

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.13.008

大型超滤水厂预处理流程的除污效能及膜污染特性

于海宽^{1,2}, 李星¹, 周志伟¹, 续海洋^{1,3}, 李东来⁴, 田希彬⁴

(1. 北京工业大学 城市建设学部, 北京 100124; 2. 中国人民武装警察部队后勤学院, 天津 300309; 3. 青岛市交通规划设计有限公司, 山东 青岛 266000; 4. 东营市自来水公司, 山东 东营 257091)

摘要: 预处理流程是提高超滤组合工艺除污效能、控制膜污染的关键环节,在实际工程应用中具有重要作用。对比了长期运行的大型超滤水厂中两种预处理流程的除污效能和膜污染特性。结果表明,常规流程+超滤工艺和短流程/炭泥回流+超滤工艺都有较好的有机物去除效果,出水以分子质量<3 ku的DOC为主,出水水质均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006);预处理流程中投加粉末活性炭、设砂滤单元可有效改善膜前水水质,提升水质稳定性,降低膜阻力、缓解膜污染,减小超滤单元的运行负荷。两种工艺的预处理流程均可有效去除类芳香族蛋白质、类芳香族蛋白质Ⅱ和分子质量<1 ku的DOC,超滤单元均可去除类腐殖酸、溶解性微生物代谢类蛋白质和分子质量>30 ku的DOC;分子质量<3 ku的DOC与类芳香族蛋白质、类腐殖酸是造成膜孔阻力的主要因素,分子质量>100 ku和3~10 ku的DOC与类芳香族蛋白质、类芳香族蛋白质Ⅱ以及溶解性微生物代谢类蛋白质是造成滤饼层阻力的主要因素。

关键词: 超滤; 预处理流程; 除污效能; 溶解性有机物; 膜污染

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)13-0054-06

Pollutants Removal Efficiency of Pretreatment Process and Its Membrane Fouling Behaviors in a Large-scale Ultrafiltration Water Treatment Plant

YU Hai-kuan^{1,2}, LI Xing¹, ZHOU Zhi-wei¹, XU Hai-yang^{1,3}, LI Dong-lai⁴,
TIAN Xi-bin⁴

(1. Faculty of Architecture, Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Logistics University of PAP, Tianjin 300309, China; 3. Qingdao Transportation Planning and Design Institute Co. Ltd., Qingdao 266000, China; 4. Dongying Waterworks Company, Dongying 257091, China)

Abstract: The pretreatment process is the key link to improve the pollutants removal efficiency and control membrane fouling of combined ultrafiltration process, and plays an important role in practical engineering application. This paper compared the pollutants removal efficiency and membrane fouling behaviors of two pretreatment processes in a large-scale ultrafiltration water treatment plant during long-term operation. The conventional process combined with ultrafiltration process and the short process with carbon sludge reflux combined with ultrafiltration process both showed good organic matter removal performance. The organic matter in the effluent was mainly DOC with molecular weight (MW) less than 3

通信作者: 李星 E-mail: lixing@vip.163.com

ku, and the effluent quality met the requirement specified in *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006). Adding powdered activated carbon and setting sand filter unit in the pretreatment process effectively improved the water quality before membrane filtration, enhanced the stability of water quality, reduced membrane resistance, alleviated membrane fouling, and reduced the operating load of the subsequent ultrafiltration unit. The two pretreatment processes effectively removed the aromatic protein, aromatic protein II, DOC with MW less than 1 ku, and the ultrafiltration unit was capable of removing humic acid, dissolved microbial metabolic protein and DOC with MW greater than 30 ku. DOC with MW less than 3 ku, aromatic protein and humic acid were the main factors causing membrane pore resistance, and DOC with MW greater than 100 ku and in the ranges of 3-10 ku, aromatic protein, aromatic protein II and dissolved microbial metabolic proteins were the main factors causing cake layer resistance.

Key words: ultrafiltration; pretreatment process; pollutants removal efficiency; dissolved organic matter; membrane fouling

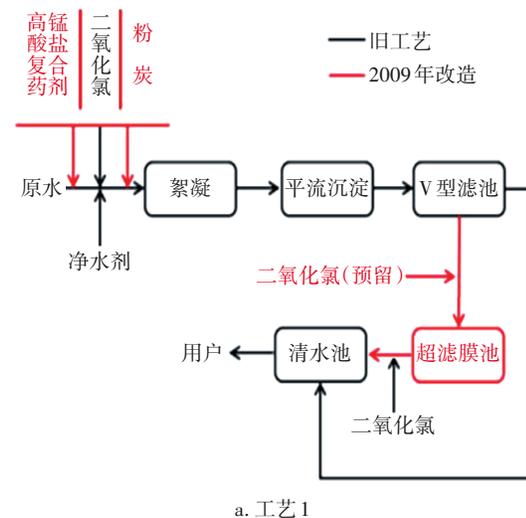
以超滤为核心的组合工艺作为第三代城市饮用水净化工艺得到了业界的高度关注^[1]。2009年投产的山东东营南郊水厂大型超滤组合工艺(10×10⁴ m³/d)的长期稳定运行,为国内大型超滤水厂的设计、建设、运行提供了非常有价值的借鉴^[2],有力促进了超滤净水技术在国内给水处理领域中的推广和应用。以超滤为核心的给水深度处理组合工艺可以有效改善超滤膜去除溶解性污染物的效能^[3]、缓解膜污染、延长膜的使用寿命^[4-5]。在老旧水厂升级改造应用中,常规处理工艺可作为超滤的预处理流程,以预氧化、活性炭吸附、高级氧化等作为预处理的短流程超滤组合工艺可充分体现超滤可集成、模块化的优点,且多用于新建超滤水厂^[6-7]。不同预处理流程的污染物去除特性有所差异^[8],因此有必要明确预处理流程的作用与效能,解析和优化超滤组合工艺中各预处理单元的除污特性,这对组合工艺优化、污染物协同去除、多级屏障构建均可起到关键性作用。

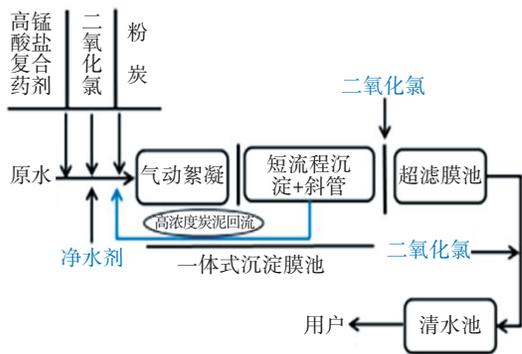
笔者依托山东东营南郊水厂中规模均为10×10⁴ m³/d的两种超滤组合工艺,对比了常规工艺升级和新建短流程工艺的膜前预处理除污效能,解析了两种预处理流程的有机物去除特性及其对膜污染的控制作用,以为大型城镇给水厂超滤组合工艺的长期稳定运行、优化组合与调控提供技术支持。

1 水厂概况

水厂中两种超滤组合工艺的流程如图1所示,其中,工艺1为常规流程+超滤组合工艺(常规工艺升级),2009年12月开始运行,采用海南立升公司的

帘式PVC合金超滤膜(孔径为0.01 μm),2017年8月更换为海南立升公司的帘式PVDF复合超滤膜(孔径为0.02 μm);工艺2为短流程/炭泥回流+超滤组合工艺(新建),2014年3月开始运行,采用海南立升公司的柱式PVC合金超滤膜(孔径为0.01 μm),2019年4月更换为海南立升公司的柱式PVDF复合超滤膜(孔径为0.02 μm)。工艺1的预处理流程为折板絮凝/平流沉淀/V型滤池(记作“预处理流程1”);工艺2的预处理流程为气动絮凝/短流程沉淀(记作“预处理流程2”)。预处理流程1分别投加粉末活性炭(PAC)2.2~4.1 mg/L、高锰酸盐复合药剂(PPC)0.30 mg/L(高藻期同时投加0.5 mg/L的ClO₂)、聚合氯化铝(PACl)3.3~4.5 mg/L;预处理流程2分别投加2.5~3.7 mg/L的PAC、0.22 mg/L的PPC(高藻期同时投加0.5 mg/L的ClO₂)、2.5~3.7 mg/L的PACl。





b. 工艺 2

图 1 超滤组合工艺流程

Fig.1 Flow chart of two combined ultrafiltration processes

2 材料与方法

2.1 原水水质

工艺 1 和工艺 2 的水源分别为南郊水库和永镇水库,均为黄河下游水库水,水质典型特征均为冬季低温低浊、夏季高藻微污染。试验期间,工艺 1 原水的浊度、 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 和 NH_3-N 分别为 (12.39 ± 5.43) NTU、 (3.46 ± 0.43) mg/L、 (3.57 ± 0.42) mg/L、 (0.067 ± 0.023) cm^{-1} 和 (0.23 ± 0.098) mg/L,工艺 2 原水的上述指标值分别为 (7.14 ± 5.82) NTU、 (2.80 ± 0.65) mg/L、 (3.22 ± 0.71) mg/L、 (0.043 ± 0.010) cm^{-1} 和 (0.20 ± 0.095) mg/L。

2.2 试验材料

试验用纯水由 Milli-Q 超纯水机制备;试验分析水样分别取自工艺 1 和工艺 2 的原水、沉淀池、砂滤池等处理单元的出水口。超滤膜的膜阻力测定采用平板膜试验装置,包括磁力搅拌器、Millipore 8400 超滤杯、电子天平。有机物的分子质量分布检测采用 Amicon YM 再生纤维素滤膜和超滤杯。

2.3 测试项目与方法

浊度采用浊度仪测定; UV_{254} 采用紫外分光光度计测定; DOC 采用总有机碳分析仪测定; COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾法测定;三维荧光光谱(EEM)采用荧光光谱仪测定;膜阻力测试采用恒压死端过滤模式,由电子天平计量出水量;有机物的分子质量分布测试的过滤压力为 0.10 MPa,截留分子质量分别为 >100 、 $30 \sim 100$ 、 $10 \sim 30$ 、 $3 \sim 10$ 、 $1 \sim 3$ 、 <1 ku,采用平行差减法计算各分子质量区间的有机物浓度。

3 结果与讨论

3.1 预处理流程的除污效能

试验期间,两种工艺的除污效果如图 2 所示。

预处理流程 1 对浊度、 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 、 NH_3-N 的平均去除率分别为 92.90%、38.15%、37.54%、49.25% 和 51.50%,其中混凝/沉淀单元的去除贡献与砂滤单元的去除贡献之比分别为 10.29、0.86、2.35、0.72 和 0.38;超滤单元对浊度、 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 的去除贡献分别为 6.26、6.94、9.21、10.45 个百分点,对 NH_3-N 无去除效果。可见,混凝/沉淀单元对浊度和 DOC 的去除效果更显著,对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 及 NH_3-N 的去除效果低于砂滤单元,砂滤单元对膜前水水质具有很好的改善作用,超滤单元保障了工艺 1 的出水水质。

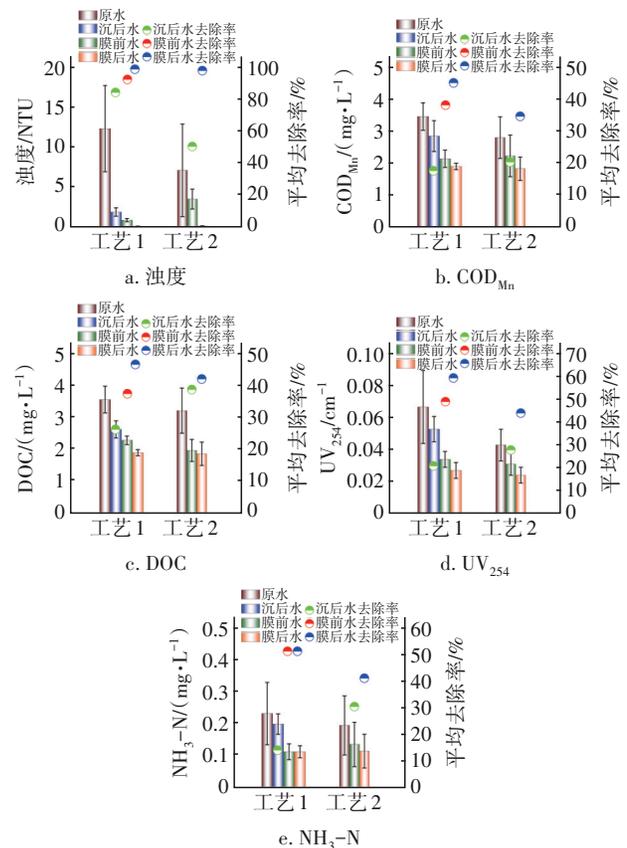


图 2 两种工艺的除污效能

Fig.2 Pollutants removal effect of two processes

预处理流程 2 对 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 、 NH_3-N 、浊度的平均去除率分别为 20.36%、38.82%、27.91%、30.61% 和 50.70%,超滤单元的去除贡献分别为 14.28、3.32、16.28、10.72 和 47.62 个百分点。可见,预处理流程 2 对 DOC 的去除效果显著,浊度主要由超滤截留去除。两种工艺的出水水质并无显著差异,均优于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),并且两种工艺都具有较好的有机物去除效果,这与两种预处理流程均投加粉末活性炭强化有

机物去除有关。

此外,预处理流程2的膜前水浊度为 (3.52 ± 1.25) NTU,约为预处理流程1的4倍,其他水质指标的均值相差不大,但是预处理流程2膜前水的 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 和 NH_3-N 的标准方差分别是预处理流程1的2.41、2.61、1.40和2.80倍,表明预处理流程2的膜前水水质波动较大,超滤单元运行负荷更重,预处理流程1的砂滤单元能稳定膜前水水质、减小超滤单元的运行负荷。

3.2 不同种类及分子质量有机物的去除特性

3.2.1 不同种类有机物的去除特性

两工艺不同节点水样的荧光光谱特征见图3。

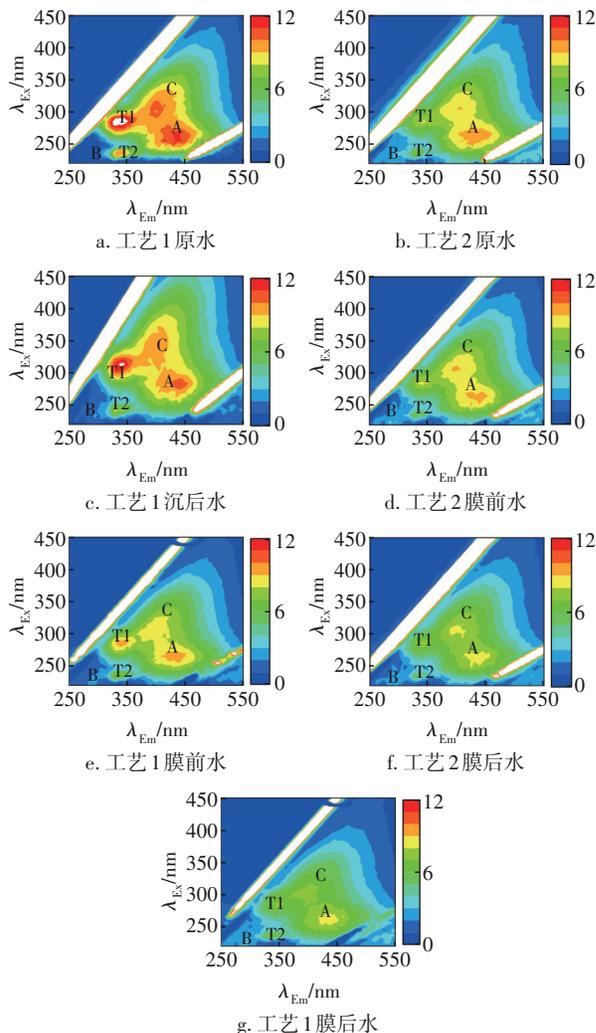


图3 两种工艺不同节点水样的EEM特性变化

Fig.3 Change in EEM characteristics of water samples at different nodes of two processes

由图3(a)和(b)可见,工艺1和工艺2原水的类富里酸(A)、类芳香族蛋白质(B)、类腐殖酸(C)、溶

解性微生物代谢类蛋白质(T1)和类芳香族蛋白质II(T2)的DOC归一化EEM强度值(FLU_A 、 FLU_B 、 FLU_C 、 FLU_{T1} 、 FLU_{T2})分别为11.48、9.93、10.51、13.60和10.46以及9.96、6.80、9.11、8.45和6.49,原水的有机物腐殖化程度(FLU_A/FLU_C)均为1.09,小分子有机污染程度(FLU_{T1}/FLU_A)分别为1.18和0.85,腐殖化程度均处于正常的地表水水质范围,工艺1原水的有机污染程度较重($FLU_{T1}/FLU_A > 1$),主要为小分子有机物,工艺2原水的有机污染程度较轻($FLU_{T1}/FLU_A < 1$),小分子有机物含量较少。

由图3(c)~(g)可知,工艺1具有较好的有机物去除效果,预处理流程1主要去除A、B、T1、T2区的有机物,其中混凝/沉淀单元主要去除类芳香族蛋白质和类芳香族蛋白质II,砂滤单元主要去除类富里酸和溶解性微生物代谢类蛋白质,超滤单元主要去除溶解性微生物代谢类蛋白质。虽然工艺2的原水水质较好,小分子有机物含量较低,但其亦有较好的有机物去除效果,其中预处理流程2主要去除类芳香族蛋白质和类芳香族蛋白质II,超滤单元主要去除类腐殖酸和溶解性微生物代谢类蛋白质。

3.2.2 不同分子质量有机物的去除特征

两种工艺不同节点水样DOC的分子质量分布特征见图4。两种工艺原水的DOC均以分子质量 < 1 ku为主,其中工艺2原水中分子质量 > 30 ku的DOC占比较高。工艺1膜后水的DOC以分子质量 < 3 ku为主,与原水相比,10~30 ku的DOC占比显著增加,主要去除了分子质量 > 30 ku和3~10 ku的DOC。工艺2膜后水的DOC也是以分子质量 < 3 ku为主,与原水相比,分子质量 < 30 ku的DOC占比明显增加,主要去除了分子质量 > 30 ku的DOC。

两种原水进入预处理流程前均投加粉末活性炭和高锰酸盐复合药剂(高藻期同时投加 ClO_2),进行预吸附和预氧化以削减处理工艺的有机物负荷,提升出水水质。预处理流程1的沉后水、膜前水与预处理流程2的膜前水DOC都以分子质量 < 1 ku为主,其中,预处理流程1的沉后水中分子质量 < 1 ku、1~3 ku的DOC占比显著减少、分子质量 > 100 ku的DOC占比显著增加,膜前水中分子质量 > 100 ku的DOC占比显著减少,预处理流程2的膜前水中分子质量 < 1 ku和30~100 ku的DOC占比显著减少、而10~30 ku的DOC占比显著增加,说明预处理流程1的混凝/沉淀单元可以有效去除分子质量 < 3 ku的

DOC、增加分子质量>100 ku 的 DOC,砂滤单元可去除大部分分子质量>100 ku 和部分 3~10 ku 的 DOC,预处理流程 2 可有效去除 30~100 ku 和部分分子质量<1 ku 的 DOC,但会增加 10~30 ku 的 DOC,这与常规混凝/沉淀去除颗粒、胶体和大分子有机物,砂滤吸附、截留小分子有机物的认知不一致,主要原因是预处理流程中投加的粉末活性炭强化了对小分子有机物的去除,高锰酸盐复合药剂(高藻期同时投加 ClO₂)预氧化造成生物有机碎片释放的大分子 DOC 导致预处理流程 1 的混凝/沉淀单元中 100 ku 以上的大分子 DOC 的增加,而在预处理流程 2 中,炭泥回流的生物作用能将大分子 DOC 进一步降解,导致其出水中 10~30 ku 的 DOC 增加。

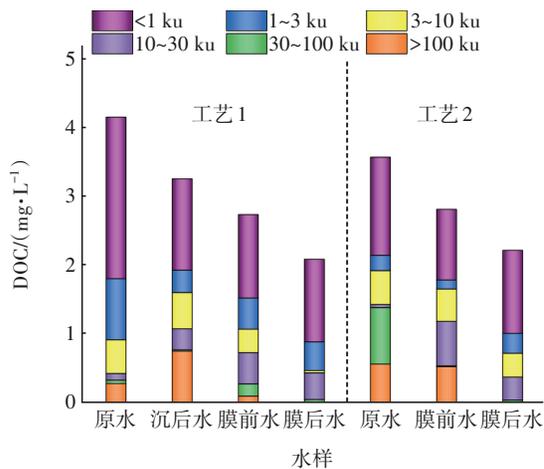


图 4 两种工艺不同节点水样 DOC 的分子质量分布特征
Fig.4 Molecular weight distribution characteristics of DOC in water samples from different nodes of two processes

3.3 预处理流程的膜污染控制作用

预处理流程中不同节点水样的膜阻力分布如图 5 所示。可知,两种工艺原水以及膜前水造成的膜阻力均以滤饼层阻力为主,膜孔阻力仅占 5%~6%,其中预处理流程 2 中膜前水的膜阻力值仅为预处理流程 1 的 58%,表明原水和膜前水的膜污染类型主要为滤饼层阻力,预处理流程 1 的原水及膜前水造成的膜阻力更严重。预处理流程 1 和 2 中膜前水的膜阻力分别下降了 63.36% 和 65.26%,其中,预处理流程 1 中混凝/沉淀单元的滤饼层阻力和膜孔阻力分别下降了 58.97 和 0.55 个百分点,砂滤单元的滤饼层阻力下降了 7.84 个百分点,膜孔阻力却增长了 4.00 个百分点;预处理流程 2 的滤饼层阻力和膜孔阻力分别下降了 64.65 和 0.61 个百分点,说

明两种预处理流程均可有效降低滤饼层阻力,预处理流程 2 缓解滤饼层阻力的能力更高一些。

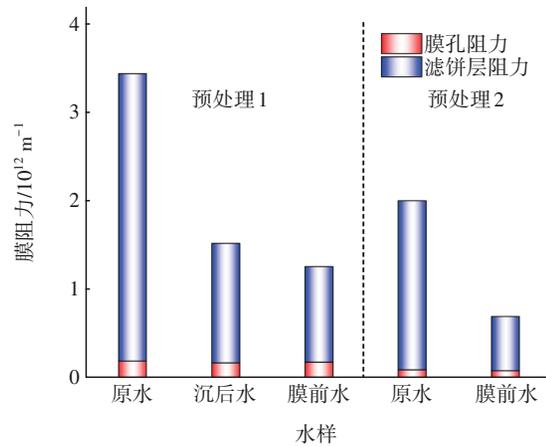


图 5 预处理流程不同节点的膜阻力分布
Fig.5 Membrane resistance distribution at different nodes in pretreatment process

3.4 膜污染因素的相关性

采用双变量相关法(IBM SPSS 25.0)分析两种工艺各处理单元出水的膜阻力值与各单元去除的归一化 FLU 值、各分子质量区间 DOC 值的相关性,结果如图 6 所示。

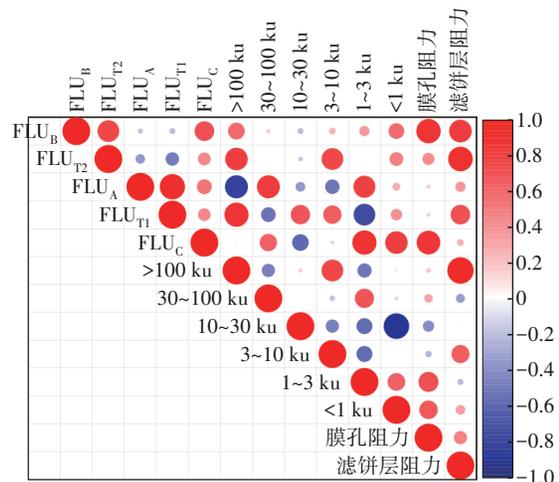


图 6 有机物特征与膜阻力相关性
Fig.6 Correlation of organic matter characteristics and membrane resistance

由图 6 可知,膜孔阻力和 FLU_B、FLU_C 区的有机物相关性显著($p < 0.1$, 相关系数分别为 0.876、0.848),与分子质量<1 ku、1~3 ku 的 DOC 相关性较显著($p < 0.5$, 相关系数分别为 0.661、0.717),说明分子质量<3 ku 的 DOC 与类芳香族蛋白质、类腐殖酸是造成膜孔阻力的主要因素。滤饼层阻力与

FLU_B、FLU_{T2}区的有机物相关性显著($p < 0.1$, 相关系数分别为0.811、0.883),与FLU_{T1}区的有机物相关性较显著($p < 0.5$, 相关系数为0.703),与100 ku以上的DOC相关性极显著($p < 0.05$, 相关系数为0.949),与3~10 ku的DOC相关性较显著($p < 0.5$, 相关系数为0.646),说明100 ku以上和3~10 ku的DOC、类芳香族蛋白质、类芳香族蛋白质II以及溶解性微生物代谢类蛋白质是造成滤饼层阻力的主要因素。

4 结论

① 常规流程+超滤组合工艺和短流程/炭泥回流+超滤组合工艺的出水水质均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),均有较好的有机物去除效果,预处理流程中投加粉末活性炭、设砂滤单元可有效改善膜前水水质,提升水质稳定性,减小超滤单元运行负荷。

② 常规流程+超滤组合工艺原水的有机污染程度相对较重,短流程/炭泥回流+超滤组合工艺原水的有机污染程度相对较轻,但均以分子质量<1 ku的DOC为主;两种工艺均有较好的有机物去除效果,出水都以分子质量<3 ku的DOC为主,其中预处理流程主要去除类芳香族蛋白质、类芳香族蛋白质II及分子质量<1 ku的DOC,超滤单元主要去除类腐殖酸、溶解性微生物代谢类蛋白质和分子质量>30 ku的DOC。

③ 两种工艺的预处理流程均可有效降低滤饼层阻力、缓解膜污染,分子质量<3 ku的DOC与类芳香族蛋白质、类腐殖酸是造成膜孔阻力的主要因素,100 ku以上和3~10 ku的DOC与类芳香族蛋白质、类芳香族蛋白质II以及溶解性微生物代谢类蛋白质是造成滤饼层阻力的主要因素。

参考文献:

- [1] 李圭白,杨艳玲. 第三代城市饮用水净化工艺——超滤为核心技术的组合工艺[J]. 给水排水, 2007, 33(4):1.
LI Guibai, YANG Yanling. Third generation urban drinking water treatment technology—ultrafiltration as core technology of combination processes [J]. Water & Wastewater Engineering, 2007, 33(4): 1 (in Chinese).
- [2] 纪洪杰,于海宽,沈裘昌,等. 大型浸没式超滤膜水

厂的设计及运行[J]. 中国给水排水, 2013, 29(18): 42-47.

- JI Hongjie, YU Haikuan, SHEN Qiuchang, *et al.* Design and operation of large immersed ultrafiltration membrane system in waterworks [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(18): 42-47 (in Chinese).
- [3] LEE N, AMY G, CROUÉ J P, *et al.* Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF) [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 261(1/2): 7-16.
- [4] LE-CHECH P, LEE E K, CHEN V. Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters [J]. Water Research, 2006, 40(2): 323-330.
- [5] SHI X F, TAL G, HANKINS N P, *et al.* Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 1: 121-138.
- [6] 顾宇人,曹林春,陈春圣,等. 超滤膜法短流程工艺在南通市芦泾水厂提标改造工程中的应用[J]. 给水排水, 2010, 36(11):9-15.
GU Yuren, CAO Linchun, CHEN Chunsheng, *et al.* Application of the shortened ultra-filtration membrane process in Lujing Water Treatment Plant upgrading reconstruction project in Nantong City [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(11): 9-15 (in Chinese).
- [7] 李圭白,瞿芳术. 城市饮用水净化超滤水厂设计若干新思路[J]. 给水排水, 2015, 41(1): 1-3.
LI Guibai, QU Fangshu. Some new ideas for design of urban drinking water purification ultrafiltration plant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 41(1): 1-3 (in Chinese).
- [8] HUANG H, SCHWAB K, JACANGELO J G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3011-3019.

作者简介:于海宽(1980—),男,内蒙古兴和人,博士,讲师,主要研究方向为饮用净水厂膜法水处理技术。

E-mail:yhk_123@qq.com

收稿日期:2020-12-25

修回日期:2021-03-20

(编辑:刘贵春)