of the current situated micro-pollution of cellar water in rural areas in Northwestern China, the pre-ozone enhanced electro-flocculation combined with ultrafiltration was applied to treat the micro-polluted cellar water in order to ensure the safety of the drinking water for the villagers, and the actual treatment effects of the ultrafiltration along, pre-ozone enhanced electro-flocculation along and their combined process on the micro-polluted cellar water were analyzed. Under the conditions as

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1100103); 国家自然科学基金资助项目(51768031); 甘肃省非常规水资源化利用技术重点实验室开放基金资助课题(UWKL-1903)

通信作者: 张国珍 E-mail: guozhenzhang126@126.com

follows: ozone dosage of 3 mg/L, electrode spacing of 10 mm, current density of 26.76 A/m<sup>2</sup> and electrolytic time of 15 min, the combined process had the highest removal efficiency of the pollutants. The removal efficiencies of COD<sub>Mn</sub>, UV<sub>254</sub> and NH<sub>3</sub>-N were increased from 20.96%, 14.20% and 13.38% of the ultrafiltration and 58.38%, 79.59% and 53.91% of the pre-ozone enhanced electro-flocculation to 64.92%, 83.67% and 56.30%, respectively, and the effluent turbidity, COD<sub>Mn</sub>, UV<sub>254</sub> and NH<sub>3</sub>-N met the requirements of *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006). The pre-ozone enhanced electro-flocculation had a high removal efficiency of the macro-molecular organics and turbidity in the raw water, which could effectively slow down the subsequent ultrafiltration membrane flux attenuation and prolong the service life of the membrane. The combined process is more suitable for the purification of the micro-polluted cellar water in the rural area.

**Key words:** ultrafiltration; pre-ozone enhanced electro-flocculation; micro-polluted cellar water; membrane flux

我国西北地区为典型集雨饮水地区,例如西北庆阳环县地区窖水是唯一的饮用水水源,由于窖水的收集方式以及环境因素,导致窖水中浊度、微生物、有机物、氨氮等多项水质指标超标<sup>[1]</sup>,氨氮与有机组分的浓度分别达到0.18~1.14、8.74~23.83 mg/L,尤其是腐殖酸、富里酸等天然有机物的存在,常规水处理工艺难以有效去除<sup>[2]</sup>。长时间饮用这种未经处理的窖水对人体健康存在严重危害。

目前,国内处理此类微污染水多采用混凝、絮凝、膜等工艺。电絮凝工艺是一种无副产物的水处理技术,通过电解絮凝、电解氧化还原及气浮作用能有效去除水中的有机物、微生物及悬浮物等污染物,但随着国家对饮用水水质标准要求的日趋严格,电絮凝技术往往需要和其他净水技术联用才能保障出水水质。近几年膜处理技术在国内外水处理中的应用逐渐增多,已经成为研究和应用热点之一,超滤以其占地小、出水水质稳定被广泛采用<sup>[3]</sup>。采用超滤处理集雨窖水时,能使原水浊度降低到1 NTU以下,出水水质较为稳定且不受原水水质的影响,然而对溶解性有机物和氨氮的去除效果却不太理想,且易发生膜污染<sup>[4]</sup>。

传统的生化法和化学絮凝法不能充分处理微污染窖水,而活性炭吸附法成本较高。单独臭氧处理虽然效果较好,但是操作和设备费用相对较高,电絮凝法对微污染窖水有较高的处理效率,电絮凝和超滤组合虽然能够去除胶体但是氧化能力不足。西北地区窖水水质复杂,有机物种类较多,胶体表面有机物发生膜化反应包裹胶体,从而使胶体更加稳定,不利于絮凝。因此,常规电絮凝—超滤工艺的出水

水质难以达标,采用臭氧作为强氧化剂氧化胶体表面的有机物,使胶体脱稳,有利于絮凝,从而增强对窖水的处理效果。笔者构建了一种集预氧化处理、电絮凝、膜法深度处理于一体的预臭氧强化电絮凝—超滤工艺,研究单独超滤与单独预臭氧强化电絮凝对窖水中浊度、COD<sub>Mn</sub>、UV<sub>254</sub>和NH<sub>3</sub>-N去除的最佳工况,并在此基础上将预氧化强化电絮凝与超滤联用,进一步提高出水水质,以期达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的相关水质要求,旨在为改善西北村镇地区饮用水水质提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 处理水质

试验所用水样为人工模拟窖水,具体水质指标:COD<sub>Mn</sub>为5.67 mg/L, NH<sub>3</sub>-N为0.765 mg/L, UV<sub>254</sub>为0.103 cm<sup>-1</sup>,浊度为5.55 NTU, pH值为7.62。

### 1.2 试验装置及方法

#### 1.2.1 试验装置

试验所用的电絮凝装置见图1。臭氧发生器选用SW-002小型臭氧发生器,以空气为气源,反应器为圆柱形的有机玻璃柱,高度为1.2 m,内径为50 mm,反应柱底部设有微孔曝气管,顶部设有进水口和尾气收集口。臭氧浓度用碘量法测定,气体通过流量计控制。臭氧发生器产生的臭氧通过微孔曝气管曝气,与原水接触发生反应,经预臭氧处理后的水进入出水箱,出水箱的水由水泵送入电絮凝的电解槽进行反应,尾气被收集到尾气收集瓶中。电絮凝反应器由有机玻璃制成,长×宽×高为130 mm×90 mm×160 mm,内部设有极板间距为5~30 mm的卡槽,铝电极板尺寸为120 mm×140 mm,厚度为1

mm。试验所用直流稳压电源电压、电流分别为 0~30 V、0~3 A。反应器置于磁力搅拌器上不断搅拌。超滤装置采用截留分子质量大于 80 ku 的国产聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维帘式超滤膜,膜孔径为 0.01  $\mu\text{m}$ ,过滤方式为外压式,膜内/外径为 0.9/1.4 mm,有效膜面积为 0.2  $\text{m}^2$ ,工作压力为 0.02~0.06 MPa,设计膜通量为 10~20  $\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。

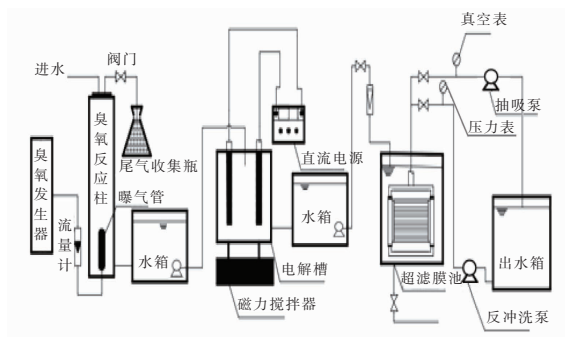


图 1 试验装置流程

Fig. 1 Flow chart of test device

### 1.2.2 试验方法

单独超滤过程中,膜通量为 14.37  $\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ ,跨膜压差为 0.024 MPa,过滤周期为 60 min,每个过滤周期结束后使用反冲泵从清水池中抽水对膜进行一次压力为 0.04 MPa、时间为 5 min 的水力反冲洗,最后将 8 个周期超滤出水进行混合,测定浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  浓度。预臭氧强化电絮凝试验中,采用铝-铝电极,选取极板间距、电流密度、絮凝时间和臭氧投加量 4 个影响因素,确定最佳反应条件。考察不同处理条件下,预臭氧强化电絮凝对原水浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除效果。预臭氧强化电絮凝与超滤联用试验中,保持超滤和预臭氧强化电絮凝的试验条件不变,考察预臭氧强化电絮凝对超滤出水浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除效果。

### 1.2.3 检测项目及方法

浊度采用便携式浊度仪测定, $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 采用酸性高锰酸钾法测定, $\text{UV}_{254}$ 采用紫外分光光度法测定, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定,Zeta 电位采用 Zeta 电位仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单独超滤对窖水的处理效果

经核算,采用单独超滤处理微污染窖水时,超滤对浊度的平均去除率高达 95% 以上,而对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、

$\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  的平均去除率分别为 20.96%、14.20% 和 13.38%。这可能是由于超滤膜属于中孔膜,主要通过截留作用去除某些大分子物质,超滤膜的截留效果与原水中有机的分子质量分布有关<sup>[5]</sup>。在本超滤试验中,超滤膜的截留分子质量为 80 ku,无法有效截留尺寸小于膜孔的有机物及氨氮,单独超滤出水水质无法达到饮用水标准,且膜通量衰减迅速、易堵塞。

## 2.2 预臭氧强化电絮凝对微污染窖水的处理效果

### 2.2.1 极板间距对微污染窖水处理效果的影响

将 2 块铝-铝电极板置于电絮凝槽内,加入 1.3 L 水样,控制初始电流密度为 26.76  $\text{A}/\text{m}^2$ 、反应时间为 15 min,考察极板间距对强化电絮凝出水浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、Zeta 电位的影响,结果如图 2 所示。

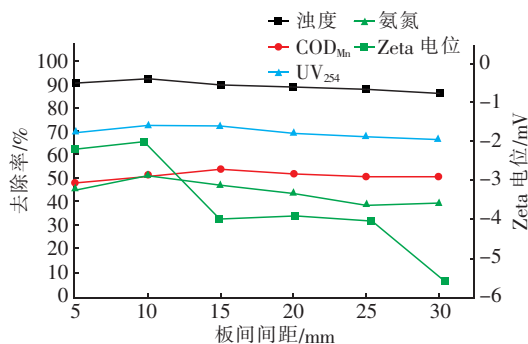


图 2 极板间距对窖水处理效果的影响

Fig. 2 Influence of electrode spacing on the treatment effect of cellar water

由图 2 可知,极板间距小于 10 mm 时,强化电絮凝对浊度、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除率随极板间距的增大而增大,最高去除率分别为 92.86%、72.97% 和 53.03%。当极板间距大于 10 mm 时,相应去除率随板间距的递增又减小,絮凝作用减弱;当间距从 10 mm 增加到 15 mm 时, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  去除率仍持续增长但增幅不大,分析认为在极板间距增大过程中电流密度减小,阳极产生的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{O}_2$  及电絮凝过程中产生的铝络合离子、氢氧化铝会相应减少,絮凝和气浮效果均减弱,导致浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除率普遍降低。当极板间距过小时,在 Al 阳极表面发生钝化反应生成氧化膜,导致阳极产生  $\text{Al}^{3+}$  的速率减缓,使聚结水中胶态杂质的一系列氢氧化物和羟基络合物的产率降低,水体中的污染物无法充分被吸附沉降,造成电絮凝处理效果降低。Zeta 电位



绝对值和胶体分散体系的稳定性有关,水中颗粒越小,Zeta 电位绝对值越大,分散体系越稳定,溶液越不容易发生絮凝。由图 2 可知,Zeta 电位的绝对值随极板间距的增大呈先减小后增大的趋势,当极板间距为 10 mm 时,Zeta 电位由原水的  $-13.7$  mV 变为  $-2.01$  mV,最有利于絮凝。分析认为,当极板间距为 10 mm 时,原水中带负电荷的胶粒能被电絮凝产生的大量正电荷完全中和而脱稳<sup>[6]</sup>,脱稳的微粒通过架桥和卷扫作用被有效去除。经综合分析,确定最佳极板间距为 10 mm。

### 2.2.2 电流密度对微污染水处理效果的影响

设置 2 块铝-铝电极板于电絮凝槽内,加入 1.3 L 水样,极板间距定为 10 mm、反应时间为 15 min,考察电流密度对电絮凝去除浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}$  的影响及 Zeta 电位的变化,结果如图 3 所示。

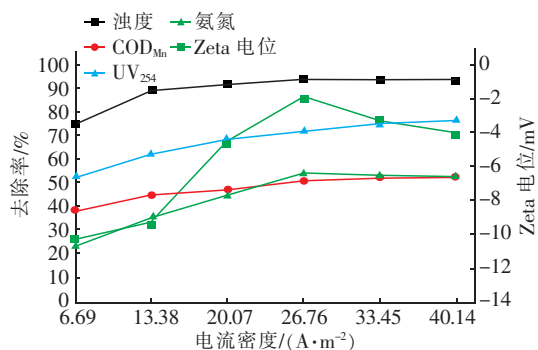


图 3 电流密度对窖水处理效果的影响

Fig. 3 Influence of current density on the treatment effect of cellar water

电流密度决定絮凝剂的产量、气泡产率和絮体的生长速度,从而影响絮凝和气浮效果。由图 3 可以看出,当电流密度为  $6.69 \sim 26.76$   $\text{A}/\text{m}^2$  时,浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}$  的去除率均随电流密度的增大而迅速提高,最大去除率分别达到 93.61%、51.03%、72.06% 和 53.76%;当电流密度超过  $26.76$   $\text{A}/\text{m}^2$  时,氨氮去除率有所下降,其他指标的去除率略有增加但幅度不大。分析认为,随着电流密度的增大,电荷量增加,絮凝剂  $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$  和极板上  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  的产量增多,絮凝效果增强,而当电流密度超过  $26.76$   $\text{A}/\text{m}^2$  时,阳极电解产生过量的铝离子与胶体表面电荷中和,胶体表面电荷逆转导致胶体排斥,絮凝效果减弱;同时产生气泡的尺寸过大,致使颗粒物气浮速率加快,污染物去除效果降低。此外,过高的电流密度会导致能耗增加以及出水中余

铝量升高。当电流密度从  $6.69$   $\text{A}/\text{m}^2$  增大到  $26.76$   $\text{A}/\text{m}^2$  过程中,Zeta 电位的绝对值反而大幅下降;当电流密度为  $26.76$   $\text{A}/\text{m}^2$  时,Zeta 电位绝对值由原水的 13.7 mV 降至 1.92 mV,继续增大电流密度后,Zeta 电位绝对值又开始增加。分析认为,随着电流密度的增加,电絮凝产生的正电荷增多,正电荷与胶粒表面负电荷的中和作用增强,从而使 Zeta 电位的绝对值降低,絮凝效果增强。综合分析,确定最佳电流密度为  $26.76$   $\text{A}/\text{m}^2$ 。

### 2.2.3 电解时间对微污染水处理效果的影响

设置 2 块铝-铝电极板于电絮凝槽内,加入 1.3 L 水样,设定极板间距为 10 mm、电流密度为  $26.76$   $\text{A}/\text{m}^2$ ,考察电解时间对电絮凝去除浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}$  的影响以及 Zeta 电位的变化,结果如图 4 所示。

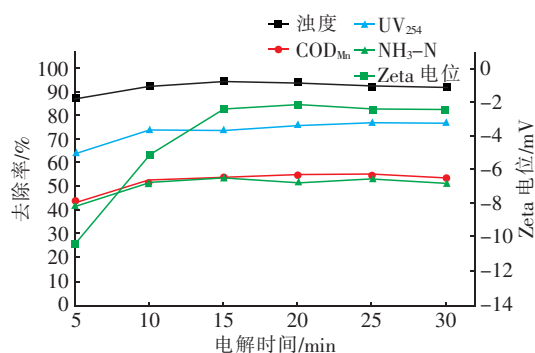


图 4 电解时间对窖水处理效果的影响

Fig. 4 Influence of electrolytic time on the treatment effect of cellar water

由图 4 可知,当电解时间从 5 min 延长到 15 min 时,对浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}$  的去除率逐渐升高,相应去除率分别达到 94.03%、53.91%、74.01%、53.56%,继续增加电解时间,对浊度、氨氮的去除率出现微小下降并趋于稳定,而对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$  的去除率持续上升,直到电解时间为 25 min 时,达到 55.01% 和 77.12% 的最大去除率,但较前 15 min 增长速度减缓,25 min 之后,对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{UV}_{254}$  的去除率趋于稳定。分析认为,电解产生的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、络合物和  $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$  随着电解时间的延长而增多,絮体吸附能力增强,浊度、有机物和  $\text{NH}_3-\text{N}$  等通过絮凝和吸附作用被去除,而且此时电氧化还原作用增强,腐殖质类大分子有机物被氧化成小分子有机物,去除效果进一步提高,同时阴极表面产生还原能力极强的氢与水中的有机物发生还

原反应,有利于  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{UV}_{254}$  的去除。但电解时间过长絮体出现过饱和现象使浊度上升,产生的过量  $\text{Al}^{3+}$  被絮体吸附,表面电荷改变,絮体间开始相互排斥,导致有机物含量上升,同时副反应增多,阳极表面的钝化反应增强,阻碍电解反应的进行<sup>[7]</sup>,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除速率减缓。当电解时间为 15 min 时, Zeta 电位的绝对值由原水的 13.7 mV 降至 2.07 mV,之后 Zeta 电位的变化基本稳定,这可能是由于电解时间越长,水中通过电解作用产生的铝离子就越多,  $\text{Al}^{3+}$  与微粒表面的负电荷发生中和反应,微粒脱稳沉淀,同时脱稳的微粒通过一些络合物和金属氢氧化物的架桥卷扫作用被去除,故 Zeta 电位的绝对值会随电解时间的延长而降低。综合分析,本试验选取的最佳电解时间为 15 min。

#### 2.2.4 臭氧投加量对强化电絮凝处理污水的影响

设置 2 块铝-铝电极板于电絮凝槽内,加入 1.3 L 水样,设定电流密度为  $26.76 \text{ A/m}^2$ 、极板间距为 10 mm、反应时间为 15 min,进行预臭氧强化电絮凝试验,考察臭氧投加量对强化电絮凝处理污水的影响,结果如图 5 所示。

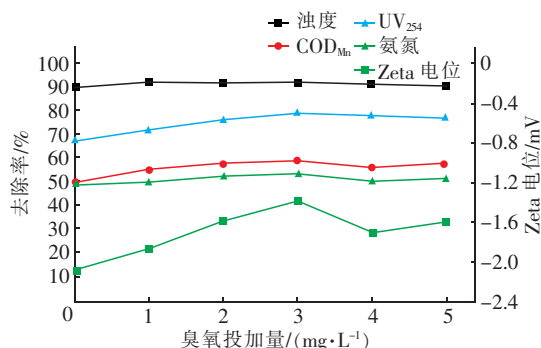


图 5 臭氧投加量对强化电絮凝效果的影响

Fig. 5 Influence of ozone dosage on the effect of pre-ozone enhanced electro-flocculation

由图 5 可知,臭氧投加量对电絮凝出水浊度和  $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除率影响不大,而  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{UV}_{254}$  去除率随臭氧投加量的增大先升高后下降最后趋于稳定,去除率较预氧化前分别提高了 9.72% 和 11.22%,达到 58.38% 和 79.59%。分析认为,随着臭氧投加量的增大,水中有机物被臭氧氧化,形成羧酸、酮、醇等物质,这类物质具有较高的极性,易与水中铁、铝等多价金属阳离子发生反应起到助凝作用,对于腐殖质类有机物,臭氧与此类有机物的不饱和键发生反应,改变其结构和性质,更易于絮凝去除,

同时预臭氧使胶粒脱稳,提高后续电絮凝对有机物的去除率,因此预臭氧后电絮凝对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{UV}_{254}$  的去除率升高。但预臭氧对电絮凝出水浊度和氨氮的去除效果影响不显著,可能是由于臭氧作为一种强氧化剂会改变水中悬浮颗粒和胶体的表面电荷,并与水中的病菌微生物等聚集成絮体,导致出水浊度略有升高。 $\text{NH}_3 - \text{N}$  具有很强的化学稳定性,很难被臭氧氧化,并且单独电絮凝作用于原水时,出水  $\text{NH}_3 - \text{N}$  已达到《生活饮用水卫生标准》的要求。臭氧预处理能够改变水中的 Zeta 电位,电絮凝出水 Zeta 电位的绝对值随着臭氧投加量的增加呈先下降后上升并趋于稳定的趋势,当投加 3 mg/L 臭氧时, Zeta 电位的绝对值达到最低值,为 1.32 mV,相比直接电絮凝 Zeta 电位绝对值显著降低。综合分析,确定臭氧最佳投量为 3 mg/L。

#### 2.2.5 对有机物分子质量的影响

图 6 为臭氧预氧化电絮凝中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  及  $\text{UV}_{254}$  的分子质量分布。可以看出,原水中分子质量  $< 50 \text{ ku}$  的有机物占原水总有机物的 95%,尤其在 10 ~ 30 ku 和  $< 3 \text{ ku}$  两个区间内有机物含量占比最高,这两个区间的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  占原水总有机物的 68%,  $\text{UV}_{254}$  占原水总有机物的 55%,原水经过臭氧预氧化后,不同区间的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{UV}_{254}$  含量均发生变化。由图 6 可以看出,原水经臭氧氧化前后,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  在分子质量为 3 ~ 5、5 ~ 10、30 ~ 50、 $> 50 \text{ ku}$  的区间内占比均有所下降,而在分子质量  $< 3 \text{ ku}$  和 10 ~ 30 ku 两个区间内  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  占比均有所增长,可能是在臭氧氧化作用下原水中的一些大分子有机物变成了小分子有机物,而分子质量  $> 50 \text{ ku}$  的有机物由于无法完全氧化分解,导致分子质量在 10 ~ 30 ku 区间内的有机物增多;而原水经臭氧氧化后  $\text{UV}_{254}$  在分子质量为 3 ~ 5、5 ~ 10、10 ~ 30、 $> 50 \text{ ku}$  的区间内占比均有所下降,而在分子质量  $< 3 \text{ ku}$  和 30 ~ 50 ku 两个区间内  $\text{UV}_{254}$  占比均有所增长,这是因为分子质量在 3 ~ 30 ku 区间内的有机物容易被臭氧氧化成更小的有机物而集中在分子质量  $< 3 \text{ ku}$  区间内,但是分子质量  $> 50 \text{ ku}$  的一些大分子有机物无法直接被氧化成分子质量  $< 3 \text{ ku}$  的有机物,所以氧化以后水中  $\text{UV}_{254}$  在  $< 3 \text{ ku}$  和 30 ~ 50 ku 两个区间内占比较高。电絮凝对各个区间内的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{UV}_{254}$  均有较高的去除率,分析认为水中的有机物主要通过电絮凝的絮凝吸附、电气浮、电氧化 3 种作用被去除,在絮凝和气

浮过程中小分子有机物更易被去除,原水经过臭氧预氧化后小分子有机物含量增多,再通过电絮凝使水中的有机物得到较好的去除。

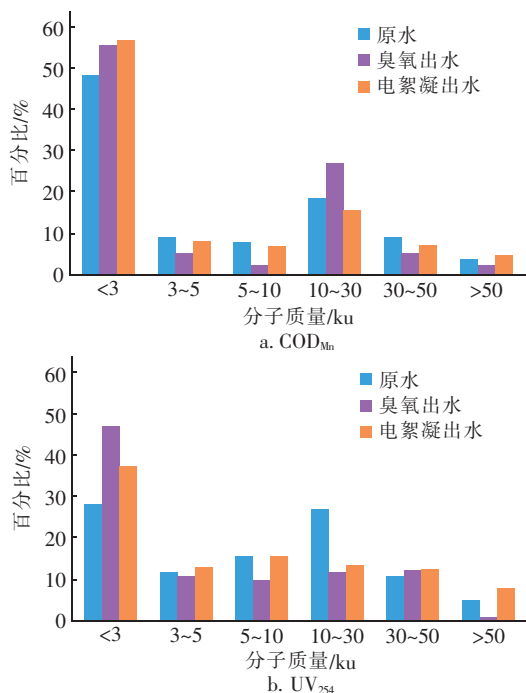


图6  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  及  $\text{UV}_{254}$  的分子质量分布

Fig. 6 Molecular weight distribution of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  and  $\text{UV}_{254}$

## 2.3 预臭氧强化电絮凝联用超滤的处理效果

### 2.3.1 联用工艺对微污染窖水的处理效果

超滤之前增加预氧化、电絮凝、混凝等预处理工艺<sup>[8-9]</sup>,可以在减缓膜污染的同时提高出水水质。本试验将超滤和预臭氧强化电絮凝进行联用,对微污染窖水的处理效果如图7所示。

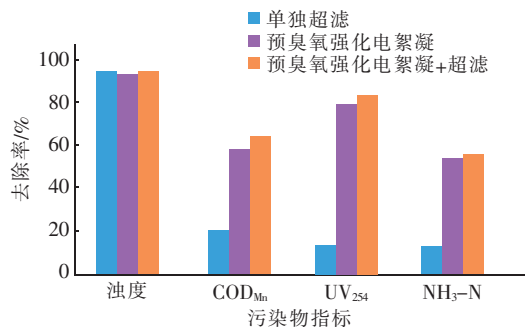


图7 预臭氧强化电絮凝联用超滤对出水水质的影响

Fig. 7 Effect of pre-ozone enhanced electro-flocculation combined with ultrafiltration on effluent quality

从图7可以看出,同单独超滤和单独预臭氧强化电絮凝相比,组合工艺对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}$  的去除率明显较高,比单独超滤分别提高了

43.96%、69.47%、42.92%,比单独预臭氧强化电絮凝分别提高了6.54%、4.08%、2.39%,可能是因为预臭氧强化电絮凝通过臭氧预氧化改变了原水中有机物的分子质量分布,导致大分子有机物含量降低,小分子有机物和氨氮通过后续的絮凝吸附和气浮作用被有效去除,同时前处理对小分子有机物的去除降低了后续超滤膜堵塞风险,充分实现二者互补。

### 2.3.2 膜比通量的变化

图8为超滤膜膜比通量的变化。可以看出,原水直接通过超滤膜时,膜通量随着过滤周期的增加而迅速衰减,经过4个周期后膜通量衰减到纯水通量的67.7%,这可能是因为原水中存在的某些悬浮固体和较大的颗粒物被截留在超滤膜表面形成滤饼层,在过滤初始阶段滤饼层相对松散,膜的结垢度低,经水力清洗后膜通量基本得以恢复,但随着过滤的持续进行,无法通过水力冲洗去除的滤饼层将继续堆积,膜孔被堵塞,有效过滤面积减小,且不易恢复。而原水先通过预臭氧强化电絮凝处理再过超滤膜,膜通量衰减速率大幅减缓,在4个过滤周期结束后,相比直接过滤原水,膜通量提高了11.6%,这可能是由于水中的一些大分子物质、胶体及有机物通过预臭氧脱稳处理再通过电絮凝的网捕卷扫作用后被有效去除,从而减轻了后续膜通量的衰减。

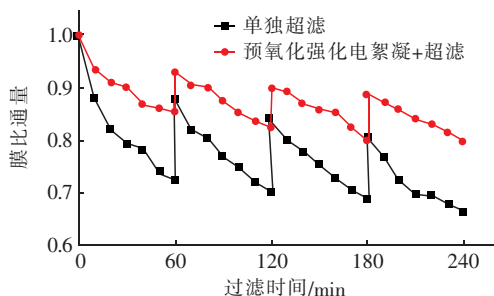


图8 超滤膜膜比通量的变化

Fig. 8 Change of specific flux of ultrafiltration membrane

对比分析单独超滤、预臭氧强化电絮凝、预臭氧强化电絮凝与超滤联用对4种污染物的去除效果可以得出,预臭氧强化电絮凝与超滤联用技术的效果优于单独超滤和预臭氧强化电絮凝,且能够进一步提高膜通量,从而减缓膜污染。

## 3 结论

① 采用超滤处理微污染窖水时对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}$  的去除率较低,分别为20.96%、14.20%和13.38%,且膜通量衰减速率快。



② 与单独超滤相比,采用预臭氧强化电絮凝处理微污染窖水,对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和  $\text{UV}_{254}$  的去除率有明显提升,分别由 20.96%、14.20% 提高到 58.38%、79.59%。

③ 预臭氧强化电絮凝与超滤组合处理微污染窖水,对浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除率分别达到 95.23%、64.92%、83.67%、56.30%,出水浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  分别为 0.26 NTU、1.99 mg/L、 $0.017 \text{ cm}^{-1}$ 、0.34 mg/L。

④ 相比单独超滤和预臭氧强化电絮凝,预臭氧强化电絮凝联用超滤工艺对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、氨氮的去除率分别提高了 43.96%、69.47%、42.92% 和 6.54%、4.08%、2.39%,同时联用工艺的膜通量衰减速率比单独超滤的缓慢,延长了膜的使用寿命,适用于农村微污染窖水的净化。

#### 参考文献:

- [1] 杨浩,张国珍,杨晓妮,等. 典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析[J]. 环境科学,2017,38(11):4733–4746.  
YANG Hao, ZHANG Guozhen, YANG Xiaoni, *et al.* Microbial community diversity and differences in cellar water of typical rainwater harvesting area [J]. Environmental Science, 2017, 38(11):4733–4746 (in Chinese).
- [2] 乔国亮. 雨水污染物负荷在窖水中的迁移转化规律研究[D]. 兰州:兰州交通大学,2014.  
QIAO Guoliang. A Study of Rainwater Pollutant Load in the Migration and Transformation of the Cellar Water [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014 (in Chinese).
- [3] XIAO F, XIAO P, ZHANG W J, *et al.* Identification of key factors affecting the organic fouling on low-pressure ultrafiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 447:144–152.
- [4] 郭译文. 超滤集成工艺处理微污染窖水的实验研究[D]. 兰州:兰州交通大学,2018.  
GUO Yiwen. The Experimental Study on Slightly Polluted Cellar Water Treatment by Combined Process of Ultrafiltration [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2018 (in Chinese).
- [5] 王红雨,齐鲁,陈杰,等. 颗粒物粒径和有机物分子量对超滤膜污染的影响[J]. 环境工程学报,2014,8(5):1993–1998.  
WANG Hongyu, QI Lu, CHEN Jie, *et al.* Effects of particle sizes and organics molecular weights on ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(5):1993–1998 (in Chinese).
- [6] XU H, JIANG W, XIAO F, *et al.* The characteristics of flocs and zeta potential in nano- $\text{TiO}_2$  system under difference coagulation conditions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 452:181–188.
- [7] 彭博宇,沈峥,顾敏燕,等. 电絮凝法去除微污染水中氨氮的研究[J]. 环境污染与防治,2016,38(6):15–19.  
PENG Boyu, SHEN Zheng, GU Minyan, *et al.* Removal of ammonia nitrogen from micro-polluted water by electrocoagulation method [J]. Environmental Pollution and Control, 2016, 38(6):15–19 (in Chinese).
- [8] 叶挺进,曹国栋,黄禹坤,等. 混凝/沉淀预处理对超滤运行效能的影响研究[J]. 中国给水排水,2010,26(21):62–65.  
YE Tingjin, CAO Guodong, HUANG Yukun, *et al.* Effects of coagulation and sedimentation pretreatment on ultrafiltration performance [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(21):62–65 (in Chinese).
- [9] ZHANG Y, TIAN J Y, NAN J, *et al.* Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3):1415–1424.

作者简介:闵芮(1995–),女,甘肃兰州人,硕士研究生,主要研究方向为微污染窖水处理技术。

E-mail:1183407881@qq.com

收稿日期:2020–05–22

修回日期:2020–07–15

(编辑:任莹莹)