

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.09.012

浸没式超滤膜中试装置直接处理北江水的研究

林显增¹, 林达超², 张伟杰¹, 罗旺兴³, 黄明珠³, 梁恒²

(1. 佛山市禅城区供水有限公司, 广东 佛山 528000; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 佛山水务环保股份有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 为了探讨短流程绿色水处理工艺的适用性,开展了浸没式超滤膜中试装置直接处理北江水的研究。考察了超滤膜通量和连续过滤时间两种工况条件对中试装置去除 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、浊度、氨氮和亚硝酸盐氮的影响,并分析了它们对膜污染(跨膜压差和荧光性有机物)的影响。结果表明:浸没式超滤膜中试装置处理北江水连续运行 69 d 过程中,出水 COD_{Mn} 和浊度指标均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),但对原水中的氨氮和亚硝酸盐氮基本没有去除效果;增加超滤膜通量和延长连续过滤时间都会显著削弱 COD_{Mn} 和 UV_{254} 去除效果,但对浊度的去除率始终保持在 99% 以上,这归因于超滤膜强大的筛滤作用。中试装置的跨膜压差随着超滤膜通量的增加和连续过滤时间的延长呈现恶化趋势,表明超滤膜污染程度加剧。

关键词: 北江水; 浸没式超滤; 膜通量; 连续过滤时间; 膜污染

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)09-0063-06

Treatment of Beijiang River Water by Submerged Ultrafiltration Membrane Pilot Plant

LIN Xian-zeng¹, LIN Da-chao², ZHANG Wei-jie¹, LUO Wang-xing³, HUANG Ming-zhu³, LIANG Heng²

(1. Foshan City Chancheng District Water Supply Co. Ltd., Foshan 528000, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. Foshan Water and Environmental Protection Co. Ltd., Foshan 528000, China)

Abstract: The Beijiang River water was treated by a submerged ultrafiltration membrane pilot plant in order to evaluate the applicability of environmental short-cut water treatment technology. The effects of ultrafiltration membrane flux and continuous filtration time on the removal of COD_{Mn} , UV_{254} , turbidity, ammonia nitrogen and nitrite nitrogen in the pilot plant were investigated, and the effects on membrane fouling (transmembrane pressure and fluorescent organics) were analyzed. COD_{Mn} and turbidity in the effluent both met the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749 - 2006) during 69 days of continuous operation of the pilot plant. However, there was almost no removal of ammonia nitrogen and nitrite nitrogen. Increasing ultrafiltration membrane flux and prolonging continuous filtration time could significantly reduce the COD_{Mn} and UV_{254} removal efficiencies. However, the removal efficiency of turbidity was always above 99%, which was due to the strong sieving effect of ultrafiltration

membrane. The transmembrane pressure of the pilot plant showed a deteriorating trend with the increase of ultrafiltration membrane flux and continuous filtration time, indicating that the ultrafiltration membrane fouling degree was aggravated.

Key words: Beijing River water; submerged ultrafiltration; membrane flux; continuous filtration time; membrane fouling

受到我国水环境污染情况复杂化及饮用水卫生标准不断提高的影响,以“混凝/沉淀/过滤/消毒”为核心的传统饮用水处理工艺已难以满足需求。为了解决现代社会供水矛盾,专家提出了以超滤为核心的第三代饮用水处理工艺^[1]。利用强大的筛滤作用,超滤膜能对水中的大尺寸颗粒物、病毒、细菌等有害微生物进行有效截留,充分保证了饮用水的生物安全性^[2]。然而,由于膜孔尺寸过大,超滤膜对水中溶解性污染物的截留能力依然受到广泛质疑,未能充分保证饮用水的化学安全性,以及实际实施过程中遇到的膜污染问题成为了阻碍超滤工艺进一步发展的主要原因^[3-4]。

近年来,超滤技术在国内外大中型水厂得到了广泛应用,应用方式主要是将超滤作为深度处理技术,以提高出水水质^[5-6]。但这种应用方式存在工艺流程冗长、构筑物占地面积大和运营成本过高等问题,未能充分发挥超滤膜的水质净化能力、显著提升净水量。结合当地原水水质状况,研究人员开始逐步探索具有短流程、无(少)药剂和低能耗特点的饮用水处理工艺。黄乔津等^[7]利用连续过滤/超滤工艺处理松花江水,发现该工艺对浊度和氨氮的去除效果较好,但对有机物的去除效果较差;陈楠等^[8]研发出基于低水头、低通量原水直接超滤工艺,当以水质良好的水库水为处理对象时,直接超滤工艺可保持长期稳定运行,出水水质满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。

为进一步探讨短流程绿色饮用水处理工艺的适用性,笔者开展了浸没式超滤膜中试装置直接处理北江水的研究。考察了超滤膜通量和连续过滤时间对中试装置去除 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、浊度、氨氮和亚硝酸盐氮的影响,以及对膜污染的影响。最后,总结了浸没式超滤膜中试装置处理北江水的适用性情况。

1 材料与方 法

1.1 原水水质

原水来源于广东省佛山市某水厂的进水,取自珠江水系干流北江水,试验期间原水水质整体较好。

受洪水期影响时,原水浊度、氨氮和有机物含量波动较大。具体水质指标如下: COD_{Mn} 为 1.31 ~ 5.22 mg/L,平均为 2.543 mg/L;浊度为 12.5 ~ 257 NTU,平均为 52.62 NTU; UV_{254} 为 0.012 ~ 0.384 cm^{-1} ,平均为 0.107 cm^{-1} ;氨氮为 0 ~ 0.53 mg/L,平均为 0.136 mg/L;亚硝酸盐氮为 0.007 ~ 0.118 mg/L,平均为 0.068 mg/L。

1.2 中试装置及工艺流程

中试装置(见图1)包括原水箱、进水阀、原水泵、进水调节阀、超滤膜池排空阀、超滤膜装置、抽吸泵、产水箱和产水箱排空阀,同时还配置了在线压力传感仪和可编程控制器 PLC。浸没式超滤膜试验装置能在 PLC 自控下自动运行,并自动记录压力、流量等数据,运行参数操作人员可进行设置,以进行参数优化试验。

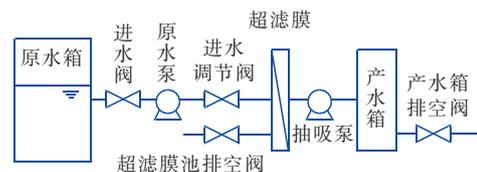


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

本套试验系统共采用4帘立升公司浸没式超滤膜组件,总膜面积为 80 m^2 ,膜组件型号为 LJ2C-2000,超滤膜材质为聚偏氟乙烯,标称孔径为 0.02 μm ,截留分子质量为 50 ku。

原水通过原水管道直接进入浸没式膜池,不含额外预处理。超滤膜装置在不同工况条件下对原水进行过滤,分别分析超滤膜通量[15 ~ 45 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]和连续过滤时间(0.5 ~ 2 h)对出水水质及超滤膜污染的影响。各试验阶段设备工况参数:2019年3月4日—17日,超滤膜通量为 15 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、过滤时间为 1 h,排空周期为 10 次反冲洗(每 10 次反冲洗即每 10 个过滤周期才排空膜池 1 次,前 9 次只气水冲洗不排空,第 10 次气水冲洗并排空,最大限度提高水回收率,下同);2019年3月18日—31日,

超滤膜通量为 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、过滤时间为 1 h 、排空周期为 10 次反冲洗;2019年4月1日—14日,超滤膜通量为 $45 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、过滤时间为 1 h 、排空周期为 10 次反冲洗;2019年4月15日—28日,超滤膜通量为 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、过滤时间为 0.5 h 、排空周期为 20 次反冲洗;2019年4月29日—5月12日,超滤膜通量为 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、过滤时间为 2 h 、排空周期为 5 次反冲洗。

浸没式超滤膜中试装置包含清洗部件,按照系统设计的时间和频率定期进行气水反冲洗。每组试验之间进行维护性清洗,清洗液采用 $200 \text{ mg}/\text{L}$ 的次氯酸钠溶液,反洗加药时间为 2 min 。

1.3 分析项目与方法

试验期间,采用快速消解法检测 COD_{Mn} ,采用紫外分光光度法检测 UV_{254} ,采用便携式 pH 计检测 pH 值,采用纳氏试剂分光光度法检测氨氮,采用便携式温度计检测温度,采用 HACH-2100N 浊度仪检测浊度,以上指标每 2 d 检测 1 次;流量和跨膜压差(TMP)通过在线监测得到;试验结束时,利用日立 F-7000 荧光光谱仪对超滤膜污染清洗液进行荧光性有机物的检测。

2 结果与讨论

2.1 不同工况对出水水质和膜污染的影响

2.1.1 超滤膜通量的影响

考察了超滤膜通量对 COD_{Mn} 及 UV_{254} 去除效果的影响。结果表明,在浸没式超滤膜中试装置中,随着超滤膜通量的增加, COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果呈下降趋势。当超滤膜通量为 $15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, COD_{Mn} 去除率为 47.00% 、 UV_{254} 去除率为 84.34% ;当超滤膜通量增至 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, COD_{Mn} 去除率为 26.42% 、 UV_{254} 去除率为 29.02% ;当超滤膜通量进一步增至 $45 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, COD_{Mn} 去除率为 27.14% 、 UV_{254} 去除率为 37.17% 。当超滤膜通量增至 30 、 $45 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, UV_{254} 去除率分别下降至 29.02% 和 37.17% ,这说明增加超滤膜通量会恶化超滤膜对水中有机污染物的去除效果。陶辉等^[9]在优化超滤膜技术处理地表水的运行参数时也发现类似的现象,超滤膜对 COD_{Mn} 的去除率随着运行通量的增加而下降,当通量达到 $40 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,超滤膜对溶解性 COD_{Mn} 基本无去除作用。这可能是因为超滤膜表面的浓差极化作用随着超滤膜通量的增加而增加。

在本阶段试验,同时也考察了超滤膜通量对浊度去除效果的影响。结果表明,增加超滤膜通量不会对浊度的去除效果产生明显的影响,在设计超滤膜通量下运行时,中试装置对浊度的去除率均高于 99% ,这是由于超滤膜优异的截留能力。

在本试验中,浸没式超滤膜中试装置采用恒通量方式运行,并以跨膜压差(TMP)的变化表示超滤膜污染状况。其中,各试验组每个过滤周期初始跨膜压差、过滤周期末期跨膜压差以及它们的差值分别表示超滤膜的不可逆污染($\text{TMP}_{\text{不可逆}}$)、总污染($\text{TMP}_{\text{总}}$)和可逆污染($\text{TMP}_{\text{可逆}}$)。试验结果如图2所示。可知,当超滤膜通量从 $15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增至 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,跨膜压差并没有随着过滤的推进呈现明显变化。分析各试验末期超滤膜跨膜压差,当超滤膜通量为 $15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, $\text{TMP}_{\text{总}}$ 为 8.53 kPa 、 $\text{TMP}_{\text{不可逆}}$ 为 6.73 kPa 、 $\text{TMP}_{\text{可逆}}$ 为 1.8 kPa ;当超滤膜通量增至 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, $\text{TMP}_{\text{总}}$ 升至 8.83 kPa 、 $\text{TMP}_{\text{不可逆}}$ 升至 8.13 kPa 、 $\text{TMP}_{\text{可逆}}$ 为 0.7 kPa 。值得注意的是,当超滤膜通量进一步增至 $45 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,在过滤过程中跨膜压差呈现明显增大趋势,且增加的跨膜压差未能通过简单的物理清洗完全恢复,说明超滤膜表面污染物开始积累,并形成了明显的滤饼层。李满屯等^[10]发现一旦污染物在超滤膜表面形成厚实的泥饼层,将难以清洗。过滤末期,超滤膜的 $\text{TMP}_{\text{总}}$ 升至 25.40 kPa 、 $\text{TMP}_{\text{不可逆}}$ 升至 18.86 kPa 、 $\text{TMP}_{\text{可逆}}$ 升至 6.54 kPa 。可见,超滤膜通量越大,膜污染情况越严重。

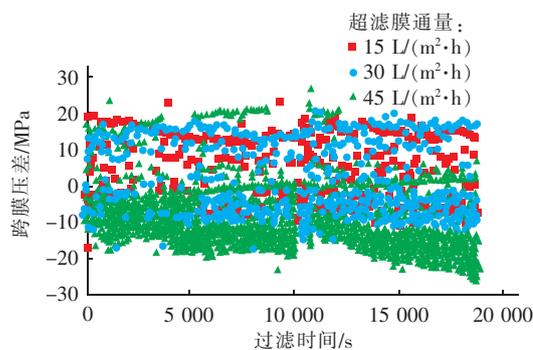


图2 超滤膜通量对膜污染的影响

Fig. 2 Influence of membrane flux on membrane fouling

2.1.2 连续过滤时间的影响

本阶段试验中,考察了连续过滤时间对浸没式超滤膜水质净化效果的影响。结果表明,随着连续过滤时间从 0.5 h 增至 2.0 h , COD_{Mn} 去除率从

51.39%降至26.20%，延长连续过滤时间不利于维持良好的COD_{Mn}去除效果；增加连续过滤时间使超滤工艺对UV₂₅₄的去除效果呈“先恶化、后促进”的趋势，当连续过滤时间由0.5 h增至1.0 h时，UV₂₅₄去除率从65.68%下降至29.02%，但是当过滤时间进一步增至2.0 h时，UV₂₅₄去除率上升至86.53%。此外，在所有试验中，对浊度的去除率均高于99%，这进一步说明超滤工艺对原水中大尺寸颗粒物有很好的去除效果，且这种去除效果也不受连续过滤时间的影响。

试验同时考察了连续过滤时间对膜污染的影响，如图3所示。

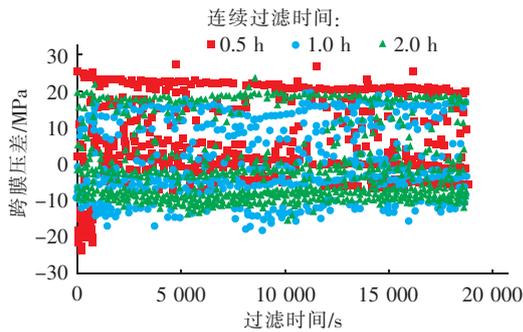


图3 连续过滤时间对膜污染的影响

Fig.3 Influence of filtration time on membrane fouling

由图3可知，延长连续过滤时间对膜污染有一

定的促进作用。当连续过滤时间为0.5 h时，TMP_总为7.24 kPa、TMP_{不可逆}为6.42 kPa、TMP_{可逆}为0.82 kPa；当连续过滤时间增至2.0 h时，TMP_总为8.71 kPa、TMP_{不可逆}为7.71 kPa、TMP_{可逆}为1.0 kPa。这可能是因为，较长的连续过滤时间有助于污染物在超滤膜表面积累，造成TMP_总增加；疏松的污染滤饼层在过滤过程中也逐渐被压实，可逆污染转化为不可逆污染。

2.1.3 膜污染中荧光性有机物的分析

利用荧光光谱仪对超滤膜洗脱液进行荧光性有机物组分分析，结果如图4所示。超滤膜洗脱液在Ex/Em = 260 nm/430 nm处存在显著特征峰，说明洗脱液中含有大量腐殖质类有机物。此外，洗脱液在Ex/Em = 225 nm/340 nm和275 nm/340 nm处同时存在两个显著特征峰，说明洗脱液中含有大量蛋白质类有机物。腐殖质类有机物和蛋白质类有机物是超滤膜污染物质的重要成分。随超滤膜通量的增加，超滤膜上的荧光性有机物含量相应增大，说明膜污染越来越严重。当超滤膜通量为45 L/(m²·h)时，洗脱液的荧光强度最大。考察不同连续过滤时间对超滤膜上荧光性有机物含量的影响时也观察到类似趋势，说明延长连续过滤时间也会导致超滤膜污染加剧。

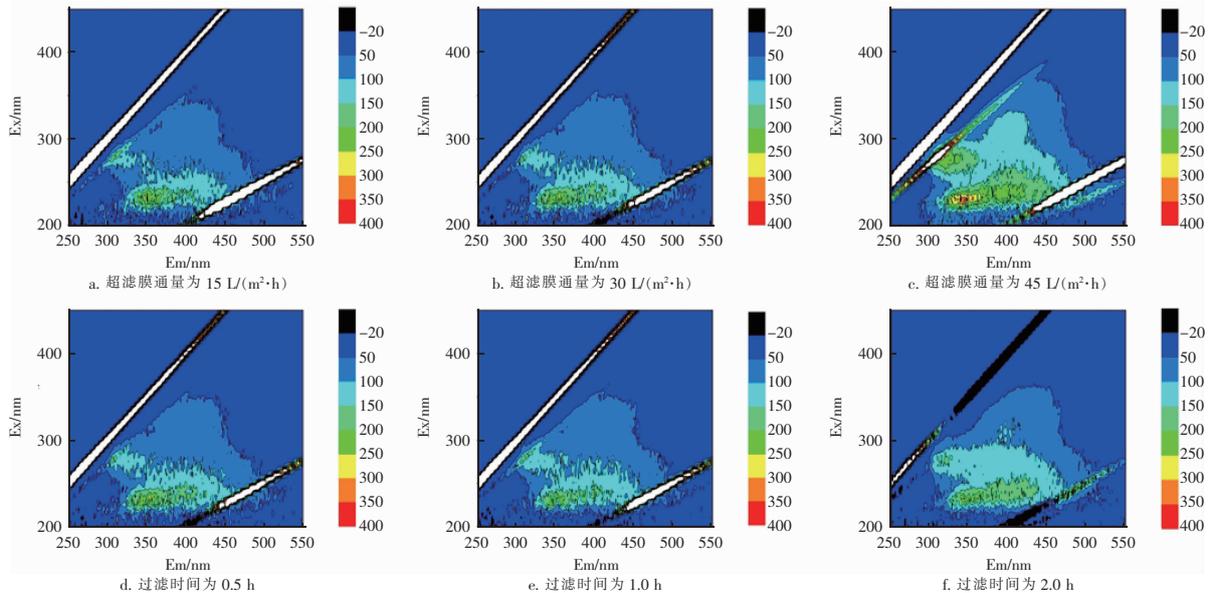


图4 超滤膜洗脱液荧光光谱

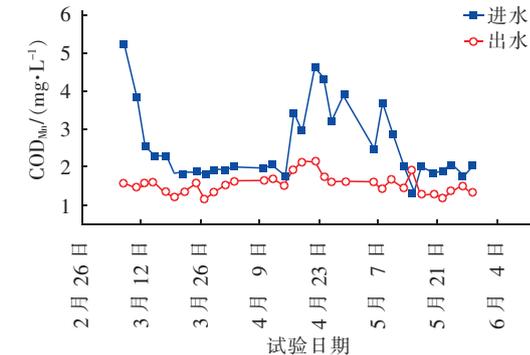
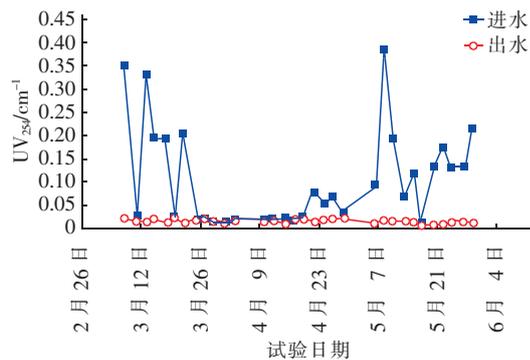
Fig.4 Fluorescence spectrum of ultrafiltration membrane eluent

2.2 工艺启动阶段对污染物的去除效果

工艺启动阶段，浸没式超滤膜装置的进出水水

质见图5。在2019年3月4日—5月12日期间，进水COD_{Mn}、UV₂₅₄波动较大，COD_{Mn}为1.31~5.22

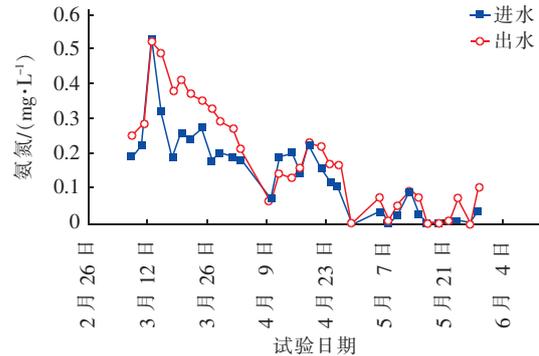
mg/L(平均为 2.543 mg/L)、 UV_{254} 为 0.012 ~ 0.384 cm^{-1} (平均为 0.107 cm^{-1})。经浸没式超滤膜装置处理后,出水水质保持稳定,出水 COD_{Mn} 为 1.17 ~ 2.16 mg/L(平均为 1.55 mg/L)、 UV_{254} 为 0.006 ~ 0.022 cm^{-1} (平均为 0.015 cm^{-1}),且始终符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。

a. 对 COD_{Mn} 的去除效果b. 对 UV_{254} 的去除效果图5 中试装置对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果Fig.5 Removal efficiency of COD_{Mn} and UV_{254} by pilot plant

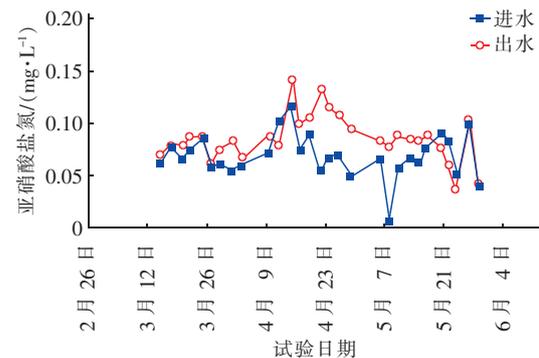
试验期间,浸没式超滤膜中试装置对浊度有很好的去除效果,出水浊度为 0.06 ~ 0.14 NTU,平均为 0.09 NTU。在 4 月 17 日—5 月 8 日期间,受持续降雨及洪水期影响,原水浊度变化幅度较大,最高值升至 142 NTU,但出水浊度仍保持在 0.12 NTU 以下。这是由于超滤膜的膜孔径大多在 2 ~ 50 nm 之间,空间位阻效应使超滤膜对大尺寸无机颗粒物有很好的截留作用,保证出水浊度始终满足要求。

在中试阶段,进水中的氨氮浓度呈现波动下降趋势(见图 6),3 月 13 日进水氨氮浓度达到最高值 0.53 mg/L;进水亚硝酸盐氮浓度基本维持稳定,为 0.007 ~ 0.118 mg/L,平均为 0.068 mg/L。出水氨氮和亚硝酸盐氮浓度的变化趋势与进水基本一致(出水浓度略高可能是由于膜池内及超滤膜表面的

残留物所致)。这可能与氨氮和亚硝酸盐氮在水中主要以游离态形式存在有关,超滤膜孔径较大,无法通过空间位阻效应截留氨氮和亚硝酸盐氮;此外,本次试验周期较短,在系统中没有形成稳定的微生物菌群,未能发挥生物氧化作用。



a. 对氨氮的去除效果



b. 对亚硝酸盐氮的去除效果

图6 中试装置对氨氮和亚硝酸盐氮的去除效果

Fig.6 Removal efficiency of $NH_4^+ - N$ and $NO_2^- - N$ by pilot plant

3 结论

① 随着超滤膜通量的增加,中试装置对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除效果恶化。当超滤膜通量为 $15 L/(m^2 \cdot h)$ 时,中试装置对 COD_{Mn} 的去除率为 47.00%、对 UV_{254} 的去除率为 84.34%。超滤膜通量对除浊率的影响不大,除浊率均高于 99%。

② 随着连续过滤时间的延长,浸没式超滤膜中试装置对 COD_{Mn} 的去除效果呈恶化趋势。当连续过滤时间为 0.5 h 时,中试装置对 COD_{Mn} 的去除率为 51.39%、对 UV_{254} 的去除率为 65.68%。连续过滤时间对除浊率的影响不大,除浊率均高于 99%。

③ 增加超滤膜通量和延长连续过滤时间均能显著提升浸没式超滤膜中试装置运行过程中的跨膜压差,加剧超滤膜污染程度,增加超滤膜清洗频率,

同时也提高了超滤膜洗脱液中荧光性有机物含量。

④ 浸没式超滤膜中试装置运行期间,出水 COD_{Mn} 及浊度指标保持稳定且均满足国标要求,但对氨氮、亚硝酸盐氮的去除效果较差,表明超滤膜能截留水中的大尺寸颗粒物和悬浮物,降低有机物含量,但对分子形态的污染物去除效果较差。

参考文献:

- [1] 李圭白,杨艳玲. 超滤——第三代城市饮用水净化工艺的核心技术[J]. 供水技术,2007,1(1):1-3.
Li Guibai, Yang Yanling. Ultrafiltration—the 3rd generation key water purification technology for city[J]. Water Technology,2007,1(1):1-3(in Chinese).
- [2] 李圭白,李星,瞿芳术,等. 试谈深度处理与超滤历史观[J]. 给水排水,2017,43(7):1,48.
Li Guibai, Li Xing, Qu Fangshu, et al. Discussion on the advanced treatment and ultrafiltration concept [J]. Water & Wastewater Engineering,2017,43(7):1,48(in Chinese).
- [3] 魏永,姚维昊,桂波,等. 在线混凝/超滤处理太湖水的试验研究[J]. 中国给水排水,2019,35(15):54-58.
Wei Yong, Yao Weihao, Gui Bo, et al. Treatment of Taihu Lake water by on-line coagulation/ultrafiltration [J]. China Water & Wastewater,2019,35(15):54-58(in Chinese).
- [4] 成小翔,朱学武,梁恒,等. 臭氧/陶瓷超滤膜短流程净水工艺试验研究[J]. 中国给水排水,2017,33(1):22-26,32.
Cheng Xiaoxiang, Zhu Xuewu, Liang Heng, et al. Experimental study on ozonation/ceramic ultrafiltration membrane short process for water purification[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33 (1): 22 - 26, 32 (in Chinese).
- [5] 周正协. 超滤膜组合工艺在大型现代化桃源水厂中的应用[J]. 中国给水排水,2018,34(14):71-76.
Zhou Zhengxie. Application of UF membrane combination process in large modern Taoyuan Waterworks[J]. China Water & Wastewater,2018,34(14):71-76(in Chinese).
- [6] 王天玉,贾瑞宝,于海宽,等. 超滤膜在南郊水厂改造中的应用[J]. 供水技术,2017,11(4):1-5.
Wang Tianyu, Jia Ruibao, Yu Haikuan, et al. Application of UF membrane in renovation of Nanjiao Waterworks[J]. Water Technology,2017,11(4):1-5(in Chinese).
- [7] 黄乔津,郭远庆,梁恒,等. 连续过滤-超滤工艺处理松花江水中试研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2019,51(2):8-15.
Huang Qiaojin, Guo Yuanqing, Liang Heng, et al. A pilot study of continuous filtration-ultrafiltration process for Songhua River water treatment [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2019, 51 (2): 8 - 15 (in Chinese).
- [8] 陈楠,李星,杨艳玲,等. 低水头、低通量浸没式直接超滤工艺净水效能研究[J]. 中国给水排水,2016,32(19):53-57.
Chen Nan, Li Xing, Yang Yanling, et al. Water purification efficiency of submerged direct ultrafiltration process with low head and low flux[J]. China Water & Wastewater,2016,32(19):53-57(in Chinese).
- [9] 陶辉,卜紫婧,陈卫,等. 超滤膜技术处理地表水的运行参数优化[J]. 中国给水排水,2019,35(5):8-11,18.
Tao Hui, Bu Zijing, Chen Wei, et al. Optimization of operation parameters of UF membrane process for surface water treatment[J]. China Water & Wastewater,2019,35(5):8-11,18(in Chinese).
- [10] 李满屯,贾瑞宝,于衍真,等. 超滤膜工艺技术在饮用水处理的应用研究进展[J]. 净水技术,2012,31(6):18-21.
Li Mantun, Jia Ruibao, Yu Yanzhen, et al. Advances in application research of technological processes of ultrafiltration membrane in drinking water treatment[J]. Water Purification Technology,2012,31(6):18-21(in Chinese).



作者简介:林昱增(1985-),男,广东茂名,硕士,工程师,主要从事给水工艺优化及深度处理技术研究。

E-mail:linloy@163.com

收稿日期:2019-11-19