

# 短流程超滤工艺在沙河市水厂的应用研究

韩星航, 张自力, 牛豫海, 赵凤兰

(河北建投水务投资有限公司, 河北 石家庄 050051)

**摘要:** 以浸入式超滤膜为核心的短流程净水工艺,是将混凝预处理、超滤、污泥浓缩和排泥等工序整合在一个构筑物中运行的一项新技术。结合该工艺在河北省沙河市城区水厂的运行,分析了其净化效能及膜污染情况。短流程超滤工艺的出水浊度保持在0.1 NTU以下,对浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 和DOC的平均去除率分别为95.3%、60.5%和26.2%,同时对微生物的去除效果显著,出水水质完全符合饮用水标准。通过扫描电镜和三维荧光对膜污染的形貌和组分进行分析,考察了不同清洗药剂的清洗效果。超滤膜经化学清洗之后跨膜压差明显降低,膜性能的恢复效果十分理想。

**关键词:** 超滤膜; 短流程; 净水效能; 膜污染; 跨膜压差

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0011-05

## Application of Short-process Water Purification Technology with Ultrafiltration Membrane in Shahe Waterworks

HAN Xing-hang, ZHANG Zi-li, NIU Yu-hai, ZHAO Feng-lan

(HCIG Water Investment Co. Ltd., Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:** The short-process water purification technology with immersed ultrafiltration membrane is a new technology which integrates coagulation, ultrafiltration, sludge concentration and discharge in a structure. The operation of the process in Shahe Waterworks was analyzed. The results showed that the turbidity of UF membrane was kept below 0.1 NTU, the average removal rates of turbidity,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  and DOC were 95.3%, 60.5% and 26.2%, respectively. The removal efficiency of the microorganism was significant, and the water quality conformed to the drinking water standard. Moreover, the appearance and composition of membrane fouling were analyzed by SEM and EEM, and the cleaning effect of different cleaning agents was investigated. The TMP was obviously decreased after chemical cleaning, membrane recovery effect was significant.

**Key words:** ultrafiltration membrane; short-process; purification efficiency; membrane fouling; TMP

随着经济的发展,水体污染愈发严重,传统饮用水处理工艺已不能满足居民生产生活用水对水质的要求。李圭白院士提出了“以超滤为核心的第三代净化工艺”,使城市饮用水净化工艺产生了重大变革<sup>[1]</sup>。超滤膜工艺在几十年间得到了广泛应用和推广<sup>[2,3]</sup>,并产生了良好的处理效果。超滤膜占地面积小,自动化程度高<sup>[4]</sup>,在截留悬浮物、细菌和病毒方面有很大优势,出水水质明显高于传统工艺。

短流程超滤工艺利用超滤膜的技术特性,将混凝、超滤、滤饼富集、浓缩絮体、排泥等整合在一个系统内,在短流程系统中,超滤膜承担了过滤和使絮体在膜表面富集浓缩的双重功能,代替了常规工艺中的沉淀和砂滤。絮凝后的水直接进行超滤,絮体通过在膜表面的富集浓缩而逐渐形成滤饼,经清洗后脱离膜表面,通过重力沉降到污泥浓缩区。在短流程工艺中,絮凝只要反应充分即可,无需形成很大的

絮体,既节省了混凝剂的投加费用,还减少了泥量,更降低了化学物质污染的几率。

膜污染一直是超滤膜净水工艺不容忽视的问题,就一般超滤膜工艺而言,沉淀已将原水中的绝大部分颗粒去除,从理论上讲膜运行的负担应该较轻。而在短流程工艺中,絮凝水直接进入膜池,絮体较多,直接经膜过滤是否会给超滤膜带来严重负担还需进行深入研究。笔者结合沙河市水厂实际运行的超滤膜工艺,从膜污染物质和跨膜压差等方面进行分析,考察不同的清洗方法对膜污染的去除效果,为短流程工艺在北方水厂的应用提供理论支持。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 水厂工艺

河北沙河市城区水厂是我国北方第一个采用超滤膜短流程工艺的水厂,水源为南水北调水,设计产水能力为  $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。膜池分为10组,型号为立昇 LGJ2A-V2000 $\times$ 140,采用虹吸产水。

### 1.2 水质分析方法

分别取30 d的水厂进出水水样分析相关水质指标。其中,浊度采用 HACH2100N 浊度仪测定;  $\text{UV}_{254}$  采用紫外可见分光光度计测定;  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  采用酸性高锰酸钾法测定; DOC 采用总有机碳分析仪测定,测定 DOC 和  $\text{UV}_{254}$  前水样需经  $0.45 \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤;微生物采用恒温培养计数法测定。

### 1.3 膜污染分析方法

取一定长度受污染的膜丝,分别用 pH 值 = 2 的 HCl 溶液、pH 值 = 12 的 NaOH 溶液以及超纯水浸泡 24 h,采用总有机碳分析仪和三维荧光分析仪对洗脱液中的有机物成分进行鉴别。三维荧光分析 (EEM) 主要反映了水中溶解性有机物的特征和组成,本试验采用发射波长 ( $E_m$ ) 为 220 ~ 570 nm,激发波长 ( $E_x$ ) 为 220 ~ 450 nm。

分别取运行中的膜丝和恢复性清洗之后的膜丝,置于电热恒温干燥箱中烘干,镀金后采用扫描电镜 (SEM) 对膜表面污染物进行观察和能谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 出水水质分析

#### 2.1.1 对浊度的去除效果

浊度不仅是水的感官性指标,还与水的生物安全性密切相关。短流程超滤工艺的出水浊度较原水浊度有了大幅降低,平均值由原水的 0.94 NTU 降至 0.04 NTU,去除率达到 95.3%,这说明超滤膜在

去除浊度方面具有很大优势,原因是超滤膜孔径仅为  $0.01 \mu\text{m}$ ,可以截留绝大多数形成浊度的颗粒物。

#### 2.1.2 对 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的去除效果

原水  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  在 2.30 ~ 2.92 mg/L 之间,平均为 2.66 mg/L;经超滤膜过滤后出水  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  在 0.73 ~ 1.37 mg/L 之间,平均值为 1.05 mg/L,平均去除率达到 60.5% (见图 1)。可见,短流程超滤工艺对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效果十分明显。

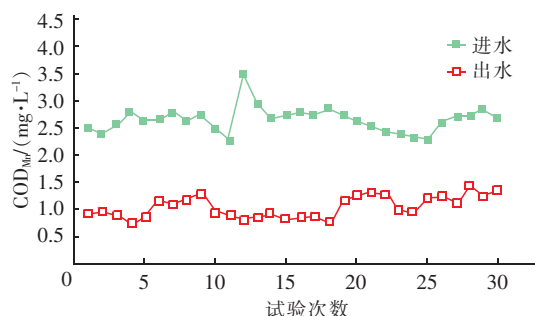


图1 对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效果

Fig. 1 Removal efficiency of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$

#### 2.1.3 对 DOC 的去除效果

原水 DOC 在 2.008 ~ 2.496 mg/L 之间,经超滤膜过滤后的 DOC 在 1.635 ~ 1.803 mg/L 之间,平均值由 2.330 mg/L 降低至 1.719 mg/L,平均去除率为 26.2%。可见,短流程超滤工艺对水中 DOC 的去除效果较明显。

#### 2.1.4 对 $\text{UV}_{254}$ 的去除效果

$\text{UV}_{254}$  反映的是芳香族化合物或具有共轭双键的有机化合物含量。原水  $\text{UV}_{254}$  在 0.028 ~ 0.033  $\text{cm}^{-1}$  之间,超滤出水的  $\text{UV}_{254}$  为 0.027 ~ 0.03  $\text{cm}^{-1}$ ,去除效果不是很明显。这可能是由于此类有机物无法通过絮凝作用形成絮体,所以很难通过超滤膜的过滤作用将其去除。

#### 2.1.5 对微生物的去除效果

对细菌总数和大肠菌群每两日检测一次,一共检测了 15 次,结果表明:超滤膜出水中的细菌总数在绝大多数时间内均为零,只有两次的检测结果为 1 和 2 CFU/mL,而大肠菌群均未检出,截留微生物的效果十分显著。这可以降低后续消毒的消毒剂投加量,进而降低消毒副产物的生成量,使饮用水水质的化学安全性大大提高<sup>[5]</sup>。

## 2.2 膜污染分析

截取水厂正在运行的超滤膜膜丝进行扫描电镜和三维荧光图谱测定,对膜污染情况进行分析。

### 2.2.1 洗脱液的 DOC 含量

对不同洗脱液中 DOC 含量的分析结果见图 2。

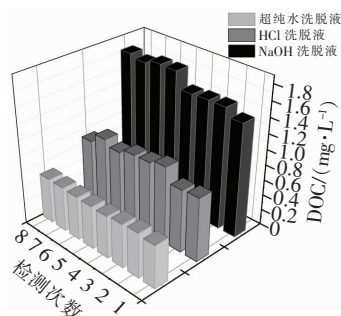


图2 洗脱液中 DOC 的含量

Fig. 2 DOC content of eluted liquid

8 组 HCl 洗脱液、NaOH 洗脱液和超纯水洗脱液的 DOC 平均值分别为 0.898、1.639 和 0.570 mg/L, 可知氢氧化钠溶液的去除效果明显高于盐酸溶液和

超纯水, DOC 含量分别提高了 0.741 和 1.069 mg/L, 这说明膜丝内附着的有机物通过碱洗可以得到有效的去除。

### 2.2.2 洗脱液的三维荧光光谱分析

分别对浸泡污染膜 24 h 后的 3 种洗脱液进行三维荧光分析, 结果见图 3。三维荧光光谱能够表征水中的有机污染物种类及其含量, 三维荧光光谱中普遍存在 5 个特征峰<sup>[6~8]</sup>, 分别对应着 A、B、C、T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>。其中, A 峰 (Ex/Em = 237 ~ 260 nm/400 ~ 500 nm) 和 C 峰 (Ex/Em = 300 ~ 370 nm/400 ~ 500 nm) 代表腐殖质类有机物; B 峰 (Ex/Em = 225 ~ 237 nm/309 ~ 321 nm) 代表酪氨酸类蛋白质有机物; T<sub>1</sub> 峰 (Ex/Em = 275/340 nm) 代表类色氨酸类蛋白质有机物; T<sub>2</sub> 峰 (Ex/Em = 225 ~ 237 nm/340 ~ 381 nm) 代表另一种类色氨酸类蛋白质有机物。

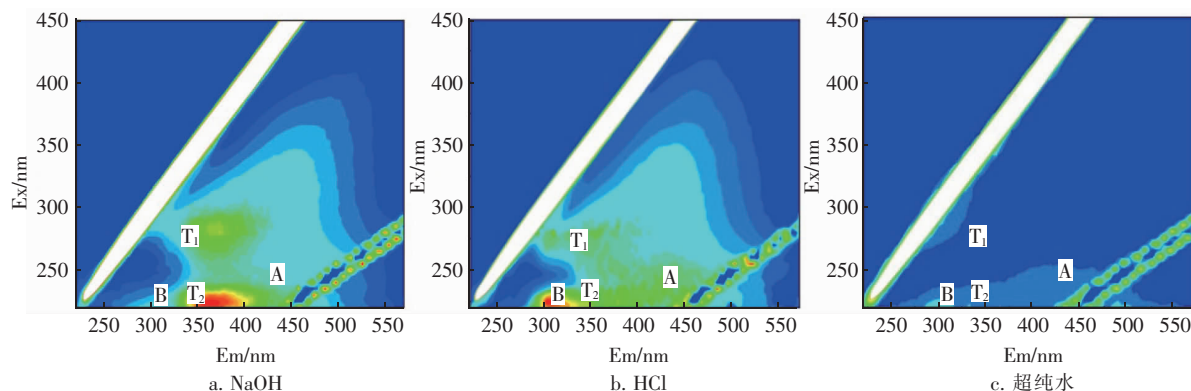


图3 三种洗脱液的 EEM 谱图

Fig. 3 EEMs of three kinds of eluted liquid

由图 3 可知, 超纯水洗脱液仅在 B 峰区域有少量荧光响应, 其他区域均未见明显吸收峰, 表明超纯水对有机物的清洗效果较差; HCl 洗脱液主要存在酪氨酸类有机物, 以 B 峰为主要吸收峰, 在其他区域荧光响应不明显, 这说明通过酸洗可以有效地去除酪氨酸类有机物; NaOH 洗脱液中主要存在色氨酸类有机物, 以 T<sub>1</sub> 和 T<sub>2</sub> 峰为主要吸收峰, 尤其在 T<sub>2</sub> 峰的荧光响应最为明显, 这说明碱洗可以有效地去除膜污染中类色氨酸类蛋白质有机物。三种洗脱液在 A、C 峰均未有明显荧光响应, 因为腐殖酸类物质多为分子质量小于 10 ku 的小分子物质, 在过滤过程中能够透过超滤膜, 难以被超滤膜截留, 所以腐殖酸类有机物对膜污染的影响程度较小。

三种清洗方式中碱性条件去除有机物的效果最好, 酸性次之, 这与对洗脱液中 DOC 含量的分析结

果相一致, 说明通过适当的化学药剂清洗能够有效去除造成膜污染的有机物。

### 2.2.3 膜表面形貌及能谱分析

分别截取水厂运行中和离线恢复性化学清洗后的膜丝, 烘干后通过扫描电镜进行膜表面形貌观察, 结果如图 4 所示。

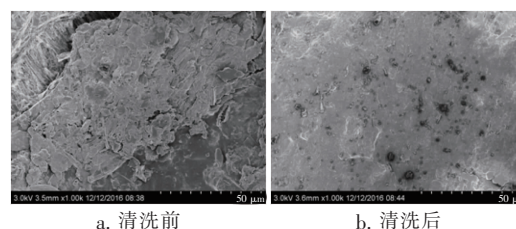


图4 恢复性清洗前后膜表面 SEM 照片

Fig. 4 SEM of membrane surface before and after cleaning

由图 4 可以看出, 在放大 1 000 倍的条件下, 运



行中的膜表面附着了许多片状和颗粒状的污染物,而经过恢复性清洗后的膜表面基本无明显的污染物,大部分膜孔清晰可见,即短流程超滤工艺的膜污染通过化学清洗可以得到明显去除。

对膜丝进行能谱分析,结果见图5。清洗前膜丝中 Mn、Fe、Ca、Mg 等金属元素的原子百分比都较高,清洗后,膜丝中的金属元素含量均明显下降,有的检测值为零,可见恢复性清洗可去除膜上附着的大部分无机污染物。但  $\text{Cl}^-$  离子含量升高,这是由于经过 HCl 溶液浸泡所致,不会对膜造成污染。

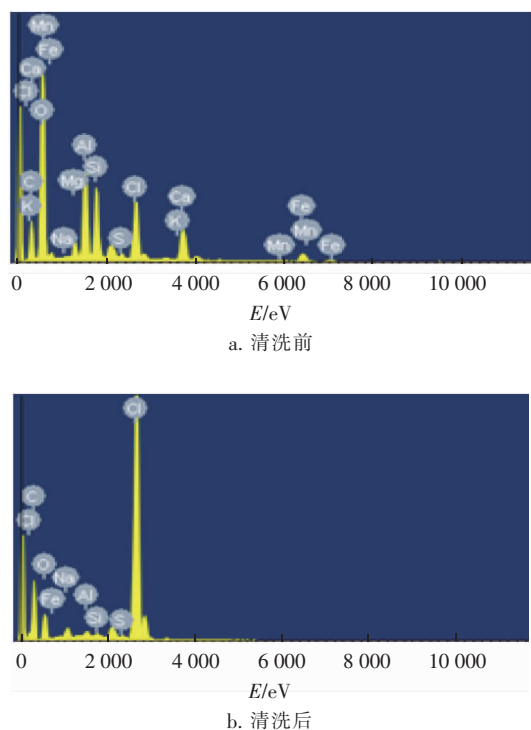


图5 恢复性清洗前后膜表面能谱分析结果

Fig.5 Energy spectrum analysis of membrane before and after chemical cleaning

### 3 清洗效果分析

本试验以膜池 A、B、C、D、E 作为研究对象,观察离线恢复性化学清洗和每次维护性清洗后跨膜压差的变化,结果见表1。沙河城区水厂已经稳定运行1年以上,运行9个月时进行第一次离线恢复性化学清洗,先分别采用 NaOH 和次氯酸钠进行碱洗24 h,再用 HCl 和柠檬酸进行酸洗48 h,期间不断曝气,清洗后跨膜压差由40~45 kPa 降至12 kPa 以下,膜通量恢复至设计通量,清洗效果十分理想,可见短流程工艺中超滤膜的污染程度并不比常规流程

中超滤膜的严重,经过清洗其性能几乎可完全恢复。

表1 不同情况下跨膜压差对比

Tab.1 Comparison of TMP under different conditions

项 目						kPa
	A	B	C	D	E	平均
运行9个月后	40.1	43.5	42.3	41.8	39.8	41.5
恢复性清洗后	10.5	10.8	9.8	10.2	10.4	10.34
运行中	27.1	26.5	28.3	27.6	26.8	27.26
维护性清洗后	23.4	22.7	25.1	24.2	22.5	23.58

离线恢复性化学清洗后膜池恢复正常运行,每个膜池10 d 进行一次在线维护性清洗,运行过程中,每个膜池的平均跨膜压差在20~30 kPa 左右,每次清洗后,平均下降3~4 kPa,清洗效果理想,膜池产水量稳定,膜运行状况良好,可见按目前的运行程序和清洗周期,跨膜压差稳定,膜池可以保持良好的运行效果。

### 4 结论

① 短流程超滤工艺的出水浊度保持在0.1 NTU 以下,对浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和 DOC 的平均去除率分别为95.3%、60.5%和26.2%,细菌总数和大肠菌群均达标,水质完全满足饮用水卫生标准。

② 通过三维荧光图谱分析表明,碱洗可以有效地去除膜污染中类色氨酸类蛋白质有机物;酸洗可以有效地去除酪氨酸类有机物;超纯水清洗对有机物几乎没有去除效果。结合洗脱液中 DOC 含量分析,三种清洗方式中碱洗去除有机物的效果最好,酸洗次之。说明通过适当的化学药剂清洗能够有效去除造成膜污染的有机物。

③ 通过扫描电镜和能谱分析表明,经离线恢复性化学清洗后膜表面基本无明显的污染物,大部分膜孔清晰可见,膜丝中的污染物含量下降明显。同时跨膜压差下降明显,膜可恢复至设计通量。

### 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.
- [2] 闫昭辉,董秉直. 混凝/超滤处理微污染原水的试验研究[J]. 净水技术,2005,24(6):4-6.
- [3] 张磊,顾军农,游晓旭,等. 超滤处理丹江口水库源水的“零污泥”技术研究[J]. 中国给水排水,2016,32(23):5-9.

(下转第22页)