

预臭氧/常规/超滤组合工艺净化太湖水研究

祝栋林^{1,2}, 孙成¹

(1. 南京大学 环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093;

2. 江苏省工程咨询中心, 江苏 南京 210003)

摘要: 水体富营养化给饮用水处理带来了许多难题。为了给水厂的升级改造提供参考,开展了预臭氧/常规/超滤组合工艺处理太湖水的试验研究,并分析了超滤膜的污染情况。试验结果显示:组合工艺出水浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄、DOC的平均值分别为0.09 NTU、2.23 mg/L、0.039 cm⁻¹、2.90 mg/L,总去除率分别为97.25%、34.41%、40.48%、28.55%。膜出水中大于2 μm的颗粒数平均为16个/mL,未检测出细菌及大肠菌群。此外,组合工艺还能有效去除铁、锰及藻类,其出水含量低于标准限值。与原水直接进行超滤处理相比,组合工艺的跨膜压差增加更平缓。因此,该组合工艺可用于太湖微污染原水的处理。

关键词: 预臭氧; 超滤; 膜污染; 跨膜压差

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2012)03-0040-04

Preozonation/Conventional Technology/Ultrafiltration Process for Purification of Taihu Lake Water

ZHU Dong-lin^{1,2}, SUN Cheng¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environment,

Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Engineering Consulting Center of Jiangsu

Province, Nanjing 210003, China)

Abstract: Eutrophication leads to a lot of problems in drinking water treatment. In order to provide a reference for upgrading waterworks, a pilot study on treatment of Taihu Lake water using the combined process of preozonation, conventional technology and ultrafiltration was carried out, and the ultrafiltration membrane fouling was analyzed. The results showed that the average turbidity, COD_{Mn}, UV₂₅₄ and DOC in the treated water by the combined process were 0.09 NTU, 2.23 mg/L, 0.039 cm⁻¹ and 2.90 mg/L, and the total removal rates were 97.25%, 34.41%, 40.48% and 28.55% respectively. The average particles larger than 2 μm in the membrane effluent were 16 p/mL, and neither bacteria nor *E. coli* was detected. In addition, the combined process could effectively remove iron, manganese and algae in water, and the contents in the treated water were lower than the standard limits. Compared with direct ultrafiltration of raw water, the TMP of the combined process was increased more stably. Therefore, the combined process can be used for micro-polluted lake water treatment.

Key words: preozonation; ultrafiltration; membrane fouling; TMP

湖泊是我国重要的饮用水源之一,但随着近年来人类生产和生活活动的发展,大量的工业废水和生活污水被排入湖泊,加速了水体的富营养化,给饮用水处理带来了一系列的难题。臭氧氧化能破坏水体中的微量有机物,起到助凝作用,提高混凝效果;此外,还具有去除藻类、藻毒素、臭味以及灭活致病微生物等作用^[1,2]。随着膜技术的快速发展、膜性能的提高和价格的降低,以超滤为核心技术的组合工艺已成为给水处理领域的研究热点之一。有研究表明^[3],超滤技术能有效去除颗粒物、藻类、隐孢子虫、贾第鞭毛虫、细菌和病毒等,确保饮用水的微生物安全性。笔者采用预臭氧氧化、常规处理和超滤相结合的方式对太湖微污染水进行净化,旨在为水厂的升级改造提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

试验用水为太湖微污染原水,其水质见表1。

表1 原水水质

Tab. 1 Raw water quality

项目	范围	平均值
温度/℃	19.6~24.4	22.8
pH值	7.6~8.7	8.1
浊度/NTU	2.29~4.50	3.29
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	3.06~3.88	3.40
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.058~0.074	0.065
DOC/(mg·L ⁻¹)	3.75~4.45	4.07
细菌总数/(CFU·mL ⁻¹)	9 000~11 500	10 700
藻/(10 ⁶ 个·L ⁻¹)	2.51~4.87	3.73

1.2 试验方法

试验所用超滤膜为内压式PVC超滤膜,截留分子质量为50 ku,膜面积为40 m²,采用死端过滤方式。原水经提升泵进入臭氧柱(臭氧投加量为0.5 mg/L)进行预氧化,出水流入絮凝沉淀池(混凝剂为聚合氯化铝,投量为15 mg/L),经砂滤池过滤后,由自吸泵抽到超滤装置中进行净化。超滤装置设计产水量为2.6 m³/h,设定过滤周期为30 min,每周期过滤完毕后先依次正冲、上反冲、下反冲各20 s,然后再正冲10 s。正冲流量为6 m³/h,反冲流量为8 m³/h,反洗水为超滤装置产水。

1.3 分析项目与方法

浊度:Hach 2100型便携式浊度仪,颗粒数:颗粒计数仪,DOC:TOC测定仪,COD_{Mn}:酸性高锰酸钾法,UV₂₅₄:721型紫外分光光度计,细菌总数:平板计

数法,藻:目测计数法,铁、锰:原子吸收分光光度法。浊度的测定频率为2次/d,COD_{Mn}、UV₂₅₄的测定频率为3次/周,其他指标的测定频率为2次/周。

2 结果与讨论

2.1 对有机物的去除

经测定,原水COD_{Mn}在3.06~3.88 mg/L之间,平均为3.40 mg/L;臭氧出水COD_{Mn}在2.92~3.56 mg/L之间,平均为3.26 mg/L;砂滤出水COD_{Mn}在2.27~2.98 mg/L之间,平均为2.51 mg/L;超滤膜出水COD_{Mn}在1.98~2.48 mg/L之间,平均为2.23 mg/L。原水通过臭氧柱后,臭氧的强氧化作用使得部分还原性有机物被氧化去除,而在常规处理阶段COD_{Mn}值得到进一步降低,最后经超滤膜的物理截留与吸附作用使出水COD_{Mn}浓度降到标准限值以下,组合工艺的总去除率为34.41%。与常规工艺相比,膜对COD_{Mn}的去除能力较差。这是由于COD_{Mn}反映的是较小分子质量的有机物,而膜对COD_{Mn}的去除主要是依靠膜表面的滤饼层以及膜自身的吸附和截留作用,当膜孔径相对较大时,对这类有机物的截留效果较差。试验中超滤膜对COD_{Mn}的去除率只有11%。

UV₂₅₄是水中腐殖质等带苯环的不饱和有机物的替代参数,特别是分子质量>3 ku的有机物是吸收紫外的主体,而分子质量<500 u的有机物吸收紫外的能力则很弱。有研究表明,此类有机物与三卤甲烷等消毒副产物的生成势呈正相关,因此有必要对其进行控制。试验结果表明,原水UV₂₅₄在0.058~0.074 cm⁻¹之间,平均为0.065 cm⁻¹;臭氧出水UV₂₅₄在0.042~0.058 cm⁻¹之间,平均为0.050 cm⁻¹;砂滤出水UV₂₅₄在0.034~0.046 cm⁻¹之间,平均为0.040 cm⁻¹;膜出水UV₂₅₄为0.032~0.045 cm⁻¹,平均为0.039 cm⁻¹。臭氧易与—C=C—或C=O发生反应,从而破坏苯环,使芳香族有机物得以有效去除。原水经臭氧氧化后,对UV₂₅₄的去除率为23.08%;再经常规工艺处理后,UV₂₅₄值进一步降低,而超滤膜装置对UV₂₅₄的去除效果不明显。整个组合工艺对UV₂₅₄的去除率为40.48%。

试验期间原水DOC在3.75~4.45 mg/L之间,平均为4.07 mg/L;臭氧出水DOC在3.45~4.53 mg/L之间,平均为3.95 mg/L;砂滤出水DOC在2.99~3.73 mg/L之间,平均为3.32 mg/L;膜出水

DOC 在 2.62 ~ 3.34 mg/L 之间, 平均为 2.90 mg/L。预臭氧阶段对 DOC 的去除率为 2.95%, 总体来说, 臭氧对 DOC 的去除效果较差, 仅能将部分有机物氧化成无机物。这主要是由于臭氧将大分子有机物氧化成小分子有机物, 只是使有机物的存在形式发生了改变, 而总量则变化较小。Takeuchi 等^[4]的研究也表明, 在臭氧氧化时只有部分—C=C—键断裂, 而对 DOC 没有明显的降低。组合工艺对 DOC 的去除率为 28.55%, 超滤膜对 DOC 的去除率为 12.46%。

2.2 对浊度和颗粒数的去除

浊度是用来反映水中悬浮颗粒物含量的一个替代参数, 而且表现为浊度的胶体本身不仅是污染物, 同时也是水中细菌、病毒等微生物的重要附着载体, 因此要对工艺出水浊度加以控制。原水浊度为 2.29 ~ 4.50 NTU, 平均为 3.29 NTU; 臭氧出水浊度为 2.85 ~ 4.88 NTU, 平均为 3.95 NTU; 砂滤出水浊度为 0.24 ~ 0.47 NTU, 平均为 0.34 NTU; 膜出水浊度一直维持在 0.10 NTU 以下, 平均为 0.09 NTU。原水经臭氧氧化后浊度升高, 这是因为臭氧将大分子污染物氧化分解成更多的小分子物质, 致使浊度升高。常规工艺对浊度的去除率为 89.57%, 整个工艺对浊度的去除率为 97.25%。

各工艺出水颗粒数的变化见图 1。

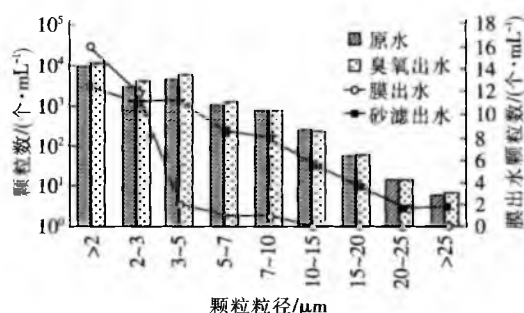


图 1 各工艺出水颗粒数的变化

Fig. 1 Particle counts in treated water of different units

颗粒数可以作为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一项指标。由图 1 可知, 原水中粒径 $>2 \mu\text{m}$ 的颗粒数平均为 9 126 个/mL, 砂滤出水中粒径 $>2 \mu\text{m}$ 的颗粒数降至 2 933 个/mL, 去除率为 67.86%; 膜出水中粒径 $>2 \mu\text{m}$ 的颗粒数平均为 16 个/mL, 整个组合工艺对 $2 \mu\text{m}$ 以上颗粒数的去除率为 99.82%。美国曾对水中“两虫”与颗粒数的相关关系进行了深入

研究, 发现当水中粒径 $>2 \mu\text{m}$ 的颗粒数超过 100 个/mL 时存在“两虫”的几率很大^[5]。可见, 组合工艺出水中粒径 $>2 \mu\text{m}$ 的颗粒数远小于 100 个/mL, 而且根据国内外的实践经验, 当浊度 $<0.1 \text{ NTU}$ 时, 微生物安全风险将显著降低, 因此可以说组合工艺有效地提高了饮用水的微生物安全性。

2.3 对铁、锰的去除

如果饮用水中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度较高, 摄入人体后可能有慢性毒害, 而且铁、锰被氧化后会增加水的浊度及色度, 严重影响水的使用价值。此外, 在输送过程中, 水中的铁、锰逐渐附着在管壁上后, 可以促进铁、锰细菌在输配水管网中的生长, 使输配水阻力增大, 增加动力消耗。臭氧能将水中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 及高价锰, 使溶解性的铁、锰变成固态物质, 以便通过沉淀和过滤去除。原水中铁、锰的平均含量分别为 0.11 和 0.05 mg/L, 经处理后最终出水的铁、锰含量分别为 0.001 mg/L 和 $<0.001 \text{ mg/L}$, 满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 的要求。

2.4 对微生物的去除

将超滤技术应用于饮用水处理的最大优势就是可以保证出水水质的微生物安全性。水体中的致病微生物, 其尺寸最小都有几十纳米, 而所用超滤膜的平均孔径为 $0.01 \mu\text{m}$, 可以起到很好的物理截留作用。在试验过程中, 经过多次取样检测发现砂滤出水中的细菌总数平均为 375 个/mL, 未检出大肠菌群, 而在膜出水中细菌及大肠菌群均未被检出。可见超滤膜能有效阻止微生物穿透进入出水中, 提高了饮用水水质的安全性。

2.5 其他水质指标的变化

组合工艺对其他污染物的去除效果见表 2。

表 2 各工艺单元出水水质分析

Tab. 2 Quality of treated water of different units

项目	原水	臭氧出水	砂滤出水	膜出水
色度/倍	14	10	<5	<5
嗅和味	无	无	无	无
藻类/ $(10^6 \text{ 个} \cdot \text{L}^{-1})$	3.73	2.89	0.23	0.02
氨氮/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.275	0.223	0.142	0.139
溴酸盐/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.000 5	0.002 1	0.000 8	0.000 7
溴化物/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.105 0	0.159 0	0.151 0	0.151 0
甲醛/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	—	0.08	<0.05	<0.05
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	<0.06	<0.06

由表2可知,组合工艺对藻类的去除效果较佳,其中预臭氧单元对藻类就有明显的去除效果。实际上藻类的组成十分复杂,在预臭氧氧化阶段臭氧首先杀灭或溶裂部分结构简单的藻种,其次才部分杀灭或溶裂结构复杂的藻种,单纯臭氧氧化对藻类的去除率为22.52%。同时臭氧还具有强化混凝的作用,预臭氧和常规工艺组合后可以去除原水中绝大部分的藻类,试验中对藻类的平均去除率达93.83%。已有研究表明,经臭氧氧化后再混凝过滤的除藻率比直接混凝过滤的除藻率明显提高^[6]。藻类被臭氧杀死后仍是一种亲水性且带负电荷的有机体,在水中处于相对稳定的状态,所以有必要将其去除。超滤膜的孔径平均为0.01 μm,可以截留去除大部分藻类,组合工艺对藻类的去除率为99.46%,保证了出水水质的安全性。同时组合工艺也有很好的除色效果,出水中氨氮、溴酸盐、CH₃Cl等指标均低于国家规定的限值。

2.6 跨膜压差的变化

图2显示了直接超滤和预臭氧/常规/超滤组合工艺的跨膜压差变化情况。

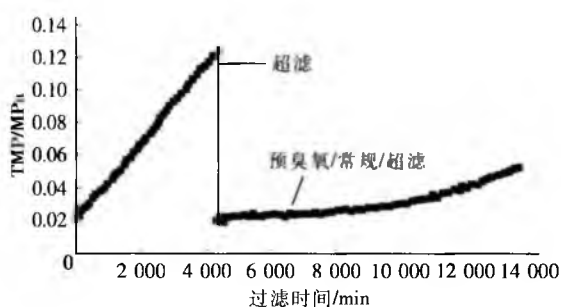


图2 跨膜压差的变化

Fig. 2 Variation of trans-membrane pressure

超滤技术用于水处理领域有其独特的优势,然而膜污染却制约着该技术的推广。污染后的超滤膜会产生通量下降^[7]、过滤效果恶化、寿命缩短、清洗难度大等情况,严重影响了超滤装置的工作效率和经济效益。超滤膜的污染自膜投入使用那一刻起就存在,因而膜污染不可避免。降低膜污染的办法很多,其中改善进水水质应用最多。膜污染的成因一是当污染物吸附沉积在膜表面时会造成外部堵塞,从而增加了过膜阻力;二是污染物在膜孔内的吸附

沉积会造成内部堵塞,从而减小膜孔径、降低膜通量。因此在改善超滤进水水质后,污染物减少了与超滤膜接触的几率,从而降低了膜污染。

由图2可以看出,原水直接超滤处理的膜污染严重,而组合工艺的跨膜压差增幅平缓,因此可用此工艺处理太湖微污染水。

3 结论

预臭氧/常规/超滤组合工艺的出水浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄、DOC、氨氮值均满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求;该组合工艺对藻类的去除效果好,去除率可达99.46%;同时组合工艺的运行稳定,膜通量可长期维持在较高水平。可见,预臭氧/常规/超滤组合工艺可以作为处理太湖微污染水的一种方法。

参考文献:

- [1] 储金宇,吴春笃. 臭氧技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 李思敏,赵南南,李志广. 臭氧/活性炭工艺深度处理微污染水源水的中试[J]. 中国给水排水,2011,27(11):45-47.
- [3] 罗旺兴,李凯,梁恒,等. 二次在线超滤对浸没式超滤膜性能的影响[J]. 中国给水排水,2011,27(9):1-4.
- [4] Takeuchi Y, Mochizuki K, Matsunobu N, et al. Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by biological activated carbon treatment[J]. Water Sci Technol, 1997, 35(7): 171-178.
- [5] LaChevallie M W, Norton W D. Examining relationships between particle counts and *giardia*, *cryptosporidium*, and turbidity[J]. JAWWA, 1992, 84(12): 54-60.
- [6] Antonie M, Benedicte W. Preozonation coupled with flocculation filtration: successful removal of algae[J]. Water Sci Technol, 1998, 37(2): 65-73.
- [7] 陶润先,陈立,刘景艳,等. 在线混凝/超滤工艺处理低温、低浊源水的研究[J]. 中国给水排水,2011,27(9):67-70.

作者简介:祝栋林(1973-),男,江西赣州人,博士,工程师,从事水处理技术研究。

E-mail: tomabatoo@163.com

收稿日期:2011-06-20