

文章编号:1007-8924(2008)01-0077-04

高锰酸钾强化混凝/砂滤/超滤组合工艺处理松花江水试验研究

孙丽华¹, 李 星², 夏圣骥³, 吕 谋⁴, 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022;
3. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 4. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266033)

摘 要: 进行中试试验考察了高锰酸钾对混凝/砂滤/超滤组合工艺去除松花江水中污染物的强化效能及对膜渗透性能的影响。结果表明,高锰酸钾可以强化对水中污染物的去除,DOC 去除率由 21.4% 提高到 33.4%,UV₂₅₄ 去除率由 14.2% 提高到 28.0%,膜出水浊度低于 0.1 NTU,大于 2 μm 颗粒物少于 10 个/mL;此外,高锰酸钾可以改善膜渗透性能,延缓了膜通量的降低速率,提高了膜通量。

关键词: 超滤; 高锰酸钾; 有机物; 浊度; 颗粒物; 膜通量

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A

膜技术是近年来饮用水处理领域的研究热点。相对于反渗透膜、纳滤膜等中高压膜,超滤膜具有一次性投资小、运行成本低廉等优点,因而表现出更强的竞争优势。对于中国等发展中国家,开发经济高效的超滤膜水处理技术尤为必要,但国内目前对此研究相对较少^[1]。

前期研究发现超滤膜由于截留分子量较大,对水中溶解性有机物去除率较低;而溶解性有机物通常具有较高的三卤甲烷生成势,在后氯化消毒过程中可能生成大量的消毒副产物,增加处理水的致癌风险^[2,3]。混凝/砂滤前处理工艺可以部分提高超滤膜对溶解性有机物的去除,但效果不理想;化学预氧化技术包括高锰酸钾预氧化能有效地强化水中多种污染物的去除,并兼具有强化混凝、氧化助凝等效能^[4,5],且高锰酸钾通常被还原为能被混凝沉淀过滤去除的固相 MnO₂,从而有效地避免水中锰含量的升高^[6],因此高锰酸钾预氧化可能是提高混凝/砂滤/超滤膜对溶解性有机物去除的解决方案。

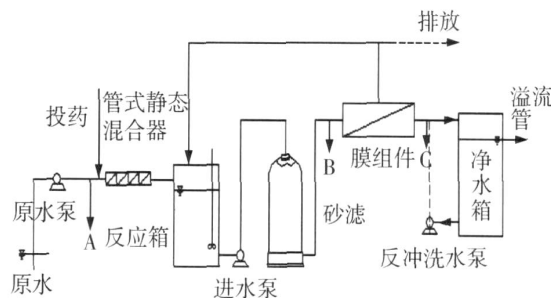
本研究以受污染的松花江水为原水,同时投加混凝剂与高锰酸钾,考察高锰酸钾对混凝/砂滤/超滤组合工艺去除水中污染物的强化效能以及对超滤

膜渗透性能的影响。

1 试验装置和方法

1.1 试验流程及试验方法

试验流程见图 1。原水经计量泵投药后依次经过混合、反应、砂滤等单元过程,之后进入超滤膜进行处理(系统处理能力为 5 m³/h)。原水投药后在管式静态混合器内完成混合过程;反应由机械搅拌器搅拌得以实现,其转速为 (45 ± 5) r/min;过滤单元滤速为 12 m/h,滤料采用石英砂滤料(0.8 ~ 1.2



A—原水; B—膜进水; C—膜出水

图 1 试验装置流程图

Fig. 1 Flow diagram of pilot studies

收稿日期: 2006-03-07; 修改稿收到日期: 2007-04-23

作者简介: 孙丽华(1978-), 女, 山东省烟台市人, 博士生, 从事给水处理理论与技术. sunlihuashd@163.com

mm)。膜处理单元跨膜压差为 0.10 MPa,运行周期由可编程程序控制器 PLC 控制,运行 120 min 后自动进行反冲洗。

1.2 膜组件工艺参数

膜组件采用海南立升公司生产的内压式中空纤维超滤膜,主要工艺参数见表 1。

表 1 膜组件主要工艺参数

Table 1 Main parameters of the membrane

参数名称	超滤膜
类 型	中空纤维膜
材 质	聚氯乙烯 PVC
截留分子量/ Da	80 000
膜内径/ mm	0.9
膜外径/ mm	1.5
膜面积/ m ²	48

1.3 原水水质特点

试验原水取自松花江哈尔滨段。由于上游生活污水及工业废水排放,原水受到较大程度污染,其主要水质指标如表 2 所示。

表 2 原水主要水质指标

Table 2 Average characteristics of Songhua River water

水质参数	水质指标值
浊度/ NTU	55.4 ~ 80.7
pH	7.2 ~ 7.5
温度/	14 ~ 17
DOC/ (mg L ⁻¹)	2.2 ~ 3.0
UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	0.198 ~ 0.211

1.4 分析仪器及分析方法

浊度测定采用 HACH - 2100AN;颗粒物测定采用 HACH - PCX2000;DOC 采用 TOC - Vcpn 分析仪进行测定;UV₂₅₄采用 752 - 紫外可见分光光度计进行测定。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾强化水中污染物去除效能

首先确定混凝剂投加量。运行混凝/砂滤,原水浊度 62.5 ~ 75.7 NTU,依次投加聚合氯化铝 0,5,10,15,20 mg/L,砂滤出水浊度分别为 15.6,10.5,7.2,4.9,6.4 NTU,因此确定聚合氯化铝投加量为 15 mg/L。然后在投加混凝剂的同时投加高锰酸钾,分别对原水、膜进水、膜出水水质进行检测。

2.1.1 高锰酸钾对有机物的强化去除效能

溶解性有机碳(DOC)用于表征水中溶解性有机

物含量。

图 2 表明在单独投加混凝剂时,系统对 DOC 的去除率为 21.4%;同时投加高锰酸钾(0.1,0.2 mg/L),去除率变化不大;高锰酸钾投加量为 0.3 ~ 0.5 mg/L 时,去除率明显提高,达到 31.0% ~ 33.4%。

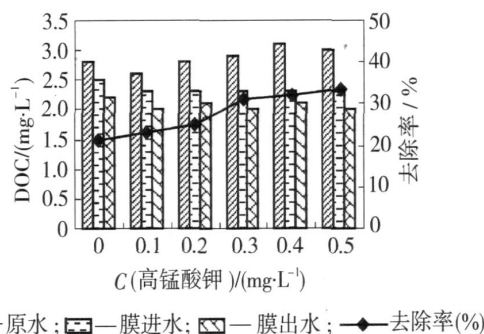


图 2 高锰酸钾强化水中 DOC 去除效能

Fig. 2 Removal efficiency of DOC by potassium permanganate

高锰酸钾作为一种强氧化剂,能有效地氧化覆盖在胶体表面的有机涂层,降低水中胶体颗粒表面 ξ 电位,从而提高混凝效果,而混凝过程不仅能通过吸附、共沉降等作用机制去除水中有机物,并且能增大水中有机物胶体的粒径,使其易于被砂滤、超滤等分离过程去除^[7];同时,高锰酸钾的氧化作用能影响水中溶解性有机物的亲水性能,从而增加对水中溶解性有机物的去除。

UV₂₅₄大多代表腐殖类有机物,这类有机物特点是含有羰基、苯环、羧酸基等不饱和官能团,与三卤甲烷等消毒副产物生成势呈正相关关系。

图 3 表明投加混凝剂的同时投加高锰酸钾,能提高系统对 UV₂₅₄的去除,当高锰酸钾投加量增至 0.3 mg/L 时,UV₂₅₄去除率由 14.2% 提高到 28.0%;并且原水 UV₂₅₄经砂滤去除较膜进水经超

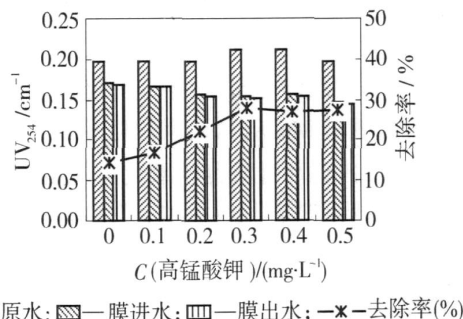


图 3 高锰酸钾强化水中 UV₂₅₄ 去除效能

Fig. 3 Removal efficiency of UV₂₅₄ by potassium permanganate

滤膜去除程度高。

高锰酸钾对 UV_{254} 的强化去除是通过氧化、吸附、桥联、絮凝核心等多种作用机制完成的, 该作用形成的物质经过砂滤可以得到极大去除, 残留于水中的絮体由超滤膜截留去除; 而由于超滤膜孔径的关系, 膜本身对砂滤出水中腐殖类物质几乎无去除。

2.1.2 高锰酸钾对浊度的强化去除效能

超滤过程是一物理筛分过程, 能有效地截留无机颗粒物及大分子有机物等胶体杂质^[8]。

图 4 结果表明, 投加不同量的高锰酸钾, 超滤膜出水浊度为 0.05 ~ 0.09 NTU, 低于单独投加混凝剂的 0.2 NTU, 这可通过高锰酸钾的氧化助凝作用得到解释。

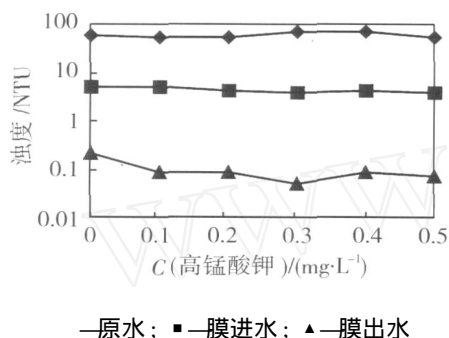


图 4 高锰酸钾强化水中浊度去除效能

Fig. 4 Removal efficiency of turbidity by potassium permanganate

值得指出的是, 表现为浊度的胶体本身不仅是污染物, 而且是水中细菌、病毒等微生物的重要附着载体。事实上, 美国国家环保局已将浊度列为微生物学指标。

超滤过程对浊度的优异去除效能同样表明其对水中细菌病毒的良好去除能力。进一步地, 水中浊度过高将明显降低消毒剂灭活微生物的效力, 而超滤处理出水的低浊度能有效提高后氯化消毒过程消毒剂作用效能, 确保饮用水的微生物安全性。

综上, 高锰酸钾能强化混凝/砂滤/超滤组合工艺对浊度的去除, 是确保优质饮用水供给的重要保障。

2.1.3 高锰酸钾对颗粒物的强化去除效能

近年来, 欧美一些国家暴发了多起由致病原生物引起的较大规模水介流行病^[9]。水中致病原生物有痢疾内变形虫 (10 ~ 20 μm)、贾第氏虫 (8 ~ 10 μm)、隐孢子虫 (4 ~ 5 μm) 等, 其中贾第氏虫和隐孢子虫是上述大规模流行病的主要致病原生物。

另一方面, 致病原生物有较强耐氯性, 常规氯消毒难以将其有效灭活。因此, 如何及时、有效监测及控制饮用水中致病原生物是当前饮用水处理的研究热点。

试验期间检测了原水、膜出水颗粒数量 (2 ~ 750 μm) 及不同粒径范围的颗粒分布, 结果如图 5, 6 所示。

图 5 表明单独投加混凝剂, 颗粒数由原水的 20 000 个/100mL 减至膜出水的 300 个/100 mL; 投加高锰酸钾, 膜出水颗粒数降至 130 ~ 190 个/100 mL。

图 6 为高锰酸钾投量为 0.3 mg/L, 原水、膜出水不同粒径范围颗粒物分布情况。结果表明原水中 60 % 的颗粒物分布在 10 ~ 20 μm 之间, 大于 50 μm 的颗粒数为 0; 膜出水不同粒径范围颗粒数显著降低, 2 ~ 5 μm 颗粒由 2 000 个/100mL 降至 200 个/100mL, 10 ~ 20 μm 颗粒降至 20 个/100mL。

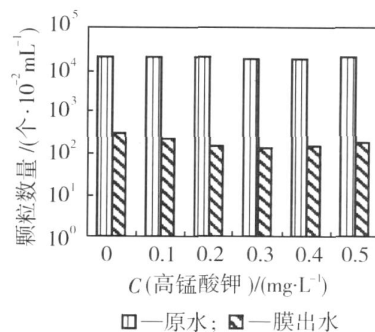


图 5 高锰酸钾强化水中颗粒物去除效能

Fig. 5 Removal efficiency of particulate by potassium permanganate

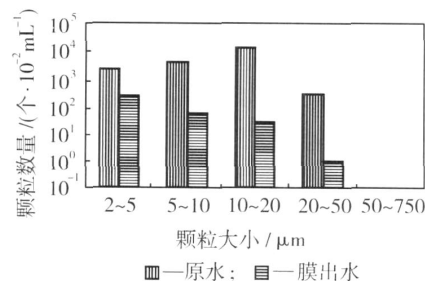


图 6 不同粒径范围颗粒物的去除

Fig. 6 Particulate removal of different size range

美国对水中贾第氏虫、隐孢子虫与颗粒数量的相关关系进行了深入研究, 经过大量水样调查后发

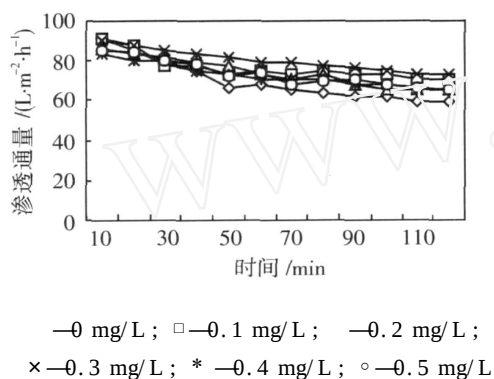
现,当水中粒径大于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒数超过 100 个/ mL 时,水中贾第氏虫、隐孢子虫的几率很大^[10]。

为了确保水质,美国很多水厂对滤池出水中大于 $2\mu\text{m}$ 颗粒物数量都控制在 50 个/ mL 以下。高锰酸钾能强化混凝/砂滤/超滤组合工艺对颗粒物的去除,膜出水中大于 $2\mu\text{m}$ 颗粒数低于 10 个/ mL ,因此水中存在贾第氏虫、隐孢子虫等原生动物的可能性极小。

2.2 高锰酸钾投加量对超滤膜渗透通量的影响

膜通量为单位时间内单位膜面积上透过的渗透物的量,是决定膜性能的主要参数。为消除水温的影响,将膜通量修正到 20℃ 时的数值。

图 7 对比了不同高锰酸钾投加量对膜通量变化规律的影响。



—0 mg/L; □—0.1 mg/L; △—0.2 mg/L;
×—0.3 mg/L; *—0.4 mg/L; ◇—0.5 mg/L

图 7 高锰酸钾投加量对膜通量的影响

Fig. 7 Effect of potassium permanganate on membrane flux

由图 7 可以看出,在对比试验运行周期内(120 min),不投加高锰酸钾,膜通量由 $91.4\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $59.5\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,下降 34.9%;投加 0.1 mg/L 高锰酸钾,膜通量下降 24.6%;增加高锰酸钾投量,膜通量下降程度减少,投量为 0.4 mg/L 时,膜通量下降 20.1%。

膜通量的降低主要由膜表面所截流的污染物堵塞、压实作用所致。

投加高锰酸钾延缓了膜通量的下降速度,其主要原因解释如下。投加高锰酸钾强化了混凝/砂滤前处理工艺对水中各种污染物(浊度、颗粒物、有机物等)的去除效能,减轻了超滤单元的负荷,从而延缓了膜通量的下降速率。

综上可知,高锰酸钾对提高混凝/砂滤/超滤组合工艺中膜通量具有不可忽视的作用,在实际生产运用中必须给予充分重视。

3 结论

1) 高锰酸钾可以强化混凝/砂滤/超滤组合工艺对有机污染物的去除,DOC 去除率由 21.4% 提高到 33.4%, UV_{254} 去除率由 14.2% 提高到 28.0%;

2) 高锰酸钾可以强化混凝/砂滤/超滤组合工艺对颗粒污染物的去除,膜出水浊度低于 0.1 NTU,大于 $2\mu\text{m}$ 颗粒数少于 10 个/ mL ;

3) 高锰酸钾可以提高混凝/砂滤/超滤组合工艺中膜通量,并可延缓膜通量下降速度;

4) 高锰酸钾可以强化混凝/砂滤/超滤组合工艺对水中污染物的去除,可用于受污染地表水的处理。

参 考 文 献

- [1] 董秉直,曹达文,熊毅,等. UF 膜与混凝剂联用处理淮河水的中试研究[J]. 给水排水,2003,29(7):32-34.
- [2] Wiesner M R, Sethi S. Performance and cost modeling of ultrafiltration[J]. J. Amer Wat Wor Assoc, 1992, 83(9):97-103.
- [3] Devitt E C, Ducellier F, Cote P, et al. Effects of natural organic matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membranes[J]. Wat Res, 1998, 32(9):2563-2568.
- [4] 马军,石颖,刘伟,等. 高铁酸盐复合药剂预氧化除藻效能研究[J]. 中国给水排水,1998,14(5):9-11.
- [5] Sukenik M J, Teltsch A B, Wachs A W. Effect of oxidants on microalgal flocculation[J]. Water Research, 1987, 21(5):533-539.
- [6] USEPA. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual[M]. EPA815-R-99-014. Washington D C: 1999.
- [7] Park Y K, Lee C H, Lee S H, et al. Combination of coagulation and ultrafiltration for advanced water treatment[J]. Desalination, 2002, 145(6):237-245.
- [8] 许振良. 膜法水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [9] 许保玖,安鼎年. 给水处理理论与设计[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1992.
- [10] Chevallier M W, Norton W D. Examining relationships between particle counts and giardia, cryptosporidium, and turbidity[J]. J. Amer Wat Wor Assoc, 1992, 84(12):54-60.

(下转第 85 页)

Ultrasound assisted - cleaning polyvinylidene - fluoride ultrafiltration membrane and scale inhibiting

JIN Wei , WANG Bin , GUO Wei , L Ü Xiaoping

(Institute of Sonochemical Engineering , Nanjing University of Technology , Nanjing 210009 , China)

Abstract : The effect of ultrasound on the breakage of membrane module was investigated at fixed ultrasonic intensities of 1 700 W/ m² and 2 700 W/ m² of 40 kHz. The effects of dipping time , assisted ultrasonic cleaning and scale inhibiting were also examined. The results show that flux improvement was 19.2 % or 71 % without or with ultrasound treatment respectively , when the optimum dipping time was 6 h. Ultrasound enhances the flux and restrains fouling. The initial flux of water was 48.6 L/ (m² ·h) . After ultrafiltration and restraining membrane fouling for 180 minutes , the flux reduced to 37.26 L/ (m² ·h) , which was 67.4 % of the initial flux when there was no ultrasound and aeration ; with power intensities of 270 W/ m² ,600 W/ m² and aeration ,the fluxes reached 43.16 L/ (m² ·h) and 45.36 L/ (m² ·h) , which were 89.7 % and 94 % of the initial one , respectively. These results were better than those without ultrasonic. Results also confirm that different ultrasound intensities could lead to differences of scale inhibiting ; a higher intensity can give better cleaning results.

Key words : ultrasound ; membrane cleaning ; polyvinylidene - fluoride ; ultrafiltration membrane

(上接第 80 页)

Pilot study of potassium permanganate enhancing Songhua River water treatment by coagulation/ sand filtration/ ultrafiltration process

SUN Lihua¹ , LI Xing² , XIA Shengji³ , L Ü Mou⁴ , LI Guibai¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering , Harbin Institute of Technology , Harbin 150090 , China ;

2. School of Architecture & Civil Engineering , Beijing University of Technology , Beijing 100022 , China ;

3. School of Environmental Science & Engineering , Tongji University , Shanghai 200092 , China ;

4. School of Environmental & Municipal Engineering , Qingdao Technological University , Qingdao 266033 , China)

Abstract : The effectiveness of enhancing Songhua River pollutants removal and its subsequent effects on membrane permeability are investigated for potassium permanganate on coagulation/ sand filtration/ ultrafiltration through pilot studies. The experimental results show that potassium permanganate can enhance pollutants removal , increase DOC removal from 21.4 % to 33.4 % and UV₂₅₄ removal from 14.2 % to 28.0 % ; turbidity of membrane effluent is below 0.1 NTU ; particulate bigger than 2 μm is little than 10 counts/ mL ; additionally , potassium permanganate effectively improve membrane permeability , staying the decline and increasing membrane flux.

Key words : ultrafiltration ; potassium permanganate ; organics ; turbidity ; particulate ; membrane flux