

超滤膜技术组合工艺对饮用水氯消毒的生物稳定性试验

李春敏,李 星,杨艳玲,郭 栋,郭利霞,相 坤,安东子

(北京工业大学建筑工程学院,北京 100124)

摘 要 以某水库微污染水源水为试验水样,比较了以超滤为核心的不同组合工艺的净水效果,考察了各组合工艺出水氯消毒对异养菌的灭活效果、持续消毒能力,研究了余氯的衰减、消毒副产物的生成以及对水质生物稳定的影响,从生物安全性和化学安全性两个方面对不同超滤组合工艺出水氯消毒安全性进行综合评价。结果表明,混凝沉淀-粉末活性炭-超滤组合工艺具有最佳的净水效果:该工艺能 100 % 的去除水中的细菌总数、大肠杆菌,持续消毒能力强,72 h 后水中余氯量为 0.5 mg/L,对细菌总数、大肠杆菌的去除率仍为 100 %,且 HPC 小于 100 CFU/mL,符合生活饮用水卫生标准,消毒副产物的生成量控制在 10 μ g/L 以下,出水 AOC 含量低于 100 μ gac-C/L,符合氯化消毒生物稳定性的要求。

关键字 超滤膜 粉末活性炭(PAC) 可同化有机碳(AOC) 消毒副产物(DBPs)

中图分类号 :TU991.2

文献标识码 :A

文章编号 :1009-0177 (2012) 01-0016-05

Experiments with Different Combinations of Ultrafiltration Membrane Technological Processes for Biological Stability of Chlorine Disinfection in Drinking Water Treatment

Li Chunmin, Li Xing, Yang Yanling, Guo Dong, Guo Lixia, Xiang Kun, An Dongzi

(Beijing University of Technology, Institute of Architectural Engineering, Beijing 100124, China)

Abstract Using a reservoir's micro-polluted water as the test water sample, compared the effects between different ultrafiltration combinations process, investigated chlorine disinfection effect on the inactivation of heterotrophic bacteria and continuous disinfection capability, studied residual chlorine decay, the concentration of disinfection by-products and biological stability, comprehensively evaluated the safety of chlorine disinfection about bio-security and chemical safety. The results show, coagulation-powder activated carbon-ultrafiltration has the best effect, which can remove 100 % total bacteria and E.coli. It has strong continued disinfection capability, after 72 h the amount of residual chlorine in water is 0.5 mg/L, the total bacteria and E. coli removal rate is still 100 %, and HPC is less than 100 CFU/mL, meeting drinking water health standards. Its THMs concentration is under 10 μ g/L, AOC is lower than 100 μ gac-C/L, consistent with the requirements of biological stability of chlorination.

Keywords ultrafiltration membrane powder activated carbon (PAC) assimilable organic carbon (AOC) disinfection by-products (DBPs)

以超滤为核心的新一代饮用水净化工艺是近年发展起来的一种新型工艺,其显著优点是能有效去除水中的悬浮物、细菌、病毒和部分大分子有机物^[1-3]。该工艺越来越多的用于城市水厂中。但是,超滤截留的主要是大分子有机物,而对于小分子有机物的截留率有限^[4]。所以,对受有机物污染严重的原

水,要去除水中有毒害的有机污染物,需要将超滤与去除有机物的技术进行组合运用。目前,研究比较多的超滤组合工艺主要包括混凝-超滤、活性炭-超滤、混凝-活性炭-超滤等组合工艺。混凝使小分子有机物结合成微絮凝体,这些微絮凝体通过超滤膜时被截留,从而有效地去除了水中可凝聚小分子有机物和大分子有机物^[5]。粉末活性炭对低分子有机物有较好的吸附作用,将其跟超滤结合在一起,不仅能大大提高对有机物的去除率,而且可以有效缓解膜污染^[6-7]。

某水厂以有机物含量高、藻类污染严重的微污染水为水源,通过常规的处理工艺并不能有效去除

[收稿日期] 2011-06-11

[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)

[作者简介] 李春敏 (1983-),女,硕士研究生,主要研究方向为饮用水保障技术。电话:13811686344;
E-mail:lichunmin1219@126.com。

[通讯作者] 李星,电话:13911887848 E-mail:lixing@bjut.edu.cn。

致病微生物及有机污染物,滤后出水采用氯消毒存在微生物及化学风险。针对上述问题,本试验选用四种不同的超滤组合工艺对水厂原水进行处理,比较了超滤为核心的不同组合工艺的净水效果,考察了各组合工艺出水氯消毒对异养菌的灭活效果、持续消毒能力,研究了余氯的衰减、消毒副产物的生成以及对水质生物稳定性的影响,从生物安全性和化学安全性两个方面对不同超滤组合工艺出水氯消毒安全性进行综合评价。

1 试验材料和方法

1.1 原水水质

试验原水取自某水库原水,原水浊度在 13.3~20.0 NTU,平均值为 16.65 NTU; COD_{Mn} 值在 3.09~4.26 mg/L,平均值为 3.68 mg/L; UV_{254} 值在 0.045~0.055 cm^{-1} ,平均值为 0.050 cm^{-1} 。

1.2 试验装置及内容

本试验选择水厂常规工艺和三种不同超滤组合工艺。工艺 I 混凝沉淀-V 型滤池;工艺 II 混凝沉淀-V 型滤池-超滤;工艺 III 混凝沉淀-超滤;工艺 IV 混凝沉淀-粉末活性炭-超滤。其中,超滤膜组件装置图如下:

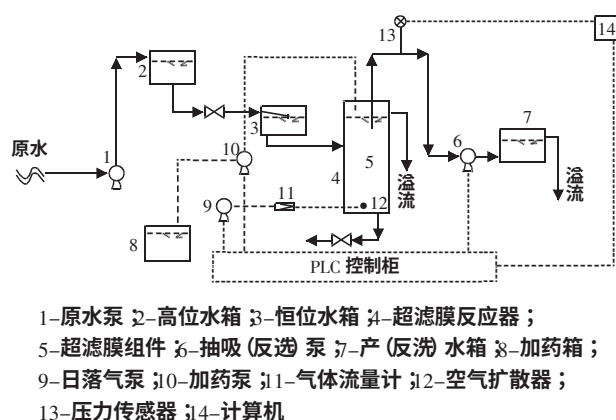


图 1 超滤膜集成装置流程图

Fig.1 Ultrafiltration Membrane Integration Devices

本试验中,所用膜组件为束状中空纤维膜,聚氯乙烯(PVC)材质,膜孔径 0.01 μm ,膜通量 10 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。膜组件直接浸入在反应器中,进水通过恒位水箱进入到反应器中,出水通过抽吸泵直接从膜组件中抽出。在膜组件和抽吸泵之间设置真空表,监测跨膜压差(TMP)。空气泵连续向反应器内曝气以提供溶解氧、进行搅拌混合并清洗膜丝表面。

1.3 分析仪器及方法

浊度采用 Turb550 型浊度仪测定; COD_{Mn} 采用

酸性高锰酸钾法测定; UV_{254} 采用 TU-1800 型紫外可见分光光度计测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;亚硝酸盐氮采用重氮偶合分光光度法测定;消毒副产物采用气相色谱法测定,气相色谱仪为安捷伦 GC6890N 型;总大肠菌群采用滤膜法检测;用平板计数法测定细菌总数;余氯采用便携式 S-CL501 五参数快速测定仪;水中 AOC 采用改进了的先后接种法^[8],产率系数采用自行测得的数据: $Y(\text{P17})=1.7\times 10^7 \text{ CFU}/\mu\text{gac-C}$, $Y(\text{NOX})=2.96\times 10^7 \text{ CFU}/\mu\text{gac-C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 各组合工艺净水效果

不同组合工艺出水常规指标如表 1 所示。由表 1 可看出,增加超滤工艺的出水浊度明显低于未加超滤的。水的浊度主要是由水中的悬浮颗粒、胶体、微生物引起的,超滤膜通过其物理筛分作用,能有效降低出水浊度,相比常规工艺有明显的优势。

混凝沉淀-V 型滤池、混凝沉淀-V 型滤池-超滤、混凝沉淀-超滤工艺对 UV_{254} 几乎没有去除率,而加了粉末活性炭工艺, UV_{254} 明显降低,去除率达 64%,可见 UV_{254} 的去除是由于活性炭的吸附作用。各工艺对 COD_{Mn} 都有一定去除,而超滤膜与粉末活性炭的组合工艺去处效果最佳,去除率达到 57.9%。

各工艺对氨氮都有一定的去除,混凝沉淀-V 型滤池-超滤与混凝沉淀-超滤工艺对氨氮的去除率接近,且优于混凝沉淀-V 型滤池工艺,相比较,加了粉末活性炭的工艺对氨氮的去除效果最为明显,这是由于本试验超滤膜反应器中连续曝气,这就形成了兼有以超滤膜为载体的生物接触氧化池,加有粉末活性炭的组合工艺则兼有一定程度上的膜生物反应池 MBR 的功能,增加了氨氮转化成亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的作用。由上述试验结果可知,混凝沉淀-粉末活性炭-超滤工艺的各项常规指标均优于其他三种工艺,如表 1 所示。

2.2 各组合工艺出水余氯量

图 2 是各组合工艺出水余氯随接触时间的衰减曲线。初始加氯量均为 2.0 mg/L。可以看到,四种工艺出水余氯衰减趋势均先快后慢,其中混凝沉淀-粉末活性炭-超滤工艺出水的余氯量衰减最缓慢,72 h 后水中余氯量为 0.5 mg/L,仍然符合生活饮用水卫生标准。氯的衰减主要是由于对微生物的灭活,有机物的氧化分解,以及自身的分解引起的^[9]。可见,粉末活性炭对有机物有很好的吸附作用,从而

表 1 各组合工艺出水常规指标

Tab.1 Effluent Index of Different Water Treatment Processes

水质 指标	浊度 /NTU	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	COD _{Mn} /(mgO ₂ ·L ⁻¹)	氨 氮 /(mg·L ⁻¹)	亚硝酸盐氮 /(mg·L ⁻¹)
工艺 I	0.40	0.048	2.17	0.127	0.012
工艺 II	0.09	0.046	1.91	0.116	0.011
工艺 III	0.09	0.046	1.82	0.116	0.003
工艺 IV	0.08	0.018	1.55	0.099	0.002

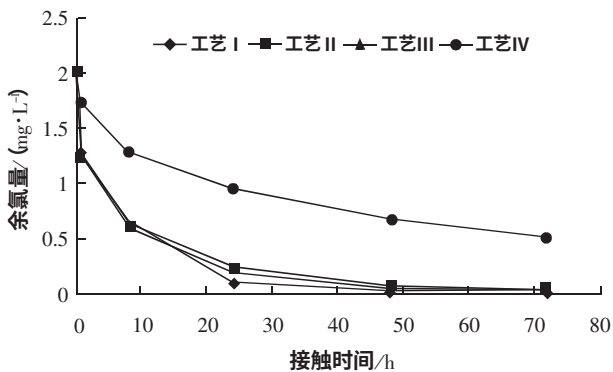


图 2 余氯衰减曲线

Fig.2 Residual Chlorine Attenuation Curve

间接减缓了余氯的衰减速度。

2.3 各工艺出水中消毒副产物

由图 3 可看到,在加氯的 6 h 之内混凝沉淀-V 型滤池、混凝沉淀-V 型滤池-超滤、混凝沉淀-超滤工艺出水中 THMs 的量急剧增加,而后,增加较为缓慢。许多研究表明^[10],氯化反应时间对水中消毒副产物的产生量有较大影响,反应时间越长,产生的消毒副产物量越多。相比之下,混凝沉淀-粉末活性炭-超滤工艺出水 THMs 的量明显少于其它工艺出水且增长一直较缓慢。Collins 发现三卤甲烷形成潜力 (THMFP) 主要是由分子质量小于 10 000 的分子引起的^[11]。粉末活性炭吸附主要去除分子量在 500~1 000 和 1 000~3 000,去除率分别达到 21.52 %和 24 %^[12]。从而减少了消毒副产物的前驱物质,使消毒副产物的生成量控制在 10 μg/L 以下。

2.4 各工艺出水加消毒剂后的 AOC

由图 4 可知,这四种工艺出水 AOC 变化趋势跟 THMs 变化趋势相似:在加氯后的 6 h 内增加较快,然后缓慢增加趋于平缓。并且,混凝沉淀-粉末活性炭-超滤工艺出水 AOC 含量最低,均低于 100 μgac-C/L。混凝沉淀-V 型滤池-超滤与混凝沉淀-超滤工艺出水 AOC 含量基本相同,大约为 200~

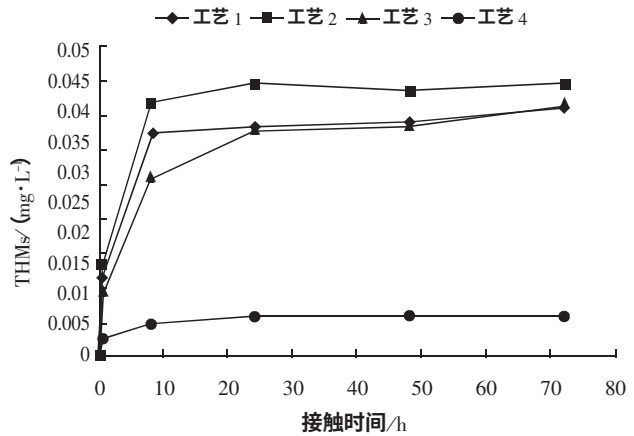


图 3 各工艺出水中 THMs 变化趋势

Fig.3 The THMs Change Trend of Different Water Treatment Processes Effluent

300 μgac-C/L。而混凝沉淀-V 型滤池工艺出水 AOC 含量较大,最大将近 600 μgac-C/L。1996 年 Lechevallier^[13]提出在有氯的条件下,保持 AOC 浓度 50~100 μgac-C/L 时水质能达到生物稳定性。所以,混凝沉淀-V 型滤池工艺出水很不利于出水生物稳定性。

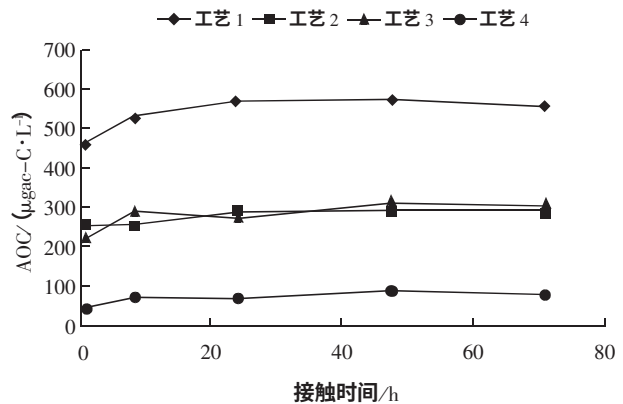


图 4 各工艺出水 AOC 变化趋势

Fig.4 The AOC Change Trend of Different Water Treatment Processes Effluent

已知,加氯后管网中任一点 AOC 的浓度等于加氯前水样中 AOC 的浓度与加氯后氯氧化作用使 AOC 浓度增加部分之和再减去细菌对 AOC 利用引起的浓度下降部分。由于氯与有机物反应生成 AOC 较快,因此在反应的较短时间内 AOC 含量增加较快,然后逐渐缓慢。水中存活的细菌能利用水中有机营养基质进行生长繁殖而使 AOC 浓度降低。但是,异养菌在利用 AOC 的同时,由于其自身分解和死亡也会向水中释放 AOC,使 AOC 浓度增大。方华研究表明^[14],氯氧化有机物生成 AOC 是氯氧化过程

中的主导反应。所以加氯消毒后水中 AOC 浓度会增加。由图 3、图 4 还可以看出,水中 AOC 含量越高,生成的消毒副产物越多,因此在水处理中有效去除 AOC 的含量,既可以提高饮用水的生物稳定性,又可以减少消毒副产物的生成,这与刘文君^[15]的研究结果类似。

2.5 各组合工艺出水消毒后的细菌总数和大肠杆菌

表 2、表 3 为各工艺出水加消毒剂后对细菌总数和大肠杆菌的量。沉淀池出水细菌总数为 10 000 CFU/mL,大肠杆菌为 1 000 CFU/(100 mL)。可以看到,24 h 内四种工艺对细菌、大肠杆菌均可达到 100 % 的去除。随着水中余氯的降低,48 h 以后混凝沉淀—V 型滤池、混凝沉淀—V 型滤池—超滤、混凝沉淀—超滤工艺出水中,会有细菌和大肠杆菌出现。由于混凝沉淀—粉末活性炭—超滤工艺的出水中余氯能在很长的时间内保持很高的含量,从而使细菌和大肠杆菌的去除率仍为 100 %,可保证供水安全。

表 2 各组合工艺出水中细菌总数/(CFU·mL⁻¹)

Tab.2 Bacteria of Different Water Treatment Processes Effluent/(CFU·mL⁻¹)

时间	30 min	8 h	24 h	48 h	72 h
工艺 I	0	0	0	0	800
工艺 II	0	0	0	0	300
工艺 III	0	0	0	0	270
工艺 IV	0	0	0	0	0

表 3 各组合工艺出水中大肠杆菌/(CFU·100 mL⁻¹)

Tab.3 E.coli of different water treatment processes effluent/(CFU·100 mL⁻¹)

时间	30 min	8 h	24 h	48 h	72 h
工艺 I	0	0	0	30	500
工艺 II	0	0	0	10	200
工艺 III	0	0	0	10	200
工艺 IV	0	0	0	0	0

2.6 各组合工艺出水消毒后的 HPC

由图 5 可知,各工艺出水中 HPC 数目先减少,在 8 h 几乎均为 0,然后缓慢增加,后又增长加快。并且,混凝沉淀—V 型滤池—超滤、混凝沉淀—超滤、混凝沉淀—粉末活性炭—超滤工艺出水中 HPC 数目

远小于混凝沉淀—V 型滤池工艺出水中的数目。异养菌利用水中有有机营养基质进行生长繁殖,具有极强的生存能力,其量应与水中 AOC 含量有一定的关系,但是从图 4 和图 5 可看出,这两者并不呈线性关系,但是可以看出,HPC 的变化较 AOC 的变化具有滞后性。可能是因为在加入消毒剂的初始阶段,由于氯化反应,水中大分子有机物被降解为小分子有机物,小分子有机物被降解为二氧化碳和水,使水中 HPC 减少,但后来随着 AOC 的增加,即水中易被生物降解的有机物含量增加,HPC 又跟着增加。直到 72 h,只有混凝沉淀—粉末活性炭—超滤工艺中 HPC 数目小于 100 CFU/mL。

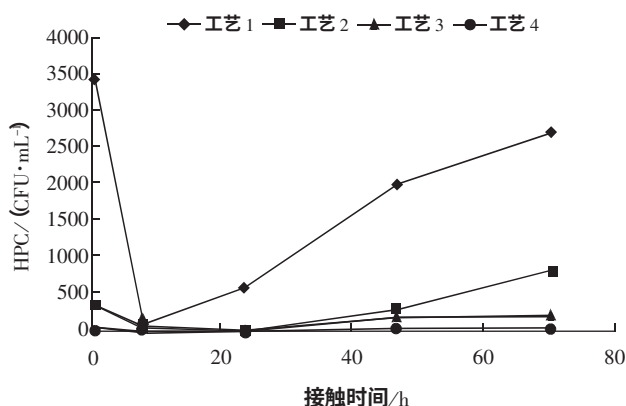


图 5 各工艺出水 HPC 变化曲线

Fig.5 The HPC Curve of Different Water Treatment Processes Effluent

3 试验结论

(1) 与水厂常规工艺相比,超滤膜通过其物理筛分作用,能有效去除水中的颗粒物、细菌,使出水浊度降低至 0.1 NTU 以下。

(2) 在这三种超滤组合工艺中,混凝沉淀—粉末活性炭—超滤组合工艺具有最佳的净水效果。该工艺中,粉末活性炭对低分子有机物的吸附作用跟超滤能有效去除水中的悬浮物、细菌、和部分大分子有机物结合在一起,能大大提高对有机物的去除率,对 UV₂₅₄ 的去除率达到 64 %,对 COD_{Mn} 的去除率为 57.9 %。

(3) 混凝沉淀—粉末活性炭—超滤工艺在消毒后的 72 h 内能 100 % 的去除水中的细菌总数、大肠杆菌,该工艺消毒持续消毒能力强,72 h 时水中余氯量为 0.5 mg/L, HPC 小于 100 CFU/mL,仍然符合生活饮用水卫生标准,该工艺消毒副产物的生成量最低,且在 10 μg/L 以下,该工艺出水 AOC 含量低于 100 μgac-C/L,符合氯化消(下转第 26 页)

参考文献

- [1] 王东升. 微污染原水强化混凝技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [2] 丁桓如. 水混凝澄清过程中有机物去除率的讨论[J]. 上海电力, 1992, 5(1): 50-53.
- [3] 丁桓如, 吕世政. 无溶解态有机物(E260 空白)的原水水样制备[J]. 上海电力学院学报, 1993, 9(1): 81-84.
- [4] 董秉直, 李伟英, 陈艳, 等. 用有机物分子量分布变化评价不同处理方法去除有机物的效果[J]. 水处理技术, 2003, 29(3): 155-158.
- [5] 丁桓如, 闻人勤, 蒋爱国. 工业水处理流程中不同分子量有机物去除情况研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(5): 266-268.
- [6] 蔡云龙, 高乃云, 谭章荣, 等. 镇江市改饮用水有机物分子量分布特性的研究[J]. 净水技术, 2005, 24(5): 12-16.
- [7] 丁桓如, 龚云峰, 闻人勤, 等. 强化混凝技术将低温低浊水处理为反渗透进水[J]. 水处理技术, 2003, 29(1): 44-46.
- [8] 董秉直, 曹达文, 范瑾初. 强化混凝中不同分子量有机物的变化特点[J]. 工业水处理, 2003, 23(9): 41-43.
- [9] 王文华, 郁志勇, 刘定芳, 等. 某自来水公司各工段水中有机物分析[J]. 水处理技术, 1999, 25(1): 22-26.
- [10] 蔡云龙, 高乃云, 谭章荣, 等. 镇江市改饮用水有机物分子量分布特性的研究[J]. 净水技术, 2005, 24(5): 12-16.
- [11] 李德生, 姚智文, 王占生. 原水生物处理过程中生物稳定性和分子量分布[J]. 化工学报, 2010, 61(11): 2944-2950.
- [12] 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.
- [13] 丁桓如. 给水处理中除有机物的研究现状[J]. 水处理技术, 1995, 21(5): 282-285.
- [14] 丁桓如. 水中有机物分类问题探讨及溶解态有机物的测定[J]. 热力发电, 1997, (2): 19-23.
- [15] 丁桓如, 闻人勤, 秦勇. 控制 pH 混凝技术—提高混凝澄清过程中有机物去除率的方法之一[J]. 电力设计水处理技术, 1994, (2): 1-7.
- [16] 黄海真, 王娜, 陆少鸣. 给水处理工艺中有机物选择性去除研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(9): 91-93.
- [17] 高乃云, 严敏, 乐林生. 饮用水强化处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [18] 刘宏远, 张燕. 饮用水强化处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [19] Bernard B. Berger. Control of organic substances in water and wastewater[M]. U. S.: Noydes Date Corp., 1987.
- [20] T.R. Crompton. Determination of organic substances in water[M], Vol.2. U. S.: Wiley, 1985.
- [21] Gary L. Amy, Raymond A. Sierka. Molecular size distributions of dissolved organic matter[J]. AWWA, 1992, 84(6): 67-73.
- [22] Martin-Mousset B.. Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters [J]. Water Research, 1997, 31(3): 541-553.
- [23] 周述琼, 张骅, 但德忠. 水中总有机碳测定方法研究进展[J]. 四川环境, 2006, 25(2): 113-115.
- [24] 王文华, 郁志勇, 刘定芳, 等. 某自来水公司各工段水中有机物分析[J]. 水处理技术, 1999, 25(1): 22-26.
- [25] 方月梅, 张晓玲, 张丽莉, 等. 强化混凝用于微污染水的处理研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(10): 52-54.
- [26] 董秉直, 曹达文. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 553-556.

(上接第 19 页) 毒生物稳定性的要求。

参考文献

- [1] 于峰. 超滤技术在给水处理中的应用[J]. 科技咨询, 2007, (27): 172-173.
- [2] 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.
- [3] 贾永志, 吕锡武, 周海峰. 超滤技术及其在水处理领域研究进展[J]. 净水技术, 2007, 26(4): 12-14, 60.
- [4] 王有乐, 齐晓霞, 董芳, 等. 超滤组合工艺去除原水中天然有机物的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(26): 14587-14590.
- [5] DONG B. Z., CHEN Y., GAO N. Y., *et al.* Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(3): 278-283.
- [6] SAGBO OMER, SUN Y. X., HAO A. L., *et al.* Effect of PAC addition on MBR process for drinking water treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58(3): 320-327.
- [7] GAI X. J., KIM H. S.. The role of powdered activated carbon in enhancing the performance of membrane systems for water treatment[J]. Desalination, 2008, 225(1/3): 288-300.
- [8] 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.
- [9] 陈莉. 饮用水生物稳定性与消毒剂作用的相互关系[D]. 北京: 北京工业大学, 2009.
- [10] Fleischacker S., Randtke S.. Formation of organic chlorine in public water supplies[J]. JAWWA, 1983, 75(3): 132.
- [11] 朱建文. BAF+常规工艺+UF 工艺在微污染源水处理中的应用展望[J]. 工业水处理, 2004, 24(1): 12-16.
- [12] 刘成. 混凝、粉末活性炭吸附对不同分子量有机物的去除[J]. 净水技术, 2006, 25(1): 31-33.
- [13] Lechevalier MW., Welch NJ., *et al.* Full-scale of related to coliform regrowth in drinking water[J]. Applied Environmental Microbiology, 1996, 6(7): 2201-2211.
- [14] 方华. 饮用水生物稳定性和净水工艺对有机物去除的研究[D]. 江苏: 东南大学, 2006.
- [15] 刘文君. 饮用水中可生物降解有机物和消毒副产物特性研究[D]. 北京: 清华大学, 1999.