

M IEX /超滤一体化工艺净化长江原水的研究

袁 哲¹, 陈 卫¹, 陶 辉¹, 许 航¹, 夏琼琼¹, 纪洪杰²

(1 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098 2 东营市自来水公司 南郊水厂,
山东 东营 257000)

摘 要: 水体中的天然有机物是造成超滤膜污染的重要因素。考察了磁性离子交换树脂 (M IEX) /超滤膜一体化净水工艺处理长江原水的效果, 并通过与超滤膜直接过滤进行比较, 探讨了 M IEX 预处理对去除有机物的影响及控制膜污染的效果。结果表明, 与原水直接进行超滤处理相比, 组合工艺对 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 的去除率分别提高了 40.70%、38.20% 和 43.90%。M IEX /超滤工艺控制消毒副产物的优势更为明显, 对 THMFP 和 HAAFP 的去除率分别达 62.54% 和 55.83%。由于 M IEX 预处理去除了原水中 56.72% 的疏水性有机物, 降低了超滤膜的负荷, 延缓了膜表面致密凝胶层的形成, 因而减少了膜孔堵塞, 可有效控制运行压力的增长速度, 延长过滤时间。

关键词: 超滤; 磁性离子交换树脂; 有机物; 膜污染; 运行压力

中图分类号: TU 991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2010)05-0033-05

Combined Process of M IEX and Ultrafiltration Membrane for Purification of Yangtze River Raw Water

YUAN Zhe¹, CHEN Wei¹, TAO Hui¹, XU Hang¹, XIA Qiong-qiong¹, JI Hong-jie²

(1 College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098 China

2 Nanjiao Water Plant, Dongying Water Supply Co., Dongying 257000 China)

Abstract Natural organic matter (NOM) is an important factor resulting in membrane fouling. The purification effect of Yangtze River raw water by the combined process of magnetic ion exchange (M IEX) and ultrafiltration was investigated. The effect of M IEX pretreatment on the removal of organics and the control of membrane fouling was studied by comparing with the process of direct ultrafiltration. The results show that the removal rates of COD_{Mn} , DOC, UV_{254} in the combined process are increased by 40.70%, 38.20% and 43.90% compared with the direct ultrafiltration. The removal of disinfection by-products can be enhanced by the M IEX pretreatment process especially, and the removal rates of THMFP and HAAFP reach 62.54% and 55.83% respectively. Because 56.72% of hydrophobic organics is removed by M IEX process, the load of the membrane is reduced, and the forming of dense gel layer is delayed, thus preventing the pore from blocking, controlling the increase of operation pressure and prolonging the filtration cycle.

Key words ultrafiltration; M IEX; organic matter; membrane fouling; operation pressure

水体中的天然有机物 (NOM) 是造成超滤膜污染的重要原因^[1]。通过预处理降低水中的 NOM 含

量是改善超滤膜运行及降低跨膜压差的主要手段。混凝沉淀可去除部分 NOM, 降低膜过滤阻力, 但控制膜污染的能力有限^[2]。粉末活性炭预处理对膜污染的改善效果尚存在争论^[3,4], 且与原水水质密切相关。磁性离子交换树脂 (M IEX) 水处理新技术对原水中 DOC 的去除率可达 73%^[5], 对消毒副产物前质的去除率可达 68% ~ 81%^[6], 因而将 M IEX 预处理与超滤膜联用可以有效控制膜污染, 降低跨膜压差, 但也存在设备体积较大、操作不便等问题。为此, 笔者以长江水为处理对象, 考察了 M IEX 超滤一体化装置强化去除水中的有机物和控制消毒副产物生成量的效果, 以及 M IEX 对改善超滤运行的作用。

1 试验装置与方法

1.1 原水水质

以长江南京段原水为处理对象。经测定, 其 COD_{Mn} 为 1.82 ~ 3.60 mg/L, DOC 为 2.88 ~ 3.41 mg/L, UV_{254} 为 0.036 ~ 0.043 cm^{-1} , 浊度为 17.12 ~ 90.32 NTU, 水温为 13.1 ~ 15.5 $^{\circ}C$ 。

1.2 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。

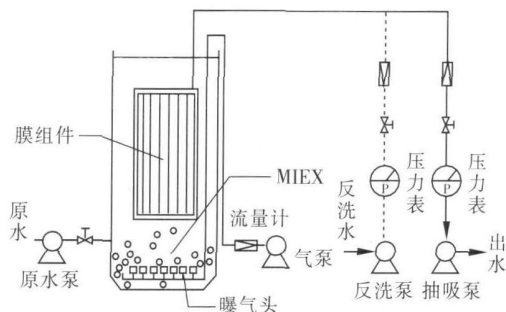


图 1 M IEX 超滤一体化工艺流程

Fig 1 Flow chart of combined process of M IEX and UF

采用了平行试验, 将 M IEX 超滤一体化工艺 (工艺 1) 与直接超滤工艺 (工艺 2) 进行对比。原水由泵进入反应器下部的 M IEX 反应区, 通过曝气搅拌使水中的污染物与 M IEX 发生充分的离子交换, 曝气强度为 $15 m^3 / (m^2 \cdot h)$ 。试验期间, 通水倍数 (处理水量与树脂的体积之比) 分别为 500 和 800。浸没式超滤膜位于反应器上部, 采用抽吸出水, 过滤流量为 30 L/h, 每运行 60 min 后更换 M IEX, 换出的 M IEX 经 10% 的 NaCl 溶液再生后回用。超滤膜为 PVC 铝合金膜, 平均孔径为 0.01 μm , 截留分子质量为 100 ku。

1.3 分析方法

UV_{254} 、DOC、浊度、消毒副产物生成势分别采用岛津 UV-2600 型紫外可见分光光度计、TOC 仪、Hach 2100N 浊度仪和气相色谱仪测定; 使用扫描电子显微镜拍摄膜表面照片; 其他指标按《水和废水监测分析方法》进行测定。

有机物的分级采用固相萃取法: 将 1 g 树脂装入吸附柱并压实, 控制各吸附柱的流速均为 3 ~ 5 mL/min。将 pH 值调至 2.0 并用 0.45 μm 微滤膜过滤, 出水通过 DAX-8 树脂吸附柱, 吸附在 DAX-8 树脂上的溶解性有机物是强憎水性有机物 (VHA); DAX-8 树脂吸附柱出水再通过 XAD-4 树脂吸附柱, 被吸附的溶解性有机物为弱憎水性有机物 (SHA); 将 XAD-4 树脂吸附柱出水的 pH 值调至 8, 用 RA-958 树脂吸附柱进行吸附, 被吸附的有机物为亲水极性有机物 (CHA); 在任何柱子上均不吸附的物质为亲水中性有机物 (NEU)^[7]。

2 结果与讨论

2.1 对有机污染物的去除

原水的 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 分别为 3.17 mg/L、2.88 mg/L、0.041 cm^{-1} , 比紫外吸光度 (SUVA) 为 1.42 L/(mg·m)。Edzwald 等认为, 当 $SUVA < 3 L / (mg \cdot m)$ 时, 水中溶解性的小分子有机物较多。据此, 长江原水中溶解性小分子有机物居多。超滤膜对有机物的去除以物理截留为主, 对小分子有机物的去除能力有限。工艺 2 对 COD_{Mn} 、DOC 和 UV_{254} 的去除率分别为 9.46%、10.76% 和 9.76%。对于工艺 1, 当通水倍数为 800 时, 经 M IEX 预处理后, COD_{Mn} 、DOC 和 UV_{254} 的含量分别降低了 45.74%、48.26% 和 51.23%, 整个工艺对这三者的去除率分别为 50.16%、48.96% 和 53.66%。可见, M IEX 对 DOC 和 UV_{254} 的去除率高于对 COD_{Mn} 的去除率, 这是因为 DOC 和 UV_{254} 表征的是溶解性有机物, 而 COD_{Mn} 反映的是有机物的总量。溶解性小分子有机物通过 M IEX 孔道扩散至内部进行离子交换, 大分子物质则被 M IEX 小孔阻挡, 只能在 M IEX 表面进行离子交换。因此, M IEX 可有效去除水中的溶解性有机物, 弥补超滤膜去除溶解性小分子有机物能力不足的缺陷, 减缓了膜污染。

图 2 为不同处理工艺出水中有机物的分布情况。

在长江原水中, 强疏水性有机物占 43.61%, 弱

疏水性有机物占 7.05%,亲水极性有机物占 18.54%,亲水中性有机物占 30.80%。当直接进行超滤时,对强疏水性和弱疏水性有机物的去除率分别为 17.59%和 13.79%,对亲水性有机物的去除率只有 4.29%。疏水性物质更易被膜截留而形成膜污染,亲水性有机物对膜污染的贡献则较小,这与 James和董秉直等人^[8]的研究结论相一致。Zularisan 等^[9]采用超滤法对 Ulu Pontian 河水中的疏水性和亲水性组分进行了分子质量分布测定,发现疏水性有机物往往分子质量较高,且多带负电,易与金属离子形成络合物而被膜截留。在工艺 1 中, M IEX 预处理去除了大量的强疏水性和亲水极性有机物,去除率分别为 56.49%和 82.96%,对亲水中性有机物的去除率也有 23.33%。 M IEX 对强疏水性和亲水极性有机物的去除以离子交换作用为主,对亲水中性有机物的去除以吸附作用为主^[10]。经 M IEX 预处理后,超滤膜对强疏水性有机物的去除率下降为 3.11%,对弱疏水性有机物的去除率降为 0.58%,可见 M IEX 预处理能有效减少膜对有机物的截留。

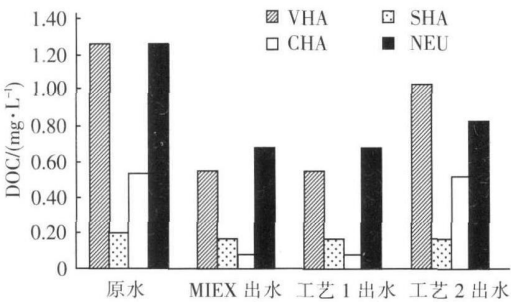


图 2 各工艺出水中有机物的分布

Fig 2 Distribution of organic matters in outflow of different processes

2.2 对消毒副产物的控制

水中的有机物与氯等消毒剂反应时会形成三卤甲烷 (THMs)和卤乙酸 (HAAs)等消毒副产物 (DBPs),三卤甲烷前体物 (THMFP)和卤乙酸前体物 (HAAFP)可以用来评价水体生成 THMs和 HAAs的潜能。有研究表明, DBPs与 UV₂₅₄之间存在着明显的相关性, UV₂₅₄值越高则需氯量越大,产生的 DBPs也就越多。原水的 SUVA 值偏低, THMFP 和 HAAFP分别为 143.41 μg/L和 57.33 μg/L,工艺 2 对 THMFP和 HAAFP的去除率分别为 9.27%和 3.22%;当工艺 1 的通水倍数为 800时, M IEX 预处

理对 THMFP和 HAAFP的去除率分别为 60.02%、53.74% (见图 3)。本课题组在苏北水厂的研究表明^[11], M IEX 对 UV₂₅₄的去除率高达 67%~88%。可见, M IEX 能有效去除消毒副产物的前体物。

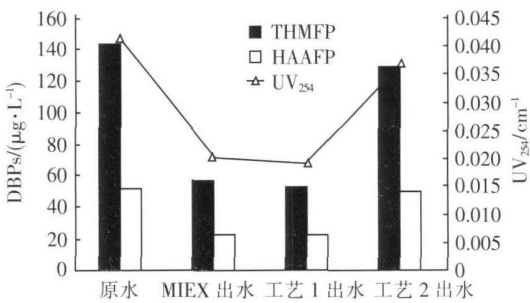


图 3 不同工艺对消毒副产物生成势的去除效果

Fig 3 Removal of DBPs by different processes

2.3 对其他污染物的去除

表 1 为 M IEX/超滤一体化工艺对其他污染物的去除效果。

表 1 组合工艺对其他污染物的去除效果

Tab 1 Removal effect of other pollutants by combined process

项 目	原水	M IEX 出水	工艺 1 出水	工艺 2 出水
浊度 /NTU	48.2	45.6	0.08	0.08
色度 /倍	45	45	5	5
pH	7.45	7.56	7.53	7.47
硫酸盐 /(mg·L ⁻¹)	39	5	5	32
铁 /(mg·L ⁻¹)	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
氯化物 /(mg·L ⁻¹)	15	55	52	15
细菌总数 /(个·L ⁻¹)	>100	>100	0	0

两种工艺的出水平均浊度都为 0.08 NTU,色度降到 5 倍,对细菌的去除率为 100%。工艺 1(通水倍数为 800)中, M IEX 对由悬浮物和胶体物质引起的色度没有去除,而本课题组对湖泊水净化的研究表明,通过去除溶解性腐殖酸, M IEX 可以有效降低水的色度。 M IEX 对去除浊度的贡献小,进一步反映出其表面不易附着悬浮物和胶体,有利于正常运行。离子交换使得硫酸盐有明显下降,氯化物含量则有所增加,但不影响出水水质。此外,经富含铁元素的 M IEX 处理后,出水中的铁含量没有变化,证明 M IEX 具有良好的机械强度和化学稳定性。

2.4 M IEX 预处理控制膜污染的效果

孙丽华等的研究表明,当浸没式超滤膜的运行压力上升至一定值后,会造成较严重的不可逆污染。试验中设定超滤膜的最大运行压力为 0.050 MPa

即当运行压力达到 0.050 MPa 时停止抽滤进行反冲洗,反冲洗时间为 90 s,流量为 60 L/h。在此工况下各工艺连续运行 12 h 的压力变化见图 4。

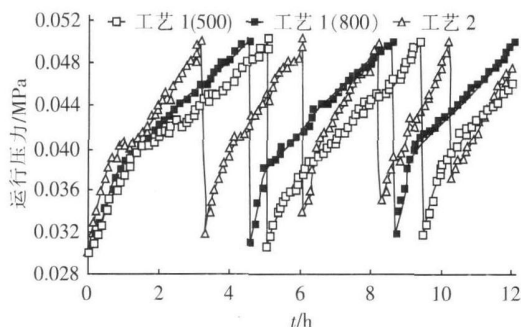


图 4 运行压力的变化

Fig. 4 Variation of operation pressure

在工艺 2 中超滤膜的起始运行压力为 0.030 MPa,初期的运行压力上升较快,1 h 后上升至 0.040 MPa,随后呈较平缓的线性上升趋势,3.3 h 后达到 0.050 MPa。在新膜过滤的开始阶段,小分子有机物大量吸附在膜表面及孔壁上而形成吸附阻力和孔堵阻力,造成运行压力快速上升。大于超滤膜截留孔径的污染物会逐渐覆盖在膜表面,形成滤饼层后,吸附阻力和孔堵阻力不再增长,运行压力随着滤饼层的不断压实呈相对缓慢的增长趋势。在随后的过滤/反洗循环中,起始运行压力不断上升,最终达到 0.037 MPa,且运行压力的上升速度加快,达到 0.050 MPa 的时间不断缩短。第三次反洗后,超滤膜只运行了 1.9 h 即达到 0.050 MPa。这一现象可解释为采用超滤膜直接过滤原水时,由于水中有机物含量较高,形成污染的速度快;随超滤膜运行周期的增加,累积的污染物在膜表面形成致密的凝胶层,使得反洗后的初始运行压力不断上升。

在工艺 1 中,超滤膜的运行压力也呈先快速增加后平缓上升的趋势,但与工艺 2 相比,上升速度明显减缓。在通水倍数为 800 和 500 的情况下,运行压力从 0.030 MPa 上升至 0.050 MPa 的时间分别为 4.5 h 和 5.0 h,比工艺 2 分别延长了 1.2 和 1.7 h。第一次反洗后,起始运行压力皆可恢复到 0.031 MPa,运行时间分别为 4.0 h 和 4.3 h。在 12 h 内,工艺 1 仅反洗了 2 次,而工艺 2 则反洗了 4 次。膜孔阻力主要是由与膜孔径大小相近的疏水性有机物造成的,而构成致密凝胶层的物质较为复杂,但疏水性有机物仍起主要作用。由前述可知,MIEX 可以去除 56.49% 的疏水性有机物,故可明显缓解膜污

染的形成。当 MIEX 的通水倍数为 500 与 800 时,超滤膜运行压力的上升速度相差不大,结合出水水质和经济成本考虑,确定该一体化工艺适宜的通水倍数为 800。

图 5 为新膜及反洗后超滤膜的扫描电镜照片。

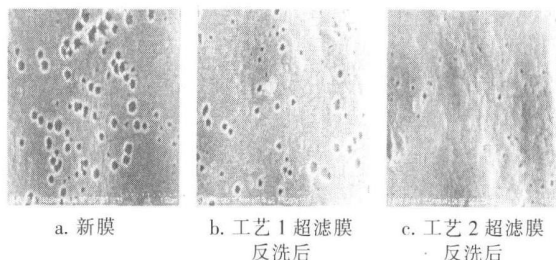


图 5 新膜及反洗后膜表面的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photos of new and backwashed membranes

由图 5 可知,新膜的膜孔清晰可见;工艺 1 的超滤膜经反洗后大部分膜孔清晰可见,少数小孔由于污染而不易辨认;工艺 2 的超滤膜经反洗后只有个别膜孔可见,大部分膜孔被污染物堵塞,且膜表面形成了不易清洗的致密凝胶层,说明直接过滤原水时膜污染较严重,这与 Rolando 等^[12]的研究成果一致。MIEX 预处理减少了有机污染物在膜表面的聚集,有效控制了膜污染(特别是不可逆污染)的发生,但 MIEX 只是延缓而非杜绝膜污染,故膜仍不宜运行过长时间,适当频率的反冲洗是 MIEX 预处理发挥作用的必要前提。

3 结论

采用 MIEX 超滤膜一体化工艺处理长江原水的试验结果表明,该工艺较组合工艺更易于操作,对 COD_{Mn} 、DOC、 UV_{254} 的去除率较直接过滤分别提高了 40.70%、38.20% 和 43.90%,对 THMF 和 HAAP 的去除率分别为 62.54% 和 55.83%,出水浊度平均为 0.08 NTU,对细菌的去除率为 100%,且不会产生二次污染。MIEX 树脂对疏水性有机物的有效去除,可缓解后续膜表面致密凝胶层的形成,减轻膜孔堵塞,降低运行压力,延长反洗周期,提高超滤膜的产水率。

参考文献:

- [1] Cho Jaewon, Amy Gary, Ohn Pellegrino. Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes[J]. Water Res. 1999, 33 (11): 2517-2526.

- [2] Carroll T, Gray S R, Bolto B A, *et al*. The fouling of microfiltration membrane by NOM after coagulation treatment[J]. *Water Res* 2000, 34(11): 2861- 2868
- [3] 董秉直, 张庆元, 冯晶. 粉末活性炭预处理对超滤膜通量的影响[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 1981- 1987.
- [4] 张捍民, 张锦, 邹联沛, 等. 粉末活性炭与超滤膜联用去除饮用水中污染物的研究[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 2001, 43(3): 59- 64
- [5] Boyer T H, Singer P C. A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions[J]. *Water Res* 2006, 40(15): 2865- 2876
- [6] Singer P C, Bilyk K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin[J]. *Water Res* 2002, 36(16): 4009- 4022
- [7] Chow C W K, Fabris Roland, Drikas Mary. A rapid fractionation technique to characterize natural organic matter for the optimisation of water treatment processes[J]. *J Water Supply* 2004, 53(2): 85- 92
- [8] Nilson J D, Giano F A. Influence of NOM composition on nanofiltration[J]. *JAWWA*, 1996, 88(5): 53- 66
- [9] Zularisan A W, Ismail A F, Salin M R, *et al*. The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes[J]. *Desalination* 2007, 212(1- 3): 191- 208
- [10] Fetting J. Removal of humic substances by adsorption/ion exchange[J]. *Water Sci Technol* 1999, 40(9): 173- 182
- [11] 陈卫, 韩志刚, 刘成, 等. 磁性离子交换树脂对原水中有机物去除效能的研究[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(7): 707- 712
- [12] Fabris Roland, Lee Eun Kyung, Chow C W K, *et al*. Pre-treatments to reduce fouling of low pressure microfiltration membranes[J]. *J Membr Sci* 2007, 289(12): 231- 240

作者简介: 袁哲 (1986-), 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术。
电话: 13813995983
E-mail: acmayday@ gmail. com
责任作者: 陈卫
收稿日期: 2009- 10- 21

(上接第 32 页)

的平均去除率分别为 85. 2%、81. 8%、76. 0%、73. 7%。

④ MBR 对氨氮的去除能力要优于对 COD_{Mn} 的。当盐度为 1%、2%、3%、4% 时, 对氨氮的平均去除率分别为 90. 6%、88. 4%、86. 8%、79. 5%。

(四) MBR 对总氮的去除能力有待提高。所采用的间歇曝气一体式 MBR 工艺, 主要是靠调节曝气量来实现反硝化, 当盐度为 1%、2%、3% 和 4% 时, 对总氮的平均去除率分别为 41. 1%、37. 4%、35. 8% 和 33. 1%。

1/4 造成膜污染的主要因素是微生物所分泌的大量胞外聚合物。当泵抽吸出水时, 其聚集在膜表面而生成了凝胶层, 使得膜的传质阻力增加, 膜通量减小。

参考文献:

- [1] 崔有为, 张国辉, 计立平, 等. 海水冲刷污水生物可行

性研究[J]. *工业水处理*, 2003, 23(12): 33- 36

- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [3] Yucel Tokuz R. The effects of inorganic salts on the activated sludge process performance[J]. *Water Res*, 1989, 23(1): 99- 104
- [4] 张雨山, 王静, 蒋立东, 等. 利用海水冲刷对城市污水处理的影响研究[J]. *中国给水排水*, 1999, 15(9): 4- 6
- [5] 于德爽, 李津, 陆婕. MBR 工艺处理含盐污水的试验研究[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(3): 5- 8

作者简介: 张胜 (1970-), 男, 河北邯郸人, 硕士, 教授, 主要从事水污染控制研究。
电话: 15210764110
E-mail: zhsh0604@ 126. com yoyo0627@ 163. com
通讯作者: 袁慧
收稿日期: 2009- 11- 06