

在线混凝/超滤膜高通量处理太湖水的效果与机理

华建良¹, 倪先哲¹, 桂波², 姚维昊³, 董秉直², Christian Staaks⁴,
Gukova Anna⁴

(1. 华衍水务<中国>有限公司, 江苏 苏州 215200; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 3. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 4. Inge 公司, 德国 Greifenberg 86926)

摘要: 以在线混凝作为超滤的预处理工艺,通过中试考察了在高通量下运行时控制膜污染的效果及对出水水质的影响。结果表明,在通量为 $65 \sim 90 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 下,在线混凝可有效降低跨膜压差,与直接过滤相比,对 TOC 的去除率可提高 $10\% \sim 15\%$ 。有机物组分以及三维荧光光谱分析结果显示,太湖水中的有机物主要为小分子亲水性有机物、蛋白质和微生物代谢产物,它们是造成膜污染的主要因素,而在线混凝更有利于去除这些有机物,从而有效缓解了膜污染。

关键词: 超滤; 在线混凝; 高通量; 膜污染; 有机物表征

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)03-0037-05

Mechanism and Effects of Online Coagulation as UF Pretreatment for Treatment of Taihu Lake Water at High Flux

HUA Jian-liang¹, NI Xian-zhe¹, GUI Bo², YAO Wei-hao³, DONG Bing-zhi²,
Christian Staaks⁴, Gukova Anna⁴

(1. Hong Kong & China Water Limited, Suzhou 215200, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 4. Inge GmbH, Greifenberg 86926, Germany)

Abstract: The effects of online coagulation as pretreatment of UF at high flux on reduction of membrane fouling was investigated in pilot-scale experiment. The result showed that at high flux of $65 \sim 90 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, in comparison of direct filtration, online coagulation could reduce fouling and TOC removal rate was increased by $10\% \sim 15\%$. Analysis for organic component and fluorescence excitation-emission matrix (EEM) showed that hydrophilic organics with small molecular weight, protein and soluble microbial product (SMP) were the main components of organics in Taihu Lake water and they mainly contributed to membrane fouling, which could be removed by online coagulation and therefore membrane fouling was controlled effectively.

Key words: ultrafiltration(UF); online coagulation; high flux; membrane fouling; organic matter characterization

膜技术在我国已得到了越来越广泛的应用^[1]。膜的优势是几乎能完全截留水中的悬浮固体、细菌和微生物,因而成为替代常规工艺的最佳选择。换言之,仅用膜就可替代传统工艺的絮凝池、沉淀池、砂滤池,从而大大简化了工艺流程。但是,在水厂处理工艺中,目前最为常见的膜应用方式是替代传统的砂滤,另一种方式是置于臭氧/生物活性炭之后。这样的做法似乎完全偏离了膜应用的初衷。之所以如此是由于膜污染的缘故,需要在膜的前面增加许多的预处理,使膜免受污染。

混凝是膜法常用的预处理工艺,在线混凝无需沉淀,投加混凝剂后直接通过膜,因而大大简化了工艺流程,减少了占地面积。已有许多的国内相关研究报道了在线混凝与膜组合处理不同原水的效果^[2~4]。

太湖的水质特点是藻类较多,采用传统工艺处理时需采用预氧化手段。预氧化会破坏藻细胞膜,导致胞内有机物释放出来,从而增加了后续处理工艺的有机负荷。此外,一些有机物不能完全为后续工艺所去除,还会导致水质问题。为避免藻类对水质的影响,最佳方法是在工艺的最前端将藻类完全去除,此技术措施非膜莫属。此外,太湖地区人口密度大,经济发达,土地资源极为有限。因此,如何利用有限的水厂用地满足日益增长的用水需求成为一种挑战,而在线混凝与膜的组合为此提供了一种解决途径。但是,目前的在线混凝研究或应用的膜通量较低,没有充分发挥组合工艺的优势。

笔者以太湖水作为处理对象,采用抗污染能力强的超滤膜,研究在线混凝与超滤膜组合在高通量下运行时缓解膜污染及去除有机物的效果。

1 试验方法

1.1 原水水质

原水取自东太湖,试验期间其水质见表1。

表1 原水主要水质指标

Tab.1 Raw water quality

项 目	最大值	最小值	平均值
水温/℃	32	17	25.13
浊度/NTU	102	10.3	38.31
pH 值	8.64	7.50	7.98
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	6.40	3.20	4.02
藻密度/(10 ⁴ 个·L ⁻¹)	150	66	104.37

1.2 工艺流程

试验工艺流程如图1所示。太湖水先通过200

μm的碟式过滤器去除水中的粗大漂浮物(如树枝等),以避免对膜产生损伤。试验采用直接过滤和在线混凝预处理并行的方式,以考察在线混凝的效果。混凝剂采用聚合氯化铝,投加量为2 mg/L(以Al计)。投加混凝剂后直接过膜。膜采用高通量运行,通量范围为65~90 L/(m²·h),以考察膜的抗污染能力。超滤膜由德国 Inge 公司提供,膜材质为PES,膜孔径为0.02 μm,截留分子质量为200 ku。

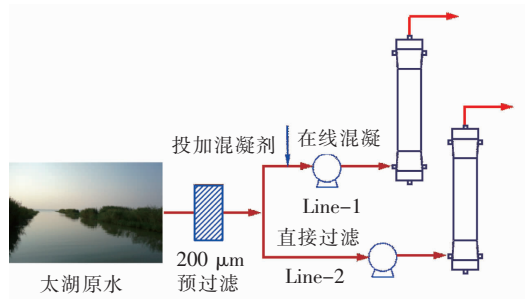


图1 试验流程

Fig.1 Flow chart of membrane filtration process

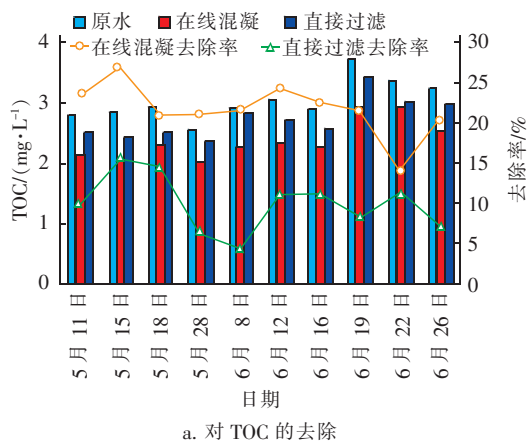
1.3 分析方法

DOC:岛津 TOC - VCPN 测定仪;UV₂₅₄:哈希 DR5000 分光光度计;分子质量:Waters4689 色谱仪和 Sievers900 检测器^[5];有机物亲疏水组分:大孔径吸附树脂法。

2 结果与讨论

2.1 有机物去除效果

直接过滤去除 TOC 的效果有限,平均去除率仅为10%;在线混凝与膜的组合有效提高了对有机物的去除效果,平均去除率为21%。直接过滤对UV₂₅₄不仅没有去除,反而出现了略有增加的趋势;在线混凝的则与去除 TOC 相似,平均去除率为20%(见图2)。



a. 对 TOC 的去除

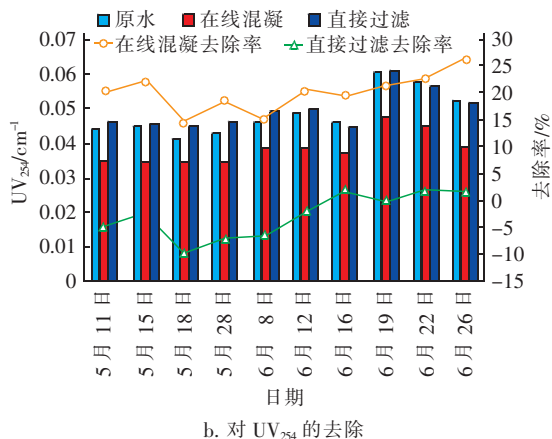


图2 去除有机物效果比较

Fig. 2 Comparison of TOC and UV_{254} removal between UF and online coagulation/UF

2.2 有机物分子质量分布

对太湖水中有机物分子质量分布的测定结果显示,TOC有3个响应峰,它们的分子质量分别为6、1.3和0.5 ku,分别代表腐殖酸类有机物(HS)、小分子酸和腐殖酸类有机物(BB)、低分子中性亲水有机物(LMW)^[6]。BB响应峰的有机物占了大多数,表明太湖水中的有机物多为小分子物质。膜直接过滤对BB的去除效果最好(见图3),BB属于小分子物质,其尺寸远小于膜孔尺寸,容易进入膜孔并沉积,因而这类有机物往往会造成不可逆污染。在线混凝去除BB效果明显优于直接过滤,因此,其作为预处理可有效控制小分子有机物所造成的不可逆污染。

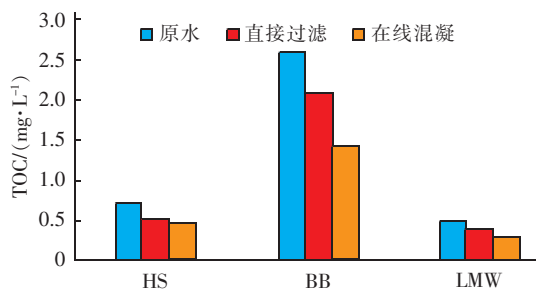


图3 膜过滤对不同分子质量有机物的去除效果

Fig. 3 Removal of organics with different molecular weight by UF process

2.3 三维荧光光谱

原水以及不同工艺出水的荧光响应变化情况见图4。原水的荧光响应区域可分别用T、B、C和A表示,分别代表微生物产物、蛋白质、腐殖酸和富里酸。其中,B区域的响应最为强烈,占了总荧光强度

的40%,其次为A区域和T区域,C区域的响应最弱,仅为13%,见图5。三维荧光光谱强度反映了原水水质的特征,即蛋白质和微生物产物为有机物的主要构成,这是湖泊等封闭水体的典型特征^[7]。

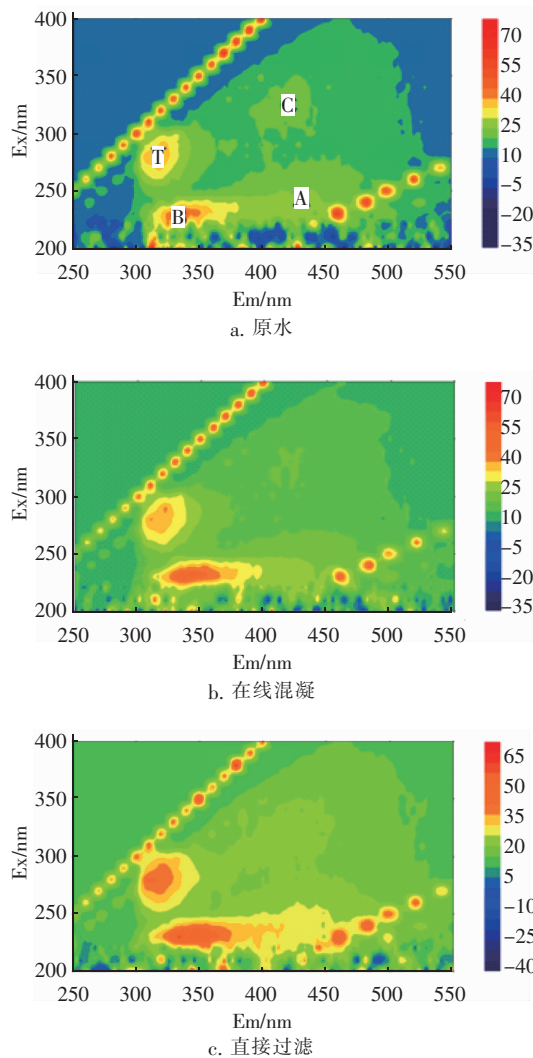


图4 三维荧光光谱

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectrum of different samples

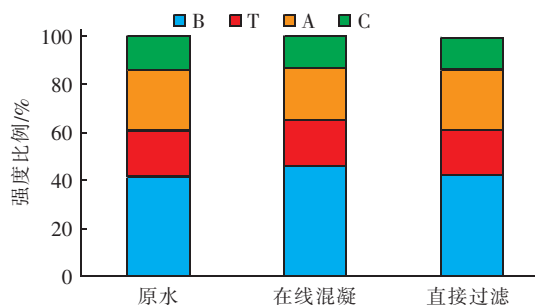


图5 荧光区域强度比例

Fig. 5 Ratio of fluorescence area with different intensity

图5表明,经过超滤膜后,T区域和C区域的荧光强度比例有所下降,且在线混凝的下降程度优于直接过滤。研究表明,超滤膜的不可逆污染的荧光特征是C区域的类腐殖酸和T区域的色氨酸有机物^[8]。此外,亲水性有机物在荧光光谱上经常表达为C区域的响应^[7]。由此可见,当直接膜过滤时,腐殖酸和色氨酸类有机物可能更容易对膜造成污染,在线混凝可去除这些有机物,因而有助于缓解膜污染。

2.4 有机物的亲疏水性

有机物组分含量在过滤中的变化如图6所示。原水中的有机物多为亲水组分,所占比例高达73%,而强疏水和弱疏水所占比例分别仅为15%和12%,这似乎是湖泊水的水质特征^[7]。膜过滤对亲水组分的去除效果远优于疏水组分,而在线混凝预处理的去除效果优于直接过滤。这表明亲水性有机物在膜过滤中更容易被膜截留。这是由于膜表面通常呈亲水性,因而亲水组分更容易接近膜,粘附或吸附在膜表面或膜孔内而导致污染。在线混凝作为预处理,混凝产生的矾花会在膜表面形成絮体膜,它不仅阻止有机物直接接触膜,而且还会吸附亲水组分,从而有效缓解膜污染^[9]。

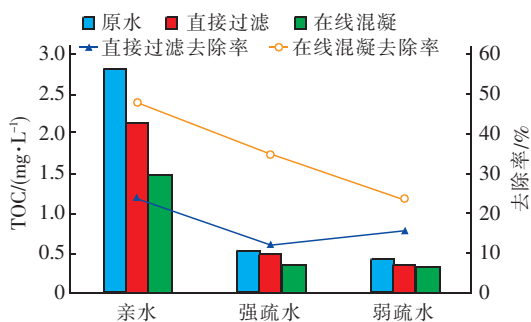
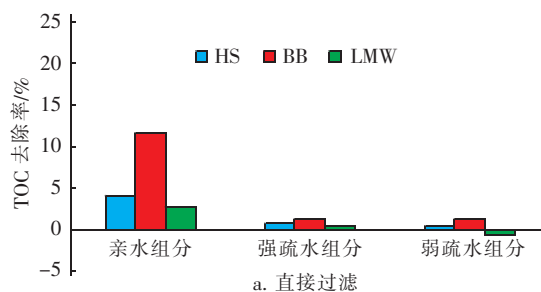


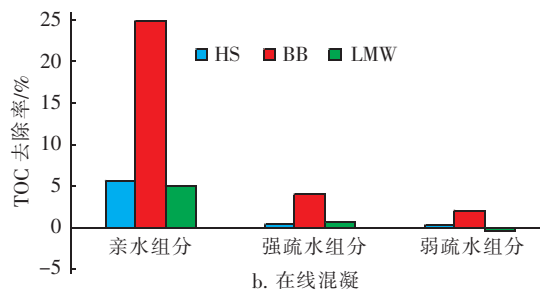
图6 亲疏水性有机物的变化

Fig. 6 Changes in content of hydrophilic and hydrophobic organic matter

两种工艺对不同组分有机物的去除效果如图7所示。



a. 直接过滤



b. 在线混凝

图7 对不同组分有机物的去除效果

Fig. 7 Removal of different components of organic matter

无论是直接过滤还是在线混凝,去除BB亲水组分的效果均远优于其他组分。这说明对于太湖水来说,小分子的亲水性有机物是造成膜污染的主要因素,而在线混凝可有效去除这类有机物,从而有效控制了膜污染。

2.5 膜污染

在通量为 $65 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,直接过滤的跨膜压差变化较大,过滤周期开始的压力很低,仅为 0.01 MPa ,结束时则上升至 0.03 MPa ,但经反冲洗后跨膜压差基本恢复如初。当以在线混凝作为预处理时,过滤周期开始与结束的跨膜压差相差很小。当通量上升至 $90 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,直接过滤情况下的压差变化更为剧烈,在线混凝的压差变化虽有所增加,但仍大大低于直接过滤(见图8)。

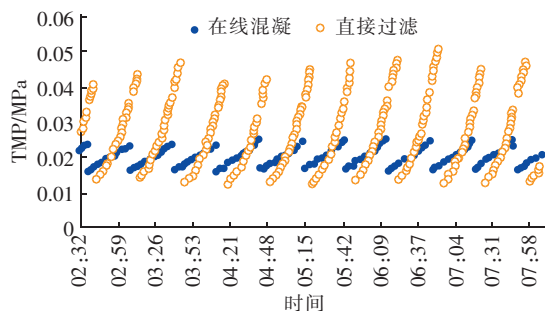


图8 通量为 $90 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时跨膜压差的变化

Fig. 8 Changes in TMP at flux of $90 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

在线混凝缓解膜污染的机理如图9所示。直接过滤情况下,小分子亲水性有机物粘附在膜表面及膜孔内而形成污染层。随着过滤的进行,截留的有机物增多,污染层的阻力增大,导致驱动压力增加,使得污染层变得更加紧密,阻力更大,导致污染更加严重。通量越大,沉积在膜表面的污染物也就越多,而且污染层变得更加紧密,产生更大的阻力。当采用在线混凝作为预处理时,混凝产生的矾花在膜表

面形成一层絮状膜,这层絮体膜阻碍小分子亲水性有机物接触或进入膜孔,使之沉积在絮体膜上。随着过滤的进行以及通量的增加,絮体逐渐被压缩,大大减缓了阻力所产生的压力增加,因而有效控制了膜污染。

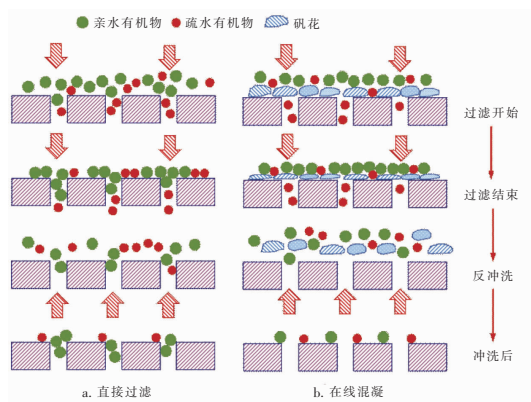


图9 在线混凝控制膜污染的机理

Fig.9 Control of membrane fouling by online coagulation

3 结论

① 无论是直接过滤还是采用在线混凝预处理,超滤膜在高通量下处理太湖水均是可行的。在线混凝可以有效地控制跨膜压差,保证膜的稳定运行。

② 膜直接过滤对 TOC 的平均去除率为 10%,但对 UV_{254} 没有去除效果;在线混凝/超滤膜组合工艺对 TOC 的平均去除率为 21%,对 UV_{254} 的平均去除率为 20%。

③ 太湖水中的小分子亲水性有机物、蛋白质和微生物代谢产物是造成膜污染的主要因素,在线混凝可有效去除这些有机物,因而控制膜污染的效果良好。

参考文献:

- [1] 范小江,张锡辉,苏子杰,等. 超滤技术在我国饮用水厂中的应用进展[J]. 中国给水排水,2013,29(22):64-70.
- [2] 董秉直,孙飞,闫昭晖,等. 在线混凝-超滤联用工艺

用于小城镇给水的研究[J]. 工业水处理,2008,28(1):40-43.

- [3] 陶润先,陈立,刘景艳,等. 在线混凝/超滤工艺处理低温、低浊源水的研究[J]. 中国给水排水,2011,27(9):67-70.
- [4] 李凯,梁恒,叶挺进,等. 在线混凝对浸没式超滤膜出水水质和膜污染的影响[J]. 北京工业大学学报,2013,39(2):287-291.
- [5] 张晗,董秉直. HPSEC-UV-TOC 联用技术测定有机物相对分子质量分布[J]. 环境科学,2012,33(9):3144-3151.
- [6] Zhang X, Fan L, Roddick F A. Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2013, 425/426:23-29.
- [7] 董秉直,褚华强,尹大强,等. 饮用水膜法处理新技术[M]. 上海:同济大学出版社,2015.
- [8] 杨海燕,王灿,鄢忠森,等. 超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除[J]. 环境科学,2017,38(4):1460-1466.
- [9] 董秉直,陈艳,高乃云,等. 混凝对膜污染的防止作用[J]. 环境科学,2005,26(1):89-93.



作者简介:华建良(1960-),男,江苏无锡人,本科,高级工程师,从事水处理技术研究与管理工作。

E-mail: hua.jianliang@towngas.com.cn

收稿日期:2017-11-30