

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.09.004

不同深度处理工艺净化太湖高藻原水的中试研究

刘坤乔¹, 胥倩倩¹, 汪步云¹, 丁兴琪¹, 董秉直², 余振勋¹

(1. 宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 采用常规处理/臭氧/生物活性炭、超滤/臭氧/生物活性炭与超滤/纳滤 3 种不同工艺处理太湖高藻原水, 通过中试比较 3 种工艺对水体中污染物的去除效能, 并从三维荧光光谱和有机物分子质量两方面研究了不同工艺对有机物的去除机理。结果表明, 超滤/臭氧/生物活性炭组合工艺对浊度、UV₂₅₄、藻密度和叶绿素 a 的去除效果最好, 平均去除率分别为 99.96%、96.40%、99.39% 和 98.75%; 超滤/纳滤组合工艺对 COD_{Mn} 的平均去除率最高, 为 92.73%; 常规处理/臭氧/生物活性炭组合工艺对氨氮的平均去除率最高, 为 84.21%。在线混凝可有效控制膜污染, 保证系统的长期稳定运行; 3 种工艺在污染物去除方面各有优势, 但膜组合工艺的处理效果更稳定。

关键词: 高藻原水; 臭氧/生物活性炭; 超滤; 纳滤; 膜污染

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)09-0021-06

Pilot-scale Test on Purification of Algae-laden Raw Water from Taihu Lake by Different Advanced Treatment Processes

LIU Kun-qiao¹, XU Qian-qian¹, WANG Bu-yun¹, DING Xing-qi¹,
DONG Bing-zhi², YU Zhen-xun¹

(1. College of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Algae-laden raw water from Taihu Lake was treated by three different combined processes (conventional treatment/O₃/BAC, UF/O₃/BAC and UF/NF), the removal efficiency of pollutants in water by three different processes was compared by a pilot-scale test, and the removal mechanism of organic matter was investigated through three-dimensional fluorescence spectrum and molecular weight of organic matters. UF/O₃/BAC process had the highest average removal rates of turbidity, UV₂₅₄, algae density and chlorophyll-a, which were 99.96%, 96.40%, 99.39% and 98.75%, respectively. UF/NF process had the highest average removal rate of COD_{Mn} (92.73%), while conventional treatment/O₃/BAC process had the highest average removal rate of ammonia nitrogen (84.21%). Online coagulation could effectively control membrane fouling and ensure long-term stable operation of the system. The three processes had their own advantages in pollutants removal, but the membrane combined process was more stable.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201001); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金资助项目(PCRRF14011)

通信作者: 余振勋 E-mail: yuzhenxun@nbu.edu.cn

Key words: algae-laden raw water; ozone/biological activated carbon (O₃/BAC); ultrafiltration; nanofiltration; membrane fouling

藻密度大于 100×10^4 个/L 的原水被称为高藻水,高藻水的处理是目前我国饮用水处理领域的棘手问题。虽然以臭氧/生物活性炭为主的深度处理工艺得到了广泛应用,但是,常规工艺难以有效去除藻类,未被去除的藻类在后臭氧的氧化下,细胞破裂,造成胞内有机物释放,从而影响饮用水水质^[1]。为了避免藻类的影响,最为理想的是在工艺的前端将藻类彻底去除,因此,应将超滤或微滤置于工艺流程的最前端。然而,膜污染是必须考虑的问题。纳滤是目前饮用水处理领域的研究热点,虽然纳滤去除有机物的优异表现已得到证实,但如何设置预处理使纳滤能够长期稳定运行,这是行业高度关注的课题^[2-3]。笔者以太湖水为原水,研究超滤在直接过滤和在线混凝预处理条件下的膜污染情况,以及超滤作为纳滤预处理时纳滤的长期运行状况,并比较了常规处理/臭氧/生物活性炭、超滤/臭氧/生物活性炭和超滤/纳滤3种工艺对有机物和藻类的去除效果。

1 试验装置与方法

1.1 原水水质

试验期间太湖原水的主要水质指标如下:pH 值为 7.76 ~ 8.20 (平均为 7.99),浊度为 24.7 ~ 134.4 NTU (平均为 65.3 NTU),COD_{Mn} 为 3.47 ~ 4.74 mg/L (平均为 4.04 mg/L),UV₂₅₄ 为 0.048 1 ~ 0.072 4 cm⁻¹ (平均为 0.056 6 cm⁻¹),氨氮为 0.064 5 ~ 0.238 2 mg/L (平均为 0.141 5 mg/L),藻密度为 $(96.32 \sim 573.44) \times 10^4$ 个/L (平均为 241.83×10^4 个/L),叶绿素 a 为 2.53 ~ 5.62 μg/L (平均为 3.53 μg/L)。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示,3 种工艺的进水水质完全相同。常规处理/臭氧/生物活性炭工艺(简称工艺 1)为缩小的水厂处理工艺,主要流程为原水→预臭氧→混凝→沉淀→砂滤→臭氧→生物活性炭。超滤/臭氧/生物活性炭工艺(简称工艺 2)与超滤/纳滤工艺(简称工艺 3)在给水泵前的工序相同,原水经不同孔径的两个过滤器去除水中较大的漂浮物,进入原水箱,经两台相同规格的给水泵分别输送至两工艺的超滤膜柱,不同点在于工艺 2 的超滤单元

有在线混凝作为预处理。工艺 2 的超滤产水进入臭氧进水箱,后续进行臭氧/生物活性炭深度处理;工艺 3 的超滤产水进入纳滤进水箱,由给水泵供至纳滤膜,纳滤膜有两组,串联运行。

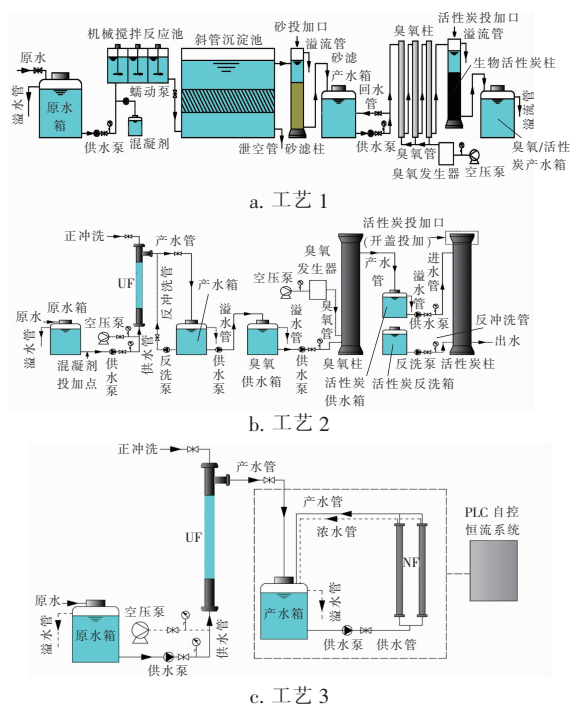


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematics of experiment device

试验用超滤膜材质为聚醚砜(PES),平均截留分子质量为 150 ku,内压死端过滤,膜组件的过滤面积为 6.5 m²,膜通量为 80 L/(m²·h)。超滤的过滤周期为 50 min,反冲洗 1 min。化学强化反冲洗(CEB)在过滤运行 35 ~ 40 周期或跨膜压差(TMP)达到 150 kPa 时进行。CEB 依次为碱洗与酸洗,碱洗环节投加氢氧化钠(浓度为 450 mg/L),同时投加次氯酸钠(浓度为 200 mg/L),控制 pH 值 = 12;酸洗环节投加硝酸(浓度为 975 mg/L),控制 pH 值 = 2,酸洗和碱洗浸泡时间均为 15 min。试验用纳滤膜材质为聚酰胺(PA),平均截留分子质量为 200 u,膜组件过滤面积为 8 m²,运行通量为 26 L/(m²·h),回收率为 30%。

1.3 分析项目与方法

浊度:HACH2100P 便携式浊度仪;COD_{Mn}:酸性高锰酸钾法;UV₂₅₄:美国哈希 DR5000 紫外分光光度

计;氨氮:纳氏试剂分光光度法;藻类:美国 YSI - EXO2 水质分析仪;三维荧光光谱:美国 VARIAN CaryEclipse 荧光分光光度计;有机物分子质量分布:美国 Sievers900 TOC 检测器。

2 试验结果与讨论

2.1 TMP 的变化

图2为工艺2与工艺3中超滤膜的TMP变化情况,工艺2中的超滤采用混凝预处理,工艺3中的超滤无预处理。图2(a)为一天内超滤膜的TMP变化情况,可见有在线混凝预处理的超滤膜TMP更加稳定,反冲洗前后波动范围在20 kPa左右,证明在线混凝可有效减缓膜污染,降低TMP的增加速率;直接过滤的超滤膜TMP波动范围在120 kPa左右。图2(b)为长期不间断运行的情况下,化学强化反冲洗后超滤膜的TMP变化情况(取每次化学强化反冲洗后的数据),可以看出,在线混凝/超滤依旧保持良好稳定的运行状况,TMP几乎没有增加,而直接超滤的TMP呈明显增加的趋势。

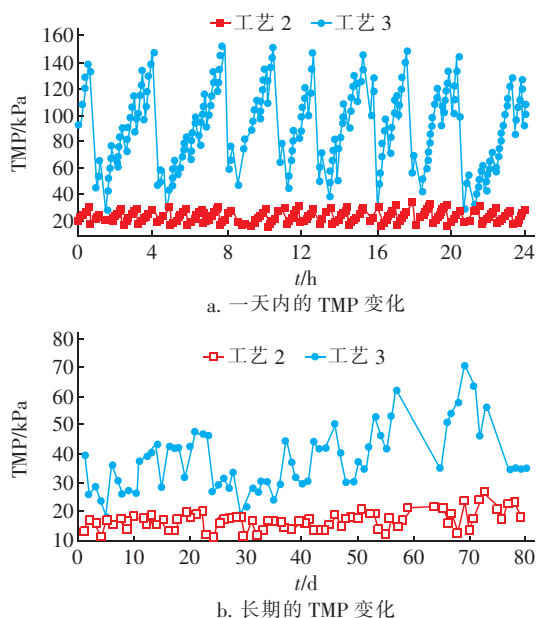


图2 超滤的跨膜压差变化

Fig. 2 TMP change of ultrafiltration

纳滤膜TMP的变化情况如图3所示。可以看出,每周的TMP呈上升-下降的规律性变化。试验中,每周投加100 mg/L的DBNPA杀菌剂100 mL,以防止微生物的繁殖与生长。由图3可知,杀菌剂的投加对缓解TMP的上升有显著作用,表明TMP的增加多为微生物在纳滤膜表面生长所致。近3个月的连续运行,纳滤膜的TMP仅从120 kPa增加至

152 kPa(投加杀菌剂后),这说明当超滤作为预处理工艺时,纳滤可实现稳定运行。

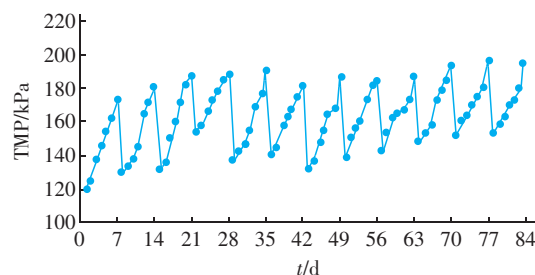


图3 纳滤的跨膜压差变化

Fig. 3 TMP change of nanofiltration

2.2 浊度的去除效果

不同组合工艺对浊度的去除效果如图4所示。太湖原水浊度在较大的范围内波动,尤其在雨天,试验期间浊度最高可达134.4 NTU,最低时仅有24.7 NTU。工艺1出水浊度为0.074~0.586 NTU,平均为0.22 NTU,平均去除率为99.65%;工艺2出水浊度为0.008~0.047 NTU,平均为0.03 NTU,平均去除率为99.96%;工艺3出水浊度为0.010~0.051 NTU,平均为0.03 NTU,平均去除率为99.94%。相比较而言,膜工艺对浊度的去除效果明显优于常规工艺。

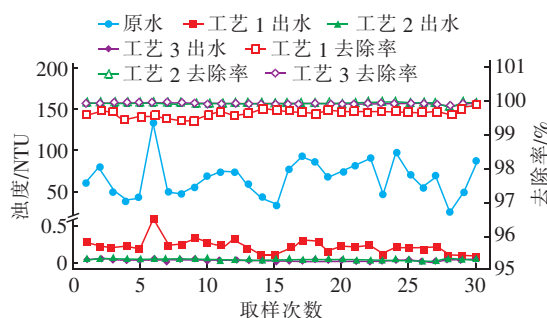


图4 浊度的去除效果

Fig. 4 Removal efficiency of turbidity

2.3 有机物的去除效果

3种工艺对有机物的去除效果见图5。图5(a)表明,工艺1出水 COD_{Mn} 为0.40~0.81 mg/L,平均去除率为85.09%;工艺2出水 COD_{Mn} 为0.16~0.48 mg/L,平均去除率为92.20%;工艺3出水 COD_{Mn} 为0.16~0.48 mg/L,平均去除率为92.73%。由此可见,当超滤替代常规工艺,即使后续同样是臭氧/生物活性炭,其对 COD_{Mn} 的去除效果也明显优于常规工艺。其原因在于太湖的部分浊度是由死亡的藻类引起的,因而浊度的有机成分较高,大概占

30%^[4],因此,去除浊度的同时可有效去除 COD_{Mn} 。图5(b)表明, UV_{254} 平均去除率最高的为工艺2,达到96.40%,出水 UV_{254} 为 $0.0002 \sim 0.0047 \text{ cm}^{-1}$; 工艺3次之,平均去除率为90.82%,出水 UV_{254} 为 $0.0017 \sim 0.0097 \text{ cm}^{-1}$; 最低的为工艺1,平均去除率为90.07%,出水 UV_{254} 为 $0.0023 \sim 0.0099 \text{ cm}^{-1}$ 。试验表明,工艺2的在线混凝对 UV_{254} 的去除具有较好的促进效果,华建良等^[5]的研究也得到了相同的结果。

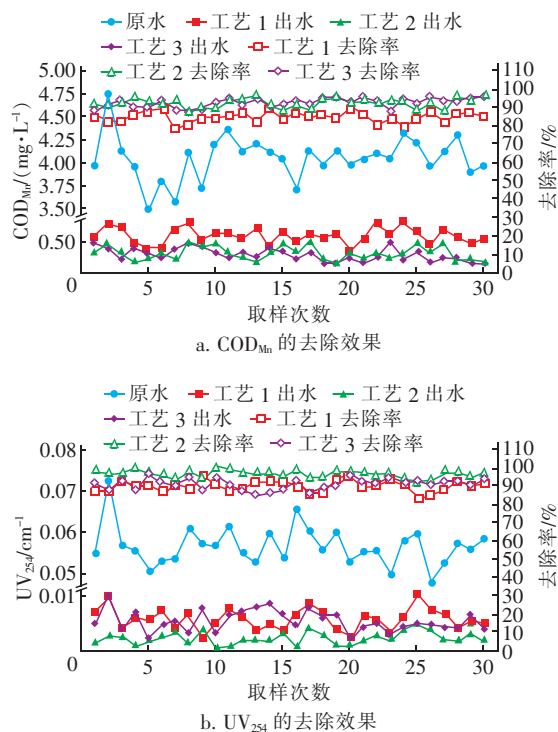


图5 有机物的去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of organic matter

2.4 氨氮的去除效果

图6为3种工艺去除氨氮的效果。工艺1对氨氮的去除效果最佳,平均去除率为84.21%,工艺2和工艺3对氨氮的平均去除率分别为72.18%和71.00%。氨氮的尺寸远小于超滤膜的孔径,因而超滤膜对氨氮的去除效果很差^[6]。但是,相关的研究表明,超滤膜可去除部分氨氮,董秉直等采用在线混凝/超滤工艺处理某水塘水,发现对氨氮的平均去除率高达63%^[7],超滤膜去除氨氮可能是因为膜表面滤饼层对氨氮有一定的吸附作用。试验中的常规工艺有预臭氧,许多研究表明^[8-9],投加臭氧可使砂滤成为生物滤池,从而强化了氨氮的去除,这是常规工艺去除氨氮优于超滤的原因。

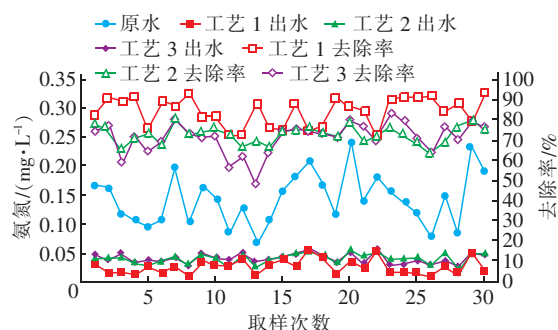


图6 氨氮的去除效果

Fig. 6 Removal efficiency of ammonia nitrogen

2.5 藻类的去除效果

图7为3种工艺去除藻密度和叶绿素a的效果。可以看出,工艺2对藻密度和叶绿素a的去除率最高,分别为99.39%和98.75%,其次为工艺3,工艺1的去除效果最差。原水的藻密度为 $(96.32 \sim 573.44) \times 10^4$ 个/L,工艺1、工艺2和工艺3出水平均藻密度分别为 13.14×10^4 、 1.47×10^4 、 3.98×10^4 个/L。由此可见,将超滤膜置于工艺流程的最前端,对藻类的去除效果明显。

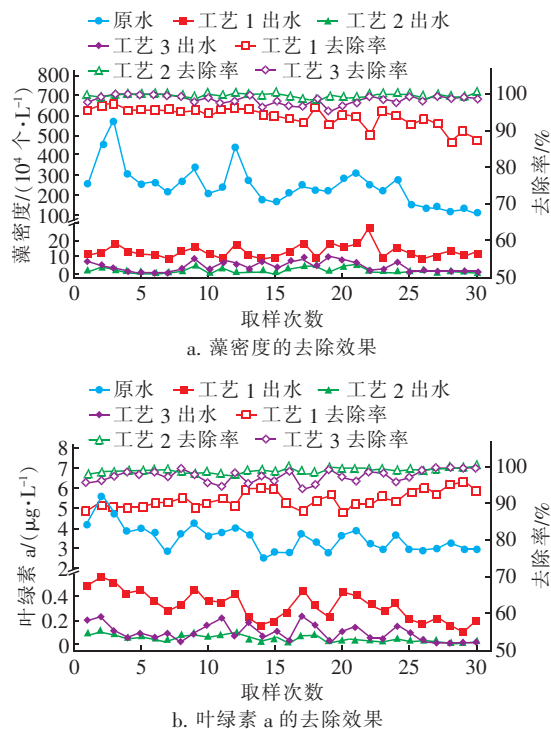


图7 藻类的去除效果

Fig. 7 Removal efficiency of algae

2.6 三维荧光光谱

图8为各工艺出水的荧光光谱,已扣除拉曼与瑞利散射。采用Chen等^[10]提出的区域面积积分法

进行分析。从原水光谱可以看出,在B峰($E_x = 230$ nm, $E_m = 340$ nm)与T峰($E_x = 280$ nm, $E_m = 310$ nm)处有较强响应,它们代表的是蛋白质类和微生物代谢产物;而A峰和C峰响应较低,它们反映的是腐殖酸和富里酸类的有机物。由此可见,太湖水的有机物主要由蛋白质类和微生物代谢产物构成。

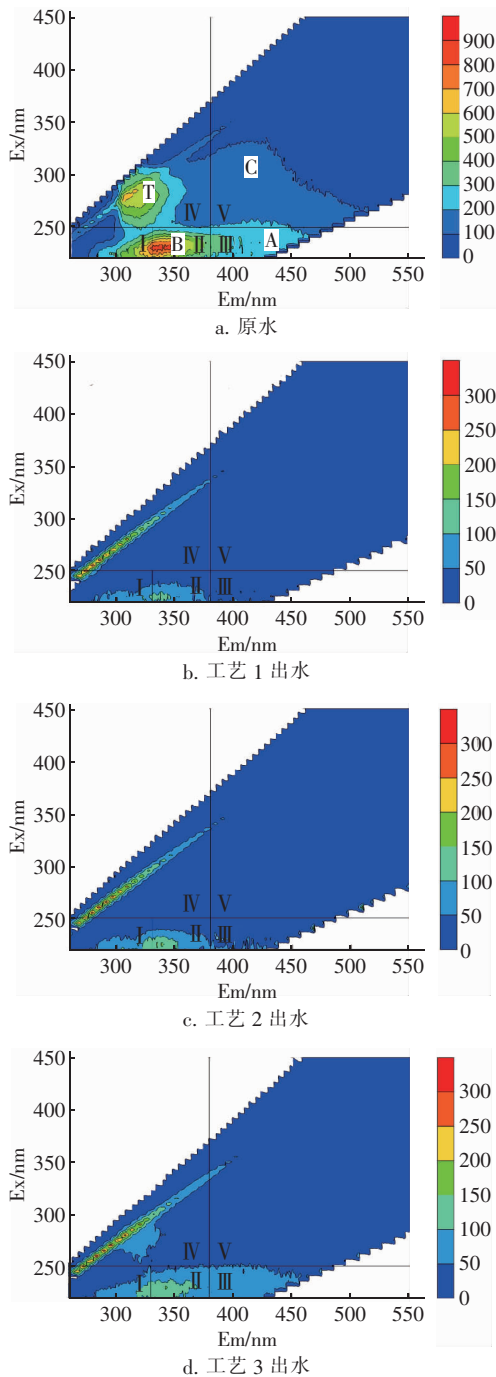


图8 荧光物质的去除效果

Fig. 8 Removal efficiency of fluorescent substance

图9为各工艺的荧光区域积分。工艺1对区域

I ~ V 的去除率分别为 85.46%、89.04%、88.00%、86.72% 和 91.13%, 平均去除率为 88.07%; 工艺2对区域 I ~ V 的去除率分别为 84.68%、87.56%、87.07%、85.32% 和 91.08%, 平均去除率为 87.14%; 工艺3对区域 I ~ V 的去除率分别为 82.15%、81.88%、75.73%、78.49% 和 91.08%, 平均去除率为 79.38%。由此可见, 工艺1和工艺2对荧光响应类有机物的去除效果相当, 而工艺3的去除效果略为逊色。

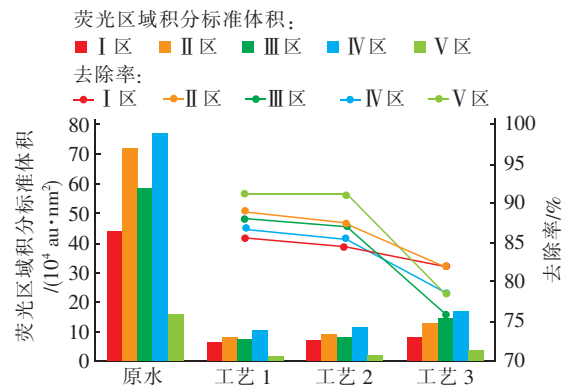


图9 各工艺对荧光区域强度的去除效果

Fig. 9 Removal of fluorescence intensity in each process

2.7 有机物相对分子质量分布特征

不同工艺出水的相对分子质量分布如图10所示。可知, 太湖水中的有机物主要为分子质量在1 ku左右的小分子有机物。工艺3出水的响应峰下降最为显著, 其次是工艺1和工艺2, 但就分子质量大小而言, 工艺2和工艺3明显优于工艺1。工艺2和工艺3出水的有机物分子质量均低于10 ku, 而工艺1出水中还有大于10 ku的有机物。

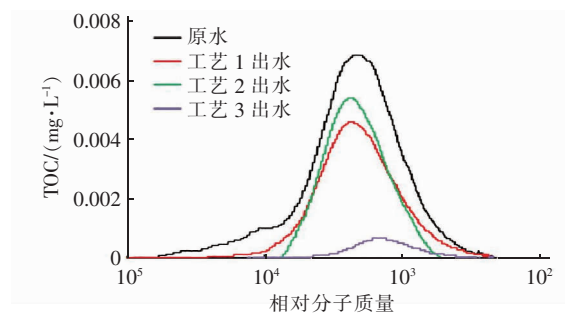


图10 不同工艺出水有机物的相对分子质量分布

Fig. 10 Relative molecular weight distribution of organic matter in effluent of different processes

3 结论

① 在线混凝可有效控制膜污染, 超滤膜的

TMP 增加程度明显低于超滤膜直接过滤。另外,超滤作为纳滤的预处理,可确保纳滤的长期稳定运行。

② 将超滤置于工艺流程的最前端,无论后续是臭氧/生物活性炭还是纳滤,对浊度、藻类和 COD_{Mn} 的去除效果均明显优于常规工艺,但对氨氮的去除效果略逊于常规工艺。

③ 对三维荧光光谱的分析结果表明,常规处理/ O_3 /BAC 工艺和 UF/ O_3 /BAC 工艺对荧光响应类有机物的去除效果优于 UF/NF 工艺。

④ 通过有机物分子质量分布的分析表明,UF/NF 工艺对小分子有机物的去除效果最佳,其次为常规处理/ O_3 /BAC 工艺和 UF/ O_3 /BAC 工艺;将超滤膜前置可提高对较大分子有机物的去除效果。

参考文献:

- [1] 马军,方晶云,王立宁,等. 臭氧预氧化对藻细胞及藻类有机物特性及其混凝处理效能的影响[J]. 中国给水排水,2006,22(21):425-431.
MA Jun, FANG Jingyun, WANG Lining, *et al.* Effects of preozonation on characteristic of algae cells and algae-derived organic matter (AOM) and on their removal efficiency by coagulation [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(21): 425-431 (in Chinese).
- [2] 李艾铎,朱云杰,朱昊辰,等. 纳滤技术在饮用水处理中的应用[J]. 净水技术,2019,38(6):51-56.
LI Aihua, ZHU Yunjie, ZHU Haochen, *et al.* Application of nanofiltration technology in drinking water treatment [J]. Water Purification Technology, 2019, 38(6): 51-56 (in Chinese).
- [3] 郭驭,王小佺. 纳滤膜污染机理、表征及控制[J]. 给水排水,2017,43(9):120-131.
GUO Yu, WANG Xiaomao. Mechanism, characterization and control of nanofiltration membrane fouling [J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43(9): 120-131 (in Chinese).
- [4] 董秉直,盛云鸽. 膜组合工艺处理高藻水的试验研究[J]. 给水排水,2014,40(3):115-121.
DONG Bingzhi, SHENG Yunge. Study on the treatment of algal water by membrane combination process [J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 40(3): 115-121 (in Chinese).
- [5] 华建良,倪先哲,桂波,等. 在线混凝/超滤膜高通量处理太湖水的效果与机理[J]. 中国给水排水,2018,

34(3):37-41.

HUA Jianliang, NI Xianzhe, GUI Bo, *et al.* Mechanism and effects of online coagulation as UF pretreatment for treatment of Taihu Lake water at high flux [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(3): 37-41 (in Chinese).

- [6] 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).

- [7] 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应用研究[J]. 给水排水,2007,33(12):27-31.

DONG Bingzhi, SUN Fei, YAN Zhaohui, *et al.* Application of in-line coagulation combined process in small town drinking water purification [J]. Water & Wastewater Engineering, 2007, 33(12): 27-31 (in Chinese).

- [8] 董秉直,孙雨卉,蒋福春,等. 预臭氧在臭氧生物活性炭深度处理工艺中的优化和协同作用[J]. 给水排水,2019,45(1):24-30.

DONG Bingzhi, SUN Yuhui, JIANG Fuchun, *et al.* Effects of pre-ozonation of optimization and synergy on O_3 -BAC advanced treatment process [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45(1): 24-30 (in Chinese).

- [9] 代荣,赵安瑜. 砂滤池微生物生长及控制[J]. 给水排水,2012,38(5):16-18.

DAI Rong, ZHAO Anyu. Microbiological growth and control of sand filter [J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38(5): 16-18 (in Chinese).

- [10] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.

作者简介:刘坤乔(1995-),男,江苏苏州人,硕士研究生,研究方向为膜法水处理理论与技术。

E-mail:906529023@qq.com

收稿日期:2020-07-21

修回日期:2020-08-24

(编辑:刘贵春)