

常规—超滤膜组合工艺净化湖泊水研究

许 航¹, 陈 卫¹, 李为兵¹, 杨 敏¹, 冯正宇¹, 徐 水²

(1. 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 无锡市环境监测中心站, 江苏 无锡 214023)

摘 要: 结合水厂现有工艺, 采用常规—超滤膜工艺处理南方河网地区的湖泊水, 以解决现行常规处理工艺出水中细菌、藻类和有机物超标以及微生物泄漏等问题。研究表明: 在砂滤出水中加入适量的 NaClO 作为杀菌剂能够减缓跨膜压差的增长速度, 稳定超滤膜运行; 常规—超滤工艺出水的浊度、COD_{Mn} 和 DOC 平均值分别为 0.07 NTU、2.85 mg/L、3.95 mg/L, 藻类平均数量为 2.79 ×10⁴ 个/L, 细菌未检出。

关键词: 湖泊原水; 常规工艺; 超滤膜; 跨膜压差

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2008)15-0058-05

Study on Conventional Process/Ultrafiltration Membrane Technology for Lake Water Purification

XU Hang¹, CHEN Wei¹, LI Wei-bing¹, YANG Min¹, FENG Zheng-yu¹, XU Shui²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Wuxi Environmental Monitoring Center, Wuxi 214023, China)

Abstract: In order to solve the problems such as over standard of bacteria, algae and organic matters and microbial leakage in treated water by conventional processes, the conventional process/ultrafiltration membrane technology was used to treat lake water in river network area in Southern China. The results show that adding NaClO as bactericide into the treated water by sand filtration can alleviate the increase of transmembrane pressure (TMP) and stabilize the operation of ultrafiltration membrane. The average turbidity, COD_{Mn}, DOC and algae in treated water by the conventional/ultrafiltration membrane process are 0.07 NTU, 2.85 mg/L, 3.95 mg/L and 2.79 ×10⁴ cells/L, and no bacteria are detected.

Key words: lake raw water; conventional process; ultrafiltration membrane; transmembrane pressure

南方河网地区水源污染问题突出, 强化和完善饮用水净化工艺, 使出厂水水质满足新的国家标准的要求, 是提高供水水质安全的迫切需要^[1~5]。超滤膜在饮用水净化中的应用受到广泛关注。董秉直等人^[6]采用混凝—砂滤—超滤工艺处理长江原水,

出水浊度、COD_{Mn} 和 TOC 的平均值分别为 0.68 NTU、1.23 mg/L 和 1.3 mg/L。夏圣骥等人^[7]用混凝—超滤工艺处理北方某水库水, 出水水质满足国家标准。笔者以南方河网地区的湖泊水为处理对象, 考察了常规—超滤膜组合工艺的处理效果及影

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2007BAC26B03); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2006170)

响因素。

1 试验装置与方法

1.1 原水水质

南方河网地区湖泊水的浊度较低,富营养化明显,有机物含量较高且以小分子有机物为主。试验期间原水水质见表 1。

表 1 原水水质

Tab 1 Quality of raw water

项 目	范围	平均值
水温 /℃	22.1~29.8	26.2
pH	7.36~8.09	7.72
浊度 /NTU	6.74~14.3	9.84
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	4.36~5.35	4.72
DOC/(mg·L ⁻¹)	4.95~5.55	5.17
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.093~0.133	0.116
藻数量 /(10 ⁴ 个·L ⁻¹)	115~164.3	131.65

1.2 试验方法及材料

中试研究在南方河网地区某水厂进行,该厂的常规主体工艺为:预 O₃—混凝—沉淀—砂滤。用水泵抽取砂滤出水,投加一定量的 NaClO 后,经 100 μm 的叠片过滤器过滤进入 UF 膜组件。PVC 中空纤维合金超滤膜(海南立升膜)的截留分子质量为 100 ku,正常工作压力为 0.04~0.08 MPa,最高工作压力为 0.50 MPa,膜面积为 40 m²。超滤膜的过滤和冲洗由可编程控制器(PLC)自动控制,采用死端式恒流过滤,过滤通量为 100 L/(m²·h),每周期过滤 50 min,冲洗 1 min(5 m³/h 流量正冲 15 s,8 m³/h 流量反冲 30 s,5 m³/h 流量正冲 15 s),冲洗用水均为膜过滤出水。超滤膜深度净化系统见图 1。

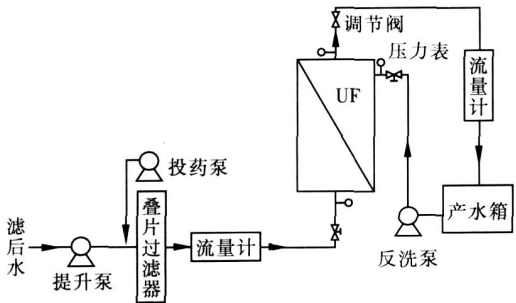


图 1 超滤净水流程

Fig 1 Flow chart of ultrafiltration process

1.3 检测项目及方法

UV₂₅₄、DOC、浊度和藻类分别采用岛津 UV-2550 型紫外可见分光计、岛津 TOC-VCPI 仪、Hach 2100N 浊度仪和 Hach HYDRASLT 藻类测定

仪进行测定,其他项目按国家标准方法测定。

2 结果与讨论

2.1 对浊度和颗粒数的去除

对浊度和颗粒数的去除效果如图 2、3 所示。

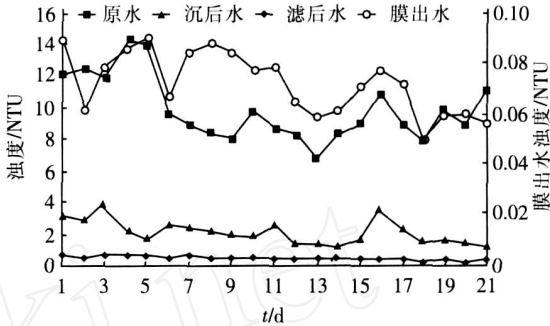


图 2 对浊度的去除效果

Fig 2 Removal efficiency of turbidity

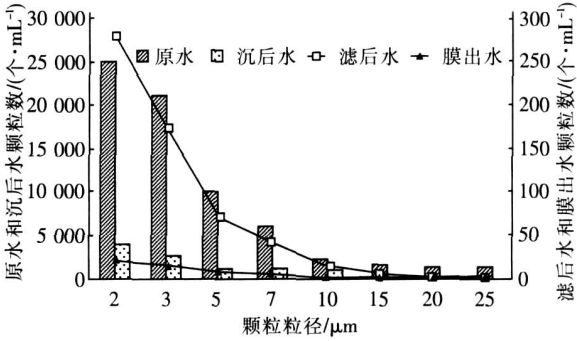


图 3 各处理单元颗粒数的分布

Fig 3 Distribution of particle counts in each treatment unit

试验期间原水浊度为 6.74~14.3 NTU,平均为 9.84 NTU,经常规工艺处理后降为 0.39 NTU,去除率为 96.04%;膜平均出水浊度为 0.07 NTU,均低于 0.1 NTU。常规工艺将大量浊度物质去除,这使得超滤膜能够在较低的跨膜压差下长时间稳定运行。

测定水中的颗粒数是监测水中病原微生物数量及评估水处理工艺对病原微生物去除效果的有效方法,有资料表明,当水中粒径 > 2 μm 的颗粒数 > 100 个/mL 时,水中存在贾第鞭毛虫和隐孢子虫(简称“两虫”)的几率很大,当水中粒径 > 2 μm 的颗粒数 < 50 个/mL 时,由病原体特别是对氯消毒剂具有抗性的“两虫”引起的致病风险较低。美国和欧洲一些国家通常将滤池出水中粒径 > 2 μm 的颗粒物控制在 50 个/mL 以下^[8~10]。由图 3 可知,原水中超过 92.38% 的颗粒物集中在 2~15 μm 之间,滤后水中粒径 > 2 μm 的颗粒物为 280 个/mL,膜出水中粒径 > 2 μm 的颗粒物为 17 个/mL,粒径 > 10 μm 的

颗粒物几乎被完全去除,透过超滤膜的颗粒物粒径介于 2~5 μm 之间。从理论上来说, PVC 中空纤维膜的孔径为 0.01 μm ,远小于 2 μm ,对水中粒径 >2 μm 的颗粒物的去除率应达 100%。但试验结果并非如此,分析原因可能是周期性的冲洗将部分颗粒物带入了超滤系统。

2.2 对有机物的去除

对 COD_{Mn} 、DOC 和 UV_{254} 的去除效果如图 4~6 所示。

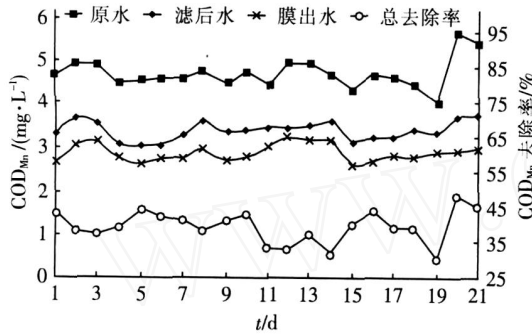


图 4 对 COD_{Mn} 的去除效果

Fig 4 Removal efficiency of COD_{Mn}

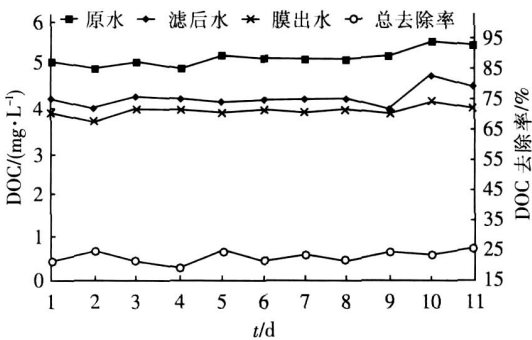


图 5 对 DOC 的去除效果

Fig 5 Removal efficiency of DOC

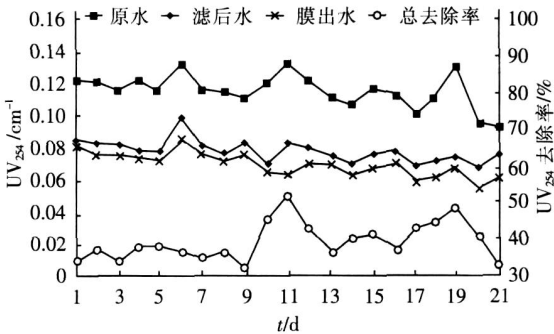


图 6 对 UV_{254} 的去除效果

Fig 6 Removal efficiency of UV_{254}

由图 4 可知,原水 COD_{Mn} 平均为 4.72 mg/L,常

规工艺出水 COD_{Mn} 平均为 3.40 mg/L,超滤膜出水 COD_{Mn} 平均为 2.85 mg/L,常规—超滤工艺对 COD_{Mn} 的平均去除率为 39.61%,其中常规工艺去除 COD_{Mn} 的量占去除总量的 70.59%,超滤膜所去除的 COD_{Mn} 占去除总量的 29.41%。由图 5 可知,原水的 DOC 平均为 5.17 mg/L,经常规工艺处理后降至 4.31 mg/L,经膜进一步处理后降为 3.95 mg/L,常规—超滤工艺对 DOC 的平均去除率为 23.59%。由图 6 可知,原水的 UV_{254} 为 0.116 cm^{-1} ,滤后水的 UV_{254} 为 0.078 cm^{-1} ,去除率为 32.76%;再经超滤膜处理后, UV_{254} 为 0.070 cm^{-1} ,对 UV_{254} 的总去除率达到 39.66%。 UV_{254} 代表的有机物多为亲水性小分子有机物^[11,12],而 PVC 合金膜也为亲水性膜, UV_{254} 类有机物不易沉积在膜表面或吸附在膜孔内,故膜对 UV_{254} 的去除有限。由此可见,常规工艺去除有机物的效果优于膜工艺,尤其是对分子质量相对较大的有机物。

有研究表明,大分子有机物是造成跨膜压差上升的主要原因。试验中发现,分子质量 >1 ku 的有机物均可被膜有效去除,对分子质量 >3 ku 有机物的去除效果明显(见图 7),这部分有机物主要沉积在膜表面形成滤饼层,随着过滤的进行则累积量逐渐增多,过滤结束后可通过水力冲洗将其从膜表面洗脱。分子质量 <1 ku 的有机物在膜出水中出现了增长,这可能是由于小分子有机物的亲水性较高,能够穿透滤饼层和超滤膜表层进入超滤膜孔道,部分吸附在膜孔内部,形成了膜的不可逆污染,还有一部分在水力剪切或竞争吸附作用下,从超滤膜表面脱附,造成出水含量增加。由此可见,超滤膜对有机物的去除不完全是截留的作用,也有吸附的作用。

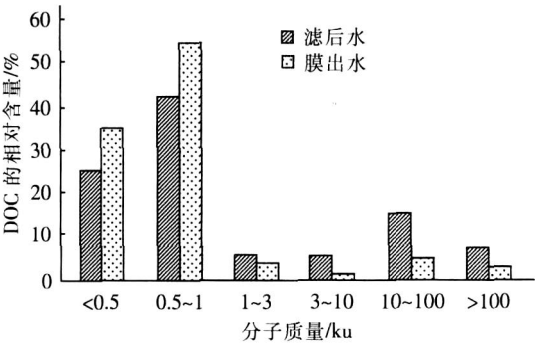


图 7 膜进、出水中有机物的分子质量分布

Fig 7 Molecular weight distribution of organic matters in influent and effluent of ultrafiltration membrane

有机物主要在混凝、砂滤段被去除,膜表面形成的滤饼层对有机物也有一定的截留和吸附作用。因此,常规工艺可作为膜的预处理工艺,有效降低跨膜压差,延长过滤周期,提高产水率。

2.3 对其他污染物的去除

常规—超滤膜工艺对水中其他污染物的去除效果如表 2所示。

表 2 水质分析

Tab 2 Analysis of water quality

项 目	国家标准	原水	滤后水	膜出水
嗅和味	无	无	无	无
肉眼可见物	无	黄浊	无	无
总硬度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 450	137	127	127
铁 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 0.3	0.151	≤ 0.06	≤ 0.06
铜 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 1.0	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.03
铝 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 0.2	0.21	0.128	0.092
硫酸盐 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 250	112	120.24	120.22
氨氮 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 0.5	0.17	0.1	0.1
挥发酚 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 0.002	≤ 0.002	< 0.002	< 0.002
CCl_4 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002
CH_3Cl / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 0.06	< 0.06	0.007	< 0.06
藻类 / (10^4 个 $\cdot \text{L}^{-1}$)	—	131.65	26.43	2.79
细菌总数 / ($\text{CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$)	100	12 000	364	0
总大肠菌群 / (个 $\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$)	0	3 500	0	0
粪大肠菌群 / (个 $\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$)	0	220	0	0

常规—超滤膜工艺对铁、铝等金属元素有很好的去除效果,砂滤出水铝离子平均浓度为 0.128 mg/L ,膜出水铝离子平均浓度为 0.092 mg/L ,膜对铝离子的平均去除率为 28.13%。超滤对微生物有很好的截留效果,出水中细菌、粪大肠菌和总大肠菌群均未检出;出水藻类平均为 2.79×10^4 个/L,总去除率为 97.87%,且不会破坏藻细胞。原水氨氮平均浓度为 0.17 mg/L ,砂滤出水平均浓度为 0.1 mg/L ,超滤对其无去除作用。

超滤过程是机械筛分的过程,PVC中空纤维膜的孔径为 $0.01 \mu\text{m}$,因此,水中的颗粒物、悬浮物和胶体可被截留,同时也去除了吸附在其表面的物质。

2.4 超滤运行的总阻力变化与影响分析

超滤膜运行的总阻力变化是超滤运行控制的重要依据,可由跨膜压差值反映其大小。在未投加 NaClO 时,跨膜压差的变化如图 8所示。

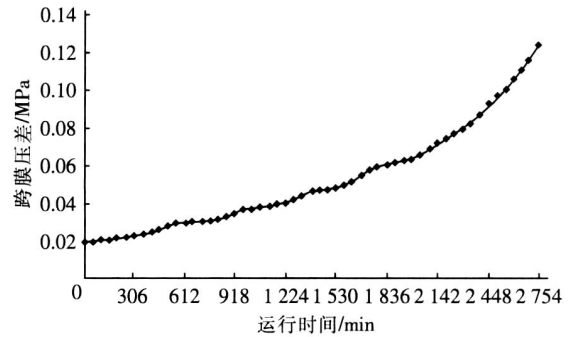


图 8 未投加 NaClO 时跨膜压差的变化

Fig 8 Variation of TMP before adding NaClO

起始跨膜压差为 0.020 MPa ,运行中跨膜压差上升迅速,运行 46 h 后上升至 0.12 MPa ,经水力冲洗后跨膜压差不可恢复。投加 NaClO 后,跨膜压差的变化如图 9所示。

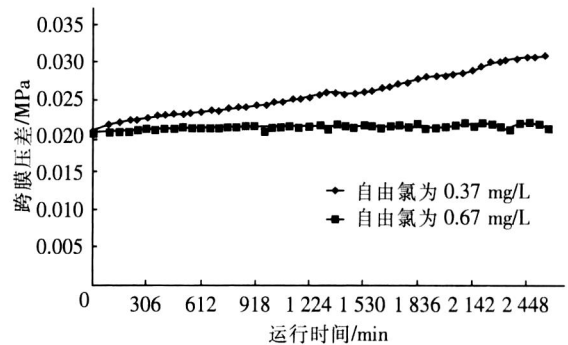


图 9 投加 NaClO 时跨膜压差的变化

Fig 9 Variation of TMP after adding NaClO

当进水自由氯为 0.37 mg/L 时,过滤后进行水力冲洗,跨膜压差可得到一定程度的恢复,运行 40 h 后,跨膜压差由初始的 0.020 MPa 上升至 0.031 MPa ;当进水自由氯为 0.67 mg/L 、起始跨膜压差为 0.020 MPa 时,运行 40 h 后,跨膜压差为 0.021 MPa 。继续增大 NaClO 投加量,跨膜压差无下降趋势。

当进水自由氯浓度为 0.67 mg/L 时,首次过滤结束后跨膜压差上升到 0.029 MPa ,增加了 40.1%,水力冲洗后,跨膜压差基本恢复,且随着过滤的进行,跨膜压差增长缓慢(见图 10)。

未投加 NaClO 时,常规工艺出水中细小的矾花被超滤膜截留,黏附在带负电的超滤膜表面,形成密实的滤饼层,随着过滤时间的增加,滤饼层逐渐变厚,最终导致跨膜压差经水力冲洗后不可恢复。投加 NaClO 后,滤饼层的负电性增大,由于静电斥力使之与膜的结合比较松散,过滤结束后所截留的颗

粒物和溶解性有机物较易被冲洗掉,因而跨膜压差得到很好恢复。另外,NaClO具有杀菌作用,可抑制细菌在膜内繁殖,防止细菌污染。因此,在进水中投加一定量的 NaClO不仅能够改善超滤膜的过滤性能,还可有效防止膜污染。

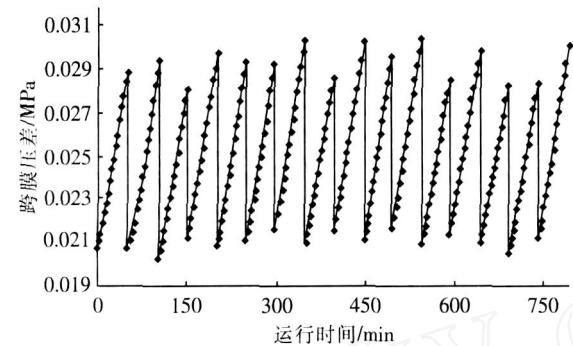


图 10 跨膜压差的变化

Fig 10 Variation of TMP

2.5 超滤膜运行成本

装置的运行成本包括电费、药剂费、废水处理费和设备折旧费,合计 0.187元 /m³(见表 3)。

表 3 超滤膜处理运行成本估算

Tab 3 Operation cost estimation of ultrafiltration membrane treatment system

元 · m ⁻³			
项目	电费	药剂费	废水处理费
数值	0.085	0.029	0.017
			折旧费
			0.056

中试超滤装置的膜通量为 100 L / (m² · h),过滤 50 min,冲洗 1 min (5 m³ / h正冲 15 s, 8 m³ / h反冲 30 s, 5 m³ / h正冲 15 s),则每天产水约 91.04 m³,产生废水为 3.06 m³,产水率为 96.75%。化学清洗按 120 d计,先碱洗后酸洗,一个化学清洗周期产废液 0.4 m³。每天产生的废水和化学清洗液另需单独处理。

3 结论

① 在超滤膜的进水中投加一定量的 NaClO,每周期末经水力冲洗后跨膜压差恢复良好,常规工艺可作为膜的预处理工艺,有效地降低跨膜压差,延长过滤时间,提高产水率。

② 常规一超滤工艺出水浊度 < 0.1 NTU,出水 COD_{Mn}和 DOC的平均浓度分别为 2.85、3.95 mg/L,

细菌未检出,出水水质完全满足饮用水水质标准。

③ 超滤设施的制水成本为 0.187元 /m³。

参考文献:

[1] 孙士权,马军,黄晓东,等. PPC强化去除太湖原水中稳定性铁、锰的生产性试验[J]. 中国给水排水, 2007, 23(15): 26 - 28

[2] 孙士权,马军,黄晓东,等. 高锰酸盐预氧化去除太湖原水中稳定性铁、锰[J]. 中国给水排水, 2006, 22(21): 8 - 11.

[3] 查人光,韩帮军,马军,等. 臭氧多相催化氧化技术在水厂深度处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2007, 23(17): 1 - 5

[4] 范茂军,高乃云,黄鑫,等. PAC/超滤组合工艺处理常规工艺出水的中试研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(17): 84 - 86

[5] 蒋绍阶,郭庆彬,刘长兴. 混凝沉淀/微滤一体化装置处理长江原水的试验研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(15): 66 - 68

[6] 董秉直,李伟英,秦祖群,等. 用超滤膜处理长江水[J]. 膜科学与技术, 2005, 25(1): 34 - 37.

[7] 夏圣骥,李圭白,彭剑锋. 超滤膜净化水库水试验研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(2): 56 - 59.

[8] Lechevallier M W, Norton W D. Examining relationships between particle counts and giardia, cryptosporidium and turbidity[J]. J AWWA, 1992, 84(12): 54 - 60.

[9] 崔红梅,张素霞,陈克诚,等. 颗粒计数仪在北京第九水厂水处理中的应用[J]. 净水技术, 2004, 23(3): 32 - 34, 37.

[10] 何元春,许超伟. 颗粒物计数仪在生物活性炭工艺中的应用[J]. 中国给水排水, 2004, 20(4): 71 - 73

[11] 董秉直,曹达文,范瑾初,等. 混凝和粉末活性炭去除黄浦江水中 DOM的效果[J]. 中国给水排水, 2000, 16(3): 1 - 4

[12] Brion L M, Mays L W. Methodology for optimal operation of pumping stations in water distribution systems[J]. J Hydraul Eng, 1991, 117(11): 1551 - 1569.

电话: (025) 83786585
E - mail: xuhang810826@ sina. com
收稿日期: 2008 - 03 - 26