

超滤/纳滤双膜工艺处理苦咸水过程中 DOM 三维荧光特征分析

肖友淦¹, 陈宏景¹, 魏忠庆¹, 陈寿彬¹, 上官海东¹, 林辉², 李中圣², 林泽营³, 范功端^{2*}

1. 福州城建设计研究院有限公司, 福建 福州 350002
2. 福州大学土木工程学院, 福建 福州 350116
3. 道尔顿环保科技(福建)有限公司, 福建 福州 350004

摘要 为探明“超滤-纳滤”双膜深度处理工艺处理苦咸水过程中 DOM 组分三维荧光特征的变化规律, 采用三维荧光光谱研究了双膜工艺净水过程中 DOM 组分变化, 发现原水中主要含有两个强度较高的尖峰和两个强度较低的尖峰, 随着净水的流程, 水样中的荧光峰值逐渐减弱。采用平行因子分析的方法对净水过程中的水样进行了定量分析, 在对各水样进行三线性分解的过程中发现水样中主要含有以高激发光类色氨酸和低激发光类色氨酸为代表的类蛋白质, 以紫外类富里酸和可见类富里酸为代表的类富里酸两类因子, 并通过水样中各因子的最大荧光峰强度的变化分析了 DOM 组分的变化规律, 其中原水的类蛋白质因子和类富里酸因子的荧光峰强度分别为 0.351 08 和 0.175 55, 类蛋白质荧光峰的荧光强度大于类富里酸荧光峰, 说明原水受到了一定程度外源有机物的污染。在经过水厂原有“混凝—沉淀—过滤”的工艺处理后, DOM 的去除效果不佳, 类蛋白质在经过常规工艺处理后仅下降了 22.27%, 而对于类富里酸具有一定的去除效果, 下降了 47.57%。“混凝—沉淀—过滤”的常规工艺中未完全去除的 DOM 将进入“超滤-纳滤”双膜法净水工艺, 双膜法工艺中超滤单元对 DOM 没有很好的去除效果, 主要起预处理作用, 保障进入纳滤单元的水质; 对 DOM 去除起主要作用的是纳滤单元, 经纳滤单元处理后, 水中 DOM 大幅下降, 两类因子的荧光峰强度分别为 0.013 67 和 0.002 56, 与原水相比, 类蛋白质下降了 96.11%, 类富里酸物质下降了 98.54%。因此, 在使用“超滤-纳滤”双膜法工艺处理苦咸水的过程中, 应该注意在前处理中选用合适的预氧化处理以加强常规工艺对 DOM 的去除, 在保证除盐效果良好的情况下以减轻 DOM 对膜污染的影响, 本研究将为双膜法的推广应用及其膜污染的控制提供进一步理论基础和科学依据。

关键词 三维荧光光谱; 双膜法工艺; DOM; 平行因子分析; 苦咸水

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2518-06

引言

水环境污染造成的饮用水安全问题一直是全球突出的环境问题。我国沿海地区由于海水倒灌和咸潮的影响, 苦咸水成为不容忽视的问题, 苦咸水盐度高, 含氯量超标, 氯离子活性高, 会促进腐蚀反应, 穿透金属表面保护膜, 造成缝隙和孔蚀等局部腐蚀, 对配水系统有很强的腐蚀作用, 长期饮用苦咸水会对人体健康造成危害^[1], 造成胃肠道功能紊乱, 免疫力低下, 高血压、心血管等疾病。传统的净水工艺对于苦咸水没有很好的应对能力。

膜法处理相比于传统的净水工艺具有明显的优势, 超滤对于水中的胶体、悬浮物、大分子化合物、贾第鞭毛虫和隐孢子虫等病原微生物有很好的去除效果^[2], 但超滤对污染物的去除效果很大程度上取决于膜孔径的大小, 故对于分子量小的溶解性有机物、重金属和氨氮的去除率较低^[3]。纳滤的截留效果介于超滤技术和反渗透技术之间, 可以有效地实现对低分子量物质的去除^[4-5]。“超滤-纳滤”双膜工艺是一种将超滤技术与纳滤技术优点相结合的一种膜处理工艺, 水中的大颗粒杂质能有效地被超滤单元去除, 确保超滤出水水质符合纳滤单元的进水要求。纳滤单元作为双膜工艺的主要处理单元, 对水中的无机盐和有机物有很好的去除效果, 但是膜

收稿日期: 2020-08-01, 修订日期: 2020-12-22

基金项目: 福建省住房和城乡建设系统科学技术计划项目(2019-K-50), 国家自然科学基金面上项目(51778146), 福建省自然科学基金杰青项目(2018J06013)资助

作者简介: 肖友淦, 1974年生, 福州城建设计研究院有限公司高级工程师 e-mail: yougan@fccdri.com

* 通讯作者 e-mail: fgdfz@fzu.edu.cn

污染是限制膜技术应用的一个重要原因,有研究表明有机物在膜污染方面扮演着重要角色^[6-7]。水中有机物可以分为腐殖酸、蛋白质和糖类等。一般水体中腐殖酸类占比较高,故研究者认为腐殖酸是一种重要的引起膜污染的有机物^[8],此外,蛋白质类有机物也会引起可逆性较差的膜污染^[9],苦咸水中的钙离子会强化溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)与膜之间的相互作用,加剧膜污染的产生^[10]。因此,探究苦咸水净水过程中 DOM 的变化特征就显得尤为重要。

近些年来,三维荧光分析技术被研究人员用于水质跟踪调查中^[11-12]。同样,也有学者将三维荧光技术应用在探究苦咸水中 DOM 的来源等领域的研究^[13]。但是将三维荧光技术应用于大型膜水厂处理苦咸水过程中 DOM 的变化特性和去除情况还鲜有报道。故本文选取福州某大型膜水厂作为实际考察水厂,通过对不同工艺流程出水进行水质检测,并结合三维荧光技术考察不同工艺流程出水的 DOM 组分的变化情况,应用平行因子分析法(parallel factor analysis, PARAFAC)对 DOM 变化过程进行定量分析,从而得到 DOM 组分随流程的去除与变化规律,以期减轻膜污染以及膜技术的推广提供理论基础。

1 实验部分

1.1 项目概况

为应对水厂取水口受海水倒灌、咸潮等影响导致出厂水氯化物超标,福州某水厂在“混凝—沉淀—过滤”工艺后增设“超滤-纳滤”双膜法工艺。该水厂原工艺实际最高供水规模为 $11 \text{万 m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,双膜法深度处理工程总设计产水规模为 $10 \text{万 m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。水厂原水取自闽江福州段,经过折板反应平流沉淀池后进入 V 型滤池,从 V 型滤池出水管接出滤后水至超滤单元进行处理,超滤产水进入纳滤单元,实现“超滤-纳滤”双膜法工艺,为提高产水回收率,纳滤浓水进入反渗透单元处理,纳滤与反渗透单元的产水一起进入清水池,系统工艺流程详见图 1。

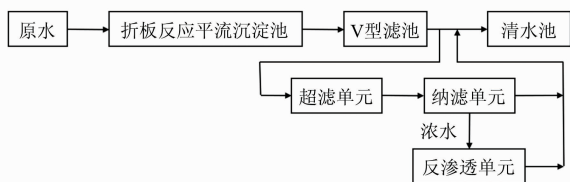


图 1 某水厂双膜法工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of a double membrane process in a water plant

水厂常规工艺采用折板絮凝池,混凝剂为聚合氯化铝,平流沉淀池与絮凝池合建,采用 V 型滤池过滤,超滤膜装置 12 套(单套 80 支膜元件),过滤精度在 $0.02 \sim 0.03 \mu\text{m}$,产水回收率 $\geq 95.9\%$,工作压力 $\leq 0.3 \text{MPa}$;纳滤膜装置 10 套(单套 72 支膜元件,一级二段排列),过滤精度在 $1 \sim 2 \text{nm}$,产水回收率 $\geq 80\%$,工作压力 $\leq 0.9 \text{MPa}$;反渗透膜装置 4 套(单套 26 支膜元件),过滤精度在 $0.1 \sim 1 \text{nm}$,产水回收率

$\geq 50\%$,工作压力 $\leq 1.55 \text{MPa}$ 。

1.2 取样点

为了解“超滤-纳滤”双膜工艺处理苦咸水各流程中 DOM 的变化特征,分别采集了该流程各单元的水样,分别标记为: a: 水厂原水, b: 沉淀池出水, c: 滤池出水, d: 超滤单元出水, e: 纳滤单元出水, f: 纳滤单元浓水, g: 反渗透单元出水,并将水样带回实验室,经过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后保存在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中,并在 2 d 内完成所有测试。

1.3 方法

采用爱丁堡 FS5 荧光光谱分析仪(FS5, Edinburgh Instruments, UK)检测分析三维荧光强度,三维荧光参数设置如下:激发波长 Ex: $220 \sim 450 \text{nm}$,发射波长 Em: $250 \sim 550 \text{nm}$,激发波长与发射波长步长均为 5nm ,狭缝宽度为 3nm 。所有水样在进行三维荧光检测前都经过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤。

使用 MATLAB 软件中 drEEM 工具箱进行三维荧光光谱矩阵的 PARAFAC 分析^[14]。使用 Origin 2017 进行三维荧光光谱图的绘制。

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱分析

为了全面了解双膜法处理苦咸水过程中 DOM 的变化情况,取各工艺流程稳定出水进行测定,各流程水样的 DOM 变化情况如图 2 所示。

从图 2 可以看出水样中主要存在两个强度较高的尖峰和两个强度较低尖峰,两个强度较高的尖峰对应的激发/发射波长的范围在 $230 \sim 240 \text{nm}/325 \sim 360 \text{nm}$ 和 $250 \text{nm}/440 \text{nm}$ 。两个强度较低的尖峰对应的激发/发射波长的范围在 $270 \sim 280 \text{nm}/325 \sim 350 \text{nm}$ 和 $325 \sim 350 \text{nm}/425 \sim 460 \text{nm}$,通过与表 1 目前已发现的荧光基团相对比^[15-17],可以发现两个强度较大的荧光峰分别为低激发光类色氨酸和紫外类富里酸,两个强度较小的荧光峰分别为高激发光类色氨酸和可见类富里酸。从图 2(a)~(c)可以看出,随着净水工艺的深化,水样的荧光特征图谱逐渐发生变化。表明原水经过混凝、沉淀和过滤后,荧光峰 A 和荧光峰 C 的响应值有较为明显的下降,而荧光峰 S 和荧光峰 T 的响应值则几乎不发生变化,这说明了“混凝—沉淀—过滤”的常规工艺对于水体中 DOM 的去除效果十分有限。未经去除的 DOM 将进入“超滤-纳滤”双膜法工艺处理,从图 2(d)可以看出,超滤单元作为纳滤单元的预处理单元,对于 DOM 没有很好的去除效果,荧光响应值几乎没有变化。因此,在双膜法工艺中对于 DOM 去除起主要作用的是纳滤单元,这与赵伟业等^[18]和倪先哲等^[19]的研究结论相似。经过纳滤单元处理后,响应值大幅下降[图 2(e)],这是由于纳滤膜能够通过筛分效应将分子量大于膜截留分子量的物质截留去除,或通过空间位阻效应将分子量相近而结构不同的物质去除。采用反渗透技术对纳滤浓水[图 2(f)]进行处理,由于反渗透几乎只允许水分子通过的过滤特性,纳滤浓水经过反渗透处理后,响应值几乎都被去除[图 2(g)]。

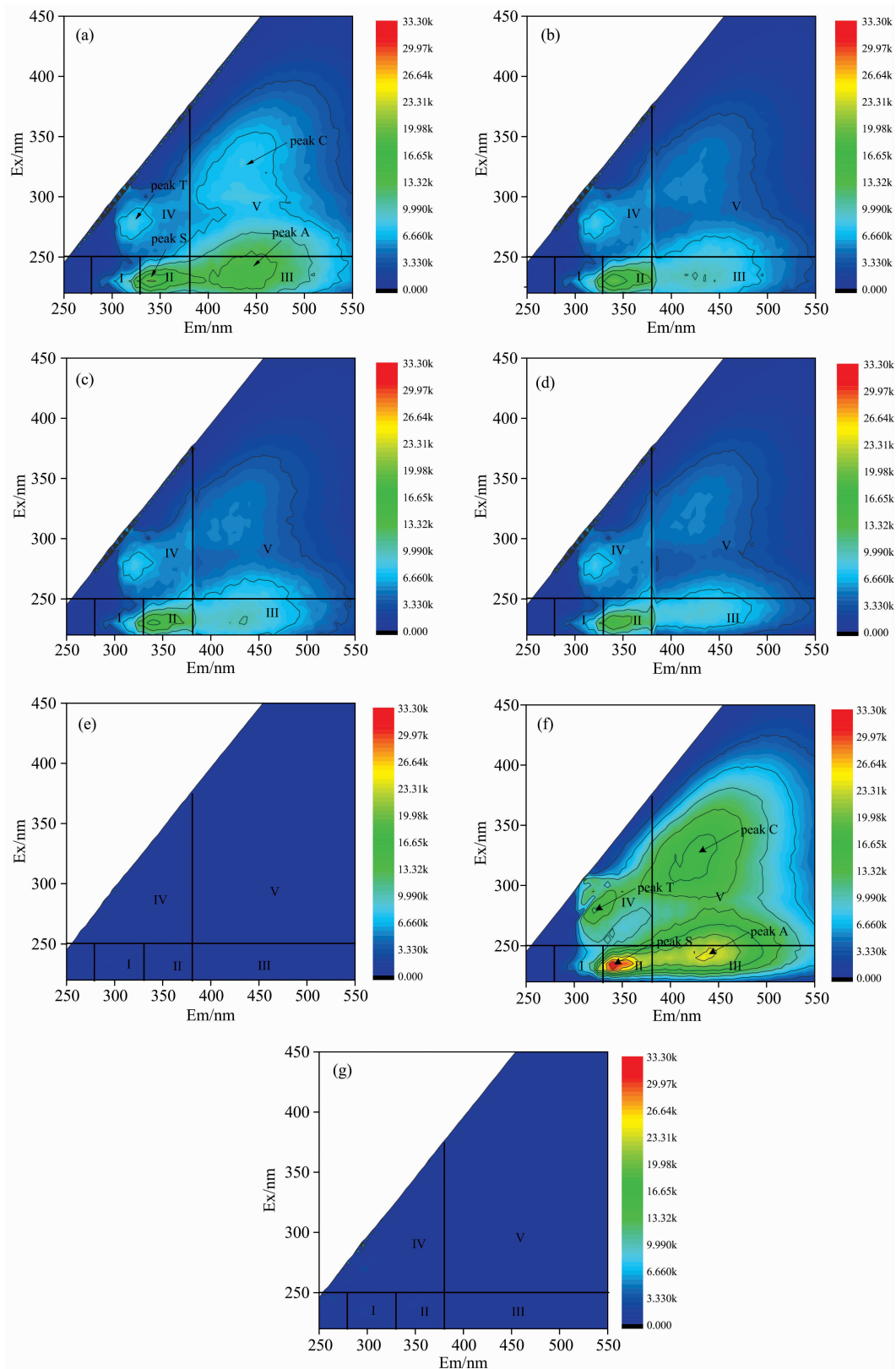


图 2 工艺流程各水样三维荧光光谱图

(a): 原水; (b): 沉淀池出水; (c): 滤池出水; (d): 超滤出水; (e): 纳滤出水; (f): 纳滤浓水; (g): 反渗透出水

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectrum of water samples in each process

(a): Raw water; (b): Sedimentation tank effluent; (c): Filter effluent; (d): UF effluent;

(e): NF effluent; (f): NF concentrated effluent; (g): RO effluent

表 1 水中主要荧光团
Table 1 The major fluorophores in water

荧光峰	荧光峰类型	Ex/nm	Em/nm
B	高激发光类酪氨酸	270~280	300~310
D	低激发光类酪氨酸	220~230	300~310
T	高激发光类色氨酸	270~280	320~350
S	低激发光类色氨酸	220~230	320~350
A	紫外类富里酸	250~260	380~460
C	可见类富里酸	320~360	420~460
M	海洋类腐殖质	290~310	370~420

2.2 平行因子分析

由于受天然水体中荧光团复杂多样性的影响,各水样的

同类荧光峰不一定处于同一激发发射波长位置,因此如果在固定的激发发射波长范围内计算荧光强度,就会受到其他荧光峰叠印的影响从而造成误差。

为了解决这个问题,在进行荧光强度变化分析前先利用 PARAFAC 法对水样的三维荧光光谱进行三线形分解。PARAFAC 法得到的各取样点光谱图如图 3 所示。图 3 中因子 1(PC1)的激发/发射波长分别为 230/340 nm 和 275/350 nm,主要归因于水样中的类蛋白质,其中荧光峰 S 为低激发光类色氨酸,荧光峰 T 为高激发光类色氨酸。因子 2 (PC2)的激发/发射波长分别为 250/445 nm 和 345/445 nm,主要归因于水样中的类富里酸物质,其中荧光峰 A 为紫外富里酸,荧光峰 C 为可见类富里酸。

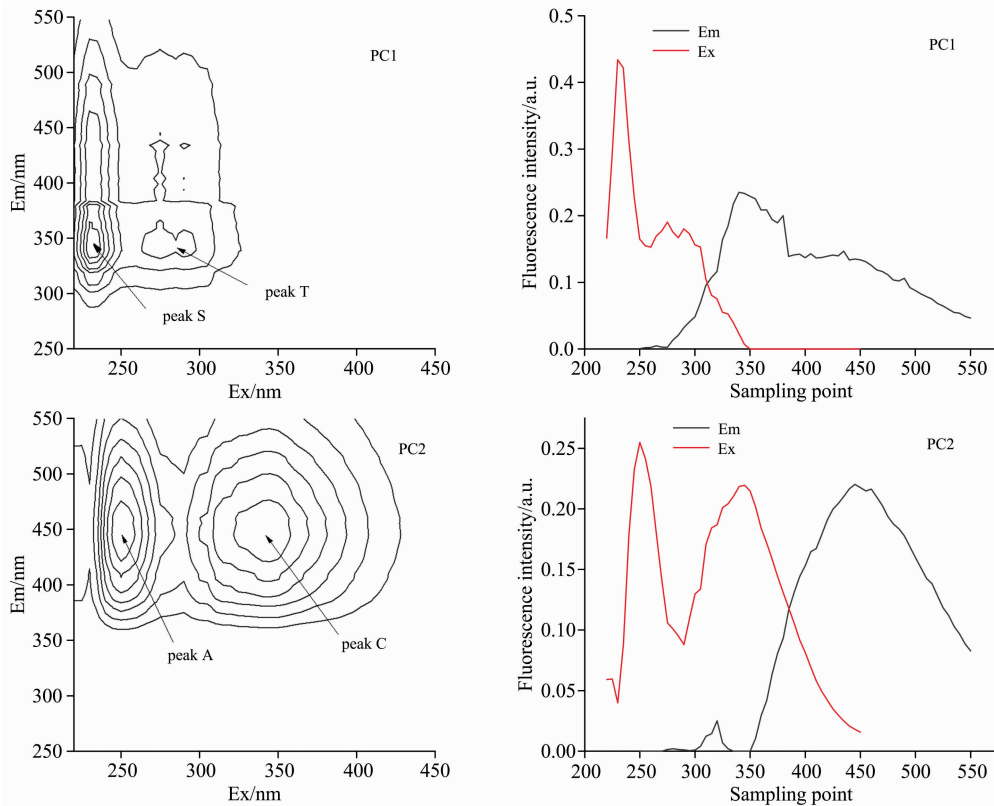


图 3 不同取样点水体 DOM 的 2 个组分 EEM 与组分载荷

Fig. 3 Two component EEMs and component loads of water DOM at different sampling points

为了定量分析水厂各构筑物出水中两个因子的变化情况,计算各水样中两个因子的最大荧光强度,具体情况如图 4 所示。

从图 4 可以看出在各取样点中因子 1 的荧光强度大于因子 2,即类蛋白质的含量要大于类富里酸的含量,原水的因子 1 所代表的类蛋白质最大荧光强度为 0.351 08,因子 2 所代表的类富里酸物质的最大荧光强度为 0.175 55,原水在经过混凝、沉淀和过滤后最大荧光强度有所下降,类蛋白质的最大荧光强度从 0.351 08 下降至 0.272 88,下降了 22.27%,类富里酸物质的最大荧光强度从 0.175 55 下降至 0.092 04,下降了 47.57%,主要的原因是混凝过程中优先去

除的是亲水性大分子有机物和腐殖酸类物质,而对于类蛋白质没有很好的去除效果,在经过超滤处理后,各有机组分的变化不大,这是因为超滤膜去除污染物主要靠的是物理筛分作用,对于小于其孔径的物质截留效果较差,所以对于可溶性有机物没有很好的去除效果^[20]。在经过纳滤处理后,各组分都有了大幅度的下降,与原水相比,纳滤出水类蛋白质下降了 96.11%,类富里酸物质下降了 98.54%。纳滤浓水的三维荧光数据从侧面证实了双膜法中对荧光性有机物去除起主要作用的是纳滤,但是经过反渗透处理后,浓水中的 DOM 基本被全部去除。

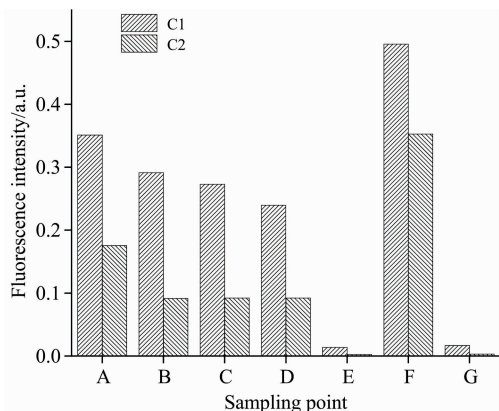


图 4 各取样点最大荧光强度的变化趋势

Fig. 4 Trend of maximum fluorescence intensity at each sampling point

3 结 论

采用 PARAFAC 法很好地表征 DOM 在“超滤-纳滤”双膜法处理苦咸水过程中的变化规律。结果发现,各水处理构筑物出水水样的三维荧光光谱中主要有类蛋白质和类富里酸物质两个因子。在常规工艺处理流程中,对于类蛋白质没有明显的去除效果,而对于类富里酸物质具有一定的去除效果,荧光强度下降了 47.57%,这说明以“混凝-沉淀-过滤”为主的常规工艺对于苦咸水中 DOM 的去除十分有限。未经去除的 DOM 将进入“超滤-纳滤”双膜工艺单元进行处理,经过“超滤-纳滤”双膜法深度处理工艺后,水中 DOM 几乎被全部去除,两个因子的荧光强度与原水相比分别下降了 96.11% 和 98.54%。此外,在应用“超滤-纳滤”双膜法工艺处理苦咸水时要注意在前处理时通过强化混凝或预氧化等形式来提高对 DOM 的去除效果,以减少大量 DOM 对膜造成污染,提高产水效率。

References

- [1] DAI Xiang-qian, LIU Chang-ming, LI Li-juan(戴向前,刘昌明,李丽娟). Acta Geographica Sinica(地理学报), 2007, 62(9): 907.
- [2] KUANG Lu, XU Shi-rong, CHEN Yi-qing, et al(邝璐,许仕荣,陈益清,等). China Water & Wastewater(中国给水排水), 2007, (14): 83.
- [3] Zhang M, Li C, Benjamin M M. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(8): 1663.
- [4] Guo H, Deng Y, Yao Z, et al. Water Res., 2017, 121: 197.
- [5] Li S, Luo J, Hang X, et al. J. Membrane Sci., 2019, 582: 264.
- [6] Susanto H, Pratamasari R, Santika P R, et al. Desalin Water Treat., 2018, 115: 1.
- [7] Li D, Yang X, Zhou Z, et al. Environ Int., 2019, 133: 105202.
- [8] Zhao X, Wu Y, Zhang X, et al. Front. Env. Sci. Eng., 2019, 13(4): 55.
- [9] Ding Y, Ma B, Liu H, et al. J. Environ Sci., 2019, 77: 273.
- [10] WANG Hui, DING An, CHENG Xiao-xiang, et al(王辉,丁安,成小翔,等). China Water & Wastewater(中国给水排水), 2017, 33(15): 31.
- [11] WANG Yong, ZHANG Ya-ping, CUI Meng(王勇,张亚平,崔梦). Environmental Science & Technology(环境科学与技术), 2020, 43(4): 139.
- [12] HAN Jia-ming, YU Yan, ZHENG Ran-feng, et al(韩佳明,于妍,郑然峰,等). Journal of Mining Science and Technology(矿业科学学报), 2020, 5(5): 575.
- [13] Catherine D Clark, Lianne P Litz, et al. Limnology and Oceanography, 2008, 53(5): 1923.
- [14] Murphy K R, Stedmon C A, Graeber D, et al. Anal. Methods-UK, 2013, 5(23): 6557.
- [15] HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, WANG Qiao, et al(黄昌春,李云梅,王桥,等). Journal of Lake Science(湖泊科学), 2010, 22(3): 375.
- [16] Coble P. Mar. Chem., 1996, 51(4): 325
- [17] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Mar. Chem., 2003, 82(3-4): 239.
- [18] ZHAO Wei-ye, LI Xing, YANG Yan-ling, et al(赵伟业,李星,杨艳玲,等). Journal of Central South University • Science and Technology(中南大学学报 • 自然科学版), 2018, 49(4): 1018.
- [19] NI Xian-zhe, YIN Qi, WANG Gang, et al(倪先哲,殷祺,王刚,等). Water Purification Technology(净水技术), 2020, 39(1): 94.
- [20] ZHU Peng, LIAO Hai-qing, HUA Zhu-lin, et al(祝鹏,廖海清,华祖林,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2012, 32(1): 152.

Three-Dimensional Fluorescence Characteristics Analysis of DOM in the Process of Treatment of Brackish Water by Ultrafiltration-Nanofiltration Double Membrane Process

XIAO You-gan¹, CHEN Hong-jing¹, WEI Zhong-qing¹, CHEN Shou-bin¹, SHANGGUAN Hai-dong¹, LIN Hui², LI Zhong-sheng², LIN Ze-ying³, FAN Gong-duan^{2*}

1. Fuzhou City Construction Design & Research Institute Co., Ltd., Fuzhou 350002, China

2. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China

3. Doulton Environmental Technology (Fuzhou) Co., Ltd., Fuzhou 350004, China

Abstract In this paper, three-dimensional fluorescence spectroscopy was used in order to find out the three-dimensional fluorescence characteristics of DOM components during the treatment of brackish water by the “ultrafiltration-nanofiltration” dual-membrane water treatment process. Raw water mainly contains two high-intensity spikes and two low-intensity spikes. With the progress of the water treatment process, the fluorescence peaks in water samples gradually weaken. Quantitative analysis was performed on the water samples in the process of water purification by parallel factor analysis. It was found that the water sample mainly contains protein-like and fulvic-like factors. The variation of DOM components was analyzed by the maximum fluorescence peak intensity of each factor in the water sample. The fluorescence peak intensities of protein-like factors and fulvic-like factors in raw water were 0.351 08 and 0.175 55, respectively. The fluorescence intensity of the protein-like fluorescence peak is greater than that of the fulvic acid-like fluorescence, which indicates that the raw water has been contaminated by external organic matter. After the conventional process, the removal of the protein-like factors and the fulvic acid-like factors was 22.27% and 47.57%, respectively. The DOM that is not completely removed in the conventional process will enter the “ultrafiltration-nanofiltration” dual-membrane water treatment process. The ultrafiltration unit does not have a good removal effect on the DOM, which is a pretreatment to ensure that the water quality could meet the requirements of the nanofiltration unit. The removal of DOM is mainly contributed by nanofiltration unit. After the nanofiltration treatment, the DOM in the water is greatly reduced. The fluorescence peak intensities of the two factors were 0.013 67 and 0.002 56, respectively. Compared with the raw water, the protein-like substances have decreased 96.11%, fulvic-like substances decreased by 98.54%. Therefore, in treating brackish water by dual-membrane process, the proper pre-oxidation treatment should be designed to enhance the removal of DOM to reduce the impact on membrane fouling. This paper will provide a further theoretical basis for the promotion of the dual-membrane process and the control of membrane fouling.

Keywords Three-dimensional fluorescence spectroscopy; Double membrane process; DOM; Parallel factor analysis; Brackish water

(Received Aug. 1, 2020; accepted Dec. 22, 2020)

* Corresponding author