



全膜深度处理工艺处理太湖水的中试研究

胥倩倩¹ 董秉直² 刘坤乔¹ 李哲璇¹ 余振勋¹

(1 宁波大学土木与环境工程学院, 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 采用超滤-纳滤(UF-NF)全膜工艺处理东太湖水,通过中试考察全膜工艺对水中各种污染物的处理效能。试验结果表明,超滤预处理能充分保证纳滤的稳定运行,试验工艺处理浊度、COD_{Mn}、TOC、UV₂₅₄、氨氮、藻密度和叶绿素 a 的去除率分别为 99.93%、89.33%、62.33%、93.72%、82.1%、99.67%和 98.32%。工艺对水中的 TDS 和电导率的去除率为 43%。三维荧光和有机物特性分析表明,原水中有有机物构成以芳香蛋白类物质、溶解性微生物代谢产物和小分子有机物为主,全膜工艺去除效果优异。

关键词 超滤 纳滤 运行参数 产水水质 膜污染

中图分类号: TU991

文献标识码: A

文章编号: 1002-8471(2020)04-0076-06

DOI: 10.13789/j.cnki.wwe1964.2020.04.013

The pilot experiment of whole membrane technology for treatment of Taihu Lake

Xu Qianqian¹, Dong Bingzhi², Liu Kunqiao¹, Li Zhhexuan¹, Yu Zhenxun¹

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

Abstract: The ultrafiltration-nanofiltration (UF-NF) whole membrane process with pilot-scale was used to treat Dongtai Lake water, and the treatment efficiency of various pollutants was investigated. It is found that the ultrafiltration pretreatment can fully ensure the stable operation of the nanofiltration. The removal efficiency for turbidity, COD_{Mn}, TOC, UV₂₅₄, ammonia nitrogen, algae density and chlorophyll a are 99.93%, 89.33%, 62.33%, 93.72%, 82.1%, 99.67% and 98.32%, respectively. The whole membrane process can remove 43% of TDS and conductivity. Three-dimensional fluorescence spectroscopy and organic characteristics analysis show that the organic matter in the raw water is mainly composed of aromatic protein substances, soluble microbial metabolites and small molecule organic substances. The whole membrane process has excellent effect on removing these organic matters.

Keywords: Ultrafiltration; Nanofiltration; Operating parameters; Water quality; Membrane fouling

0 引言

我国的饮用水水源水质的问题主要是有机污染,有机物的种类较多、含量较高。相对于常规工

艺,以去除有机污染物为目的的深度工艺受到了广泛的应用,目前最为主流的深度工艺是臭氧生物活性炭。但是,臭氧生物活性炭的出水水质会随着运



行年限的延长而下降,运行后期无法提供优质安全的饮用水。纳滤膜出水水质优异,且不会随着运行时间而产生变化。许多研究者开始探讨纳滤膜应用于水厂处理工艺,他们的研究常采用超滤—纳滤的双膜工艺,这是由于超滤可为纳滤的稳定运行提供可靠的预处理^[1,2],目前双膜工艺的进水多为常规工艺的处理水,其工艺流程为常规—超滤—纳滤。该工艺的不足之处在于整个流程过于冗长,占地太大,不利于应用推广。因此,如果采用超滤—纳滤工艺,即所谓的“全膜工艺”,这样的工艺流程短,占地面积小,非常适合经济发达,土地资源紧张的地区,但目前鲜见相关报道。

试验在江苏苏州吴江第一水厂中试基地进行,取东太湖水为原水,建立一级两段的纳滤装置,探讨该工艺生产高品质饮用水的可行性,考察产水水质的优异性和运行的稳定性。研究超滤作为纳滤的预处理,控制纳滤的污染的效果。

1 试验装置与方法

1.1 原水水质

试验原水为东太湖水,主要水质指标见表 1。

表 1 原水主要水质指标

Tab.1 main water quality indicators of raw water

水质参数	最大值	最小值	平均值
pH	8.83	7.69	8.01
浊度/NTU	196	18.8	52.1
COD _{Mn} /mg/L	5.74	2.99	4.09
TOC/mg/L	3.59	2.22	3.03
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.087	0.051	0.67
氨氮/mg/L	0.38	0.06	0.17
藻密度/万个/L	376	89	147
叶绿素 a/ μ g/L	7.07	1.77	3.78
电导率/ μ S/cm	262.44	172.39	209.46
TDS/mg/L	543	360	435.50

1.2 试验装置

试验流程如图 1 所示,东太湖水经 200 μ m 碟式过滤器去除水中漂浮物,进入原水箱,供水泵供至超滤膜。超滤出水进入产水箱,由供水泵供至纳滤膜。采用由 PLC 自控恒流系统控制的两段纳滤膜串联运行,产水和浓水返回产水箱。

超滤膜材质为聚醚砜,平均截留相对分子质量为 150 000,过滤面积为 6.5 m²,内压死端过滤,运行方式采用恒定流量过滤,运行通量为 65 L/(m²·h)。每 30 min 进行反冲洗,每 24 h 进行 1

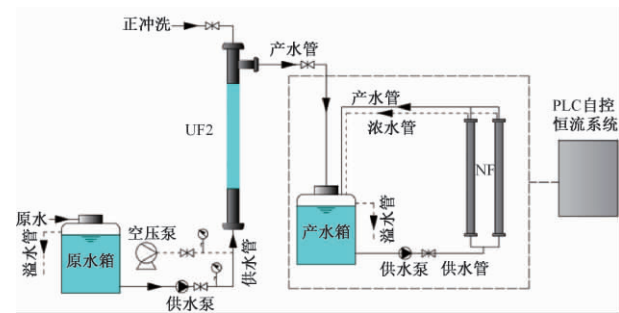


图 1 试验装置流程

Fig.1 Flow chart of the test device

次化学强化反冲洗。纳滤膜材质为聚酰胺,平均截留相对分子质量为 200,单膜有效面积为 8 m²,错流过滤,运行方式采用恒定流量过滤,每周冲击投加杀菌剂。

1.3 分析方法

浊度为 HACH2100P 便携式浊度仪测定;COD_{Mn}为酸性高锰酸钾滴定法测定;TOC 为日本岛津 TOC-VCPH 测定仪测定;UV₂₅₄ 为美国哈希 DR5000 紫外分光光度计测定;藻类为美国 YSI EXO2 水质分析仪测定;总溶解性固体(TDS)和电导率为 CR300 型在线电导率检测仪测定;三维荧光为美国 VARIAN Cary Eclipse 荧光分光光度计测定;有机物分子量分布为 Waters4689 色谱仪和 Sievers900 检测器测定。

2 结果与讨论

2.1 膜压差的变化

超滤膜的膜压差变化情况见图 2。超滤膜初始压力很低,仅为 0.014 MPa,经 3 个月的运行后,膜压差上升至 0.055 MPa。经在线化学清洗,跨膜压差基本恢复如初,但仍有小部分物质附着在膜表面形成不可逆污染。超滤膜可在长时间内保持稳定运行,说明有效的化学清洗明显减少了膜表面污染物的沉积速率,保证了后续纳滤单元运行的稳定性。

纳滤的运行情况如图 3 所示,前期的运行通量为 22.5 L/(m²·h),后期为验证不同通量下系统的运行稳定性,调至 27.2 L/(m²·h)。前期操作压力在 0.12~0.198 MPa 波动,增大通量后,压力仅略增至 0.162~0.205 MPa。为避免纳滤膜受微生物的影响,投加杀菌剂[含有 DBNPA(2,2-双溴代-3-次氨基-丙酰胺)的 HS-301 反渗透膜专用杀菌剂]。

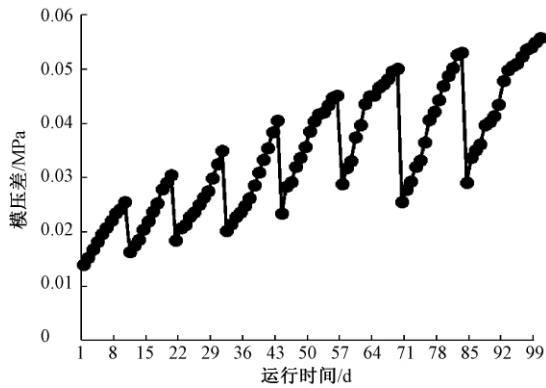


图 2 超滤的膜压差变化

Fig.2 The change of membrane pressure difference of ultrafiltration

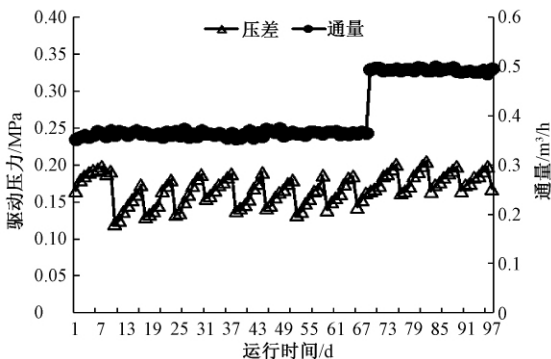


图 3 纳滤的膜压差变化

Fig.3 The change of membrane pressure difference of nanofiltration

以冲击投加的方式,每 7 d 加入 100 mg/L 的活性成分,处理 30 min。为防止杀菌剂及其分解产物残留,在此期间的纳滤产水完全排放。从图 3 可以明显看出,投加杀菌剂会使系统运行压力明显下降,有效的控制了生物污染。由此可见,超滤膜作为预处理可保持纳滤膜的长期稳定运行。

2.2 纳滤的产水水质分析

2.2.1 浊度去除效果

东太湖浊度较高,且变化幅度很大,尤其在雨后最高可达到 196 NTU,在晴天最低只有 18.8 NTU。图 4 表明,超滤出水的浊度基本保持在 0.07~0.22 NTU,平均值为 0.11 NTU,超滤对原水浊度的平均去除率为 99.69%,在除浊方面的优越性强,为后续的纳滤稳定运行提供了保障。纳滤的出水浊度稳定在 0.1 NTU 以下,确保了饮用水的生物安全性。

2.2.2 有机物去除效果

原水的有机物含量随季节波动较大,夏季水温较高,COD_{Mn}含量约为冬季的 2 倍,而 UV₂₅₄表现出

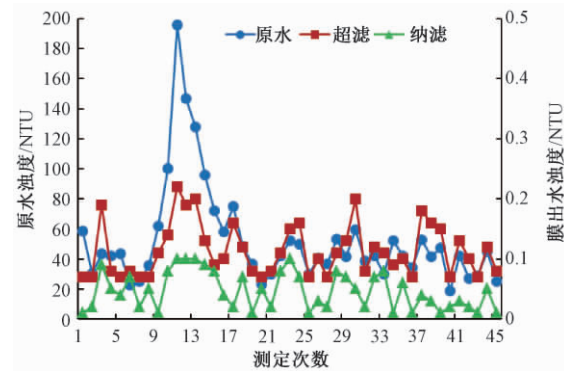


图 4 浊度的去除效果

Fig.4 Effect of removing turbidity

相似的趋势。去除 COD_{Mn}、UV₂₅₄ 和 TOC 的效果如图 5 所示。试验期间,原水 COD_{Mn} 最高达 5.74 mg/L,超滤出水的 COD_{Mn} 为 1.78~2.91 mg/L,平均去除率为 45.16%。直接过滤表现出较好的有机物去除效果,这是由于太湖的浊度多为藻类构成,膜去除浊度的同时,也去除了颗粒性的有机物^[3]。UV₂₅₄ 是用来表征水中含有苯环结构或含共轭双键的芳香族有机物的指标,且它与消毒副产物的前体物常有很大的相关性。原水的 UV₂₅₄ 最高达 0.087 cm⁻¹,超滤出水的 UV₂₅₄ 为 0.036~0.067 cm⁻¹,平均去除率为 25.16%。超滤膜去除 UV₂₅₄ 低于 COD_{Mn}。纳滤出水的 COD_{Mn} 在 0.32~0.81 mg/L,平均去除率为 89.33%;UV₂₅₄ 稳定在 0.0002~0.0078 cm⁻¹,平均去除率为 93.72%。

超滤对 TOC 的平均去除率为 33.56%,超滤截留有机物有较好的效果。一般认为,超滤去除有机物的效果欠佳,这是由于有机物的相对分子质量远小于超滤膜孔径的缘故。但是,前文所述,太湖水的浊度较大部分来自于藻类,为有机质组成,去除浊度的同时也去除了有机物,这是超滤去除有机物效果较好的原因。纳滤对 TOC 的平均去除率为 88.29%,出水 TOC 保持在 0.5 mg/L 以下。分析认为,纳滤膜对有机物的去除主要源于筛分作用,可截留相对分子质量 200~1000 的全部有机物^[4]。

2.2.3 氨氮的去除效果

图 6 为全膜工艺去除氨氮的效果。原水的氨氮变化范围为 0.06~0.38 mg/L。超滤去除氨氮的效果为 55.5%,而纳滤出水的氨氮稳定在 0.0058~0.064 mg/L,平均去除率为 26.5%。氨氮的分子

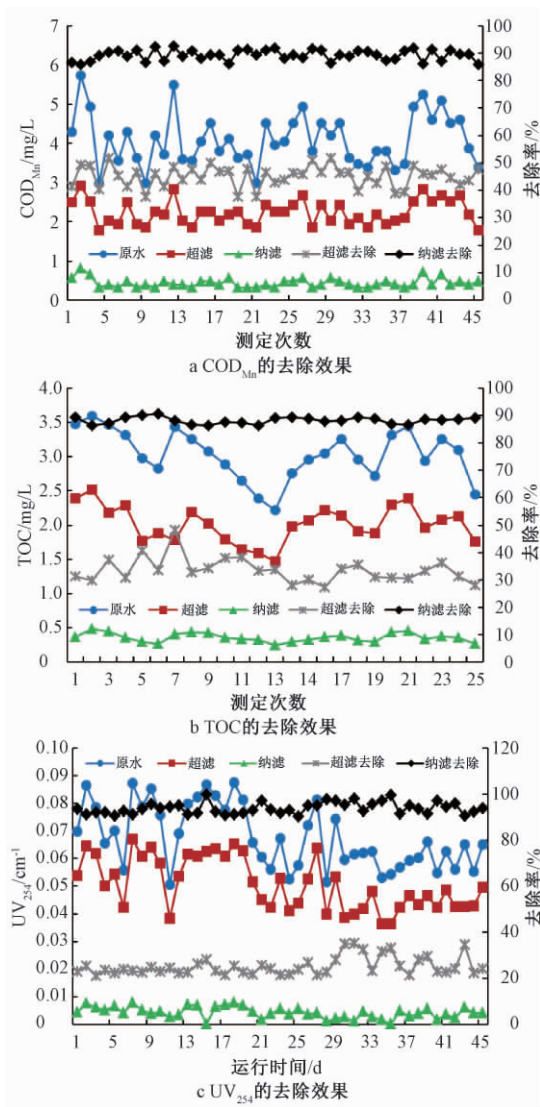


图 5 有机物的去除效果

Fig.5 Effect of removing organic matter

尺寸很小,超滤无法截留,但试验结果却发现超滤可有效去除氨氮。类似的试验结果也有报道^[4],这可能是由于在膜表面的滤饼层吸附氨氮所致。

2.2.4 电导率和溶解性固体(TDS)的去除效果

电导率间接表征溶解性离子,即水中无机盐或矿物质的含量,矿物质也是人体的营养之一。反渗透虽然有效去除有机物,但将大部分的无机盐也一同去除。没有矿物质的饮用水缺乏营养物质,长期的饮用会对人体的健康产生危害。例如,长期饮用缺乏镁的水容易导致心脏病的发生^[5]。因此,反渗透处理的饮用水不是健康的饮用水,不适合长期饮

用。这也是为何我们提倡纳滤较为适合作为饮用水处理技术的缘故。尽管如此,现在的许多纳滤膜仍会去除大部分的无机盐。作为最为理想的纳滤膜,我们希望能够最大限度去除有机物同时尽可能的保留无机物。由图 7 可见,纳滤单元的进水电导率为 360~543 $\mu\text{S}/\text{cm}$,出水电导率为 205~280 $\mu\text{S}/\text{cm}$,平均去除率为 43.27%。纳滤去除 43.88% 的 TDS,出水的 TDS 为 133.44 mg/L。该纳滤膜仅去除部分,保留了较多的无机物。

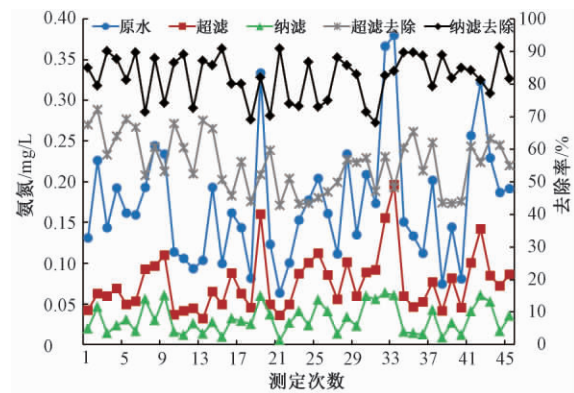
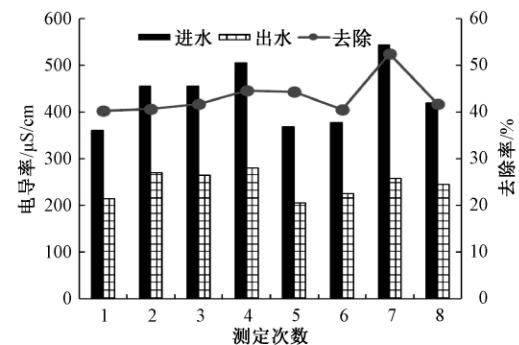
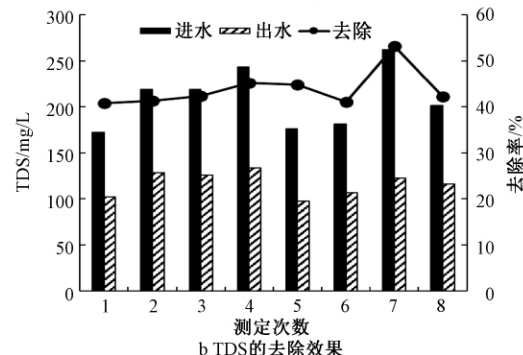


图 6 氨氮的去除效果

Fig.6 Effect of Removing ammonia nitrogen



a 电导率的去除效果



b TDS 的去除效果

图 7 电导率及 TDS 的去除效果

Fig.7 Effect of removing conductivity and TDS



2.2.5 荧光物质的去除效果

图 8 为各单元出水的荧光光谱。原水中有有机物构成以芳香蛋白类物质和溶解性微生物代谢产物为主,富里酸类物质也占有一定的比例而腐殖酸类物质在水源水中的含量很少。超滤出水的三维荧光图与原水相比,有机物荧光出峰区域与位置没有改变。超滤去除区域 I~V 的效果分别为 2.41%、22.46%、10.5%、1.78%和 5.22%,说明超滤去除蛋白质类有机物的效果较好,但对疏水性的腐殖酸类有机物去除效果有限。纳滤对区域 I~V 的去除率分别为 89.61%、78.9%、63.7%、87.33%和 83.15%。

图 9 同样验证了原水中的主要有机物为芳香蛋

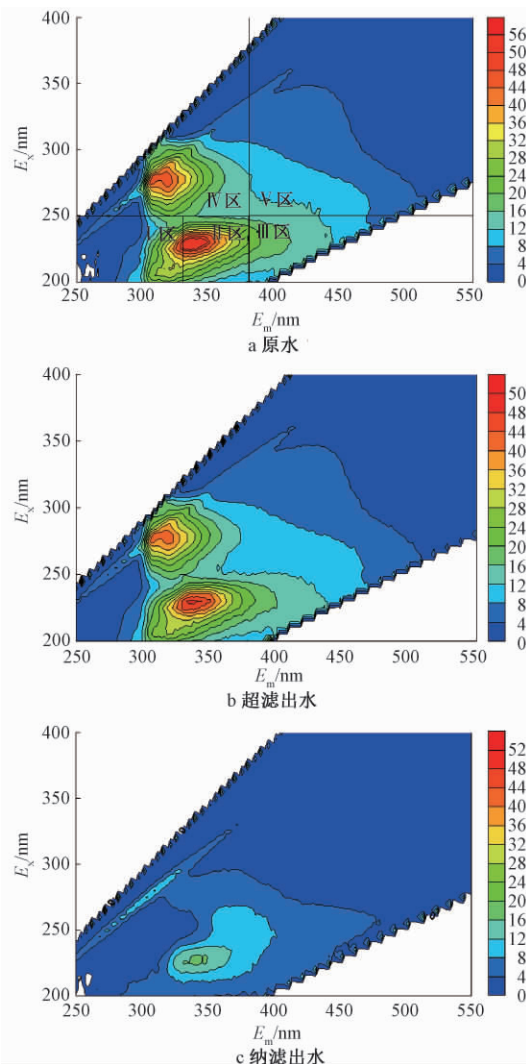


图 8 荧光物质的去除效果

Fig.8 Effect of removing fluorescent substances

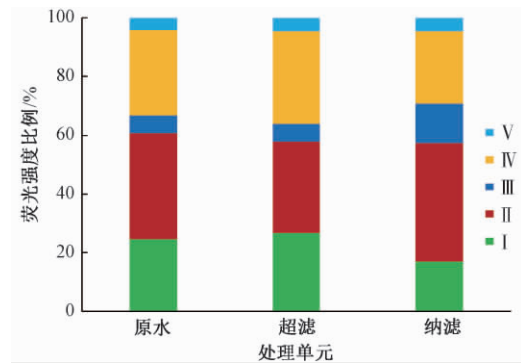


图 9 各处理单元荧光区域强度积分比例

Fig.9 The intensity integral ratio diagram of each treatment unit

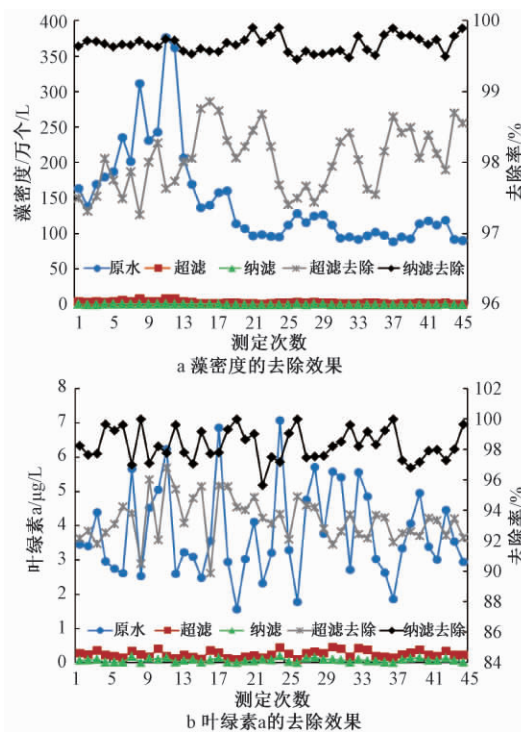


图 10 藻类的去除效果

Fig.10 Effect of removing algae

白类物质和溶解性微生物代谢产物。超滤出水各区域积分标准体积所占比例与原水相差不多,超滤单元对各组分的去除相对均衡。纳滤出水中富里酸类物质和溶解性微生物代谢产物的相对比例明显增加,足证芳香蛋白类物质是纳滤单元的首要去除对象。

2.2.6 藻类去除效果

叶绿素 a 是藻类细胞的重要组成成分,用以表征浮游植物生物量,其含量的高低与藻类的数量和种类等密切相关。图 10 是超滤和纳滤出水藻密度及叶绿素 a 的浓度,表明对藻密度和叶绿素 a 都有



极佳的去除率。藻密度为 $8.9 \times 10^5 \sim 3.76 \times 10^6$ 个/L 的原水经超滤膜分离后,出水的藻密度为 1.2 万~8.9 万个/L,超滤对藻类的平均去除率为 98.03%,平均藻密度为 3 万个/L,远低于《饮用水源中藻类卫生标准》的限值,表明超滤膜能截留绝大部分藻类。纳滤进一步去除藻类,藻密度接近于 0。原水叶绿素 a 含量在 $1.56 \sim 7.07 \mu\text{g/L}$,平均含量为 $3.78 \mu\text{g/L}$ 。超滤出水的叶绿素 a 含量大致在 $0.09 \sim 0.46 \mu\text{g/L}$,平均去除率为 93.38%。纳滤出水中叶绿素 a 的含量相差不大,基本保持在 $0 \sim 0.2 \mu\text{g/L}$,平均去除效率达 5%。

2.3 相对分子质量分布

全膜工艺的相对分子质量变化如图 11 所示。原水的大部分有机物相对分子质量为小于 10 000 的小分子,超滤对这部分有机物去除效果很有限,纳滤显示了非常优异的去除效果。经纳滤后,TOC 的相对分子质量响应大幅下降,而 UV_{254} 的响应几乎

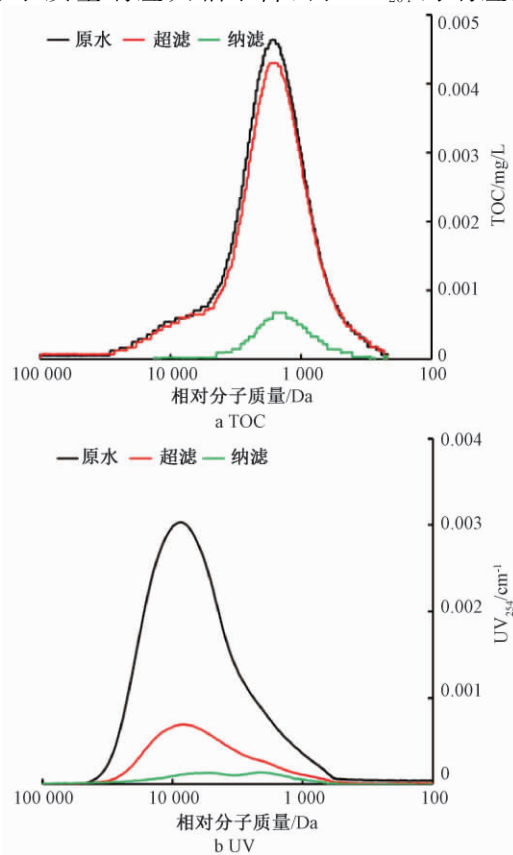


图 11 相对分子质量分布

Fig.11 Molecular weight distribution

消失。

3 结论

(1)超滤的直接过滤作纳滤预处理,有效减缓了纳滤膜污染,延长了纳滤膜的有效运行周期;采用冲击投加杀菌剂的方式可控制生物污染,降低膜污染。

(2)全膜工艺去除浊度、氨氮、藻类以及有机物的效果优异,并且保证了出水一定的电导率和溶解性固体的含量,符合优质健康饮用水的要求。

(3)东太湖有机物构成以芳香蛋白类物质和溶解性微生物代谢产物为主,富里酸类物质也占有一定的比例,但腐殖酸类很少。超滤对荧光物质的去除效果有限,纳滤去除效果优异。

(4)东太湖水的有机物主要由小分子构成,超滤去除效果有限,但纳滤可去除大部分。

参考文献

- [1] 党敏,朱学武,杜星,等. 超滤-纳滤双膜工艺处理微污染源水中试研究 [J]. 给水排水,2017,43 (1): 44-48.
- [2] 朱学武,成小翔,谢柏明,等. 超滤/纳滤组合工艺的运行与优化研究 [J]. 中国给水排水,2017,33 (5): 10-15.
- [3] 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, 33 (12): 27-31.
- [4] 董秉直,孙飞,闫昭辉,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.
- [5] Sedlak D L. The unintended consequences of the reverse osmosis revolution [J]. Environmental Science & Technology, 2009,53(8): 3999-4000.



§ 作者简介:胥倩倩,女,1995 年出生,硕士研究生,主要研究方向膜法水处理。

通讯作者:余振勋

通讯处:315211 浙江省宁波市江北区风华路 818 号
宁波大学思禹建工楼

电话:15257497592

E-mail:yuzhenxun@nbu.edu.cn

收稿日期:2019-08-08