

超滤膜—活性炭联用工艺处理长江原水中试研究

王希诚¹,高乃云¹,王成金¹,王 昊¹,高 炜²,陈明吉²

(1.同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室 200092;

2.上海市自来水厂市北有限公司 200080 上海)

摘 要 不投加任何药剂的长江原水,通过粗格栅过滤后,直接采用超滤(UF)和颗粒活性炭(GAC)联用工艺进行处理。试验中水温、过滤周期、原水水质等对 UF 运行均有影响。其中温度的影响最大,UF-GAC 联用工艺适合处理水温较高的夏秋季长江原水,而在水温较低的冬季要保证设备稳定运行较困难。长周期比短周期过滤更容易造成不可逆膜污染类物质的积累,水的浊度对膜污染也有影响但表现为可恢复膜阻。UF 出水相对稳定并对浊度、铁、锰等指标去除率达 99%,氨氮等指标满足出水要求,但对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 等去除效果较差,有时会略高于饮用水出水标准,而经 GAC 吸附后可满足国家饮用水卫生标准(GB 5749—2006)的要求。UF-GAC 联用工艺可在短时间内采用,当活性炭吸附饱和后,便会失去对有机物的去除作用,一旦 GAC 过滤后出水水质恶化,颗粒活性炭需要更换或再生。

关键词 长江原水 超滤膜 颗粒活性炭 吸附

中图分类号 :TQ028.8 ;X703.1

文献标识码 :A

文章编号 :1000-3770(2012)06-0070-005

膜分离技术能高效的截留水中的杂质而不产生副产物,出水安全性高,生物稳定性好,且具有处理效率高、工艺流程短、占地面积少、容易实行自动化等特点。UF 可去除大分子化合物和胶体,能有效去除水中悬浮物、胶体、病毒、细菌和部分有机物^[1]。然而 Costa 等^[2]指出要取得较高的对有机物的去除率(如超过 50%),膜孔需要在 6 nm 以下,所以一般 UF 膜(孔径 0.001~0.020 μm)对水中的有机物去除率并不理想。因而,原水有机物较高时,UF 出水水质难以达到饮用出水规范要求。GAC 吸附能力优越,可吸附水中小分子的有机物,保证出水安全。此次试验以 UF-GAC 为试验工艺为基础,处理 2010.08—2010.12 的长江原水。工艺核心为 UF 系统,本中试试验针对原水水质条件、环境条件等的季节性变化,相应调整膜的相关运行工况,同时考察浸没式超滤膜过滤过程中的膜污染状况与 UF-GAC 工艺的出水水质状况,以优化并找出此工艺较佳的运行条件与适应范围。

1 试验部分

1.1 原水水质

本试验中的水源为上海市北自来水厂引进的长江原水,试验日期 2010.08—2010.12,试验期间其原水水质应该介于Ⅲ~Ⅳ类水质之间,水温为 3.20~37.4 $^{\circ}\text{C}$,浊度 5.86~68.2 NTU, pH 为 7.4~8.7,氨氮质量浓度为 0.04~0.60 mg/L, COD_{Mn} 为 2.45~6.88 mg/L,铁质量浓度为 0.21~1.77 mg/L,锰质量浓度为 0.17~1.29 mg/L, UV_{254} 为 0.042~0.085 cm^{-1} 。

1.2 试验装置及工艺流程

试验中试装置超滤膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF)浸没式纤维管,膜面积为 25 m^2 ,膜孔径为 0.01 μm ,膜组件长度为 1.3 m,膜组件直径为 0.15 m; pH 为 1~10,截留分子质量为 150 k,活性炭粒度 $\geq 85\%$,碘吸附值 ≥ 800 mg/g,亚甲蓝吸附值 ≥ 8 mL;强度 $\geq 92\%$;水分 $\leq 10\%$;灰分 $\leq 5\%$;表观密度为 0.45~0.5 g/mL,适用 pH 为 6~9。

收稿日期 2011-09-01

基金项目 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-004)、国家高技术研究发展(863)计划(2008AA06A412);

住房和城乡建设部研究项目(2009-K7-4)

作者简介 王希诚(1988—),男,硕士研究生,研究方向为水处理理论与技术,E-mail wangxc123888@126.com

联系作者 高乃云,E-mail gaonaiyun@sina.com

UF-GAC流程如图1所示。长江原水经过简单的粗格栅过滤后,不再进行任何的预处理,直接通过UF膜过滤,过滤后水通过GAC进行深度处理。所以联用工艺是以超滤膜为核心,为保证联用工艺的长期运行,超滤运行中普遍存在的膜污染问题必须予以缓解。超滤膜污染的方式主要有3种:1.小分子在膜孔内吸附引起的膜孔窄化;2.膜表面的膜孔堵塞;3.被膜截留的物质在膜表面形成滤饼层,其中滤饼层污染是主要的可逆污染形式,膜孔窄化和膜孔堵塞一般为不可逆污染^[3-5]。此外,多种因素与膜污染相关,例如水质因素(包括水中天然有机物(NOM)^[6]和浊度),环境因素(水温的影响较为显著,低温会使膜性能降低,膜污染加重^[7])等。同时反冲洗频率和反冲洗强度、通量的设定直接影响膜的污染速度。

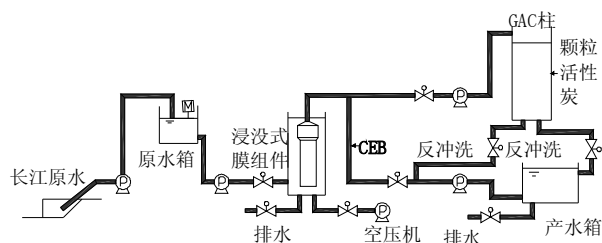


图1 中试试验工艺流程

Fig.1 The flow diagram of process for pilot test

中试装置主要应对膜污染的方法为气水反冲洗+CEB (chemical enhanced backwash)。气冲流量为40~50 L/min,水力冲洗流量为过滤流量的1.1倍,不投加药剂。对于气水反冲不能完全消除的污染,应采用CEB,化学药品为NaClO,稳定运行期间投加量200 mg/L (以Cl⁻计),CEB冲洗频率1次/天,CEB时间为每天上午8:30。

深度处理工艺GAC,其炭柱高度2 m,接触时间为15 min。颗粒活性炭具有很大的吸附容量,但在运行期间,因为考虑到颗粒活性炭与水流接触层会有吸附不均匀与饱和的现象,必须对颗粒活性炭进行反冲洗,为了使活性炭与水接触更完全,保证出水水质符合国家标准,需定时对活性炭柱进行水力反冲。冲洗强度11~13 L/m²·s,冲洗时间8~12 min,冲洗周期为1~3 d。然而活性炭吸附饱和后,便会失去对有机物的去除作用,此时需要进行换炭处理。一般活性炭使用寿命2~3月,并经过估算,活性炭运行成本为0.0029元·m³。

在装置稳定运行时,取样时间为试验期间每周的一、三、五。水样着重考查UF-GAC对长江原水浑

浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄、氨氮、铁、锰等的去除效果。其中浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄等每天一测。氨氮、铁、锰等每周一测。

1.3 分析项目及试验方法

浊度:HACH2100N浊度仪;pH:JENCO 6230pH计;COD_{Mn}:高锰酸钾水浴氧化法;UV₂₅₄:UNICO UV-2000紫外分光光度计(原水过0.45 μm膜);铁:二氮杂菲分光光度法;锰:过硫酸铵分光光度法;氨氮:纳氏试剂分光光度法;总硬度:乙二胺四乙酸二钠滴定法;氯化物:硝酸银滴定法。另外,运行参数如膜压差、流量等由装置自动记录。

2 结果与讨论

2.1 UF-GAC工艺运行工况控制

2.1.1 水温对膜压影响

水温对于跨膜压差的影响非常大,在温度较高(>10℃)的夏秋季,浊度一般在20 NTU以上,膜装置可在较高膜通量下(≥2.0 m/d)维持长时间的稳定运行。但是当水温3~10℃时,水温对于跨膜压差的影响已经非常大,此时浊度也一般为5~15 NTU。在30 min时,较高的膜通量(1.7 m/d)已经很难满足。即使在较低膜通量(0.9 m/d)下,出现的问题依然较严重,膜污染表现为不可逆膜污染严重,具体表现为周期期间膜压增长较快,需要延长气水反冲洗的时间,必要时还要投加化学药剂来恢复膜初压,且CEB过程需要更高的用药浓度,一般为300 mg/L的NaClO。通过长期的运行可以发现,冬季运行一般较夏季需要更多的人工维护,通过降低膜通量,缩短过滤周期或增加反冲洗时间,增加CEB加药浓度,在超滤膜前预氯化、活性炭吸附、在线混凝等^[8-9]等,以缓解低温带来的膜污染问题。

2.1.2 浊度对膜压影响

现在仅以在3种不同运行环境下中试装置膜通量均为1.7 m/d时的膜压力变化对膜污染控制进行分析说明。运行时间选取①2010.8.10~2010.8.12,②2010.9.3~2010.9.4,③2010.11.11~2010.11.12 3个阶段。2010.8.10~2010.8.12,过滤周期30 min,浊度30~35 NTU;2010.9.3~2010.9.4,过滤周期60 min,浊度30~45 NTU;2010.11.11~2010.11.12,过滤周期30 min,浊度20~25 NTU。气水反冲洗时间2 min,CEB过程用NaClO为200 mg/L。

UF膜压为仪器自动记录的膜压力与换算至25℃的系数 r 相乘而得出。阶段①中,膜过滤流量几乎固

定在 30 L/min,并未出现膜过滤流量下降的现象,因此可以认为此阶段为稳定运行阶段。且第 1 周期膜初压为 22 kPa 左右,单周期膜压增加 8 kPa 左右,气水反冲洗后,下一周期膜初压有不同程度(0.3~0.5 kPa)的提高,稳定运行 24 h 后,进行 CEB,膜压有明显的降低,膜几乎恢复本周期刚刚使用时的状态。这表明膜在运行期间气水反冲洗可去除大部分污染,但仍然有污染物在膜表面积聚,不能被其除去,致使膜初压升高。这类污染物仅仅通过气水反冲难以将其去除,需要通过 CEB 过程对其进行强制分离,而 CEB 过程进行的十分彻底,吸附与膜上的污染物基本得到消除。

在阶段③中,UF 参数设定与阶段 1 完全相同且水温对膜影响也经参数校正,仅仅考察浊度对 UF 膜过滤的影响。比较阶段 1 和阶段 3 表明,当浊度在一定范围内变化时,浊度越低,膜初始压越低(阶段 3 为 18 kPa 左右),且单周期内膜压增加较缓。另一方面虽然浊度使单周期内压差升高较大,但是周期期间膜初压增加较缓,说明 UF 膜经气水反冲洗后能较好地恢复到初始水平。因此可认为对于长江水,浊度的影响主要体现在可恢复膜阻上,在一定范围内,浊度升高引起的膜污染很少在后续运行中积聚。

2.1.3 过滤周期对膜压影响

阶段②中,保持膜其他参数不变,而提高过滤周期至 60 min,结果单周期膜压增加 22 kPa 左右,几乎为单周期 30 min 时的 3 倍,且经过气水反冲洗后,膜初压提高(2~3 kPa)几乎为相同时间内过滤周期 30 min 时的 3~4 倍,并且 UF 装置在运行后期,出现膜过滤流量下降的情况。因为由浊度引起的膜污染很少在后续运行中积聚,因此可认为较长的过滤周期更容易引起造成膜不可逆污染类物质的积累。而在运行 24 h 后,CEB 将吸附于 UF 膜上的不可逆污染物基本消除,这说明限制长时间的过滤的主要因素不是 CEB 反冲洗,而是每个过滤周期末的气水反冲洗。因此如果要使此工况稳定运行,需要增加反冲洗的强度或者延长反冲洗的时间,必要时还要投加化学药剂以提高清污能力。通过试验验证可知,在大多数情况下,过滤周期 30 min+ 反冲洗 2 min 组合可以保证设备稳定运行,其适应的温度可以低至 10 ℃,通量最高可至 2.2 m/d。

2.2 UF-GAC 联用工艺净水效果

2.2.1 浊度

由图 2 可知,长江原水浊度在夏秋季一般较高,

一般在 20 NTU 以上,而在冬季浊度较夏秋季降低较大。而对原水直接过滤的 UF-GAC 联用工艺来说,其对浊度的去除效果:在原水浊度变化为 5.86~68.2 NTU 的情况下,超滤水浊度基本在 0.06~0.2 NTU,去除率均在 99%左右,说明超滤对原水的浊度有很好的去除作用。颗粒活性炭出水浊度也基本控制在 0.06~0.2 NTU,比超滤出水一般略高,但相差不大,满足出水标准。

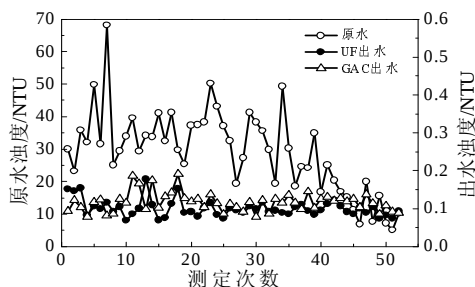


图 2 UF-GAC 联用工艺对浊度的去除

Fig.2 The removal of turbidity by combination process of UF-GAC

2.2.2 COD_{Mn}

由图 3 可知,对长江原水, COD_{Mn} 在夏秋季较高,一般均在 4 mg/L 以上,此时超滤对原水中 COD_{Mn} 的去除率较高,在 40%左右,但是 UF 滤后水有时不满足 GB 5749—2006;而冬季原水中 COD_{Mn} 比夏秋季降低较多,其值一般 3 mg/L 左右,此时超滤对原水中 COD_{Mn} 的去除率较夏秋季有所降低,一般 25%左右,可能是因为夏秋季原水中含有较多可以被 UF 去除的大分子有机物,而冬季较少的缘故,但是因为原水 COD_{Mn} 较低,超滤后出水可以满足 GB 5749—2006 的出水要求。

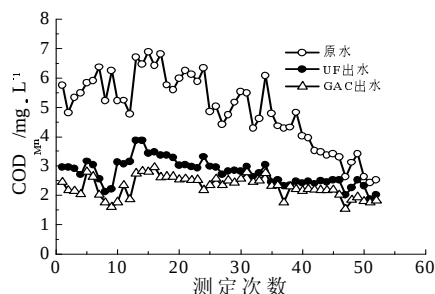


图 3 UF-GAC 联用工艺对 COD_{Mn} 的去除

Fig.3 The removal of COD_{Mn} by combination process of UF-GAC

无论在夏秋还是冬季,超滤膜后出水再经过颗粒活性炭处理后, COD_{Mn} 相对其超滤膜后出水一般均有不同程度去除率为 10%~30%左右的降低,说明 GAC 对水中存在的 COD_{Mn} 具有良好的吸附去除效果。

就整个联用工艺来讲,对原水中的 COD_{Mn} 的去

除率一般为 40%~70% ,其平均去除率可达 55% ,处理效果良好 ,出水满足出水标准。

2.2.3 UV_{254} 的去除

UV_{254} 主要反映了具有芳香环或双键结构的这类有机污染物,一般包括腐殖酸和富里酸类物质,可作为三卤甲烷前体物的良好替代参数^[10]。试验期间,长江原水的 UV_{254} 夏秋季比较高,最高可为 0.082,一般在 0.07 左右,冬季水中这类有机污染物含量一般较低,和水温有关,随温度的降低,其值有较大程度降低。

无论夏秋冬季,超滤膜对原水中的 UV_{254} 去除率较低,一般在 1.6%~23.2%之间,平均去除率只有 7.6%。而在通过颗粒活性炭 GAC 后,去除率 9%~40.3%,平均去除率可达 21.2%,相比超滤膜直接过滤出水去除率,具有较大程度的提高。

比较图 3 和图 4 可知,UF 膜对原水 COD_{Mn} 的去除率远远高于对原水 UV_{254} 的去除率,应该是 UF 对具有芳香环或双键结构的化合物处理效果较差,而活性炭作为主要的有机物处理单元,对超滤后水的 COD_{Mn} 和 UV_{254} 均有 25%左右的去除率。

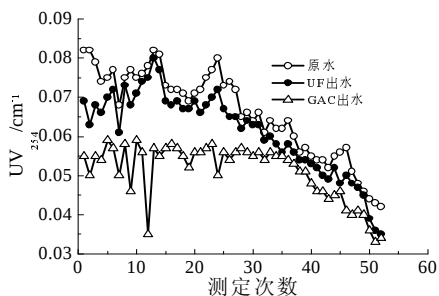


图 4 UF-GAC 联用工艺对 UV_{254} 的去除

Fig.4 The removal of UV_{254} by combination process of UF-GAC

2.2.4 氨氮的去除

UF-GAC 对氨氮的去除效果如图 5 所示,在原水中氨氮的含量在 0.04~0.60 mg/L 的情况下,超滤对氨氮的去除率在 20%~84%,而 GAC 出水的氨氮含量比较稳定,一般在 0.1 mg/L 左右,UF-GAC 联

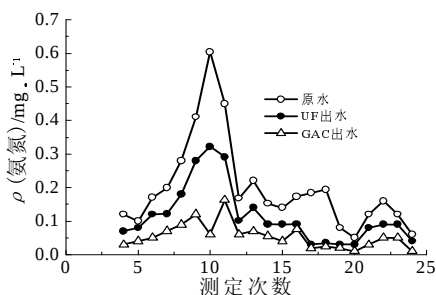


图 5 UF-GAC 联用工艺对氨氮的去除

Fig.5 The removal of ammonia by combination process of UF-GAC

用工艺对原水的去除率可达 56%~90%,平均去除率为 71.1%。由图 5 可知,UF 对于氨氮去除率变化较大,猜测可能的原因为原水中氨氮大多数是由分子量的腐殖酸造成的,超滤虽然对其有一定的去除作用,但处理出水变化较大^[11]。

2.2.5 金属物质 Fe、Mn 的去除

由图 6 可知,长江原水中 Fe、Mn 的含量变化比较大,且在原水中 Fe 的含量 0.21~1.67 mg/L, Mn 的含量 0.17~1.29 mg/L 的情况下,UF 对 Fe、Mn 的去除率均接近 100%。此方法未能检测出 UF 和 GAC 后 Fe、Mn 的存在,其含量应该小于 0.05 mg/L。

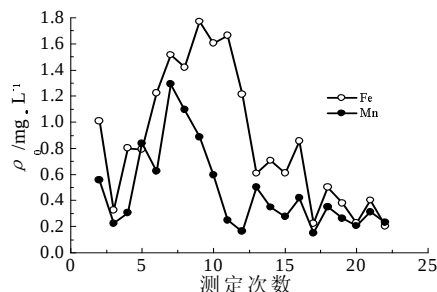


图 6 原水中 Fe、Mn 含量的变化

Fig.6 Variation of Fe and Mn concentration in raw water

结果表明,工艺对于 Cl^- 、 Ca^{2+} 等几乎没有任何去除作用,这是因为超滤的筛滤作用对于离子态的物质无法去除。

3 结 论

水温对跨膜压差的影响最为明显,UF-GAC 联用工艺适合处理水温较高的夏秋季,而在冬季要维持稳定运行却相对困难,需缩短过滤周期或增加反冲洗时间、增加 CEB 加药浓度等措施保证设备稳定运行。

超滤膜运行期间,长周期过滤比短周期更容易引起造成不可逆膜污染类物质的积累,而浊度对膜污染的影响主要体现在可恢复膜阻上,在一定范围内浊度升高所引起的膜污染很少在后续运行中积聚。经试验验证,过滤周期 30 min+ 反冲洗 2 min 组合可以保证设备稳定运行,其适应的温度可以低至 10℃,通量最高可至 2.2 m/d。

UF 出水相对稳定并在浊度、Fe、Mn 等指标去除率达 99%,氨氮等指标满足出水要求,但 COD_{Mn} 、 UV_{254} 等去除效果较差,有时会略高于饮用水出水标准,而经 GAC 后可满足 GB 5749—2006。

超滤膜与颗粒活性炭联用,可在短时间内采用,当活性炭吸附饱和后,便会失去对有机物的去除作

用,一旦 GAC 过滤后出水水质恶化,颗粒活性炭需要更换或再生。

参考文献:

- [1] 刘鹤,李永峰,程国玲.膜分离技术及其在饮用水处理中的应用[J].上海工程技术大学学报,2008,22(1):48-53.
- [2] Costa AR, M N de Pinho, M Elimelech. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration [J].Journal of Membrane Science,2006,281(1-2):716-725.
- [3] 翟芳术,崔宝军,梁恒,等.PPC 预氧化和超滤协同处理引黄水库高藻水[J].给水排水,2010,36(8):15-19.
- [4] Matsui Y, Yuasa A, Ariga K. Removal of a synthetic organic chemical by PAC-UF systems- I: theory and modeling[J].Watres, 2001,35(2):455-463.
- [5] 王北福,于水利,镇祥华,等.超滤处理含聚污水过程中通量衰减机理的研究[J].环境科学学报,2007,27(4):568-574.
- [6] Jaeshin Kim, Zhenxiao Cai, Mark M Benjamin. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter [J]. Journal of Membrane Science,2008,310:356-364.
- [7] 康华,何文杰,韩宏大,等.中空纤维超滤膜处理滦河水中试研究[J].中国给水排水,2008,24(1):5-8.
- [8] Dialynas E, E Diamadopoulos. Integration of immersed membrane ultrafiltration with coagulation and activated carbon adsorption for advanced treatment of municipal wastewater[J].Desalination,2008, 230(1-3):113-127.
- [9] 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.
- [10] 王福连,高乃云,徐斌,等.颗粒活性炭吸附去除黄浦江原水中有机物的研究[J].中国给水排水,2006,22(11):1-5.
- [11] 周建平,王海亮,高乃云,等.超滤-纳滤工艺处理黄浦江上游原水中试研究[J].给水排水,2008,34(1):50-54.

THE PILOT STUDY OF THE YANGTZE RIVER RAW WATER TREATED BY UF - ACTIVATED CARBON COMBINED TREATMENT PROCESS

Wang Xicheng¹, Gao Naiyun¹, Wang Chengjin¹, Wang Hao¹, Gao Wei², Chen Mingji²

(1.Pollution Control and Resource Reuse State Key Laboratory, Tongji University, 200092;

2.North City Water Works Co.Ltd., Shanghai, 200080:Shanghai, China)

Abstract: A pilot study combining ultra-filtration (UF) which was the core technology and granular activated carbon (GAC) techniques to treat raw water which was just through the thick grille without any chemicals was processed. Test temperature, filter cycle, raw water quality on the UF all affected the operation. The greatest factor would be water temperature. Therefore, UF + GAC was fitted for summer and fall but hard for winter. At the same time, the long filter cycle was more likely leading to causes material accumulation which express irreversible membrane pollution than short cycle. As to water quality, the UF treatment had an excellent removal of turbidity, Fe and Mn. And the removal rates were up to 99%. The contents of the NH₃, hardness and chloride besides the indexes of COD_{Mn}, UV₂₅₄ of the effluent were below the national standard. With the advanced treatment of GAC, the indexes can meet the standard of effluent (GB 5749—2006). Technology can be used in a short time, because if active carbon absorption was saturated, you will lose function of removal of organic matter. Once remove role after evil, qualitative change GAC water particle activated carbon need to change or regenerate.

Keywords: raw water from Yangtse River; UF; GAC; adsorption

(上接第 65 页)

PHOSPHORUS ADSORPTION CHARACTERISTICS OF MODIFIED WATERWORKS SLUDGE

Zhu Yaqin, Xu Lezhong, Li Dapeng

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract: Experiments were done to investigate phosphorus adsorption characteristics of modified waterworks sludge. The results showed that the Langmuir equation could describe phosphorus adsorption of modified waterworks sludge and waterworks sludge. For the high concentration of phosphorus solution, the 40:1 (solid-liquid ratio) modified waterworks sludge obtained best adsorption effects. As for the concentration not more than 20 mg/L of p hosphorus solution, the 80:1 modified waterworks sludge obtained best adsorption effects. Phosphorus adsorption rate of 40:1 modified waterworks sludge increased by increasing initial phosphorus concentration, initial pH and decreasing sludge dose. Waterworks sludge modified by concentrated sulfuric acid was feasible, which could be used as phosphorus adsorption material for sewage.

Keywords: waterworks sludge; modification; phosphorus; adsorption