

混凝沉淀-浸没式超滤膜处理北江水中试研究

李 凯¹, 田家宇¹, 叶挺进², 王培宁³, 韩正双¹, 陈 杰⁴, 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, likai02007@126.com; 2. 佛山市水业集团有限公司, 528305 广东 佛山; 3. 河北工程大学 城市建设学院, 056005 河北 邯郸; 4. 苏州立升膜分离科技有限公司, 215152 江苏 苏州)

摘 要: 为考察混凝沉淀-浸没式超滤膜处理北江水的可行性,通过中试试验从净水效能和膜污染两方面对其进行研究,并与水厂现有常规处理工艺进行比较. 结果表明,常规工艺砂滤出水浊度平均为0.176 NTU,而混凝沉淀-超滤组合工艺出水浊度平均为0.080 NTU,其对浊度的去除效果明显优于常规工艺;常规工艺对COD_{Mn}和UV₂₅₄的平均去除率分别为47.3%和43.2%,而超滤组合工艺的去除率分别为50.6%和44.0%,略优于常规处理工艺. 就膜污染而言,原水直接超滤时跨膜压差增长较快;而在混凝沉淀-超滤组合工艺中,混凝沉淀的预处理作用可有效去除水中的膜污染物质,超滤膜的跨膜压差增长缓慢,系统运行稳定. 采用浸没式超滤替代砂滤形成混凝沉淀-超滤组合工艺可有效提高供水的安全性.

关键词: 混凝沉淀; 浸没式超滤膜; 膜污染; 常规处理工艺; 饮用水处理

中图分类号: TU 991.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2012)02-0038-05

Pilot study on hybrid coagulation-sedimentation and immersed ultrafiltration for drinking water treatment from Bei River

LI Kai¹, TIAN Jia-yu¹, YE Ting-jin², WANG Pei-ning³, HAN Zheng-shuang¹, CHEN Jie⁴, LI Gui-bai¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, likai02007@126.com; 2. Foshan Water Group Co. Ltd., 528305 Foshan, Guangdong, China; 3. School of Urban Construction, Hebei University of Engineering, 056005 Handan, Hebei, China; 4. Suzhou Litree Ultrafiltration Membrane Technology Co. Ltd., 215152 Suzhou, Jiangsu, China)

Abstract: To evaluate the feasibility of hybrid process of coagulation, sedimentation and immersed ultrafiltration (UF) for the drinking water treatment from Bei River source water, pilot study was performed in terms of pollutants removal and membrane fouling. The performance of the hybrid UF process was also compared with that of the conventional process in the full-scale drinking water treatment plant. Results showed that in the conventional treatment process, there was still 0.176 NTU of turbidity in the sand-filtration effluent on average; while it was only 0.080 NTU in the hybrid UF process. The removal efficiencies of conventional treatment process for COD_{Mn} and UV₂₅₄ were 47.5% and 42.3%, respectively, which were slightly lower than the 50.6% and 44.0% achieved by the hybrid UF process. As for the membrane fouling, it was shown that the trans-membrane pressure (P_{TM}) would increase rapidly when direct UF of raw water was carried out. However, in the hybrid UF process, due to the pre-removal of membrane foulants by coagulation and sedimentation, the P_{TM} development rate became much lower; and stable operation of the UF could be achieved. It is demonstrated that the hybrid UF process can improve the security of drinking water supply.

Key words: coagulation-sedimentation; immersed ultrafiltration; membrane fouling; conventional water treatment process; drinking water treatment

收稿日期: 2010-12-19.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2008ZX07423-002-4); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2010DX01); 中国博士后科学基金特别资助项目(201104442); 黑龙江省博士后资助经费项目(LBH-Z10129).

作者简介: 李 凯(1987—),男,博士研究生;
李圭白(1931—),男,博士生导师,中国工程院院士.

水源污染和饮用水质标准的提高使我国以常规处理工艺为主的水厂普遍面临着升级改造任务. 超滤能够有效去除水中的细菌、病毒、“两虫”等微生物,进而降低了后续消毒加氯量,减少了消毒副产物的生成,因此,超滤既是保障饮用水微生物安

全性的有效技术,也提高了饮用水的化学安全性^[1]。与内压膜相比,浸没式超滤膜占地面积小、能耗低、抗污染能力强^[2],且易于与其他工艺结合^[3-4],近年来在水处理中的应用逐渐增多。改造现有砂滤池,将浸没式超滤膜直接安装于池中,用超滤代替砂滤,不需增设新的大型净水构筑物,建设费较低,且可利用原过滤水头,有利于降低运行费用,在提高出水水质的同时还有可能提高产水能力^[5]。

超滤工艺的影响因素比较多,不同的膜、不同的水质和运行工况其结果往往大不相同,所以现场试验特别重要^[6]。北江是珠江第二大支流,是韶关、清远、佛山、广州等城市的重要水源地,目前未见以浸没式超滤膜处理北江流域地表水的研究,仅黄明珠等^[7]报道了将浸没式超滤膜用于佛山市管网水二次深度处理的情况。笔者以北江支流东平河水为研究对象,主要从净水效能和膜污染两方面考察了混凝沉淀-浸没式超滤膜组合工艺处理北江水的可行性,以期北江流域水厂的升级改造提供参考。

1 试验

1.1 试验方法与工艺流程

试验在佛山市水业集团有限公司沙口水厂进行。该厂原水取自北江支流东平河,采用常规处理工艺,主要处理构筑物包括网格絮凝池、平流沉淀池、深层均质滤料滤池等,滤池采用的石英砂滤料粒径为 0.95 ~ 1.35 mm,砂层厚 1.35 m,设计滤速为 8.5 m/h;混凝剂采用液态聚合氯化铝(Al_2O_3 质量百分数为 4%),投加量根据原水水质变化有所调整,试验期间平均为 30 mg/L(按商品液体质量计)。

中试系统工艺流程见图 1。系统处理能力为 6 m³/h,原水从水厂原水管接出,加药后依次流经混合池、反应池、沉淀池然后进入浸没式超滤膜装置即为混凝沉淀-超滤工艺;原水经超越管直接进入浸没式超滤膜装置即为原水直接超滤工艺。试验共进行 35 d,其中第 1 至 30 天运行混凝沉淀-超滤工艺,第 31 至 35 天为原水直接超滤工艺。为使两种工艺的膜初始状况相同,混凝沉淀-超滤工艺运行结束后对膜进行了化学清洗,依次用 pH = 2 的草酸和 500 mg/L 的 NaClO(以有效氯计)分别浸泡 4 h。

中试系统主要工艺参数:混凝沉淀部分,混凝剂采用水厂的液态聚合氯化铝,投量与生产投加量相同;机械混合池混合时间为 30 s;孔室旋流反应池 6 格串联,总絮凝时间为 20 min;斜管沉淀池上升流速为 1.5 mm/s,排泥周期为 36 ~ 48 h。浸

没式超滤膜装置,浸没式中空纤维超滤膜材质为 PVC 合金,截留分子量为 100 ku,有效膜面积为 200 m²;超滤膜系统运行由 PLC 自动控制,采用恒定流量、死端过滤的方式运行。该试验开始前该装置已运行 40 余天,对膜系统运行参数进行了优化,最终确定膜系统运行参数为:膜通量为 30 L/(m²·h);膜池底部设有曝气管,曝气系统在膜抽吸期间不运行,只在膜反洗期间启动,反冲洗周期为 1 h,反洗时间 30 s;反洗方式为气水同时进行,反冲洗水量为 12 m³/h,对应反冲洗强度为 60 L/(m²·h)(以膜面积计算),气洗强度为 45 m³/(m²·h)(以膜池底面积计算);每运行 8 h 时(即反冲洗 8 次)膜池排空 1 次,排放水量 1.5 m³。

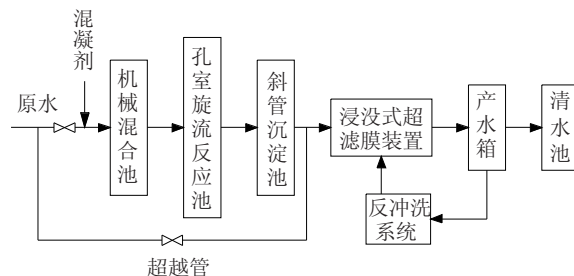


图1 中试工艺流程

1.2 检测项目与分析方法

试验期间,对原水、中试系统沉后水、膜出水以及水厂砂滤池出水每天检测 1 次,检测项目包括水温、浊度、pH、 COD_{Mn} 、 UV_{254} ;膜滤池进水(即中试系统沉后水)和膜出水的细菌总数和总大肠菌群每周检测 3 次;原水的氨氮、总碱度、总硬度每周检测 1 次。

常规水质指标水温、pH、 COD_{Mn} 、氨氮、总碱度、总硬度、细菌总数以及总大肠菌群等均按标准方法进行测定^[8],浊度采用 HACH—2100N 浊度仪测定, UV_{254} 采用 752N 紫外可见分光光度计测定(除膜出水外测定前均先经 0.45 μm 滤膜过滤)。

试验过程中系统自动检测并记录跨膜压差(P_{TM})、水温等参数。试验过程中水温有一定变化,因此,将 P_{TM} 校正到同一温度水平后进行比较。 P_{TM} 的温度校正采用^[9]:

当 $t \geq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,

$$P_{\text{TM}20} = P_{\text{TM}t} e^{0.0239(t-20)}; \quad (1)$$

当 $t < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,

$$P_{\text{TM}20} = P_{\text{TM}t} e^{0.021(t-20)}.$$

式中: t 为水温, $^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{TM}t}$ 为水温为 t 时的跨膜压差, kPa; $P_{\text{TM}20}$ 为水温为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的跨膜压差, kPa。

1.3 原水水质

试验期间原水主要水质指标见表 1。

表 1 原水主要水质指标

项目	水温 ℃	浊度 NTU	pH	UV ₂₅₄ cm ⁻¹	COD _{Mn} mg·L ⁻¹	氨氮(以 N 计) mg·L ⁻¹	总碱度(以 CaO 计) mg·L ⁻¹	总硬度(以 CaCO ₃ 计) mg·L ⁻¹
最大值	29.3	196	7.84	0.033	4.12	0.34	64.89	84.74
最小值	24.2	15.6	7.40	0.022	1.02	0.02	45.30	64.30
平均值	26.5	48.7	7.62	0.026	2.01	0.13	53.90	71.59

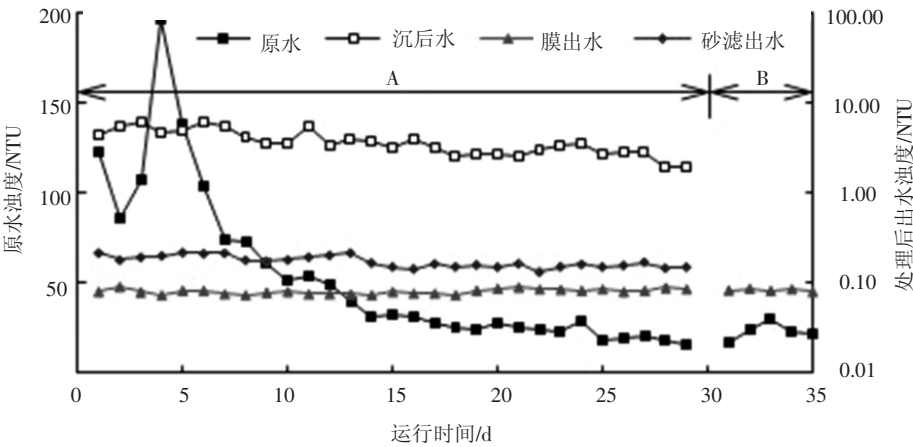
2 结果与讨论

2.1 不同工艺净水效能

2.1.1 对浊度和微生物的去除效果

混凝沉淀-浸没式超滤膜组合工艺和水厂常规混凝沉淀-砂滤工艺对浊度的去除效果见图 2。试验期间原水浊度为 15.6 ~ 196 NTU,沉淀池出

水浊度为 1.97 ~ 6.15 NTU,超滤膜出水浊度为 0.073 ~ 0.090 NTU,平均为 0.080 NTU,同期砂滤池出水浊度为 0.134 ~ 0.221 NTU,平均为 0.176 NTU。在其后进行的原水直接超滤试验中,膜出水浊度也均稳定在 0.1 NTU 以下。体现了超滤膜对浊度优异而稳定的去除效果。

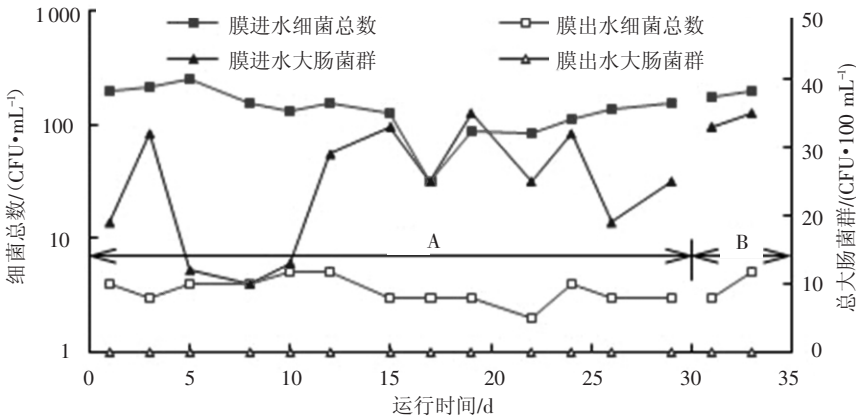


A—混凝沉淀-超滤; B—原水直接超滤。

图 2 不同工艺对浊度的去除效果

试验期间超滤膜对细菌总数与总大肠菌群的去 除效果见图 3。可以看出,无论是混凝沉淀-超滤 组合工艺,还是原水直接超滤,超滤膜出水中的细

菌总数都不超过 5 CFU/mL,总大肠菌群始终未检 出,这说明膜出水无需加氯消毒即已满足饮用水 微生物指标的要求。



A—混凝沉淀-超滤; B—原水直接超滤。

图 3 超滤膜对水中微生物的去除效果

超滤对水中颗粒物和微生物的去除主要依靠 物理筛分作用,不受预处理条件的影响,无论是原

水直接超滤还是混凝沉淀-超滤组合工艺均能保 证对浊度和微生物的高效去除。

2.1.2 对有机物的去除效果

水体中的有机物可能引起水的色度、嗅味,在氯化消毒过程中可能形成对人体有害的副产物,并可能为微生物提供基质造成管网中细菌的二次繁殖,是饮用水处理过程中重要的去除对象. 试验过程中分别以 COD_{Mn} 和 UV_{254} 作为水中总体有机物和溶解性有机物的指标,考察了浸没式超滤膜组合工艺对水中有机物的去除情况.

混凝沉淀-浸没式超滤膜组合工艺和水厂常规处理工艺对 COD_{Mn} 的去除效果见图4. 试验期间原水 COD_{Mn} 为 $1.02 \sim 4.12 \text{ mg/L}$,沉淀池出水 COD_{Mn} 为 $0.67 \sim 1.76 \text{ mg/L}$,混凝沉淀预处理对 COD_{Mn} 的去除率为 $22.5\% \sim 59.5\%$,平均为

37.7% ;经膜处理后,出水 COD_{Mn} 为 $0.58 \sim 1.30 \text{ mg/L}$,超滤组合工艺对 COD_{Mn} 的总去除率为 $33.7\% \sim 69.5\%$,平均为 50.6% ;同期水厂砂滤池出水 COD_{Mn} 为 $0.62 \sim 1.47 \text{ mg/L}$,常规处理工艺对 COD_{Mn} 的总去除率为 $31.2\% \sim 66.4\%$,平均为 47.3% . 混凝沉淀-超滤工艺对 COD_{Mn} 的去除率略高于水厂常规处理工艺,这可能是由于超滤膜优良的物理截留能力使其对沉淀池中残余的悬浮和胶体态有机物的去除效果优于砂滤. 其后进行的原水直接超滤试验(图4)显示,超滤膜对 COD_{Mn} 的去除效果较差(平均 32.9%),这可能是由于超滤通过膜孔截留无法有效去除水中的溶解性有机物^[4].

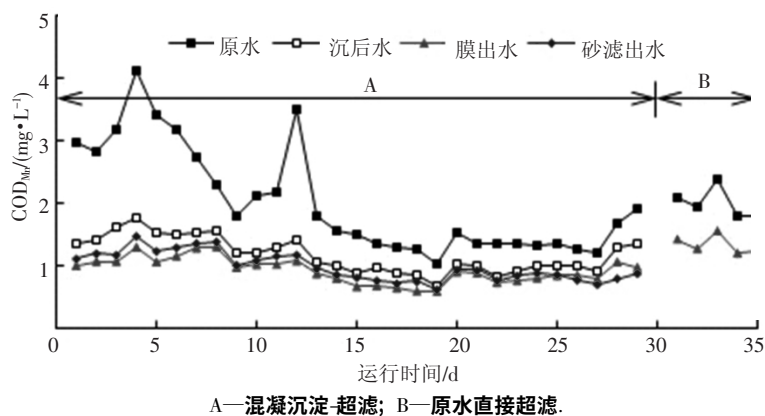


图4 不同工艺对 COD_{Mn} 的去除效果

混凝沉淀-浸没式超滤膜组合工艺和水厂常规处理工艺对 UV_{254} 的去除效果见图5. 试验期间原水 UV_{254} 为 $0.022 \sim 0.033 \text{ cm}^{-1}$,混凝沉淀预处理对 UV_{254} 的去除率为 $23.5\% \sim 55.3\%$,平均为 35.5% ,再经膜处理后,出水 UV_{254} 为 $0.012 \sim 0.017 \text{ cm}^{-1}$,混凝沉淀-超滤组合工艺对 UV_{254} 的总去除率为 $30.4\% \sim 59.4\%$,平均为 44.0% ;同期水厂砂滤池出水 UV_{254} 为 $0.013 \sim 0.017 \text{ cm}^{-1}$,

常规处理工艺对 UV_{254} 的总去除率为 $31.8\% \sim 59.4\%$,平均为 43.2% . 可见,混凝沉淀-超滤工艺对 UV_{254} 的去除率与水厂常规处理工艺基本相同, UV_{254} 主要在混凝沉淀单元去除. 其后进行的原水直接超滤试验也证实了这一点(图5),由于 UV_{254} 主要表征水中的溶解性有机物,原水直接超滤对其去除率平均仅为 9.7% .

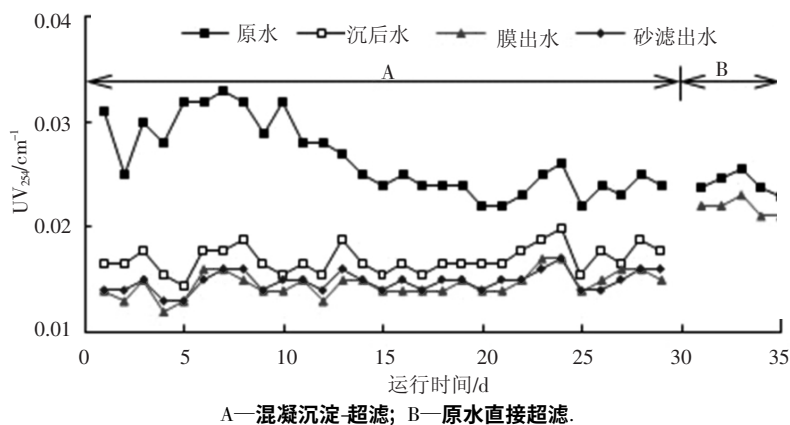


图5 不同工艺对 UV_{254} 的去除效果

2.2 膜污染

膜污染是指膜系统运行过程中由于污染物在膜孔内或膜表面吸附、沉积等造成膜通量的下降(恒压操作模式)或 P_{TM} 的增长(恒流操作模式),从而造成系统产水能力下降、能耗增加,是阻碍膜技术大规模推广应用的主要问题之一^[1].研究表明,适当的预处理可以提高膜出水水质,同时也可以减缓膜污染^[3].试验过程中通过对比混凝沉淀-超滤和原水直接超滤两种工艺的膜污染情况,考察了混凝沉淀预处理对浸没式超滤膜处理北江水膜污染的影响.

本试验采用恒流操作模式,以 P_{TM} 的增长表征膜污染.试验过程中,系统每分钟自动采集记录1次 P_{TM} 值,取每次反冲洗排污之后30 min内 P_{TM} 的平均值进行分析,基本消除了滤饼层阻力和浓差极化阻力等可逆污染的影响,主要表征膜的不可逆污染.

试验期间水温及 P_{TM} 变化情况见图6.可以看出,在混凝沉淀-超滤工艺运行的30 d内, P_{TM} 由最初的10.4 kPa增至18.5 kPa,试验后期温度较高后

P_{TM} 增速有所减缓;采用式(1)统一校正为20℃条件下 P_{TM} 后, P_{TM20} 总体为线性增长,30 d运行过程中, P_{TM20} 由最初的11.7 kPa增至23.2 kPa,平均增长速率为0.38 kPa/d,系统运行较为稳定.之后,对超滤膜进行了化学清洗,清洗后 P_{TM} 为10.4 kPa,折算 P_{TM20} 为13.2 kPa,基本恢复到膜的初始状态.接着进行了原水直接超滤的试验,如图6所示,在5 d的运行时间内, P_{TM} 即由10.4 kPa增至25.7 kPa,校正为20℃条件下 P_{TM} 后, P_{TM20} 由最初的13.2 kPa增至32.3 kPa,平均增长速率为3.82 kPa/d,是A工艺的10倍.与原水直接超滤相比,混凝沉淀预处理有效减缓了膜污染,这可能是由于混凝沉淀去除了水中大部分无机和有机胶体颗粒以及部分溶解性有机物等,并且改变了水中颗粒性物质的粒径分布和表面性质^[12-13].

按照水温20℃、运行初期 $P_{TM} = 12$ kPa、 P_{TM} 上限50 kPa(即跨膜压差达50 kPa时进行化学清洗)计算,混凝沉淀-超滤工艺的化学清洗周期预计可达100 d,而原水直接超滤的化学清洗周期预计仅10 d.

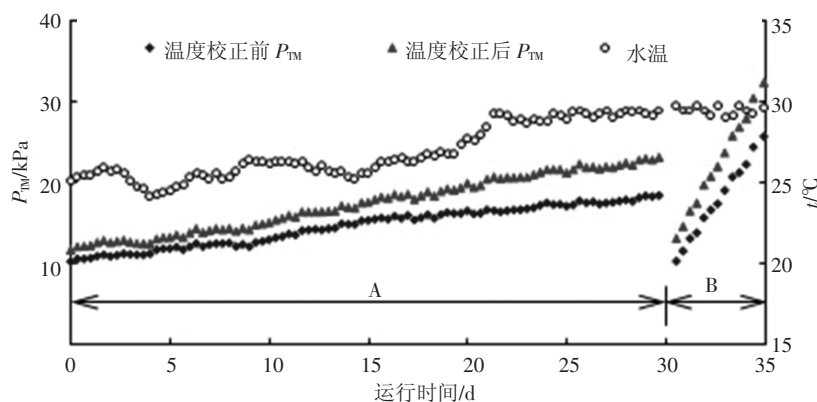


图6 膜系统运行过程中水温及 P_{TM} 变化
A—混凝沉淀-超滤; B—原水直接超滤.

3 结 论

1) 采用混凝沉淀-浸没式超滤膜组合工艺处理北江水,出水浊度可稳定低于0.1 NTU,明显优于常规处理工艺;出水细菌总数不超过5 CFU/mL,大肠菌群未检出,即膜出水不经氯化消毒已满足饮用水微生物指标要求,后续仅需投加少量的氯以保持持续消毒能力.

2) 混凝沉淀-超滤组合工艺对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的平均去除率分别为50.6%和44.0%,略优于水厂常规处理工艺的47.3%和43.2%.

3) 本试验条件下,混凝沉淀-超滤组合工艺的 P_{TM20} 平均增长速率仅约为原水直接超滤的1/10,混凝沉淀的预处理作用明显,膜系统运行稳定,化

学清洗周期预计可达3个月以上.

参考文献:

- [1] 李圭白, 杨艳玲. 第三代城市饮用水净化工艺: 超滤为核心技术的组合工艺 [J]. 给水排水, 2007, 33 (4): 1.
- [2] TIAN Jia-yu, XU Yong-peng, CHEN Zhong-lin, et al. Air bubbling for alleviating membrane fouling of immersed hollow-fiber membrane for ultrafiltration of river water [J]. Desalination, 2010, 260: 225-230.
- [3] HUANG Haiou, SCHWAB K, JACANGELO J G. Pre-treatment for low pressure membranes in water treatment: a review [J]. Environment Science & Technology, 2009, 43 (9): 3011-3019.

(下转第51页)

3 结 论

1) 仅通过常规工艺难以有效去除水中乙苯污染,向原水中投加 PAC 进行吸附,可有效应对原水突发乙苯污染.

2) PAC 可快速吸附去除水中乙苯,5 min 吸附量可达到平衡吸附量的 80% 以上,30 min 吸附量可达 95% 以上. PAC 投加点宜尽可能前移,以保证足够的吸附时间,建议实际工程应用中应满足不少于 30 min 的 PAC 吸附时间.

3) 实际发生污染时,模型预测值可作为 PAC 投加量的初步参考值,具体投加量还需结合具体水质进行实验修正.

参考文献:

- [1] International Agency for Research on Cancer. Evaluation of carcinogenic risks to humans: Report of World Health Organization [R]. Lyon: WHO, 2000.
- [2] HENDERSON L, BRUSICK D, RATPAN F, *et al.* A review of the genotoxicity of ethylbenzene [J]. Mutation Research, 2007, 635(2/3): 81 – 89.
- [3] SU F, LU C, HU S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 353(1): 83 – 91.

- [4] BANSODE R R, LOSSO J N, MARSHALL W E, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons [J]. Bioresource Technology, 2003, 90(2): 175 – 184.
 - [5] 刘文君, 张丽萍. 城镇供水应急技术手册 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2007: 111 – 112.
 - [6] 崔福义. 城市给水厂应对突发性水源水质污染技术措施的思考 [J]. 给水排水, 2006, 32(7): 7 – 9.
 - [7] 崔福义. 城市供水应对突发性水质污染若干技术问题的思考 [J]. 给水排水, 2009, 45(8): 1 – 3.
 - [8] 林明利, 崔福义, 殷晓桃, 等. 应对突发氯苯污染的粉末炭吸附工艺实验研究 [J]. 土木建筑与环境工程, 2011 (5): 132 – 136.
 - [9] 陈蓓蓓, 高乃云, 刘成, 等. 粉末活性炭去除原水中阿特拉津突发污染的研究 [J]. 给水排水, 2007, 33(7): 9 – 13.
 - [10] 乔春光, 魏群山, 王东升, 等. 典型南方水源溶解性有机物分子量分布变化及去除特性 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 195 – 200.
 - [11] LI F, YUASA A, EBIE K, *et al.* Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis [J]. Water Research, 2002, 36(18): 4592 – 4604.
 - [12] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451 – 465.
- (编辑 魏希柱)

(上接第 42 页)

- [1] 夏圣骥, 李圭白, 张军, 等. 混凝/超滤去除地表水中颗粒物 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(10): 1567 – 1660.
- [2] SUN Lihua, LI Xing, ZHANG Guoyu, *et al.* The substitution of sand filtration by immersed-UF for surface water treatment: pilot-scale studies [J]. Water Science & Technology, 2009, 69(9): 2337 – 2343.
- [3] 沈裘昌. 谈以超滤技术为核心的组合处理工艺 [J]. 给水排水, 2010, 36(3): 1.
- [4] 黄明珠, 曹国栋, 李冬梅, 等. 佛山新城区优质水厂设计与运行分析 [J]. 给水排水, 2008, 34(3): 12 – 16.
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] LIANG Heng, YANG Yanling, GONG Weijia, *et al.* Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration(UF) membrane system [J]. Desalination, 2008, 222: 74 – 80.

- [7] 杨玉楠, 李文兰, 吴舜泽, 等. 膜法处理工艺去除微污染有机物的对比研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(6): 780 – 783.
- [8] HUANG Haiou, YOUNG T A, JACANGELO J G. Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: principles and methodology [J]. Environment Science & Technology, 2008, 42(3): 714 – 720.
- [9] HOWE K J, CLARK M M. Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance [J]. Journal of America Water Works Association, 2006, 98(4): 133 – 146.
- [10] HOWE K J, MARWAH A, CHIU K P, *et al.* Effect of coagulation on the size of MF and UF membrane foulants [J]. Environment Science & Technology, 2006, 40(24): 7908 – 7913.

(编辑 刘 彤)