

混凝-微滤工艺处理膜反洗水的研究

杨 东,张玲玲,钟梓洁,顾 平

(天津大学 环境科学与工程学院,天津 300072)

摘 要 采用混凝-微滤工艺研究了膜反洗水的处理. 试验结果表明,该工艺能有效地去除反洗水中的浊度、有机物和微生物. 在反洗水的浊度、 COD_{Mn} 和 UV254 等指标的平均值分别为 6.25 NTU、6.33 mg/L 和 0.050 cm^{-1} 时,出水的平均值分别为 0.08 NTU、2.15 mg/L 和 0.028 cm^{-1} . 当合适剂量的 FeCl_3 和 PAC 投加到系统中,出水水质稳定可靠,满足生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006). 同时工艺流程简单,停留时间短,设备紧凑,能有效地提高水处理系统的总产水率.

关键词 饮用水处理;膜反洗水;微滤;混凝;粉末活性炭;膜污染

中图分类号:TS102.528.1;X798

文献标识码:A

文章编号:1671-024X(2008)03-0077-05

Study on applying coagulation- microfiltration process to membrane backwash water treatment

YANG Dong, ZHANG Ling-ling, ZHONG Zi-jie, GU Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract : The coagulation- microfiltration process was applied to treat the discharged membrane backwash water. The results show that turbidity, organics and microorganisms in the backwash water are removed effectively. During the whole operation, the average turbidity, COD_{Mn} and UV254 of the backwash water were 6.25 NTU, 6.33 mg/L and 0.050 cm^{-1} respectively, while those of the treated water were 0.08 NTU, 2.15 mg/L and 0.028 cm^{-1} respectively. When proper dosage of FeCl_3 and powdered activated carbon (PAC) was added into the system, the quality of the treated water could meet the requirements of Standards for Drinking Water Quality (GB 5749-2006). In addition, the device is compact with short retention time and simple process. Furthermore, it is an effective way for improving drinking water productivity.

Key words : drinking water treatment; membrane backwash water; microfiltration; coagulation; powdered activated carbon; membrane fouling

随着我国城市化进程的加快和国民经济的高速发展,水资源的短缺和水环境的污染日趋严重,传统饮用水处理工艺已显得力不从心. 为了满足日趋严格的饮用水标准,膜技术在水处理中得到了广泛的应用. 在膜技术给我们带来传统工艺无法比拟的水处理效果的同时,如何处理膜反洗水也成为了人们日益关注的问题. 本文在实验的基础上^[1],设计一套小型装置,进行了混凝-微滤工艺用于回收反洗水的小试研究. 该工艺与传统的处理工艺相比有如下特点:占地面积小,停留时间短;出水水质稳定,通过调节工艺参数,可以适应不同反洗水水质;运行管理方便,可以

实现自动控制;能有效的提高膜反应器的产水率.

1 实验部分

1.1 原水来源及水质特征

反洗水取自天津杨柳青自来水管的混凝-柱式膜微滤中试反应器. 该中试反应器以滦河水为原水,产水规模为 $150 \text{ m}^3/\text{d}$,使用的膜孔径为 $0.1 \mu\text{m}$,每过滤 30 min 进行 1 次反洗. 每次反洗之后反洗液全部排放,产水率为 90.9%. 在本实验中,取中试反应器的反洗水沉淀 30 min 后取上清液作为原水进行小试研究.

收稿日期:2008-03-26 基金项目:天津市科技创新专项资金项目 (05FZZDSH00500)

作者简介:杨 东 (1984—)男,硕士研究生;顾 平 (1955—)男,硕士,教授,导师. E-mail: guping@tju.edu.cn

1.2 试验装置

试验装置的流程如图 1 所示,主要由混凝、PAC 吸附和微滤 3 个核心工艺单元构成。该反应装置主要分为混凝反应器和膜分离器 2 个部分。膜分离器内置膜组件 1 只,膜面积 0.4 m^2 ,材质为聚偏氟乙烯(PVDF),膜孔径 $0.22 \mu\text{m}$,长度为 400 mm ,表面性质为亲水性,采用恒流泵抽吸出水。按连续曝气、间歇出水的方式运行,气水比为 15:1,出水时间比为 0.8;混凝反应器和膜分离反应器的水力停留时间(HRT)分别为 30 min 和 75 min,膜分离池 24 h 排泥 1 次。为了进一步提高出水水质和延缓膜污染,在膜分离器中投加了粉末活性炭(PAC)。各阶段运行参数见表 1。

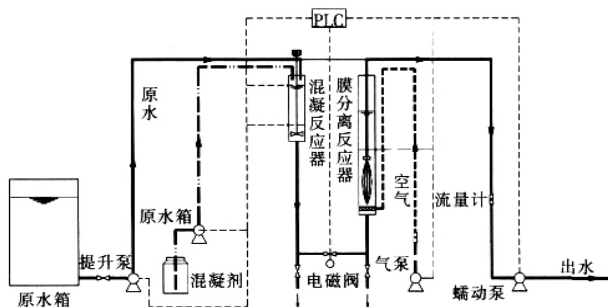


图 1 试验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

表 1 小试装置运行参数

Tab.1 Operating parameters of experimental equipment

实验阶段	运行时间/d	气水比	PAC 投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	FeCl_3 投加量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	膜通量/($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$)
1~7	15	1	0	20	25
8~17	15	1	20	20	15
18~95	15	1	15	15	15

滦河水和反洗水的水质特征见表 2。

表 2 滦河水和反洗水的水质特征

Tab.2 Characters of the membrane backwash water the raw water of a pilot-scale membrane plant

水样	浊度/ NTU	DOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH
反洗水	3.14~9.63	4.797~8.336	0.043~0.054	4.86~9.16	7.58~8.23
滦河水	1.41~3.98	3.247~4.885	0.043~0.050	2.53~4.19	8.16~8.63

从表 2 可以看出反洗水的浊度、DOC 和 COD_{Mn} 都要比滦河水的高,而 UV_{254} 没有明显的差别。这表明反洗水水质要比滦河水差,尤其是 DOC 含量远高于滦河水。

1.3 检测项目和分析方法

试验中的连续监测项目有:高锰酸盐指数(COD_{Mn})、浊度、温度、pH 值、254 nm 处的吸光度(UV_{254})。抽查项目有细菌总数和溶解性有机碳(DOC)。分析方法采用国家环保总局推荐的标准方法,监测项目、分析方法和使用的仪器见表 3。

表 3 水质分析方法

Tab.3 Water quality analysis

分析项目	分析方法	仪器
浊度	浊度仪法	HACH 2100P 便携式浊度仪
COD_{Mn}	酸性高锰酸钾法	电热恒温水浴锅
UV_{254}	分光光度法	TU-1800 紫外/可见分光光度计
pH 值	复合电极法	Sartorius PB-10 标准型 pH 计
温度	直接读数法	水银温度计
DOC	TOC 分析法	岛津 TOC-V _{CH}
细菌总数	平皿计数法	电热恒温培养箱

2 结果及讨论

2.1 对水质感官性指标的改善情况

浊度是反映水中悬浮物含量的一个水质替代参数,同时又是人的感官对水质的最直接的评价,对浊度的监测已经超过了其本来的含义^[2]。该工艺中由于膜的截留作用,出水晶莹透明,无色无嗅无味,感官性状良好。

原水和出水的浊度值分别见图 2 和图 3。由图 3 可见出水浊度不受原水浊度和运行条件的影响,MF 膜对浊度有稳定的去除,并且能达到 98.6% 的平均去除率。出水浊度最低为 0.06 NTU,最高为 0.14 NTU,平均为 0.08 NTU,优于生活饮用水卫生标准的要求。

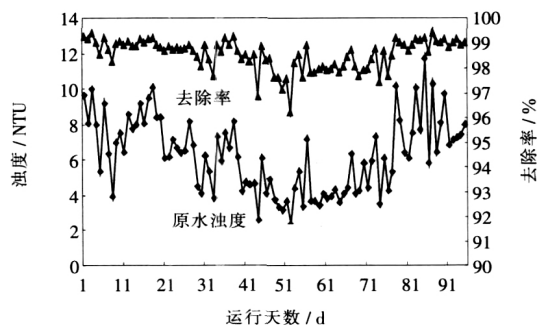


图 2 原水浊度日常监测结果

Fig.2 Turbidity of raw water

2.2 对 COD_{Mn} 的去除情况

COD_{Mn} 又称高锰酸盐指数或耗氧量,代表的是水中所有可被高锰酸钾氧化的有机物和还原性物质的

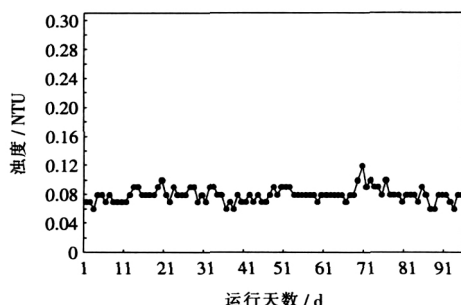
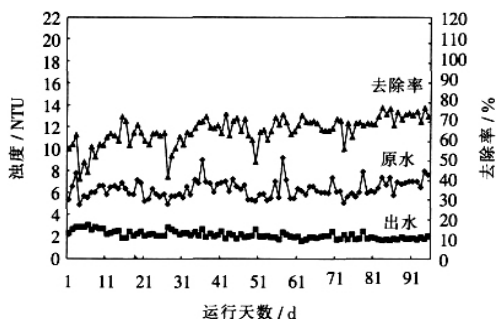


图3 出水浊度日常监测结果

Fig.3 Turbidity of treated water

含量。COD_{Mn}常被用来作为评价地表水体受有机物和还原性无机物污染的综合指标。稳定运行期间,原水和膜出水的 COD_{Mn} 日常检测结果,以及系统对 COD_{Mn} 的去除率如图4所示。

图4 COD_{Mn} 日常监测结果Fig.4 COD_{Mn} monitoring results

原水的 COD_{Mn} 最低为 4.86 mg/L,最高为 9.16 mg/L,平均值为 6.33 mg/L。膜出水的 COD_{Mn} 介于 1.64~2.89 mg/L 之间,平均为 2.15 mg/L,符合《生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006)》中小于 3 mg/L 的规定。COD_{Mn} 的去除率介于 40.4%~77.3%之间,平均为 66.1%。

在实验第1阶段,COD_{Mn} 去除率相对较低,这与实验初期没有投加 PAC 有关。在这一阶段 COD_{Mn} 的平均去除率为 50.8%。

在实验第2、3阶段,开始投加 PAC。按处理水量计算,投加 PAC 的浓度分别为 20 mg/L 和 15 mg/L。从图4中可以看出从 PAC 开始投加,出水 COD_{Mn} 明显下降,COD_{Mn} 去除率迅速上升。

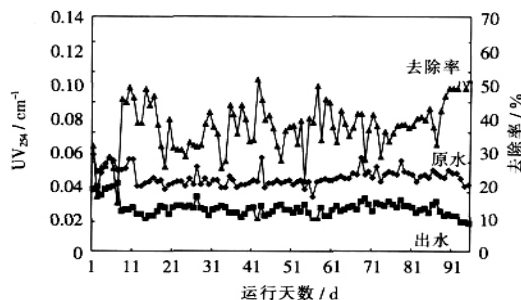
各个工艺单元对有机物的去除都发挥着不同的作用:混凝可有效去除相对分子质量为 3 000~10 000 的有机物,并且相对分子质量越大,憎水性越强,越易被吸附在矾花表面,去除率越高,其中包括 DBPs 前驱物^[3,4];投加 PAC 能够吸附相对分子质量为 500~3 000

的疏水性有机物^[5]。在混凝过程中,部分大分子有机物被去除,使后续 PAC 吸附单元可将大部分吸附容量用于去除中、小分子量有机物。2种单元工艺可取长补短,协同作用;MF 膜可以截留混凝形成的矾花、饱和的 PAC 以及大于膜孔径的污染物,也就是说混凝和 PAC 对有机物的去除只有通过膜分离才能发挥作用^[6]。虽然有机物在膜分离器中富集,但是出水的 COD_{Mn} 的平均值依然能保持在 2.15 mg/L,可见 MF 膜的截留作用对于去除有机物是非常有效的。

2.3 对 UV₂₅₄ 的去除情况

UV₂₅₄ 主要反映芳香族化合物或具有共轭双键的化合物,对于测量水中天然有机物如腐殖质等具有重要意义,因为这类物质含有一部分芳香环,又是天然水体中的主要有机物质。在水处理中,UV₂₅₄ 可以作三卤甲烷前驱物 (T-THMFP) 等指标的替代参数,并且 UV₂₅₄ 还与水中的三致物质 (致畸、致癌、致突变) 和消毒副产物 (DBPs) 前驱物有良好的相关性^[7]。

原水和出水的 UV₂₅₄ 如图5所示。原水的 UV₂₅₄ 为 0.037~0.065 cm⁻¹,平均为 0.050 cm⁻¹;出水的 UV₂₅₄ 为 0.019~0.037 cm⁻¹,平均为 0.028 cm⁻¹。UV₂₅₄ 的去除率介于 23.8%~59.2%之间,平均为 43.1%。

图5 UV₂₅₄ 日常监测结果Fig.5 UV₂₅₄ monitoring results

在实验第1阶段,UV₂₅₄ 去除率相对较低,这与实验初期没有投加 PAC 有关。在这一阶段 UV₂₅₄ 的平均去除率仅为 26.7%。

在实验第2、3阶段,开始投加 PAC。按处理水量计算,投加 PAC 浓度分别为 20 mg/L 和 15 mg/L。从图5中可以看出从 PAC 开始投加出水 UV₂₅₄ 显著下降,UV₂₅₄ 去除率迅速上升到 44.12%。

在3个工艺单元中,投加 PAC 对于去除 UV₂₅₄ 所代表的有机物作用最为明显,PAC 吸附所去除的 UV₂₅₄ 占总去除率的 40%,而 UV₂₅₄ 可作为 DOC 及 T-THMPF 的代用参数,这表明 PAC 对于 DOC 和 T-THMPF 的去除非常有效^[8]。

2.4 对细菌的去除情况

几个工艺单元对细菌的去除都发挥着主要的作用。MF 膜的截留作用,细菌的尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,而本实验中微滤膜的公称孔径为 $0.22\ \mu\text{m}$,小于一般的细菌的尺寸,能够截留绝大部分的细菌;中试反应器运行中对滦河水投加了 NaOCl 进行预氯化,有效氯质量浓度为 $2\ \text{mg/L}$,在反洗水中余氯的质量浓度为 $0.4\ \text{mg/L}$,能够在一定程度上抑制和杀灭细菌;混凝预处理能有效去除水的微生物,尤其是对微滤无法截留的病毒和部分细菌,混凝形成的絮体可以为某些病毒提供黏附所需的固体,从而可能将其去除^[9]。

然而由于膜的孔径分布存在一定的不均匀性,必然存在少数大于 $0.22\ \mu\text{m}$ 的微孔,此外,存在一些尺寸比较小的细菌,如有研究报道过一种直径为 $0.25\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、长度为 $0.6\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的细菌可通过 $0.22\ \mu\text{m}$ 的膜;也有人认为细菌在特定的生长阶段可能较小,或者细菌发生了变形,使它通过了小孔径的膜^[10]。

试验期间对细菌总数和大肠菌群进行 3 次抽样检测,检测结果如表 4 所示。反洗水中的微生物指标都比较高,而出水未检测出大肠菌群,可见该工艺对水中的微生物有非常好的去除效果。

表 4 对细菌的去除情况

Tab.4 Results of bacteria and coliforms removals

各阶段	细菌总数/(CFU·mL ⁻¹)			大肠菌群数/(CFU·100 mL ⁻¹)		
细菌数	1	2	3	1	2	3
原水	7.9×10^3	7.7×10^4	2.2×10^3	1.4×10^2	5.8×10^3	9.0×10
膜出水	24	4	10	ND	ND	ND

注:ND 为未检出

2.5 水温和膜比通量的变化情况

水温的变化趋势和滦河水浊度的变化趋势相类似,而与反洗水浊度变化的相关性不是很明显。从 4 月份至 7 月份,水温呈显著上升趋势。从 4 月初 10.5 的最低水温上升至 7 月中旬 29.5 的最高水温。

膜比通量能间接反映膜阻力的变化和膜污染的情况。当膜比通量降低到设定的极限值 $5\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mH}_2\text{O})$ 时,必须对膜进行化学清洗。清洗参数见表 5。

表 5 化学清洗参数

Tab.5 Chemical cleaning parameters

清洗步骤	药剂质量分数/%	清洗时间/h
酸洗	HCl 0.3	12
碱洗	NaOCl 0.1	12

试验中连续监测了膜比通量的变化情况,如图 6 所示。在计算比通量时,修正了水温的影响。

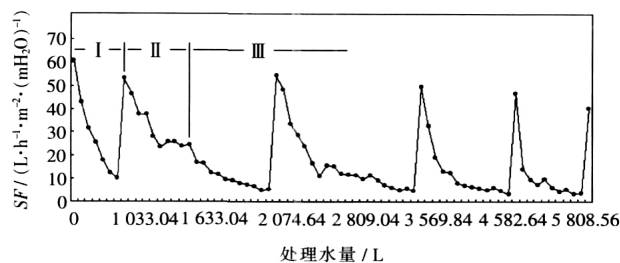


图 6 膜比通量日常监测结果

Fig.6 SF monitoring results

在实验第 1 阶段,由于采用的通量较大,膜比通量下降很快。在这一阶段虽然对反洗水进行了混凝预处理,在一定程度上降低膜污染速率^[11]。但是由于反洗水中含有大量的污染物,粒度与膜孔径接近的悬浮固体堵塞膜孔,粒度大于膜孔径的固体被截留后吸附在膜表面,从而导致膜污染并形成滤饼层,导致过膜阻力增大。同时比通量的衰减速率高还与实验初期没有投加 PAC 有关。这一阶段膜比通量的衰减速率为 $0.063\ (\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{mH}_2\text{O})^{-1})/\text{L}$ 。

在实验第 2、3 阶段,膜比通量下降变缓。这 2 个阶段,膜通量由第 1 阶段的 $25\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 降低到了 $15\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,并且开始投加 PAC。曝气搅拌在膜分离器中形成气液两相流,使 PAC 均匀分散到水中,部分 PAC 成为污泥絮体的核心或随污泥一起被吸附到膜表面,使滤饼层变得松散,并且不易加厚,因而膜阻力的增长相对第 1 阶段变慢,比通量的下降速率也相对变缓。第 2、3 阶段膜比通量的平均衰减速率分别为 $0.040\ 1\ (\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{mH}_2\text{O})^{-1})/\text{L}$ 和 $0.046\ 3\ (\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{mH}_2\text{O})^{-1})/\text{L}$ 。其中 PAC 投量较高的第 2 阶段膜比通量的平均衰减速率比第 1 阶段下降了 35%,可以看出 PAC 能够有效地延缓膜污染。

从图 6 的总趋势上看,化学清洗后膜比通量是在不断下降的。首先,在膜的使用过程中,污染物对膜的不可逆污染的在不断累积。然后,化学清洗不能彻底去除膜污染物也是造成这个现象的原因之一。

2.6 回收率计算

小试系统运行 24 h 进行一次排泥,每次排放的泥和水的体积为 $3.53\ \text{L}$ 。以最不利情况计算排放的水体积为 $3.53\ \text{L}$,计算得到小试系统的产水率为 97.0%。中试运行参数为过滤时间 30 min,过滤流量 $8\ \text{m}^3/\text{h}$,每次反冲洗之后反洗液全部排放,计算得到中试系统的产水率为 90.9%。以小试装置处理中试膜反洗水的上清液(按总反洗水的 80%计)之后,系统总的产水率可达 98.0%。

3 结 论

本研究得到以下结论:

(1) 混凝-微滤工艺能显著的降低反洗水的浊度,有效去除反洗水中的有机物和微生物. 出水的浊度、COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 等指标均符合生活饮用水卫生标准,平均值分别为 0.08 NTU、2.15 mg/L 和 0.028 cm⁻¹,有效去除率分别为 98.6%、66.1%和 43.1%.

(2) 采用混凝-微滤工艺处理反洗水能有效的提高水处理系统的总产水率. 天津杨柳青水厂的中试设备稳定运行时的产水率为 90.9%,经小试装置处理反洗水的上清液(按总反洗水的 80%计)之后,总的产水率可达 98.0%.

(3) 尽管 PAC 有效的延缓了膜污染,使膜污染的速率下降了 35%,但是进一步控制膜污染,提高水处理效率的方法仍需进一步研究.

参考文献:

- [1] TOMASZEWSKA Maria, MOZIA Sylwia, MORAWSKI Antoni W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC[J]. Desalination, 2004, 161 (1): 79-87.
- [2] 董秉直,曹达文,陈艳.膜法饮用水深度处理技术[M].北

- 京:化学工业出版社,2006:127-144.
- [3] GOPAL Krishna, TRIPATHY Sushree Swarupa, BERSILLON Jean Luc, et al. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140 (1-2): 1-6.
- [4] CAMARGO Julio A, ALONSO Alvaro. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment [J]. Environment International, 2006, 32 (6): 831-849.
- [5] 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,1999:112-138.
- [6] CHO Min- Ho, LEE Chung- Hak, LEE Sangho. Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration[J]. Desalination, 2006, 191 (1-3): 386-396.
- [7] 蒋绍阶,刘宗源.UV254 作为水处理中有机物控制指标的意义[J].重庆建筑大学学报,2002,24(2):61-65.
- [8] KONIECZNY Krystyna, BODZEK Michal, KOPEC Anna. Coagulation-submerge membrane system for NOM removal from water [J]. Desalination, 2006, 200 (1-3): 578-580.
- [9] ENGLER James, WIESNER M R. Particle fouling of a rotating membrane disk[J]. Water Research, 2000, 34 (2): 557-565.
- [10] 莫 雁,黄 霞,吴金玲,等.混凝-微滤膜净水工艺的膜污染特征及其清洗[J].中国环境科学,2002,22(3):258-262.
- [11] 董秉直.混凝对膜污染的防止作用[J].环境科学,2005,26(1):90-94.

·科研鉴定·

“棉纺喷气织机数据采集监控整合系统” 项目通过天津市科委验收

由我校计算机技术与自动化学院和天津天纺投资控股有限公司联合完成的“棉纺喷气织机数据采集监控整合系统”项目,于2008年3月29日通过天津市科委委托的天津市高新技术成果转化中心组织的专家验收.

该项目构建了分布式异构网络形式的系统架构,基于自主研发的信号转换器、监测器及软硬区域处理器,整合了工业以太网、CAN、RS485、RS422 和 RS232 等多种总线;研制了基于 ARM 嵌入式系统的硬件区域处理器和基于 IPC 服务组件的软件区域处理器;通过并行技术和并发程序设计,使监控系统具有高响应性和大吞吐量,可对上千台织机同时进行监控.该系统具有实时监控、数据处理、信息查询、报表生成、系统配置等功能,并在此基础上实现了织机效率分析、了机预测、物料流动记录及质量追踪分析,通过实时和历史生产数据迁移整合服务的设计与实现,完成了织造数据整合 Web 应用系统,加强了企业信息系统的集成,提高了车间管理效率及生产水平.

专家组认为,该项目达到了国际先进水平,对于纺织生产的过程监控、提高产品质量和改善我国传统的纺织业管理具有重要意义,系统运行2年来,取得了显著的经济效益.

(科技处 郭建辉)