

不同预处理/超滤工艺的除污特性及氯消毒效能

黄 静¹, 杨艳玲¹, 李 星¹, 奚璐璐¹, 李圭白²

(1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 研究了直接超滤、粉末炭/超滤、混凝/超滤三种工艺的除污特性和相应的氯消毒效能。结果表明: 三种超滤工艺的除浊率均能达到 99% 以上, 但直接超滤工艺对溶解性有机物、氨氮、氯消毒副产物前体物的去除效果较差。粉末炭/超滤和混凝/超滤工艺集合了超滤和预处理工艺的优良, 除污效能得到强化。由于微生物个体生长和挤压变形, 超滤膜后仍有少量菌落检出, 加氯 1.0 mg/L 后, 三种超滤工艺的出水水质在 48 h 内均优于国标要求; 粉末炭/超滤、混凝/超滤组合工艺均能降低氯消毒副产物生成势, 且对 HAAFP 的去除效果较 THMFP 的好。

关键词: 饮用水; 超滤; 粉末炭; 混凝; 氯消毒

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2012)01-0022-05

Pollutant Removal Characteristics and Chlorine Disinfection Efficiency of UF Processes

HUANG Jing¹, YANG Yan-ling¹, LI Xing¹, XI Lu-lu¹, LI Gui-bai²

(1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The pollutant removal characteristics and chlorine disinfection efficiency of three kinds of ultrafiltration processes such as direct ultrafiltration, powdered activated carbon (PAC)/ultrafiltration and coagulation/ultrafiltration were studied. The results show that the removal rate of turbidity by the three kinds of ultrafiltration processes can reach more than 99%. However, the removal efficiency of dissolved organic pollutants, ammonia nitrogen, chlorine disinfection by-products precursors by direct ultrafiltration process is poorer, PAC/ultrafiltration process and coagulation/ultrafiltration process combine the merits of ultrafiltration and pretreatment process, and their pollutant removal efficiencies are enhanced. Because of the growth and extrusion of microorganisms, there is still a small amount of super-colonies detected after membrane. But after adding chlorine of 1.0 mg/L, the effluent quality of these three processes is better than the national standard within 48 h. Both of the two UF combined processes can reduce the formation potential of chlorine disinfection by-products, at the same time, the removal efficiency of HAAFP in the two processes is better than THMFP.

Key words: drinking water; ultrafiltration; powdered activated carbon; coagulation; chlorine disinfection

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002, 2008ZX07422-005)

超滤膜几乎能将细菌、病毒、两虫、藻类以及水生生物全部去除,是保证饮用水微生物安全性的最有效技术,超滤膜工艺也因此被誉为第三代城市饮用水净化核心工艺^[1]。近年来随着膜技术的成熟、制膜成本的降低及膜性能的不断改良,超滤膜工艺已被逐步应用到水厂改扩建工程中。

超滤膜虽然具有强大的物理筛分截留能力,对颗粒物的去除效果好,但无法有效去除水中的有机物,必须通过膜前预处理工艺减少水中有机物含量^[2,3]。大量的研究表明,混凝沉淀能有效去除有机物并提高膜过滤通量^[4,5]。李星等^[6]发现,用混凝/砂滤作为超滤工艺的预处理单元对提高膜处理效率及防止膜污染是非常有效的;Joseph 等通过扫描电子显微镜观察发现粉末活性炭会在膜表面形成一层多孔状膜,它可以吸附水中有机物并将其去除。上述研究主要集中在组合工艺对水质的改善以及对膜污染的缓解两个方面,而对膜后微生物特性及超滤出水消毒安全潜力方面的研究并不多见。为此,对比研究了直接超滤与两种预处理/超滤组合工艺(粉末炭/超滤、混凝/超滤)的净化效果,并分析了出水的氯消毒安全性,旨在为实际大规模水厂中超滤工艺出水的安全化学消毒提供理论支持。

1 试验装置和方法

1.1 试验装置

试验装置见图1。超滤膜保持恒流运行,通量

为 10 L/(m²·h),超滤膜组件为 PVC 材质,公称孔径为 0.01 μm,膜面积为 0.067 m²。反应器通过可编程控制器(PLC)控制,连续运行,采用间歇曝气方式,一个膜滤周期为 10 min(抽吸 8 min、停抽曝气 2 min),曝气强度为 20 m³/(m²·h),水力停留时间为 40 min。采用同一装置平行运行三种超滤工艺,分别为:直接超滤工艺、采用粉末炭吸附及生物预处理的粉末炭/超滤工艺、以混凝为预处理手段的混凝/超滤组合工艺(分别记作 1[#]、2[#]和 3[#])。其中,混凝剂采用聚合氯化铝,投加量为 6 mg/L;粉末炭为木质,约 200 目,投加量为 0.5 g/L。

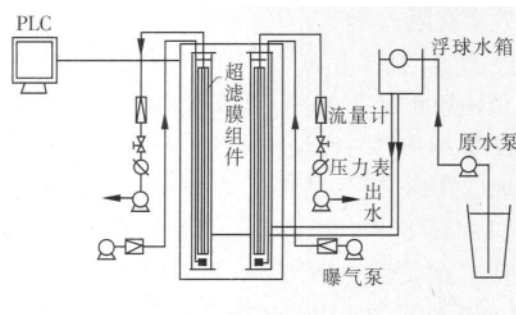


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of test device

1.2 原水水质

试验采用自配水,加入一定量的腐殖质和氨氮,模拟某高氨氮、微量有机污染的低浊度湖库水源水。试验期间的水质见表1。

表1 原水水质

Tab.1 Raw water quality parameters during test

项目	浊度/ NTU	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	DOC/ (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	THMFP/ (μg·L ⁻¹)	HAAFP/ (μg·L ⁻¹)	细菌总数/ (CFU·mL ⁻¹)	总大肠菌群/ (CFU·100 mL ⁻¹)
数值	15~20	1.0~2.0	2.5~4.0	0.035~0.059	60~85	35~66	10 ² ~10 ³	10 ⁵ ~10 ⁶

1.3 分析方法

浊度:哈希 2100 台式浊度仪;氨氮:纳氏试剂分光光度法;DOC:岛津 TOC 测定仪;UV₂₅₄:紫外可见分光光度计。

对试剂瓶预先清洗灭菌,取反应器出水,加入一定量消毒剂避光反应一段时间(0.5、24、48 h)后,加入一定量的无菌中和剂(0.1%的 Na₂S₂O₃)终止消毒。其中,细菌总数采用平板计数法测定,总大肠菌群采用膜滤法测定,消毒剂余量采用 Hach DR/2800 可见分光光度计实时检测。

采用 UFC 法^[7]测定消毒副产物生成势,基本操作方法:取待测水样,投加 2 mL、pH 值为 8 的硼酸

缓冲溶液,再向 6 个 100 mL 玻璃瓶中各加 75 mL 水样。分别按 TOC 浓度的 1.8、2、2.5 倍投加 pH 值为 8 的次氯酸钠溶液,每个投量加 2 瓶,添加水样至注满玻璃瓶,不留气泡,摇晃均匀。在 20℃ 条件下培养 24 h 后,测定 3 种投加量下的余氯情况,取余氯含量在(1.0±0.4) mg/L 的水样作为测定样,以此投加量投加的另一瓶样测定消毒副产物生成势。

2 结果及分析

2.1 对浊度的去除效果

浊度不仅是感官性分析指标,同时也常被认为是微生物指标。三种超滤工艺对浊度的去除效果均非常好,在原水浊度为 16.7 NTU 的条件下,出水浊

度分别为0.1、0.09、0.08 NTU,可以认为投加粉末炭和聚铝并不影响工艺对浊度的去除,三种工艺的除浊率均维持在99%以上,分别为99.40%、99.46%和99.52%。根据国内外实践经验,当浊度控制在0.1 NTU以下时,出水微生物风险会大大降低。因此,超滤及其组合工艺可以在一定程度上控制出水的微生物风险。

2.2 对溶解性有机物的去除效果

水源水中的有机物可以分为溶解性有机物和非溶解性有机物。非溶解性有机物在混凝、沉淀、过滤过程中即可得到有效去除,但其对溶解性有机物的去除效果有限。

经测定,直接超滤对DOC的去除效果有限,DOC值由原水的3.55 mg/L降低至3.02 mg/L,去除率仅为14.93%;而经粉末炭/超滤、混凝/超滤工艺处理后,DOC值分别降至2.35、2.09 mg/L,去除率分别为33.80%、40.13%。可以推算出粉末炭对去除DOC的贡献为18.87%,聚铝的贡献为25.2%,可见,在活性炭的吸附和生物降解作用、聚铝的混凝作用下,DOC的去除效果得到提高,其中聚铝的混凝作用略大于粉末炭吸附的。

UV₂₅₄反映了水中具有共轭双键结构的有机物的含量,大量研究表明,UV₂₅₄与氯消毒副产物生成势有一定的相关性。三种超滤工艺对UV₂₅₄的去除效果见图2。

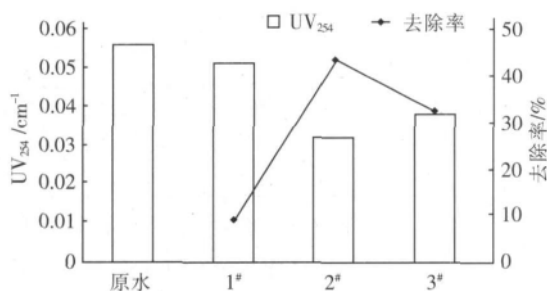


图2 三种超滤工艺对UV₂₅₄的去除效果

Fig. 2 Removal efficiency of UV₂₅₄ in three processes

由图2可以看出,对UV₂₅₄的去除效果排序为:粉末炭/超滤>混凝/超滤>直接超滤。直接超滤对UV₂₅₄的去除可能是通过膜丝表面滤饼层的吸附和生物作用,由于其滤饼量有限,对UV₂₅₄的去除效果也受到限制。在膜池中加入粉末炭和聚铝后,生物同化作用和吸附作用均得到强化,粉末炭的吸附能力较聚铝强,尤其对以紫外吸光度表征的有机物去

除效果明显^[8]。因此可以认为,粉末炭和聚铝均能在一定程度上弥补超滤对溶解性有机物去除效果的不足,且粉末炭/超滤工艺优于混凝/超滤工艺。

2.3 对氨氮的去除效果

超滤膜对氨氮等小分子物质的截留能力有限,直接超滤工艺对氨氮的去除率仅为6.92%。而氨氮是导致水体富营养化的主因之一,且出水氨氮浓度较高易导致管网水质的生物稳定性变差。因此,欲提高对氨氮的去除效果,超滤工艺必须与预处理工艺组合使用。

在进水氨氮平均为1.59 mg/L的情况下,经粉末炭/超滤工艺与混凝/超滤工艺处理后分别降至1.01和1.0 mg/L,去除率分别为36.48%、37.11%。经分析可能是膜池中积累了一定量的硝化菌^[9],一定程度上提高了对氨氮的去除效果,且两种工艺对氨氮的去除效果相差不大。

2.4 对微生物的去除效果

试验结果表明,三种工艺对细菌总数、总大肠菌群均具有较好的去除能力,可以实现对大肠菌群的完全截留,对细菌总数的去除率也能达到99%以上。分析认为微生物体具有生物活性,随生长阶段的不同其大小也会发生变化^[10],且在一定条件下还会发生挤压变形^[11],进而穿透膜组件。而大肠杆菌为0.5~3 μm,远大于超滤膜孔径,主要是机械筛分形成滤饼进而被去除^[12]。所以,超滤膜对其截留效果较好。预处理工艺对微生物的去除作用体现得不明显,不同工艺的差别不大。

2.5 液氯消毒效果

分别向三种工艺出水中加氯为1.0 mg/L,从控制微生物再生、消毒剂余量及消毒副产物生成势三个方面评价出水的氯消毒安全性。

2.5.1 对微生物的控制效果

由于有少量的菌落在超滤膜后检出,且超滤的物理截留不具有持续消毒能力,所以对超滤膜出水进行消毒是必要的。表2反映了对三种超滤工艺出水加氯消毒后不同取样时间的微生物再生长情况。

三种工艺在加氯消毒0.5 h后均无菌落检出,24 h时直接超滤工艺检出细菌总数为2 CFU/mL,48 h时细菌总数分别为15、9、8 CFU/mL;超滤工艺对总大肠菌群的截留效果优于细菌总数,只有在加氯消毒48 h后,才有少量总大肠菌群被检出。可见,在超滤膜后加少量的氯消毒剂即可长时间满足

饮用水的微生物学指标要求,在保障水质微生物安全性的同时,也保证了水质的化学安全性。

表 2 三种超滤工艺的液氯消毒持续灭菌效果对比

Tab. 2 Comparison of continued chlorine disinfection effect in three processes

项目	细菌总数/(CFU·mL ⁻¹)			总大肠菌群/(CFU·100 mL ⁻¹)		
	0.5 h	24 h	48 h	0.5 h	24 h	48 h
1 [#]	0	2	15	0	0	2
2 [#]	0	0	9	0	0	0
3 [#]	0	0	8	0	0	2

2.5.2 余氯衰减

图 3 为三种超滤工艺出水加氯消毒后不同取样时间的消毒剂余量。

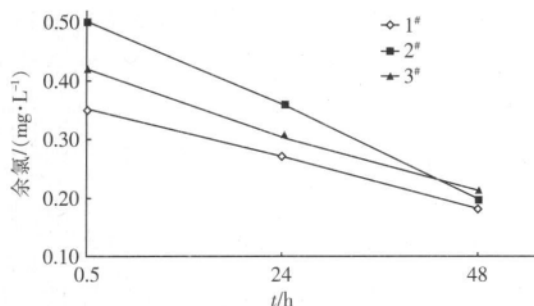


图 3 三种超滤工艺加氯 1.0 mg/L 后的余氯衰减情况

Fig. 3 Chlorine decay condition after adding 1.0 mg/L in three processes

可以看出,氯消毒剂均呈线性衰减。三种工艺的耗氯量为:直接超滤>混凝/超滤>粉末炭/超滤。可能的原因在于直接超滤工艺对溶解性有机物、氨氮等的去除效果不明显,这些物质增加了氯消毒剂的消耗,而粉末炭/超滤工艺与混凝/超滤工艺出水中的耗氯物质较直接超滤工艺的少,耗氯量低,故余氯量维持在较高的水平。加氯 48 h 后,直接超滤、混凝/超滤、粉末炭/超滤三种工艺的余氯值基本持平,分别为 0.18、0.21、0.20 mg/L,可以持续抑制微生物繁殖。

2.5.3 消毒副产物生成势对比

消毒副产物前体物主要为天然水体中的腐殖质、藻类及其胞外物。不同超滤工艺出水的三卤甲烷生成势 (THMFP)、卤乙酸生成势 (HAAFP) 见图 4。原水的 THMFP 和 HAAFP 分别为 84 和 54.5 $\mu\text{g/L}$,经直接超滤后二者分别降至 72.3 $\mu\text{g/L}$ 和 48.2 $\mu\text{g/L}$,去除率分别为 13.93% 和 11.96%。粉末炭/超滤工艺与混凝/超滤工艺对消毒副产物生成

势的去除效果相当,对 THMFP 的去除率分别为 37.14% 和 36.67%,对 HAAFP 的去除率分别为 50.46% 和 52.48%,两种组合工艺对 THMFP 的去除效果较 HAAFP 的差。Joseph 认为生物降解作用更利于 HAAFP 的去除,可能是组合工艺的载体上聚集了一定量的微生物。此外,由于 HAAFP 主要由小分子有机物组成,聚铝的混凝沉淀作用也一定程度上提高了对 HAAFP 的去除效果而 THMFP 主要依靠吸附作用去除,粉末炭和聚铝絮体较大的比表面积,使其对 THMFP 的去除效果优于直接超滤。

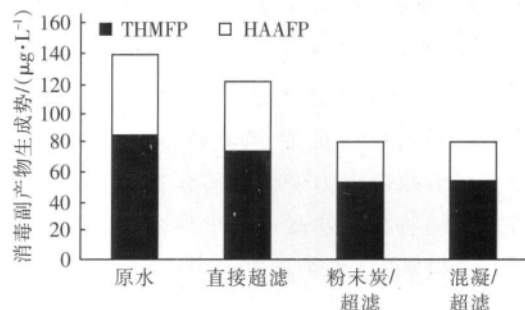


图 4 不同超滤工艺 THMFP、HAAFP 的对比

Fig. 4 Contrast of THMFP and HAAFP in different UF processes

3 结论

① 三种超滤工艺均能将出水浊度控制在 0.1 NTU 以下,去除率高于 99%,预处理工艺对出水浊度并无影响。

② 超滤与预处理工艺联用能在一定程度上提高对溶解性有机物、氨氮、消毒副产物前体物的去除效果,即粉末炭和聚铝的吸附降解作用使组合工艺对上述物质的去除得到明显增强。

③ 超滤膜对微生物的截留效果较好,但微生物的生长变化和挤压变形会使膜出水中存在少量的细菌,需要辅以后续消毒工艺。加氯 1.0 mg/L 后,三种水样在避光静置 48 h 内微生物指标仍符合国标要求,且余氯均维持在较高的水平,可保障长距离输配水过程中水质的微生物安全性;两种预处理工艺均能降低氯消毒副产物生成势,其中对 HAAFP 的去除效果较 THMFP 的效果好。

参考文献:

- [1] 李圭白,杨艳玲.第三代城市饮用水净化工艺——超滤为核心技术的组合工艺[J].给水排水,2007,33(4):1-6.

(下转第 30 页)

件下,水力负荷增加到 $8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时依然能够取得良好的反硝化效果。

参考文献:

- [1] Chai Chao, Yu Zhiming, Shen Zhiliang, *et al.* Nutrient characteristics in the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea before and after impoundment of the Three Gorges Dam [J]. *Sci Total Environ* 2009, 407 (16): 4687–4695.
- [2] Schoeman J J, Steyn A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa [J]. *Desalination*, 2003, 155(1): 15–26.
- [3] Peel J W, Reddy K J, Sullivan B P, *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate in water [J]. *Water Res*, 2003, 37 (10): 2512–2519.
- [4] Li Miao, Feng Chuanping, Zhang Zhenya, *et al.* Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method [J]. *J Hazard Mater* 2009, 171(1/3): 724–730.
- [5] Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin [J]. *Desalination*, 2007, 206(1/3): 560–567.
- [6] Matos C T, Velizarov S, Crespo J G, *et al.* Simultaneous removal of perchlorate and nitrate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept [J]. *Water Res* 2006, 40(2): 231–240.
- [7] Sahli M M A, Annouar S, Mountadar M, *et al.* Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and electrodialysis [J]. *Desalination* 2008, 227 (1/3): 327–333.
- [8] Hosseini S M, Ataie-Ashtiani B, Kholghi M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column [J]. *Desalination* 2011, 276(1/3): 214–221.
- [9] Vymazal J. The use constructed wetlands with horizontal subsurface flow for various types of wastewater [J]. *Ecol Eng*, 2009, 35(1): 1–17.
- [10] 王凯军, 徐晓鸣. 丝状菌污泥膨胀理论分析 [J]. *中国给水排水* 2001, 17(3): 48–51.
- 作者简介: 高建文(1985–), 男, 山东东营人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制。
E-mail: jwgao116@sjtu.edu.cn
责任作者: 何圣兵
收稿日期: 2011–09–26
- ~~~~~
- (上接第25页)
- [2] 罗旺兴, 李凯, 梁恒, 等. 二次在线混凝对浸没式超滤膜性能的影响 [J]. *中国给水排水* 2011, 27(9): 1–4.
- [3] 许航, 陈卫, 袁哲, 等. 超滤膜与不同处理工艺组合处理湖泊水的中试研究 [J]. *土木建筑与环境工程*, 2010, 32(3): 149–154.
- [4] Guigui C, Rouch J C, Durand-Bourlier L, *et al.* Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production [J]. *Desalination*, 2002, 147(1/3): 95–100.
- [5] Park K, Lee C H, Choi S J, *et al.* Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system for drinking water production [J]. *Desalination*, 2002, 145(1/3): 237–245.
- [6] 李星, 张琳琳, 杨艳玲, 等. 不同预处理对超滤膜去除有机物效果的影响 [J]. *北京工业大学学报* 2007, 33 (12): 1305–1308.
- [7] 陶辉, 李星, 杨艳玲, 等. 用 UFC 方法评价对消毒副产物前质的去除效果 [J]. *中国给水排水* 2006, 22 (23): 39–46.
- [8] 杨忆新, 刘文君, 尹艳敏. 超滤/粉末活性炭组合工艺深度处理黄河源水 [J]. *中国给水排水* 2010, 26 (15): 48–53.
- [9] 张捍民, 张锦, 王宝贞, 等. 粉末活性炭与超滤膜联用去除饮用水中污染物的研究 [J]. *哈尔滨建筑大学学报* 2002, 34(3): 60–64.
- [10] 陆九芳, 李总成, 包铁竹. 分离过程化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [11] 徐建英. 水消毒处理中膜技术的应用 [J]. *环境污染治理技术与设备* 2001, 2(2): 86–89.
- [12] 蒋绍阶, 石长恩, 江志贤. 膜过滤技术用于饮用水消毒可行性探讨 [J]. *重庆环境科学* 2003, 25(4): 52–54.
- 作者简介: 黄静(1986–), 女, 河南林州人, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水安全保障技术。
电话: 13811686436
E-mail: huangjing_01@emails.bjtu.edu.cn
通讯作者: 杨艳玲
收稿日期: 2011–07–15