

朱洪涛,文湘华,黄霞,等. 2008. 二级出水水质对中试臭氧微滤工艺运行的影响 [J]. 环境科学学报, 28(3): 452 - 457

Zhu H T, Wen X H, Huang X, 2008. How water quality of secondary effluent influences the performance of pilot-scale ozone-microfiltration process? [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(3): 452 - 457

二级出水水质对中试臭氧微滤工艺运行的影响

朱洪涛,文湘华*,黄霞

清华大学环境科学与工程系,北京,100084

收稿日期:2008-01-08 录用日期:2008-01-17

摘要:在以膜微滤为主的组合工艺对二级出水的处理过程中,二级出水水质可能对于微滤过程中膜污染的发展有较强影响.为此考察了 2 座污水处理厂及 1 个中试处理设施的二级出水水质,包括常规水质指标、水中颗粒物粒径分布及树脂吸附分离后不同有机物部分的荧光光谱所表征的有机物组分等对于死端微滤中 TMP 发展变化的影响.研究结果表明:颗粒物浓度和颗粒物粒径分布对于微滤过程中的可逆污染有较大贡献;二级出水中的有机物,尤其是其中的腐殖质部分,对于微滤过程中的不可逆污染有较大贡献.

关键词:二级出水;微滤;颗粒物;有机物

文章编号:0253-2468(2008)03-452-06 中图分类号:X703 文献标识码:A

How water quality of secondary effluent influences the performance of pilot-scale ozone-microfiltration process?

ZHU Hongtao, WEN Xianghua*, HUANG Xia

Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 8 January 2008; accepted 17 January 2008

Abstract: The water quality has a strong impact on membrane fouling in microfiltration process of the secondary effluent. This study tested the dead-end microfiltration properties of the secondary effluents from two wastewater treatment plants and a pilot scale A²/O treatment train. The TMP variations were taken as the membrane fouling indexes. The water quality was characterized by the general water quality parameters, particle size distribution and fluorescence spectrum of different organic compositions after resin separation. The main results are: particle concentration and particle size distribution contribute a lot to reversible membrane fouling occurring in microfiltration; and the organic materials in secondary effluent, especially humic substance, have important effects on irreversible membrane fouling of microfiltration.

Keywords: secondary effluent; microfiltration; particulate matter; organic matter

1 引言 (Introduction)

膜过滤是最近三十年来发展起来的一种高效水处理技术,可以有效地分离去除水和污水中的微生物、无机颗粒和有机物质等,并且具有处理效果稳定高效、占地面积小、节省消毒剂投加量、易于实现自动化操作等优点 (Daigger *et al* 2005; Huang *et al* 2000). 膜过滤工艺的目标是要实现最低能耗下的高膜通量 (Boerlage *et al* 2002),如何控制水处

理膜工艺的膜污染问题是研究重点.在过滤二级出水以制备再生水的过程中,已发展出各种控制膜污染的方法,其中利用臭氧控制膜污染是近年来引起研究者关注的一种新方法,但目前在具体工艺运行参数和作用机理方面尚无统一完整的结论.

臭氧在常用的水处理氧化剂中是氧化能力最强的一种,其氧化还原电位为 2.07V,仅次于 F₂,大大高于氯和过氧化氢的氧化还原电位 1.36V 和 1.28V.同时,臭氧还是一种无二次污染的氧化剂

基金项目:国家自然科学基金重大国际合作项目 (No. 20721140019);科技部国际科技合作计划 (No. 2007DFA91520)

Supported by the the National Natural Science Foundation of China (No. 20721140019) and The Chinese Ministry of Science and Technology (2007DFA91520)

作者简介:朱洪涛 (1981—),男,博士研究生, E-mail: zhuh03@mails.tsinghua.edu.cn; *通讯作者 (责任作者) E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn

Biography: Zhu Hongtao (1981—), male, Ph D. candidate, E-mail: zhuh03@mails.tsinghua.edu.cn; * Corresponding author E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn

(徐新华等, 2003). 在臭氧化膜过滤的工艺中, 臭氧会先与进水中的膜污染物质作用并改变其物理化学性质, 从而进一步影响这些污染物质在膜过滤过程中的污染能力. 因此, 在该组合工艺的运行过程中, 二级生物处理出水的水质对于工艺性能的影响很大.

本研究中采用中试规模 ($1.44 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) 的膜过滤设备, 对 2 座污水处理厂及 1 座中试处理设备的实际二级生物处理出水进行试验研究, 以期能够获得实际二级处理出水水质对于膜过滤组合工艺性能的影响.

2 材料及方法 (Materials and methods)

2.1 试验流程和运行条件

用于再生水生产的中试组合工艺流程包括混凝、臭氧化、微滤, 工艺流程图参见图 1. 试验分别采用 B 污水处理厂 (传统活性污泥法)、G 污水处理厂 (A/O 法和 A²/O 法) 以及 1 个 A²/O 中试系统的出水. 不同试验期间对应进水水质列在表 1 中. 混凝

剂采用天津大港生产的聚合氯化铝, 碱化度为 85%, Al₂O₃ 含量约为 30%. 臭氧化采用了鼓泡塔接触方式. 臭氧发生器利用空气放电后产生臭氧, 并通过玻璃砂曝气头将臭氧通入鼓泡塔 (鼓泡塔直径为 0.15m, 水位高 0.85m). 微滤工艺采用日本 NGK 公司生产的多通道管式陶瓷膜, 其具体的结构参数见表 2.

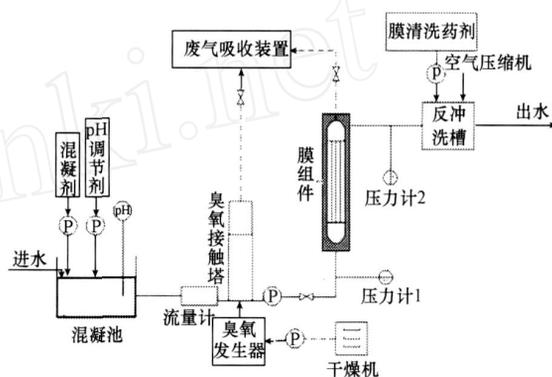


图 1 陶瓷膜微滤组合工艺试验流程图

Fig 1 Schematic diagram of the hybrid ceramic membrane microfiltration process

表 1 试验期间进水水质平均值

Table 1 Average values of influent water quality parameters for each experiment

水样来源	试验编号	pH	SS / (mg·L ⁻¹)	浊度 / NTU	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	TOC / (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ - N / (mg·L ⁻¹)	TN / (mg·L ⁻¹)	TP / (mg·L ⁻¹)
B 污水处理厂	7.54	28	3.6	41.88	15.76	0.1480	38.86	66.34	1.55	
	7.56	30	8.72	50.16	18.54	0.1741	48.54	59.54	1.25	
G 污水处理厂	7.50	4	1.3	36.38	15.25	0.1341	0.88	17.21	1.76	
	7.63	4.4	1.3	33.49	7.72	0.1165	1.18	18.34	2.74	
A ² /O 中试	7.80	5	1.4	34.50	6.22	0.1333	1.11	29.92	5.85	
	7.70	6	1.5	38.47	7.23	0.1405	4.23	59.64	10.14	

表 2 试验用陶瓷膜参数表

Table 2 Configuration of ceramic membrane used in study

膜孔径 / μm	长度 / m	通道数	通道内径 / mm	膜面积 / m ²
0.1	1	61	2.5	0.48

试验中膜过滤方式采用死端恒流过滤的形式, 臭氧接触塔的出水经进水泵加压后进入陶瓷膜组件通道内, 然后经陶瓷微滤膜过滤后汇集进入出水管道. 流量由电磁流量计测量, PD 系统比较实际流量值与设定值之后对膜组件进水泵进行调节, 以维持恒定流量. 过膜压力 (TMP, transmembrane pressure) 通过膜组件前后 2 个压力计的测定数值计算得出. 计算时考虑水温对于进水粘度的影响, 统一折算为 25 的 TMP 值, 用以反应在运行过程中膜

被污染的程度. 计算公式为:

$$P_{25} = \frac{P_{\text{measure}}}{\mu} \times 0.0008935 \quad (1)$$

式中, μ 为水的粘度系数. 流量、TMP 和其它一些参数, 如进水 pH、温度等参数由数据采集卡采集后在电脑中自动记录. 当试验运行到一定时间后 (设定值), 产水过程停止. 此时微滤后的水进入反冲洗水槽内, 以备反冲洗之用. 反冲洗模式为化学强化反冲洗. 化学强化反冲洗是在普通气水反冲洗前使用一定浓度次氯酸钠溶液对膜进行一定时间的浸泡. 气水反冲洗压力设定为 0.5MPa. 在本研究中, 当膜通量设定为 $3 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 进水流量为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 臭氧接触时间为 15min. 试验条件和参数设定见表 3.

表 3 试验条件和参数

Table 3 Conditions and parameters of tests

试验编号	进水来源	膜通量 /($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	PACl /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	[O_3] /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	一个反冲洗周期过滤 时间 /min	产品水 回收率
	B污水处理厂二级出水	3	5	30	90	96.8%
	B污水处理厂二级出水	3	5	0	90	96.8%
	G污水处理厂二级出水	3	5	20	90	96.8%
	G污水处理厂二级出水	3	5	0	90	96.8%
	A ² /O中试二级出水	3	5	30	90	96.8%
	A ² /O中试二级出水	3	5	20	90	96.8%

2.2 测试项目和方法

试验中 TOC 指标使用 TOC-5000A (岛津) 测定; UV₂₅₄ 指标使用 DR5000 (Hach) 测定; 颗粒粒径分布指标由 EyeTech 颗粒粒形分析仪 (Ankersmid) 测定; 荧光激发发射光谱由 F-2500 荧光分光光度计 (日立) 测定. 在对二级出水中有机物进行树脂吸附分离时, 采用了 XAD-8 大孔吸附树脂 (Amberlite, 孔径 9mm, 粒度 20~60 目). 二级出水 SS 的测定采用 1.2 μm 玻璃纤维滤膜 (Millipore) 过滤后测定.

3 结果 (Results)

在对二级出水的陶瓷膜微滤过程中, 运行初始阶段的膜污染发展情况对于运行时间和运行稳定程度具有非常重要的意义. 图 2 分别截取了试验 ~ 运行开始后 90~100min 的 TMP 发展情况. 假设在化学强化反冲洗时, 可以去除掉上一个运行周期 (即一次化学强化反冲洗加上紧接着的一次连续过滤过程的总时间) 中积累的浓差极化和滤饼

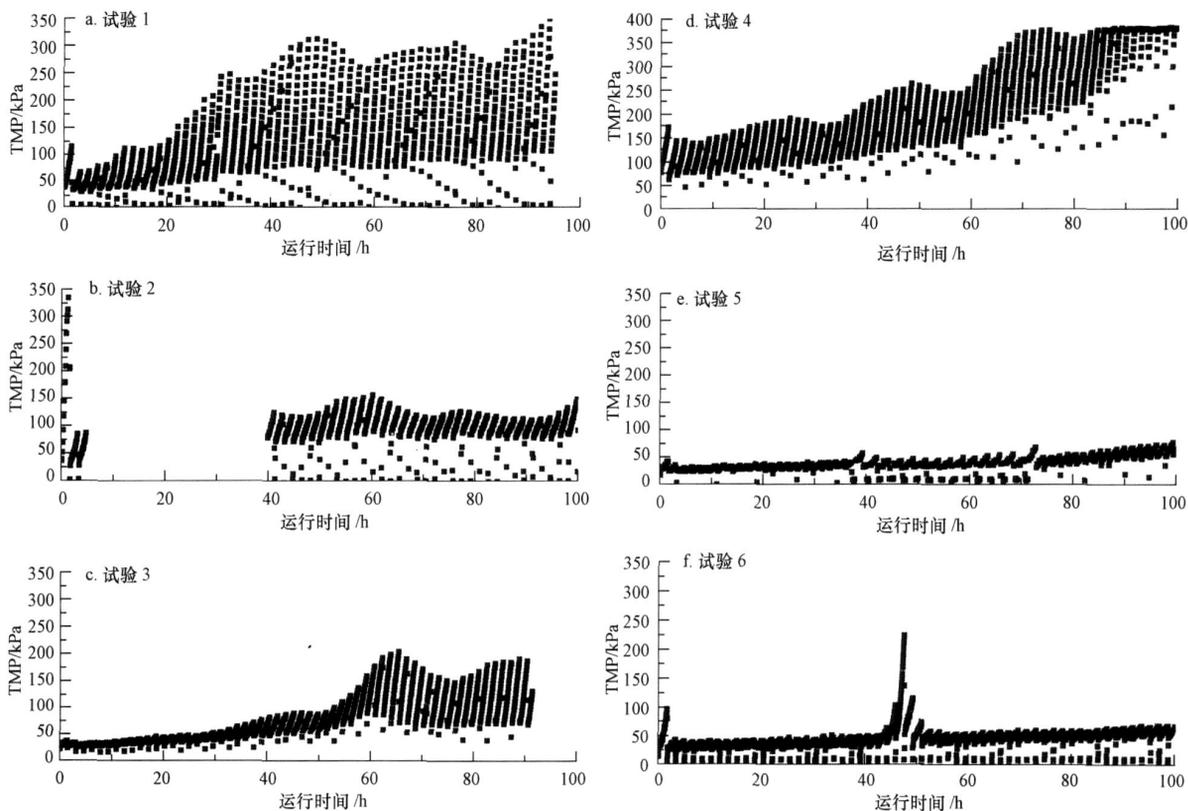


图 2 TMP 随运行时间发展情况

Fig 2 TMP variation with time

层污染,则可以认为在一次连续过滤过程刚开始时的过滤阻力是膜固有阻力与部分膜孔内部由于吸附等原因在化学强化反冲洗后残留的污染物所造成的阻力之和.造成膜孔内部吸附和堵塞阻力的污染物质主要包括进水中的有机物质和胶体类的颗粒物质.这部分物质造成的膜污染在化学强化反冲洗过程中不能被完全去除,在本研究中称其为不可逆污染.而在同一个运行周期内,连续过滤结束时所能达到的最大TMP与连续过滤开始时的TMP之差,即对应于浓差极化和滤饼层污染所造成的膜阻力上升,在本研究中称为可逆污染.

从表1中基本的水质指标来看,B污水处理厂二级出水与另外2种二级出水具有很大差别,其悬浮颗粒物浓度(SS)、浊度、有机物含量(COD、TOC、UV₂₅₄)、氨氮等浓度均较高.G污水处理厂二级出水和A²/O中试二级出水相比,二者绝大部分水质指标较接近,在总磷含量上后者要明显高于前者.为了研究不同二级出水水质对组合工艺运行的影响,6个运行试验按照工艺参数分为3组,分别是试验和(图2a和图2e),试验和(图2b和图2d),试验和(图2c和图2f).

通过对比图2a和图2e可以发现,B污水处理厂二级生物处理出水含有较多颗粒物质,故其每个运行周期均会产生较高的可逆污染,但反冲洗可大幅度降低这种由浓差极化和滤饼层污染所导致的过滤阻力.与之相反,A²/O工艺出水中颗粒物含量很少,所以每个过滤周期中累积的可逆污染较轻,其污染主要以有机物质对膜孔的污染为主.

通过对图2b和图2d的对比可以发现,虽然试验与试验相比,其水质指标中的颗粒物和有机物浓度等均低很多,但其每个过滤周期中可逆污染和不可逆污染的增量均高于进水为B污水处理厂出水的试验.这可能与试验开始运行时的初始不可逆污染较高有关.试验所用膜的初始过膜压力TMP在约60kPa左右(与该陶瓷膜累积的膜孔内污染及清洗效果有关),不同于其它5组试验的初始过膜压力TMP在20~30kPa范围.从图2a和图2c可以明显地观察到,当不可逆污染导致的TMP增长到50kPa以后(分别对应图2a中运行30h和图2c中运行60h),每个运行周期中累积的可逆污染会有显著的升高.这可能与吸附导致的膜孔减小或者堵塞所导致的有效膜孔数量减少有关.

通过对图2c和图2f的比较可以发现,虽然试

验(即图2f)所用进水中颗粒物浓度相对较高,但其并没有引起每个运行周期可逆污染的明显上升.这一点说明颗粒物浓度并非是唯一影响死端过滤时浓差极化和滤饼层阻力的因素.

从颗粒粒径分布的数据来看(图3),B污水处理厂二级出水颗粒粒径分布范围要比G污水处理厂二级出水和A²/O二级出水的分布范围广,大约从0.2~70μm均有较多颗粒.A²/O中试二级出水1μm以下直径的颗粒粒径分布与B污水处理厂二级出水的非常相似,而1μm以上直径的则与G污水处理厂二级出水的分布比较接近.总的来看,A²/O中试出水的颗粒粒径分布范围最小,颗粒粒径相对集中.如果将颗粒视为球体,那么同一粒径的颗粒任意排列的孔隙率在0.3~0.44(Foust *et al*, 1980),而粒径分布很广的颗粒堆积后其孔隙率可能低至0.0384(Dullien, 1979).因此,3种二级处理出水中颗粒堆积所形成滤饼层的孔隙率应与其粒径分布的广度相反,粒径分布越广,孔隙率越低,造成的过滤阻力也就越大,反之亦然.Zhu等(2007)所做的烧杯试验结果也证实了这一点.

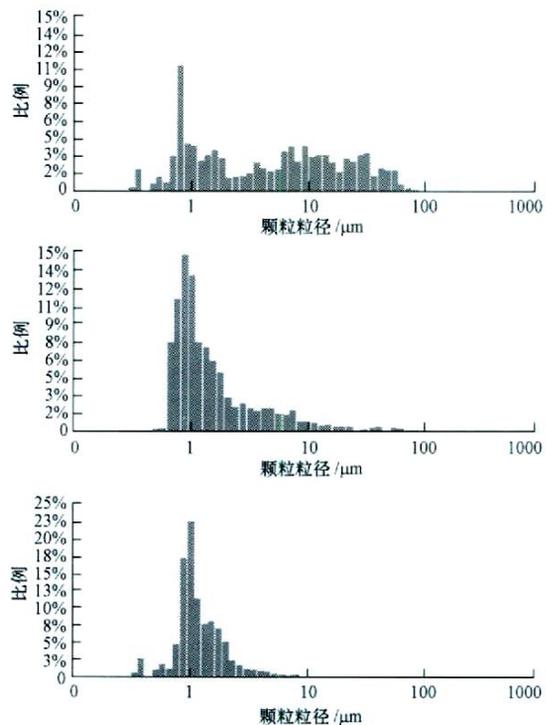


图3 二级出水颗粒粒径分布

Fig 3 Particle size distribution of secondary effluent

与2个污水处理厂出水所做试验中TMP发展情况相比,A²/O中试二级出水在可逆污染的控制方

面有较强的优势,原因可能与其二级出水中有机物和胶体物质的总量和性质有关系.因为 B 污水处理厂二级出水中有机物含量明显高于 G 污水处理厂和 A²/O 中试的二级出水,而后两者的有机物含量

较接近.本研究中利用树脂吸附分离方法测定比较了两处二级出水中亲水性有机物、疏水碱性有机物和疏水酸性有机物的荧光激发和发射光谱.对二者亲水性有机物部分的荧光谱图进行比较可以发现,

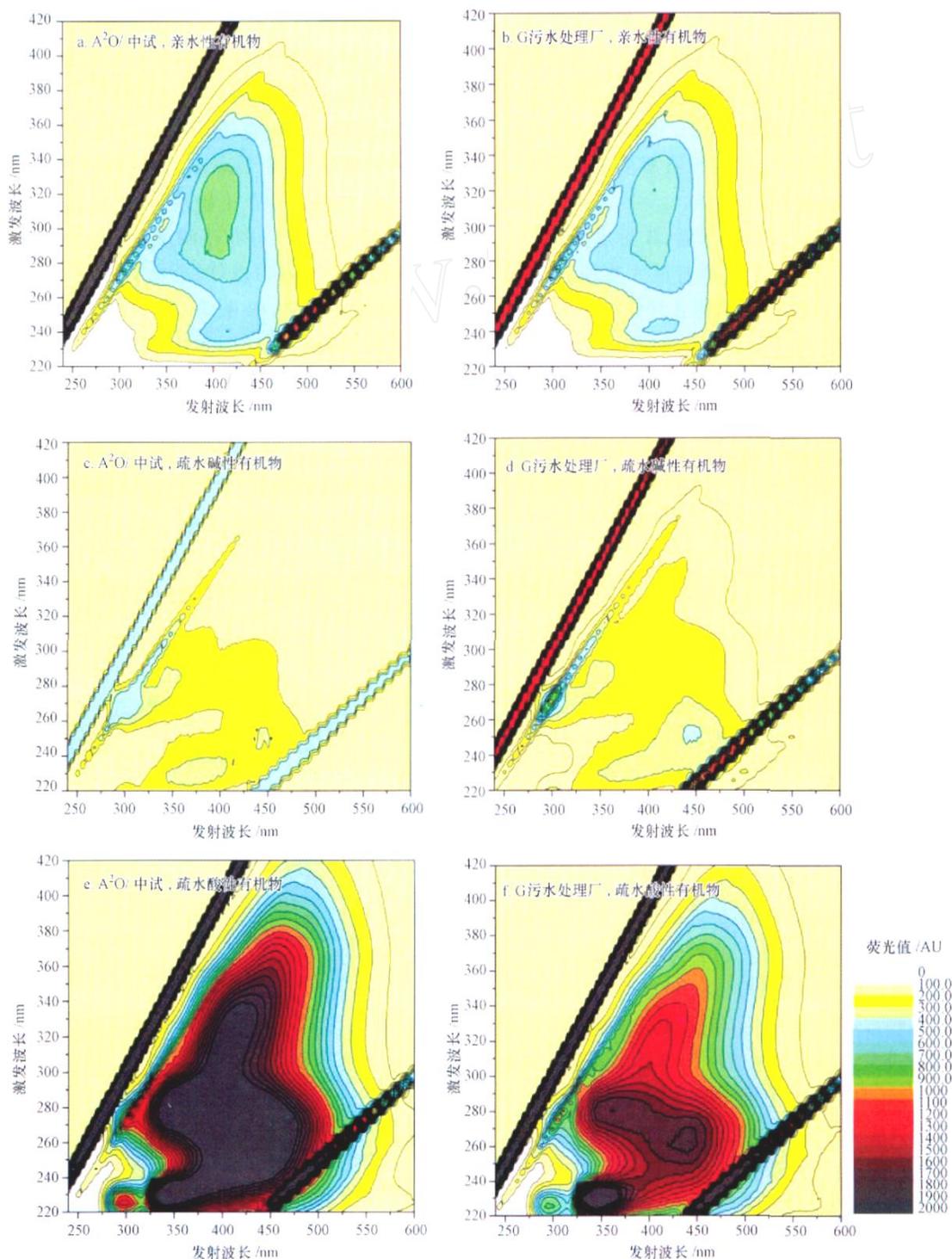


图 4 有机物荧光谱图

Fig 4 Fluorescence spectrum of different organic compositions

G污水处理厂二级出水在 $E_x/E_m = 235 \sim 245 \text{ nm} / 400 \sim 430 \text{ nm}$ 位置有较强荧光峰,而 A^2/O 中试出水则不含有此荧光峰,据此推测此荧光峰对应的有机物质可能在陶瓷微滤膜膜孔内吸附或堵塞污染中发挥较重要作用. 根据文献 (Leenheer *et al*, 2003) 报道,此类物质可能是腐殖酸类物质. 对二者疏水碱性有机物荧光谱图进行比较可以发现, G污水处理厂二级出水在 $E_x/E_m = 230 \sim 260 \text{ nm} / 400 \sim 460 \text{ nm}$ 区域有较强荧光强度,而 A^2/O 出水在此区域信号非常弱. 根据文献 (Chen *et al*, 2003) 报道,该区域物质可能为腐殖酸、富里酸或结构类似的物质. 二者疏水酸性物质的荧光谱图非常相似,差异不明显. 因此,综合上述分析推测,包含腐殖酸、富里酸以及类似结构物质的腐殖质可能对于陶瓷膜微滤过程的不可逆污染具有较重要贡献.

4 结论 (Conclusions)

1) 二级出水中较高的颗粒物浓度会导致一个连续过滤运行周期内较高的可逆污染 (包括浓差极化和滤饼层污染).

2) 在进水颗粒物浓度没有明显变化的情况下,当微滤膜固有阻力和不可逆污染导致的阻力之和超过 50kPa 后,一个运行周期内连续过滤产生的可逆污染明显升高.

3) 颗粒物粒径分布对于死端过滤的可逆污染具有重要影响. 颗粒粒径分布越广,其形成的滤饼层孔隙率可能越低,所造成的过滤阻力越大.

4) 对树脂吸附分离后亲水性部分、疏水碱性部分的荧光谱图进行分析后发现,相比于 A^2/O 中试出水, G污水厂二级出水含有较多的腐殖质,包括腐殖酸、富里酸或类似结构物质. 这部分物质可能对于二级出水死端过滤的膜不可逆污染具有较大贡献.

致谢:感谢日本 NGK 公司提供其所生产的陶瓷膜和部分设备供本试验研究使用. 感谢北京排水集团为本试验的进行提供了多处场地和试验用二级出水水源.

责任作者简介:文湘华 (1960—),女,教授,博士生导师,主要从事环境生物技术和水污染控制工程技术的研究. E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn

References:

- Boerlage S F E, Kennedy M D, Dickson M R, *et al* 2002. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFUF): characterization, filtration mechanisms and proposed reference membrane [J]. *J Membr Sci*, 197: 1—21
- Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al* 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Tech*, 34 (9): 1813—1820
- Daigger G T, Rittmann B E, Adham S, *et al* 2005. Are membrane bioreactors ready for widespread application? [J]. *Environmental Science and Technology* A pages, 39 (19): 399A—406A
- Dullien F A L. 1979. Porous media-fluid transport and pore structure [M]. New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco: Academic Press Pub, 131—137
- Foust A S, Wenzel L A, Clump C W, *et al* 1980. Principles of unit operations (2nd ed) [M]. New York: Wiley, 711—713
- Huang X, Liu R, Qian Y. 2000. Behavior of soluble microbial products in a membrane bioreactor [J]. *Process Biochem*, 36: 401—406
- Leenheer J A, Croue J P. 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Tech*, 37 (1): 18A—26A
- Xu X H, Zhao W R. 2003. Ozone treatment for water and waste water [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 48—49 (in Chinese)
- Zhu H T, Wen X H, Huang X. 2007. Pre-ozonation for Dead-end Microfiltration of Secondary Effluent: Suspended Particles and Membrane Fouling [A]. The 4th IWA International Membrane Conference: Membrane for Water and Wastewater Treatment [C]. Harrogate, UK

中文参考文献:

- 徐新华,赵伟荣. 2003. 水与废水的臭氧处理 [M]. 北京:化学工业出版社, 48—49