

基于微滤工艺处理微污染地表水的一体化设备开发研究

张光辉, 顾平

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 本文报导了一体化膜混凝反应器(MCR), 该设备采用连续进水、间歇出水的运行方式, 对Ⅱ类和Ⅴ类及劣Ⅴ类地表水进行处理。结果表明: MCR对浊度、有机物和细菌有良好的去除效果; 采用合适的投药量, 出水水质可以满足生活饮用水卫生规范(2001)的要求。试验从2002年7月运行到12月, 滤饼层和膜污染阻力之和仅占膜总阻力的25.4%; 对膜进行清洗, 发现膜比通量能恢复到新膜的99.7%。

关键词: 微污染地表水; MCR; 膜比通量; 膜阻力; 膜污染

中图分类号: X703.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2004)04-0292-05

微滤工艺具有能耗低、出水水质稳定、易实现自动控制等优点, 在水处理领域受到了广泛重视。微滤与混凝+粉末活性炭(PAC)吸附联用, 强化了对浊度、色度和有机物的去除^[1]; 紫外线消毒停留时间短, 不向水中投加药剂, 不产生有机氯化物, 一般不增加污染物的遗传毒性^[2], 且杀菌速度快、灭菌率高、易操作管理, 是一种更贴近大自然的消毒方式^[3]。基于微滤工艺开发研究的一体化膜混凝反应器(MCR), 将混凝、PAC吸附、微滤和紫外线消毒相结合, 对Ⅱ类和Ⅴ类及劣Ⅴ类地表水进行处理, 出水的浊度、有机物和细菌总数可以满足生活饮用水卫生规范(2001)的要求。

膜污染是膜技术应用的关键问题之一, 分析膜污染因素, 延长膜的使用寿命, 对降低MCR及产水成本具有重要意义。

1 试验装置与方法

1.1 工艺流程及参数

工艺流程如图1所示。



图1 MCR处理微污染地表水工艺流程图

工艺参数: 处理水量为0.5m³/h, 停留时间约为52min。

运行方式: 连续进水、间歇出水。

1.2 试验装置

试验采用一体式膜混凝反应器(MCR), 包括混凝反应器、膜分离器和紫外线消毒器三部分。

(1) 混凝反应器: V有效=0.12m³。

(2) 膜分离器: V有效=0.31m³。其中装有2个聚偏氟乙烯中空纤维膜组件, 过滤总面积30m²; 膜孔径0.22μm。膜组件由天津膜天膜技术工程公司提供。

(3) 紫外线消毒器: 紫外线灯功率为20w。

1.3 原水水质及运行情况

试验从2002年7月进行至12月, 根据原水水质和药剂投量分三个阶段; 为模拟实际使用情况, 每天运行5~7h。第一阶段的原水是明渠水, 属于地面水环境质量标准(GB3838-2002)规定的Ⅱ类水(COD_{Mn}≤4mg/L)。第二、三阶段的原水是湖水, 属于Ⅴ类及劣Ⅴ类水(COD_{Mn}约为15mg/L); 因FeCl₃和PAC投量不同, 故又分两个阶段。原水水质及药剂投量见表1。第一阶段受现场试验条件的限制, 没有监测UV₂₅₄、UV₄₁₀和pH值。

1.4 分析项目及方法

浊度: GDS-3B光电式浊度计测定; pH值: PHS-3C型精密酸度计测定; UV₂₅₄、UV₄₁₀: TU-1800紫外/可见分光光度计测定; COD_{Mn}: 酸性高锰酸钾法测定; 细菌总数: 平皿计数法在水质细菌检验箱测定。

收稿日期: 2003-03-13

基金项目: 天津市科委重点科技攻关计划项目(013105211)

作者简介: 张光辉(1976-), 男, 河北赵县人, 天津大学在读硕士研究生, 主要从事水处理与污水资源化方面的研究。

膜表面及膜孔内沉积的无机元素 Fe、Ca、Mg 采用 180-80 型原子吸收分光光度计测定。

2 试验结果与分析

2.1 浊度的变化

降低浊度,不仅可以满足感官性状要求,而且对限制水中细菌、病毒和其它有害物质的含量, also 具有重要意义。对浊度的去除情况如图 2 所求。由图 2 结果看出:

表 1 原水水质及药剂投量

试验阶段	水温(℃)	浊度(NTU)	COD _{mn} (mg/L)	pH值	FeCl ₃ 投量(mg/L)	PAC投量(mg/L)
第一阶段	21.0~29.0	1.9~3.1	1.80~3.68	8.00~9.04	10	20
第二阶段	5.2~17.5	12.5~36.6	12.82~26.78		30	40
第三阶段	1.9~5.7	12.6~18.6	12.71~16.54	8.02~8.33	120	80

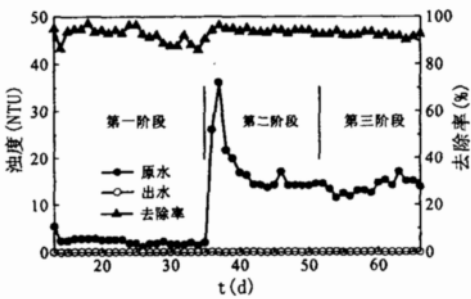


图 2 MCR 对浊度的去除情况

(1)MCR 出水无色无味,浊度一直稳定在 0.5 NTU 以下(平均浊度是 0.2NTU);(2)从第二阶段开始,原水的浊度突然增大了约 4 倍,但出水的浊度未受影响。因此,MCR 对浊度具有稳定而彻底的去除作用。

2.2 有机物的去除情况

UV₂₅₄ 对测量水中的天然有机物(如腐殖酸等)有重要意义,而且与消毒副产物的前体物有较好的相关性;UV₄₁₀ 与水中的色度有良好的相关性。所以本

试验主要以 COD_{mn}、UV₂₅₄ 和 UV₄₁₀ 三个指标来分析 MCR 对有机物的去除情况,结果如表 2。

2.2.1 COD_{mn} 的去除情况

由表 2 可见:(1)对不同温度 and 不同污染程度的地表水,MCR 对 COD_{mn} 都有较高的去除率。第三阶段的平均水温为 4.1℃,由于增加了 FeCl₃ 和 PAC 投量,出水 COD_{mn}<5 mg/L;第二阶段的原水水质与第三阶段基本相同,而平均水温是 10℃,如果投药量 and 第三阶段相同,出水应该可以满足 COD_{mn}<5 mg/L。因此,当原水是地面水环境质量标准(GB3838-2002)规定的 I~V 类水及劣 V 类水时,采用合适的投药量,经 MCR 处理后,出水 COD_{mn} 可以达到生活饮用水卫生规范(2001)的要求(COD_{mn}≤3mg/L,特殊情况下不超过 5mg/L)。(2)UV₂₅₄ 的去除率与 COD_{mn} 非常接近,所以 MCR 对天然有机物(NOM)也有明显的去除效果。(3)MCR 对 UV₄₁₀ 的去除率高而且稳定,但增大 FeCl₃ 和 PAC 投量,对 UV₄₁₀ 的去除率影响不大。原因是 UV₄₁₀ 主要代表一些大分子有机

表 2 MCR 对有机物的去除情况

试验阶段		第一阶段	第二阶段	第三阶段(强化混凝)
FeCl ₃ (mg/L)		10	30	120
PAC(mg/L)		20	40	80
水温(平均水温)(℃)		21.0~29.0(24.2)	5.2~17.5(10.0)	1.9~5.7(4.1)
COD _{mn} (mg/L)	进 水	1.80~3.68	12.82~26.78	12.71~16.54
	出 水	0.81~1.82	5.62~6.97	4.06~4.68
	平均去除率	57.2%	60.7%	69.0%
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	进 水			0.199~0.372
	出 水			0.059~0.097
	平均去除率			61.8%
UV ₄₁₀ (cm ⁻¹)	进 水			0.047~0.084
	出 水			0.002~0.005
	平均去除率			94.2%

物,其中大部分能被微滤膜截留,只有小部分通过混凝和吸附来去除,因此增加 FeCl_3 和 PAC 投量对 UV_{410} 的去除效果影响不大。

由表 2 结果还可以看出:(1) UV_{410} 的去除率明显高于 COD_{Mn} 和 UV_{254} ,说明 MCR 对色度及大分子物质的去除效果最佳,且与原水水质、水温 and 药剂投量无关,可以推测膜分离对于去除这个指标所代表的有机物起关键作用。(2) COD_{Mn} 和 UV_{254} 去除率的变化趋势一致,而且每天的去除率也很接近;第二和第三阶段(COD_{Mn} 去除率)/(UV_{254} 去除率)的平均值是 1.04。(3)第二和第三阶段的原水水质基本相同,都是 V 类及劣 V 类低温低浊水,但第三阶段 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率明显高于第二阶段,证明了强化混凝对有机物去除的重要性。

2.3 pH 值的变化情况及混凝效果

FeCl_3 混凝时消耗水中的碱度,导致 H^+ 增多,使出水的 pH 值降低;因此,原水和出水的 pH 值变化反映了混凝效果的好坏,结果见表 3。

从表 3 可以看出,强化混凝对处理低温低浊水有重要意义:(1)强化混凝的效果良好:增加 FeCl_3 和 PAC 投量, ΔpH 值增大, COD_{Mn} 的去除率稳定而且明显高于正常混凝;(2)强化混凝不受低温的影响:当原水的温度从 5.2°C 下降到 1.9°C 时, ΔpH 值和 COD_{Mn} 去除率的变化都不大。

2.4 对细菌的去除情况

MCR 对细菌的去除主要由膜过滤和紫外线消毒来完成。本试验所用的微滤膜孔径是 $0.22\ \mu\text{m}$,与细菌的尺寸比较接近,能截留一部分病原微生物,而紫外线消毒器能杀死通过膜孔的绝大部分细菌和病毒。在试验的第一阶段,对细菌总数进行了抽样检测,发现 MCR 出水的细菌总数能达到生活饮用水卫生规范(2001)的规定,结果见表 4。

2.5 膜比通量(Specific flux, SF)的变化

膜比通量以 20°C 时单位面积单位压力下的流量为评价指标,用公式表示如下:

$$SF = \frac{Q}{A \cdot \Delta P} = \frac{J}{\Delta P} \quad (1)$$

式中 SF —膜比通量, $\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m}$; Q —膜出水量, m^3/s ; ΔP —膜两侧压差, m ; A —膜过滤面积, m^2 ; J —膜通量, $\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$ 。

表 4 MCR 对细菌的去除情况

原水细菌总数(CFU/mL)			出水细菌总数(CFU/mL)		
平行样 1	平行样 2	平均值	平行样 1	平行样 2	平均值
6700	6300	6500	20	19	19.5
10000	8000	9000	42	16	29
4500	5000	4750	11	8	9.5
7600	7200	7400	28	9	18.5

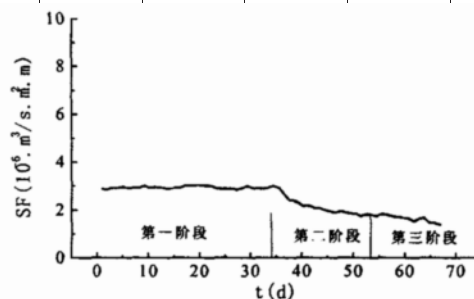


图 3 MCR 膜比通量的变化情况

膜比通量能间接反映膜阻力的变化和膜污染的情况。试验中连续监测了 MCR 比通量的变化情况,如图 3 所示。在用(1)式计算 MCR 的比通量时,没有修正水温对 Q 的影响, ΔP 中包含了管路系统的水头损失,故其值比 2.6.2 节中 SF 值小。

第一阶段,膜比通量不仅没有减少,局部反而有增大的现象。这是由于原水的水质较好,膜表面未形成滤饼层;而且膜浸泡在水中导致膜孔膨胀,使出水

表 3 温度、pH 值及 COD_{Mn} 的关系

试验阶段	温度 ($^\circ\text{C}$)	FeCl_3 投量 (mg/L)	PAC 投量 (mg/L)	pH 值		ΔpH 值	COD_{Mn} (mg/L)		COD_{Mn} 去除率(%)
				原水	出水		原水	出水	
第二阶段 (正常混凝)	10.3	30	40	8.08	7.92	0.10	13.54	5.15	62.0
	9.5			8.28	8.18	0.10	13.89	5.62	59.5
	5.4			8.16	8.04	0.12	13.43	5.92	55.9
	5.2			8.25	8.10	0.15	12.82	5.79	54.8
第三阶段 (强化混凝)	5.2	120	80	8.23	7.48	0.75	14.20	4.49	68.4
	5.1			8.23	7.50	0.73	14.67	4.47	69.5
	2.0			8.12	7.35	0.77	14.35	4.12	71.3
	1.9			8.24	7.47	0.77	13.89	4.17	70.0

流量增大,引起膜比通量增大。

第二和第三阶段,膜比通量下降较快。原因是由于更换水源,原水中的污染物较多,粒度与膜孔径接近的堵塞膜孔,粒度大于膜孔径的被膜截留,从而形成膜污染并出现滤饼层,导致膜阻力增大;曝气使膜分离器中形成气液两相流,PAC 均匀分散到水中,使滤饼层结构松散、不易加厚,膜阻力的增长比较缓慢,比通量的下降速率比较稳定。

第二和第三阶段的原水水质基本相同,PAC 和 FeCl_3 投量不同,但膜比通量的下降速率相差不大,说明 PAC 和 FeCl_3 投量的影响相对较小。第一阶段和第二、三阶段相比,原水水质及 PAC 和 FeCl_3 投量都不同,膜比通量的下降速率也明显不同;因此,原水水质是导致膜比通量下降的主要因素。

2.6 膜污染分析

膜污染的因素很多,大致可分为无机物的沉淀污染、有机物的吸附污染和微生物的胞外分泌物污染。本试验主要为无机物沉淀和有机物吸附。

2.6.1 膜的清洗

在累计处理水量为 172.2m^3 后,对膜进行了清洗。清洗分为物理清洗和化学清洗,详见表 5。

清洗顺序:自来水冲洗— $\text{pH}=2.36$ 的盐酸溶液浸泡 12h — $0.5\%\text{NaClO}$ 溶液浸泡 12h 。

将膜组件从反应器中取出,发现膜表面呈黑色,滤饼层结构松散,纤维没有粘在一起。原因是投加 PAC 后,污染物与 PAC 结合在一起被吸附到膜表面,有的 PAC 甚至成为污染物的核心,导致污泥絮体增大、粘性降低,从而改变了滤饼层的性质,与膜生物反应器中的情况类似^[4]。

膜组件用自来水清洗后,滤饼层很快脱落;膜表面未发现黑色污泥和红褐色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,并且纤维分散性能良好,纤维内部无泥柱形成,其颜色、光泽与新膜相差不大。盐酸和 NaClO 清洗后,膜的外观

2.6.2 膜清洗后 SF 的恢复情况

试验开始前,测试新膜的比通量。为了避免系统内管路造成较大的水头损失,用单个中空纤维膜经软管出水,其 $SF=7.04\times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{m}$ 。

第三阶段结束时,膜比通量下降到 $5.26\times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{m}$,为新膜的 74.6% ,清洗后 SF 可恢复情到新膜的 $91.0\%\sim 99.7\%$ 。

2.6.3 膜阻力分配

膜通量与膜阻力的关系:
$$J=\frac{\Delta P}{\mu\cdot R_t}\times 9800 \quad (2)$$

式中 μ —渗透液的粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; R_t —膜的总阻力, m^{-1} 。

本试验中,考虑到 MCR 的运行方式(每日将反应器内的混合液放空),反应器中的 SS 浓度不高,故浓差极化的影响可以忽略不计。

因此,
$$R_t=R_m+R_c+R_p \quad (3)$$

式中 R_m —纯膜阻力, m^{-1} ; R_c —滤饼层阻力, m^{-1} ; R_p —膜污染阻力, m^{-1} 。

利用式 (1) (2) (3),可计算出膜各部分的阻力,具体见表 6 和表 7。

2.6.4 膜污染分析

(1)从膜阻力的构成分析:在浓差极化的影响可以忽略不计的前提下,滤饼层和膜污染是导致膜比通量下降的主要因素(见表 6)。

(2)从膜污染的构成分析:膜污染的成分主要为无机可逆污染,不可逆污染和有机污染所占的比例很小(见表 7)。

(3)无机污染元素分析:盐酸清洗后,用原子吸收分光光度计对洗脱液中的元素 Fe、Ca 和 Mg 进行分析,将其含量折算到单位膜面积上,结果分别为 $73.6\text{mg}/\text{m}^2$ 、 $11.2\text{mg}/\text{m}^2$ 和 $8.98\text{mg}/\text{m}^2$,污染元素以 Fe 为主,与莫耀等的试验结果^[5]有所不同。

表 5 膜的清洗及 SF 的恢复情况

清洗方式	清洗剂及清洗方式	清洗时间(h)	清洗目的	清洗后的 SF ($10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{m}$)	SF 的恢复情况 (%)
物理清洗	自来水冲洗	0.5	去除膜表面的滤饼层	6.41	91.0
化学清洗	$\text{pH}=2.36$ 的盐酸溶液浸泡	12	去除膜表面及膜孔内的无机物	6.89	97.8
	0.5% 的 NaClO 溶液浸泡	12	去除膜表面及膜孔内的有机物	7.02	99.7

没有发生变化。

3 结论

表6 膜的总阻力分配情况

膜各部分阻力	阻力值 (10^{12}m^{-1})	占总阻力 R_t 的比例 (%)
纯膜阻力 R_m	1.382	74.6
滤饼层阻力 R_c	0.334	18.0
膜污染阻力 R_p	0.136	7.4
总阻力 R_t	1.852	100

一体化膜混凝反应器 MCR 安全可靠、结构紧凑、

表7 膜污染阻力分配情况

膜污染各部分阻力		阻力值 (10^{12}m^{-1})	占 R_p 的比例 (%)	占 R_t 的比例 (%)
可逆污染阻力	无机污染阻力	0.105	77.2	5.7
	有机污染阻力	0.027	19.9	1.5
不可逆污染阻力		0.004	2.9	0.2
膜污染阻力 R_p		0.136	100	7.4

机动性好、自备电源,是一种优良的水处理设备,可用于野外供水、野战饮水、突发事件时应急供水等情况;也可以根据实际需要,建成构筑物,适用于小规模水厂和工业给水。

MCR 集 FeCl_3 混凝、PAC 吸附、微滤和紫外线消毒于一体,停留时间短 ($\text{HRT}=52\text{min}$)。对 II 类和 V 类及劣 V 类地表水进行处理,采用合适的投药量,出水水质可以满足生活饮用水卫生规范 (2001) 的要求。

FeCl_3 混凝受温度的影响较小;采取强化混凝,同时加大 PAC 投量,对低温低浊水有良好的处理效果,而且膜比通量的下降速率也没有明显加快。

对膜进行物理化学清洗,膜比通量能恢复到新

膜的 99.7%。通过计算膜阻力,发现滤饼层和膜污染是导致膜比通量下降的主要因素,但它们的阻力之和仅占 25.4%;膜污染主要是无机可逆污染,无机污染元素主要是 Fe,污染程度为 $73.6\text{mg}/\text{m}^2$ 。

参考文献:

- [1] Thomas Lebeau, Claire Lelièvre, et al. Immersed-membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOCs removal[J]. Desalination, 1998, 117(1~3): 219-231.
- [2] Thomas Haider, Regina Sommer, et al. Genotoxic response of Austrian groundwater samples treated under standardized UV (254nm)-disinfection conditions in a combination of three different bioassays[J]. Wat Res, 2002, 36(1): 25-32.
- [3] 陈尧, 王向东. 紫外线消毒技术在污水处理中的应用[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(3): 49-51.
- [4] 罗虹, 顾平, 杨造燕. 投加粉末活性炭对膜阻力的影响研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(2): 1-4.
- [5] 莫耀, 黄霞, 吴金玲, 张力平. 混凝-微滤膜净水工艺的膜污染特征及其清洗[J]. 中国环境科学, 2002, 22(3): 258-262.

DEVELOPMENT AND STUDY OF THE INTEGRATED DEVICE FOR TREATING MICRO-POLLUTED SURFACE WATER BASED ON MICROFILTRATION PROCESS

ZHANG Guanghui, GU Ping

School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: An integrated device, based on microfiltration and coagulation process, was developed to treat micro-polluted surface water. Continuous raw water feeding and intermittent finished water drawing were adopted during the operation. It was found that there were good removals on turbidity, organic matters and bacteria with MCR. When proper dose is added into MCR, the finished water can meet the requirement of Sanitary Standard for Drinking Water Quality (2001). The resistance of cake layer and fouling was only 25.4% of the total membrane resistance after the operation from July to December 2002. The specific flux recovered to 99.7% of the initial value after the cleaning of the membrane.

Key words: micro-polluted surface water; MCR; membrane specific flux; membrane resistance; membrane fouling