

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2016.03.017

微污染水库水超滤膜处理工艺的试验研究

郑 钊¹, 裘建平¹, 操家顺²

(1. 金华职业技术学院, 浙江 金华 321007;
2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要:利用 PVC 合金超滤膜中试装置与不同预处理组合成“混凝-超滤”、“混凝-沉淀-超滤”和“混凝-气浮-超滤”3 种工艺处理微污染水库水, 研究其净水效果及跨膜压差变化规律。结果表明:3 种组合工艺的浊度去除率均在 99% 以上; 镜检出水细菌、藻类含量基本接近零; 对 COD_{Mn}、UV₂₅₄ 的去除效果顺序为:“混凝-气浮-超滤”>“混凝-沉淀-超滤”>“混凝-超滤”; 红外光谱分析结果显示, 亲水性有机物是引起膜污染的主要物质; 低温低浊期, 跨膜压差随着产水时间变化趋势线的斜率为 0.0164、跨膜压差平均值为 23.57 kPa; 高温高藻期斜率为 0.0432、跨膜压差平均值为 21.28 kPa。

关键词:微污染水库水; 超滤膜; 预处理; 跨膜压差; 膜污染; 膜通量; PVC 合金超滤膜

中图分类号:X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2016)03-0089-05

Experimental study on ultrafiltration membrane process for treatment of slightly-polluted reservoir water

ZHENG Zhao¹, QIU Jianping¹, CAO Jiashun²
(1. Jinhua Polytechnic, Jinhua 321007, China;

2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: In this study, the PVC alloy ultrafiltration (UF) membrane pilot device and different pretreatment processes were used to develop three processes, including the coagulation-UF, coagulation-sedimentation-UF, and coagulation-flotation-UF processes, for the treatment of slightly-polluted reservoir water. The water purification effects of these processes and the changing pattern of the transmembrane pressure (TMP) were analyzed. The results show that the turbidity removal rate was above 99% when the three processes were used; almost no algae or bacteria were detected in the outflow through microscopic examination; the three processes can be ranked by their effects in removing COD_{Mn} and UV₂₅₄ in the following descending order: coagulation-flotation-UF, coagulation-sedimentation-UF, and coagulation-UF; the results of ATR-FTIR show that hydrophilic organic matter was the main substance causing membrane fouling; during the low-temperature and low-turbidity period, the slope of the variation trend line of the TMP was 0.0164, and the average TMP was 23.57 kPa; and, during the high-temperature and algae-laden period, the slope was 0.0432, and the average TMP was 21.28 kPa.

Key words: slightly-polluted reservoir water; ultrafiltration membrane; pretreatment; transmembrane pressure; membrane fouling; membrane flux; PVC alloy ultrafiltration membrane

粗放的经济发展导致我国水环境污染的不断加剧, 水源水质不断下降。目前我国水厂 95% 以上在使用“混凝-沉淀-过滤-消毒”常规工艺, 多数出水水质无法满足新的水质标准要求, 因此迫切需要在水处理工艺技术进行升级改造。在深度处理技术中, 超滤工艺由于具有去浊率高、出水水质稳定可靠、能有效去除病原微生物、出水无须消毒等优点^[1], 成为水厂深度处理非常有前景的方法之一^[2]。目前

国内外对采用混凝、超滤组合来处理饮用水开展了有益探索^[3-6],但目前超滤的预处理工艺应用并不成熟,尤其是利用超滤直接对传统工艺供水厂进行改造时,如何更好利用原有的水处理单元,优化超滤组合工艺流程,选择预处理技术的应用形式、超滤膜污染等,值得进一步研究探讨。

本文以某水库原水为研究对象,将价格低、亲水性好、韧性高^[7]的PVC合金超滤膜与前端预处理工艺进行组合比选,考察其处理效能,提出最佳组合工艺,旨在为超滤膜在城市供水厂的提升改造应用提供科学依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置及运行方案

采用PVC合金超滤膜装置的工艺流程见图1。膜组件为浸入式帘式PVC合金中空纤维膜,共有2个膜束,总过滤面积为36 m²,膜孔径0.01 μm,膜丝的内径和外径分别为1.0 mm和1.6 mm。

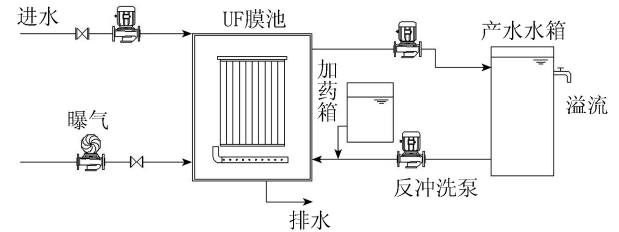


图1 PVC合金膜装置试验流程

试验参数:膜通量30 L/(m²·h),单个产水周期内产水时间为60 min,反冲洗曝气时间为1 min(另有反洗准备时间2s,反洗后排污时间14 s,共计76 s),曝气量为8 L/min,维护性清洗为每120个产水周期1次(约合5.5 d)。

1.2 试验水质及分析方法

试验用水分别取自江南某水厂絮凝池出水、沉淀池出水以及气浮池出水,水质状况见表1。絮凝剂为聚合氯化铝。

UV₂₅₄采用海天美UV1100分光光度计测定;浊度采用TZS-400型浊度仪测定;COD_{Mn}的检测采用酸性高锰酸钾法;颗粒物粒径采用Mastersizer 2000激光粒度仪测定;细菌总数通过平板计数法测定,扫描电镜采用日本Hitachi公司S-3400N II型扫描电子显微镜;ATR-FTIR采用美国NICOLET公司NEXUS870型傅里叶变换红外光谱仪测定;跨膜压

差和温度分别通过压力表和温度计读出。

2 试验结果与讨论

2.1 污染物处理效果比较

表现为浊度的胶体不仅有污染物,而且有水中的细菌、病毒等微生物的重要附着载体,因此浊度不仅是一项感官性水质指标,也是代表卫生安全性的水质指标。UV₂₅₄主要代表腐殖类有机物,这类有机物的主要特点是含有羰基、苯环和羧酸基等不饱和官能团,并与三卤甲烷等消毒副产物有较好的相关性^[8]。

从图2可知,3种预处理后不同出水的浊度,经膜处理后均能达到99%以上的去除率,表现出超滤膜优越的筛分功能和对浊度物质的绝对屏障作用。“混凝-气浮-超滤”工艺对COD_{Mn}去除率最佳,与“混凝-气浮”预处理的贡献大有直接关系。“混凝-气浮-超滤”工艺对UV₂₅₄的去除率最佳,主要原因是超滤膜表面及其表面形成的滤饼具有吸附和截留作用。其次,UV₂₅₄通常用来表征水中含有双键或苯环一类疏水性有机物,通常呈负电性,气浮工艺中的微细气泡与疏水性有机物产絮体黏附,浮至水面。气浮在去除小分子量有机物时显示了一定的优势。3种组合工艺,对浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄的去除效果顺序为:“混凝-气浮-超滤”>“混凝-沉淀-超滤”>“混凝-超滤”。“混凝-超滤”工艺因原水中SS与絮凝产生的SS叠加,加重了超滤负荷,对去除效率及运行周期产生了一定影响。

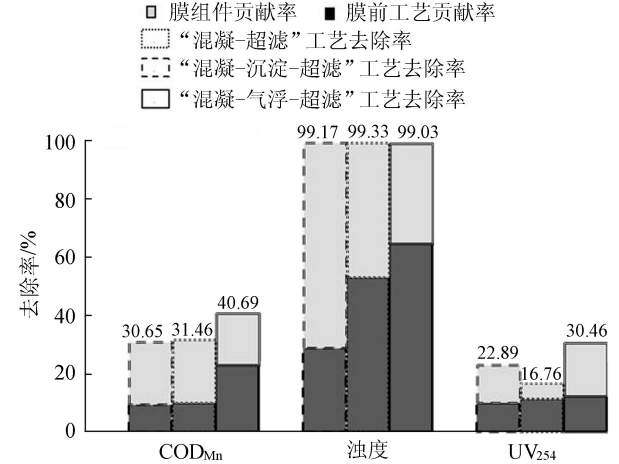


图2 PVC合金膜装置对COD_{Mn}、UV₂₅₄和浊度的平均去除率

表1 某水厂水源水水质

类别	浊度/ NTU	pH 值	ρ(Cl ⁻)/ (mg·L ⁻¹)	细菌 总数	ρ(NH ₃ -N)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(COD _{Mn})/ (mg·L ⁻¹)	ρ(TN)/ (mg·L ⁻¹)	ρ(TP)/ (mg·L ⁻¹)
年最大值	10.90	8.68	17.00	510.00	0.31	3.00	2.32	0.04
年最小值	1.33	6.76	4.17	120.00	0.01	1.30	0.71	0.01
年平均值	3.68	7.81	7.80	332.61	0.15	2.03	1.42	0.02

2.2 细菌和藻类的处理效果比较

分别取水厂原水和装置的出水进行检测,考察工艺对细菌和藻类的处理效果,试验结果见表 2~3。

表 2 对细菌的去除效果

类 别		范围/ (个·mL ⁻¹)	平均值/ (个·mL ⁻¹)	去除率/%
混凝-超滤	原水	198~334	263.25	99.91
	出水	0	0	
混凝-沉淀-超滤	原水	189~313	234.50	99.90
	出水	0	0	
混凝-气浮-超滤	原水	123~302	266.25	99.91
	出水	0	0	

表 3 对藻类的去除效果

类 别		范围/ (万个·mL ⁻¹)	平均值/ (万个·mL ⁻¹)	平均去 除率/%
混凝-超滤	原水	876.36~1982.22	1503.12	99.996
	混凝出水	132.45~178.87	156.72	
	PVC 合金膜出水	0~0.23	0.06	
混凝-沉淀-超滤	原水	581.56~2154.87	1183.33	100
	混凝出水	89.32~189.32	130.63	
	PVC 合金膜出水	0	0	
混凝-气浮-超滤	原水	486.53~2364.27	1370.97	100
	混凝出水	98.53~143.99	121.20	
	PVC 合金膜出水	0	0	

表 2 和表 3 表明,3 种组合工艺去除藻类和细菌,出水均能达到规范标准,去除率均在 99.99% 以上。采用的超滤膜装置膜孔径为 0.01 μm,能有效截留尺寸较大的藻类和细菌;对于 0.005~0.1 μm 的病毒,因膜孔吸附作用也能达到较高的去除率。

2.3 运行时间与跨膜压差关系

跨膜压差是膜污染直观有效的表征。试验过程中,膜通量恒定为 30 L/(m²·h),考察跨膜压差的变化。为了正确区别膜污染引起的跨膜压差的变化和温度的影响,可以通过公式将跨膜压差统一修正到 20℃ 时的跨膜压差。具体公式为^[9]

$$P_{TMP20} = P_{TMP} e^{0.031(T-20)} \tag{1}$$

式中: P_{TMP20} 为 20℃ 时的跨膜压差, kPa; T 为温度,℃。

图 3 显示了经过温度修正后各个不同工艺条件下 PVC 合金膜装置跨膜压差的变化情况。

由图 3 可明显看出,膜装置“混凝-超滤”与“混凝-沉淀-超滤”的跨膜压差 P_{TMP} 值及其变化趋势相当,跨膜压差高,通过单个周期的清洗,不能使跨膜压差恢复到该产水周期的初始状况,说明抗膜污染能力较弱;“混凝-气浮-超滤”工艺跨膜压差最低,每

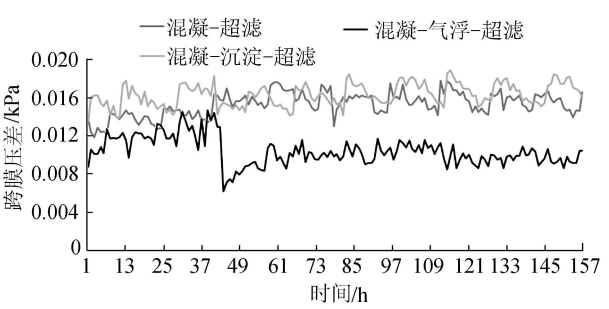


图 3 经温度修正后的膜装置跨膜压差
随时间变化情况

次的清洗基本可以使跨膜压差恢复到产水周期的初始值,说明抗膜污染能力最强;投加了混凝剂后,小分子有机物形成絮凝体,减缓了膜孔吸附小分子有机物而引起的膜污染,从而保持了较为稳定的跨膜压差值^[10],但是当原水的浊度较高时,膜表面截留的大量絮体可以在短时间内被压实,形成一个滤饼层,使得膜过滤阻力不断增加,从而导致跨膜压差快速增大。

2.4 膜通量与跨膜压差关系

采用“混凝-沉淀-超滤”的组合工艺对 PVC 合金膜装置进行了不同膜通量的运行试验,分别选取 25、30、35 L/(m²·h) 的通量进行了试验。跨膜压差数据结果见图 4。

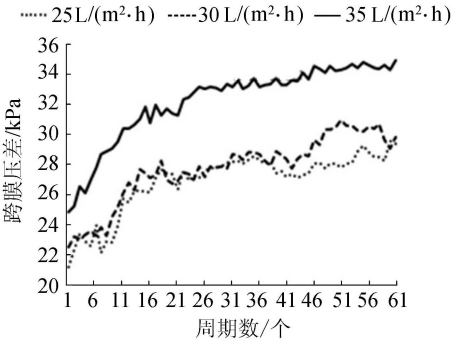


图 4 PVC 合金膜装置不同膜通量跨膜压差

从图 4 可以看到,3 种不同通量 PVC 合金膜装置经历 60 个产水周期(约合 60 h)跨膜压差均持续增加,25 L/(m²·h)和 30 L/(m²·h)的通量的 P_{TMP} 值增加趋势基本一致,相差不大,35 L/(m²·h)通量下的 P_{TMP} 则明显高于前二者,且 P_{TMP} 增加速度也明显较快,即膜污染更易产生,可能导致整个膜系统清洗更为频繁且清洗所需要的水和药品消耗量更多。因此,在试验水质条件下,25~30 L/(m²·h)为适合的通量区间。

2.5 不同单个过滤周期的产水时间运行试验

采用“混凝-沉淀-超滤”的组合工艺进行了不同单个过滤周期产水时间的运行试验,分别选取 60、65、70、80 min,跨膜压差试验结果见图 5。

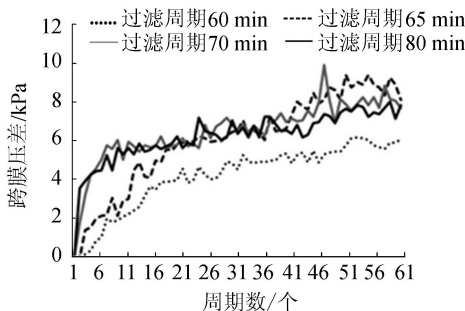


图5 PVC膜装置不同单个过滤周期产水时间跨膜压差

由图5可知,当PVC膜装置过滤周期60 min时,从第1~21个周期,跨膜压差呈较快增长,当第21个周期后,跨膜压差增长趋于稳定,在25 kPa左右。过滤周期时间为65 min、70 min和80 min时,跨膜压差增长速度明显加快,达到29 kPa左右时趋于稳定。因此60 min为最适宜的单个过滤周期产水时间。

2.6 膜污染试验

使用日本S-3400N II扫描电子显微镜测试,结果见图6。



图6 PVC膜装置使用后膜SEM照片

从图6可见,PVC合金膜的滤饼层致密。滤饼层致密,过滤阻力增大,导致跨膜压差增大和膜通量下降。

采用德国Bruker公司EQulNOx55型傅立叶变换红外光谱仪测试膜污染物中胞外聚合物的有机官能团。图7为膜污染后表面滤饼层污泥的红外光谱分析。

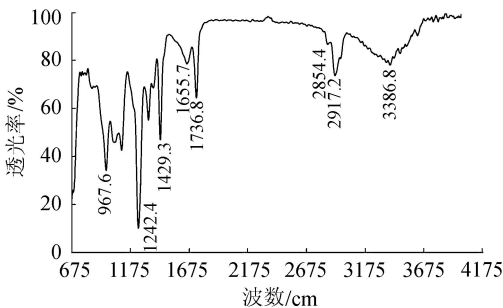


图7 污染后PVC膜装置膜表面官能团的红外光谱

图7的吸收峰是羟基基团中O-H(3386.8 cm⁻¹)键、C-O(967.6 cm⁻¹)键、C=O(1736.8 cm⁻¹)键、C-H(2917.2 cm⁻¹)键的伸缩振动产生的,证明了膜污染中存在大量的糖类物质。

2.7 低温低浊期比较试验

低温低浊水中的杂质主要以细小胶体分散体系溶于水中,混凝过程难以形成絮体胶体。对于超滤膜装置,水温低于所用膜产品所要求的水温范围时,超滤膜表面的膜孔会有一定程度的收缩^[11]。这2方面均对膜污染产生影响。采取“混凝-沉淀-超滤”组合工艺对PVC合金超滤膜装置的跨膜压差进行比较,结果见图8。

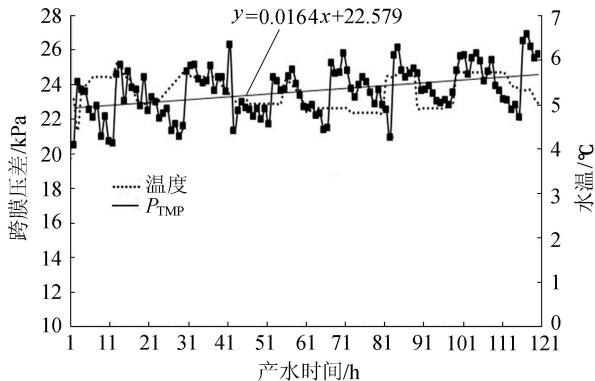


图8 低温低浊期跨膜压差

PVC合金膜装置运行了约118个产水周期时,跨膜压差从20.45 kPa变为了25.70 kPa,平均值23.57 kPa,整个过程跨膜压差波动性明显,呈升高趋势,变化趋势线斜率为0.0164,呈现了“升高-气水反冲洗恢复-升高-气水反冲洗恢复”过程。经气水反冲洗,单个产水周期末端的跨膜压差(平均26.22 kPa)有一定恢复(平均21.58 kPa)。

2.8 高温高藻期比较试验

在高温高藻期,微污染水库水有藻类大量繁殖,影响水厂常规处理构筑物正常运行,有的藻类可能会产生藻毒素和臭味,对水质安全造成影响^[12]。水厂现有的“混凝-沉淀-过滤-消毒”常规工艺无法完全去除这些藻类。目前超滤是去除水体中的“两虫”、藻类、细菌和病毒最有效技术^[13]。然而,原水中藻类的繁殖会导致大量的藻黏附在超滤膜的表面,使得膜的过滤阻力剧增、膜通量快速下降、跨膜压差显著升高,并且通过常规的反冲洗过程难以恢复,降低了整个超滤工艺的运行效率,继而影响了超滤工艺的应用范围。

选取“混凝-沉淀-超滤”的组合工艺开展高温高藻期试验,进行跨膜压差比较,结果见图9。

从图9可见,试验运行120 h、约118个产水周期,跨膜压差从19.83 kPa到23.23 kPa,平均值为

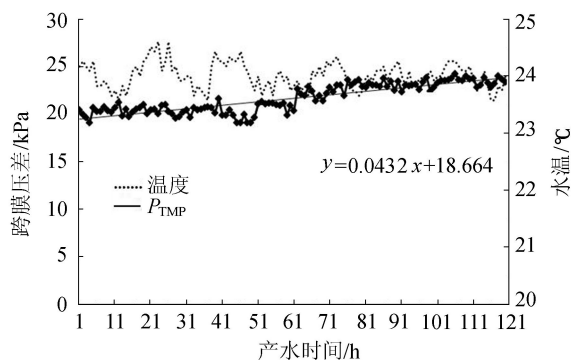


图9 高温高藻期装置跨膜压差

21.28 kPa,整个过程跨膜压差呈升高趋势,升高趋势线的斜率为0.0432。

3 结论

a. 3种组合工艺对浊度均能达到99%以上的去除效果,表现出超滤膜优越的筛分功能。

b. 3种组合工艺对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 的去除效果顺序为:“混凝-气浮-超滤”>“混凝-沉淀-超滤”>“混凝-超滤”;跨膜压差顺序为“混凝-沉淀-超滤”>“混凝-超滤”>“混凝-气浮-超滤”。

c. 跨膜压差随着膜通量的增大而升高,在试验水质条件下,25~30 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的膜通量和60 min的单个过滤周期的产水时间较为适宜。

d. 通过SEM扫描电镜及ATR-FTIR红外光谱分析,超滤膜外污染滤饼层致密,亲水性有机物是引起不可逆膜污染的主要物质。

e. 在低温低浊期试验中,跨膜压差随着产水时间延长而呈升高趋势,变化趋势线的斜率为0.0164,跨膜压差平均值为23.57 kPa。

f. 在高温高藻期,跨膜压差随着产水时间的延长呈升高趋势,变化趋势线的斜率为0.0432,跨膜压差平均值为21.28 kPa。

参考文献:

[1] 顾国维,何义亮.膜生物反应器在污水处理中的研究和应用[M].北京:化学工业出版社,2002.

[2] 于淑花,蔡传义,于海宽,等.东营南郊超滤膜水厂五年运行效果评价[J].中国给水排水,2014,30(18):28-30. (YU Shuhua, CAI Chuanyi, YU Haikuan, et al. Evaluation of five-year operation effect of nanjiao waterworks in Dongying[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(18):28-30. (in Chinese))

[3] QIN Jianjun, MAUNG H O, KIRAN A K, et al. Reservoir water treatment using hybrid coagulation-ultrafiltration [J]. Desalination, 2006, 193:344-349.

[4] 陆俊宇,李伟英.不同预处理工艺对超滤膜运行影响的中试试验研究[J].水处理技术,2010,36(6):119-122.

(LU Junyu, LI Weiying. Pilot study on the effect of different pretreatment measures on surface water ultrafiltration[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(6):119-122. (in Chinese)).

[5] TOMASZEWSKA M, MOZIA S. Removal of organic matter from water by PAC/UF system [J]. Water Resources, 2002, 36:4137-4143.

[6] XIA S J, LIU Y N, LI X, et al. Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption [J]. Journal of Environmental Science, 2007, 19:536-539.

[7] 刘镇江.七通道PVC合金中空纤维超滤膜的创新之路[J].膜科学与技术,2010,30(4):102-106 (LIU Zhenjiang. The innovation of seven-channel ultrafiltration hollow fiber membranes made from PVC alloy [J]. Membrane Science and Technology, 2010, 30(4):102-106. (in Chinese))

[8] 蒋绍阶,刘宗源. UV_{254} 作为水处理中有机物控制指标的意义[J].重庆建筑大学学报,2002,24(2):61-65. (JIANG Shaojie, LIU Zhongyuan. The meaning of UV_{254} as an organic matter monitoring parameter in water supply & wastewater treatment [J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2002, 24(2):61-65. (in Chinese))

[9] 美国海德能公司.中空纤维膜HYDRAcap™技术手册[EB/OL]. [2010-07-02]. http://wenku.baidu.com/link?url=OmWNRQfvUPRfIEgotXrC3rxfCt5J4W2sXGeKRTggvW_8x2d-MtCWlIdKA2yJZpu8oUHp2ETkZ136IkMw6wpGGbuNW_ybyDfvRGFEkbbkDUS3.

[10] 李永红,张伟,张晓健,等.超滤膜有污染控制研究进展[J].中国给水排水,2009,25(2):1-2. (LI Yonghong, ZHANG Wei, ZHANG Xiaojian, et al. Research progress in pollution control of ultra filtration membrane [J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(2):1-2. (in Chinese))

[11] 康华,何文杰,韩宏大,等.中空纤维超滤膜处理滦河水中试研究[J].中国给水排水,2008,24(1):5-8. (KANG hua, HE wenjie, HAN hongda, et al. Research on hollow fibre ultrafiltration membrane for treatment of Luan River water [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(1):5-8. (in Chinese))

[12] 孙丽华,李星,陈杰,等.超滤膜组合工艺处理高藻水库水试验研究[J].工业水处理,2010,30(2):24-27. (SUN lihua, LI Xing, CHEN Jie, et al. Pilot study of reservoir water treatment with high algae content by UF combined processes [J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(2):24-27. (in Chinese))

[13] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. Nature, 2008, 452(20):301-310.

(收稿日期:2015-10-09 编辑:彭桃英)