

文章编号: 1006-6780(2001)03-0060-05

粉末活性炭与超滤膜联用去除 饮用水中污染物的研究

张捍民, 张 锦, 邹联沛, 王宝贞

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 介绍了粉末活性炭-淹没式中空纤维膜过滤装置联用(PAC-IHFMS)去除饮用水中污染物的试验研究, 并与只用淹没式中空纤维膜过滤装置的处理效果进行了比较。粉末活性炭直接浸入装有中空纤维膜的反应器中, 浓度为250mg/L, 与水接触时间为40min。超滤膜渗透通量为12L/h。研究表明, 粉末活性炭的加入, 可以增强淹没式中空纤维膜过滤装置对高锰酸盐指数和 NH_4^+-N 的去除效果, 但对 UV_{254} 的去除效果影响不大, 对浊度和细菌总数的去除没有帮助, 只用淹没式中空纤维膜过滤装置就可以有良好的除浊和消毒效果。研究结果还表明, 粉末活性炭的加入, 可以减轻膜污染, 对维持超滤膜高比流量起到重要作用。

关键词: 淹没式中空纤维膜过滤装置(IHFMS); 粉末活性炭(PAC); 预处理; 膜污染; 切割分子量; 消毒; 超滤膜; 饮用水

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A

Removal of pollutants by combined powdered activated carbon and ultrafiltration membrane

ZHANG Han-min, ZHANG Jin, ZOU Lian-pei, WANG Bao-zhen

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Studies the removal of pollutants from drinking water with combined PAC-Immersed hollow fiber membrane system and compares the efficiencies of removal of pollutants before and after the immersion of PAC in the IHFMS system which contain hollow fiber membrane, and points out that at the concentration is 250mg/L, PAC takes 40 min to get in contact with water, and the ultrafiltration membrane flux is 12L/h, and concludes from test results that the addition of PAC improves the removal of COD_{Mn} and NH_4^+-N in IHFMS but does not change the removal of UV_{254} too much, and concludes from test results that the addition of PAC can effectively reduce the membrane resistance and maintain a high flux for a long period of time.

Key words: immersed hollow fiber membrane system (IHFMS); powdered activated carbon (PAC); pretreatment; membrane fouling; molecular weight cut off; disinfection; ultrafiltration membrane; drinking water

0 概述

膜技术作为饮用水处理的一个独立工艺, 是近十年来最重要的技术突破, 超过滤技术是其中很重要的组成部分。但各项研究表明, 超滤膜虽然是悬浮颗粒及胶体物质的有效屏障, 去除浊度十分理想, 也是一种很有效的消毒工艺, 但因为它的截留分子量较大, 使得去除天然有机物(NOM natural

收稿日期: 2000-06-21

作者简介: 张捍民(1973-), 女, 哈尔滨工业大学博士生。

organic matter)相对无效^[1-4]。本试验采用粉末活性炭-淹没式中空纤维膜过滤装置联用(PAC-IHFMS),旨在有效除浊、消毒的同时,也能够大量去除小分子有机物,提高出水水质。淹没式中空纤维膜过滤装置是指将中空纤维膜体直接淹没于反应器中,通过泵的抽吸,利用膜内腔的小的抽吸负压使被处理水由外侧向内侧渗滤的膜过滤装置。世界上许多国家已经利用这种装置建造中、小型水厂。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

本试验采用自来水为主体,投加一定量腐质酸、苯酚及生活污水配置成试验用原水(模拟受污染的水源水)进行试验。试验装置如图1所示。

试验主要装置的规格及工艺参数如下:

1. 配水高位水箱 规格:1.0m×1.0m×0.5m,有效容积0.5m³。装有试验用原水。

2. 配水平衡箱 规格:1.0m×0.5m×0.25m,有效容积0.125m³。主要用于利用浮球阀控制反应器水位。

3. 反应器 反应器内径0.1m,高1.0m,底部装有曝气头,用以适度搅动中空纤维并且使粉末活性炭与反应器中水充分接触。

4. 中空纤维膜 试验中采用中空纤维超滤膜。膜孔径为0.01μm,膜件高0.35m,封头直径0.07m,中空纤维约2250根,膜过滤表面积1.24m²。

1.2 试验方法

1.2.1 粉末活性炭吸附等温试验

取一系列细口瓶,每瓶中有200mL水样,投入粉末活性炭,使粉末活性炭浓度分别为10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400mg/L。恒温25℃,振荡频率为120次/min,在电热恒温振荡培养箱中振荡48h,以保证吸附完全。取出后,用0.45μm微孔膜滤除粉末活性炭,测定高锰酸盐指数;吸附等温线实验结果如图2所示。通过吸附等温线试验,可以测定某一特定净化程度能否实现,同时,吸附等温线还能表明所用粉末活性炭的近似吸附容量,并对所需要的投炭量提供一个粗略的估计。

1.2.2 粉末活性炭吸附速度试验

取一系列细口瓶,每瓶中有200mL水样,投入粉末活性炭,使粉末活性炭浓度为250mg/L。在电热恒温振荡培养箱中振荡,恒温25℃,振荡频率为150次/min。在不同时间取出。取出后,用0.45μm微孔膜滤除粉末活性炭,测定高锰酸盐指数。

图3中可见,粉末活性炭在5min内高锰酸盐指数去除55.2%,UV₂₅₄去除43.97%,随着时间的推移,吸附继续进行,到40min时,吸附基本达到平衡,对照吸附等温试验,40min时已完成了大部分的吸附容量。

1.2.3 试验方法

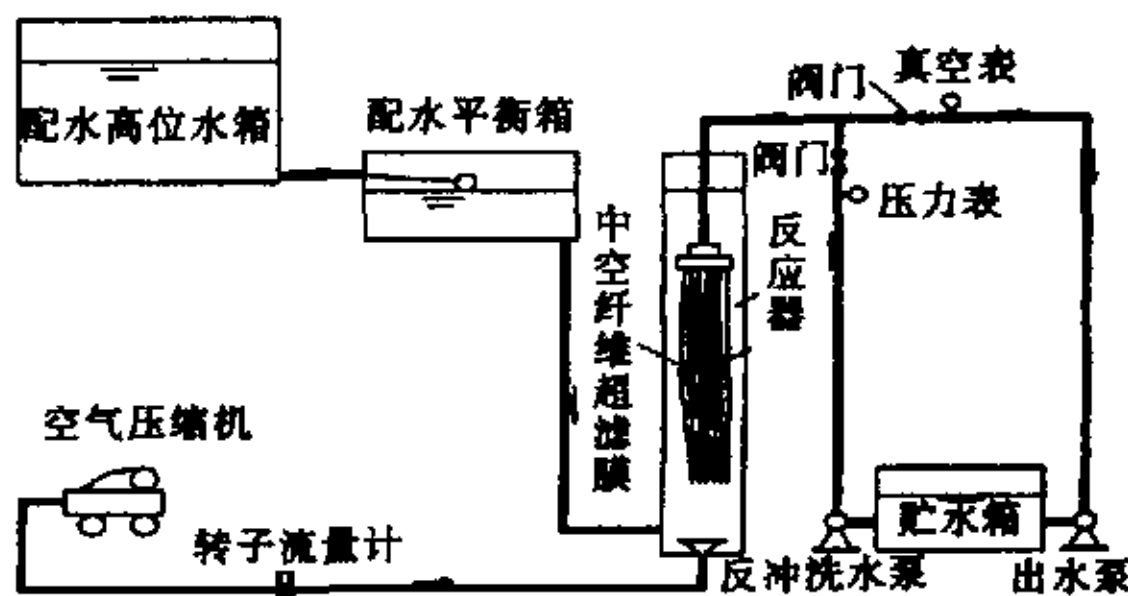


图1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic of experimental unit

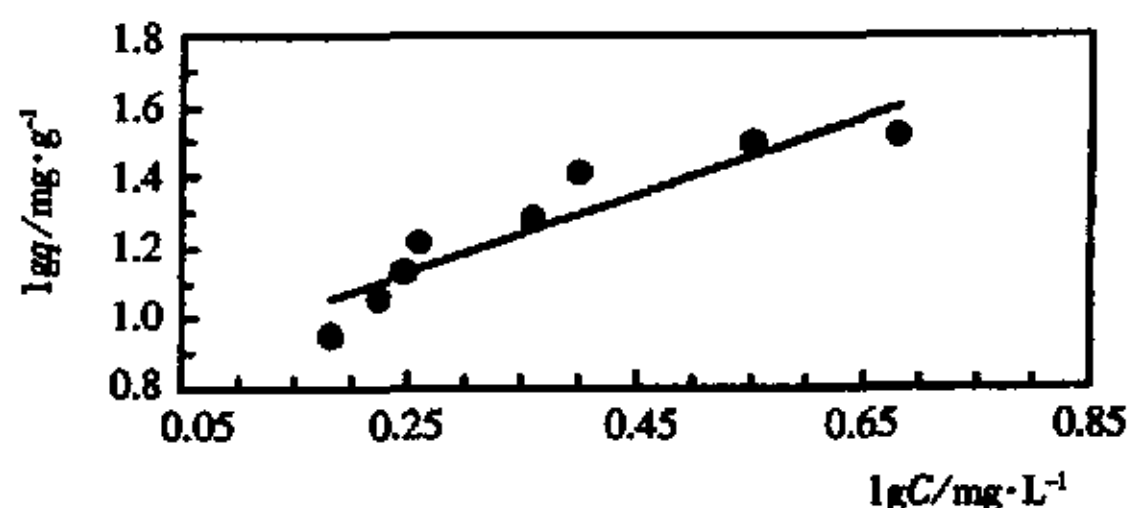


图2 粉末活性炭吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of powdered activated carbon

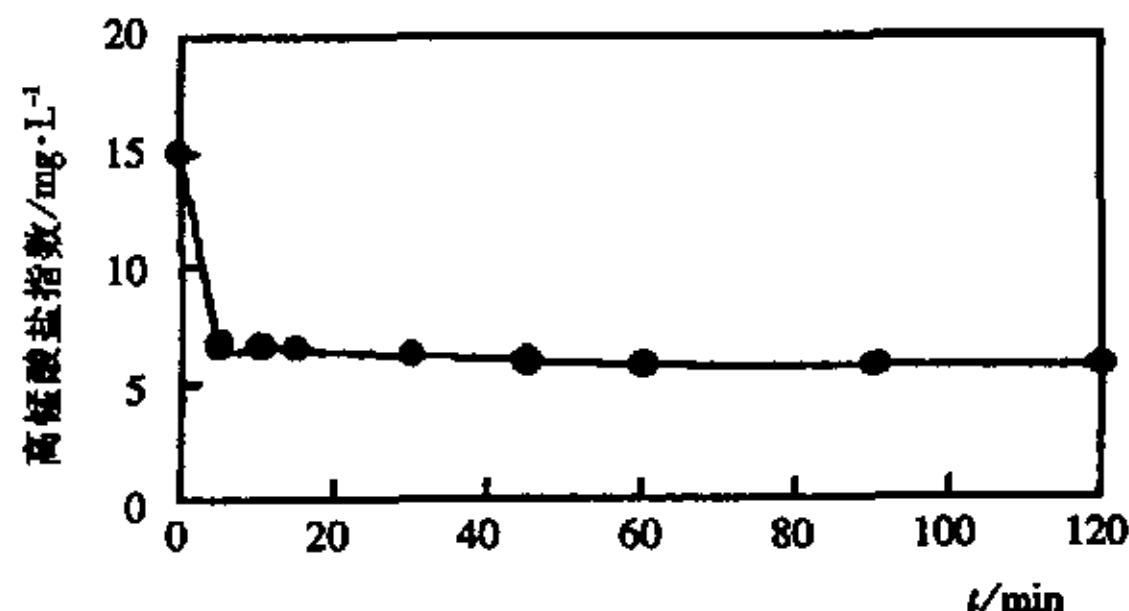


图3 粉末活性炭吸附速度

Fig.3 Adsorption rate of powdered activated carbon

本试验中,粉末活性炭直接浸入装有中空纤维膜体的反应器中,可以保证粉末活性炭与被处理水的良好接触。粉末活性炭浓度为250mg/L,接触时间采用40min。由此确定,超滤膜渗透通量为12L/h。试验中采用变动压力来维持恒定的渗透出水量,这种方式可以更好地控制水力停留时间。试验连续运行,每隔48h取样分析。反应器底部有曝气头,利用空压机曝气,曝气量为0.2m³/h。工艺泵用于产生负压抽吸出水。

2 试验结果及分析

试验初期,粉末活性炭采用逐步加入的方法,使反应器中粉末活性炭的浓度分别为0mg/L、10mg/L、50mg/L、150mg/L、250mg/L。试验结果如图4所示。试验中发现,随着PAC浓度的增加,高锰酸盐指数,UV₂₅₄及酚的吸附平衡浓度都有明显降低,相应其去除效率都有明显升高,而超滤膜比流量没有规律性变化,这表明,在这样的浓度范围内,加入粉末活性炭并没有使比流量降低。这是因为,粉末活性炭颗粒尺寸为10~50μm,比膜的孔径0.1μm要大得多,粉末活性炭颗粒无法进入膜孔内部,引起膜污染;由多孔构造的粉末活性炭形成的膜表面滤饼,很容易被膜表面横向流导致的剪切力冲刷掉。

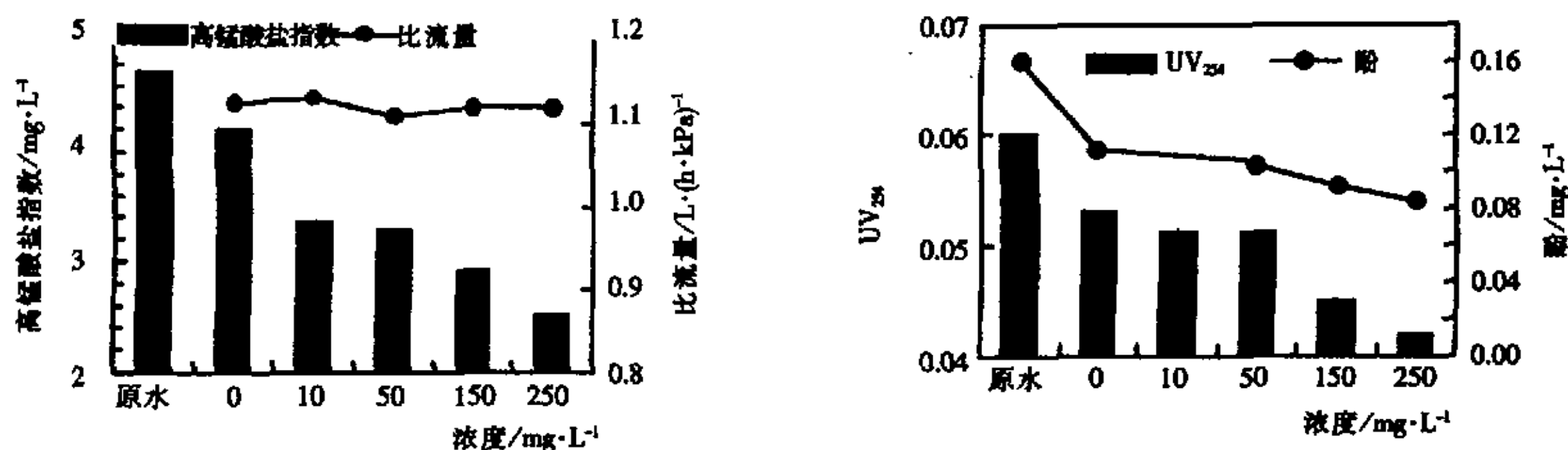


图4 粉末活性炭浓度对系统的影响

Fig.4 Effect of PAC concentration on system

2.1 浊度及细菌的去除

试验中发现,投入粉末活性炭的淹没式中空纤维膜过滤装置出水浊度及细菌总数与单用淹没式中空纤维膜过滤装置出水没有差别,均是检不出浊度及细菌总数为零。可见预处理不能促进浊度及细菌的去除。淹没式中空纤维膜过滤装置本身就是一项有效的消毒工艺,并是产生浊度物质的有效屏障。

2.2 高锰酸盐指数的去除

由图5可以看出,投入粉末活性炭的淹没式中空纤维膜过滤装置高锰酸盐指数的去除效果比单用淹没式中空纤维膜过滤装置有显著提高。单用淹没式中空纤维膜过滤装置高锰酸盐指数去除率在18.18%~44.44%之间,而加入粉末活性炭则可使高锰酸盐指数去除率升高到55.68%~81.32%。可见,超滤膜虽可有效除浊和消毒,但对溶解性有机物的去除能力却较差,淹没式中空纤维膜过滤装置中,由于异氧菌的增殖,附着于超滤膜表面,加强了超滤膜去除有机物的能力,但效果仍不甚理想,而粉末活性炭发挥强大的吸附能力,使溶解性有机物被吸附在粉末活性炭颗粒上,利用超滤膜可高效去除颗粒状物质的效能,使有机物的去除效果有显著增强。另外,粉末活性炭在较长时间的运行中吸附的有机物成为微生物繁殖的温床,并形成了生物膜,对有机物的去除也有促进作用。

2.3 UV₂₅₄的去除

UV₂₅₄可作为TOC及THMs前驱物的代用参数,与三卤甲烷前驱物有很好的相关性。由图6可以看出,粉末活性炭的加入有时明显增强淹没式中空纤维膜过滤装置去除UV₂₅₄的能力,有时又不明显,规律性不强,有待做进一步的试验研究。

2.4 NH₄⁺-N的去除

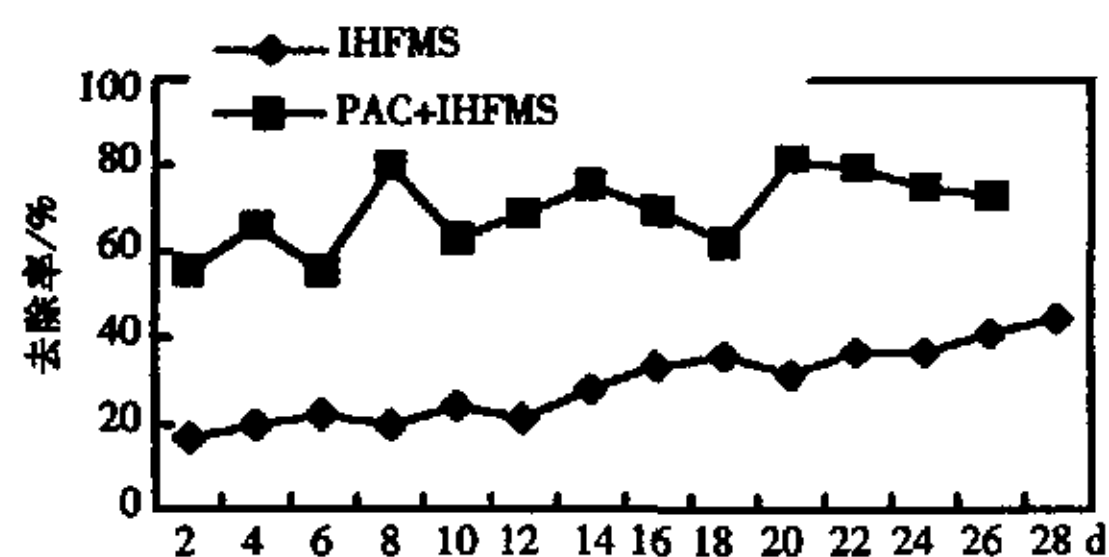
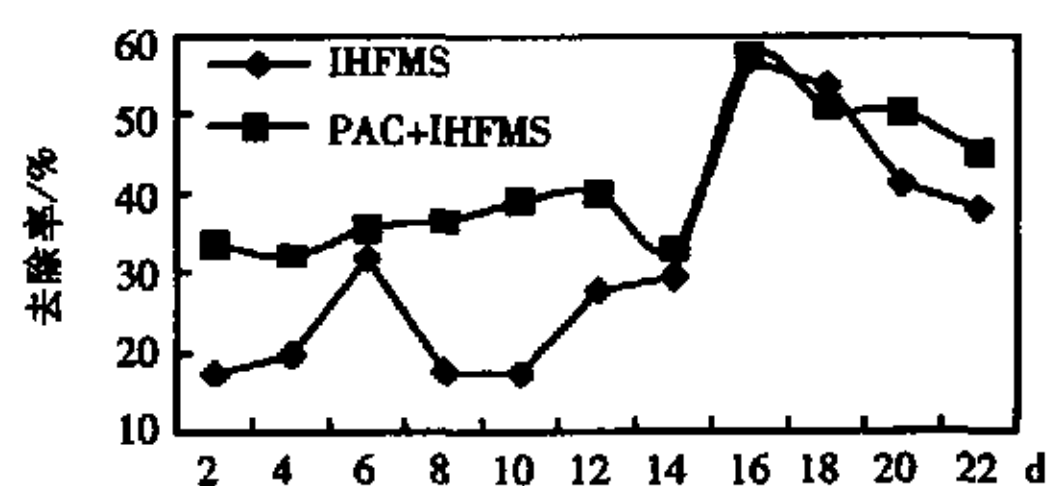


图5 高锰酸盐指数去除率变化

Fig.5 Removal efficient change of COD_{Mn} 图6 UV_{254} 去除率变化Fig.6 Removal efficient change of UV_{254}

由图7可以看出,加入粉末活性炭后 NH_4^+-N 的去除效率增长的较快,而且效果也好于单用淹没式中空纤维膜过滤装置,表明粉末活性炭的加入可导致更高的硝化效率。也就是说,加入粉末活性炭的反应器中硝化细菌比不加粉末活性炭时具有更高的活性和更大的数量。

2.5 酚的去除

活性炭具有发达的孔隙,其中微孔表面积占总表面积的95%以上。因此,活性炭内部发挥吸附作用的主要是微孔。活性炭内起吸附作用的孔径 D 是吸附质直径 d 的1.7倍~21倍,最佳吸附范围为 $D/d=1.7\sim6$, $D=1.7d$ 是活性炭对该吸附质起作用的最小孔径。活性炭微孔的半径小于 $40\text{\AA}$,而酚分子直径约为 $6\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=10^{-1}\text{nm}$),可知酚的吸附主要发生在微孔区,应有较高的去除率。在试验中发现除酚效果随时间的延长而逐渐升高(图8),认为是在连续处理含酚水的条件下,粉末活性炭及超滤膜表面生物膜中繁殖出许多的破酚菌种,这样一来,除了物理吸附作用外,生物吸附和生物氧化作用更进一步促进了酚的去除;此外,反应器中溶解氧充足,粉末活性炭除酚还具有催化氧化作用,三种机理协同作用,使酚的去除率相当高。

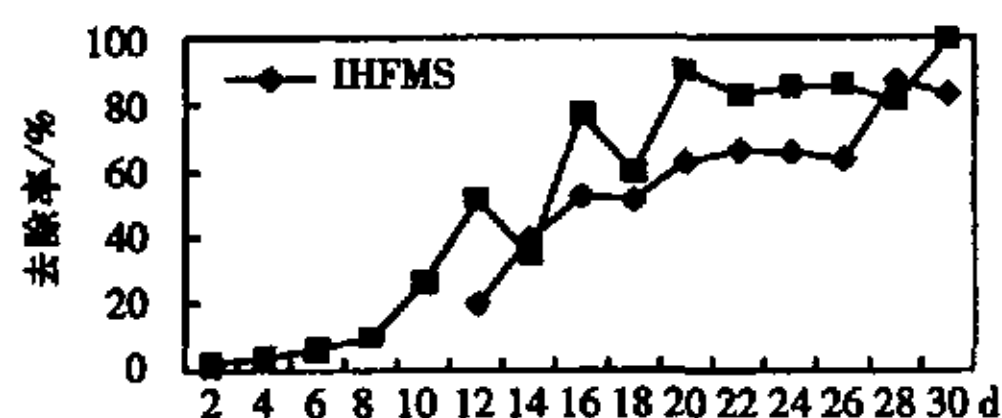
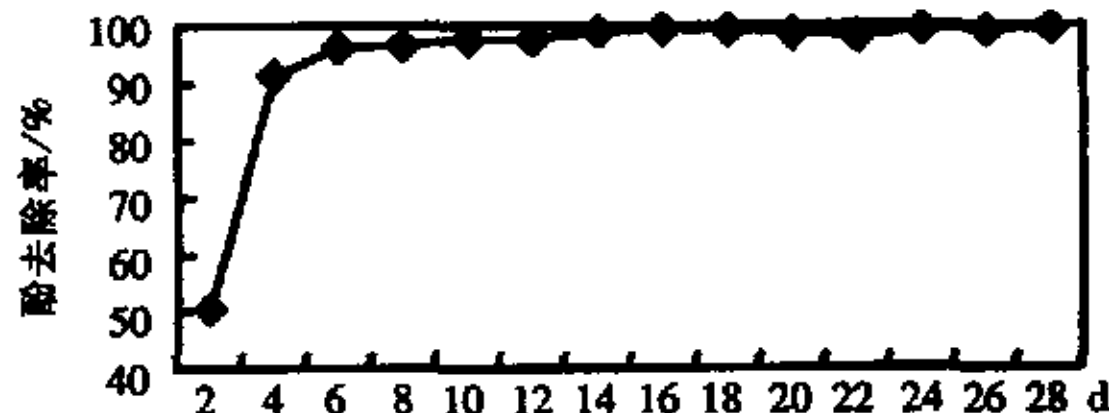
图7 NH_4^+-N 去除率变化Fig.7 Removal efficient change of NH_4^+-N 

图8 酚去除率变化

Fig.8 Removal efficient change of phenol

3 比流量的变化

图9中可以看出,淹没式中空纤维膜过滤装置比流量的变化可以分为两个阶段:第一阶段,比流量迅速降低;第二阶段,下降相当平稳。在开始的5d,比流量由 $1.12\text{L}/(\text{h}\cdot\text{kPa})$ 迅速降至 $0.924\text{L}/(\text{h}\cdot\text{kPa})$,降低率高达 $0.04\text{L}/(\text{h}\cdot\text{kPa}\cdot\text{d})$,这以后,降低速率平缓,平均值为 $0.0027\text{L}/(\text{h}\cdot\text{kPa}\cdot\text{d})$ 。投入粉末活性炭后,没有发生膜比流量初期迅速降低,比流量平均降低速率是 $0.0046\text{L}/(\text{h}\cdot\text{kPa}\cdot\text{d})$ 。试验进行到第35d时,投入粉末活性炭的超滤膜比流量为 $0.96\text{L}/(\text{h}\cdot\text{kPa})$,比不投加粉末活性炭的超滤膜比流量 $0.844\text{L}/(\text{h}\cdot\text{kPa})$ 高出1.14倍。有机物是超滤膜膜污染的影响因素之一^[3,5],粉末活性炭去除有机物能力强,由此可以减轻膜污染,对维持高比流量具有重要作用。

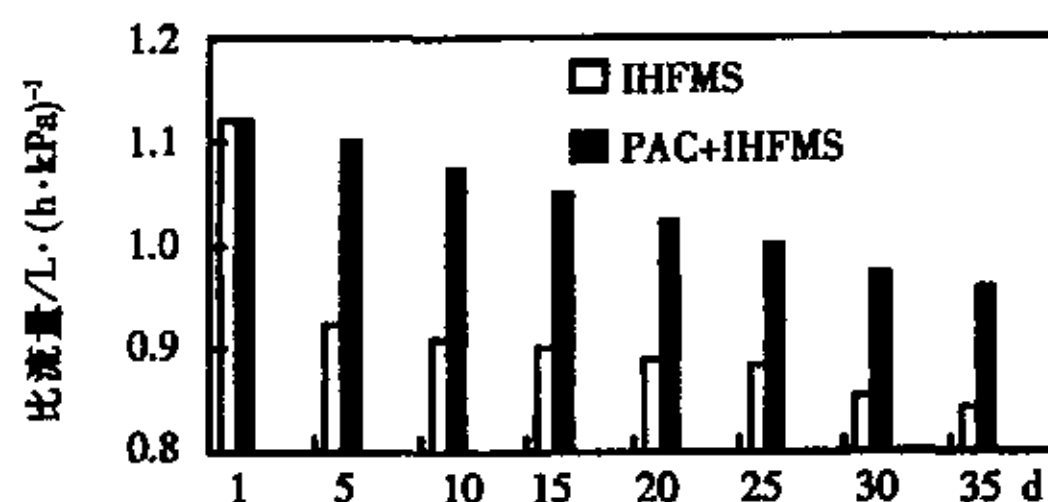


图9 比流量变化

Fig.9 Change of specific flux

4 结论

1. 随粉末活性炭浓度的增加, 高锰酸盐指数、 UV_{254} 、酚的去除效果也在增加, 但超滤膜比流量与粉末活性炭的浓度无关。
2. 粉末活性炭的加入不能提高浊度及细菌的去除率。淹没式中空纤维膜过滤装置本身就是一项有效的消毒工艺, 并是产生浊度物质的有效屏障。
3. 粉末活性炭的加入可以增强淹没式中空纤维膜过滤装置去除高锰酸盐指数和 NH_4^+-N 的能力, 但对 UV_{254} 的去除的效能和规律, 有待于进一步研究。
4. 粉末活性炭的加入, 可以减轻膜污染, 对维持超滤膜高比流量起到重要作用。

参 考 文 献:

- [1] JACANGELO J G. The development of membrane technology[R]. Copenhagen Denmark: IWSA, 1991.
- [2] LAINE J M, JACANGELO J G, CUMMINGS E W, *et al.* Influence of bromide on low-pressure membrane filtration for controlling DBPs in surface water[J]. AWWA, 1993, 85(6): 87-99.
- [3] LAINE J M, HAGSTROM J P, CLARK M M, *et al.* Effect of ultrafiltration membrane composition[J]. AWWA, 1989, 81(11): 61-67.
- [4] JACANGELO J G, AIETA E M, CARNS K E, *et al.* Assessing hollow-fiber ultrafiltration for particulate removal[J]. AWWA, 1989, 81(11): 68-75.
- [5] Mourato Diana, Benson Mike. The role of particle count analyzers as an on-line integrity tool for immersed membrane plants[R]. Dallas Texas, AWWA conference, 1998.
- [6] HEGSTROM J P. Performance of polysulfone membranes in the ultrafiltration of a surface water[D]. Illinois: Univ. of Urbana, 1989.



待 发 论 文 摘 要

悬浊颗粒光学检测装置在水处理中的应用

摘 要: 水处理中始终没有一种简捷、快速、可靠、实用的方法监测和控制混凝过程, 本文将透光脉动颗粒检测装置用于监测和控制混凝过程。结果表明, 检测值 R 可以很好地反映一般浊度水混凝过程中悬浊颗粒聚集状态的变化情况, 与显微摄影法测得的结果相吻合。检测值 R 与浑液面沉速一样可作为高浊度水絮凝研究的指标, 而 R 值的检测较浑液面检测简便、快速并可“联机”操作。建立的以 R 值为控制参数的高浊度水絮凝投药反馈控制系统的控制精度高、实时性强, 控制性能好。另外, 该装置还可以用于污泥化学调理及含油废水等污染严重水的混凝监控。