

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2016.05.014

超滤膜与常规饮用水净化工艺适配性研究进展

胡晓勇¹,王盼盼²

(1. 黑龙江省城市规划勘测设计研究院市政二所,黑龙江 哈尔滨 150040;
2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:超滤膜在饮用水厂升级改造过程中的应用日益增多,超滤膜与常规饮用水净化工艺的适配方式成为设计人员面临的首要问题。总结国内饮用水厂升级改造过程中的超滤膜组合工艺,分析预氧化、混凝、沉淀、过滤等预处理单元对超滤膜的影响,并基于超滤膜组合工艺的膜污染减缓机制对不同组合工艺进行了适配性评价,旨在为水厂设计提供借鉴。

关键词:饮用水;超滤膜;适配性;水厂设计

中图分类号:TU991.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2016)05-0067-07

Advances in research on suitability of combination of ultrafiltration membrane and conventional drinking water treatment process

HU Xiaoyong¹, WANG Panpan²

(1. Second Municipal Institute, Heilongjiang Institute of Urban Planning, Survey, and Design, Harbin 150040, China;
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Use of ultrafiltration membranes in the upgrading process for drinking water plants has become increasingly popular. A primary issue is the suitable combination of ultrafiltration membranes and the conventional drinking water treatment process. This paper provides a summary of combined techniques using ultrafiltration membranes in the upgrading processes for drinking water plants in China. The effects of pretreatments involving pre-oxidation, coagulation, sedimentation, and filtration on the ultrafiltration membrane are analyzed. Based on the mechanisms of ultrafiltration membrane fouling control, the suitability of different combined processes is evaluated, providing references for water plant design.

Key words: drinking water; ultrafiltration membrane; suitability; water plant design

2012 年,GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》颁布实施,水质指标增至 106 项,充分考虑水质的感官、化学与生物安全性。相对于新标准的严格性,我国大部分饮用水厂存在工艺陈旧、设施老化、水质不达标的情况,普遍面临工艺升级改造的问题。低压超滤膜技术因其分离效率高、自动化程度高、占地面积小、单位能耗低等优点而成为传统饮用水净化工艺的有益补充。在饮用水厂升级改造过程中,超滤膜与预氧化、混凝、沉淀、过滤等常规净水单元的适配方式成为水厂设计人员面临的首要问题。

1 饮用水厂超滤膜设计中存在的问题

饮用水厂常规工艺采用混凝、沉淀、过滤、深度净化、消毒等处理单元,保障出厂水质的感官特性、化学与生物安全性满足 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》。由于工艺陈旧、设施老化、操作不当等因素,现行饮用水厂仍存在以下问题:①产水能力不能满足供水区域日益增长的用水需求;②产水水质受季节性影响较大,冬季低温低浊水、夏季高藻水均难以处理;③突发性洪水、污染事件频发,水厂运行

作者简介:胡晓勇(1983—),女,工程师,硕士,主要从事市政给水排水设计研究。E-mail:hxy_water@126.com

受原水浊度、污染物的制约,负荷大,供水安全保障性不高;④臭氧-活性炭深度处理单元难以保障出厂水生物安全性,且存在消毒副产物问题。超滤膜孔径一般为 0.001 ~ 0.02 μm,可有效截留水中菌体、胶体、颗粒物、有机大分子等大尺寸物质,提高产水能力并保障出水水质,成为“第三代城市饮用水净化工艺”的核心组成部分。但超滤膜过滤存在膜污染问题,且对小分子有机物、无机离子的去除率不高,需将其与常规净水工艺进行有效组合,以提高膜处理效果。

近年来,超滤膜在饮用水厂升级改造过程中的应用日益受到青睐。山东省东营市南郊净水厂水质改善工程是国内首座日供水 10 万 t 级的浸没式超滤膜净水厂,为行业内超滤膜水厂设计提供了借鉴。然而,饮用水厂超滤膜设计、施工、调试及运行缺乏统一规范与标准,经验不足,存在诸多问题:①饮用水厂原有净水工艺不完善,部分老水厂设计以 GB5749—1985《生活饮用水卫生标准》为基础,构筑物构型与超滤膜池的匹配性较差;②老水厂的场地预留不足,给新增超滤膜处理设施的布置带来困难;③老水厂构筑物管道、管阀系统陈旧,影响新增超滤膜系统的自动化程度;④老水厂构筑物构型与尺寸限制了进出水方式,给超滤膜系统的优化带来不便。

超滤膜在饮用水厂升级改造过程中的应用方式较多,与混凝、沉淀、过滤、臭氧-活性炭等处理单元均可组合,实现出水保质提量的目标。但是超滤膜与常规处理单元的组合设计需综合考虑原水水质、处理工艺、构筑物构型、厂区面积、出水要求等因素,来建立不同水厂升级改造工程的超滤膜与膜工艺选取原则。

2 超滤膜与饮用水净化工艺的适配模式

2.1 超滤膜与深度处理单元的适配模式

混凝、沉淀、过滤、臭氧、生物活性炭、消毒这些第二代饮用水处理工艺不能满足现代化水厂的优质供水需求。超滤膜技术因其纳米级分离特性可保障生物安全性、提升水质指标,日益受到青睐。张硕等^[1]采用外压式超滤膜作为消毒前的精细过滤单元,对超大型水厂进行原址升级改造,结果出厂水质优于 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》。该水厂将原有常规工艺升级改造为预臭氧化、混凝、沉淀、碳砂过滤、超滤膜过滤、消毒,避免预氯化引起卤代物超标,同时防止后续碳池生物作用受损。该工艺最大特点在于将预氧化、助凝、充氧、后续混凝-沉淀-过滤及生物炭滤直接结合,减轻超滤膜污染负荷,土地利用集约化,优于传统的臭氧、活性炭深

度处理工艺。以碳砂过滤出水作为进水,超滤膜通量(100 ~ 140 L/(m² · h))对浊度、色度、溶解性有机物和 NH₄⁺-N 去除效果有一定影响。出水浊度、色度分别为 0.07 ~ 0.1 NTU 和 2 ~ 5 度,不受膜通量的影响。随着膜通量升高,COD_{mn} 质量浓度由 1.0 ~ 1.5 mg/L 增至 1.5 ~ 2.0 mg/L,AOC(可生化有机碳)质量浓度由 0.75 ~ 1.5 mg/L 增至 1.85 ~ 2.25 mg/L,NH₄⁺-N 质量浓度由 0.05 mg/L 增至 0.5 mg/L,大肠杆菌与细菌总数均未检出,铁、锰质量浓度均低于 0.05 mg/L。低温条件下膜系统运行稳定,水回收率为 97.8%,出水水质满足要求。

杨少伟等^[2]采用预氧化、强化常规工艺、臭氧-活性炭、超滤膜的组合工艺处理东北寒冷地区微污染水源水,以达到提高供水水质的目的。该水质提升工程在改造混合池、絮凝池、沉淀池、砂滤池的基础上,构建臭氧活性炭滤池,后置压力式超滤膜单元。综合考察了 6 家商用超滤膜的低温水处理性能,工艺运行结果表明,超滤膜出水浊度一般小于 0.05 NTU,色度低于 5 度,贾第鞭毛虫和隐孢子虫均未检出,粒径大于 3 μm 的颗粒数小于 10 个/mL,COD_{mn} 质量浓度小于 2 mg/L。该超滤膜深度处理工艺可为高寒地区微污染地表水水厂的水质提升改造提供借鉴。洪猛^[3]采用高锰酸盐预氧化-混凝沉淀过滤-粉末活性炭-超滤膜组合工艺对沧州东水厂进行升级改造。对比高锰酸钾预氧化-气浮-滤池组合工艺的除藻效果,结果表明,超滤膜组合工艺对原水中藻类的去除效果明显优于气浮工艺,去除率接近 100%。COD_{mn} 预氧化-混凝沉淀过滤-粉末活性炭-超滤膜组合工艺解决了超滤膜对小分子有机物去除作用相对较弱的问题,有效去除臭味、有机物。

2.2 超滤膜与常规处理单元的适配模式

由于纳米级孔径的截留作用,超滤膜可有效去除水中颗粒性物质及其黏附的藻类、细菌、病毒等微生物,降低后续深度处理的污染负荷,保障供水生物安全性。超滤膜对水中溶解性有机物去除率低且运行过程中产生膜污染,导致系统能耗增大、清洗频繁。目前,饮用水厂升级改造过程中常将超滤与化学氧化、混凝、沉淀、过滤、活性炭吸附等预处理工艺组合使用,其适配模式至关重要。

2.2.1 超滤膜与混凝-沉淀-过滤工艺组合

为满足高品质饮用水的需求,超滤膜被期望代替传统砂滤以截留颗粒性物质、微生物、部分胶体物质,保障饮用水深度处理安全。现阶段,饮用水厂升级改造过程中常将超滤膜置于传统砂滤后,起到深度处理作用。杨晓峰等^[4]以寒冷地区传统砂滤出水(低水温)为进水,考察 6 种商用超滤膜在保障出

水浊度、颗粒数、膜通量、膜污染等方面的性能。中试结果表明,混凝-沉淀-砂滤-超滤工艺出水中浊度始终维持在 0.1 NTU 左右,达到超滤膜在常温水处理时所能达到的一般水平;出水颗粒物数受商用超滤膜的性能影响很大,其中大于 3 μm 的颗粒物数的中位数为 6 ~ 900 个/mL;低温产水通量稳定性因不同商用超滤膜而异;膜污染与不同商用超滤膜特性关联较大,不同超滤膜产品之间可以相差 1 个数量级以上。

2.2.2 超滤膜与混凝-沉淀工艺组合

超滤膜存在易产生膜污染、溶解性污染物难去除等问题。常规混凝-沉淀工艺能有效截留颗粒性物质,但对胶体状溶解性污染物去除效果差,易致超滤膜不可逆污染。于海宽等^[5]利用粉末活性炭/混凝-沉淀-超滤工艺处理微污染水库水,在 4 级不同机械搅拌强度的絮凝池前,分别投加粉末活性炭来影响工艺去除浊度、有机物及膜污染。研究结果表明,投加粉末活性炭不能明显改善沉后水浊度,但可明显改善膜出水浊度,始终保持在 0.1 NTU 以下;有机物去除率提高,以第二级机械搅拌絮凝池处投加粉末活性炭为佳。粉末活性炭/混凝-沉淀-超滤工艺能明显降低超滤膜跨膜压差,减轻系统膜污染,主要归因于粉末活性炭与絮凝池絮体的协同去除污染机理。

谢义忠等^[6]以北江水为研究对象,进行混凝-沉淀池(前段、中段、末段)出水对后续超滤膜的中试试验,研究不同混凝-沉淀池段位与超滤膜耦合后出水水质变化规律及超滤膜污染特征。该研究采用立升公司的浸没式中空纤维 PVC 涂覆膜,孔径为 0.02 μm ,膜设计通量为 50 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),过滤周期 90 min,反洗时间 60 s,反冲洗设计通量为 80 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),同时伴以底部曝气气洗(25 m^3 /($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),以膜组件底面积计);运行 16 个周期后排泥。研究结果表明,超滤出水浊度始终保持在 0.1 NTU 左右,与水源水、膜进水浊度无关,体现了超滤膜纳米级孔径对颗粒物的筛分截留作用不受水质条件影响。不同混凝-沉淀池段位与超滤膜耦合后出水中 COD_{Mn} 质量浓度均可稳定在 1.2 mg/L 以下,其混凝-沉淀单元可有效去除水中带有苯环或共轭双键的溶解性腐殖质类有机物,大幅提高混凝-沉淀-超滤组合工艺对 UV_{254} 的去除效果。相较于原有砂滤池工艺,出水中 COD_{Mn} 质量浓度混凝-沉淀-超滤组合工艺高于滤池,而 UV_{254} 混凝-沉淀-超滤组合工艺低于滤池,这主要由砂滤池长期运行形成的稳定生物膜代谢降解作用所致。混凝-沉淀-超滤组合工艺对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要依靠

膜滤池内的生物降解作用,系统内硝化细菌活性受水温影响较大, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率表现出季节变化性。混凝-沉淀池前段、中段、末段与超滤膜组合工艺的跨膜压差 TMP 增长速率分别为 7.69 kPa/d、2.91 kPa/d、1.96 kPa/d,表明混凝-沉淀预处理对超滤膜污染程度具有较大影响。曾军等^[7]进一步考察混凝-沉淀池(中段)-超滤膜组合工艺,以膜污染增长速率为标准,优化组合工艺最佳膜通量(40 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)),过滤时间(90 min)、反冲洗时间(60 s)、排泥周期(24 h)、排泥模式(半排),得到系统最佳运行工况。混凝-沉淀池(不同段位)-超滤膜组合工艺可根据源水水质、产水通量、厂区预留场地等情况进行灵活调整,在饮用水厂升级改造中适用性强。王慧娟等^[8]针对新疆某生活饮用水厂春、冬季进水低温低浊的特点,采用沉淀-超滤膜组合工艺对水厂进行升级改造,沉淀池选型为中置式高密度沉淀池,处理规模达 16.8 m^3 /d。该改造工程将中置式高密度沉淀池与超滤膜池合并为“沉淀膜滤综合池”,实现了一体化浸没式膜滤工艺处理。运行结果表明,沉淀-超滤膜组合工艺可有效去除水中的颗粒性物质,保障水厂出水浊度小于 0.1 NTU,出水水质达到 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》,而运行成本仅为 0.3 ~ 0.4 元/ m^3 ,经济可行。

2.2.3 超滤膜与混凝工艺组合

混凝可有效降低有机物在超滤膜表面形成的膜污染。混凝-超滤膜组合工艺适用于原水浊度不太高、超滤膜能承受混凝后形成较多矾花的环境,一般采用外压式超滤膜方式。混凝预处理具有选择性,主要使疏水性、带负电的大分子有机物及胶体颗粒脱稳并形成絮体,而对亲水性有机物的去除能力有限。范青如等^[9]采用混凝-超滤膜组合工艺对江苏芦泾水厂进行水质提升改造,从水源水质、超滤膜工艺运行过程以及污染膜的清洗等多角度进行分析,了解膜污染的组分构成,评价不同清洗剂的清洗效果,获取较优的清洗顺序。该工程采用立升公司浸没式 PVC 合金超滤膜,膜设计通量为 32 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),过滤周期为 1 ~ 3 h,利用膜池与清水池之间的 4 m 水头,实现超滤膜池虹吸出水。该混凝-超滤膜组合工艺出水浊度、DOC 质量浓度、 UV_{254} 分别为 0.08 ~ 0.12 NTU、1.353 ~ 1.633 mg/L、0.032 ~ 0.038 cm^{-1} ,出水水质满足 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》。膜污染是由无机离子和天然有机物共同作用导致,其中 Ca 和 Si 是膜污染的主要无机元素,而芳香性蛋白质 II 类、SMP 和富里酸类有机物均是造成膜污染的重要有机物,采用先酸洗后碱洗的清洗方式可有效清除膜污染。董秉直等^[10]

采用混凝-超滤膜组合工艺对黄浦江原水进行处理,比较了聚氯化铝、三氯化铁、聚硅硫酸铝 3 种混凝剂作为预处理去除有机物、改善膜污染的效果。研究表明,不同混凝剂对超滤膜通量改善的效果不同,以聚氯化铝为最佳。相对分子质量较大的亲水性有机物所占比例较小,但对超滤膜通量的下降有较大的影响。超滤膜直接过滤原水时,通量下降严重,其原因在于所截留的有机物主要为大分子的亲水性有机物。曲明等^[11]采用混凝-超滤膜组合工艺对抚顺大伙房水库原水进行处理,考察组合工艺的除污染性能和膜污染情况,并进行工艺参数优化。研究表明,当聚合氯化铝投加量为 7 mg/L、膜清洗周期为 30 min 时,混凝-超滤膜组合工艺对浊度、COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的去除率分别为 95.61%、40.42% 和 37.12%,出水水质能够满足 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》。混凝预处理可有效去除疏水性组分,但对亲水性物质的去除效果不佳,膜污染程度依然未能大幅度缓解。因此,应针对缓解膜污染开展强化混凝研究。

2.2.4 超滤膜一体化工艺

近年来,膜生物反应器的理念逐渐引入饮用水处理领域,超滤膜一体化技术有望经济、高效地提高水厂产水品质。纪洪杰等^[12]在东营南郊水厂水质改善工程中,将预氧化、混凝、生物接触氧化、浓缩炭泥回流、超滤集成于一池,实现化学预氧化、生物降解吸附与高精度机械分离一体化,建成一条 10 000 m³/d 新型超滤膜组合工艺生产线。工艺建设过程中,采用高锰酸盐预氧化、投加粉末活性炭实现浓缩炭泥回流,进而培养成生物粉末活性炭,开启生物接触氧化功能。将超滤膜直接设置在浓缩池末端,形成一体化超滤膜池。该工艺优点在于实现了高浓度的生物粉末炭和污泥回流,提升了生物粉末活性炭吸附和接触氧化功能,使粉末活性炭得到充分利用,大大降低了粉末活性炭的消耗量。采用炭泥回流(5%~10%)可使工艺对 DOC、UV₂₅₄ 的去除率达到 30.8%~42%、32%~40%。超滤膜通量为 30 L/(m²·h),一体化组合工艺出水中浊度、NH₄⁺-N 质量浓度、COD_{Mn} 质量浓度、UV₂₅₄、TOC 质量浓度分别为 0.078 NTU、0.079 mg/L、1.57 mg/L、0.024 cm⁻¹、1.5 mg/L,出水达到 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》的水质标准。该组合工艺构筑物少,管理点少,降低了建设和运行费用。

Tian 等^[13]构建了气浮-浸没式超滤膜一体化工艺处理河流原水,考察曝气模式、曝气量、气泡尺寸、原水水质等对膜污染的影响。研究表明,持续曝气更有利于减轻膜污染,膜污染程度与曝气速率、

气泡大小有关,以曝气量 5 m³/(m²·h)、气泡大小 8 mm 为最佳。对原水进行预处理,降低膜池中污染物负荷,可进一步减轻膜污染。Zhang 等^[14]进一步利用气浮-浸没式超滤膜一体化工艺处理含藻水,发现不同膜通量、曝气速率、pH 值对膜污染的影响不同。当膜通量低于 10 L/(m²·h)时,膜污染较小,跨膜压差随含藻水浓度的增大呈现从线性增长到指数增长转变。最佳曝气强度为 2.5 m³/(m²·h),高速气泡的剪切力在减轻膜污染的同时,也会使藻细胞破裂释放出胞内有机物,从而加重膜污染。含藻水的 pH 值可以改变污染物与膜表面之间的物理、化学作用,pH 值为 5 时,膜污染最为严重,这归因于藻细胞间的静电斥力弱。随着 pH 值升高,藻细胞间静电斥力作用增强,膜污染减轻;pH 值降低呈酸性,藻细胞易破裂释放出胞内有机物,从而导致膜污染加重。

2.3 超滤膜与饮用水净化工艺的适配选择

目前,超滤膜与现有饮用水厂处理工艺的组合方式多种多样,包括超滤膜、混凝、沉淀、过滤、臭氧-活性炭各工段的任意组合,其优化性需基于厂区规划、出水水质、经济性进行综合考量。工程实践中建议先以 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》主要水质指标(浊度、NH₄⁺-N、COD_{Mn}、UV₂₅₄、TOC)达标情况为准则,采用倒序方式与常规饮用水处理工艺(混凝-沉淀-过滤-消毒)进行中试规模适配,优选膜污染程度低、运行成本小的适配方式进行工程化应用。分别比较以上超滤膜与混凝、混凝-沉淀、混凝-沉淀-过滤、深度处理(臭氧-活性炭)工艺的组合,建议在大部分水厂的升级改造过程中采用混凝-超滤膜、混凝-沉淀-超滤膜两种组合工艺,其出水浊度、NH₄⁺-N 质量浓度、COD_{Mn} 质量浓度、UV₂₅₄、TOC 质量浓度均可低于 0.1 NTU、0.1 mg/L、2 mg/L、0.05 cm⁻¹、2 mg/L,出水满足要求,且可有效利用水厂现有构筑物,建设费用和运行费用均较低。在更进一步的水质要求下,可考虑将超滤膜与预氧化、深度处理(臭氧-活性炭)工段结合,构建长流程、高品质的超滤膜深度处理工艺。

3 超滤膜与饮用水净化工艺组合的膜污染减缓机制

目前,超滤膜在饮用水领域的研究主要集中在超滤膜与常规混凝、沉淀、过滤、深度处理等组合工艺,超滤膜组合工艺的选择基于对污染物去除效果的强化程度以及运行过程中膜污染的减缓力度。研究预处理工艺减缓超滤膜污染的机制对于超滤膜与饮用水净化工艺组合方式具有极大的指导意义。

3.1 混凝控制超滤膜污染

混凝过程借助混凝剂阳离子压缩双电层、吸附电中和以及网捕卷扫作用,使水中潜在膜污染物质聚集形成絮体,有利于超滤膜过滤及膜污染减缓。Kerry 等^[15]研究了不同水体中特定尺寸污染物组分经氯化亚铁、硫酸亚铁、硫酸铝混凝后对超滤膜的污染机理。结果表明,混凝可以改变潜在膜污染物质的尺寸,湖库水体中截留分子量(MWCO)大于 100 kDa(1 kDa = 1000 摩尔质量单位)的天然有机物(NOM)成分对超滤膜污染贡献最大;混凝可以明显减少水体中尺寸介于 1 μm ~ 100 kDa 的 NOM 组分,从而减缓膜污染。Yu 等^[16]利用 FeSO₄ 与 KMnO₄ 原位生成 In-situ Fe(III) 混凝剂,对比研究了混凝过程中 Fe(III) 与天然有机物(NOM)形成纳米级絮凝颗粒机理与超滤膜污染减缓机制。研究结果表明,原位生成的 In-situ Fe(III) 比投加的 Fe(III) 更能与 NOM 形成厚度薄、颗粒小、孔隙结构疏松的滤饼层结构,膜污染得以减缓;混凝膜池及膜出水中 NOM 含量明显降低,归因于原位生成 In-situ Fe(III) 混凝剂过程中 KMnO₄ 的氧化作用。Wang 等^[17]研究了低浓度混凝剂(0.5 ~ 1 mg/L Al)投加下水解的无定型 Al(OH)₃ 与腐殖酸(HS)组分生成 Al(OH)_{3(am)}-HS 胶体颗粒的机理,并对比了 Al(OH)_{3(am)}-HS 胶体颗粒、有机胶体(OC)组分对混凝-超滤工艺的膜污染贡献。研究结果表明,腐殖酸(HS)与有机胶体(OC)共存在水体中有利于生成 Al(OH)_{3(am)}-HS 胶体颗粒,使腐殖酸(HS)去除率提高 7% ~ 15%,但有机胶体(OC)去除率降低 3% ~ 20%,膜污染加重;有机胶体(OC)对膜污染的贡献率更大,腐殖酸(HS)、Al(OH)_{3(am)}-HS 胶体颗粒均对膜污染贡献较小。有机胶体(OC)尺寸(约 50 nm)远大于天然有机物(NOM)其他组分,与超滤膜孔径相当,易于堵塞膜孔并形成滤饼层,造成膜污染。Ma 等^[18]研究了低剂量 AlCl₃、PACl 投加混凝去除水中蛋白质类物质(BSA)的效果及膜污染行为,由电中和机理导致的混凝剂水解产物物种比例不同,是膜污染加重的重要诱因。当 pH 值为 5.5 时,AlCl₃ 的水解产物以单齿较大的聚合铝物种(Al_m)为主,膜污染严重;随着 pH 值升高,AlCl₃ 的水解产物以单齿较小的聚合铝物种(Al_{ms})、固相氢氧化铝(Al_u)为主,膜污染减轻。相较于 AlCl₃,PACl 混凝 BSA 导致的膜污染更为严重,归因于其水解产物以单齿较大的聚合铝物种(Al_m)为主。当 AlCl₃、PACl 水解产物中单齿较小的聚合铝物种(Al_{ms})、固相氢氧化铝(Al_u)所占比例分别低于(62.3 ± 5.1)% (pH 值为 6.0)、(35.4 ± 3.2)% (pH 值为 6.5)时,

容易堵塞膜孔而后形成滤饼层,导致膜污染。Lee 等^[19]对混凝-膜滤工艺中水通量、出水水质进行研究,结果表明,混凝条件不同可导致卷扫、电中和两种混凝机理,电中和混凝条件下形成的滤饼层密度低、孔隙率高,有利于减缓膜污染;膜出水中 TOC、UV₂₅₄、余铝的去除效果较好。

3.2 吸附控制超滤膜污染

膜前预吸附处理能够弥补超滤膜对溶解性有机物去除效果不佳的不足,同时能够吸附潜在的膜污染物质,减轻过滤负荷,减缓膜污染。Cai 等^[20-21]研究了微颗粒预吸附对天然有机物(NOM)的去除及膜污染减缓机制,利用尺寸排斥色谱(SEC)将天然有机物(NOM)分级成不同的分子量组分,分别将热化氧化铝(HAOPs)颗粒、离子交换树脂(IX)、粉末活性炭(PACs)预沉于低压膜表面,考察不同吸附剂对 NOM 不同级分的去除情况。结果表明,HAOPs 和 IX 能够很好地去除不同级分的 NOM,而 PACs 则不能完全去除 NOM。相对于 IX 而言,HAOPs 和 PACs 能够极大地减轻膜污染。多聚糖类物质是膜污染的主要贡献者,吸附剂对其去除强弱顺序为 HAOPs、PACs、IX。活性炭去除水中污染物的效率依赖于活性炭种类、投加量、有机质特性、竞争吸附性等^[22],它常被用来作为减缓膜污染的预吸附处理材料。Pramanik 等^[23]研究发现生物活性炭预处理通过生物降解、吸附作用可以极大去除水中生物大分子、腐殖质类污染物,减少铜绿微囊藻代谢有机质,减轻后续膜污染。Li 等^[24]对比研究了介孔吸附树脂、粉末活性炭作为预吸附剂对超滤膜污染的影响。结果表明,介孔吸附树脂能够大幅度减缓腐殖酸、蛋白质类膜污染,而粉末活性炭存在于超滤进水时,会加重腐殖酸膜污染,反之减轻。膜污染的减轻程度与吸附剂的种类、吸附性能有关。

3.3 预氧化控制超滤膜污染

常规饮用水净化工艺将预氧化技术用于降解污染物、助凝、混凝、提高污染物可生化性,常用的预氧化剂有臭氧、高锰酸钾(KMnO₄)、氯等。这些预氧化剂具有抑制生物生长、破坏有机物亲水性等作用,可将其用于控制超滤膜污染的预处理技术中。Michelle 等^[25]研究了预臭氧氧化减轻二沉池出水的膜污染减缓机制。二沉池出水中含有大量生物源胶体,以生物脂质体(liposome)为代表。生物囊泡(vesicle)组成的脂质体是具有磷酸酯质双层结构的柔性生物胶体,对超滤膜的污染速率要远大于多聚糖、脂肪酸、天然腐殖质等,污染贡献率高达 20% ~ 60%。臭氧预氧化能够通过裂解脂肪酸碳碳双键来破坏脂质体结构,释放囊内脂肪酸,减轻膜污染。

Yu 等^[26]研究了预氯化对混凝-超滤膜工艺过程中膜污染的减缓作用,对比了单独 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NaClO 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝处理模拟废水过程中跨膜压差的增长与膜表面滤饼层的生成情况。研究表明,添加 NaClO 后混凝水解的初生絮体尺寸变化较小,但膜表面的滤饼层变薄且结构疏松,跨膜压差增长缓慢。 NaClO 可将膜池进水中细菌灭活,抑制其进一步繁殖,并减少滤饼层中多聚糖、蛋白质类膜污染物质的产生量。低投量的 NaClO (1 mg/L) 不会引起消毒副产物问题,超滤膜出水的综合水质较好。此外,Laera 等^[27]尝试在膜生物反应器回流液中加入 O_3 或 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 化学预氧化工艺,结果能够有效去除膜池制药废水中的难生物降解药物及微生物代谢产物。该预氧化-MBR 体系有望实现污染物降解、膜污染缓解的一体化。Qu 等^[28]利用 KMnO_4 预氧化处理水中铜绿微囊藻,发现原位生成的 MnO_2 可加剧藻细胞的凝聚、沉积,且能有效吸附藻细胞代谢物,有利于减轻膜污染。另外, MnO_2 在膜表面的沉积减少了藻细胞与膜表面的接触几率,并截留藻细胞代谢物,进一步减轻膜污染。

4 结 语

超滤膜与常规饮用水净化工艺组合可强化常规工艺处理能力,同时弥补超滤膜污染方面的不足。常规工艺升级改造过程中,应用超滤膜处理技术改造老水厂,可以有效去除浊度、微生物、细菌、藻类、臭味和有机物,同时也很好地解决了老水厂改造面积小和改造过程中需保障正常供水的难题。实际工程中选取何种超滤膜适配方式由原水水质、出水水质水厂条件和经济可行性最终确定,设计人员应尽量考虑常规工艺、超滤膜工艺各自特点。为达到各单元工艺互补促进的效果,需基于出水水质、超滤膜污染减缓的考量,设计优化超滤膜技术与各种常规处理、深度处理工艺之间的优化组合。

参考文献:

[1] 张硕,王如华,蔡报祥. 超滤膜在城镇大型水厂升级改造中的应用[J]. 工业用水与废水,2015,46(3): 10-14. (ZHANG Shuo, WANG Ruhua, CAI Baoxiang. Application of UF membrane in upgrading and reconstruction project of urban large-scale waterworks[J]. Industrial Water & Wastewater,2015,46(3): 10-14. (in Chinese))

[2] 杨少伟,王章霞. 高寒地区微污染水源水厂水质提升的工艺选择与设计[J]. 中国给水排水,2014,18(30): 31-35. (YANG Shaowei, WANG Zhangxia. Selection and design of water quality improvement process for

micropolluted raw water plant in cold area [J]. China Water & Wastewater, 2014, 18 (30): 31-35. (in Chinese))

[3] 洪猛. 应用膜技术改造老水厂的设计探讨[J]. 给水排水,2013,39(增刊 1): 16-18. (HONG Meng. Updating design of drinking water treatment plant by membrane technology [J]. Water & Wastewater Engineering,2013,39 (sup1): 16-18. (in Chinese))

[4] 杨晓峰,王玉国,王小毛,等. 低水温条件下饮用水处理工艺超滤膜中试研究[J]. 给水排水,2014,40(2): 16-21. (YANG Xiaofeng, WANG Yuguo, WANG Xiaomao, et al. Pilot scale research of ultrafiltration membrane process under low temperature conditions fro drinking water treatment [J]. Water & Wastewater Engineering,2014,40 (2): 16-21. (in Chinese))

[5] 于海宽,柳斌,纪洪杰,等. PAC 投加点对超滤组合工艺影响的中试研究[J]. 中国给水排水,2014,30(11): 43-47. (YU Haikuan, LIU Bin, JI Hongjie, et al. Effect of PAC dosing point on ultrafiltration combined with pac and coagulation sedimentation [J]. China Water & Wastewater,2014,30(11): 43-47. (in Chinese))

[6] 谢义忠,段宇浩,冯绮澜,等. 超滤与混凝沉淀单元短流程适配的中试研究[J]. 工业水处理,2015,35(5): 19-22. (XIE Yizhong, DUAN Yuhao, FENG Qilan, et al. Pilot study on the shortened process by ultrafiltration adapting to conventional coagulation/sedimentation for drinking water treatment [J]. Industrial Water Treatment,2015,35 (5): 19-22. (in Chinese))

[7] 曾军,耿婷婷,区良益,等. 混凝/半沉淀-超滤组合工艺中超滤运行条件优化的中试研究[J]. 给水排水,2015,41(3): 21-25. (ZENG Jun, GENG Tingting, QU Liangyi, et al. Pilot study of uf operational condition optimization in the process combination of coagulation/semi-sedimentation-ultrafiltration [J]. Water & Wastewater Engineering,2015,41(3): 21-25. (in Chinese))

[8] 王慧娟,段新耿. 浸没式超滤膜技术在新疆某净水厂的应用[J]. 中国给水排水,2014,30(14): 77-80. (WANG Huijuan, DUAN Xingeng. Application of immersed ultrafiltration membrane in a drinking water plant in Xinjiang [J]. China Water & Wastewater,2014,30(14): 77-80. (in Chinese))

[9] 范青如,肖萍,肖峰,等. 浸入式短流程超滤膜生产工艺过程膜污染的形成与控制[J]. 环境科学,2011,32(5): 1351-1356. (FAN Qingru, XIAO Ping, XIAO Feng, et al. Membrane fouling mechanism and control strategy for the pilot-scale submerged PVC-UF membrane process [J]. Environmental Science,2011,32(5): 1351-1356. (in Chinese))

[10] 董秉直,杨伟帅,刘铮,等. 不同混凝剂改善超滤膜通量的效果[J]. 给水排水,2009,35(12): 12-17. (DONG Bingzhi, YANG Weishuai, LIU Zheng, et al. Effects of

- different coagulants on the water flux enhancement of ultrafiltration membrane [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2009, 35(12): 12-17. (in Chinese))
- [11] 曲明, 滕李军, 傅金祥, 等. 混凝-超滤短流程工艺处理北方水库原水[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(1): 210-214. (QU Ming, TENG Lijun, FU Jinxiang, et al. Treatment of raw water of northern reservoir by coagulation/ultrafiltration membrane short technological process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(1): 210-214. (in Chinese))
- [12] 纪洪杰, 于海宽, 于洁, 等. 浓缩炭泥回流、超滤组合工艺处理引黄水库水[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(18): 18-22. (JI Hongjie, YU Haikuan, YU Jie, et al. Combined process of concentrated PAC-sludge recycle and ultrafiltration for treatment of reservoir water from Yellow River [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(18): 18-22. (in Chinese))
- [13] TIAN J Y, XU Y P, CHEN Z L, et al. Air bubbling for alleviating membrane fouling of immersed hollow-fiber membrane for ultrafiltration of river water [J]. *Desalination*, 2010, 260(1/3): 225-230.
- [14] ZHANG Y, TANG C Y, LI G. The role of hydrodynamic conditions and pH on algal-rich water fouling of ultrafiltration[J]. *Water Research*, 2012, 46(15): 4783-4789.
- [15] HOWE K J, MARWAH A, CHIU K P, et al. Effect of coagulation on the size of MF and UF membrane foulants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7908-7913.
- [16] YU W, GRAHAM N J D. Application of Fe(II)/K₂MnO₄ as a pre-treatment for controlling UF membrane fouling in drinking water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 473: 283-291.
- [17] WANG Z, HUANG H, WU X, et al. Aluminum-humic colloid formation during pre-coagulation for membrane water treatment: mechanisms and impacts [J]. *Water Research*, 2014, 61: 171-180.
- [18] MA B, YU W, LIU H, et al. Effect of low dosage of coagulant on the ultrafiltration membrane performance in feedwater treatment[J]. *Water Research*, 2014, 51: 277-283.
- [19] LEE J D, LEE S H, JO M H, et al. Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(17): 3780-3788.
- [20] CAI Z, BENJAMIN M M. NOM Fractionation and fouling of low-pressure membranes in microgranular adsorptive filtration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(20): 8935-8940.
- [21] CAI Z, KIM J, BENJAMIN M M. NOM removal by adsorption and membrane filtration using heated aluminum oxide particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2): 619-623.
- [22] HUANG H, SCHWAB K, JACANGELO J G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3011-3019.
- [23] PRAMANIK B K, RODDICK F A, FAN L. Treatment of secondary effluent with biological activated carbon to reduce fouling of microfiltration membranes caused by algal organic matter from *Microcystis aeruginosa* [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 496: 125-131.
- [24] LI K, HENG L, QU F, et al. Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 471: 94-102.
- [25] BARRY M C, HRISTOVSKI K, WESTERHOFF P. Membrane fouling by vesicles and prevention through ozonation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7349-7356.
- [26] YU W, XU L, GRAHAM N, et al. Pre-treatment for ultrafiltration: effect of pre-chlorination on membrane fouling[J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6513-6521.
- [27] LAERA G, CASSANO D, LOPEZ A, et al. Removal of organics and degradation products from industrial wastewater by a membrane bioreactor integrated with ozone or UV/H₂O₂ treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 1010-1018.
- [28] QU F, DU X, LIU B, et al. Control of ultrafiltration membrane fouling caused by *Microcystis* cells with permanganate preoxidation: significance of in situ formed manganese dioxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 56-65.

(收稿日期: 2016-01-30 编辑: 彭桃英)

