

混凝—低压膜联用工艺处理生活饮用水的研究进展

蒋绍阶, 郭庆彬

(重庆大学城市建设与环境工程学院三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 由于水源水质日趋恶化, 使得常规的水处理工艺无法满足人类对饮用水水质的要求, 膜技术分离效率高, 出水水质稳定。介绍和分析了混凝—低压膜联用工艺的特点和技术关键问题, 并指出了今后着重研究的重点。

关键词: 混凝预处理; 低压膜; 饮用水

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006 - 947X (2007) 02 - 0051 - 03

为保障人们的生活质量, 我国逐步提高了饮用水水质标准, 新增检测项目主要涉及有机物及其副产物等。但是水厂中普遍应用的传统常规水处理工艺是基于良好的水源水质条件和相对较低的饮用水水质标准, 其主要目的是去除浊度和细菌, 对有机物尤其是溶解性有机物的去除效果较差。

膜技术的分离效率高, 出水水质稳定, 同时具有流程短, 操作管理简单, 占地面积少的优点, 在水处理领域中有着广泛的应用, 被认为是当今获得优质安全饮用水的重要技术^[1]。其中, 微滤 (MF) 和超滤 (UF) 膜作为低压膜, 处理费用较节省, 成为研究热点。

1 MF和UF膜分离技术特点

MF和UF膜基于相同的分离原理, 即利用膜的“筛分”作用分离、截留水中绝大部分悬浮物、胶体和细菌。运行压力均较低, 仅为 70 ~ 200kPa, 它们的主要区别在于孔径不同, UF膜孔径范围在 0.001 ~ 0.1 μ m, 而MF孔径 > 0.1 μ m。

传统常规水处理工艺在过滤中污染物通过在滤料表面的吸附被去除, 是一种随机过程, 具有波动性; 微滤和超滤去除水中污染物是通过膜孔的直接筛除, 有极好的稳定性。同时, 相比传统常规水处理工艺, 膜过滤时间短, 仅需 10 ~ 20s, 因此所采用的膜过滤设备与其处理的水量的容积比较小^[2]。

2 联用工艺的影响因素

MF和UF膜分离技术应用于饮用水处理中的

最大障碍是原水中的有机污染物, 特别是溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 造成的膜污染会使膜压差上升或水通量下降, 导致频繁反冲洗甚至更换新膜, 提高了成本。防止膜污染的一个重要途径就是尽量减少进入膜组件的有机物含量, 因此, 如何减少膜组件进水中的溶解性有机物和腐殖酸等是膜应用于水处理中的关键问题。尽管混凝防止膜污染的作用和机理尚未研究清楚, 甚至存在矛盾之处, 但混凝工艺对水中胶体粒子和溶解性有机物的去除具有显著作用。混凝预处理对膜性能的影响非常复杂, 国内外的研究学者针对其影响因素进行了大量的研究, 取得一定成果。比如 Guigui C 等的研究表明 pH、混凝剂种类和混凝剂投加量等是影响混凝—UF工艺稳定运行的重要因素^[3]。

2.1 pH值对联用工艺处理效果的影响

有研究表明, 超过 90% 的 DOM 是有机酸和呈负电荷的物质组成, 而膜过滤过程中表面通常表现为负电荷, 增加电荷密度将增加膜与 DOM 之间的排斥力, 减少膜表面 DOM 的吸附, 而 DOM 的电荷密度与溶液中的 pH 值密切相关^[4]。有学者通过研究发现有机污染物的去除率取决于溶液的 pH 值, 并提出在混凝剂高投加量时, 溶液的 pH 值对混凝的效果影响更显著^[5]。DOM 电性主要由羧酸脂和酚类羟基官能团决定, 因为这些官能团在低 pH 条件下, 易释放质子, 反之亦然。因此, 在低 pH 值溶液中, 由于电荷密度较低, DOM 和膜之间的排斥力较小, 混凝作用效果较差, 导致混凝—膜处理效果不好。Jucker 和 Clark 通过 pH 值在 4 ~ 7 下腐殖酸和富里酸对聚矾 (PS) 和聚丙烯值吸附试验研究发现, 在低 pH 值下, 膜表面和腐殖酸物

收稿日期: 2006 - 07 - 17

作者简介: 蒋绍阶 (1965 -) 男, 副教授, 主要从事给水处理的理论与技术研究。

质表面的排斥力降低,并使得腐殖酸对膜吸附能力增强^[6]。Combe在对 DOM 吸附膜试验发现,随着 pH 值升高,吸附作用降低^[7];Yoon 等在 pH 值 4~10 下通过腐殖酸类物质对膜的吸附试验研究发现,在 pH 值为 6~7 时吸附作用最弱,认为低 pH 值时双电层间排斥力的减弱造成吸附作用增强,而在高 pH 值下,由于溶液中铝离子的吸附架桥作用,减弱了溶液中腐殖酸类物质对膜的吸附作用^[8]。

对于不同的水源水质, pH 值对膜性能的影响效果也不同。因此,采取混凝工艺作为膜预处理工艺时,通过改变进水的 pH 值以达到最优的混凝条件是非常重要的。

2.2 混凝剂种类对联用工艺处理效果的影响

水处理中的混凝剂有有机混凝剂和无机混凝剂等,铝盐和铁盐及其聚合物是水处理中应用最多的无机混凝剂。有研究表明,铁盐和铝盐对腐殖酸和富里酸的去除效果优于有机混凝剂^[9]。

无机混凝剂对于不同的水质其效果也不尽相同。Pikkarainen 等通过对 PAC、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等 4 种混凝剂对 UF 膜阻力的研究发现,铁盐相比铝盐混凝剂对相对分子量在 3000~5000D 的有机物 (MW) 去除效果更好,同时氯化铁处理效果相对硫酸铁效果更好;效果最差的为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;通过研究 4 种混凝剂对 MW 这类水质 NOM 去除效果顺序 $\text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{PAC} > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[10]。但是, Kerry James Howe 等^[5]通过试验证明,相比几种不同的混凝剂,其处理效果大致相同,在投加混凝剂的基础上,再投加阴离子助凝剂可以显著提高溶解性有机物去除效果。

2.3 混凝剂投加量对联用工艺处理效果的影响

混凝工艺防止膜污染的效果与混凝剂的投加量密切相关^[11],混凝形成的矾花尺寸和表面的电性会对膜通量形成影响^[12],过量的混凝剂会导致矾花细小以及表面带正电,从而使得膜表面形成的滤饼层密实,过滤阻力增大;而带正电荷的矾花会紧密地黏附在带负电荷的膜表面,在反冲洗时,通量恢复效果较差^[11];董秉直等用 PAC—UF 工艺处理微污染原水时,发现当 PAC 投加量在 8~20mg/l 时,效果较好,投加量为 8mg/l 时,膜通量最大;投加量为 4mg/l 和 25mg/l 时,不但膜通量较低,随着过滤进行,膜通量衰减很快,反冲洗膜通量恢复效果较差^[13]。然而,混凝对膜污染的影响因素非常复杂,针对不同的处理水质通过试验研究确定

最佳投药量对整个工艺处理效果具有重要意义。

3 混凝对联用工艺中低压膜性能的影响

董秉直等运用混凝—UF 膜工艺对同济大学校内河水进行研究发现,在直接过滤原水的情况下,膜通量迅速下降,且反冲洗后的膜通量恢复情况较差,说明 UF 膜受到污染;但在投加 50mg/l 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 后,膜通量得到很大提高,而且反冲洗后的膜通量恢复情况得到较大改善,说明混凝能够有效地防止膜污染,改善膜性能^[13]。类似结论在 Jeong - IK 等运用在线混凝预处理—MF 工艺研究中也得到证实,在投加 0~1.1mg/l 混凝剂的情况下,随时间增长,膜通量恢复比率 (J/Jo) 均呈缓慢平滑下降趋势;在反应器运行 50min 时,发现投加 1.1mg/l 混凝剂时, J/Jo 达到 0.7 左右,而在没有投加混凝剂的情况下, J/Jo 仅为 0.15 左右^[14]。

4 混凝—膜联用工艺机理研究

目前,有关混凝—膜联用工艺对混凝防止膜污染、改善膜性能的作用及相应的机理研究认识并不统一。很多学者通过试验研究肯定了混凝在联用工艺中防止膜污染、改善膜性能的作用和机理。天然水中有机物的相对分子量的大小对膜污染具有重要的影响。Kerry James Howe 等^[5]用不同分子量的亲水性超滤膜对水样进行预处理,发现相对分子量较大的有机物通过混凝预处理被去除,相对分子量约为 <20nm 且 >3nm 的溶解性有机物是造成膜污染的主要原因。通过 SEM 像面上的元素分析发现,在没有投加混凝剂的情况下,污染膜的表面观察到 10~30nm 的小颗粒 DOM;当投加混凝剂的情况下,大粒径的物质 (80~130nm) 丛生,并且随着混凝剂投加量的增加,膜面上的污染物质随着减少,据此他们推断认为小颗粒的 DOM 与膜的污染具有相关关系。类似的结果在其他研究中也有报道,如 Veronique 在进行混凝—膜组合工艺试验中,也认为高分子量 TOC 物质可以参与混凝,低分子量的部分会造成膜的污染;Carroll 等研究也表明,相对分子量较小的有机物造成最严重的膜污染^[15]。然而,也有学者认为较大分子量的有机物是造成膜污染的主要因素。Wei Y 等认为,相对分子量较大的有机物 (特别是腐殖酸类) 会造成严重的膜污染^[16];董秉直等也发现相对分子量 >1000 的有机物是造成膜污染的主要因素,而相对分子量 <1000 的有机物对膜污染的影响较小^[17]。

Kerry James Howe 等^[5]提出了小分子量 DOM 影响膜污染的机理,认为在投加混凝剂的情况下,

水中的胶体状物质表面的负电荷得到中和,降低了胶粒的 ζ 电位,而相对分子量大的胶粒比相对分子量小的胶粒更容易脱稳,从而在膜进水中的相对分子量较大的胶粒得到有效去除,由于胶粒表面的电性得到中和,和膜表面之间的排斥力降低,过滤过程中更容易吸附到膜表面和膜孔而污染膜。莫罹等在进行混凝—微滤膜处理河水的研究时,认为在混凝—微滤膜工艺中,大分子量的有机物因为混凝的作用而沉淀下来,较大分子量的有机物由于混凝的作用形成矾花,沉积在膜表面,而小分子量的可溶性物质,如腐殖酸类物质造成膜凝胶层污染^[16]。

5 结语

由于目前水源水质日趋恶化,使得常规的水处理工艺无法满足人类对饮用水水质的要求,随着混凝—膜联用工艺技术研究在饮用水领域中不断深入,混凝—膜技术工艺将得到发展与逐步完善,在水处理中发挥更积极的作用。

鉴于以前研究成果,对混凝预处理—膜联合工艺的研究重点将由防止膜污染和提高膜通量等现象转向混凝—膜联用工艺的理论研究以及该工艺的应用研究。研究重点: 混凝工艺防止膜污染的作用与机理; 混凝—膜联用工艺应用于生活饮用水处理中以及其经济学指标等。

参考文献:

- [1] 董秉直. 膜技术应用于净水处理的研究和现状 [J]. 给水排水, 1999, 25 (1) .
- [2] 孔繁钰. 膜分离技术处理微污染原水的研究进展 [J]. 重庆工业高等专科学校校报, 2004, 19 (1) .
- [3] Guigui C, Rouch J C, Durand - Bourlier L, et al. Pre - coagulation for microfiltration of an upland surface water [J]. Wat Res, 2004, 38 (1) .
- [4] Thuman, E.M. 1985. Organic Geochemistry of Natural Water. Boston, MA: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers.
- [5] Kerry James Howe. Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance [D]. Urbana: University of Illinois at Urbana - Champaign, 2001.
- [6] Jucker, C. and M.M. Clark. Adsorption of Aquatic Humic Substance on Hydrophobic Ultrafiltration Membranes. Journal of Membrane Science. 1994, 97.
- [7] Combe, C. E. Molis, P. Lucas, R. Riley and M.M. Clark. The Effect of CA Membrane Properties on Adsorptive Fouling by Humic Acid. Journal of Membrane Science. 1999, 154.
- [8] Yoon, S - H. Lee, K - J. Kim, and A. G. Fane. Effect of Calcium Ion on the Fouling of Nanofilter by Humic Acid in Drinking Water Production. Water Research, 32 (7) .
- [9] Kwang K J, Liu H C. Cross - flow microfiltration of aggregated substance particles [J]. Journal of Membrane Science. 2002, 201 (5) .
- [10] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [11] Pikkarainen A T, Judd S J, et al. Pre - coagulation for microfiltration of an upland surface water [J]. Wat Res, 2004, 38 (1) .
- [12] 阎昭辉, 董秉直. 混凝/超滤膜处理微污染原水的试验研究 [J]. 净水技术, 2005, 24 (6) .
- [13] 董秉直. 混凝对膜过滤的影响 [J]. 中国给水排水, 2002, 18 (12) .
- [14] 董秉直. 混凝处理防止膜污染的作用与机理 [J]. 环境科学学报, 2005, 25 (4) .
- [15] Jeong - IK Oh, et al. Influence of streaming potential on flux decline of microfiltration with in - line rapid pre - coagulation process for drinking water production. Journal of Membrane Science. 2005, 254.
- [16] Carroll T, King S, Gay S R, et al. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment [J]. Water Research, 2000, 34 (11) .
- [17] Wei Y, Andrew L Z. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34.
- [18] 董秉直. 混凝处理防止膜污染的作用与机理 [J]. 环境科学学报, 2005, 25 (4) .
- [19] 莫罹, 黄霞. 混凝—微滤膜净水工艺的膜污染特征及清洗 [J]. 中国环境科学, 2002, 22 (3) .

Study on Treating Domestic Drinking Water by Combining Coagulation with Low Press Membrane Process

J IANG Shao - jie, GUO Qing - bin

(Chongqing University, Chongqing 400045 China)

Abstract: The normal water treatment process cannot reach the drinking water requirement at present because of more and more serious water source pollution. The membrane technology is a kind of high efficiency and stable treatment method. The characteristics and key problems of using coagulation with low press membrane process as drinking water treatment process are presented as well as the study point in the future.

Key words: coagulation pretreatment; low press membrane; drinking water