

强化组合超滤技术处理污染源水

杨斐¹, 刘宏远¹, 朱海涛², 孙海平², 代鹏¹

(1. 浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310023; 2. 嘉兴市水务投资集团有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

摘要: 针对受氨氮和有机物污染的水源水,开展了规模为 $1.2\text{ m}^3/\text{h}$ 的在线混凝/生物接触氧化/超滤的强化组合工艺试验。结果表明,强化组合工艺在常温期和低温期时,生物处理池的水力停留时间(HRT)宜分别为70和110 min;当原水中氨氮浓度为 $1.22\sim 3.38\text{ mg/L}$ 时,出水氨氮浓度 $<0.5\text{ mg/L}$,常温期和低温期时去除率分别为92%和89%;强化组合工艺对 COD_{Mn} 也有良好的去除效果,进、出水浓度分别为 $2.88\sim 5.58\text{ mg/L}$ 和 $<2\text{ mg/L}$;三维荧光光谱分析表明,强化组合工艺对荧光类溶解性有机物也有较好的去除效果。

关键词: 水源水; 超滤; 在线混凝; 生物接触氧化; 氨氮; 有机物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)07-0042-05

Treatment of Polluted Source Water by Enhanced Combined Ultrafiltration Technology

YANG Fei¹, LIU Hong-yuan¹, ZHU Hai-tao², SUN Hai-ping², DAI Peng¹

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Jiaxing Water Investment Group Co. Ltd., Jiaxing 314000, China)

Abstract: Aiming at the source water mainly polluted by ammonia nitrogen and organic matters, a $1.2\text{ m}^3/\text{h}$ enhanced combined process of on-line coagulation, bio-contact oxidation and ultrafiltration was carried out. The hydraulic retention time of the biological treatment tank should be 70 min and 110 min respectively when the enhanced combined process was operated at normal temperature and low temperature. When the ammonia nitrogen concentration in the raw water fluctuated between 1.22 mg/L and 3.38 mg/L , the ammonia nitrogen concentration in the effluent was less than 0.5 mg/L , and the removal rate was 92% at normal temperature and 89% at low temperature. The enhanced combined process also had a good removal effect on COD_{Mn} , and the COD_{Mn} concentrations in the influent and effluent were $2.88\sim 5.58\text{ mg/L}$ and less than 2 mg/L , respectively. Three-dimensional fluorescence spectrum analysis showed that the enhanced combined process also had a good removal effect on fluorescent soluble organic matters.

Key words: source water; ultrafiltration; on-line coagulation; bio-contact oxidation; ammonia nitrogen; organic matter

超滤由于具有占地面积小、能耗低、易于自动化等优点,在饮用水处理中得到了广泛应用^[1-2],但其对有机物和氨氮的去除能力有限。生物技术是去除氨氮的有效方法。混凝对有机物有很好的去除效果,同时在一定程度上也可以缓解膜污染^[3-4]。因此,笔者以被氨氮和有机物污染的河网水为研究对象,采用在线混凝、生物接触氧化、超滤膜组成的混凝/生物/超滤组合工艺(CB/UF)进行了中试,研究了该组合工艺的水力停留时间(HRT)、污染物去除效果以及季节变化对污染物去除的影响。

1 试验材料及方法

1.1 原水水质

试验原水来自浙江省嘉兴市南郊河的河网水,具体水质:常温期($\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$),浊度为 10.2 ~ 33.8 NTU、平均值为 20.8 NTU, COD_{Mn} 为 3.12 ~ 5.58 mg/L、平均值为 4.02 mg/L, DOC 为 4.11 ~ 6.51 mg/L、平均值为 4.78 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 1.54 ~ 3.38 mg/L、平均值为 2.21 mg/L;低温期($< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$),浊度为 7.02 ~ 36.7 NTU、平均值为 14.5 NTU, COD_{Mn} 为 2.88 ~ 5.55 mg/L、平均值为 3.93 mg/L, DOC 为 4.67 ~ 5.09 mg/L、平均值为 4.83 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 1.22 ~ 2.16 mg/L、平均值为 1.76 mg/L。其中,出水浊度、 COD_{Mn} 应满足《浙江省城市供水现代化水厂评价标准》(2013 版)要求(浊度 ≤ 0.1 NTU, $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 2.0$ mg/L), $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 应满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)要求(≤ 0.5 mg/L)。试验分为两个阶段:常温期(2016 年 7 月—12 月中旬)和低温期(2016 年 12 月中旬—2017 年 1 月底)。试验期间,水源水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 0.02 ~ 1.88 mg/L,为了考察 CB/UF 工艺对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除能力,在原水中添加了氯化铵,使 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度保持在 1.22 ~ 3.38 mg/L。

1.2 试验装置

试验流程如图 1 所示。进水流量为 $1.2\text{ m}^3/\text{h}$ 。组合工艺由预处理单元和超滤单元组成。预处理单元为混凝与生物处理池,其中生物处理池分为 4 个反应池(A1、A2、A3、A4),反应池内填充多介质填料,A2、A4 配备曝气装置。超滤单元包括超滤膜组件、用于化学清洗的次氯酸钠加药装置和空气压缩机。通过加药装置将氯化铵和混凝剂加入到原水箱与 A1 之间的总管中,然后以上向流的方式依次流过 A1、A2、A3、A4 反应池。预处理出水进中间水箱

调节水量后进入超滤系统,最后进入产水箱。浓水回流至预处理起始阶段,对超滤膜定期进行物理和化学清洗,反应池每月通过排泥斗排泥 1 次。

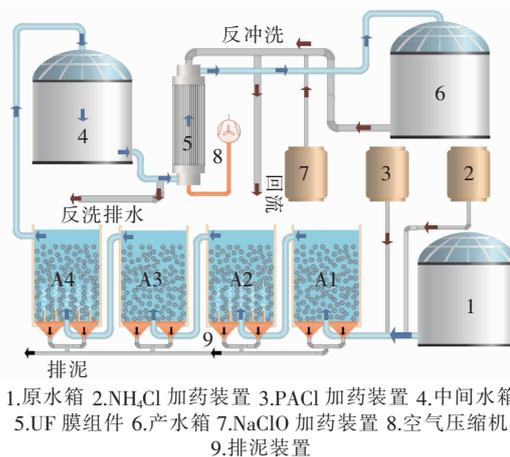


图 1 CB/UF 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of CB/UF process

生物处理池的多介质填料由火山岩和活性炭组成;填料挂膜采用夏季动态自然挂膜法,使待处理水不断地流过填料表面,直到微生物在填料表面富集生长,挂膜时间持续 1 周。中空纤维膜组件采用聚偏氟乙烯(PVDF)材质,孔径为 $0.075\text{ }\mu\text{m}$,有效膜面积为 30 m^2 。

1.3 预处理单元运行方式

以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 COD_{Mn} 的去除效果为控制目标,从降低运行成本、保证出水水质等方面,对生物处理阶段 A1、A2、A3、A4 的运行进行优化。A1、A2、A3、A4 的水力停留时间分别为 30、40、30 和 40 min。

生物处理池的运行方案如下:方案 1(HRT = 140 min),原水 \rightarrow A1 \rightarrow A2(曝气) \rightarrow A3 \rightarrow A4(曝气) \rightarrow UF \rightarrow 出水;方案 2(HRT = 110 min),原水 \rightarrow A2(曝气) \rightarrow A3 \rightarrow A4(曝气) \rightarrow UF \rightarrow 出水;方案 3(HRT = 70 min),原水 \rightarrow A3 \rightarrow A4(曝气) \rightarrow UF \rightarrow 出水。

在线混凝剂采用聚合氯化铝(PACl),投加量为 20 mg/L。根据前期的相关研究^[5],以上 3 种运行方案为优化后方案。

2 结果与分析

2.1 HRT 与污染物去除的关系

图 2 为在 3 种运行方式下 CB/UF 组合工艺对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果。可知,常温期,当 HRT 由 140 min(方案 1)缩短到 70 min(方案 3)时,去除率仅降低了 5.2%,且均保持在 90% 以上,出水氨氮浓度均在 0.5 mg/L 以下;但在低温条件下,当 HRT 为

70 min 时,对氨氮的去除率降低了 21.9%,出水浓度也超过了 0.5 mg/L。这主要是由于温度降低,影响了微生物的活性,但延长 HRT 有利于系统去除污染物。因此,从去除氨氮的角度考虑,水力停留时间在常温期可以选择 70 min,在低温期则应该延长至 110 min。

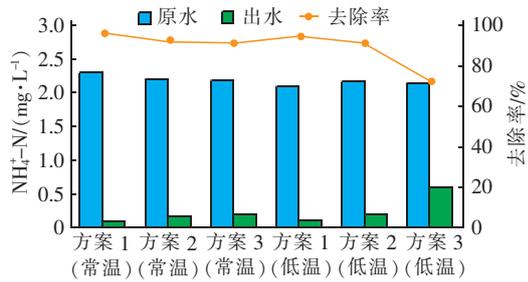


图2 在3种运行方式下CB/UF工艺对NH₄⁺-N的去除效果

Fig. 2 Removal effect of NH₄⁺-N by CB/UF process under three operation modes

图3为在3种运行方式下CB/UF组合工艺对COD_{Mn}的去除效果。可知,不同运行方式下,温度对COD_{Mn}的去除效果影响较小,出水COD_{Mn}浓度均小于2 mg/L,满足《浙江省城市供水现代化水厂评价标准》(2013版)的要求。因此,温度不是COD_{Mn}去除的关键影响因素,这可能是由于70 min的停留时间对于反应进程而言已经足够长。因此,从去除有机物的角度考虑,HRT可选择70 min。

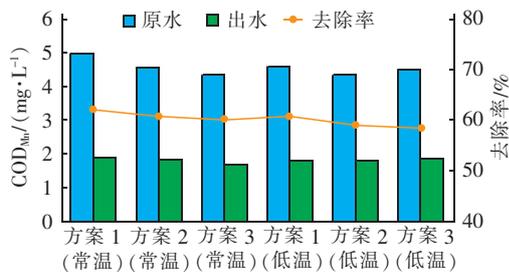


图3 在3种运行方式下CB/UF工艺对COD_{Mn}的去除效果

Fig. 3 Removal effect of COD_{Mn} by CB/UF process under three operation modes

综上所述,考虑CB/UF工艺对NH₄⁺-N和有机物的去除效果与HRT的关系,同时为了方便运行管理和降低成本等,常温期确定HRT为70 min、低温期为110 min。

2.2 CB/UF工艺对膜污染的影响

有机物是造成膜污染的重要物质,混凝剂在该

试验中对有机物的去除起着重要作用。因此,试验在最优超滤膜运行条件下,探究了投加混凝剂对超滤膜跨膜压差的影响。结果表明,投加和未投加混凝剂时,跨膜压差增长率分别为0.181 8和0.243 2 kPa/h。在6次物理清洗后进行化学清洗,跨膜压差的恢复率为95.6%。因此,预处理能在一定程度上降低膜污染速度。

2.3 CB/UF工艺对NH₄⁺-N的去除效果

CB/UF工艺对NH₄⁺-N的去除效果如图4所示。可知,当原水氨氮浓度为1.22~3.38 mg/L时,该组合工艺对NH₄⁺-N的去除效果显著(AB段除外),超滤出水中NH₄⁺-N最低值为0.07 mg/L,最高值为0.35 mg/L,均小于0.5 mg/L。常温 and 低温条件下,对氨氮的平均去除率分别为92%和89%。可见,CB/UF工艺具有较强的抗冲击负荷能力,能够保证出水水质。

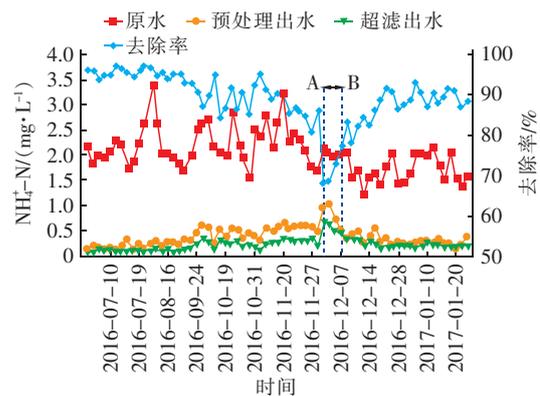


图4 CB/UF工艺对NH₄⁺-N的去除效果

Fig. 4 Removal effect of NH₄⁺-N by CB/UF process

AB段是常温到低温的过渡期,期间A2反应池刚启动(当温度降低后,HRT从70 min增加到110 min),此时超滤出水NH₄⁺-N浓度超过0.5 mg/L。B点后,CB/UF系统进入到稳定运行阶段,对氨氮的去除效果也恢复到正常水平。实际工作中为避免此种情况的出现,可以在温度变化之际提前启动A2反应池。

常温期A3、A4和超滤池对氨氮的去除贡献率分别为55%、35.4%和9.6%;低温期A2、A3、A4和超滤池对氨氮的去除贡献率分别为29.7%、30%、33.4%和6.9%。由于混凝对NH₄⁺-N的去除作用有限,因此对此不进行探讨。可以看出,对氨氮的去除主要在预处理阶段完成,超滤池贡献不大。这是因为受NH₄⁺-N污染的水体,NH₄⁺-N一般以离子

形式存在于水中,这种溶解性物质很难被 UF 有效去除^[6]。因此,氨氮的去除主要通过生长在生物处理池弹性填料上的微生物代谢分解来完成,但超滤膜可以截留脱落的微生物,延长生物停留时间,这在一定程度上提高了生物处理效果。

综上所述,无论常温期还是低温期,生物作用是 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除的关键环节。温度降低时,通过增加停留时间可以保证出水效果,低温期需增加 A2 反应池,并且 A3、A4 反应池的贡献率均有不同程度的下降。

2.4 CB/UF 工艺对有机物的去除效果

CB/UF 工艺对 COD_{Mn} 和 DOC 的去除效果如图 5 所示。由图 5(a)可以看出,超滤池出水 COD_{Mn} 浓度稳定在 2 mg/L 以下,平均约为 1.66 mg/L,达到了《浙江省城市供水现代化水厂评价标准》(2013 版)的要求。由图 5(b)可以看出,超滤池出水 DOC 浓度 < 3.5 mg/L。同时,随着温度的降低,超滤池出水中溶解性有机物浓度略有增加。

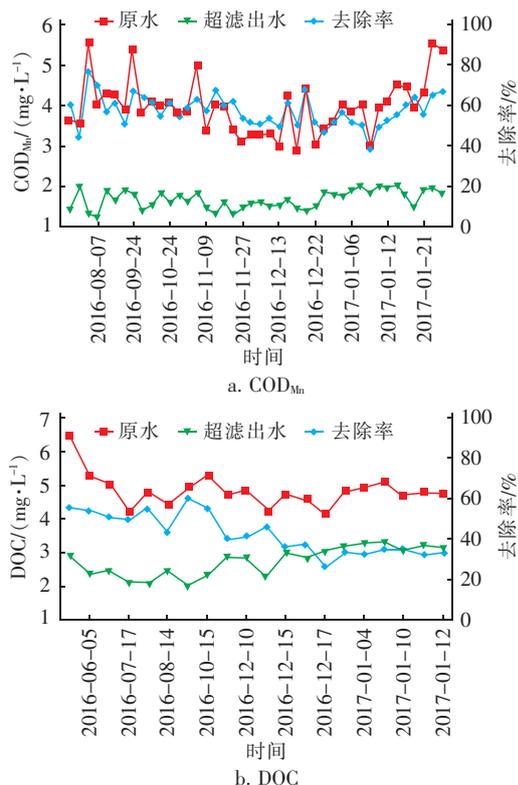


图 5 CB/UF 工艺对有机物的去除

Fig. 5 Removal effect of organic matters by CB/UF process

在 2.1 节的最佳工况下,考察组合工艺中生物作用、混凝作用和超滤在不同进水浓度下对有机物的去除贡献率,结果如图 6 所示。由图 6(a)可以看

出,随着进水 COD_{Mn} 浓度的增加,生物作用的去除贡献率整体升高。这是由进水有机物浓度增大导致的,其贡献率的增加对整体去除率的影响不大。由图 6(b)可知,进水 DOC 浓度的变化对有机物去除贡献率的分布情况没有明显规律。

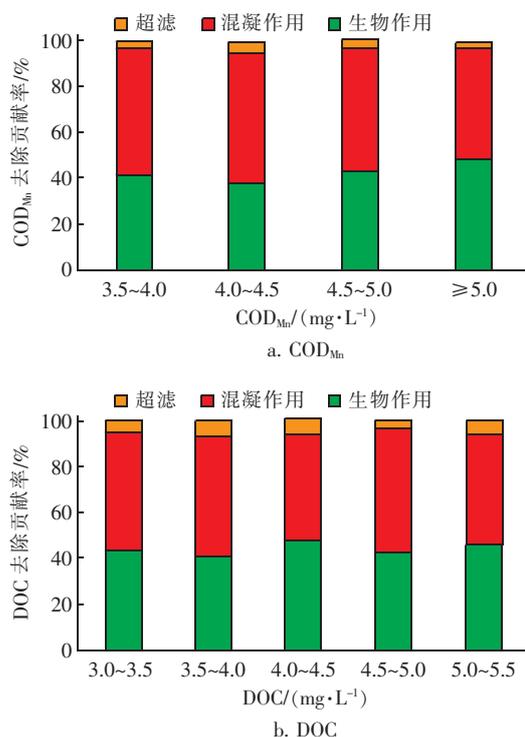


图 6 不同进水条件下有机物去除贡献率的变化

Fig. 6 Change of contribution rate of organic matters removal under different influent conditions

2.5 三维荧光光谱分析

三维荧光光谱图可分为 5 个区域(区域 I ~ V)。区域 I: Ex 为 220 ~ 250 nm, Em 为 280 ~ 330 nm,代表酪氨酸类蛋白质;区域 II: Ex 为 220 ~ 250 nm, Em 为 330 ~ 380 nm,代表色氨酸类蛋白质;区域 III: Ex 为 220 ~ 250 nm, Em 为 380 ~ 480 nm,代表富里酸类蛋白质;区域 IV: Ex 为 250 ~ 360 nm, Em 为 280 ~ 380 nm,代表含苯环蛋白、溶解性微生物的代谢产物;区域 V: Ex 为 250 ~ 420 nm, Em 为 380 ~ 520 nm,代表腐殖酸类腐殖质。

CB/UF 工艺中原水、A3 出水、A4 出水及超滤出水的三维荧光光谱如图 7 所示。可知,原水的荧光类有机物是含苯环蛋白、溶解性微生物的代谢产物(区域 IV)和腐殖酸类腐殖质(区域 V)。投加混凝剂后,区域 IV 和区域 V 的荧光响应值显著减少,说明聚合氯化铝倾向于与一些天然有机分子中的荧光团

反应,表明这两个部分的荧光团易于被聚合氯化铝分解,特别是腐殖质类物质。预处理出水中腐殖质类的荧光物质和含苯环蛋白、溶解性微生物的代谢产物类物质只有微弱的荧光强度,说明聚合氯化铝的吸附架桥作用能高效去除荧光类有机物。

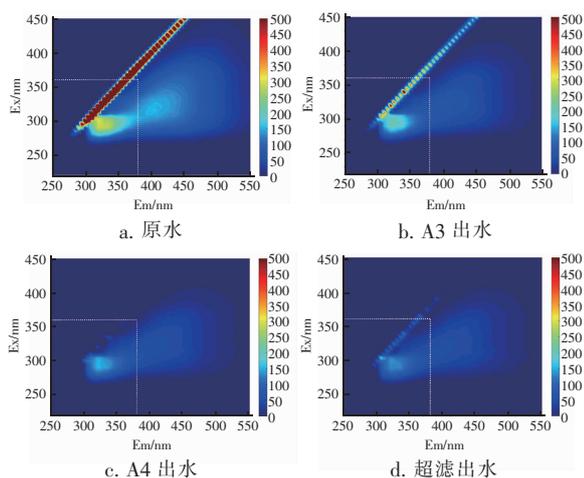


图7 CB/UF工艺的三维荧光光谱

Fig. 7 Three-dimensional fluorescence spectrum of CB/UF process

2.6 CB/UF工艺对浊度的去除效果

试验期间,进水浊度为7.02~36.7 NTU,经过CB/UF工艺处理以后,出水浊度变化幅度很小,仅为 (0.068 ± 0.020) NTU,低于标准限值(≤ 0.1 NTU),浊度的平均去除率为99.5%。可见,温度对浊度的去除效果没有影响,且该试验条件下进水浊度的大小对去除效果也基本无影响。

3 结论

① 对于主要受有机物和氨氮污染的水源水,常温期时强化组合工艺的HRT为70 min、低温期时为110 min,能够有效应对季节温度变化带来的影响,并能在一定程度上降低膜污染速度。

② 在线混凝/生物接触氧化/超滤强化组合工艺对氨氮和有机物的去除主要在预处理阶段完成,且对氨氮、有机物和浊度均有较好的去除效果,其中出水 COD_{Mn} 和浊度可达到《浙江省城市供水现代化水厂评价标准》(2013版)的要求。

③ 在线混凝/生物接触氧化/超滤强化组合工艺能够高效去除腐殖质类的荧光物质和含苯环蛋白、溶解性微生物代谢产物类物质,可以有效降低消毒副产物的生成潜能。

参考文献:

- [1] Teychene B, Touffet A, Baron J, *et al.* Predicting of ultrafiltration performances by advanced data analysis [J]. *Water Res*, 2017, 129: 365–374.
- [2] Tang S Y, Zhang Z H, Zhang X H. New insight into the effect of mixed liquor properties changed by pre-ozonation on ceramic UF membrane fouling in wastewater treatment [J]. *Chem Eng J*, 2017, 314: 670–680.
- [3] Wang F, Gao B, Ma D, *et al.* Reduction of disinfection by-product precursors in reservoir water by coagulation and ultrafiltration [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(22): 22914–22923.
- [4] Huang B C, Guan Y F, Chen W, *et al.* Membrane fouling characteristics and mitigation in a coagulation-assisted microfiltration process for municipal wastewater pretreatment [J]. *Water Res*, 2017, 123: 216–223.
- [5] 代鹏. 混凝及生物技术协同超滤工艺处理微污染水的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
Dai Peng. Combined Process of Coagulation and Biological Technology with Ultrafiltration Membrane for the Treatment of Micro-polluted Water [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [6] 王小波. 生物预处理/超滤组合工艺处理华南山区水库水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
Wang Xiaobo. Research on Biological Pretreatment Coupled with Ultrafiltration Process for Purification of South China Reservoir Water [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017 (in Chinese).



作者简介: 杨斐(1994—), 女, 四川邛崃人, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术。

E-mail: 736471068@qq.com

收稿日期: 2019-12-29