

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.13.005

不同超滤组合工艺处理南水北调水源水效能及膜污染

宋佳临¹, 王明远¹, 张逸¹, 顾松², 夏琳琳², 梁恒¹
(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 济宁中山公用水务有限公司, 山东 济宁 272100)

摘要: 为了探究不同超滤组合工艺对南水北调水源水的处理效能,开展了不同超滤组合工艺研究。考察了“混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤”全流程中试工艺对浊度、色度、COD_{Mn}、UV₂₅₄等常规水质指标的去除效果,探究了直接超滤、混凝沉淀-超滤以及混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤这三种不同运行工况下的跨膜压差和膜污染情况。结果表明,混凝沉淀工艺对浊度和色度有着较高的去除率,但对有机物的去除效果较差;相比常规混凝沉淀工艺,混凝沉淀-臭氧/活性炭工艺对有机物的去除效能更好;超滤作为最后一道屏障,可进一步强化组合工艺对浊度、色度和有机物的去除。不同组合工艺工况下,标准堵塞和滤饼层过滤是拟合效果更好的膜污染类型;原水直接超滤时膜污染增速较快,膜前常规和深度处理工艺的组合可有效缓解超滤膜污染。

关键词: 南水北调水源水; 混凝沉淀; 臭氧/活性炭; 超滤; 膜污染; 跨膜压差; 三维荧光光谱

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2024)13-0028-06

Treatment Efficiency and Membrane Fouling Analysis of Different Ultrafiltration Combined Processes for Source Water of the South-to-North Water Diversion Project

SONG Jia-lin¹, WANG Ming-yuan¹, ZHANG Yi¹, GU Song², XIA Lin-lin², LIANG Heng¹

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Jining Zhongshan Public Utilities Water Co. Ltd., Jining 272100, China)

Abstract: To explore the treatment efficiency of different ultrafiltration (UF) combined processes on the source water of the South-to-North Water Diversion Project, a study on various UF combined processes was conducted. The study examined the removal efficiency of conventional water quality parameters such as turbidity, color, COD_{Mn}, UV₂₅₄, etc., by different units combination of the coagulation sedimentation-ozone/activated carbon-UF full-scale process. Furthermore, the transmembrane pressure (TMP) and membrane fouling under three different operational conditions: direct UF, coagulation sedimentation-UF, and coagulation sedimentation-ozone/activated carbon-UF were investigated. The results indicated that the coagulation sedimentation process exhibited a higher removal rate for turbidity and color, but a relatively poor removal efficiency for organic matter. In comparison to conventional

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3203701)

通信作者: 梁恒 E-mail: hitliangheng@163.com

coagulation sedimentation processes, the coagulation sedimentation-ozone/activated carbon process demonstrated better removal efficiency for organic matter. UF, serving as the final barrier, could further enhance the removal of turbidity, color and organic matter in the combined process. Under different combined process conditions, standard blocking model and cake filtration model were identified as the predominant types of membrane fouling with better fitting effects. Membrane fouling increased rapidly during direct UF of raw water, whereas the combination of conventional and advanced treatment processes effectively mitigated UF membrane fouling.

Key words: source water of the South-to-North Water Diversion Project; coagulation sedimentation; ozone/activated carbon; ultrafiltration; membrane fouling; TMP; 3D-EEM

水是人类赖以生存的重要自然资源,安全的饮用水对于人类健康与社会稳定发展至关重要^[1]。随着城市化进程的加快和生活水平的提高,人们对饮用水水质的要求也逐渐提升。湖泊和水库是我国城镇用水的主要水源,其水质的季节性变化一般比河流水明显^[2-3]。坐落于山东省西南部的南四湖是济宁市的重要水库和饮用水来源^[4-5],作为南水北调东线工程的一部分,河流的汇入导致了南四湖水中的有机物含量增加^[6],给水厂运行带来了挑战。

水厂常规处理工艺对有机物的去除能力有限,因此臭氧/活性炭和膜法等深度处理工艺得到了广泛的应用。其中,臭氧/活性炭工艺可有效去除水体中的部分溶解性有机物,超滤可通过尺寸排斥效应对水体中大部分的颗粒物、微生物和部分有机物进行有效截留^[7-8]。因此,增加臭氧/活性炭和超滤膜工艺将有助于保障饮用水水质。

笔者对比了混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤组合工艺不同处理单元的处理效能,除考察对常规水质指标的去除效果外,对各工艺的出水还进行了荧光物质分析。同时,为了探究不同预处理工艺对超滤膜污染的控制效能,采用小试和中试,监测了不同组合工况运行条件下超滤膜的跨膜压差(TMP),分析了超滤膜污染阻力及类型,并结合污染后的膜表面形貌分析,探究了不同预处理工艺对膜污染的影响。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

原水取自南水北调东线工程的南四湖,试验期间其平均水质如下:温度为22.4℃,浊度为5.47 NTU,色度为72.33度, COD_{Mn}为4.50 mg/L, UV₂₅₄为0.122 cm⁻¹。

1.2 试验装置

中试采用“混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤”组合工艺,处理水量为120 m³/d,各单元之间设置了超越管线,以便进行不同工艺的组合研究。混凝剂采用聚合氯化铝(PACl),取自水厂加药间,有效成分>10.3%(以Al₂O₃计),投加量为10 mg/L。原水经静态混合器混合后进入絮凝池(停留时间为18 min),再经斜管沉淀池(停留时间为20 min)处理后进入臭氧接触池(臭氧投加量为1.5 mg/L,接触时间为15 min)和上向流生物活性炭滤池(厚为2.5 m,设计空床滤速为9 m/h),最后经超滤膜(8组并联,总面积为200 m²)处理。小试超滤膜装置如图1所示,通过中试各工艺段出水过小试超滤膜研究了不同前处理组合方式对膜污染的影响。小试和中试所用超滤膜均采用浸没式中空纤维PVDF超滤膜(NL@F-2000D),膜丝孔径为0.03 μm,膜丝内、外径分别为1.0、2.2 mm。

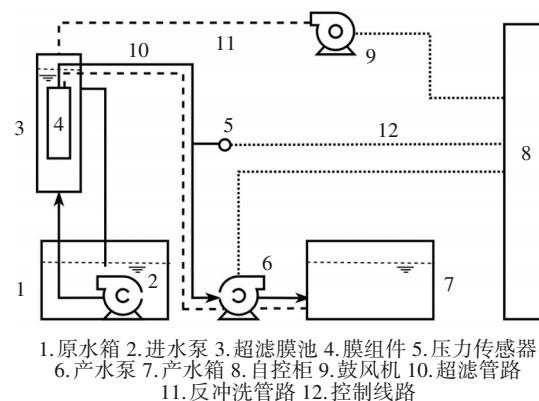


图1 超滤装置示意

Fig.1 Schematic diagram of ultrafiltration device

1.3 分析项目与方法

主要对浊度、色度、UV₂₅₄、COD_{Mn}四种常规指标

进行了测定。其中,浊度采用哈希2100Q浊度仪测定,色度和 UV_{254} 采用哈希DR6000紫外分光光度计测定, COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾滴定法测定。此外,溶解性有机物(DOM)采用三维荧光光谱(3D-EEM)测定,膜表面形貌采用SU8010扫描电子显微镜(SEM)表征。

超滤膜总阻力(R_t)的计算公式见文献[9],包括膜本身阻力(R_m)、可逆阻力(R_r)、不可逆阻力(R_{ir})三部分。超滤膜污染的机理较为复杂,可用4种不同的模型分析膜污染类型[10]。其中,完全堵塞模型适用于污染物颗粒粒径与超滤膜孔径接近的情况;标准堵塞模型适用于粒径较小的污染物对膜孔的堵塞;临界堵塞模型介于上述两种情况之间;滤饼层过滤模型适用于污染物在膜表面聚集并形成稳定滤饼层的情况。

2 结果与讨论

2.1 不同工艺出水水质分析

在中试规模下对比了各工艺单元对浊度、色度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 以及荧光类污染物等指标的去除效能,旨在确定适用于南水北调水源水处理的工艺流程。

2.1.1 常规水质指标去除效能分析

超滤组合工艺对常规水质指标的去除效果见图2。原水平均浊度为5.47 NTU,在混凝沉淀工艺段浊度下降明显,表明传统的混凝沉淀工艺对原水中的颗粒物质的去除效果显著。臭氧/活性炭滤池出水浊度相较于混凝沉淀工艺单元出水有了较为显著的下降,这主要归因于活性炭出色的吸附作用。超滤单元出水浊度几乎为零,这归因于超滤膜过滤的尺寸筛分效应。随着组合工艺逐级增加,出水浊度也逐级递减。

由图2(b)可知,各工艺单元出水色度的变化趋势与浊度类似。尽管混凝沉淀对色度的去除效果较为明显,但沉淀池出水色度依然较高。臭氧/活性炭和超滤单元的出水色度分别约为2.1度,远低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定的限值。

中试期间原水的 COD_{Mn} 和 UV_{254} 平均值分别为4.50 mg/L和0.122 cm^{-1} ,经过混凝沉淀、臭氧/活性炭和超滤单元处理后分别降低至3.00、1.90、1.60 mg/L和0.064、0.021、0.016 cm^{-1} ,呈现出逐渐降低

的趋势。

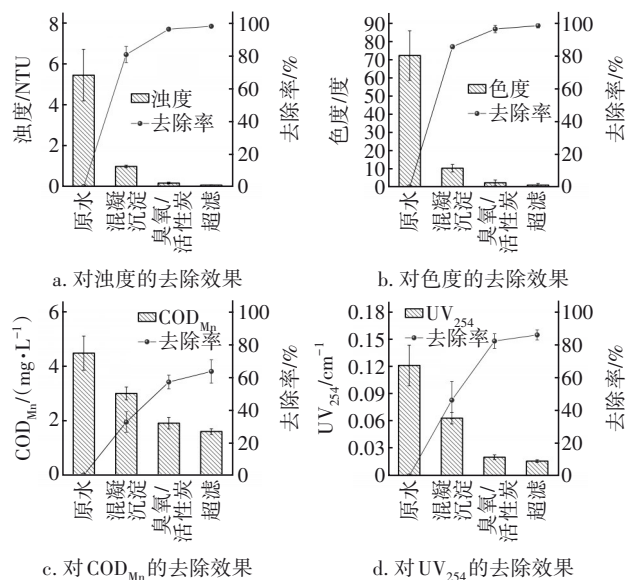


图2 超滤组合工艺对常规水质指标的去除效能

Fig.2 Removal efficiency of conventional water quality indicators by ultrafiltration combined process

综上所述,常规混凝沉淀工艺对浊度和色度的去除效果较好,但对有机物的去除效果较差;沉淀池后增设臭氧/活性炭深度处理工艺能够实现对有机物的有效去除;超滤作为最后一道屏障,可进一步去除水中的浊度、色度和有机物。

2.1.2 各工艺段出水三维荧光光谱分析

DOM主要指具有羧基、酚基、羰基、胺基的芳香族和脂肪族有机化合物。DOM作为水处理过程中消毒副产物的重要前体物[11],在水体中普遍存在。3D-EEM可用于识别水中的荧光性化合物,在水质检测中得到了广泛运用[12]。三维荧光光谱可以划分为区域I~V[13],分别代表酪氨酸类蛋白质、色氨酸类蛋白质、类富里酸、溶解性微生物代谢产物(SMP)和类腐殖酸,对应的激发波长/发射波长($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$)范围分别为200~250/250~330、200~250/330~380、200~250/380~550、250~380/250~380、250~450/380~550 nm。组合工艺各单元出水的3D-EEM检测结果如图3所示。

由图3(a)可知,原水水质成分较为复杂,在各主要荧光区域均检测到较强的荧光强度,主要的荧光峰分布于II、III、IV和V四个区域,说明原水中DOM的主要组分为色氨酸类蛋白质、类富里酸物质、溶解性微生物代谢产物和类腐殖酸物质。利用DOMFluor工具定量计算了各工艺段出水相对于原

水的不同组分荧光污染物的去除率。混凝沉淀工艺去除了水中的悬浮颗粒和胶体上的部分DOM,区域Ⅱ~Ⅴ的荧光强度均有所下降,平均去除率分别为16.97%、22.06%、15.69%和26.04%。在臭氧氧化和炭滤池的生物降解与吸附的协同作用下,区域Ⅱ~Ⅴ的吸收峰强度均出现了进一步的明显下降,去除率分别达到了77.13%、76.66%、63.52%和75.00%。超滤工艺使得水中残余的DOM得到了进一步的去除,相较于臭氧/活性炭滤池出水,超滤出水在区域Ⅱ~Ⅴ的荧光强度得到了进一步的下降,去除率分别达到了82.68%、79.03%、74.48%和77.57%,至此水中残余的DOM主要为溶解性微生物代谢产物。

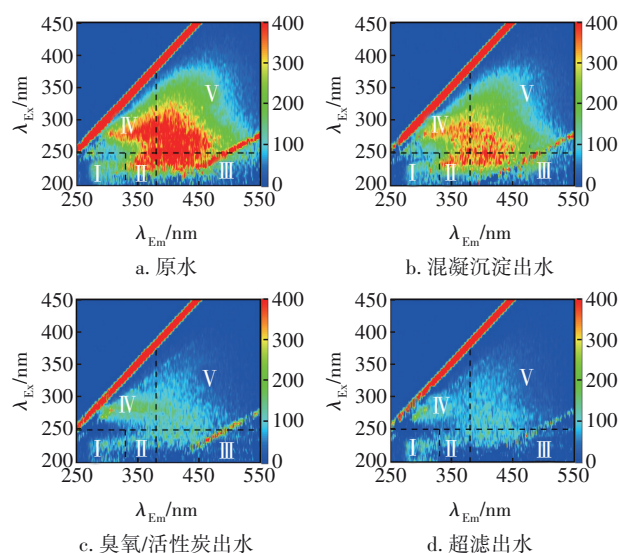


图3 不同工艺段出水的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of the effluent from different process units

综上所述,常规混凝沉淀处理单元对荧光类物质的去除效果有限;混凝沉淀-臭氧/活性炭组合工艺对水中荧光类物质的去除效果较为明显;混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤组合工艺可以进一步去除DOM,但相比混凝沉淀-臭氧/活性炭工艺而言去除率提升有限,这主要归因于超滤去除溶解性有机物的局限^[14]。

2.2 膜前处理工艺对超滤膜污染的影响

为了探究不同前处理组合工艺对超滤单元膜污染的影响,开展了超滤小试,进水分别取自中试流程的原水、沉淀池出水以及活性炭滤池出水。实时监测不同工况条件下超滤膜的跨膜压差,进行了

膜污染模型拟合,并对污染后的超滤膜进行了SEM分析。

2.2.1 超滤膜跨膜压差变化

在原水直接超滤模式下跨膜压差迅速增长,连续过滤仅82 h后就达到了约50 kPa(见图4),需强制进行化学清洗。两种前处理方式加成下的组合工艺表现出良好的膜污染缓解效果,在前140 h内跨膜压差几乎同步缓慢抬升至11 kPa,但在之后“混凝沉淀-超滤”组合工艺的跨膜压差增速显著提升,而“混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤”组合工艺的跨膜压差无明显抬升,这表明“混凝沉淀+臭氧/活性炭”工艺能更好地抑制膜污染。

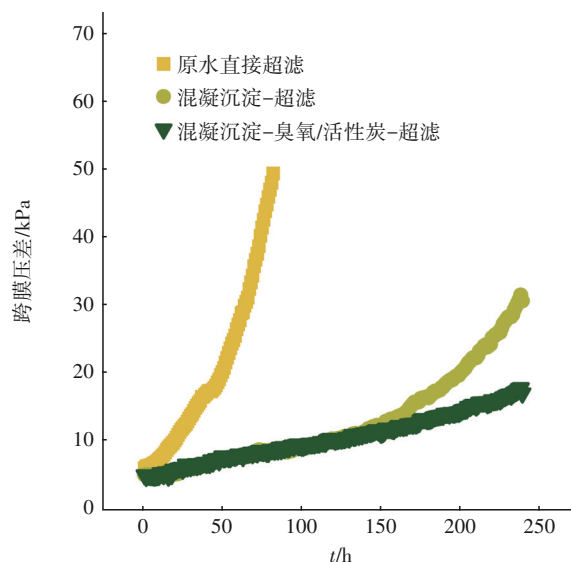


图4 不同膜前组合处理工艺下超滤跨膜压差变化

Fig.4 Variation of TMP under different membrane pretreatment processes

2.2.2 膜污染模型拟合

表1展示了四种污染模型在三种不同工况条件下的拟合结果(R^2 值)。“原水直接超滤”工况下,滤饼层过滤模型和标准堵塞模型的拟合效果更好,在过滤初期、中期和后期均呈现出更高的 R^2 值;“混凝沉淀-超滤”工况下,过滤初期和中期仍是滤饼层过滤模型和标准堵塞模型的拟合效果更好,过滤后期则更接近临界堵塞模型,这可归因于连续运行过程中小粒径颗粒物在膜表面及膜孔内的堆积;“混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤”工况下,在整个运行过程中滤饼层过滤模型和标准堵塞模型拟合的 R^2 值更大,因此更符合这两种模型,接近于“混凝沉淀-超滤”工况下过滤初期的污染模式。

表1 不同前处理方式下的膜污染模型拟合结果

Tab.1 Fitting results of membrane fouling model under different pretreatment methods

运行方式	时间/h	完全堵塞	标准堵塞	临界堵塞	滤饼层过滤
原水-UF	1	0.890 8	0.942 5	0.918 7	0.976 2
	41	0.948 9	0.969 1	0.960 1	0.980 5
	82	0.929 9	0.947 1	0.938 9	0.962 3
混凝沉淀-UF	1	0.874 0	0.919 4	0.897 9	0.954 6
	120	0.892 6	0.921 8	0.907 9	0.945 3
	240	0.903 1	0.925 6	0.962 1	0.943 7
混凝沉淀-臭氧/活性炭-UF	1	0.891 4	0.926 2	0.909 8	0.952 8
	120	0.968 8	0.976 6	0.972 8	0.983 1
	240	0.940 7	0.955 6	0.948 5	0.967 7

2.3 膜丝表面形貌分析

图5展示了不同组合工艺运行工况下超滤膜表面的SEM照片。原始膜表面较为平整光滑;“原水直接超滤”运行模式导致了严重的膜污染,膜表面出现明显的污染层;“混凝沉淀-超滤”运行模式下,膜污染有所缓解,污染层表面的大颗粒明显减少;“混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤”运行模式下,膜污染进一步减轻,膜表面较为平整,更接近光滑的原始膜。由此可见,预处理可有效减缓膜污染,在“混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤”组合工况下,膜污染可最大程度地得到缓解。

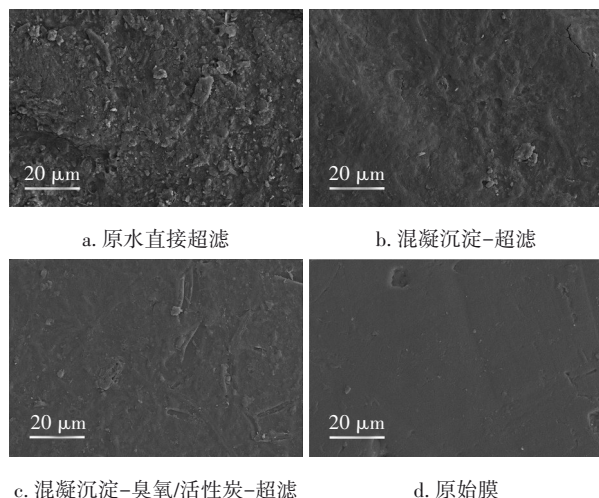


图5 不同组合工艺运行模式下超滤膜表面的SEM照片

Fig.5 SEM images of ultrafiltration membrane surface under different combined process operation modes

3 结论

① 以浊度、色度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 作为考察指标,“混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤”组合工艺的处理效果最佳。

② 单独混凝沉淀对溶解性有机物的去除效

果不佳,当超滤与混凝沉淀-臭氧/活性炭工艺联用时,对溶解性有机物的去除效果最好。

③ 不同组合工艺工况下,标准堵塞和滤饼层过滤是拟合效果更好的膜污染类型。“原水直接超滤”工况下膜污染增速较快且污染程度严重,预处理可有效减缓膜污染,“混凝沉淀-臭氧/活性炭-超滤”工况可最大程度地缓解膜污染。

参考文献:

- [1] 张岚. 谈对2022年版《生活饮用水卫生标准》的理解与认识[J]. 中国给水排水, 2023, 39(22): 1-5.
ZHANG Lan. Understanding and recognition of Standards for Drinking Water Quality (GB 5749-2022) [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(22): 1-5 (in Chinese).
- [2] 陈长太,董亚萍,李学峰. 上海大都市圈水源地共同保护策略研究[J]. 中国给水排水, 2023, 39(18): 32-35.
CHEN Changtai, DONG Yaping, LI Xuefeng. Study on cooperative protection strategy of water sources in Shanghai metropolitan area [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(18): 32-35 (in Chinese).
- [3] 李双双,杜强,杜霞,等. 湖库型饮用水水源地安全评价新方法探索[J]. 中国农村水利水电, 2021(7): 151-157.
LI Shuangshuang, DU Qiang, DU Xia, et al. Exploration of new methods for safety evaluation of lake and reservoir drinking water sources [J]. China Rural Water and Hydropower, 2021 (7): 151-157 (in Chinese).
- [4] FEI J, PEI Q, ZHONG Y. Water level changes of Lake Nansi in East China during 1758-1902 [J]. Regional Environmental Change, 2021, 21: 1-9.
- [5] ZHANG X, SANG G. Research on water body

- information extraction and land use status of Nansi Lake based on high-resolution images [J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, 631(5): 052002.
- [6] 张志斌, 闫大江, 鞠颂, 等. 平水期/枯水期南四湖溶解性有机物差异特征 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(21): 48-55.
- ZHANG Zhibin, YAN Dajiang, JU Song, *et al.* Differential characteristics of dissolved organic matter in Nansihu Lake during flat water period/dry water period [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(21): 48-55 (in Chinese).
- [7] 李圭白, 梁恒, 白朗明, 等. 绿色工艺——第三代饮用水净化工艺的发展方向 [J]. *给水排水*, 2021, 47(9): 1-5.
- LI Guibai, LIANG Heng, BAI Langming, *et al.* The development direction of the third generation drinking water purification process [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, 47(9): 1-5 (in Chinese).
- [8] 李圭白, 田家宇, 齐鲁. 第三代城市饮用水净化工艺及超滤的零污染通量 [J]. *给水排水*, 2010, 36(8): 11-15.
- LI Guibai, TIAN Jiayu, QI Lu, *et al.* The third generation of urban drinking water purification process and the zero pollution flux of ultrafiltration [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2010, 36(8): 11-15 (in Chinese).
- [9] 王明远. 超滤-纳滤组合工艺处理南水北调微污染水源水效能及调控 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- WANG Mingyuan. Efficacy and Regulation of Ultrafiltration-Nanofiltration Combined Process for Treating Micro-polluted Water from South-to-North Water Diversion [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022 (in Chinese).
- [10] GUO Y, BAI L, TANG X, *et al.* Coupling continuous sand filtration to ultrafiltration for drinking water treatment: improved performance and membrane fouling control [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 567: 18-27.
- [11] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 359-372.
- HE Wei, BAI Zelin, LI Yilong, *et al.* Research progress on characterization and source analysis of dissolved organic matter [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2): 359-372 (in Chinese).
- [12] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346.
- [13] 张晓娜, 胡小芳, 何嘉莉, 等. 不同粒径砂滤池处理微污染水源水的运行效果评价 [J]. *中国给水排水*, 2024, 40(1): 45-50.
- ZHANG Xiaona, HU Xiaofang, HE Jiali, *et al.* Evaluation of operational performance of filter packed with different particle size sands for treating micro-polluted source water [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(1): 45-50 (in Chinese).
- [14] 林锦棠, 韩永辉, 许泽彬, 等. 不同超滤组合工艺对滤池反冲洗废水的处理效能 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(15): 28-34.
- LIN Jintang, HAN Yonghui, XU Zebin, *et al.* Treatment efficacy of different ultrafiltration combination processes on filter backwash wastewater [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(15): 28-34 (in Chinese).

作者简介: 宋佳临(1997-), 男, 河南商丘人, 博士研究生, 从事膜法水处理技术与原理研究。

E-mail: hitsongjialin@126.com

收稿日期: 2024-03-06

修回日期: 2024-04-02

(编辑: 李德强)