

UF 膜与混凝粉末活性炭联用处理微污染原水

董秉直¹, 曹达文¹, 范瑾初¹, 李景华², 徐强² (1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092, E-mail: enviklab@mail.tongji.edu.cn; 2. 淮南市公用事业局, 安徽 232007)

摘要:采用混凝、粉末活性炭和 UF 膜分离的联用技术对黄浦江原水进行试验, 结果表明, 混凝、粉末活性炭可有效地去除溶解性有机物。混凝处理主要去除大分子量的有机物, 粉末活性炭主要去除低分子量的有机物。混凝、粉末活性炭还能有效地去除三氯甲烷生成潜能 (THMFP), 对于低分子量的 THMFP, 混凝去除效果很差, 而粉末活性炭去除很好。试验还表明, 混凝、粉末活性炭还可大大降低膜的滤饼层阻力, 当混凝剂投加量为 4 mg/L 时, 膜的滤饼层阻力最小。

关键词:膜分离; 混凝; 粉末活性炭; 溶解性有机物; 滤饼层阻力

中图分类号: X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)01-04-0037

Ultrafiltration of Micropolluted Water in Combination with Coagulation and PAC Process

Dong Bingzhi¹, Cao Dawen¹, Fan Jinchu¹, Li Jinghua², Xu Qiang² (1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China E-mail: enviklab@mail.tongji.edu.cn; 2. Huainan Public Bureau, Anhui 232007, China)

Abstract: The experiments of ultrafiltration of Huangpu River water with coagulation and powdered activated carbon (PAC) combinations was evaluated. The results showed that coagulation and PAC pretreatment effectively remove dissolved organic matters (DOM), of which coagulation removes high molecular weight (MW) DOM and PAC removes low MW DOM. Coagulation and PAC are effective treatment for removing Trihalomethane Formation Potential (THMFP). In terms of low MW THMFP, coagulation removes poorly and PAC removes effectively. The results also showed that addition of coagulant and PAC reduce cake resistance greatly. At coagulant dosage 4 mg/L (as Al), cake resistance was minimized.

Key words: UF membrane; coagulation; PAC; DOM; cake resistance

膜分离特别是超滤膜 (UF) 和微孔滤膜 (MF) 被认为是替代传统的自来水处理工艺的最佳技术选择。由于 UF、MF 无法截留去除水中大部分的溶解性有机物, 因而常和混凝、粉末活性炭 (PAC) 联用。混凝和粉末活性炭吸附水中的有机物, 膜截留混凝所产生的矾花和粉末活性炭。

Jear Michel^[1] 首先提出在膜分离前进行混凝、粉末活性炭预处理的构想, 并通过试验表明, 混凝、粉末活性炭不仅可有效地去除溶解性有机物, 还可降低膜过滤阻力, 提高透水通量和防止膜污染。Massoud Pirbazari^[2] 用陶瓷 MF 膜和粉末活性炭处理受有机物污染的水, 发现粉末活性炭可有效地吸附溶解有机物如腐植酸, 从而减轻了膜污染和浓差极化, 并提出了 3 层

膜传质模式, 定性地解释膜污染的机理。Joseph G. Jacangelo^[3] 应用 UF-PAC 联用技术对几种河水进行了中试, 结果表明 UF-PAC 联用可有效地去除 THMFP, PAC 的投加不会影响膜的透水通量。因此, 这种技术具有很好的应用前景, 有研究的必要。

1 试验方法和装置

水样: 试验用水为上海黄浦江上游原水。黄浦江水隶属太湖水系。由于受太湖水源富营养化以及沿岸生活污水、工业废水排放的影响, 水

基金项目: 污染控制与资源化研究国家重点实验室 (同济大学、南京大学) 开放基金资助项目 (990002)

作者简介: 董秉直 (1955 ~), 男, 福州人, 博士研究生。

收稿日期: 2000-05-24

质受到一定程度的污染。

有机物分子量分布:采用超滤膜法(UF)测定有机物的分子量分布.首先让水样通过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜,然后分别用截留分子量为30000、10000和1000的膜分离.过滤液测定DOC、 UV_{254} 和THMFP.

THMFP的测定^[41]:按 $\text{DOC}:\text{Cl}_2=1:5$ 的比例投加次氯酸钠到水样中,然后用磷酸缓冲溶液调节pH至7.将水样充满管瓶中,用内衬聚四氟乙烯的螺旋盖密闭,置于黑暗处,在室温下反应7d.反应结束时,测定余氯以确定在 $3\sim 5\text{mg/L}$,然后投加过量的亚硫酸钠消氯.用正戊烷萃取气相色谱测定三氯甲烷.

混凝试验:试验用混凝剂为硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$).将一定量的混凝剂投加到1L的水样中,快速搅拌(100r/min)1min后,慢速搅拌(30r/min)30min,然后置于超滤器中过滤.

PAC试验:试验用的粉末活性炭为木质炭(上海活性炭厂生产).将50、100和200mg的PAC投加到1L水样中,快速搅拌(100r/min)1min后,慢速搅拌(30r/min)30min,然后置于超滤器中过滤.

膜过滤的阻力可用下式计算:

$$R = \frac{p}{\mu \times J} \quad (1)$$

式中, R 为阻力, $1/\text{m}$; p 为过滤压力,Pa; J 为透水通量, m/s ; μ 为水的粘性系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}$.

滤饼层阻力 R_c 可用下式表示:

$$R_c = \alpha \cdot \frac{m_c}{A_m} \quad (2)$$

式中, α 为阻力系数; m_c 为滤饼层的颗粒数量; A_m 为膜过滤面积.

阻力系数 α 由Kozeny公式表示:

$$\alpha = \frac{180 \cdot (1 - f)}{d_p^2 \cdot f^3} \quad (3)$$

式中, d_p 为颗粒尺寸; f 为孔隙率.

虽然无法了解滤饼层内的固体颗粒尺寸大小和孔隙率,但如果在试验中保持 m_c 不变,则根据式(2), α 的大小就反映了 R_c 的大小.

$$R_c = \alpha \cdot \frac{m_c}{A_m} = \alpha \cdot \frac{c \cdot V}{A_m} = \alpha \cdot V \quad (4)$$

式中, V 为过滤水量; α 为比例系数; c 为水中固体颗粒浓度.

由式(4)可知,保持试验的 V 不变,比例系数 α 的大小反映滤饼层阻力 R_c 的大小.

每次过滤水样量保持在300ml.①首先用超纯水过滤,测定透水通量,②然后倒入水样过滤,将水滤尽后,倒入超纯水过滤,测定透水通量.③将膜取出,用超纯水洗净膜表面的滤饼层,再用超纯水过滤,同样测定透水通量.根据式(1)计算出各个步骤的过滤阻力,②步骤的过滤阻力与③步骤的差值为滤饼层阻力.

超滤膜的材质为聚丙烯腈(PAN),截留相对分子质量为70000.过滤装置为杯式超滤器(Stirred cell),过滤面积 $3.32 \times 10^{-3}\text{m}^2$,由中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研究开发中心提供.压力驱动采用纯氮气,过滤压力为0.1MPa.出水通量采用容积法测定.TOC仪为Shimadzu TOC-500,紫外分光光度计为Shimadzu UV-2201,气相色谱仪为Shimadzu GC-14B,浊度仪为Hach.2100P.

2 试验结果与讨论

2.1 原水中溶解性有机物分子量分布

图1表明,随着季节由秋季转为冬季,原水中DOC和 UV_{254} 呈增加趋势.这可能是由于水温下降,水中微生物活性降低,降解有机物的能力减弱的缘故.此外,冬季为枯水期,水量减少,也会造成有机物浓度上升.由图2可知,随着DOC的增加,小于1000的小分子量有机物在总有机物中所占的比例反而减小,这是因为黄浦江中的小分子量有机物浓度一般在 2mg/L 左右,并不随四季的变化而变化,所以当总DOC增加时,它所占的比例反而减小.由图3可知, UV_{254} 在各个分子量段的比例较少波动.

2.2 混凝、粉末活性炭去除溶解性有机物效果

由图4可知,随着溶解性有机物分子量的减小,混凝处理去除DOC效果变差,而粉末活性炭去除效果变好,这表明混凝主要去除大分

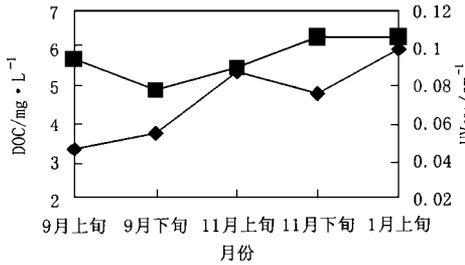


图 1 黄浦江原水有机物随月份变化

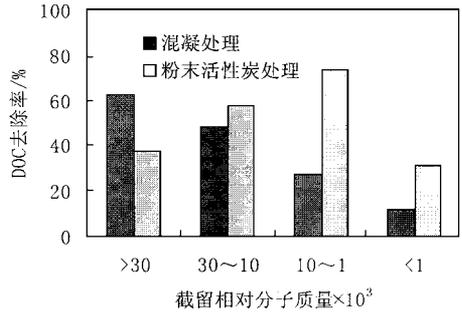


图 4 混凝、粉末活性炭处理 DOC 效果

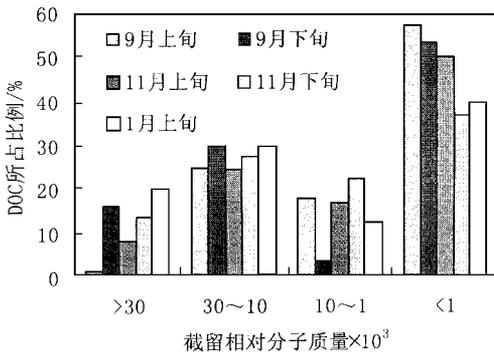


图 2 黄浦江原水 DOC 分子量分布

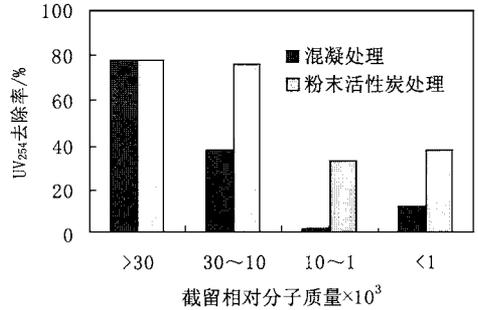


图 5 混凝、粉末活性炭处理 UV₂₅₄ 效果

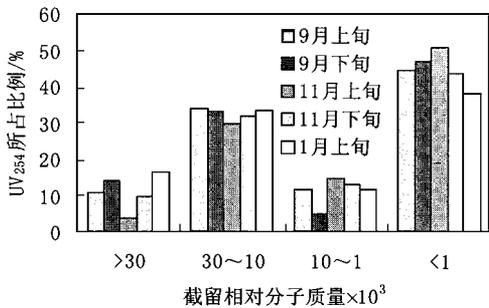


图 3 黄浦江原水 UV₂₅₄ 分子量分布

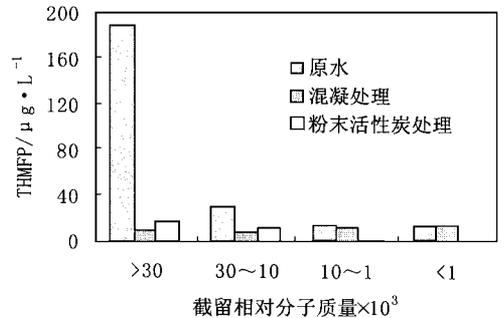


图 6 混凝、粉末活性炭在各分子量段处理 THMFP 效果

子量的有机物,而粉末活性炭主要去除小分子量的有机物.但粉末活性炭去除小于1000分子量的有机物的效果不如分子量段为10000~1000的,这可能是在小于1000分子量有机物中,有一部分难以被粉末活性炭吸附^[5].

由图5可知,随着溶解性有机物分子量的减小,混凝处理去除UV₂₅₄效果变差,粉末活性炭虽然去除效果也变差,但仍优于混凝处理.这表明和混凝相比,粉末活性炭易于吸附UV₂₅₄所代表的一类有机物.

由图6可知,混凝和粉末活性炭都对THMFP有很好的去除效果,这可能是黄浦江

原水中的THMFP主要集中在分子量大于30000的有机物.但对于分子量小于10000的THMFP,混凝的去除效果很差甚至没有,而粉末活性炭显示出很好的去除效果.这表明粉末活性炭主要去除能和氯反应产生三氯甲烷的有机物.对照图5可知,UV₂₅₄所代表的有机物主要是THMFP.

2.3 混凝对膜过滤阻力的影响

在UF之前投加混凝剂的另一个主要目的是降低膜过滤阻力以提高透水通量.一些研究

者认为,可能存在最佳混凝剂投加量,使膜表面的滤饼层阻力最小.用式(4)对试验数据进行回归,结果表明,累积过滤水量与滤饼层阻力之间显示出很好的相关性.因此,用式(4)的系数 α 可评价滤饼层阻力.试验结果如图 7 所示, α_0 为原水的系数, α 为投加了混凝剂的系数,用比值 α/α_0 来表示投加混凝剂后滤饼层阻力变化情况.图 7 表明,投加混凝剂可大大降低膜过滤阻力.当 Al 投加量为 4 mg/L 时,滤饼层阻力最小.试验观察表明, 4 mg/L 左右所形成的矾花最为粗大.当投加量逐渐增加时,滤饼层阻力逐渐增加,所形成的矾花逐渐细小.

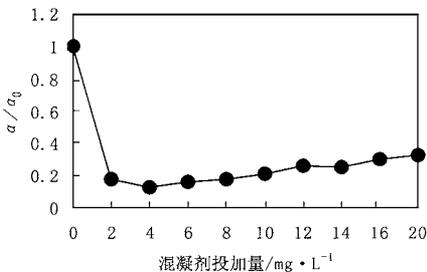


图 7 混凝剂投加量对降低滤饼层阻力的影响

2.4 粉末活性炭对膜过滤阻力的影响

根据式(3),投加粉末活性炭增加了 m_c ,使膜过滤阻力增加,另一方面,粉末活性炭会改变滤饼层中的固体颗粒尺寸和孔隙率,使式(2)的阻力系数 α 产生变化.试验结果如图 8 所示.

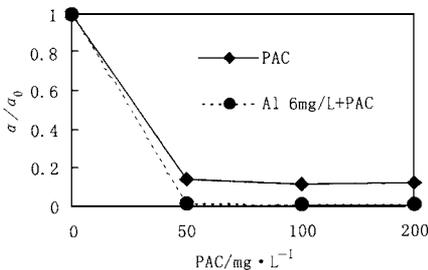


图 8 PAC 投加量对滤饼层阻力的影响

由图 8 可知,投加粉末活性炭使膜过滤阻力大大降低.随着粉末活性炭投加量的增加,膜过滤阻力反而略有下降.因此,粉末活性炭主要通过增加滤饼层的固体颗粒粒径和孔隙率,来降低滤饼层阻力.混凝剂和粉末活性炭共同投加,使滤饼层阻力降至单独投加粉末活性炭时

的 $1/10$ 左右.这可解释为是混凝和粉末活性炭降低滤饼层阻力作用的共同叠加结果.

2.5 UF 和混凝、粉末活性炭的联用

由表 1 可知,UF 直接过滤只能去除很少的有机物,这是由于 UF 膜的孔径较大,水中大部分的溶解性有机物都会透过膜.混凝、粉末活性炭与 UF 的联用,可大大降低出水的溶解性有机物.表 1 还表明无论是单独过滤还是混凝、粉末活性炭预处理,出水浊度都大致相同.这是由于水中绝大部分的悬浮固体尺寸小于膜孔径,从而为膜截留去除的缘故.

表 1 UF 处理以及与混凝、粉末活性炭联用出水水质

指 标	DOC / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	浊度 / NTU
原水	5.36	0.09	16.5
UF 直接过滤	4.90	0.088	0.26
6 mg/L Al 混凝剂 + UF	3.00	0.052	0.17
50 mg/L PAC + UF	2.08	0.032	0.23
100 mg/L PAC + UF	1.41	0.022	0.23
200 mg/L PAC + UF	0.78	0.015	0.20
6 mg/L Al 混凝剂 + 50 mg/L PAC + UF	0.98	0.011	0.17
6 mg/L Al 混凝剂 + 100 mg/L PAC + UF	0.81	0.006	0.18
6 mg/L Al 混凝剂 + 200 mg/L PAC + UF	0.49	0.005	0.18

3 结 论

(1) 混凝、粉末活性炭可有效地去除溶解性有机物.混凝处理主要去除大分子量的有机物,粉末活性炭主要去除低分子量的有机物.

(2) 混凝、粉末活性炭能有效地去除 THMFP,对于低分子量的 THMFP,混凝去除效果很差,而粉末活性炭去除效果很好.

(3) 混凝、粉末活性炭可降低膜滤饼层阻力.当混凝剂投量为 4 mg/L 时,膜的滤饼层阻力达到最小.

参考文献:

- Jean-Michel Laine et al. Ultrafiltration of Lake Water: Effect of Pretreatment on the Partitioning of Organics, THMFP, and Flux. Jour. AWWA, 1990, 82(12): 82 ~ 87.
- Massoud Pirbazari et al. MF-PAC for Treating Waters Contaminated with Natural and Synthetic Organics. Jour. AWWA, 1992, 84(12): 95 ~ 103.
- Joseph G Jacangelo et al. UF with Pretreatment for Removing DBP Precursors. Jour. AWWA, 1995, 87(3): 100 ~ 112.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition. Washington: APHA, AWWA, and WEF, 1995, 5 - 53 ~ 5 - 56.
- 董秉直等. 混凝和粉末活性炭去除黄浦江水中 DOM 的效果. 中国给水排水, 2000, 16(3): 1 ~ 4.