

膜混凝反应器处理轻度污染地表水^{*}

张颖, 顾平, 谭丁

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:应用混凝-活性炭吸附-微滤工艺研究了轻度污染地表水处理. 实验结果表明, 该工艺能够对水中的浊度和有机物有效地去除, 对氨氮也有一定去除作用; 同时工艺流程简单, 停留时间短, 设备紧凑. 在进水浊度、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、 UV_{410} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值分别为34.8 NTU、19.86 mg/L、 0.214 cm^{-1} 、 0.022 cm^{-1} 和1.014 mg/L时, 出水平均值分别为0.7 NTU、5.89 mg/L、 0.085 cm^{-1} 、 0.002 cm^{-1} 和0.455 mg/L. 混凝在本工艺中可有效去除大分子有机物, 缓解膜污染; 投加粉末活性炭可以改善滤饼层结构, 维持膜通量, 并对TOC和FTHMPF的去除起到作用; 微滤可有效截留悬浮物质, 确保出水水质.

关键词:饮用水处理; 轻度污染地表水; 微滤; 混凝; 粉末活性炭

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0493-2137(2003)02-0187-05

Application of Membrane Coagulation Reactor to Lightly Polluted Surface Water Treatment

ZHANG Ying, GU Ping, Tan Ding

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

Abstract: The process, integrated with coagulation, powdered activated carbon adsorption, and microfiltration, was applied to treat lightly polluted surface water. The results showed that turbidity and organics in the raw water were removed efficiently, while ammonia nitrogen was also removed to some extent. In addition, the device is compact with short retention time and simple process. During the whole operation of PAC-MCR, the average turbidity, COD_{Mn} , UV_{254} , UV_{410} and $\text{NH}_3\text{-N}$ of raw water were 34.8 NTU, 19.86 mg/L, 0.214 cm^{-1} , 0.022 cm^{-1} and 1.014 mg/L respectively, while the data of the treated water were 0.7 NTU, 5.89 mg/L, 0.085 cm^{-1} , 0.002 cm^{-1} and 0.455 mg/L respectively. The affection of coagulation was to remove the organics with high molecular weights and alleviate the membrane pollution. The PAC adsorption would improve the structure of filtration cake so as to maintain the membrane flux, and it could also remove the TOC and FTHMPF; the microfiltration can remove the suspended solids and ensure the perfect quality of treated water.

Keywords: drinking water treatment; lightly polluted surface water; microfiltration; coagulation; powdered activated carbon

随着全世界范围内水资源危机的出现以及水源越来越严重的污染, 传统的给水处理工艺已无法满足人们的要求, 如何有效地处理轻度污染的水源, 成为人们日益关注的焦点. 为此, 在实验研究的基础之上^[1], 作者设计、研制并运转了一个车载一体化膜净水装置

(powdered activated carbon-membrane coagulation reactors, PAC-MCR), 其目的是在野战或突发自然灾害时, 利用轻度污染水源, 快速制备饮用水. PAC-MCR 与传统水处理工艺相比, 具有以下特点:

1) 占地面积小, 停留时间短 (水力停留时间约为

* 收稿日期: 2002-06-14.

基金项目: 天津市重点科技攻关基金资助项目 (013105211).

作者简介: 张颖 (1977—), 女, 博士研究生, zyn@163.com.

1.4 h),灵活机动;

2) 出水优质稳定,通过调节工艺参数,可适应不同水源,耐冲击负荷能力强;

3) 运行管理方便,可实现自动化控制;

4) 可在间歇/连续两种方式下运行,无需维持生物相活性。

1 实验材料与方法

实验装置的工艺流程如图 1 所示。PAC-MCR 分为混凝反应器与膜分离器两个部分,其体积大致相同。膜分离器内置膜组件 12 只,共 72 m^2 ,材质为聚偏氟乙烯(PVDF),膜孔径为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$,膜组件通过集水管连接,由出水泵抽吸出水。整个反应器的运行由逻辑继电器(LOGO! PG-CABLE)控制。PAC-MCR 自备发电机,结构紧凑,可以放置在吉普车上运输。

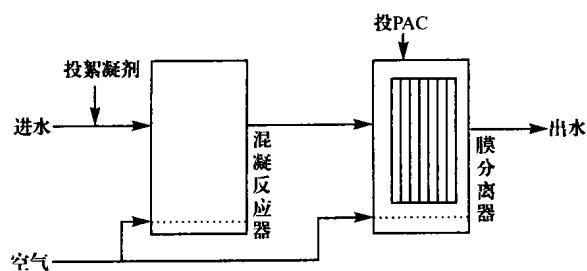


图 1 PAC-MCR 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of PAC-MCR process

实验原水取自天津大学青年湖。该水混浊,呈绿色,有腥臭味,可见大量滋生的藻类,主要水质参数见表 1。

表 1 原水水质

Tab. 1 Raw water quality

水质指标	范围	平均值
t/°C	20.2~28.4	24.5
浊度/NTU	7.5~113.3	34.8
pH 值	9.28~9.97	9.38
COD _{Mn} /(mg L ⁻¹)	5.49~31.77	19.86
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.160~0.361	0.214
UV ₄₁₀ /cm ⁻¹	0.010~0.078	0.022
NH ₃ -N/(mg L ⁻¹)	0.161~3.583	1.060

实验中膜净水器共运行 74 d。为了模拟野战使用,每天运行约 3 h。每天实验结束后,为了运输方便,将混凝反应器中的混合液排空。根据 PAC 消耗量、膜分离器排泥量的不同以及膜组件的更换情况,整个运行期间,可分为 3 个运行阶段,各阶段运行参数见表 2。

表 2 不同阶段 PAC-MCR 运行参数

Tab. 2 PAC-MCR operation parameters in different phase

试验阶段	运行时间/d	膜分离器排泥量/(L d ⁻¹)	气水比	PAC 消耗量/(mg L ⁻¹)	出水流量/(m ³ h ⁻¹)
1	1~11	50~80	13↑	57	0.65~0.72
2	12~27	500~600	13↑	30	0.68~0.80
3	28~74	500~600	13↑	30	0.50~0.90

2 实验结果及讨论

2.1 膜通量及出水流量的变化情况

在实验装置运行之前,对新膜组件做清水比通量实验,其比通量为 $29.67\text{ L}/(\text{h m}^2\text{ m H}_2\text{O})$;在运行第 2 阶段末期对同一个膜组件在相同条件下进行清水实验,其比通量未见明显下降。整个运行期间出水流量变化情况见图 2。

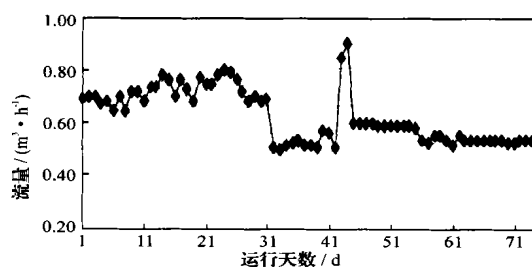


图 2 PAC-MCR 出水流量变化情况

Fig. 2 Flow of treated water of PAC-MCR

在实验运行的第一阶段及第二阶段(1~27d),出水流量波动较大,但无明显衰减;在第三阶段,由于频繁运输过程中的颠簸,造成了出水管路系统的损坏,对管路系统的维修又造成了膜的破损,使得出水浊度明显升高。因此,在实验运行的第 44 d,将膜净水器送至工厂,换掉破损最严重的 4 组膜。在更换新膜之后,出水流量一度有所回升,达到 $0.60\text{ m}^3/\text{h}$,但之后缓慢下降,最后出水流量稳定在 $0.54\text{ m}^3/\text{h}$ 左右。

在第三阶段更换 4 组新膜以后,出水流量仍未能恢复到最初的 $0.70\sim 0.80\text{ m}^3/\text{h}$,但其值却比第一、第二阶段稳定。作者推测是由于更换后新膜的透水量不如最初使用的膜,但因为实验条件所限,没有做更换后新膜的清水比通量实验。

在实验结束后,用清水冲洗膜表面,发现膜外观与新膜无显著差异,且膜纤维的分散性能良好,膜内没有形成泥柱现象。

2.2 对水质感官性状指标的改善情况

PAC-MCR 由于其膜截留作用,出水晶莹剔透,无色无嗅无味,感官性状良好。在给水处理中,对浊度监

测的意义已超过其本来的含义.有研究表明,浊度与 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和毛细色谱峰总面积均呈正相关^[2].尽管实验过程中由于前述的人为因素造成膜组件多处破损,但该装置对浊度的平均去除率为 97.20%,出水平均浊度为 0.7 NTU,符合国家生活饮用水卫生规范.图 3 为 PAC-MCR 进出水的浊度及去除率.

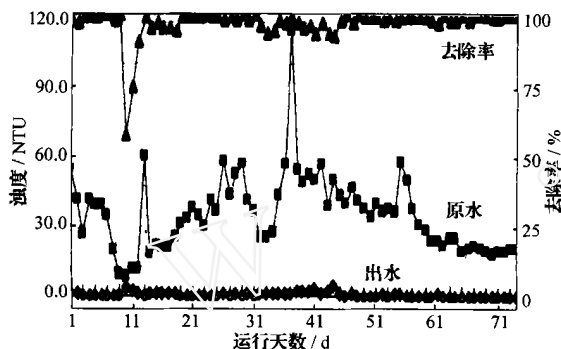


图 3 PAC-MCR 进出水浊度变化情况

Fig. 3 Turbidity of raw water and treated water of PAC-MCR

2.3 对 COD_{Mn} 的去除情况

在原水 COD_{Mn} 平均值为 19.86 mg/L 的情况下,出水 COD_{Mn} 平均值为 5.89 mg/L,其平均去除率达 70.32%.这说明 PAC-MCR 去除有机物的能力是很强的.进出水及反应器中 COD_{Mn} 变化情况如图 4 所示.

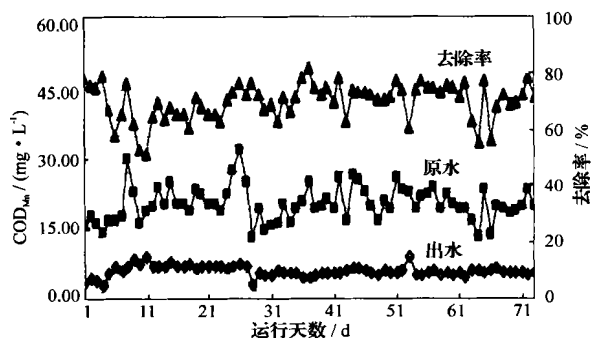


图 4 PAC-MCR 进出水 COD_{Mn} 变化情况

Fig. 4 COD_{Mn} of raw water and treated water of PAC-MCR

在试验运行第一阶段,去除率总体呈下降趋势,这与运行之初投加 PAC 有关.在运行的第 1 天,一次性加入 PAC 500 g,按高水位计算,膜分离器中 PAC 浓度为 0.75 g/L;此后 2 天一直未加炭,也未排泥,此间 PAC-MCR 混合液及出水 COD_{Mn} 一直上升;直到第 4 天加入 PAC 约 20 mg/L,同时膜分离器排泥约 50 L,此时

PAC-MCR 混合液及出水 COD_{Mn} 迅速下降,特别是出水 COD_{Mn} 仅为 2.94 mg/L.

这说明:1) 初期投加的 PAC 很快达到吸附平衡,不能进一步发挥吸附功能,去除混合液中的有机物,只能通过改善滤饼层结构减缓膜通量的衰减.所以,在运行中应通过每天适量投加 PAC,以吸附原水中小分子有机物.2) 原水中部分有机物在反应器中累积,造成混合液 COD_{Mn} 浓度上升,出水 COD_{Mn} 也随之上升,应采取适当排泥的方法来改善这个状况.第一阶段后期的运行中,开始每天加炭排泥,PAC 投量约为 30 mg/L,每天排泥 50~80 L.

在第二阶段,每天仍投加约 30 mg/L PAC,并且试验开始时先将膜分离器排空.虽然 PAC 投量的减少和原水 COD_{Mn} 的升高,使第二阶段出水 COD_{Mn} 平均值高于第一阶段,但其值稳定,无明显波动.

第三阶段是整个运行期间历时最长,也最稳定的阶段,其运行方式与第二阶段相同.

2.4 对 UV_{254} 的去除情况

芳香族化合物或具有共轭双键的有机化合物,在波长为 254 nm 处有吸收峰,因此, UV_{254} 对于测量水中天然有机物(如腐殖酸等)有重要意义,可作为总有机碳(TOC)及总三氯甲烷生成能(T-THMFP)的代用参数;并且 UV_{254} 还与水中三致物质(致癌、致畸、致突变)和消毒副产物(DBPs)前驱物有良好的相关性.

本次试验监测 UV_{254} 主要是为了利用 UV_{254} 作为 TOC 及 T-THMFP 的代用参数,以便快速简易地对水质进行监测.

图 5 是 PAC-MCR 运行过程中原水、出水及去除率变化情况.比较图 5 与图 4 可见两组曲线相关性良好,说明用 UV_{254} 作为 COD_{Mn} 的代用参数是可行的.

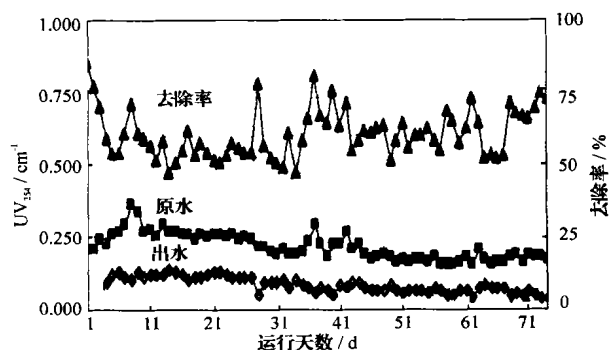


图 5 PAC-MCR 进出水 UV_{254} 变化情况

Fig. 5 UV_{254} of raw water and the treated water of PAC-MCR

应当注意,出水 UV_{254} 比原水平均降低 0.129 cm^{-1} ,而膜分离器混合液 UV_{254} 比混凝反应器混合液降低 0.039 cm^{-1} ,占整个去除 UV_{254} 的 30%. 尽管有机物在膜分离器中具有累积趋势,但其值仍比混凝反应器混合液明显降低,这说明投加 PAC 对于去除 UV_{254} 所代表的有机物作用显著.

2.5 对 UV_{410} 的去除情况

UV_{410} 主要反映水中具有较大共扼体系的有机化合物,如天然水体中大分子腐殖质等,它们是地表水中主要生色物质,因此 UV_{410} 与水体色度有良好的相关性^[4]. 图 6 所示为运行期间 PAC-MCR 对 UV_{410} 的去除情况.

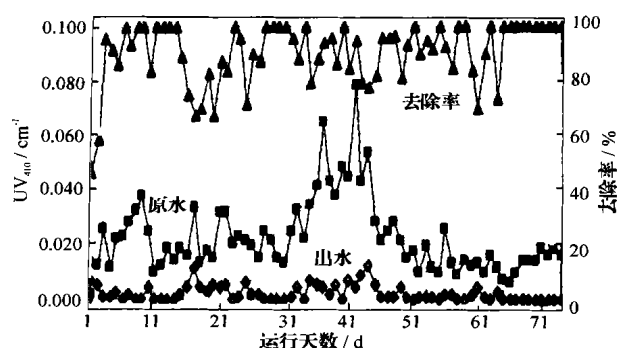


图 6 PAC-MCR 进出水 UV_{410} 变化情况

Fig. 6 UV_{410} of raw water and the treated water of PAC-MCR

可见, PAC-MCR 对 UV_{410} 的去除规律与 COD_{Mn} 和 UV_{254} 不同. 在运行开始几天,其去除率逐渐升高,而且在整个运行期间出水 UV_{410} 一直维持在一个较低水平 ($0.002\sim0.003\text{ cm}^{-1}$). 其原因是, UV_{410} 代表的大都是分子量很大的有机物,能够被微滤膜所截留. 试验开始阶段,新膜被逐渐污染,表面覆盖一层滤饼层,膜能截留住比膜孔径更小的有机物,故对 UV_{410} 的去除率升高. 此外, PAC-MCR 对 UV_{410} 的去除效果几乎不受排泥加炭的影响,推测是因为单纯的膜截留作用就能去除大部分 UV_{410} 所代表的有机物.

2.6 对 $NH_3\text{-N}$ 的去除情况

由于 PAC-MCR 中的生物量很少,而且混凝和 PAC 吸附对于 $NH_3\text{-N}$ 的去除能力有限,所以对 $NH_3\text{-N}$ 的去除成为 PAC-MCR 的一个弱点. 表 3 所示是进出水及 PAC-MCR 中混合液 $NH_3\text{-N}$ 浓度的平均值.

在整个工艺流程中, $NH_3\text{-N}$ 主要在膜分离单元中被部分去除,这是由于 MF 膜能将吸附 $NH_3\text{-N}$ 的大分

子有机物截留. PAC 吸附对去除 $NH_3\text{-N}$ 也起一定作用,但因 PAC 对于分子量小于 500 的物质几乎无去除作用,故 PAC 不直接吸附 $NH_3\text{-N}$,而吸附自身对 $NH_3\text{-N}$ 有吸附作用的分子量为 $500\sim3\,000$ 的有机物.

与以前小试相比,本次试验对氨氮的去除有所改善. 探究其原因,在小试中使用的是一体式反应器,絮凝剂与 PAC 同存于混合液中,彼此之间有吸附竞争,使总去除率有所下降. 而在 PAC-MCR 中,混凝与 PAC 吸附分别存在于两个反应器,在混凝反应器中,由于曝气时间较短 ($1\sim3\text{ min}$),原水中可能存在一些微生物,使氨化反应与硝化反应同时作用,表现为混凝混合液中 $NH_3\text{-N}$ 值与原水相比时高时低;但在 PAC 吸附单元中,由于混凝已经去除了一部分有机物, PAC 可以将大部分容量用于吸附混凝所难于去除的有机物,其中也包括一些本身吸附了 $NH_3\text{-N}$ 的有机物,这样使得总的去除效果有所改善.

表 3 各阶段 PAC-MCR 中 $NH_3\text{-N}$ 的平均值

Tab. 3 Average values of $NH_3\text{-N}$ in different phase of PAC-MCR

实验阶段	原水/ (mg L^{-1})	混凝反应器混合 液/(mg L^{-1})	膜分离器混合 液/(mg L^{-1})	出水/ (mg L^{-1})
第 1 阶段	0.922	1.131	1.631	0.531
第 2 阶段	0.756	1.041	0.995	0.369
第 3 阶段	1.124	1.037	0.903	0.466
整个运行期间	1.014	1.052	1.031	0.455

2.7 出水水质情况

PAC-MCR 进出水的水质情况及对污染物的去除率见表 4.

表 4 PAC-MCR 出水水质及去除率变化情况

Tab. 4 Treated water quality of PAC-MCR

水质指标	出水		去除率/%	
	范围	平均值	范围	平均值
浊度/NTU	0.0~4.0	0.7	57.33~100.00	94.03
$COD_{Mn}/(\text{mg L}^{-1})$	2.94~9.10	5.89	29.53~81.54	69.44
UV_{254}/cm^{-1}	0.029~0.140	0.085	46.81~85.64	60.52
UV_{410}/cm^{-1}	0.000~0.012	0.002	46.15~100.00	90.33
$NH_3\text{-N}/(\text{mg L}^{-1})$	0.000~1.925	0.455	5.26~100.00	55.57

3 各单元工艺在 PAC-MCR 中的作用

3.1 混凝反应的作用

混凝反应所起的主要作用如下:

1) 混凝对于分子量 $> 1\ 000$ 的有机物的平均去除率为 26.11%,说明混凝可有效去除原水中大分子有机物,其中包括 DBPs 前驱物。

2) 在混凝过程中,部分大分子有机物被去除,使后续 PAC 吸附单元可将大部分吸附容量用于去除小分子量有机物,两种单元工艺可取长补短,协同作用。

3) 有机物被絮凝剂吸附后,形成矾花被膜所截留,避免了有机物进入膜孔内部造成不可逆的污染。这样可以降低膜污染速率,提高膜通量。

3.2 投加 PAC 的作用

PAC 的主要作用:

1) 投加 PAC 可有效去除有机物,当一次性投入 PAC 500 g 后,对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率均明显高于平均值,分别为 77.82% 和 85.64%。

2) PAC 可以改善滤饼层的结构,并改变混合液中污泥的性状,从而维持膜通量,减缓膜污染的进程。

3) 投加 PAC 对于去除 UV_{254} 所代表的有机物作用最明显,PAC 吸附所去除的 UV_{254} 占总去除率的 30%。而 UV_{254} 可作为 TOC 及 T-THMPF 的代用参数^[8],这表明 PAC 对于 TOC 和 T-THMPF 的去除非常有效。

3.3 MF 膜的作用

在 PAC-MCR 中 MF 膜是控制出水水质最关键的一环,它是在出水前最后的净水单元工艺。在 PAC-MCR 中,MF 膜主要起到以下作用:

1) 有效控制出水浊度。在 PAC-MCR 工艺中,MF 膜是控制出水浊度的唯一工艺。实验中膜出水的浊度平均值为 0.7 NTU,完全达到了国家生活饮用水卫生规范。

2) 可显著降低出水中有机物浓度。实验监测的有机物指标 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和 UV_{410} 在膜分离器混合液中平均值分别为 20.67 mg/L、0.191 cm^{-1} 和 0.013 cm^{-1} ;而在出水中,以上三项有机物指标的平均值分别为 5.89 mg/L、0.085 cm^{-1} 和 0.002 cm^{-1} ,这说明 MF 膜的截留作用对于去除有机物是非常有效的。

3) 可有效降低出水中的氨氮。在膜分离器中,混合液 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均浓度为 1.031 mg/L,在出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均浓度为 0.455 mg/L,这是 MF 膜截留了一些能吸附 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的大分子物质的结果。

4) 减少工艺环节,减小 PAC-MCR 体积。由于用 MF 膜进行固液分离,代替了传统工艺中的沉淀池与滤池,从而减小了 PAC-MCR 的体积。这对于降低净水工艺的基建投资是非常有利的。

4 结 论

1) PAC-MCR 对于浊度的去除率最高,其平均值为 94.03%,最高时可达 100%。这充分显示了膜分离对于固体悬浮物的去除有非常好的效果。

2) PAC-MCR 对于有机物的去除率较高,尤其是对于大分子量有机物。在整个运行期间,对 COD_{Mn} 的平均去除率为 69.44%,对 UV_{254} 的平均去除率为 60.52%,对 UV_{410} 的平均去除率为 90.33%。

3) 尽管对于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除是 PAC-MCR 的一个弱点,但去除率仍可达 55.57%。

参考文献:

- [1] Mi Baoxia, Gu Ping, Yang Zaoyan. Application of hollow fiber MF membrane reactors to micro-polluted water treatment[A]. 21 Century International Symposium on Membrane Technology and Environmental Protection[C]. Beijing: The Membrane Industry Association of China, 2000. 18—21.
- [2] 吴启州. 饮水中有机污染物的危害及对策[J]. 水处理技术, 1997, 23(4): 240—244.
- [3] 王占生. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 25—27.
- [4] Andersen Dag O. Nature of natural organic mater (NOM) in acidified and limed surface waters[J]. Wat Res, 2000, 34(1): 266—272.
- [5] Galjaard G, Paassen Van J, Buijs P et al. Enhanced pre-coat engineering (EPCE) for micro- and ultrafiltration: The solution for fouling? [A]. Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production[C]. L'Aquila: Desalination Publications, 2000: 605—609.
- [6] Heesu Park, Kwang Ho C, Chung Hak L. Flux enhancement with powdered activated carbon addition in the membrane anaerobic bioreactor[J]. Separation Science and Technology, 1999, 34(14): 2781—2790.
- [7] Jae-Sok K, Chang Hak L, Hee Dong C. Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge[J]. Wat Res, 1998, 32(11): 3443—3449.
- [8] Shioyama M, Kawanishi T, Yokoyama S et al. Development of an advanced ceramic membrane filtration system combined with ozonation and powdered activated carbon treatment[A]. Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production[C]. L'Aquila: Desalination Publications, 2000: 283—288.