

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.21.008

纳滤组合工艺应对微污染原水中试研究

陈寿彬

(福州城建设计研究院有限公司, 福建 福州 350000)

摘要: 为应对日趋严重的水污染问题,更好地保障饮用水水质安全,针对福州地区微污染水源,探索了以纳滤为核心的组合工艺实际应用情况,考察了组合工艺的处理效果并开展了运行优化研究。结果表明,纳滤组合工艺在该水源水质情况下适应性及稳定性较强,能够保障长期供水安全。整体工艺出水的各项水质指标均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的要求。试验期间出水浊度保持在0.04~0.10 NTU之间,出水氨氮浓度<0.025 mg/L。与原水相比,UV₂₅₄和COD_{Mn}的平均去除率分别为93.16%和70.55%,电导率和溶解性总固体(TDS)的平均去除率分别为96.60%和96.38%。典型溶解性有机物中类腐殖质的去除率为99.9%,溶解性微生物代谢产物的去除率为78.1%,芳香类蛋白质因其存在的部分极小分子质量物质无法被完全截留,去除率仅为40.3%。纳滤工艺经响应面模型优化后采用的运行压力为0.5 MPa、回收率为67%,能实现97.6%的高电导率去除率及0.45 kW·h/m³的产水电耗,在该水质情况下更适用于组合工艺的稳定运行。

关键词: 微污染原水; 纳滤; 组合工艺; 处理效果; 运行优化

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)21-0048-06

A Pilot Study on Combined Nanofiltration Process for Treating Micro-polluted Raw Water

CHEN Shou-bin

(Fuzhou City Construction Design & Research Institute Co. Ltd., Fuzhou 350000, China)

Abstract: To address the increasingly severe issue of water pollution and to enhance the safety of drinking water quality, a pilot test was conducted to explore the practical application of a combined process centered on nanofiltration for treating micro-polluted water from a water source in Fuzhou. The treatment efficacy of the combined process was evaluated, and an optimization study for its operation was performed. The combined nanofiltration process demonstrated robust adaptability and stability in response to the source water quality in Fuzhou, ensuring long-term safety of the water supply. All water quality indicators of the overall process effluent met the limits specified in *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2022). Throughout the testing period, the turbidity of the effluent was consistently maintained within a range of 0.04 NTU to 0.10 NTU, while the ammonia nitrogen in the effluent remained below 0.025 mg/L. In comparison to raw water, the average removal efficiencies of UV₂₅₄ and COD_{Mn} were 93.16% and 70.55%, respectively, while the average removal efficiencies for conductivity and TDS reached 96.60% and 96.38%, respectively. In typical dissolved organic matters, the removal efficiency of humic substances reached 99.9%, while the removal efficiency of dissolved microbial metabolites was 78.1%. Conversely, the removal efficiency of aromatic proteins was only 40.3%, attributed to the presence of certain extremely low molecular weight compounds that could not be entirely retained. Following optimization through the

response surface model (operation pressure of 0.5 MPa and recovery efficiency of 67%), the nanofiltration process could achieve a remarkable conductivity removal efficiency of 97.6% and a power consumption in water production of $0.45 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$, making it particularly suitable for the stable operation of the combined process.

Key words: micro-polluted raw water; nanofiltration; combined process; treatment performance; operation optimization

近年来,水污染问题越来越严重,经济的快速发展也使得人们对高品质饮用水的追求不断提升,饮用水水质标准也在不断更新提高^[1]。如何安全、有效地处理水源水以达到饮用水标准,从而为城市居民提供优质饮用水成为了人们关注的问题,这也推动着水处理工艺的更新换代。膜处理工艺作为高效、安全的技术被广泛应用于水处理工程中^[2-3]。

以纳滤为核心构建的多段组合工艺在水处理方面具有传统工艺所不具备的优点,能够去除水中的各类有机物和无机物,所以被广泛应用于复杂水质的处理工程中^[4-6]。然而水质情况的日益复杂和差异化使得单一的处理工艺难以满足水处理的要求^[7]。微污染原水是指受到有机物污染、部分水质指标超过《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类水的水体。该水体中有机物、氨氮、磷等污染程度较低,但污染物种类较多,水质较复杂,处理要求较高。笔者以福州地区的微污染水源水为研究对象,搭建了以纳滤为核心的膜处理组合工艺,通

过实地中试研究,探索纳滤组合工艺对该水源水的实际处理效果,并通过响应面优化方法确定了合适的参数选择,旨在为水厂膜深度处理工艺的改造提供指导,同时为膜工艺的运行管理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置

中试工艺流程如图1所示。该工艺主体为原水-絮凝-电气浮-砂滤-超滤-纳滤-出水。预处理采用一体化的絮凝-电气浮装置以实现连续快速处理。后续出水经3层石英砂滤料组成的机械过滤器和 $50 \mu\text{m}$ 膜孔径的精密过滤器处理后进入核心双膜工艺部分。超滤采用错流过滤方式,两支膜并联安装,产水通量 $\geq 50 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,膜丝为高透水率、高机械强度的PVDF中空纤维膜丝,其公称孔径为 $0.03 \mu\text{m}$ 。纳滤的两支膜串联安装,为卷式膜,膜孔径为 $7\sim 14 \text{ nm}$,膜单元面积为 $37.2 \text{ m}^2/\text{支}$,运行pH范围为 $3\sim 10$,正常使用时压力范围为 $0.48\sim 0.69 \text{ MPa}$,单支膜的产水量为 $1.1 \text{ m}^3/\text{h}$ (25°C)。

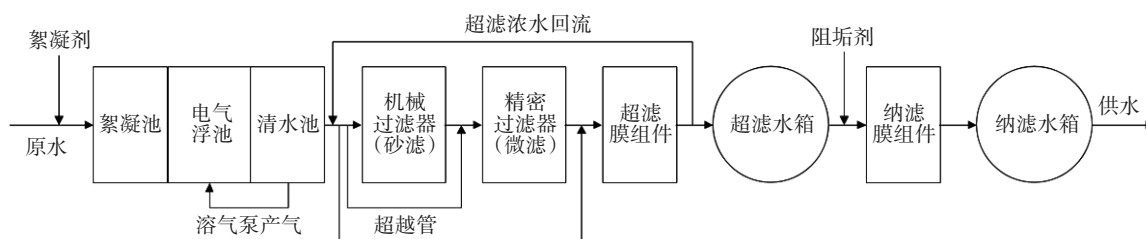


图1 中试工艺流程

Fig.1 Flow chart of pilot-scale test

1.2 原水水质

中试装置安装于福州某水厂取水口附近,原水取自福州市中心城区南侧乌龙江,取水口位于城门镇浚边村乌龙江边,处于下游的位置。现场进水水质如下:浊度为 $17.48\sim 37.50 \text{ NTU}$ 、氨氮为 $0.090\sim 0.207 \text{ mg/L}$ 、 UV_{254} 为 $0.026\sim 0.056 \text{ cm}^{-1}$ 、 COD_{Mn} 为 $1.82\sim 4.18 \text{ mg/L}$ 、电导率为 $66.9\sim 112.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、溶解性总固体(TDS)为 $19.0\sim 45.0 \text{ mg/L}$ 、氯离子为 $0\sim 10$

mg/L 。同时,该原水中还存在嗅味物质、药品及个人护理品(PPCPs)、痕量有机物、铁和锰等污染物。总体而言,该水源存在轻微污染情况。

1.3 分析项目及方法

浊度采用台式浊度仪测定;pH采用便携式pH测定仪测定;电导率采用电导率测定仪测定;TDS采用便携式TDS测定仪测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定; COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾滴定法测定;

UV₂₅₄采用紫外可见分光光度计测定;荧光有机物采用三维荧光光谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 对浊度和氨氮的去除效果

各工艺单元对浊度的去除效果如图2所示。可以看出,原水浊度在17.48~37.50 NTU之间,较为稳定。各工艺单元对浊度的去除效果同样较为稳定,电气浮、砂滤和超滤对浊度的平均去除率分别达到41.57%、91.62%和99.61%。而经核心的纳滤单元进一步处理后,能够将出水浊度降低至0.1 NTU以下,且能保证出水浊度在0.04~0.10 NTU之间,去除率稳定达到99.5%以上。长期运行过程中未出现出水浊度超标的情况,也表明该组合工艺对浊度有长期稳定有效的去除效果。

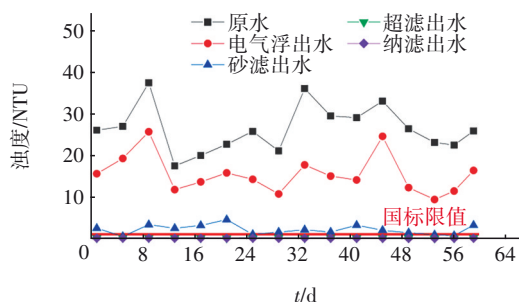


图2 各工艺单元对浊度的去除效果

Fig.2 Turbidity removal effect of each process unit

各工艺单元对氨氮的去除效果如图3所示。

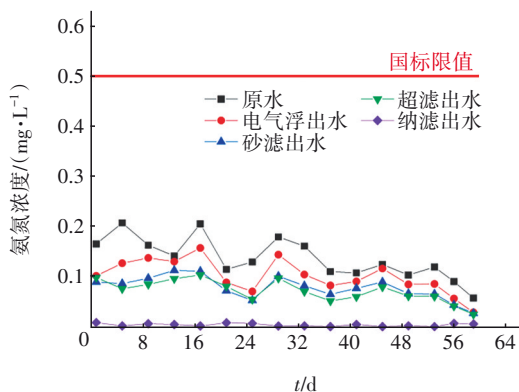


图3 各工艺单元对氨氮的去除效果

Fig.3 Ammonia nitrogen removal effect of each process unit

从图3可以看出,原水氨氮浓度普遍在0.090~0.207 mg/L之间,特殊情况出现0.057 mg/L的极小值,波动相对较为稳定。而国家饮用水标准对氨氮的要求并不严格,要求限值仅为0.5 mg/L,对于试验水质的微污染情况,仅从单一氨氮指标上看,其所

带来的饮用水安全风险较低。纳滤工艺对氨氮表现出极强的去除效果,出水氨氮浓度稳定在0.025 mg/L以下,低于检出限,去除率接近100%。长期运行过程中出水氨氮浓度未出现任何超标现象,也表明该组合工艺能长期稳定有效地去除氨氮。

2.2 对UV₂₅₄和COD_{Mn}的去除效果

各工艺单元对UV₂₅₄的去除效果如图4所示。国家饮用水标准中并未明确规定UV₂₅₄的限值要求,但UV₂₅₄作为TOC等有机物指标的替代参数,能够较好地反映有机物浓度的变化。从图4可知,膜前预处理工艺对UV₂₅₄的平均去除率可以达到54.65%。纳滤对UV₂₅₄有较强的去除效果,出水UV₂₅₄为0.001~0.005 cm⁻¹,平均去除率达到93.16%。

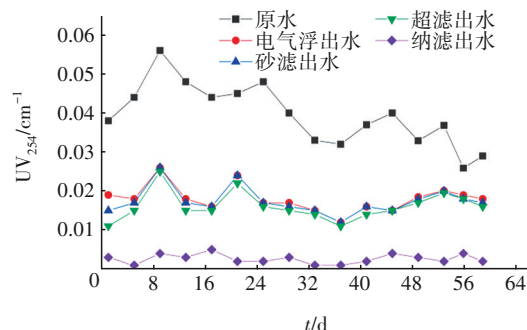


图4 各工艺单元对UV₂₅₄的去除效果

Fig.4 UV₂₅₄ removal effect of each process unit

图5为各工艺单元对COD_{Mn}的去除效果。可以看出,组合工艺进水COD_{Mn}浓度为1.82~4.18 mg/L,存在一定的超标现象。除超滤工艺外,各工艺单元的出水COD_{Mn}浓度均有一定程度的下降,表明其对COD_{Mn}有一定的去除效果。纳滤的出水COD_{Mn}浓度在0.31~1.88 mg/L,平均去除率达到70.55%。

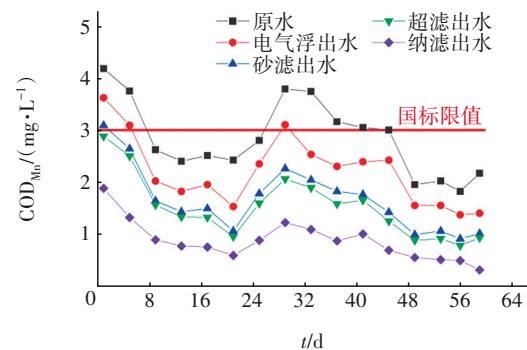


图5 各工艺单元对COD_{Mn}的去除效果

Fig.5 COD_{Mn} removal effect of each process unit

长期运行过程中,出水UV₂₅₄和COD_{Mn}两项有机物相关指标均未出现超标现象,表明该纳滤组合工

艺在该水源情况下对 UV_{254} 及 COD_{Mn} 具有稳定的去除效果,能够保障出水水质安全。

2.3 对电导率和TDS的去除效果

水中无机盐离子含量通常采用电导率及TDS进行衡量。各工艺单元对电导率和TDS的去除效果如图6所示。可以看出,试验期间进水电导率为66.9~112.3 $\mu S/cm$,平均TDS为39.3 mg/L。仅纳滤对该两项指标有显著的去除效果,其余各工艺单元出水中的两项指标基本没有变化,这也与如今水厂普遍遇到的常规工艺难以有效应对无机污染情况相符。纳滤膜具有的筛分、溶解扩散和电荷排斥效应等多项分离作用,使其能够有效去除二价和多价离子以及部分单价离子等,表现为电导率的有效下降。纳滤出水中平均电导率和TDS分别仅为3.08 $\mu S/cm$ 和1.25 mg/L,平均去除率分别达到96.60%和96.38%。由此表明,纳滤组合工艺对水源水中的无机污染物有较好的去除效果。

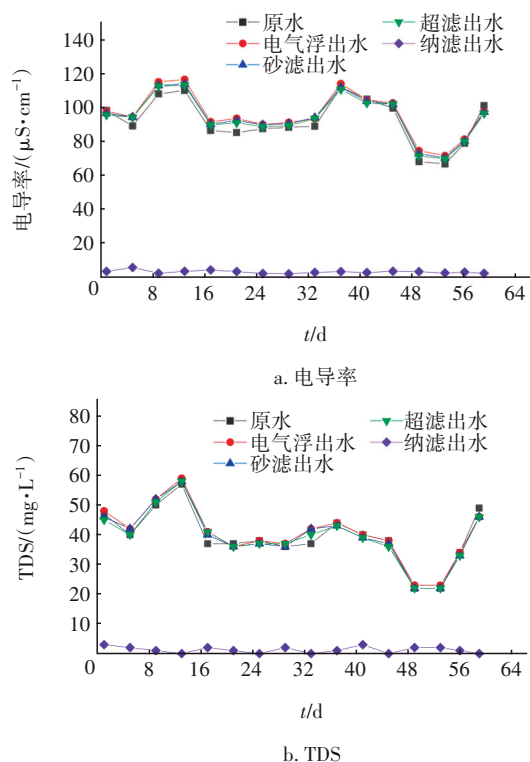


图6 各工艺单元对电导率和TDS的去除效果

Fig.6 Conductivity and TDS removal effect of each process unit

2.4 对荧光有机物的去除效果

通过三维荧光光谱可以表征水体中天然有机物(NOM)的荧光特性,以此考察纳滤组合工艺对溶

解性有机物的去除效果。并进一步通过荧光区域积分(FRI)分区法定量研究了组合工艺各单元出水荧光光谱的荧光区域积分,以更加明确组合工艺各单元对溶解性有机物的去除贡献。图7为各工艺单元出水荧光区域积分及去除率。可知,芳香类蛋白质的整体去除效果较差,电气浮、超滤和纳滤的积分标准体积分别下降了9.2%、18.1%和40.3%;对于原水中含量较少的溶解性微生物代谢产物,电气浮、超滤和纳滤的积分标准体积分别下降了28.1%、36.3%和78.1%;对类腐殖质的去除效果最优,电气浮、超滤和纳滤的积分标准体积分别下降了46.0%、48.5%和99.9%,基本实现完全去除。总体而言,组合工艺对荧光有机物的去除能力较优,能够保障出水水质。

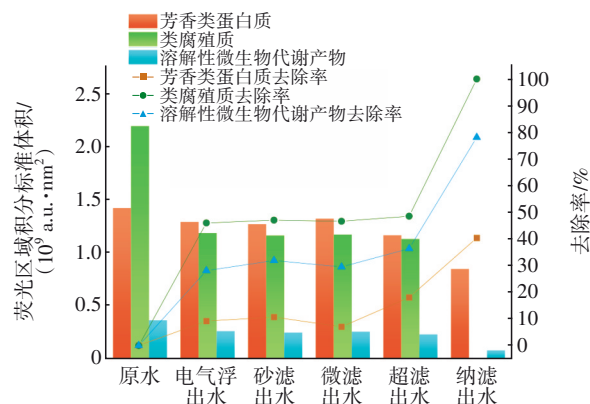


图7 各工艺单元出水荧光区域积分及去除率

Fig.7 Fluorescence region integration and removal efficiency of each process unit

2.5 纳滤工艺运行优化

2.5.1 响应面模型的建立

为确定纳滤在处理实际水源水时的最佳运行参数,利用 Design Expert 软件的 Central Composite Design (CCD) 方法对纳滤进行响应面试验设计。选择运行压力作为影响因素A,回收率作为影响因素B,根据设备实际情况控制设计的两因素数值分别为0.5~0.9 MPa和45%~85%。以产水电耗C和电导率去除率D作为响应值,试验结果见表1。根据试验数据和响应面模型进行分析,得到产水电耗和电导率去除率对运行压力和回收率的二次多项式回归方程,分别见式(1)和式(2)。

$$C = 1.465 + 0.436A - 0.030B + 6.374 \times 10^{-3}AB - 0.240A^2 + 1.39 \times 10^{-4}B^2 \quad (1)$$

$$D = 89.628 + 7.122A + 0.221B + 0.113AB - 8.597A^2 - 2.690 \times 10^{-3}B^2 \quad (2)$$

表 1 响应面试验设计情况

Tab.1 Response surface test design

组别	A /MPa	B/%	C/(kW·h·m ⁻³)	D/%
1	0.50	65.00	0.471 1	97.588 4
2	0.70	45.00	0.789 7	98.769 1
3	0.70	65.00	0.573 1	98.057 1
4	0.70	65.00	0.580 4	98.778 9
5	0.70	65.00	0.581 0	98.841 5
6	0.84	50.86	0.764 2	98.322 5
7	0.70	65.00	0.578 9	98.658 9
8	0.70	85.00	0.482 7	96.241 8
9	0.70	65.00	0.575 6	98.438 8
10	0.84	79.14	0.580 9	97.764 2
11	0.90	65.00	0.671 1	98.887 1
12	0.56	50.86	0.640 2	98.323 9
13	0.56	79.14	0.405 9	96.863 2

2.5.2 模型方差分析

表 2 和表 3 分别为产水电耗和电导率去除率响应面回归模型的方差分析结果。可以看出,两个响应面模型的 $P < 0.01$, 即均为极显著,说明回归模型可靠,能够用于纳滤工艺单元的参数优化。在产水电耗回归模型中,一次项 A 、 B 对产水电耗的影响达到极显著水平 ($P < 0.01$),交互项 AB 和二次项 B^2 的影响也达到极显著水平 ($P < 0.01$),二次项 A^2 的影响达到显著水平 ($P < 0.05$);电导率去除率回归模型中,一次项 B 对电导率去除率 D 的影响达到极显著水平 ($P < 0.01$),一次项 A 达到显著水平 ($P < 0.05$),二次项 B^2 的影响也达到极显著水平 ($P < 0.01$),而交互项 AB 和二次项 A^2 无显著影响。

表 2 产水电耗响应面模型方差分析结果

Tab.2 Variance analysis results of response surface model for power consumption

项目	自由度	平方和	均方	F 值	P 值
模型	5	0.139 5	0.027	1 077.08	$< 0.000 1$
A	1	0.042 3	0.062	1 633.44	$< 0.000 1$
B	1	0.090 7	0.067	3 501.14	$< 0.000 1$
AB	1	0.7×10^{-3}	1.208×10^{-3}	25.09	0.001 5
A^2	1	0.2×10^{-3}	1.057×10^{-3}	6.18	0.041 9
B^2	1	5.3×10^{-3}	2.837×10^{-3}	206.41	$< 0.000 1$
残差	7	0.2×10^{-3}	1.045×10^{-3}		
失拟项	3	0.1×10^{-3}	2.424×10^{-3}	3.92	0.109 9
纯误差	4	0	0		
总和	12	0.14			

表 3 电导率去除率响应面模型方差分析结果

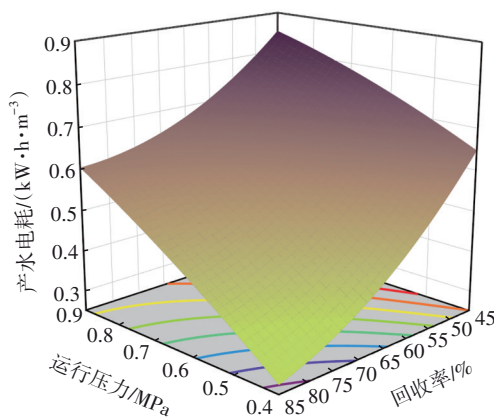
Tab.3 Variance analysis results of response surface model for conductivity removal efficiency

项目	自由度	平方和	均方	F 值	P 值
模型	5	7.14	1.43	12.15	0.002 4
A	1	0.94	0.94	7.97	0.025 7
B	1	3.91	3.91	33.30	0.000 7
AB	1	0.20	0.20	1.73	0.229 5
A^2	1	0.21	0.21	1.75	0.227 3
B^2	1	2.01	2.01	17.15	0.004 3
残差	7	0.82	0.12		
失拟项	3	0.42	0.14	1.38	0.370 5
纯误差	4	0.40	0.10		
总和	12	7.96			

产水电耗及电导率去除率响应面模型的决定系数 R^2 分别为 0.998 7 和 0.896 7,说明拟合程度良好;校正决定系数 $AdjR^2$ 分别为 0.997 8 和 0.822 9,也能够表明预测值与实际值具有较高的相关性。综合而言,响应面模型及回归方程与实际试验较为吻合,响应面分析结果具有参考意义。

2.5.3 最优参数选择

通过软件分析,得到不同运行压力、回收率和归一化综合指标下的三维响应面结果,如图 8 所示。可以看出,对于纳滤的产水电耗,基本呈随运行压力增加和回收率降低而逐渐增大的变化趋势;而对于纳滤的电导率去除率,在运行压力和回收率的变化过程中呈现先升后降的变化趋势。单一响应值难以有效且合理地确定纳滤的最优运行参数选择。根据实际运行要求,运行参数选择应当综合产水电耗及污染物去除效果,以产水电耗最低及代表性的电导率去除率最高为目标。



a. 产水电耗

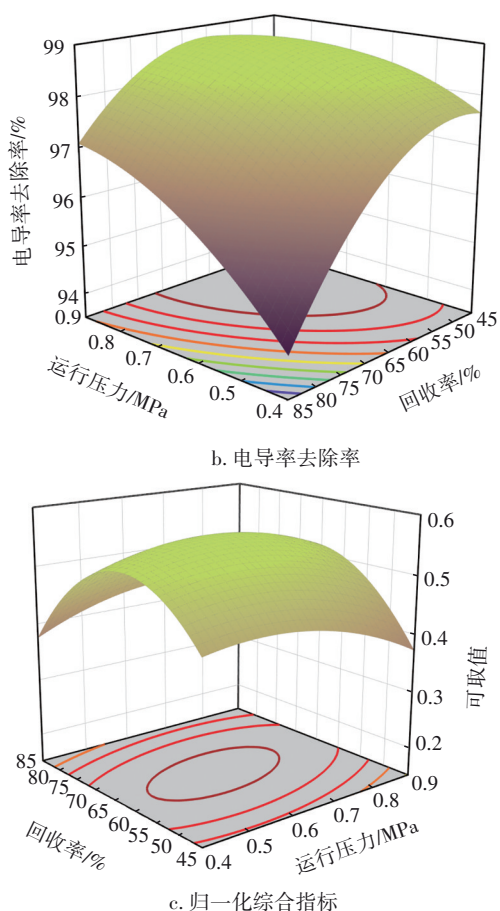


图8 三维响应面结果

Fig.8 Results of three-dimensional response surface

图8(c)显示了对两个响应值进行归一化分析后得到的三维响应面结果。在不同的合理参数范围内得到多组最优的参数选择,最终根据设备操作条件及实际情况等确定最优参数如下:运行压力为0.5 MPa、回收率为67%,在此条件下平均产水电耗为0.45 kW·h/m³,平均电导率去除率为97.6%。

3 结论

① 纳滤组合工艺能够有效应对福州地区微污染水源水质情况,出水浊度低于0.1 NTU,氨氮、电导率和TDS基本被完全去除,对UV₂₅₄和COD_{Mn}也具有稳定的去除效果,各项水质指标均能满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的要求。

② 该水源地原水中荧光有机物以芳香类蛋白质和类腐殖质为主,纳滤组合工艺对芳香类蛋白质、溶解性微生物代谢产物和类腐殖质3类主要的NOM分别能够实现40.3%、78.1%和99.9%的高效去除。

③ 通过响应面模型分析发现,纳滤工艺运行压力和回收率会对实际运行产生一定影响。该水源条件下运行压力为0.5 MPa、回收率为67%,在实际运行中平均产水电耗为0.45 kW·h/m³,平均电导率去除率可达到97.6%,更有利于组合工艺的稳定运行。

参考文献:

- [1] WANG T, SUN D L, ZHANG Q, *et al.* China's drinking water sanitation from 2007 to 2018: a systematic review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143923.
- [2] NASIR A M, ADAM M R, KAMAL S N E A M, *et al.* A review of the potential of conventional and advanced membrane technology in the removal of pathogens from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120454.
- [3] GOH P S, WONG K C, ISMAIL A F. Membrane technology: a versatile tool for saline wastewater treatment and resource recovery [J]. *Desalination*, 2022, 521: 115377.
- [4] SILVA S C D, MORAVIA M C S A, COUTO C F. Combined process of ultrafiltration and nanofiltration for vinasse treatment with and without pre-coagulation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101326.
- [5] AMARAL M C S, GROSSI L B, RAMOS R L, *et al.* Integrated UF-NF-RO route for gold mining effluent treatment: from bench-scale to pilot-scale [J]. *Desalination*, 2018, 440: 111-121.
- [6] SUN X F, WANG C W, LI Y B, *et al.* Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes[J]. *Desalination*, 2015, 355: 68-74.
- [7] HU Y R, JIANG L, SUN X Y, *et al.* Risk assessment of antibiotic resistance genes in the drinking water system [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 800: 149650.

作者简介:陈寿彬(1978—),男,福建福州人,工学学士,高级工程师,主要从事市政给水工程设计工作。

E-mail:69440443@qq.com

收稿日期:2023-09-20

修回日期:2023-10-10

(编辑:任莹莹)