

PPC强化混凝与超滤联用处理含藻水的研究

于莉君¹,李圭白¹,赵 虎²,赵振宇³

(1.哈尔滨工业大学市政与环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090; 2.北京鑫浩投资中心,北京 101300;

3.北京工业大学建筑工程学院,北京 100022)

摘 要:超滤膜处理含藻水,通量下降迅速,通过反冲洗难以恢复,这大大限制了超滤技术的应用范围。试验考察了超滤及 PPC 强化混凝和超滤联用两种工艺处理含藻水的运行状态并作了比较。结果表明,超滤及其组合工艺对浊度、藻类去除效果较好,系统出水中未检出藻类,浊度在 0.2 NTU 以下,PPC 强化混凝-超滤工艺可提高超滤膜的通量及反冲洗效果并能改善出水水质,提高 UV₂₅₄ 和 TOC 的去除率。

关键词:超滤,PPC,混凝,藻类,通量

中图分类号: TQ028.8 ;X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2009)03-053-04

超滤技术因其在饮用水处理技术中对去除浊度和颗粒物质的绝对优势,已经受到越来越多的重视。随着膜技术的快速发展、膜性能的提高和价格的降低,以超滤为核心技术的组合工艺将成为第三代城市饮用水净化工艺的主要特征,它是饮用水净化工艺一个新的发展方向^[1]。然而,作为引用水源的原水多数情况下含有藻类,这直接或间接的影响了超滤技术的应用,特别是在藻类爆发季节,会出现膜通量明显下降或者跨膜压差迅速升高的现象。寻找一种有效的预处理方式,改善藻污染对超滤的影响,将会大大的提高超滤膜在饮用水处理领域中的应用。混凝作为超滤的预处理具有较为广泛的应用,而高锰酸盐复合药剂(PPC)可以强化混凝效果^[2],有着很强的助滤作用,并且可以有效的去除藻类^[3]。本文考察了 PPC 强化混凝和超滤联用在含藻水处理中的运行情况,以期能减轻藻类形成的膜污染,实现超滤技术在含藻水处理方面的有效应用。

1 材料与方法

1.1 试验材料

采用深层土的溶解液静止沉淀去除大颗粒杂质的原水以及实验室培养的藻类配置原水。选用铜绿微囊藻,该蓝藻在湖泊中比较常见,亦多是湖泊藻类爆发的优势藻种,取自武汉水生所藻种库。配水主要

水质指标见表 1。

表 1 原水水质

Table 1 Quality of raw water

项目	温度 /℃	浊度 /NTU	TOC/mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	pH
最高值	24.5	12.5	7.9455	0.087	7.98
最低值	15.9	9.47	6.0328	0.068	7.11
平均值	21.9	10.1	6.8432	0.074	7.32

采用内压式纤维束超滤膜,该膜组件材料为 PVC 金属合金,截流分子量为 10 万道尔顿,膜总面积为 1 m²,纤维内径为 1 mm,外径为 1.66 mm,纤维长度为 37 cm,由海南立昇净水科技有限公司提供。

1.2 装置及工艺流程

采用自行设计研制的膜法水处理试验装置,流程为原水→混凝→超滤→净水,试验工艺及装置见图 1。原水进入原水箱后,用计量泵投加不同药剂,经搅拌浆搅拌,然后经原水泵加压后经过 Y 型过滤器截留

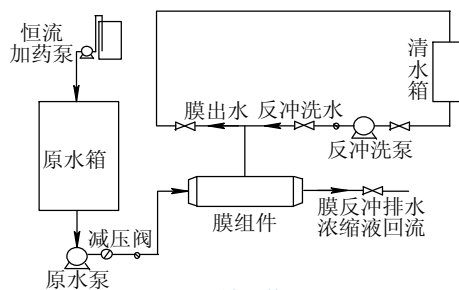


图 1 试验装置

Fig.1 Experiment set

收稿日期 2008-07-07

作者简介:于莉君(1981-),女,博士研究生,研究方向为超滤膜处理饮用水,联系电话:13633601783,E-mail:yulijun.hit@gmail.com

一些颗粒物,再经过流量计进入超滤膜组件,在膜内料液进行分离,净水从垂直方向流出进入净水箱。装置运行 2 h 后进行反冲洗,采用反冲洗泵从清水箱抽水清洗,冲洗时间为 3 min。

1.3 分析方法

浊度 Hach2100N 浊度仪 美国 Hach 公司 UV₂₅₄: UV754N 紫外分光光度计 上海精密科学仪器有限公司 TOC TOC-CPN 总碳分析仪 日本岛津公司 藻类的检测采用两种方法,原水中藻类的检测采用血球计数板法 出水中藻类的检测采用固体平板培养法。

因为每个膜组件膜面积的误差导致初始通量并不完全相同,用新膜的纯水通量对膜通量进行修正,同时为了区分膜污染引起的渗透通量下降及温度对通量的影响,将膜通量均统一到 20℃ 时的通量值。

$$J_{xi} = \frac{Q_p}{Q_i} J_{20} \quad (1)$$

$$J_{20} = \frac{Q_{Te}^{-0.0239(T-20)}}{S} \quad (2)$$

式中: J_{xi} 为第 i 个膜组件的修正通量 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; Q_i 为第 i 个膜组件在一定温度一定压力下的纯水膜流量 $L \cdot h^{-1}$; Q_p 为所有膜组件在一定温度一定压力下的平均纯水膜流量 $L \cdot h^{-1}$; J_{20} 为水温 20℃ 时的膜通量 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; Q_{Te} 为水温 T ℃ 时通过膜的流量 $L \cdot h^{-1}$; T 为水温,℃; S 为超滤膜面积 m^2 。

2 结果与讨论

2.1 混凝剂对渗透通量及反冲洗效果的影响

在压力恒定的情况下,膜的通量表示膜的产水量,从其变化可以了解膜的污染情况及运行效率。藻浓度为 1.0×10^7 个 $\cdot L^{-1}$ 混凝剂为硫酸铝的情况下,混凝剂投加量对超滤膜渗透通量及反冲洗效果的影响见图 2。

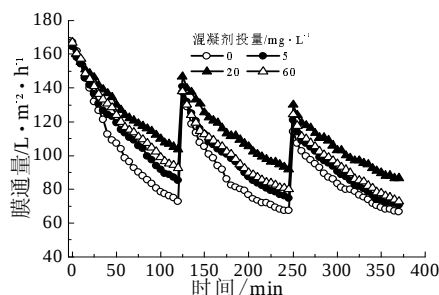


图 2 不同混凝剂投量下膜通量的变化

Fig.2 Variation of membrane flux with different dosages of coagulant

从图 2 中可以看出,投加不同剂量的混凝剂后,膜运行过程中渗透通量均高于直接超滤工艺。在 3 个

过滤周期结束时,未投加混凝剂的通量下降至初始通量的 39.99%,混凝剂投量为 $5 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的通量下降至初始通量的 42.83%,而混凝剂投量为 $20 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的通量仅下降至初始通量的 52.54%,可见通量随着混凝剂投量的增加而增大,但混凝剂投量继续增大至 $60 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时,通量为初始通量的 43.60%,虽然仍高于未投加混凝剂的通量却低于混凝剂投量为 $20 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的通量。2 次反冲洗后,混凝剂投量为 5、20、 $60 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的渗透通量分别为初始通量的 73.56%、78.81%、74.44%,而未投加混凝剂的通量恢复至初始通量的 68.37%。可见,混凝剂不仅可以提高膜通量,还可以改善反冲洗效果,并且存在最佳投量使得膜运行过程中渗透通量最大,反冲洗效果最好,在藻浓度为 1.0×10^7 个 $\cdot L^{-1}$ 时,混凝剂最佳投量在 $20 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 左右。

这是因为在超滤过程中,大量的藻类黏附在膜表面或者进入膜孔中,形成了难以恢复的膜污染,而混凝除了可以去除造成膜污染的天然有机物,其形成的絮体对藻类的吸附和卷扫作用使得到达膜表面的藻类减少,减轻了膜污染,并且由于絮体的存在,膜表面形成的滤饼层相对松散,有利于反冲洗过程对滤饼层的去除。因为藻类带负电荷,投加混凝剂后可以降低藻的电荷量,使得藻类易于吸附在絮体表面,这种现象在混凝剂投加初期表现明显,当混凝剂投量继续增大时,藻类的电荷量不再有明显变化,絮体对藻类的吸附效能不再有明显改善,并且形成的絮体相对较小,对提高通量的效果也就开始变差。

藻浓度为 1.0×10^8 个 $\cdot L^{-1}$ 时,混凝剂对渗透通量及反冲洗效果的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,混凝剂依然可以改善超滤膜的渗透通量。在 3 个过滤周期结束时,混凝剂投量为 $30 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的通量下降至初始通量的 34.98%,相对于未投加混凝剂的 31.34%,提高了 3.64%。2 次反冲洗后,未投加混凝剂的通量恢复至初始通量的 56.70%,投加混凝剂的通量恢复至初始通量的 56.45%,并没有提高反冲洗效果。但在藻浓度为

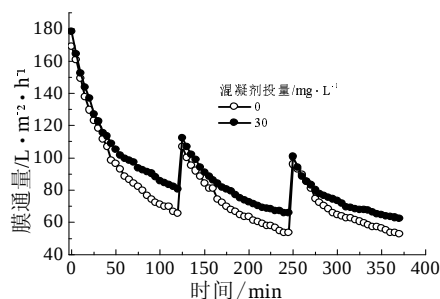


图 3 不同混凝剂投量下膜通量的变化

Fig.3 Variation of membrane flux with different dosages of coagulant

1.0×10^7 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 、混凝剂投量为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 相对于未投加混凝剂的通量 3 个周期的结束通量所占初始通量百分比提高了 12.55% 2 次反冲洗后的通量所占初始通量百分比提高了 10.44%。可见 随着藻浓度的升高 混凝剂对通量的改善效果开始变差, 同时失去了提高反冲洗效果的优势。这是因为原水中存在的藻类影响了混凝效果 而混凝效果决定了超滤的运行状态。

2.2 PPC 对渗透通量及反冲洗效果的影响

PPC 具有助凝、助滤的功效。藻浓度为 1.0×10^7 个 $\cdot\text{L}^{-1}$, 混凝剂投量为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 不同剂量的 PPC 在超滤膜处理含藻水过程中对渗透通量及反冲洗效果的影响见图 4。由图 4 可知 超滤膜的渗透通量随着 PPC 投量的增加逐渐增大 反冲洗效果也变得更好 这种优势随着超滤时间的延长而变得更加明显。3 个周期结束时 未投加药剂直接超滤的膜通量为初始通量的 39.99% 而混凝后再超滤的膜通量为初始通量的 52.54% PPC 投量为 0.6、0.8、 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的膜通量分别为初始通量的 56.61%、63.40%、62.51%。同时, 经过 2 次反冲洗后, PPC 投量为 0.6、0.8、 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的膜通量分别恢复至初始通量的 85.29%、91.18%、93.25%, 相对于直接超滤的 68.37% 和混凝后再超滤的 78.81% 有着明显的提高, 可见 PPC 提高了超滤膜的通量及反冲洗效果, 有效防止了超滤过程中膜污染的形成。

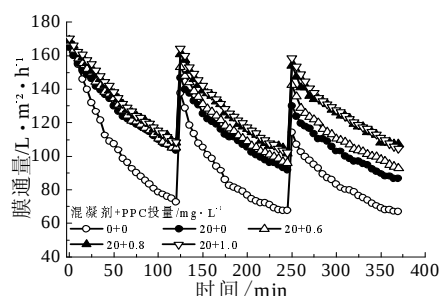


图 4 不同 PPC 投量下膜通量的变化

Fig.4 Variation of membrane flux with different dosages of PPC

因为 PPC 中的主剂高锰酸钾可以氧化一部分有机物和藻类 并且在氧化过程中所形成的新生态水合二氧化锰可以继续催化氧化有机物 同时较小的溶解度和较大的比表面积使得其可以吸附部分有机物甚至藻类。PPC 中的其它药剂协同对藻细胞的氧化破坏作用更强 对藻类的灭活效果更好 使得藻类更容易被去除^[3] 这些都在绝对数量上减少了膜污染的物质源 提高了超滤膜的通量。在试验过程中还可以明显看出投加 PPC 以后形成较大的絮体, 优异的助凝效果使得膜表面的滤饼层变得松散 松散的滤饼层形成的阻力较小 过滤过程中通量就较大 同时松散的滤

饼层更有利于反冲洗过程对其去除。

藻浓度为 1.0×10^8 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时 PPC 对渗透通量及反冲洗效果的影响如图 5 所示。由图 5 可知 在 3 个周期结束时投加 PPC 的膜通量为初始通量的 50.15% 在连续运行 50 个周期后 通量降至初始通量 44.71% 2 次反冲洗后膜通量为初始通量的 82.14% 并且在 49 次反冲洗后 通量恢复到 67.46%。对比未经过预处理时 3 个周期 31.33% 的结束通量和 2 次反冲洗后恢复到 56.70% 的效果可知, 在藻浓度为 1.0×10^8 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时 PPC 强化混凝作为超滤的预处理方式, 依然有着显著的优势 并且可以在相对较长时间内保持这种优势 其通过对混凝过程的强化 在一定程度上解决了混凝在藻浓度较大时存在局限性的问题。

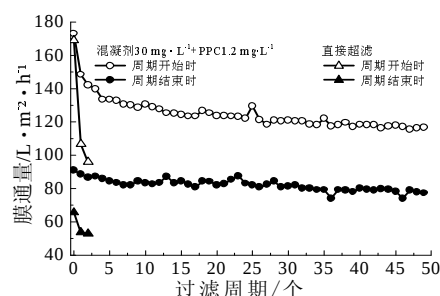


图 5 不同条件下周期开始和结束时膜通量的变化

Fig.5 Variation of membrane flux before and after filtration cycle under different conditions

2.3 对出水藻类及浊度的影响

试验期间出水中均未检测出藻类, 这说明超滤工艺对藻类的去除有绝对的优越性。试验可知 出水浊度均保持在 0.2 NTU 以下, 藻浓度为 1.0×10^7 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 和 1.0×10^8 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时的浊度去除率分别为 98.28% 和 98.27% 可见原水中的藻浓度不会影响浊度去除率。藻浓度为 1.0×10^7 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时投加 5、20、60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混凝剂的浊度去除率分别为 99.08%、98.91%、98.94% 可见混凝可以提高浊度的去除率, 其投量和浊度去除率没有明显相关性。藻浓度为 1.0×10^8 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时 投加 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混凝剂的去除率为 98.71% 即混凝剂提高浊度去除率的效果随着藻浓度的升高而变差。在混凝的基础上投加 PPC 可以更有效地提高浊度去除率, 试验结果得知 投加 PPC 以后的浊度去除率均在 99% 以上 但其投量和浊度去除率也没有明显规律。

2.4 对出水有机物的影响

超滤膜虽然是悬浮颗粒物和胶体物质的有效屏障 去除浊度的效果十分理想 但因为截留分子量较大 对天然有机物的去除效果相对有限。通过试验可知 混凝剂可以提高 UV_{254} 的去除率 但对于 TOC 没

有明显的效果,同时有机物的去除率随着混凝剂投量的增加而增大。藻浓度为 1.0×10^7 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 直接超滤时 UV_{254} 和 TOC 的去除率分别为 10.34%、30.88%。混凝剂投量为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, UV_{254} 和 TOC 的去除率分别为 14.10% 和 30.44%; 在投加 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 混凝剂的基础上投加 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PPC 可以使 UV_{254} 和 TOC 的去除率分别达到 14.29% 和 37.53%。可见, PPC 可以再次提高 UV_{254} 和 TOC 的去除率,并且其效果要好于单独投加大量的混凝剂。在藻浓度为 1.0×10^8 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PPC 同样可以再次提高 UV_{254} 和 TOC 的去除率。直接超滤时 UV_{254} 和 TOC 的去除率分别达到 8.82% 和 28.55%, 可以看出, 随着藻浓度的升高, 有机物的去除率都有一定的下降。

3 结 论

超滤及超滤的组合工艺对藻类和浊度均有较好的去除效果, 出水中未检出藻类, 浊度低于 0.2 NTU。混凝作为超滤的预处理方式, 可以提高超滤膜运行过程中的通量、反冲洗效果、浊度及 UV_{254} 的去除率, 但是使有机物去除率最高的投药量要大于

使通量最大的投药量, 在超滤过程中无法保证一个最佳投药范围使通量及有机物的去除率同时保持在高水平, 并且混凝在改善超滤膜处理含藻水的行为中存在局限性, 其效果随着藻浓度的升高而降低。在藻浓度达到 1.0×10^8 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 混凝作为超滤的预处理方式并没有多大的实际应用价值。

PPC 强化混凝作为超滤的预处理方式, 可以提高超滤膜运行过程中的通量、反冲洗效果、浊度及有机物的去除率, 其效果优于单独使用混凝作为超滤的预处理, 并且随着 PPC 投量的增加而增大。在藻浓度达到 1.0×10^8 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PPC 强化混凝作为超滤的预处理方式可以在提高出水水质的前提下, 比较有效地控制膜污染, 保证超滤装置的运行效率。

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]. 供水技术, 2007, 1(1): 1-3.
- [2] 张锦, 李圭白, 马军. 高锰酸钾复剂对给水处理中混凝的强化效应[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(3): 12-14.
- [3] 张锦, 陈忠林, 范洁. 高锰酸钾及其复合药剂强化混凝除藻除臭对比[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(6): 736-738.

EXPERIMENTAL STUDY ON ALGAE WATER TREATMENT BY PPC—COAGULATION—ULTRAFILTRATION

YU Li-jun¹, LI Gui-bai¹, ZHAO Hu², ZHAO Zhen-yu³

(1. Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Beijing Xinhao Investment Center, Beijing 101300, China; 3. The College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100012, China)

Abstract: Fast decrease of membrane flux and the inefficiency backwashing are the major limitations for application of ultrafiltration on algae water. Treatment efficiencies of algae water with two different processes of direct ultrafiltration, PPC-coagulation-ultrafiltration were investigated. The results show that turbidity is less than 0.2 NTU while algae is not detection in effluent of the tow processes, PPC-coagulation-ultrafiltration process operating can improve the membrane flux and the efficiency of backwashing, UV_{254} and TOC.

Keywords: ultrafiltration; PPC; coagulation; algae; flux

(上接第 41 页)

PREPARATION OF O—CARBOXYMETHYL CHITOSAN AND ITS ADSORPTION FOR Ni^{2+}

XIE Yu¹, XIONG Yan², SHI Shao-xin¹, HU Jin-gang¹, CHEN Jun-rui¹

(1. Environment and Chemical Engineering College of Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. Jiangxi Provincial Institute of Geological Survey, Nanchang 330030, China)

Abstract: This alkyl transform method was used to do the chemical research on chitosan. Judging by the result, when the quality proportion of chitosan to chloroacetic acid and potassium hydroxide are 1:4.26 and 2:2.3 respectively, it takes 4.5 h to react at 45°C . Also, it efficiently gets 97.1%. Infrared spectrum of product characterization confirmed its structure in line with expectations. Use O-carboxymethyl chitosan researches on the adsorption to nickel ion in industrial waste. Different pH, Ni^{2+} start concentration and substitution degree which affect adsorption of O-carboxymethyl chitosan were studied. The adsorption of O-carboxymethyl chitosan to nickel ion research results showed that the best conditions were pH 8.0, Ni^{2+} start concentration $33.2778 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, substitution degree 0.712, 6 h of balance adsorption time. The desorption research of O-carboxymethyl chitosan to Ni^{2+} showed that H_2SO_4 was a good sort of desorption agent, it can strip more than 90% Ni^{2+} down from O-carboxymethyl chitosan in half an hour and the reproducibility is good.

Keywords: O-carboxymethyl chitosan; Ni^{2+} ; adsorption