

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.21.011

某工业水厂用水端反渗透膜堵塞原因及对策

郑效旭^{1,2}, 邵志平³, 邢朝阳⁴, 朱红斌³, 童晓静⁴, 杨阳^{1,2},
黄振华^{1,2}, 张旭坡^{1,2}, 吴俊辉², 张亮², 王靖霖^{1,2}, 王东升^{1,2},
徐圣君^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 长三角<义乌>生态环境研究中心, 浙江 义乌 322000; 3. 浙江省义乌市水务局, 浙江 义乌 322000; 4. 金华市生态环境应急与监控中心, 浙江 金华 321000)

摘要: 义乌市某工业水厂出水水质较差,用水端反渗透膜堵塞频繁。基于此,提出了近期结合远期的改造运行方案,以延长膜堵塞周期。通过分析膜堵塞物的元素成分,发现有机物的主要元素C、O、N、P的占比分别为35.62%、32.64%、27.08%、0.76%,四种元素总占比高达96.10%,因此有机物是膜堵塞的主要原因。近期方案使用活性炭结合曝气生物滤池的联合工艺,总有机碳(TOC)去除率可达33.85%。远期方案增加预臭氧-活性炭-后臭氧(沉后)-活性炭工艺,TOC去除率可进一步提高至50%左右。该方案综合了近期与远期的运行策略,既满足了应急处理的需求,又达到了长期稳定运行的目标,可为实际工程中其他工业水厂出现类似现象提供技术经验。

关键词: 工业水厂; 膜堵塞; 粉末活性炭; 预臭氧; 后臭氧

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)21-0067-06

Reasons and Countermeasures for Reverse Osmosis Membrane Fouling at Water End of an Industrial Water Plant

ZHENG Xiao-xu^{1,2}, SHAO Zhi-ping³, XING Zhao-yang⁴, ZHU Hong-bin³,
TONG Xiao-jing⁴, YANG Yang^{1,2}, HUANG Zhen-hua^{1,2}, ZHANG Xu-po^{1,2},
WU Jun-hui², ZHANG Liang², WANG Jing-lin^{1,2}, WANG Dong-sheng^{1,2},
XU Sheng-jun^{1,2}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Yangtze River Delta Research Center for Eco-Environmental Sciences <Yiwu>, Yiwu 322000, China; 3. Zhejiang Yiwu Municipal Water Affairs Bureau, Yiwu 322000, China; 4. Jinhua Ecological Emergency Response and Monitoring Center, Jinhua 321000, China)

Abstract: The effluent quality of an industrial water plant in Yiwu City is substandard, and the reverse osmosis membrane at the water end is clogged frequently. On this basis, the paper proposed a short-term combined with long-term operation plan to prolong the membrane fouling period. By analyzing the elemental composition of the membrane-fouling material, it was discovered that the main elements of organic matter, namely C, O, N, and P, accounted for 35.62%, 32.64%, 27.08%, and 0.76% respectively,

基金项目: 国家自然科学基金资助重点项目(52030003)

通信作者: 徐圣君 E-mail: sjxu@rcees.ac.cn

and the total proportion of these four elements was as high as 96.10%. Therefore, organic matter was the primary cause of membrane fouling. In the short-term operation plan, the combined process of activated carbon and biological aerated filter was employed, and the removal efficiency of TOC reached 33.85%. In the long-term operation plan, the process of pre-ozonation-activated carbon-post-ozonation (post-precipitation) -activated carbon was incorporated, and the TOC removal efficiency could be further elevated to approximately 50%. This plan integrated the short-term and long-term operational strategies, not only fulfilling the requirements of emergency treatment but also attaining the objective of long-term stable operation, which could offer technical experience for other industrial water plants with similar phenomena in actual projects.

Key words: industrial water plant; membrane fouling; powdered activated carbon; pre-ozonation; post-ozonation

义乌属于典型的资源型、水质型缺水城市,人均水资源占有量为442 m³,仅为浙江省人均水平的1/4。为了优化水资源配置,节约优质水资源,义乌市采用了分质供水的措施,优质水库水用于保障居民饮用水,水质成分复杂的江水和工业水则用于保障工业用水,此方法能大大减轻自来水管网的供水压力。义乌市某工业水厂是一座用于保障工业用水的水厂,该水厂采用了曝气生物滤池(未运行)-混凝沉淀-过滤工艺,对义乌江水进行净化。预计每年可置换出1 600×10⁴ m³的优质水,将大幅缓解自来水厂供水压力,保障义乌市经济可持续发展。

一些用水端(例如太阳能电池生产工厂)企业对水质要求较高,需要满足硬度(以CaCO₃计)<2 mg/L、总有机碳(TOC)<0.5 mg/L。企业通常会使用超滤-反渗透双膜系统对进水进行二次处理,经过反渗透的出水硬度低于1 mg/L,且TOC浓度也低于0.5 mg/L,满足了企业对生产用水水质的要求。然而,水厂实际出水硬度(100 mg/L左右)和TOC都偏高,且TOC浓度甚至超出了反渗透系统的进水阈值(3 mg/L),使得膜堵塞频繁发生,反渗透膜清洗频率由原本的6个月一次增至1个月一次,严重影响了反渗透膜的性能及使用寿命。

针对上述问题对水厂处理工艺进行升级改造,启用原工艺曝气生物滤池,并增加粉末活性炭应急处理方法,以临时改善出水水质。考虑到长期稳定运行的需求,计划将原有应急处理系统改造成预臭氧-活性炭-后臭氧-活性炭联合工艺,进一步降低用水端反渗透膜堵塞频率。该改造方案可为其他大型工业水厂的升级改造提供参考。

1 水厂概况

1.1 工艺流程

图1为义乌市某工业水厂的工艺流程。义乌江水依次经曝气生物滤池(未运行)、混凝沉淀池、V型砂滤池、清水池后进入送水泵房,二级处理采用超滤-反渗透双膜处理工艺。

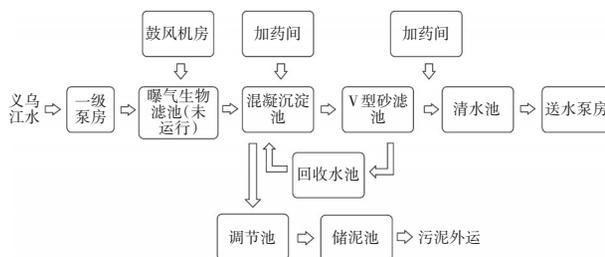


图1 义乌市某工业水厂工艺流程

Fig.1 Process flow of industrial water plant in Yiwu

1.2 水厂出水水质

该工业水厂出水水质与自来水仍存在较大的差距(见表1),但相比于义乌江水,氨氮和总磷浓度已大幅下降,TOC、总氮和硬度略微下降,pH和电导率则无明显变化。

表1 义乌市某工业水厂各工艺段和自来水的水质

Tab.1 Water quality of each process section of industrial water plant and tap water in Yiwu

项目	pH	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	TOC/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	总磷/ (mg·L ⁻¹)	硬度/ (mg·L ⁻¹)
义乌江水	7.64	553	3.91	0.60	5.32	0.13	106
沉淀池出水	7.62	550	3.51	0.13	4.85	0.08	93
砂滤池出水	7.61	551	3.40	0.08	4.76	0.03	93
出厂水	7.59	548	3.38	0.08	4.73	0.03	93
自来水	7.72	50	1.38	0	1.24	0	16

1.3 膜组件水垢分析

在采用膜组件对该水厂净化后出水进行二级处理时,频繁出现反渗透膜堵塞(1次/月)问题。根据表1数据,推断原水中较高的硬度和TOC浓度可能是膜垢形成的主要原因。鉴于此,采用能量色散X射线光谱仪(EDX)检测反渗透膜垢样品,结果如表2所示。

表2 反渗透膜垢元素组成

Tab.2 Elemental composition of reverse osmosis membrane scale %

项目	质量百分比	置信数值	原子百分比
C	29.24	0.99	35.62
O	35.69	0.64	32.64
Na	2.97	0.08	1.89
Mg	0.77	0.04	0.47
Ca	2.09	0.06	0.76
Fe	0.20	0.06	0.05
Al	0.19	0.03	0.10
Si	0.48	0.03	0.25
P	1.61	0.05	0.76
S	0.84	0.04	0.38
N	25.93	0.80	27.08
Mn	0.01	0.05	0

从EDX的分析结果可知,C、O、N、P四种元素的原子百分比分别为35.62%、32.64%、27.08%和0.76%,总占比高达96.10%,说明膜垢的主要成分为有机物。而造成出水中有机物浓度较高的原因有两个,一是水厂内可以去除部分有机物的曝气生物滤池目前没有运行,二是水厂中缺少其他去除有机物的工艺设备。

膜垢中还存在少量的Ca元素,这说明CaCO₃或者CaSO₄可能也是造成膜堵塞的原因之一。此外,Fe、Si、Al等也可导致膜堵塞,但是这3种元素的占比都很低,最高的Si原子占比也仅为0.25%,因此并不能对反渗透膜的正常运行构成威胁。综上所述,膜堵塞的主要原因为有机物,并且Ca沉淀也有一定的影响。

2 工艺改造方案

2.1 近期应急及远期改造方案

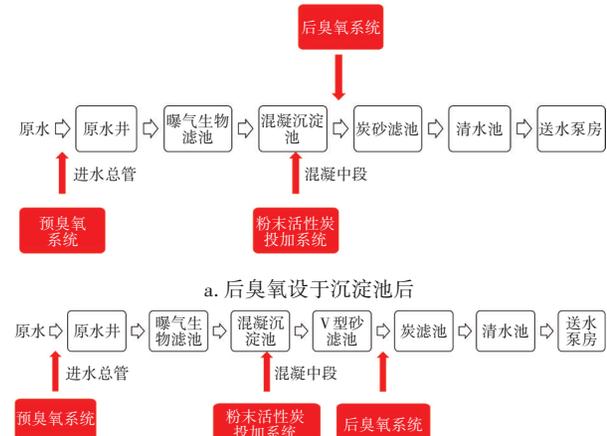
为尽快提升水质,近期方案采用工程实际应用的方式验证,结合该水厂现有构筑物进行工艺改造,即启用曝气生物滤池和粉末活性炭投加系统,工艺流程如图2所示。



图2 近期改造方案

Fig.2 Short-term improvement plan

远期方案采用实验室验证方式,在近期方案的基础上,增加预臭氧和后臭氧-活性炭工艺。后臭氧投加点位可以选择在沉淀池后或者V型砂滤池后,工艺流程如图3所示。



b. 后臭氧设于V型砂滤池后

图3 远期改造方案

Fig.3 Long-term improvement plan

2.2 近期改造工程运行

为了能短时间降低出水中有机物浓度和硬度,决定实施投加粉末活性炭的应急方案。活性炭是一种优质多孔材料,其表面积高达700~1 600 m²/g^[1],具有极强的吸附能力,分为物理吸附、化学吸附及离子交换吸附3种类型^[2]。吸附污染物的主要作用点是微孔,其内表面积占到活性炭总面积的95%以上,吸附特性受细孔构造与活性炭表面化学特性的影响。

通常粉末活性炭投加点可设在吸水井、混凝段和滤池前端的位置。当吸水井为投加点时,会存在与后续混凝工艺竞争去除有机物的问题,且会造成投加量增加,不利于节约成本。当投加点为滤池前端时,会出现活性炭穿透、堵塞滤料层和滤池过滤周期缩短等问题,降低了出水水质^[3]。而当活性炭吸附和混凝工艺协同作用时,粉末活性炭负责吸附小分子有机物,混凝则负责去除水中分散的杂质及大分子有机物^[4],能够有效降低水中有机物浓度。

综合考虑后,决定在混凝段投加粉末活性炭,不同投加点位及用量下各工艺段 TOC 浓度及去除率如表 3 所示。

表 3 活性炭不同投加点位及用量下各工艺段 TOC 浓度及去除率

Tab.3 TOC concentration and removal efficiency of each process section under different adding points and dosages of activated carbon

项目	活性炭用量/ (mg·L ⁻¹)	原水 TOC/ (mg·L ⁻¹)	曝气滤池出水 TOC/ (mg·L ⁻¹)	沉后水 TOC/ (mg·L ⁻¹)	TOC 去除率/ %	出厂水 TOC/ (mg·L ⁻¹)	TOC 总去除率/%	
投加前	0	3.92	3.88	3.31	15.56	3.30	15.82	
混凝前段投加	第 1 天	15	4.04	4.01	3.23	20.04	3.21	20.54
	第 2 天	25	4.73	4.69	3.82	19.24	2.92	38.27
	第 3 天	35	3.99	3.96	3.07	23.06	2.59	35.09
混凝中段投加	第 4 天	25	3.46	3.42	2.38	31.21	2.28	34.10
	第 5 天	25	3.76	3.71	2.49	33.78	2.32	38.30
	第 6 天	25	3.26	3.16	2.19	32.82	2.14	34.36
	第 7 天	25	3.25	3.19	2.15	33.85	2.09	35.69
暂停投加	第 8 天	0	3.39	3.30	2.53	25.37	2.49	26.55
	第 9 天	0	3.24	3.15	2.64	18.52	2.59	20.06

由于原水 TOC>3 mg/L,已经超出反渗透系统进水 TOC 阈值,需要采取活性炭吸附的方式降低 TOC 浓度。1~3 d,活性炭投加点选择在混凝前段,与聚合氯化铝(PAC)和次氯酸钠共同投加;4~7 d,活性炭投加点选择在混凝中段(混凝剂投加后 30~60 s 时)。从 1~3 d 和 4~7 d 的 TOC 去除率可以看出,前者 TOC 去除率最高仅为 23.06%,低于后者约 10%(33.85%)。主要是因为 PAC 对活性炭有着较强的吸附作用,若同时投加势必会导致活性炭利用率的降低,从而造成 TOC 去除率下降^[5]。而在混凝中段投加活性炭,不仅降低了 PAC 对活性炭的吸附效果,且更好地发挥了活性炭对于 TOC 的去除作用^[6]。停止投加活性炭 2 d 后,TOC 去除率降至 18.52%,与未投加时的 TOC 去除水平相似。可见,活性炭的有效期较短,需连续投加才可维持对 TOC 的良好去除效果。

综合来看,粉末活性炭的最佳投加点应设置于混凝的中段,当义乌江水 TOC 超过 3 mg/L 时,开启投加系统,投加量视义乌江水水质动态调节,范围在 15~25 mg/L。此外,同时启用曝气生物滤池以降解可生化有机物,由于微生物富集较为缓慢,短期内对有机物的去除效果并不明显(TOC 最高仅降低

0.1 mg/L),但考虑到长期的作用,生物滤池的启用也很有必要。

2.3 远期改造试验

2.3.1 预臭氧试验

使用原水进行预臭氧试验,考察在水力停留时间(HRT)为 6 min 条件下,臭氧投加量对 TOC 去除效果的影响。结果表明,当臭氧投加量为 0.5、1.0、1.5 mg/L 时,氧化前后的 TOC 浓度分别为 3.61、3.68、3.61 mg/L 和 3.65、3.73、3.67 mg/L。可见,经预臭氧处理后 TOC 浓度有小幅升高,这是因为臭氧将水中部分非溶解性有机物氧化为小分子溶解性有机物,并且在臭氧投加量较低的情况下,不能将有机物彻底氧化为水和二氧化碳,使得反应后水中 TOC 浓度略微升高。

图 4 为原水预臭氧处理前后的三维荧光光谱。其中,区域 T 为芳香类蛋白质,区域 B 为色氨酸类蛋白质。

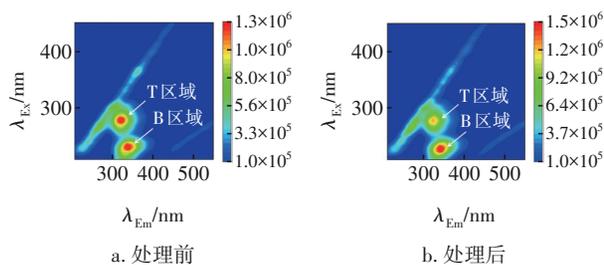


图 4 原水预臭氧处理前后的三维荧光光谱

Fig.4 Three-dimensional fluorescence spectra of raw water before and after pre-ozonation

从图 4 可以发现,经预臭氧处理后芳香类蛋白质的响应强度明显下降,而色氨酸类蛋白质的响应强度则无明显变化,说明臭氧氧化对芳香类蛋白质有更好的去除效果。分析原因,经臭氧处理后,芳香类蛋白质中的碳碳双键断裂,形成亲水性较高的小分子有机物^[7],而色氨酸类蛋白质分子质量较小,故去除效果并不明显。

图 5 为 HRT 和臭氧投加量对原水中类蛋白质去除效果的影响。总体来看,延长 HRT 和增加臭氧投加量均能提高有机物去除率。对比图 5(a)和(b)可以发现,芳香类蛋白质的去除率高于色氨酸类蛋白质,与荧光光谱中的表现一致。当 HRT 为 6 min、臭氧投加量为 1.5 mg/L 时,两种蛋白质的去除率均最高,其中色氨酸类蛋白质去除率为 18.6%,芳香类蛋白质去除率为 53.7%。从实际运行的场地情况

和经济性考虑,当HRT为3 min、臭氧投加量为1.0 mg/L时较合适。

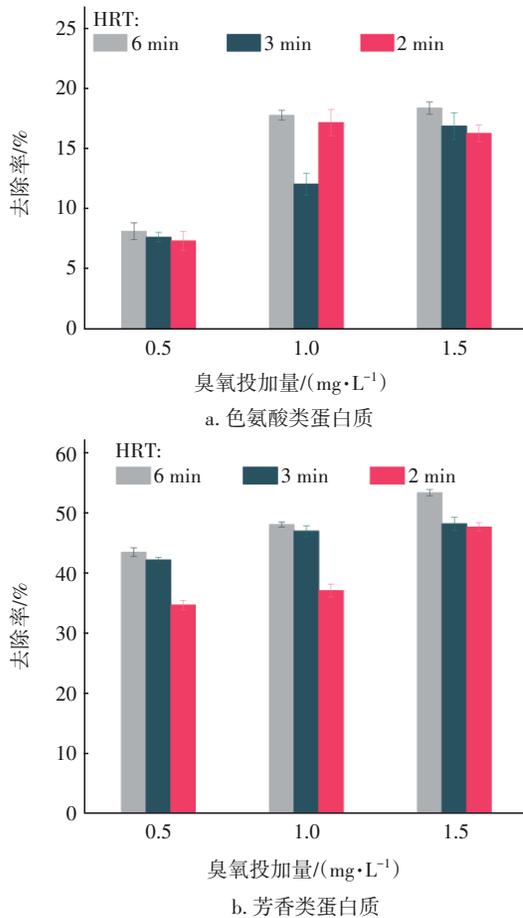


图5 HRT和臭氧投加量对原水中类蛋白质去除效果的影响
Fig.5 Effect of HRT and ozone dosage on protein removal in raw water

2.3.2 后臭氧-活性炭试验

臭氧氧化不仅可以降解某些有机物使其无害化,还可以增加小分子有机物,有助于后续活性炭的吸附作用^[8-9],以达到进一步提高出水水质的目的。因此,臭氧-活性炭工艺有着比各工艺单元单独使用更好的处理效果。图6为预臭氧-活性炭和后臭氧-活性炭对有机物的去除效果。以该水厂原水(义乌江水)、沉后水和滤后水进行臭氧-活性炭试验,试验在200 L水桶中进行,控制臭氧的HRT为3 min、活性炭投加量为30 mg/L、吸附时间为1 h,分析不同臭氧投量下对TOC的去除效果。综合来看,预臭氧-活性炭工艺对TOC的去除效果不明显,且当臭氧投加量低于10 mg/L时,TOC去除率较低。当臭氧投加量为10 mg/L时,经后臭氧-活性炭处理后,沉后水TOC去除率为34%左右,滤后水为32%。

出现上述现象的主要原因是原水中悬浮物较多,一部分臭氧被用于将悬浮物转化为可溶性有机物,而沉后水和滤后水中的悬浮物基本被去除,臭氧将可溶性的大分子有机物氧化成小分子有机物,从而提高了活性炭的吸附效果。预、后臭氧结合活性炭的联合工艺对TOC的去除效果最好,且在臭氧投加量为1~5 mg/L条件下联合工艺(沉后水)中对TOC的去除效果差异较小(TOC去除率为51%~60%)。因此将预臭氧-活性炭-后臭氧(沉后)-活性炭工艺作为远期实际工程运行的方案,结合经济成本考虑,臭氧投加量设为1 mg/L。

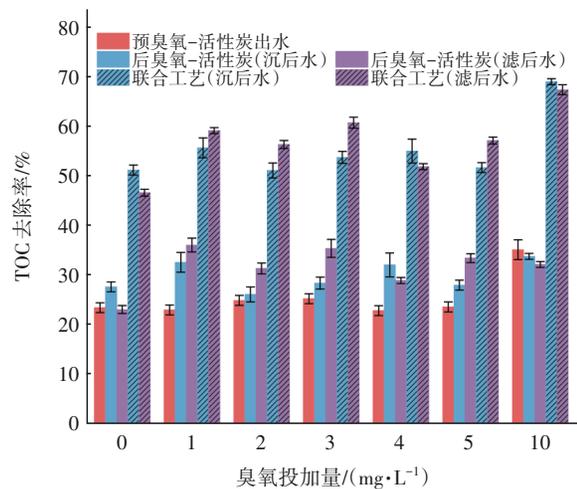


图6 预臭氧-活性炭和后臭氧-活性炭对TOC的去除效果
Fig.6 Removal effect of TOC by pre-ozonation-activated carbon and post-ozonation-activated carbon

3 结论

① 通过EDX分析发现,义乌市某工业水厂出水中有机物浓度和硬度较高,是导致反渗透膜堵塞的主要原因。

② 近期水厂改造方案主要结合水厂现有构筑物,启用曝气生物滤池和粉末活性炭投加系统,TOC去除率可达33.85%。将粉末活性炭投加点设于混凝中段,当TOC浓度超过3 mg/L时,开启投加系统,投加量范围为15~25 mg/L。

③ 远期水厂改造方案采用预臭氧-活性炭-后臭氧(沉后)-活性炭工艺,预臭氧投加点为原水井,后臭氧投加点为沉后水段。联合工艺(沉后水)中可将TOC去除率提高至51%~60%。

参考文献:

[1] 李政剑,石宝友,王东升. 不同粒径粉末活性炭对水

- 中天然有机物吸附性能的比较研究[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4319-4324.
- LI Zhengjian, SHI Baoyou, WANG Dongsheng. Comparative study on adsorption behaviors of natural organic matter by powdered activated carbons with different particle sizes [J]. Environmental Science, 2013, 34(11): 4319-4324(in Chinese).
- [2] 沈娜. 粉末活性炭应急处理原水农药类内分泌干扰物试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 13-14.
- SHEN Na. Emergency Treatment for Pesticide Endocrine Disrupting Chemicals in Source Water by Powdered Activated Carbon [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011: 13-14 (in Chinese).
- [3] 戴爱丽, 徐玲, 胡正信, 等. 应用粉末活性炭处理微污染原水的探讨[J]. 工业水处理, 2005, 25(12): 54-55.
- DAI Aili, XU Ling, HU Zhengxin, *et al.* Approaches to treating micro-contaminated original water with powder activated carbon[J]. Industrial Water Treatment, 2005, 25(12): 54-55(in Chinese).
- [4] 王兵, 王佩洁, 祝伟, 等. 混凝-吸附联用预处理页岩气压裂返排液[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2475-2481.
- WANG Bing, WANG Peijie, ZHU Wei, *et al.* Pre-treating fracturing flow-back fluid of shale gas by coagulation-adsorption [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2475-2481 (in Chinese).
- [5] 王东升, 姜巍, 肖峰, 等. 混凝技术去除水中新兴污染物的研究进展[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7): 3069-3076.
- WANG Dongsheng, JIANG Wei, XIAO Feng, *et al.* Current state of coagulation progress for emerging organic contaminants removal from water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(7): 3069-3076(in Chinese).
- [6] 江新瑜, 吴苏炜, 宣小军, 等. 国内粉末活性炭投加技术在净水厂水处理中的应用[J]. 工业用水与废水, 2020, 51(6): 8-11, 17.
- JIANG Xinyu, WU Suwei, XUAN Xiaojun, *et al.* Application of powder activated carbon addition technology in water treatment of water purification plant in China[J]. Industrial Water & Wastewater, 2020, 51(6): 8-11, 17(in Chinese).
- [7] GUO J N, HU J Y, TAO Y, *et al.* Effect of ozone on the performance of a hybrid ceramic membrane-biological activated carbon process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(4): 783-791.
- [8] 李陈虹. 臭氧-活性炭组合工艺在东南区水厂深度处理中的应用[J]. 福建建筑, 2014(7): 55-57.
- LI Chenhong. The application of advanced treatment by ozonation and activated carbon combined process of southeast water plant in Fuzhou [J]. Fujian Architecture & Construction, 2014(7): 55-57 (in Chinese).
- [9] 袁志彬, 王占生. 臭氧-活性炭工艺在给水处理中的作用研究[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(1): 1-4.
- YUAN Zhibin, WANG Zhansheng. A study of effect of ozone-active carbon process in feed water treatment [J]. Industrial Water & Wastewater, 2005, 36(1): 1-4 (in Chinese).

作者简介: 郑效旭(1990-), 男, 甘肃平凉人, 博士研究生, 主要研究方向为流域水环境治理。

E-mail: zhengxx@rcees.ac.cn

收稿日期: 2022-10-27

修回日期: 2023-02-10

(编辑: 任莹莹)

强化依法治水, 携手共护母亲河