DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201801138

连续过滤-超滤工艺处理松花江水中试研究

黄乔津,郭远庆,梁 恒,李圭白

(城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090)

摘 要: 为探究以超滤为核心的短流程、低药剂的绿色净水工艺可行性,以连续过滤作为膜前预处理工艺,通过中试实验考察连续过滤-超滤工艺处理松花江水的处理效能和膜污染特性,并与直接超滤进行对比实验,考察连续过滤预处理在组合工艺中的作用.结果表明,连续过滤-超滤工艺对松花江水的浊度和氨氮均有良好的去除效果,去除率分别为99.75%和70.77%,但对有机物的去除效果较差,COD_{Mn}和UV_{254}的去除率分别为32.21%和17.12%.超滤膜前期污染较缓慢,15 d后污染速率加快,在第50天跨膜压差增长至50.3 kPa,达到膜污染上限.连续过滤对色氨酸类蛋白质有较好的去除效果,而超滤对溶解性生物代谢物、色氨酸类蛋白质、富里酸类有机物和腐殖酸类有机物均有一定的截留作用,其中腐殖酸类有机物和色氨酸类蛋白质是超滤膜的主要不可逆污染物.组合工艺对COD_{Mn}、UV_{254}和氨氮的去除率比直接过滤分别高出9.97%,7.02%和33.84%,且膜污染速率远低于直接超滤.研究成果将推动超滤膜技术在微污染源水净化方面的广泛应用.

关键词: 超滤;连续过滤;预处理;膜污染;绿色净水工艺

中图分类号: TU991.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2019)02-0008-08

A pilot study of continuous filtration-ultrafiltration process for Songhua River water treatment

HUANG Qiaojin, GUO Yuanqing, LIANG Heng, LI Guibai

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: To explore the feasibility of the green water purification process of ultrafiltration with short process and low chemical dosage, continuous filtration was used as the pretreatment process, and a pilot study of continuous filtration-ultrafiltration process for Songhua River water treatment was performed in terms of treatment efficiency and membrane fouling. In addition, a comparison experiment with direct ultrafiltration was performed to investigate the role of continuous filtration in the combination process. The results showed that the continuous filtration-ultrafiltration process had excellent removal efficiency for turbidity and ammonia nitrogen. The removal rates were 99.75% and 70.77%, respectively. But the removal of organic matter was inefficient. The removal rates of COD_{Mn} and UV_{254} were 32.21% and 17.12%, respectively. In the early stage, the rate of membrane fouling was slow, and it became faster after the 15th day. The transmembrane pressure increased to the superior limit of 50.3 kPa on the 50th day. Continuous filtration showed a good removal effect on tryptophan protein, and ultrafiltration showed different degrees of removal of soluble biometabolites, tryptophan proteins, fulvic acid organics, and humic acids. Humic acids and tryptophan proteins were the main irreversible contaminants of ultrafiltration membranes. The removal rate of COD_{Mn}, UV_{254}, and ammonia nitrogen by the combination process were 9.97%, 7.02%, and 33.84% higher than that of direct filtration, respectively. Moreover, the membrane fouling rate of the combination process was much less than that of direct ultrafiltration. Continuous filtration pretreatment cannot only improve the removal efficiency of organic matter and ammonia nitrogen, but also alleviate ultrafiltration membrane fouling effectively.

Keywords: ultrafiltration; continuous filtration; pretreatment; membrane fouling; green water purification process

近年来,随着超滤技术不断发展和超滤膜成本逐步降低,以超滤为核心的第3代饮用水处理工艺开始得到广泛的应用[1].超滤膜具有强大的物理截留能力,对水中的颗粒物以及病毒、细菌、"两虫"等微生物有很高的去除率,同时可减少氯消毒剂的投加量,有效提高饮用水的生物和化学安全性[2].然而,膜污染问题以及对溶解性污染物有限的去除能力极大地阻碍了超滤的进一步推广和应用.

膜前预处理工艺可以有效缓解超滤膜污染和强化对溶解性污染物的去除效果[3],目前研究较多的

收稿日期: 2018-01-22
基金项目: 国家自然科学基金(51522804);哈尔滨工业大学环境生态研究院科学家工作室(HSCJ201603)
作者简介: 黄乔津(1993—),男,硕士研究生;
梁 恒(1979—),男,教授,博士生导师;
李圭白(1931—),男,博士生导师,中国工程院院士
通信作者: 梁 恒,hitliangheng@163.com

预处理工艺包括混凝、吸附和预氧化等[4]. 陈艳等[5]进行了混凝防止膜污染的研究，认为混凝主要使疏水性大分子有机物和胶体脱稳凝集，有利于缓解膜污染，但难以去除亲水性小分子有机物. 董秉直[6]采用粉末活性炭 - 超滤工艺处理黄浦江水，发现粉末活性炭能有效吸附小分子溶解性有机物，提高对有机物的去除效果并改善膜通量. 石洁等[7]研究了臭氧预氧化对膜污染的缓解作用，发现臭氧能将难降解的大分子有机物氧化分解成小分子有机物，同时将疏水性物质转化为亲水性物质，从而减少膜的不可逆污染. 然而，这些工艺所投加的混凝剂、吸附剂和氧化剂等化学药剂在去除污染物的同时，也对水的天然属性添加了许多人为干扰[8].

过滤作为一项传统的水处理工艺，通过物理筛滤和黏附等机理，能去除水中绝大部分的悬浮物、微生物及其他微细颗粒，同时，通过滤料改性和生物过滤等强化过滤技术，能提高对溶解性有机物和氨氮等污染物的处理效果[9]，而在处理过程中一般不需投加化学药剂. 因此，针对浊度不特别高，有机物和氨氮浓度较低的水源，以过滤作为膜前预处理工艺，符合绿色净水工艺的理念[1,8]. 其中，相较传统过滤，连续过滤具有连续运行、无需停机反冲洗、产水效率高和占地面积小等优点，在国内外中小型水厂得到了越来越多的应用[10].

以连续过滤作为膜前预处理工艺，开展连续过滤-超滤组合工艺处理松花江水的中试研究，考察工艺的水处理效能和膜污染特性，并与直接超滤对比，考察连续过滤预处理在组合工艺中的作用，探究以超滤为核心的短流程、低药剂的绿色净水工艺可行性，为其开发提供技术参考和支持.

1　实　验

1.1　原水水质

原水取自松花江哈尔滨段，实验期间原水水质较稳定，水质指标如表 1 所示.

表 1　原水水质指标

Tab. 1　Characteristics of raw water quality

指标	水温/℃	pH	浊度/NTU	UV_{254}/cm^{-1}	$COD_{Mn}/(mg \cdot L^{-1})$	氨氮/$(mg \cdot L^{-1})$
范围	19.2 ± 2.3	8.21 ± 0.12	24.4 ± 5.9	0.122 ± 0.006	5.31 ± 0.42	0.441 ± 0.076

1.2　中试装置与运行工况

中试装置由连续过滤系统和超滤系统组成，如图 1 所示. 连续过滤系统主要包括滤罐和清洗柱. 滤罐直径 1 000 mm，总高 7.0 m. 清洗柱直径 400 mm，总高 3.5 m. 滤料采用粒径 0.5 ~ 1.0 mm 的石英砂. 原水经原水泵输送至滤罐进行上向流过滤，过滤出水沿出水管流进滤后水箱，超出水箱体积的出水从溢流管排出. 反冲洗采用外循环方式，每隔一段时间高压泵启动产生高压水流，带动滤罐底部一部分脏砂沿输砂管输送至外部的清洗柱内. 脏砂在输砂管内经过不断碰撞和摩擦，与污染物得到有效的分离，然后在清洗柱内通过充分的水流反冲洗被清洗干净，洗砂废水从溢流管排出. 而清洗柱底部的清洁砂再次随高压水流沿输砂管输送回滤罐内. 整个反冲洗过程在滤罐外部进行，不需要停止过滤，保证了过滤的连续稳定运行.

超滤系统采用内压式中空纤维膜组件，材质为 PVC 合金，截留分子质量为 50 ku，有效膜面积为 40 m^2. 过滤出水经膜供水泵输送至膜组件进行超滤后，超滤出水被压送至处于高位的产水箱内. 超滤反冲洗采用重力流反冲洗的方式，当膜污染到一定程度时，反洗阀开启，高位产水箱内的水通过重力作用向下流动，对膜进行反冲洗，反洗废水从排水管排出.

连续过滤系统运行工况：滤层高度为 1.0 m，滤速为 4 m/h，反冲洗时间为 8 min，反冲洗强度为 16 L/(m^2·s)，反冲洗周期为 6 h. 其中反冲洗周期是通过前期优化实验，根据控制系统记录的滤层水头损失变化来观察反冲洗效果，在保证长时间内水头损失无明显增长的前提下，尽量延长反冲洗周期以减少能耗和提高产水效率，最终确定为 6 h. 超滤系统运行工况：膜通量为 20 L/(m^2·h)，过滤周期为 120 min，反冲洗通量为 60 L/(m^2·h)，反冲洗时间为 2 min，反冲洗压力为 35 kPa.

1.3　分析项目与方法

水温：实验水银温度计；pH：便携式 pH 计；溶解氧：HACH-HQ30d 溶解氧仪；浊度：HACH-2100N 浊度仪；COD_{Mn}：酸性高锰酸钾法；氨氮：纳氏试剂分光光度法；亚硝酸盐氮：重氮偶合分光光度法；硝酸盐氮和 UV_{254}：紫外分光光度法；分子质量分布：凝胶色谱法；三维荧光光谱(EEM)：HITACHI F-7000 荧光光谱仪. 测定氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、UV_{254} 和 EEM 前，水样先经 0.45 μm 滤膜过滤.

超滤采用恒通量方式运行，跨膜压差(p_{TM})数值由控制系统每 20 s 自动采集并记录. 实验期间水温变化会对 p_{TM} 数值产生一定的干扰，故需对 p_{TM} 值统

一校正至 20 ℃进行比较,校正公式为[11]

$$p_{TM20}=\begin{cases}p_{TMt}e^{0.0239(t-20)} & t\geqslant 20\ ℃,\\ p_{TMt}e^{0.021(t-20)} & t<20\ ℃.\end{cases}\tag{1}$$

式中:t 表示水温,p_{TMt} 表示水温为 t 时的跨膜压差,p_{TM20} 表示校正至 20 ℃的跨膜压差.

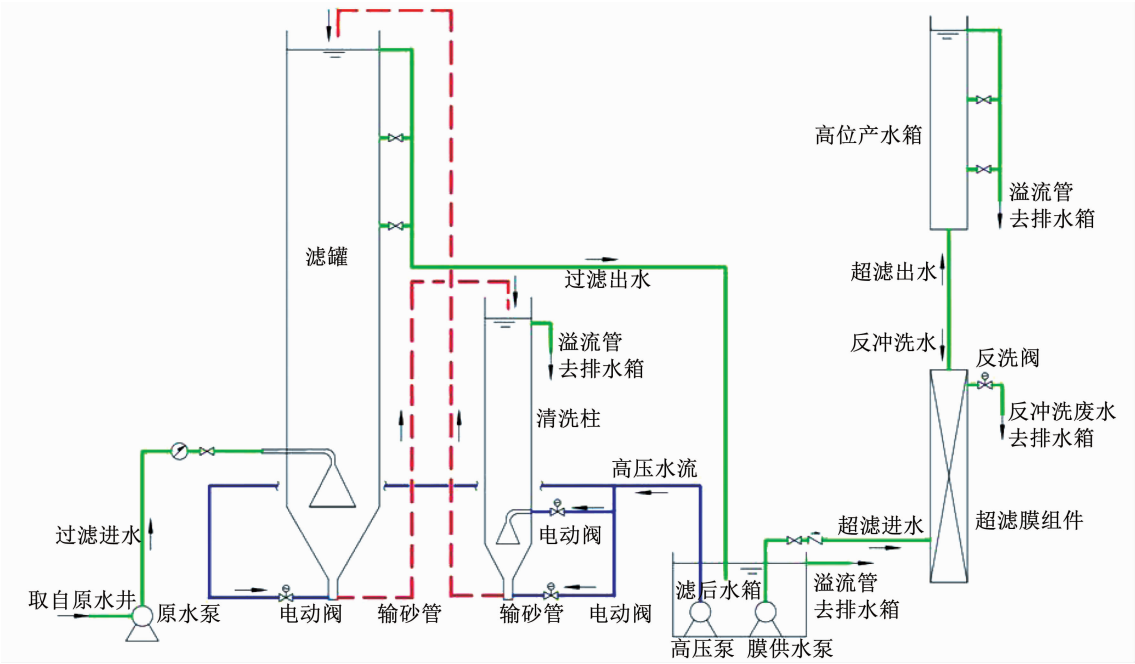


图 1 连续过滤–超滤中试装置

Fig. 1 Pilot-scale continuous filtration-ultrafiltration system

2 结果与讨论

2.1 对浊度的处理效果

组合工艺对浊度的处理效果见图 2. 实验期间原水浊度为 15.2 ~ 42.1 NTU,平均为24.4 NTU. 过滤出水平均浊度为 9.2 NTU,平均去除率为 63.17%. 超滤出水平均浊度为 0.057 NTU,组合工艺对浊度的总去除率达 99.75%.

有学者对松花江中的颗粒物进行了粒径分级,发现 99% 以上是在 2 ~ 8 μm 的微小颗粒[12],仅靠滤料缝隙的机械筛滤作用难以大量截留. 由于实验期间水温较高,水中颗粒电位降低,静电斥力减弱,稳定性减弱,同时布朗运动增强,颗粒更易于和滤料及滤料间截留的较大颗粒发生黏附作用而被截留[13],因此,连续过滤对浊度有较好的去除效果. 实验前期正值雨季,原水浊度大幅度升高,过滤出水浊度也随之升高,但超滤出水浊度稳定在 0.1 NTU 以下,这是由于采用的超滤膜平均孔径为 0.01 μm,远小于水中颗粒物的平均粒径,具有高效机械筛分作用,基本不受进水浊度波动的影响,保证浊度的高效去除.

2.2 对有机物的处理效果

COD_{Mn}是反映水中有机污染物含量的综合性指标,而 UV_{254}代表水中木质素、腐殖质和芳香族化合物等各种苯系衍生有机物[14],是反映水中溶解性有机物的重要指标. 组合工艺对 COD_{Mn}和 UV_{254}的处理效果如图 3,4 所示. 实验期间原水 COD_{Mn}和 UV_{254}平均为 5.31 mg/L 和 0.123 cm^{-1},过滤出水 COD_{Mn}和 UV_{254}平均分别为 4.43 mg/L 和 0.113 cm^{-1},平均去除率为 16.57% 和 8.08%. 经超滤膜处理后,超滤出水 COD_{Mn}和 UV_{254}平均为 3.62 mg/L 和 0.102 cm^{-1},平均去除率为 18.78% 和 9.85%. 组合工艺对 COD_{Mn}和 UV_{254}的总去除率为 32.21% 和 17.12%,连续过滤和超滤对有机物的去除率都比较低.

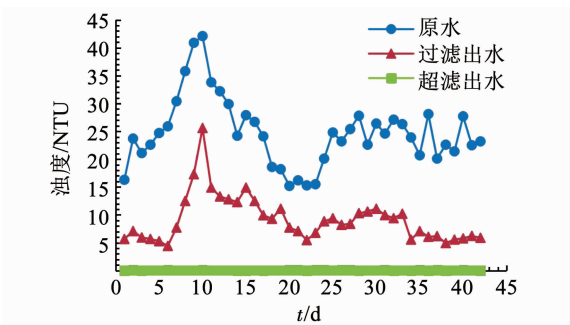


图 2 组合工艺对浊度的处理效果

Fig. 2 Removal of turbidity by combination process

不同相对分子质量有机物的去除规律如图 5 所示. 原水主要以分子质量为 3 ~ 30 ku 的中小分子有机物为主,30 ku 以上的大分子有机物基本被连续

过滤以机械筛滤和黏附的方式去除. 对于 3 ~ 30 ku 的中小分子有机物，由于砂滤和超滤去除污染物的机理均以物理截留为主，除了少量有机物吸附在颗粒物上被间接截留外，绝大部分有机物都会穿过滤料缝隙和膜孔，因此，连续过滤和超滤对其仅有轻微的去除效果. 而对于 3 ku 以下的小分子有机物，连续过滤和超滤更无明显的去除作用. 因此，对于以中小分子有机物为主的松花江水源，组合工艺对有机物的去除效果较差. 研究表明[15-17]，相较于石英砂，活性炭能有效吸附中小分子有机物，显著提高对有机物的去除效果. 因此，对于含较多中小分子有机物的水源，可考虑采用活性炭为滤料，以提高对有机物的处理效果.

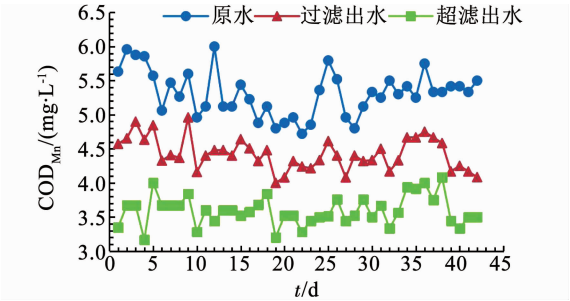


图 3　组合工艺对 COD_{Mn} 的处理效果

Fig. 3　Removal of COD_{Mn} by combination process

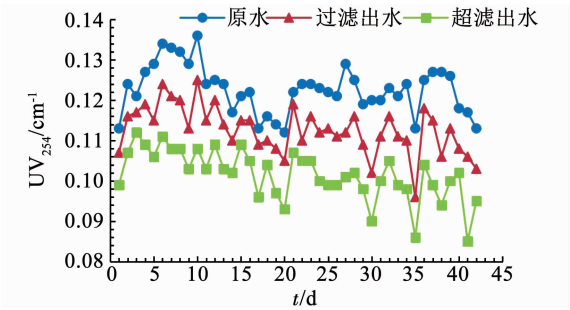


图 4　组合工艺对 UV_{254} 的处理效果

Fig. 4　Removal of UV_{254} by combination process

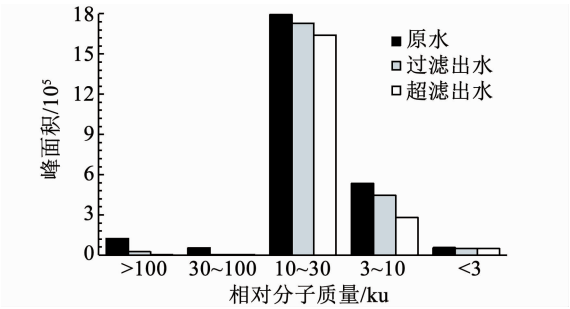


图 5　不同相对分子质量有机物的去除规律

Fig. 5　Removal of organics with different relative molecular mass

2.3　对氨氮的处理效果

组合工艺对氨氮的处理效果如图 6 所示. 实验期间原水氨氮为 0. 294 ~ 0. 618 mg/L，平均为 0. 441 mg/L. 过滤出水氨氮为 0. 147 ~ 0. 307 mg/L，平均去除率为 51. 04%. 超滤出水氨氮为 0. 091 ~ 0. 250 mg/L，对过滤出水的平均去除率为 40. 19%. 组合工艺对氨氮有稳定良好的去除效果，总去除率为 70. 77%，即使在实验后期原水氨氮有较大幅度的升高，出水氨氮也稳定在 0. 1 mg/L 左右.

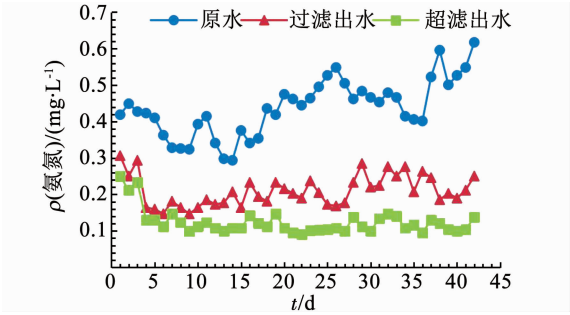


图 6　组合工艺对氨氮的处理效果

Fig. 6　Removal of ammonia nitrogen by combination process

理论上，氨氮主要以游离态存在，砂滤只能发挥简单的物理截留作用，对氨氮去除效果较差，而本实验连续过滤对氨氮的去除率较高. 分析认为在本实验开展前，连续过滤曾经进行较长时间的调试和优化. 在此期间，微生物附着在石英砂表面逐渐形成生物膜，发挥生物氧化作用. 同时，连续过滤也会通过机械筛滤和黏附作用截留颗粒物，间接去除部分吸附在颗粒物上的氨氮. 因此，在生物氧化和物理截留的双重作用下，连续过滤对氨氮有较明显的去除效果.

超滤工艺在前期对氨氮的去除率较低，基本在 15% ~18%，而后期有较大的提升，达到 45% 左右. 分析认为在实验前期，超滤膜主要通过截留颗粒物而间接去除少量吸附在其表面上的氨氮，而大部分氨氮则穿过超滤膜，因此，去除效果较差. 实验后期，超滤膜表面逐渐形成生物膜，生物氧化作用明显增强了对氨氮的去除效果.

为验证连续过滤和超滤是否存在生物作用，测定进出水氨氮（NH_4^+ -N）、亚硝酸盐氮（NO_2^- -N）、硝酸盐氮（NO_3^- -N）、溶解氧（DO）和 pH 的变化，如表 2 所示. 可以看出，经过连续过滤和超滤处理，原水氨氮被逐步去除，亚硝酸盐氮的浓度也逐渐降低，而出水硝酸盐氮的浓度相应增大，这表明了连续过滤和超滤均存在较稳定的生物硝化作用，硝化细菌先将氨氮氧化成亚硝酸盐氮，再将其进一步氧化成硝酸盐氮. 溶解氧和 pH 的逐步降低也反映了硝化细菌在滤料和膜表面上的生长繁殖.

表 2 进出水水质变化

Tab. 2 Changes of water quality in influent and effluent

项目	ρ/(mg·L^{-1})				pH
	NH_4^+ – N	NO_2^- – N	NO_3^- – N	DO	
原水	0.492	0.016	1.538	9.72	8.18
过滤出水	0.248	0.012	1.792	8.53	7.86
超滤出水	0.163	0.010	1.881	7.69	7.61

2.4 膜污染特性

超滤采用恒通量方式运行,以 p_{TM} 的变化表示膜污染特性. 取每个过滤周期初始的 p_{TM} 值和最后的 p_{TM} 值,分别表征膜的不可逆污染和总污染,而两者之间的差值表征膜的可逆污染. 实验期间超滤膜 p_{TM} 的变化情况如图 7 所示.

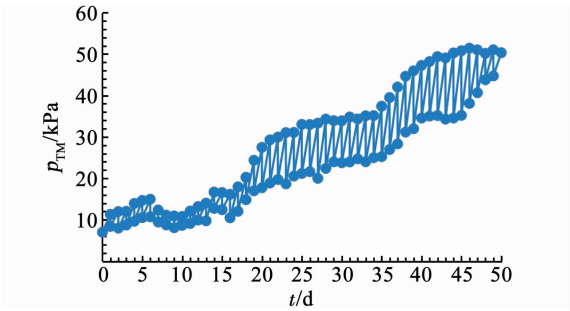


图 7 超滤膜 p_{TM} 的变化

Fig. 7 Variation of p_{TM}

前 15 d 内,不可逆污染和总污染的增长均较为缓慢,不可逆污染从 6.98 kPa 增长至 10.47 kPa,增长速率为 0.23 kPa/d,总污染从 11.32 kPa 增长至 16.15 kPa,增长速率为 0.32 kPa/d. 在第 15 ~ 45 天时,由于膜表面污染物积累到一定程度形成滤饼层,总污染速率明显加快,从 16.59 kPa 增长至 50.82 kPa,增长速率为 1.14 kPa/d,而不可逆污染从 12.44 kPa 增长至 34.56 kPa,增长速率为 0.74 kPa/d. 不可逆污染比总污染增长缓慢,说明在此期间虽然污染累积较快,但大部分是可通过水力反冲洗清除的可逆污染. 第 45 天后,不可逆污染迅速增长,从 35.20 kPa 增长至 44.72 kPa,增长速率为 1.90 kPa/d,而总污染增长缓慢,原因可能是长期运行使膜表面疏松的滤饼层逐渐压实,污染物不断在膜孔中沉积而加重不可逆污染. 通常情况下,超滤膜 p_{TM} 达到 50 kPa 时应进行化学清洗[18]. 本实验运行至第 50 天时总污染增长至 50.3 kPa,达到了 p_{TM} 上限. 即在水温 20 ℃ 和本实验运行工况下,连续过滤 – 超滤工艺处理松花江水的化学清洗周期约为 50 d.

利用三维荧光对水中有机污染物进行定性分析,结果如表 3 和图 8 所示. 图 8 主要存在 T1、T2、A 和 B 4 个荧光峰,分别代表溶解性生物代谢物、色氨酸类蛋白质、富里酸类有机物和腐殖酸类有机物[19]. 原水经过滤后,T2 峰强度有较大的下降,说明连续过滤对色氨酸类蛋白质有较好的去除效果. 而超滤出水的 4 个荧光峰强度都有不同程度的下降,超滤对 4 种有机物均有一定的截留作用. 采用过滤出水和超滤出水的荧光强度差值表示超滤对污染物的截留量,反洗废水和超滤出水的荧光强度差值表示反冲洗对污染物的反洗量. 分别计算各污染物的截留量和反洗量在总截留量和反洗量中所占的比例,若某污染物的反洗比例相对截留比例有所下降,表明该物质滞留于膜的比例较大,从而在一定程度上反映各污染物的可逆性. 由表 3 可知,B 峰的反洗比例下降程度最大,其次是 T2 峰,说明腐殖酸类有机物和色氨酸类蛋白质的可逆性相对较差,是超滤膜主要的不可逆污染物,而腐殖酸类有机物对膜不可逆污染的贡献最大. 此前也有类似研究显示蛋白质和腐殖酸类物质是超滤膜处理地表水的主要不可逆污染物[20-22].

2.5 直接超滤与组合工艺的运行对比

为直观考察连续过滤预处理在组合工艺中的作用,另外采用小型膜组件进行直接超滤和连续过滤–超滤组合工艺的对比实验. 小型膜组件的有效膜面积为 0.2 m^2,其余参数均与中试膜组件相同,实验装置和运行工况也均与中试相同. 图 9 为直接超滤和组合工艺的处理效能对比.

表 3 各水样的荧光峰强度

Tab. 3 Fluorescence peak intensity of the water sample

项目	原水	过滤出水	超滤出水	反洗废水	截留量	反洗量	截留比例/%	反洗比例/%
T1	251.1	217.5	166.2	271.0	51.3	104.8	25.4	26.3
T2	326.9	242.4	180.1	292.5	62.3	112.4	30.8	28.2
A	470.2	460.7	401.3	543.4	59.4	142.1	29.4	35.7
B	272.8	268.6	239.4	278.5	29.2	39.1	14.4	9.8

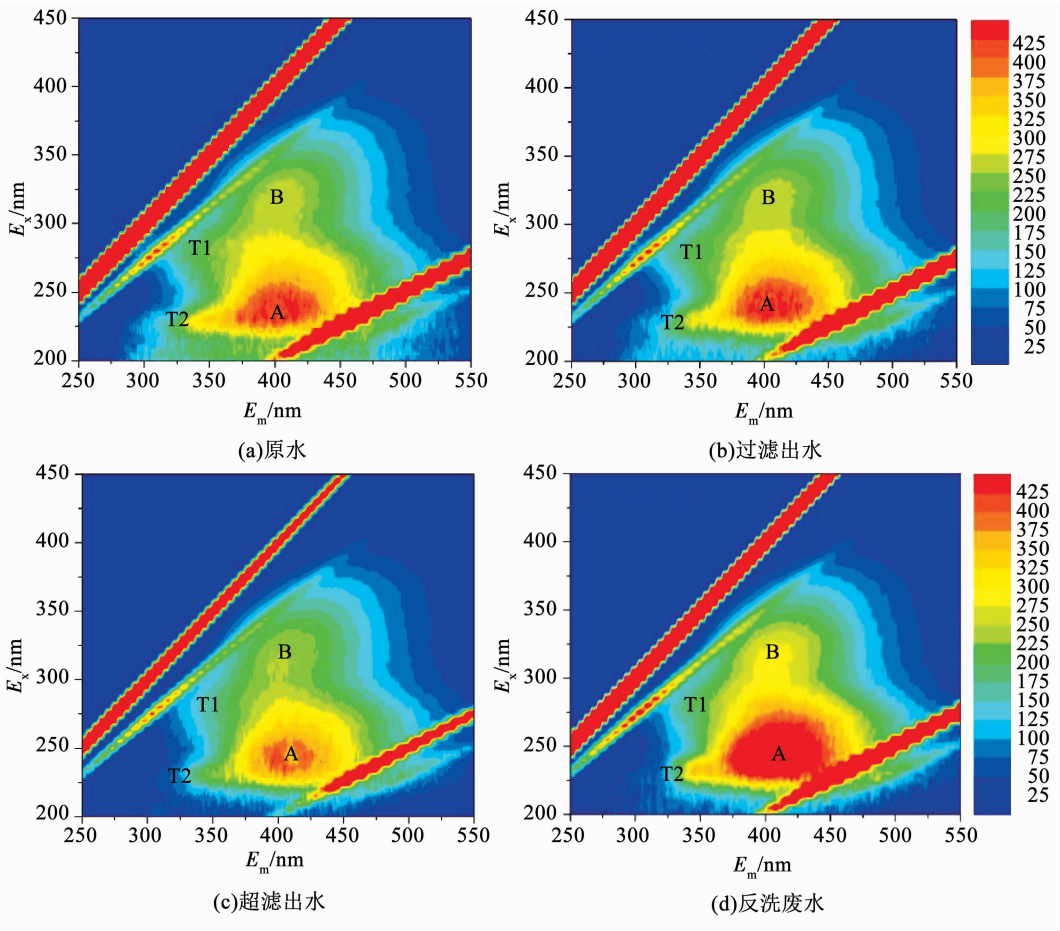


图 8　各水样的荧光谱图

Fig. 8　Fluorescence excitation-emission matrix of the water sample

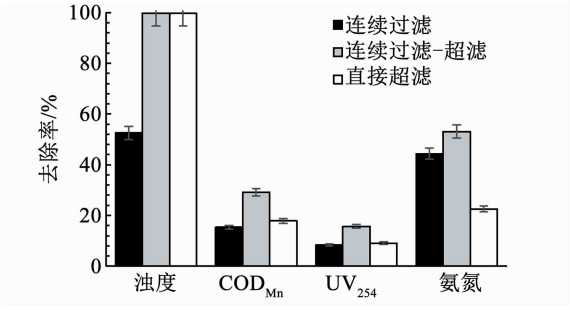


图 9　直接超滤和连续过滤–超滤的处理效能

Fig. 9　Treatment efficiency of ultrafiltration and continuous filtration-ultrafiltration

实验期间原水浊度平均为 25.2 NTU，由于超滤膜优异的截留能力，直接超滤和组合工艺对浊度的去除率均在 99.7% 以上. 而在组合工艺中，连续过滤预处理去除了 52% 以上的浊度，较大地减轻了超滤膜的除浊负荷.

原水 COD_{Mn} 和 UV_{254} 平均分别为 5.96 mg/L 和 0.119 cm^{-1}，连续过滤对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别为 14.68% 和 8.14%，直接超滤对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别为 18.46% 和 9.55%. 直接超滤对有机物的去除效果略优于连续过滤，这是因为相较于砂滤，超滤能截留更多小分子有机物，但去除率仍较低. 经连续过滤预处理，组合工艺对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的总去除率分别为 28.43% 和 15.16%，比直接超滤分别高出 9.97% 和 7.02%，可见连续过滤预处理能小幅度提高对有机物的处理效果.

原水氨氮平均为 0.63 mg/L，组合工艺出水氨氮平均为 0.29 mg/L，去除率为 53.40%，其中连续过滤预处理对氨氮的去除率为 44.42%. 直接超滤出水氨氮平均为 0.51 mg/L，去除率为 19.56%. 由于实验运行时间较短，超滤膜表面未能形成稳定的生物膜，直接超滤对氨氮的去除效果较差，而连续过滤预处理通过滤料表面的生物氧化作用有效去除氨氮，明显提高组合工艺的氨氮处理效果.

图 10 为直接超滤和组合工艺的膜污染特性对比. 两套工艺在运行初期 p_{TM} 均增长缓慢. 但运行 10 h 后，直接超滤的 p_{TM} 增长速率显著加快，最终总污染从 16.5 kPa 增长至 88.6 kPa，增长速率为 1.29 kPa/h，不可逆污染从 13.1 kPa 增长至 74.7 kPa，增长速率为 1.10 kPa/h. 而组合工艺的 p_{TM} 在整个实验期间一直保持平缓增长，总污染从 14.1 kPa增长至 35.3 kPa，不可逆污染从 11.3 kPa 增长至 28.4 kPa，增长速率均在 0.30 ~ 0.40 kPa/h，

远低于直接超滤的污染速率. 由此可见,连续过滤预处理能有效缓解超滤膜污染.

近年来,越来越多研究表明,天然有机物是造成膜污染的重要物质,且大分子有机物引起的膜污染更为严重[4]. 连续过滤预处理缓解膜污染的机理可从不同的角度分析. 从有机物分子质量的角度来看,董秉直等[23]对天然水中膜污染物质进行了分析,发现大分子有机物在天然水中的含量虽然很低,却能造成严重的膜污染. 王红雨等[24]研究了有机物分子质量对膜污染的影响,发现分子质量大于 100 ku 的有机物通过在膜表面形成滤饼层而导致主要的膜污染,而小于 100 ku 的有机物则通过堵塞膜孔引起少量膜污染. 结合图 5 和图 9 可知,连续过滤一方面通过去除大部分的浊度和 100 ku 以上的大分子有机物,显著缓解膜表面滤饼层的积累,另一方面截留了部分 3 ~ 100 ku 的中小分子有机物,减少有机物在膜孔内的堵塞. 从有机物种类的角度来看,由表 3 和图 8 的三维荧光分析可知,色氨酸类蛋白质是超滤膜处理松花江水的主要不可逆污染物之一,而连续过滤对色氨酸类蛋白质有较好的去除作用,一定程度上缓解了膜的不可逆污染.

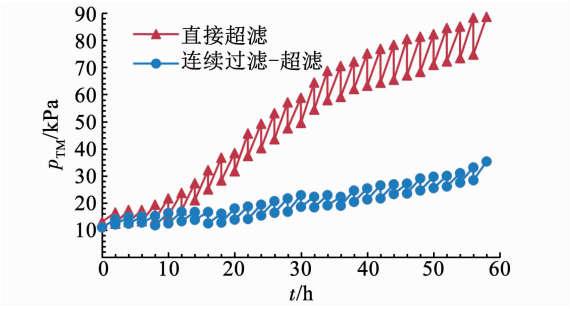


图 10 直接超滤和连续过滤-超滤的 p_{TM} 变化

Fig. 10 Variation of p_{TM} of ultrafiltration and continuous filtration-ultrafiltration

3 结 论

1)连续过滤-超滤工艺对浊度的处理效果显著,出水浊度稳定在 0.1 NTU 以下,去除率达 99.75%.

2)松花江水有机物以 3 ~ 30 ku 中小分子为主,连续过滤-超滤工艺对其截留效果较差,COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别为 32.21% 和 17.12%. 通过滤料和膜表面的生物作用,连续过滤-超滤工艺对氨氮有稳定良好的去除效果,去除率达 70.77%,出水氨氮基本稳定在 0.1 mg/L.

3)实验初期膜污染较缓慢,而随运行时间增加,污染物在膜表面累积形成滤饼层,污染速率逐渐加快. 实验后期滤饼层被逐渐压实,其底部污染物堵塞膜孔,使不可逆污染迅速增加. 在本实验条件下,连续过滤-超滤工艺的超滤膜化学清洗周期约为 50 d. 腐殖酸类有机物和色氨酸类蛋白质是引起超滤膜不可逆污染的主要污染物.

4)连续过滤-超滤工艺对 COD_{Mn}、UV_{254} 和氨氮的去除率比直接超滤分别高出 9.97%,7.02% 和 33.84%. 此外,组合工艺的膜污染速率远低于直接超滤,连续过滤预处理主要通过去除浊度、大分子有机物和色氨酸类蛋白质,从而缓解超滤膜污染.

参考文献

[1]李圭白, 杨艳玲. 超滤-第三代城市饮用水净化工艺的核心技术[J]. 供水技术, 2007, 1(1): 1
LI Guibai, YANG Yanling. Ultrafiltration-the 3rd generation key water purification technology for city[J]. Water Technology, 2007, 1(1): 1. DOI:10.3969/j.issn.1673-9353.2007.01.001

[2]李圭白, 李星, 瞿芳术, 等. 试谈深度处理与超滤历史观[J]. 给水排水, 2017, 43(7): 1
LI Guibai, LI Xing, QU Fangshu, et al. Discussion of advanced treatment and history of ultrafiltration[J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43(7): 1. DOI:10.3969/j.issn.1002-8471.2017.07.001

[3]李星, 张琳琳, 杨艳玲, 等. 不同预处理对超滤膜去除有机物效果的影响[J]. 北京工业大学学报, 2007, 33(12): 1305
LI Xing, ZHANG Linlin, YANG Yanling, et al. Influence on organics removal effect of ultrafiltration by various pretreatment process[J]. Journal of Beijing Polytechnic University, 2007, 33(12): 1305. DOI:10.3969/j.issn.0254-0037.2007.12.014

[4]鄢忠森, 瞿芳术, 梁恒, 等. 超滤膜污染以及膜前预处理技术研究进展[J]. 膜科学与技术, 2014(4): 108
YAN Zhongsen, QU Fangshu, LIANG Heng, et al. A review on the ultrafitration membrane pollution and pretreatment technology[J]. Membrane Science and Technology, 2014(4): 108. DOI: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2014.04.019

[5]陈艳, 伏小勇, 于晓华, 等. 混凝防止膜污染的研究[J]. 给水排水, 2010, 36(1): 113
CHEN Yan, FU Xiaoyong, YU Xiaohua, et al. Study of coagulation on preventing membrane fouling[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(1): 113. DOI: 10.3969/j.issn.1002-8471.2010.01.030

[6]董秉直. 超滤膜与混凝、粉末活性炭联用处理微污染水源[D]. 上海: 同济大学, 2002
DONG Bingzhi. Treatment of micro-polluted water with ultrafiltration membrane combined with coagulant and powdered activated carbon[D]. Shanghai: Tongji University, 2002

[7]石洁, 关羽琪, 王凯伦, 等. 不同预处理方式缓解超滤膜污染的效能研究[J]. 四川环境, 2016, 35(6): 38
SHI Jie, GUAN Yuqi, WANG Kailun, et al. Effect of different pretreatment methods on ultrafiltration membrane fouling alleviation[J]. Sichuan Environment, 2016, 35(6): 38. DOI:10.14034/j.cnki.schj.2016.06.007

[8]曲久辉. 物理技术——值得关注的清洁水处理方法[J]. 给水排水, 2014, 40(4): 1
QU Jiuhui. Physical technology: A noteworthy approach to clean water treatment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 40

(4)：1. DOI:10.3969/j.issn.1002－8471.2014.04.001

[9]张帅，赵志伟，彭伟，等. 砂滤技术在水处理研究中的进展[J]. 当代化工，2007，46(1)：153
ZHANG Shuai，ZHAO Zhiwei，PENG Wei，et al. Research progress of the sand filtration technology for water treatment [J]. Contemporary Chemical Industry，2007，46(1)：153. DOI:10.3969/j.issn.1671－0460.2017.01.045

[10]张英，魏宏斌，陈良才. 连续式砂滤器的研究进展及应用[J]. 中国给水排水，2012，28(8)：28
ZHANG Ying，WEI Hongbin，CHEN Liangcai. Research progress and application of continuous sand filter[J]. China Water & Wastewater，2012，28(8)：28. DOI:10.3969/j.issn.1000－4602.2012.08.007

[11]LIANG H，YANG Y，GONG W，et al. Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system[J]. Desalination，2008，222(1)：74. DOI:10.1016/j.desal.2007.01.126

[12]夏圣骥，李圭白，张军，等. 混凝/超滤去除地表水中颗粒特性[J]. 哈尔滨工业大学学报，2008，40(10)：1657
XIA Shengji，LI Guibai，ZHANG Jun，et al. Particles removal in coagulation/ultrafiltration of surface water[J]. Journal of Harbin Institute of Technology，2008，40(10)：1657. DOI:10.3321/j.issn:0367－6234.2008.10.032

[13]李冬梅. 石英砂均质滤料直接过滤性能研究[D]. 西安：西安建筑科技大学，1999
LI Dongmei. Study on direct filtration characteristics of uniform quartz sand filter medium[D]. Xi`an：Xi`an University of Architecture and Technology，1999

[14]蒋绍阶，刘宗源. UV254 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
JIANG Shaojie，LIU Zongyuan. The meaning of UV254 as an organic matter monitoring parameter in water supply & wastewater treatment[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University，2002，24(2)：61. DOI:10.3969/j.issn.1674－4764.2002.02.015

[15]杨至瑜，冯硕，张晓健，等. 炭砂滤池去除有机物特性的研究[J]. 给水排水，2012，38(1)：25
YANG Zhiyu，FENG Shuo，ZHANG Xiaojian，et al. Study on the characteristics of organic matter removal by GAC-sand filter[J]. Water & Wastewater Engineering，2012，38(1)：25. DOI:10.3969/j.issn.1002－8471.2012.01.005

[16]冯令艳，崔崇威，袁一星. 砂滤/炭滤工艺对原水中腐殖质类有机物的去除效能[J]. 中国给水排水，2013，29(23)：73
FENG Lingyan，CUI Chongwei，YUAN Yixing. Removal of humic substances from surface water by sand/carbon filtration process[J]. China Water & Wastewater，2013，29(23)：73. DOI:10.3969/j.issn.1000－4602.2013.23.017

[17]张晓娜，何嘉莉，陈丽珠，等. 不同滤料滤池去除浊度和有机物的研究[J]. 供水技术，2015，9(3)：19
ZHANG Xiaona，HE Jiali，CHEN Lizhu，et al. Removal of turbidity and organics by different filters[J]. Water Technology，2015，9(3)：19. DOI:10.3969/j.issn.1673－9353.2015.03.005

[18]曾一鸣. 膜生物反应器技术[M]. 北京：国防工业出版社，2007：66
ZENG Yiming. Membrane bioreactor technology[M]. Beijing：National Defend Industry Press，2007：66

[19]CHEN W，WESTERHOFF P，LEENHEER J A，et al. Fluorescence excitation emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology，2003，37(24)：5701

[20]鄢忠森. 低药剂短流程超滤工艺处理微污染水试验研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2015
YAN Zhongsen. Research on micro-polluted water treatment with short ultrafiltration process and low chemical dosage[D]. Harbin：Harbin Institute of Technology，2015

[21]杨海燕，邢加建，王灿，等. 预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验[J]. 环境科学，2017，38(3)：1046
YANG Haiyan，XING Jiajian，WANG Can，et al. Effects of pretreatment on hydraulic irreversible membrane fouling during ultrafiltration short process：A pilot study[J]. Environmental Science，2017，38(3)：1046. DOI:10.13227/j.hjkx.201608028

[22]PELDSZUS S，HALLE C，PEIRIS R H，et al. Reversible and irreversible low-pressure membrane foulants in drinking water treatment：Identification by principal component analysis of fluorescence EEM and mitigation by biofiltration pretreatment[J]. Water Research，2011，45(16)：5161

[23]董秉直，林洁，张晗. 一种新的有机物分子质量测定以及在膜污染研究中的应用[J]. 给水排水，2012，38(7)：117
DONG Bingzhi，LIN Jie，ZHANG Han. A new way of determining molecular weight of NOM and its application in the study of membrane fouling[J]. Water & Wastewater Engineering，2012，38(7)：117. DOI:10.3969/j.issn.1002－8471.2012.07.028

[24]王红雨，齐鲁，陈杰，等. 颗粒物粒径和有机物分子质量对超滤膜污染的影响[J]. 环境工程学报，2014，8(5)：1993
WANG Hongyu，QI Lu，CHEN Jie，et al. Effects of particle sizes and organics molecular weights on ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering，2014，8(5)：1993

（编辑　刘　彤）