

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2013.03.013

浸没式超滤膜用于污水处理厂深度处理的试验

操家顺^{1,2,3}, 陆晓光², 方芳^{1,2,3}

(1. 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;
2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 水资源高效利用与工程安全国家工程研究中心, 江苏 南京 210098)

摘要:采用处理规模为 31.2 m³/d 的超滤中试装置,对江苏省某污水处理厂二沉池出水进行深度处理,着重考察超滤对浑浊度、SS、COD、TP、粪大肠菌群等的去除效果。结果表明:①将投加絮凝剂作为前处理手段可提高超滤时污染物的去除效果并降低跨膜压差增量,投加的硫酸铝质量浓度为 2~4 mg/L 即可满足出水水质要求;②超滤对浑浊度、SS、COD、TP、粪大肠菌群等去除效果较好,出水中这些指标的值分别为 0.33 NTU、0.9 mg/L、5.3 mg/L、0.32 mg/L 和 0 个/L,出水水质优于污水处理厂原深度处理工艺“微絮凝→砂滤→臭氧→氯消毒”的出水水质,满足 GB/T 19923—2005《城市污水再生利用 工业用水水质》规定的回用作循环冷却水的水质要求。

关键词:超滤膜;污水处理;二沉池出水;污水回用

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2013)03-0061-05

A pilot study on submerged ultrafiltration membrane for advanced treatment of wastewater in wastewater treatment plants

CAO Jiashun^{1, 2, 3}, LU Xiaoguang², FANG Fang^{1, 2, 3}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
3. National Engineering Research Center of Water Resources Efficient Utilization and Engineering Safety, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: A pilot study was carried out using ultrafiltration (UF) equipment with a treatment scale of 31.2 m³/d for the advanced treatment of the effluent from the secondary settling tank in a wastewater treatment plant in Jiangsu Province. Using UF, the removal efficiencies of the turbidity, suspended solids (SS), chemical oxygen demand (COD), total phosphorus (TP), and fecal coliforms were investigated. The results show the following: (1) the pretreatment technique of adding flocculants improved the removal efficiencies of pollutants and reduced the increase of transmembrane pressure, and the effluent met the water quality requirement when 2 mg/L to 4 mg/L of aluminum sulfate was added; and (2) high removal rates of the turbidity, SS, COD, TP, and fecal coliform were obtained: 0.33 NTU, 0.9 mg/L, 5.3 mg/L, 0.32 mg/L, and 0 cells/L, respectively. UF performs better than the original advanced treatment technique, through the following process: micro-flocculation to sand filtration to ozonation to chlorination. The water quality of UF effluent meets the requirement for the circulation cooling water in The Reuse of Urban Recycling Water-Water Quality Standard for Industrial Uses (GB/T 19923-2005).

Key words: ultrafiltration membrane; wastewater treatment; effluent from secondary settling tank; wastewater reuse

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-003);高等学校科技创新重大培育资金资助项目(708047)
作者简介:操家顺(1964—),男,教授,博士,主要从事水处理及水生态修复等方面工作。E-mail:caojiashun@163.com

随着膜材料和工艺不断发展,超滤技术已经成为污水深度处理中一个重要的技术选择^[1-2]。超滤膜装置结构简单,操作容易,便于维修,与传统的深度处理技术相比,具有出水水质好、占地面积小、自动化程度高等特点,尤其在去除 SS、微生物等方面具有很大的优势^[3]。

本试验所在的污水处理厂已建成 5 万 t/d 的污水回用工程,供给周边钢铁厂的循环冷却水,处理工艺为“微絮凝→砂滤→臭氧→氯消毒”。本试验以污水处理厂二沉池出水为原水,研究超滤装置对不同污染物质的去除效果,并与污水处理厂原深度处理工艺中砂滤池的去除效果进行对比。

1 试验材料与方法

1.1 工艺流程

中试装置的处理规模为 31.2 m³/d。超滤膜采用 SMM-1010 型 PVDF 外压中空纤维膜,孔径小于 0.1 μm。中试装置包含 3 个帘式膜组件,单个膜组件有效膜面积为 10 m²。超滤膜比通量为 1.66 ~ 2.11 L/(m² · h · kPa),反冲洗通量为 8.3 L/min,跨膜压差小于或等于 50 kPa。每运行 30 min 反冲洗 1 min。化学反冲洗与水反冲洗同步,药剂采用 0.5% 柠檬酸溶液,每 7 d 1 次。试验期间日平均温度 15.1 ~ 18.8 ℃。出水要求达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中一级 A 标准,同时满足 GB/T 19923—2005《城市污水再生利用工业用水水质》的要求。

工艺流程如图 1 所示。二沉池出水经过加药间加入絮凝剂硫酸铝,通过管道混合器混合絮凝,直接进入浸入式超滤膜中试装置。

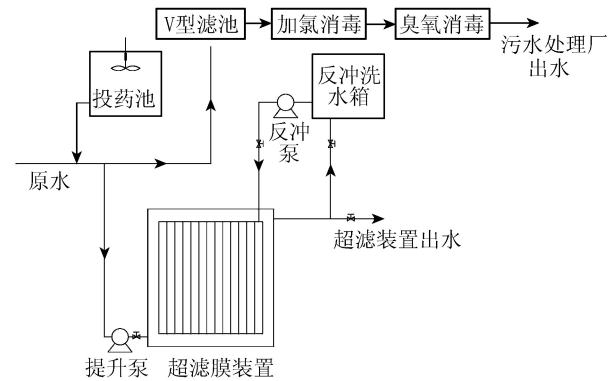


图 1 工艺流程图

1.2 进水水质

超滤装置进水为污水处理厂二沉池出水,具体水质指标见表 1。

由表 1 可见,原水的 TN、NH₃-N、硬度、pH 等指标均符合出水及回用水要求,浑浊度、SS、TP、粪大肠菌群等指标尚不达标。

1.3 检测指标及分析方法

pH 值测定采用雷磁 PHS-3C 型 pH 计,浑浊度测定采用昕瑞 WGZ-20S 浊度计,COD 测定采用快速密闭催化消解法,UV₂₅₄测定采用 UV1102 紫外分光光度计,TN 测定采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法,TP 测定采用钼锑抗分光光度法,NH₃-N 测定采用纳式试剂光度法(GB7479—1987),大肠杆菌及粪大肠杆菌的检测均采用滤膜法(GB5750—85),SS 测定采用重量法。

2 结果与讨论

2.1 投加的最佳絮凝剂质量浓度的确定

污水的浑浊度和有机物浓度等过高,容易增加超滤膜负荷,影响出水水质。混凝作用通过压缩微颗粒表面双电层、电中和及架桥、网捕、吸附等化学物理过程,可将水中的悬浮物、胶体和可絮凝的其他物质聚成絮团,从而将污染物除去。试验在超滤前投加絮凝剂硫酸铝,为了能得到较好的污染物去除效果和较轻的膜污染,试验需讨论投加的最佳絮凝剂质量浓度。试验投加的絮凝剂硫酸铝质量浓度分别为 0,2,4,6,8 mg/L。由于超滤工艺对浑浊度、SS、粪大肠菌群的去除起保障作用的,是超滤膜的筛分作用,而不是絮凝剂的絮凝效果^[4],因此,投加的絮凝剂最佳质量浓度主要通过有机物和 TP 的去除率以及膜污染情况来确定。其中有机物的去除率通过 COD 和 UV₂₅₄ 的去除率表征,膜污染情况通过跨膜压差的变化表征。

絮凝剂对疏水性及中性有机物的有效去除是其能去除有机物的主要原因^[5],对 TP 的去除主要依靠铝离子与正磷酸根结合成不溶性盐。投加的絮凝剂质量浓度与污染物去除率的关系见图 2。随着絮凝剂的投加,超滤装置对有机物和 TP 去除率有明显的提高,投加的絮凝剂质量浓度在 2 ~ 4 mg/L 时效果最为明显,且可满足出水水质要求,投加的絮凝剂质量浓度超过 4 mg/L 后,污染物去除率增长趋缓。

表 1 污水处理厂二沉池出水水质

项目	$\rho(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	浑浊度/ NTU	$\rho(\text{SS})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TP})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TN})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$\rho(\text{CaCO}_3)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	粪大肠菌群/ (10 ⁵ 个 · L ⁻¹)
波动范围	16.6 ~ 26.9	4.26 ~ 8.52	22.2 ~ 38.9	0.55 ~ 0.86	9.4 ~ 12.5	0.7 ~ 1.9	6.9 ~ 7.8	178 ~ 241	1.0 ~ 6.1
平均值	22.5	6.08	30.5	0.67	10.4	1.3	7.2	194	2.8

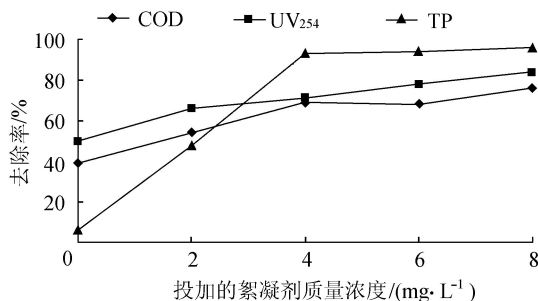


图2 投加的絮凝剂质量浓度与污染物去除率的关系

投加的絮凝剂质量浓度对跨膜压差增量的影响见图3。在10个反冲洗周期结束后,未投加絮凝剂的跨膜压差增量达到7.6 kPa,而投加絮凝剂的跨膜压差增量低于4.0 kPa。与未投加絮凝剂时相比,跨膜压差的增量明显降低。由图3可知,跨膜压差增量并未与投加的絮凝剂质量浓度成反比,投加的絮凝剂质量浓度在4~6 mg/L时效果最好,达到8 mg/L后跨膜压差增量反而增加,其主要原因为:投加较小质量浓度的絮凝剂产生的絮体较少,超滤膜表面形成滤饼层的时间长且滤饼层疏松;投加的絮凝剂质量浓度达到8 mg/L后形成的絮体变多,超滤膜表面形成滤饼层更快且密实,更不容易在反冲洗中被冲洗掉。

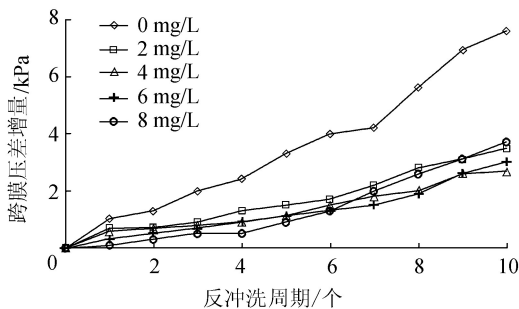


图3 投加的絮凝剂质量浓度与跨膜压差增量关系

2.2 超滤装置对污染物的去除效果

2.2.1 浊度去除效果

超滤膜孔径小于0.1 μm ,能有效截留原水中的悬浮固体和胶体颗粒,对浊度有明显的去除效果^[6-7]。较砂滤工艺,超滤工艺可截留悬浮物质的粒径远小于砂滤工艺^[8]。超滤装置出水和砂滤池出水浊度的去除效果对比情况见图4。

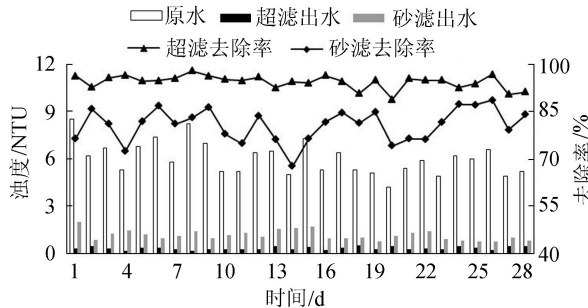


图4 超滤装置与砂滤池对浊度的去除效果对比

由图4可看出,当原水浊度为4.26~8.52 NTU时,经过超滤处理出水浊度为0.17~0.49 NTU,平均去除率94%;污水处理厂砂滤池的出水浊度为0.75~2.00 NTU,平均去除率81%。超滤和砂滤出水虽然都能达到GB/T 19923—2005《城市污水再生利用 工业用水水质》的标准,但超滤出水浊度明显更小些。

2.2.2 SS去除效果

超滤装置对SS的去除主要是依靠物理筛分作用,而砂滤则主要依靠悬浮颗粒与滤料颗粒之间的粘附作用,因此超滤装置对SS的去除能力强于砂滤^[9]。超滤装置对SS的去除效果见图5。

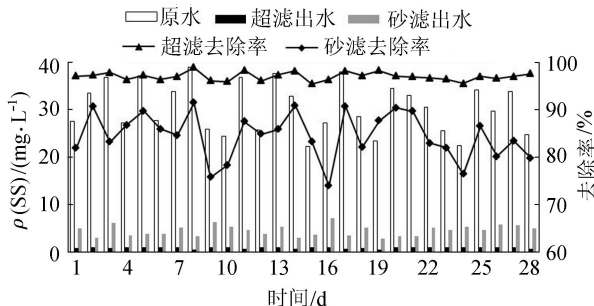


图5 超滤装置与砂滤池对SS的去除效果对比

由图5看出,原水 $\rho(\text{SS})$ 为22.2~38.9 mg/L时,超滤装置出水 $\rho(\text{SS})$ 为0.4~1.0 mg/L,平均去除率97%,悬浮固体几乎全部被超滤膜截留。污水处理厂砂滤池的出水 $\rho(\text{SS})$ 为2.9~7.1 mg/L,平均去除率85%。相比于砂滤池,超滤装置对SS的去除率高且出水稳定。

2.2.3 COD去除效果

超滤装置对COD的去除效果见图6。从图6可看出,原水中COD的质量浓度为16.6~26.9 mg/L时,超滤装置出水中COD的质量浓度为2.9~9.6 mg/L,平均去除率76%。污水处理厂砂滤池出水中COD的质量浓度为9.3~18.4 mg/L,平均去除率35%。超滤较砂滤的去除效果更加稳定,其主要原因为超滤装置对有机物的去除主要依靠截留吸附作用,当絮凝剂加入到原水后,同胶体物质发生电中和及吸附反应,形成粒径更大的高聚物絮凝体^[10],絮体被超滤膜截留,从而使进水中大分子及胶体有机物得到有效去除^[11-12];而对于可溶性的小分子有机物,混凝作用对其去除效果较差,且超滤膜无法对其有效筛分,因此超滤装置对其基本无去除效果^[13]。砂滤对COD的去除主要依靠絮体和滤料表面的黏附作用^[14],黏附过程主要受滤料和水中颗粒的表面物理化学性质的影响。超滤装置出水中COD的质量浓度为2.9~9.6 mg/L,这已达到GB/T 19923—2005《城市污水再生利用 工业用水水质》的标准。

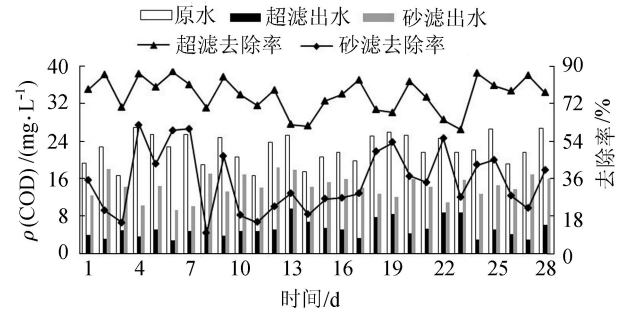


图6 超滤装置与砂滤池对COD的去除效果对比

2.2.4 TP去除效果

超滤装置对TP的去除效果见图7。从图7可看出,原水中TP的质量浓度为0.55~0.86 mg/L,超滤装置出水中TP的质量浓度为0.25~0.36 mg/L,平均去除率52%。污水处理厂砂滤池出水中TP的质量浓度为0.27~0.40 mg/L,平均去除率49%,与超滤装置去除率差别不大。超滤装置对TP的去除机理主要是铝离子与正磷酸根结合产生不溶于水的盐,从而被超滤膜截留^[15],超滤对溶解态的正磷酸根本身去除作用不大,这也是在处理相同硫酸铝投加量的原水情况下,超滤与砂滤TP去除率接近的原因。

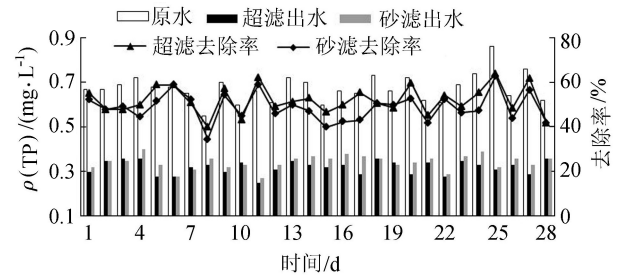


图7 超滤装置与砂滤池对TP的去除效果对比

2.2.5 粪大肠菌群去除效果

超滤对粪大肠菌群的去处主要依靠其物理筛分作用。超滤装置粪大肠菌群的去除效果见表2。超滤装置对粪大肠菌群的去除率达到100%。超滤膜的孔径小于0.1 μm,而大肠杆菌的大小为1~3 μm,理论上可完全去除^[16]。超滤工艺出水能满足GB/T 19923—2005《城市污水再生利用 工业用水水质》的标准。与砂滤相比,超滤工艺在对粪大肠菌群的去除效果表现出优越性。

表2 超滤装置对粪大肠菌群的去除效果

监测次序	粪大肠菌群含量		
	原水/ (10 ⁵ 个·L ⁻¹)	超滤出水/ (个·L ⁻¹)	砂滤出水/ (10 ³ 个·L ⁻¹)
第1次	3.0	未检出	11
第2次	1.2	未检出	2.3
第3次	6.1	未检出	4.2
第4次	1.0	未检出	8.1

3 结论

a. 超滤装置对二沉池出水中SS、浑浊度和粪大肠菌群的去除效果明显,对SS的去除率大于96%,对浑浊度的去除率大于94%,对粪大肠菌群的去除率达到100%;对COD的去除率大于76%,高于絮凝+砂滤工艺的去除效果;对TP的去除率52%,与砂滤处理效果相仿。

b. 现有的进水情况下,超滤装置出水完全满足GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级A标准的要求,并达到了GB/T 19923—2005《城市污水再生利用 工业用水水质》中循环冷却用水的水质要求,优于砂滤池出水水质。

参考文献:

- [1] 王申,许立群,张有仓,等. 混凝沉淀深度处理混合化工污水二级出水的研究[J]. 工业用水与废水,2012,43(1):28-31. (WANG Shen, XU Liquan, ZHANG Youcang, et al. Advanced treatment of secondary effluent of mixed chemical wastewater by coagulation and sedimentation [J]. Industrial Water & Wastewater, 2012, 43(1): 28-31. (in Chinese))
- [2] 黄谨辉,曾光明,许珂,等. 超滤分离技术在污水处理中的研究与应用[J]. 过滤与分离,2005,15(1):5-8. (HUANG Jinhui, ZENG Guangming, XU Ke, et al. Research and application of ultrafiltration membrane in wastewater treatment [J]. Journal of Filter & Separator, 2005, 15(1): 5-8. (in Chinese))
- [3] 孙德栋,张启修. 用超滤法处理回用生活污水[J]. 中南工业大学学报:自然科学版,2003,34(2):144-147. (SUN Dedong, ZHANG Qixiu. Treatment of domestic wastewater using ultrafiltration for reuse [J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2003, 34(2): 144-147. (in Chinese))
- [4] 刘云南,尹华升,夏黄建. 微絮凝-超滤工艺处理微污染源水的中试研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(12):122-125. (LIU Yunnan, YIN Huasheng, XIA Huangjian. Study on micropolluted water treatment with microflocculation-UF process in pilot plant [J]. Techniques & Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(12): 122-125. (in Chinese))
- [5] DONG Bingzhi, CHEN Yan, GAO Naiyun, et al. Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(3): 278-283.
- [6] 于明梅,于水利,阮婷,等. 高浓度粉末活性炭/超滤工艺的除污效能[J]. 中国给水排水,2011,27(23):8-12. (YU Mingmei, YU Shuili, RUAN Ting, et al. Study on pollutant removal efficiency of combined system of high

concentration powdered activated carbon and ultrafiltration [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(23):8-12. (in Chinese))

[7] 杨忆新,刘文君,尹艳敏.超滤/粉末活性炭组合工艺深度处理黄河源水[J].中国给水排水,2010,26(15):48-50. (YANG Yixin, LIU Wenjun, YIN Yanmin. Combined process of ultrafiltration and PAC for advanced treatment of source water from Yellow River [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(15):48-50. (in Chinese))

[8] QIN Jianjun, MAUNG H O, LEE H, et al. Dead-end ultrafiltration for pretreatment of RO in reclamation of municipal wastewater effluent [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243(1/2):107-113.

[9] 傅金祥,陈正清,赵玉华,等.微絮凝过滤处理污水厂二级出水用作景观水研究[J].中国给水排水,2006,22(19):65-68. (FU Jinxiang, CHEN Zhengqing, ZHAO Yuhua, et al. Study on secondary effluent reuse as scenic water by using microflocculation filtration [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(19):65-68. (in Chinese))

[10] 李桂平,栾兆坤.微絮凝-直接过滤工艺在城市污水深度处理中的应用研究[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(4):65-67. (LI Guiping, LUAN Zhaokun. The study of phosphorus removal for secondary effluent in advanced municipal wastewater treatment using microflocculation-direct filtration [J]. Techniques & Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(4):65-67. (in Chinese))

[11] 张继伟,曾杭成,张国亮,等.絮凝-超滤组合工艺深度

处理印染废水及阻力分析[J].水处理技术,2009,35(11):84-88. (ZHANG Jiwei, ZENG Hangcheng, ZHANG Guoliang, et al. Advanced treatment of industrial textile wastewater by ultrafiltration with coagulation [J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(11):84-88. (in Chinese))

[12] KIM S H, MOON S Y, YOON C H, et al. Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse [J]. Desalination, 2005, 173:301-307.

[13] LEE E K, CHEN V, FANE A G. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration-effect of membranes and operation modes [J]. Desalination, 2008, 218(1/3):257-270.

[14] 严偃世.给水工程[M].4版.北京:中国建筑工业出版社,2008.

[15] 刘志刚,虞静静,马天,等.污水深度处理微絮凝-砂滤工程实例[J].环境工程,2011,29(4):15-17. (LIU Zhigang, YU Jingjing, MA Tian, et al. Engineering design of micro-flocculation-sand filtration of advanced wastewater treatment [J]. Environmental Engineering, 2011, 29(4):15-17. (in Chinese))

[16] 王锦,曹宇,王晓昌,等.超滤及其组合工艺对污水的深度处理试验[J].环境科学与技术,2002,25(2):14-16. (WANG Jin, CAO Yu, WANG Xiaochang, et al. Ultra-filtration and its hybrid processes for tertiary treatment of sewage [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 25(2):14-16. (in Chinese))

(收稿日期:2012-12-27 编辑:彭桃英)

(上接第60页)

[34] 任美洁,宋永会,曾萍,等.脉冲电絮凝法处理黄连素制药废水[J].环境科学研究,2010,23(7):892-896. (REN Meijie, SONG Yonghui, ZENG Ping, et al. Treatment of berberine hydrochloride pharmaceutical wastewater by pulse electro-coagulation [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(7):892-896. (in Chinese))

[35] 刘风华,曾萍,宋永会,等.ABR-好氧颗粒污泥处理黄连素废水的启动研究[J].环境工程学报,2011,5(9):1937-1941. (LIU Fenghua, ZENG Ping, SONG Yonghui, et al. Start-up performance of hybrid ABR-aerobic granulation reactor for berberine wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(9):1937-1941. (in Chinese))

[36] 邱光磊,宋永会,曾萍,等.UASB-MBR组合工艺处理模拟黄连素废水[J].环境科学研究,2010,23(7):942-947. (QIU Guanglei, SONG Yonghui, ZENG Ping, et al. Treatment of synthetic berberine wastewater in a hybrid up

flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)-membrane bioreactor (MBR) system [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(7):942-947. (in Chinese))

(收稿日期:2012-10-18 编辑:彭桃英)

