

强化混凝超滤组合工艺对有机污染物去除效能的研究

刘百仓^{1,2} 陈洁^{1,2} 梁英^{1,2} 张永丽^{1,2} 王争辉³ 马军³

(1 四川大学建筑与环境学院,成都 610065; 2 四川大学水力学与山区河流开发保护国家重点实验室,成都 610065;

3 哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘要 为了进一步提高水质处理效果,采用强化混凝超滤的组合工艺对湖水进行处理,考察该组合工艺对有机物的去除效能,及影响有机物去除效能的因素。试验结果表明:①强化混凝超滤组合工艺对原水浊度的去除效果较好,对 TOC 和 UV_{254} 的去除效果也明显优于传统水处理工艺;②原水中 UV_{254} 含量的波动,对 UV_{254} 的去除率和滤后水 UV_{254} 含量影响并不大。原水中 TOC 含量的波动,对 TOC 的去除率有很大的影响,对滤后水 TOC 含量的影响并不大。TOC 的去除率普遍高于 UV_{254} 的去除率;③根据原水和滤后水 SUVA 值的变化发现,强化混凝超滤组合工艺对亲水性有机物的去除率大于该工艺对疏水性有机物的去除率。在一定范围内,pH 的变化对 TOC 和 UV_{254} 去除率变化趋势相反。

关键词 强化混凝 超滤 地表水 有机物 去除效能

The removal efficiency of organic matters by enhanced coagulation and ultrafiltration processes

Liu Baicang^{1,2}, Chen Jie^{1,2}, Liang Ying^{1,2}, Zhang Yongli^{1,2}, Wang Zhenghui³, Ma Jun³

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. State Key Lab of Hydraulics and Mountain River Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to improve the water treatment quality, enhanced coagulation ultrafiltration processes were employed to treat lake water. The research studies the removal efficiency of organic matters in the combined processes and the influence factors which affect the removal of organic matters. The results show that: (1) the removal efficiency of turbidity is very high, and the TOC and UV_{254} removal efficiency is better than that in traditional treatment process; (2) the removal efficiency and the amount of UV_{254} are not sensitive to the variations of UV_{254} of raw water. The removal efficiency of TOC is significantly affected by the TOC of raw water, and the TOC concentration after ultrafiltration is not sensitive to the TOC of raw water. The removal efficiency of TOC is higher than that of UV_{254} ; (3) the removal efficiency of hydrophilic organic matter is higher than that of hydrophobic organic matters in enhanced coagulation ultrafiltration processes based on the variations of SUVA in raw water and after ultrafiltration. The variation of pH is opposite with the removal efficiency of TOC and UV_{254} to some extent.

Keywords: Enhanced coagulation; Ultrafiltration; Surface water; Organic matter; Removal efficiency

中央高校基本科研业务费四川大学青年教师科研启动基金资助项目(2009SCU11046);水资源与水电工程科学国家重点实验室开放研究基金资助项目(2009B055)。

0 引言

近 20 年来,超滤膜技术在饮用水处理领域取得了重要的进展^[1]。超滤技术在对江河湖海以及地下水的浊度和细菌的去除上效果显著^[2,3],被公认为是一项能够非常有效地去除浊度和细菌的技术。董秉直等人分别从通量以及分子量分布两个角度说明超滤膜对亲水性有机物的截留效果比对疏水性有机物的截留效果差,得出超滤膜对亲水性有机物的去除率远小于对疏水性有机物的去除率的结论^[4]。然而,Aoustin 等人通过研究指出,疏水性组分是造成通量下降和膜污染的最重要的因素^[5],并认为超滤膜对疏水性有机物的去除率较小。尽管,目前并没有统一的观点表明超滤膜对亲、疏水性有机物的去除效能哪个较优。但是,针对不同水质超滤对亲、疏水性有机物去除情况的研究,对超滤工艺在实际中的应用具有一定的指导意义。

在实际应用中,膜的污染问题是阻碍超滤技术在水处理中广泛运用的主要问题。尽管紧密的 UF 膜对由腐殖酸或者富含腐殖物质的自然水体配置出的水体中 DOC 的去除率高达 90%,但是整个过程中,UF 膜对天然有机物的去除率仅占 10%~50%,所以在原水过滤前进行适当的预处理是必要的^[6]。研究表明,膜污染的程度与未处理水体中存在的溶解性有机物和小胶体($<1\ \mu\text{m}$)的含量有相当密切的关系^[7]。目前,国内已开始研究利用强化混凝技术对污染的地表水进行处理,来达到减少天然有机物的目的。

因此,为了达到在提高饮用水水质的同时减轻膜的污染、延长膜的使用寿命的目的。试验采用强化混凝超滤组合工艺对地表水进行处理。深入地分析与表征组合工艺中有机污染物去除的特性。以达到为其工程化应用提供更多的基础资料的目的。

1 试验方法

1.1 试验用水

试验用水采用地表水,在江安河流域明远湖取水,湖水由江安河补给,试验期间的原水水质情况见表 1。

1.2 试验材料

试验采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)与 KMnO_4 (分析纯)对原水进行强化混凝。试验模拟水厂运行条件,结合混凝理论,确定混凝采用的水力条件为:①快

表 1 原水水质情况

序号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	浊度/NTU	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	pH	TOC/ mg/L	SUVA
1	23~24.5	3.78	0.064		4.37	0.014 6
2	22.2~23.7	7.74	0.059	7.255	5.16	0.011 4
3	23.5~23.3	10.5	0.053	8.489	4.72	0.011 2
4	20.8~22.5	7.88	0.072	7.57	6.67	0.010 8
5	21.1~23.8	6.07	0.058	7.669	4.17	0.013 9
6	23.2	4.99	0.053	7.138	3.89	0.013 6
7	21.5~22.1	5.84	0.060	7.889	3.86	0.015 5
8	20.2~21.7	7.95	0.054	7.78	3.5	0.015 4
9	20.8~21.8	7.15	0.066	8.236	3.98	0.016 6
10	20.5~20.8	9.9	0.057	7.515	3.98	0.014 3
11	19.9~21.8	8.18	0.056	7.404	4.17	0.013 4

搅: 200 r/min, 30 s, 投加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 mg/L;

②快搅: 200 r/min, 1 min, 投加 KMnO_4 , 0.2 mg/L;

③慢搅: 40 r/min, 20 min。

试验采用由山东膜天集团提供的 PS 材质中空纤维超滤膜丝。膜丝内/外径 1.0/1.5 mm, MWCO=67 000。膜组件的主要材质为有机玻璃和硅胶管,中间接口夹硬橡胶以防漏水。膜丝 30 根/件, 21 cm/根。膜组件的膜面积为 $30 \times 21 \times \pi \times 1.5 \times 0.1 = 297\ \text{cm}^2$ 。

1.3 检测指标

试验检测仪器分别为浊度(浊度仪 2100P, HACH, U. S. A.)、 UV_{254} (上海尤尼柯仪器 2802PC 紫外可见分光光度计)、pH(雷磁台式 pH 仪 PHSJ-4A)、TOC(德国元素分析公司 TOC 仪)。

2 试验结果与分析

2.1 流量与跨膜压差

试验期间的流量及跨膜压差变化情况如图 1 所示。图中总共有 51 组数据,其中流量的变化范围为 3.0~6.5 mL/min,流量前期下降得比较快,后面趋于

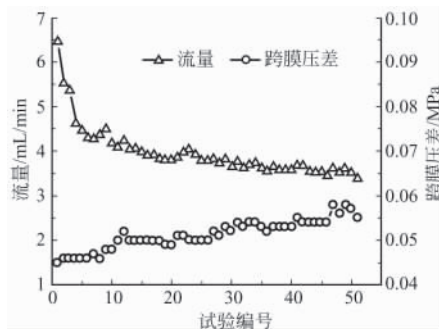


图 1 强化混凝超滤组合工艺流量与跨膜压差的变化

稳定。跨膜压差的变化范围为 0.043~0.058 MPa, 呈稳步增长的趋势。

2.2 UV_{254} 的去除

由于滤后以及沉淀后水中 UV_{254} 的含量是不断波动的,故采用每 10 组数据取一次平均值的处理方式,来阐述原水、沉淀后水、滤后水中 UV_{254} 含量之间的联系。

进、出水质的 UV_{254} 变化情况如图 2 所示。本试验中,原水 UV_{254} 的波动范围为 0.053~0.072 cm^{-1} ,强化混凝后 UV_{254} 的波动范围为 0.0375~0.05 cm^{-1} ,滤后水 UV_{254} 的波动范围为 0.02~0.0375 cm^{-1} , UV_{254} 去除率的波动范围为 40%~70%。一般而言,传统混凝沉淀对 DOC 的去除率在 40%左右^[8],而强化混凝超滤组合工艺对 UV_{254} 的去除率平均能够达到 50%以上。可见,其对 UV_{254} 的去除能力大于传统工艺。并且,随着原水 UV_{254} 的降低,强化混凝超滤对有机物的去除率也降低,随着原水 UV_{254} 的升高,该工艺对有机物的去除率也升高。通过比较强化混凝去除 UV_{254} 的变化情况,以及强化混凝后的超滤工艺去除 UV_{254} 的情况发现,原水中 UV_{254} 含量的波动,对 UV_{254} 的去除率和滤后水 UV_{254} 含量影响并不大。在一定范围内,强化混凝对 UV_{254} 的去除率会随着原水 UV_{254} 的波动正向变化,而且原水 UV_{254} 含量的变化对强化混凝 UV_{254} 去除效能的影响大于其对超滤工艺 UV_{254} 去除效能的影响。因此可以通过分析发现,原水 UV_{254} 变化趋势对滤后水 UV_{254} 的影响可能主要来源于混凝过程对原水的 UV_{254} 去除,而原水 UV_{254} 变化趋势对滤后水 UV_{254} 的影响可能不会太大。

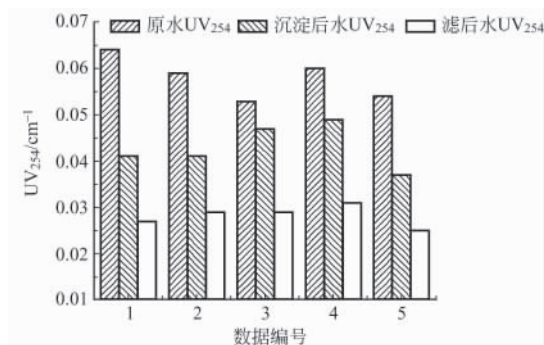


图 2 强化混凝超滤组合工艺中 UV_{254} 的去除效能

另外一种关于原水 UV_{254} 变化趋势对滤后水

UV_{254} 的影响不会太大的解释是从膜的孔径方面分析得出的。即 UV_{254} 的值主要表示的是水体中疏水性有机物腐殖酸的含量,而腐殖酸的相对分子质量在 10 000~500 000 之间,粒径在 0.005~1 μm 之内。这个范围正好有一部分是超滤膜去除杂质的范围。因此这种筛滤过程的出水水质不会因为原水 UV_{254} 的变化而引起较大的影响。

2.3 TOC 的去除

TOC(Total organic carbon)是以碳含量表示水体中有机物质总量的综合指标,被作为评价水体中有机物污染程度的一项重要参考指标。试验针对 11 种不同进水水质进行进出水 TOC 含量的监测,每个原水水样对应的试验组数为 5 组左右。为了减小由外界环境以及测量误差引起的数据波动,故将每个原水水样的出水 TOC 含量取平均值与相应的原水水样进行对比,考察原水 TOC 含量对滤后水 TOC 含量的影响。进、出水中的 TOC 情况如图 3 所示。一般而言,传统混凝沉淀对 DOC 的去除率在 40%左右^[8],而强化混凝超滤组合工艺对 TOC 的平均去除率可达到 60%以上。可见,其对 TOC 的去除能力明显大于传统工艺。

通过对原水、滤后水 TOC 的比较(图 3)发现,随着原水 TOC 含量的增加,滤后水 TOC 的去除率也增加;随着原水 TOC 含量的减少,滤后水 TOC 的去除率也减少。其中,原水 TOC 的波动范围为 3.2~7.3 mg/L,滤后水 TOC 的波动范围为 1.0~4.0 mg/L,TOC 去除率的波动范围为 10%~80%。根据图 3 能够分析得出,原水中 TOC 含量的波动,对 TOC 的去除率有很大的影响,但是其对滤后水 TOC 含量影响并不大。

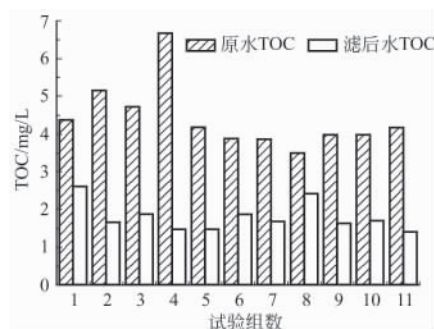


图 3 强化混凝超滤组合工艺中 TOC 的去除效果

TOC 去除率随原水 TOC 波动变化显著,可能是由于原水中的颗粒性有机污染物可以完全为 UF 膜所截留^[9],所以水体中 TOC 含量的变化更给强化混凝超滤组合工艺对 TOC 的去除效能造成很大影响。

2.4 UV₂₅₄ 与 TOC 去除效能的比较

本试验使用的原水水样,UV₂₅₄ 和 TOC 的变化趋势基本相同,当其中一个量变化时,另一个量也随之变化,且变化趋势相同。

对比滤后水 UV₂₅₄ 和 TOC 的值发现,从总体上看在一定范围内,滤后水 UV₂₅₄ 和 TOC 的值的趋势相反。但是,仍有一部分数据反映出来的规律是,滤后水 UV₂₅₄ 的值升高对应着滤后水 TOC 的值增加。因此,并没有可信服的结论能够描述滤后水 UV₂₅₄ 和 TOC 的值的变化的关系。这也许可以说明滤后水 UV₂₅₄ 和 TOC 的值的变化的关系。

如图 4 所示,对比强化混凝超滤组合工艺对 UV₂₅₄ 和 TOC 的去除率发现,TOC 的去除率普遍高于 UV₂₅₄ 的去除率,而且变化趋势相同。这种现象的产生原因也许可以归结为,强化混凝超滤系统对溶解性有机物的去除率小于对颗粒性有机物的去除率。

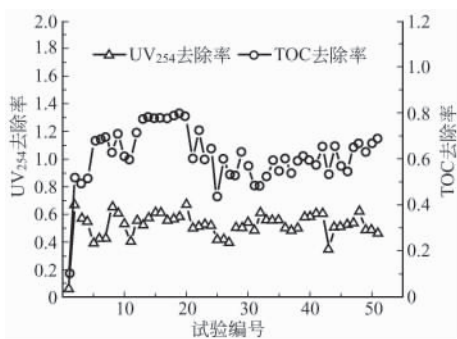


图 4 强化混凝超滤 UV₂₅₄ 去除率与 TOC 去除率的比较

根据 UV₂₅₄ 和 TOC 去除率的两条曲线斜率可以观察出:强化混凝超滤组合工艺对 UV₂₅₄ 和 TOC 去除率在试验刚启动时,TOC 的去除率要小于 UV₂₅₄ 的去除率,而且与原水 TOC 的变化情况也不十分符合。可见,对于这种情况,原水 TOC 的变化并不是主要的影响因素。这也许可以解释为,在强化混凝超滤组合工艺中,一开始时,对 TOC 去除效能的启动要比对 UV₂₅₄ 去除效能的启动要慢,但后来对 TOC 的去除效能比 UV₂₅₄ 的去除效能增加得快,最后两种去除效能达到相对稳定。

2.5 过滤对水体中亲疏水性有机物的去除效果

近年来,对于亲水性有机物和疏水性有机物对膜影响的研究很多。但是由于研究方法,原水水质的不同,得出的结论有很大差异,并没有得出能够被广泛接受的结论。通过对进出水 SUVA 值的比较,分析强化混凝超滤组合工艺对水体中亲疏水性有机物的去除效果。

$$SUVA = \frac{UV_{254}}{DOC} \times 100 \quad (1)$$

因为 SUVA 的大小反映了水中亲疏水性有机物的比例,SUVA 越大,疏水性有机物越多。所以可以初步判断原水经过强化混凝超滤组合工艺处理后疏水性有机物含量所占的比例比未处理时疏水性有机物所占比例有所增加。即在之前的分析结果中发现,原水的 SUVA 值在 1.05~1.65 之间波动,滤后水 SUVA 值的波动范围为 1.65~2.5。TOC 的去除率(>60%)明显大于 UV₂₅₄ 的去除率(>50%),所以导致了 SUVA 值的变化。

由图 5 可看出原水 SUVA 值的变化趋势与滤后水 SUVA 值的变化趋势并没有明显的规律性。滤后水第一点的 SUVA 值小于原水的 SUVA 值的原因可能如之前分析的,TOC 去除效能启动比 UV₂₅₄ 去除效能慢引起的。总体上说来,滤后水 SUVA 值的波动范围虽然很大,但是没有比较明显的趋势,原水 SUVA 值的波动对其并不造成太大的影响。这也许可以说明,原水中的亲水性有机物所占比例的变化,对于强化混凝超滤组合工艺对亲水性有机物的去除效能的提高并没有太大的影响。

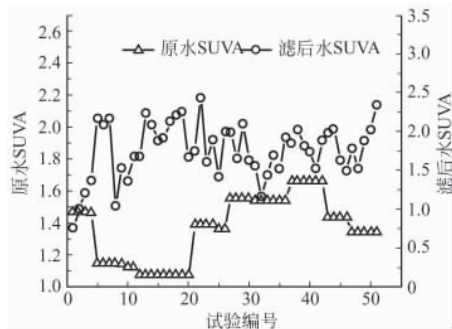


图 5 原水与滤后水 SUVA 值的比较

2.6 pH 对有机物去除率的影响

如图 6、7 所示,通过 pH 的变化趋势与 UV₂₅₄ 和 TOC 去除率变化趋势的比较发现,在一定范围内,

pH 的变化对 TOC 和 UV_{254} 去除率变化呈反向趋势。即随着 pH 的升高, TOC 和 UV_{254} 的去除率下降。但是, 仍有一部分数据反映出来的规律是, 随着 pH 的增加 TOC 和 UV_{254} 的去除率增加。这说明在一定范围内, pH 的变化并不是 TOC 和 UV_{254} 去除率变化的主要影响因素。TOC 和 UV_{254} 去除率变化趋势可能主要是由其他因素引起的, 例如: 原水水质的变化等。但是总的说来, 随着 pH 的增加 TOC 和 UV_{254} 的去除率增加的部分在总体中占的比例并不大, 因此, pH 对有机物去除率的影响虽然不是主要因素, 但仍可以归纳为在一定范围内, pH 的变化对 TOC 和 UV_{254} 去除率变化趋势呈反向作用。

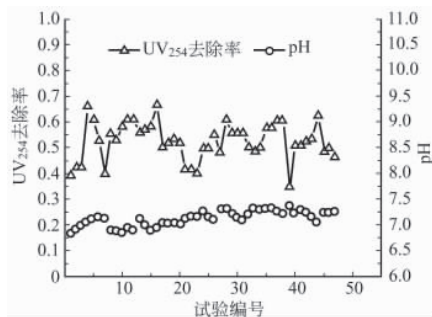


图6 pH 对 UV_{254} 去除率的影响

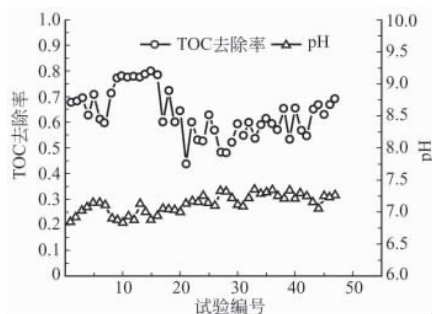


图7 pH 对 TOC 去除率的影响

3 结论

(1) 原水的浊度变化范围为 3.78~10.5 NTU, UV_{254} 变化范围为 0.053~0.072 cm^{-1} , TOC 的变化范围为 3.5~6.67 mg/L。强化混凝超滤组合工艺对浊度的去除率 > 90%, 对 TOC 的去除率 > 60%, 对 UV_{254} 的去除率 > 50%。强化混凝超滤组合工艺对原水浊度的去除效能很高, 而且, 对 TOC 和 UV_{254} 的去除效果也明显优于传统水处理工艺。

(2) 强化混凝超滤组合工艺的 UV_{254} 去除率与原水 UV_{254} 的变化趋势相一致。但原水中 UV_{254} 含量的

波动, 对 UV_{254} 的去除率和滤后水 UV_{254} 含量影响并不大。原水中 TOC 含量的波动, 对 TOC 的去除率有很大的影响, 但是对滤后水 TOC 含量的影响并不大。

(3) TOC 的去除率普遍高于 UV_{254} 的去除率, 说明强化混凝超滤系统对溶解性有机物的去除率小于对颗粒性有机物的去除率。

(4) 强化混凝超滤组合工艺对亲水性有机物的去除率大于该工艺对疏水性有机物的去除率。但是, 原水中的亲水性有机物所占比例的变化, 对于强化混凝超滤组合工艺对亲水性有机物的去除效能的提高并没有太大的影响。

(5) pH 对有机物去除率的影响虽然不是主要因素, 但仍可以归纳为在一定范围内, pH 的变化对 TOC 去除率变化趋势和 UV_{254} 去除率变化趋势呈反向作用。

参考文献

- 芮旻, 周杰敏, 许嘉炯, 等. 饮用水处理工程超滤膜系统设计关键技术. 给水排水, 2010, 36(1): 21~26
- Bian Rulin, Watanabe Yoshimasa, Tambo Norihito, et al. Removal of humic substances by UF and NF membrane systems. Water Sci Technol, 1999, 40(9): 121~129
- Hagen Klaus. Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment. Desalination, 1998, 119(1-3): 85~91
- 董秉直, 冯晶. 有机物对 UF 膜过滤通量的影响. 环境科学学报, 2007, 27(5): 758~762
- Aoustin E, Schäfer A I, Fane A G, Waite T D. Ultrafiltration of natural organic matter. Separation and Purification Technology, 2001, (22-23): 63~78
- Cho Jaeweon, Amy Gary, Pellegrino John. Membrane filtration of natural organic matter: comparison of flux decline, NOM rejection, and foulants during filtration with three UF membranes. Desalination, 2000, 127(3): 283~298
- Lee Jeong-Dae, Lee Sang-Ho, Jo Min-Ho, et al. Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment. Environ Sci Technol, 2000, 34(17): 3780~3788
- 王晓昌, 王锦. 混凝-超滤去除腐殖酸的试验研究. 中国给水排水, 2002, 18(3): 18~22
- 田家宇, 张宇, 施雪华, 等. 超滤膜/混凝生物反应器去除饮用水中有机物的效能. 中国给水排水, 2009, 25(5): 20~23

○ E-mail: bcliu@scu.edu.cn

收稿日期: 2010-10-11