

文章编号: 1673- 9469(2011) 01- 0052- 05

基于在线混凝- 超滤组合工艺的微污染地表水处理

崔俊华¹, 王培宁¹, 李凯², 张建辉¹, 李圭白²

(1. 河北工程大学 城市建设学院, 河北 邯郸 056038; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:以微污染地表水为原水,采用不同混凝剂投加量的3组流程和直接超滤工艺进行对比试验,考察了在线混凝-超滤组合工艺去除污染物的效果和膜污染情况。经过150h的连续运行,组合工艺出水浊度稳定在0.1NTU以下, COD_{Mn}平均去除率为33%,水质优于直接超滤工艺。试验中组合工艺较直接超滤工艺跨膜压差增长缓慢,膜污染经化学清洗后可基本去除,表明在线混凝可以延缓膜污染的进行。在试验中提高混凝剂投加量可以略微提高超滤效果,但综合考虑运行成本,混凝剂的最优投量为30mg/L。

关键词:超滤; 在线混凝; 跨膜压差; 化学清洗

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

Treatment of slightly polluted water using inline coagu- flocculation- UF combined process

CUI Jun-hua¹, WANG Pei-ning¹, LI Kai², ZHANG Jian-hui¹, LI Gui-bai²

(1. School of Urban Construction Engineering, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056005, China; 2. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang Harbin 150090, China)

Abstract: The removal of water pollutants and the pollution of membrane were observed by advanced treatment of ultra filtration(UF) and inline coagu- flocculation- UF(ICUF) with different amount of coagulant and slightly polluted water as raw water. It was shown that the effluent quality of combination process, with its turbidity below 0.1 NTU and the COD_{Mn} average removal rate 33%, was better than UF's after 150h operation. It was also shown that the inline coagu- flocculation could retard membrane pollution since the growth of transmembrane pressure in ICUF was more slowly than UF's and the membrane pollution in ICUF could be removed. The UF effect would be improved with the amount of coagulant increased, but if the costs were considered, the optimal coagulant dosage was 30 mg/L.

Key words: ultrafiltration; in-line coagu+ flocculation; transmembrane pressure; chemical cleaning

超滤膜技术是21世纪的新兴技术,近年来随着膜的性能不断提高,价格不断降低,国外已将该技术用于城市水厂,并呈加速推广趋势^[1]。国外工艺为超滤膜单元作为深度处理的长流程工艺,如位于加拿大Mississauga的Lakeview水厂^[2],该水厂流程如下所示。

原水 → 混凝 → 沉淀 → 过滤 → 臭氧 → 活性炭 → 超滤 → 消毒 → 出水

这种长流程工艺可以最大程度保证出水的水质安全,且经过砂滤截留和活性炭吸附(多为颗粒

活性炭柱)后,超滤单元的污染物负荷很低,可以保持较高的通量。但是该工艺流程存在如所需水头较大、耗能多、运行复杂、构筑物多、占地面积大、基建费用高、制水成本高等缺点,并不符合我国国情。因而在保证出水水质的前提下,尽量缩短流程的研究很有实际意义。

在线混凝作为缩短流程的主要工艺,在水处理中有很大的应用空间。董秉直等^[3]认为以在线混凝-超滤中混凝后不去除矾花,直接进行膜过滤,矾花可以在膜表面形成滤饼层,延缓膜污染。

收稿日期: 2010- 11- 15

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX07423- 002)

特约专稿

作者简介: 崔俊华(1964-),男,河北大名,教授,从事水处理、污水处理及固体废物处理的研究。

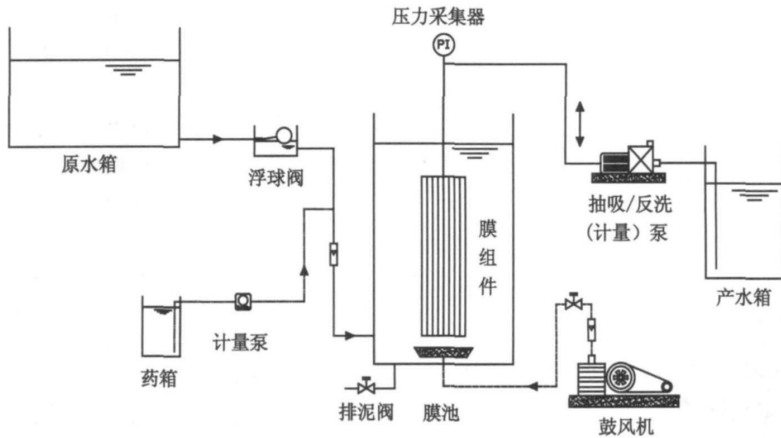


图1 试验装置流程示意图

Fig.1 Flowchart experimental device

还有研究者认为混凝可以改变水中胶体颗粒的表面电荷,从而使小胶体颗粒易于被滤饼层吸附,改善膜孔的堵塞污染并延缓吸附污染^[4]。

本试验通过去掉沉淀,砂滤及活性炭吸附等单元,以在线混凝的方式,将超滤单元变为膜混凝反应器,以缩短实验流程(式1),并通过对比出水水质和跨膜压差增长情况来确定混凝剂的最优投量。

原水+ 混凝剂 \rightarrow 膜混凝反应器 \rightarrow 出水 (1)

1 试验装置和试验方法

1.1 试验装置和流程

试验装置共有四组并联流程,共用一个原水箱,其中单一流程如图3所示。该装置以地表水为原水,用浮球阀稳定膜池中的液面,混凝剂采用有效含量质量分数为4%的聚合氯化铝(Polyaluminium Chloride, PAC)液体,通过计量泵投加在浮球阀出水口处,在原水管中初步混合(约20s)后进入膜池,混凝时间很短,基本不形成大的矾花,而是形成微絮体。该装置运行过程由可编程程序控制器(PLC)全程控制,超滤方式为终端过滤,过滤通量恒定为 $30\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,原水在膜池中的停留时间为20min。超滤以抽吸泵作过滤动力,出水端的压力通过压力采集器反馈回PLC并记录。通过调整抽吸泵反转进行水洗,使用鼓风机曝气进行气洗。

本次试验中四组流程混凝剂投量依次为0、20、30、40 mg/L(以PAC液体重量计,下同),其他运行参数如下:反冲洗采用气水合洗方式,反洗周期

为1h,反洗时间为1min,反冲洗水通量为 $60\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,曝气量为 $50\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (以膜池底面积计),排污周期为12h。

1.2 膜组件工艺参数

试验用超滤膜采用国产外压式中空纤维超滤膜,膜组件自行制作,主要工艺参数如表1所示。

表1 PVC超滤膜主要物理参数
Tab.1 Main physical parameters of the PVC ultra-filtration membrane

参数	数值
膜面积	0.03 m^2
端头密封胶材料	环氧树脂
内/外径	1.00 mm / 1.60 mm
标称孔径	$0.01\mu\text{m}$
进水温度	$40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下
pH	2~13
耐酸碱	优良

1.3 原水水质

试验所用原水取自某自来水厂一期工程原水监测取样口,该水厂所用原水为珠江某支流河水,该支流水质受气候影响较大,夏季暴雨期浊度较高。试验阶段该河流处于枯水期,原水水质较好,属于微污染地表水,部分指标如表2所示。

表2 主要水质参数

Tab. 2 Main physical parameters of the raw water

水质参数	测定值	平均值
浊度/NTU	15.5~ 48.9	28.4
温度/℃	30.3~ 32.7	31.5
pH	7.02~ 7.48	7.24
UV ₂₅₄ /(cm ⁻¹)	0.030~ 0.036	0.032
COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	1.13~ 1.64	1.36
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	0.03~ 0.15	0.08

1.4 分析仪器与分析方法

浊度采用 HACH-2100N 浊度仪测定; 温度用酒精温度计测定; pH 用玻璃电极 pH 计测定; COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾氧化法测定; UV₂₅₄ 采用 752N 型紫外可见分光光度计测定; NH₃-N 采用纳氏试剂分光光度法测定。

2 试验结果与分析

2.1 组合工艺去除污染物效果分析

(1) 组合工艺对浊度的去除

浊度是感官性指标, 也是微生物学指标。表现为浊度的胶体物质不仅是污染物, 而且是水中细菌病毒生长的重要载体。从表 3 中可以看出超滤工艺出水的浊度一直稳定在 0.1 以下, 基本不随进水浊度的变化而变化。出水浊度降低的意义在于, 大大减少后续单元如供水, 管道等中细菌的附着和生长的可能性, 从而使得消毒单元中氯的投加量也可大大降低, 不仅可以节约药剂成本, 而

且可以减少消毒副产物, 进一步提高水质。

本试验中三种混凝剂投加量对于出水的浊度有略微影响, 不过相对于膜自身的去除效果, 可忽略不计。

表3 不同混凝剂投加量下对浊度的去除效果

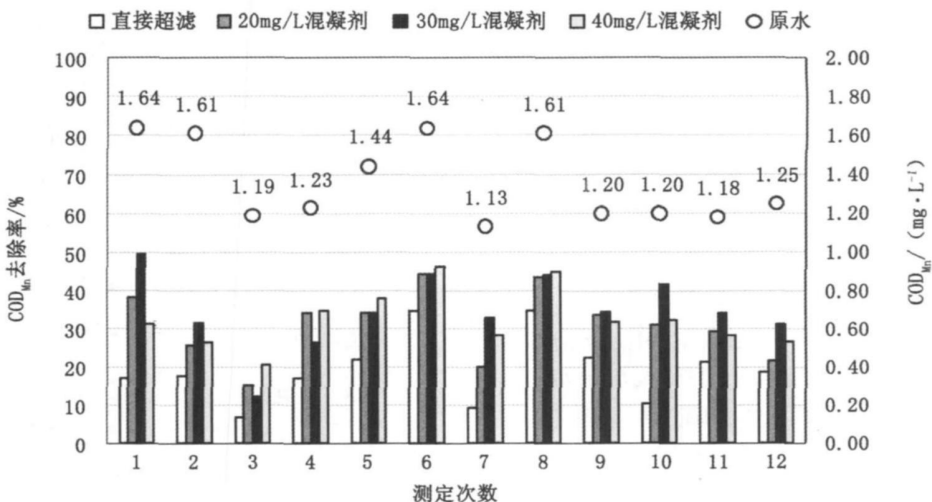
Tab. 3 Removal efficiency of turbidity on different amount of coagulant

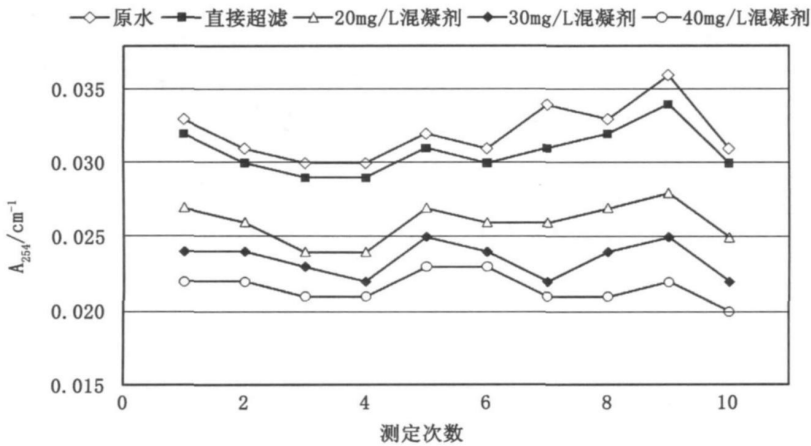
工况类型	测定浊度/NTU
原水	14.8~ 41.8
直接过滤	0.090~ 0.099
20 mg/L 混凝剂	0.089~ 0.099
30 mg/L 混凝剂	0.086~ 0.097
40 mg/L 混凝剂	0.082~ 0.095

(2) 组合工艺对有机物的去除效果分析

由于试验所用原水水质较好, COD_{Mn} 的含量远低于最新颁布的饮用水标准中所要求的水源水 6 mg/L^[5], 一般在 2 mg/L 以下, 所以试验中对 COD_{Mn} 的去除率并不高, 一般低于 50%。从图 4 可以看出, 直接过滤的去除率较低, 基本低于 20%, 可以认为原水中的不溶性有机物含量很低。这部分有机物包括大颗粒有机物, 以及易吸附在泥沙等颗粒上的小颗粒有机物。超滤对于可溶性的有机物和粒径小于膜孔的有机物基本无去除作用, 这部分有机物主要在混凝和滤饼层吸附中去除。

组合工艺对 COD_{Mn} 的去除率随着混凝剂投药量的提高而提高, 不过投药量 40 mg/L 混凝剂的去除率有时还要低于 30 mg/L, 所以, 从稳定性和经济成本来看, 30 mg/L 的投药量最优。

图2 组合工艺不同混凝剂投量下对COD_{Mn}的去除效果Fig. 2 Removal efficiency of COD_{Mn} on different amount of coagulant in the combined process

图3 组合工艺不同混凝剂投量下对 UV_{254} 的去除效果Fig. 3 Removal efficiency of UV_{254} on different amount of coagulant in the combined process

UV_{254} 主要表征水中具有苯环结构或者不饱和烃键的小分子有机物, 这类有机物在 254nm 紫外波段处具有吸收峰, UV_{254} 也可以作为三氯甲烷生成势 (THMFP) 的替代参数^[5]。从图 3 可以看出, 由于 UV_{254} 表征的有机物远小于膜孔孔径, 超滤膜自身对于 UV_{254} 几乎没有去除效果, 而投加混凝剂可以明显去除 UV_{254} 。随着混凝剂投加量的变大, 对 UV_{254} 的去除效果也逐步提升。

(3) 组合工艺对氨氮 (NH_3-N) 的去除

试验所用原水 NH_3-N 含量很低, 最大 0.15 mg/L, 远低于饮用水标准中^[5] 的 0.5 mg/L 限值。由于 NH_3-N 物质分子量很小, 理论上超滤对其没有截留作用。而试验中直接超滤工艺的膜出水氨氮测定值平均为 0.05 mg/L, 且越到试验后期越低, 说明超滤对氨氮的去除基本是靠滤饼层的吸附, 随着过滤时间的延长, 滤饼层也逐步变厚, 吸附能力也越来越强。组合工艺出水的测定值基本在检出限值 0.02 mg/L 以下, 可以认为混凝剂的投加可以提高滤饼层的吸附能力, 从而更好的保证氨氮等无机小分子污染物的去除^[6]。

2.2 膜污染状况及化学清洗效果分析

(1) 跨膜压差增长情况

试验中超滤膜采取恒定通量运行, 膜污染状况可通过跨膜压差 (the transmembrane pressure, TMP) 的变化来间接表示^[7]。如图 4 所示, 直接超滤 TMP 增长迅速, 而 20mg/L 投量下有所减缓, 30mg/L 及 40mg/L 则是大大减缓。这是由于直接过滤时, 滤饼层随过滤时间增加而持续增厚, 并随着过滤压力的上升而逐步压

缩, 并逐渐形成难以水力清洗的凝胶层。而投加的混凝剂可以改善滤饼层的机构, 由于混凝时间很短, 难以形成矾花, 而形成微絮体, 这些微絮体不但粘附在超滤膜表面形成吸附污染物能力强的滤饼层, 而且易于被水力清洗清除掉。在试验中, 通过肉眼观察可以发现直接超滤的膜表面有大量黄褐色的滤饼层, 而投加混凝剂的膜表面只有少量的滤饼层。随着混凝剂投量的增加, 平均每小时跨膜压差增长量依次为 0.16, 0.14, 0.11, 0.10 kPa。图中压力下降的部分为每 12 小时排污消除部分浓差极化造成的。

从图 4 还可看出相对于絮凝剂投加量从 20 mg/L 提升到 30 mg/L, 投量从 30 mg/L 提升至 40 mg/L 对 TMP 增长延缓的提升效果要大大减弱, 可以认为 40 mg/L 混凝剂已接近饱和甚至过量。在试验中, 30 mg/L 混凝剂投量是最佳投量。

(2) 化学清洗情况

通常认为膜污染主要由 4 种原因引起: 吸附、孔堵、浓差极化、滤饼层的形成和压缩^[8]。由此可将膜污染阻力分为这 4 种不同的阻力, 它们与膜自身阻力共同构成了过滤过程的总阻力。用达西定律式描述如下:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R_t}$$

其中, $R_t = R_m + R_f = R_m + R_a + R_b + R_c + R_{cake}$

式中, A —膜面积, m^2 ; V —透过液体积, m^3 ; t —过滤时间, s; ΔP —跨膜压差, Pa; μ —料液粘度, $Pa \cdot s$; R_t —过滤过程某 t 时刻的总阻力, m^{-1} ; R_m —膜自身阻力; R_f —污染阻力; R_a —吸附阻力; R_b —孔堵阻力; R_c —浓差极化阻力; R_{cake} —滤饼层阻力。

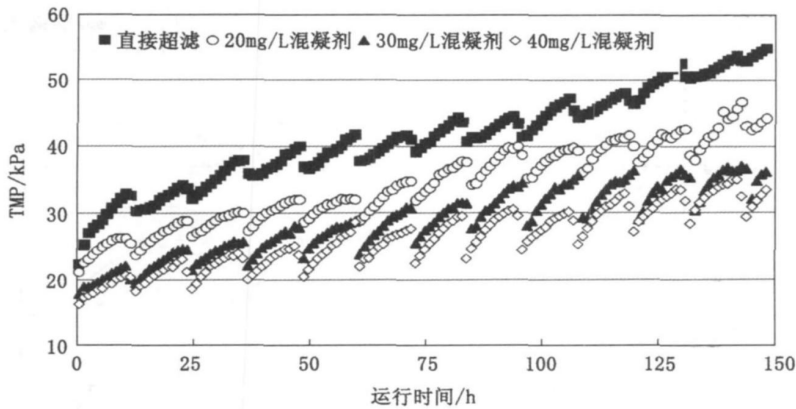


图4 组合工艺不同混凝剂投量下跨膜压差增长情况

Fig. 4 Growth situation of TMP on different amount of coagulant in the combined process

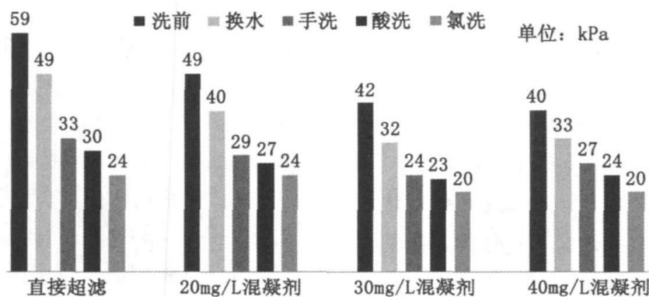


图5 组合工艺不同混凝剂投量下不同阶段化学清洗后的跨膜压差

Fig. 5 TMP of different stages chemical cleaning on different amount of coagulant in the combined process

在试验中,药洗采用分步骤化学清洗,每个清洗步骤都单独记录跨膜压差。过程如下:

- 1) 换掉膜池中的浓缩液为膜出水,消除浓差极化的影响;
- 2) 人工洗除可见滤饼层与凝胶层,去掉滤饼层阻力;
- 3) pH \approx 2.5 的盐酸溶液浸泡 2h,此为酸洗阶段,主要去除无机离子如铁锰钙等金属的污染;
- 4) 浓度为 200 mg/L(以有效氯计)的次氯酸钠溶液浸泡 4h,此为碱洗阶段,主要去除有机物造成的吸附污染。

试验化学清洗情况如图 5 所示。从图 5 中可以看出,四种工况中浓差极化的影响大体相同,都在 10 kPa 左右,而滤饼层阻力依次为 16、11、8、6 kPa,说明随着混凝剂投量增大,滤饼层阻力中可逆部分的比重在增大,易于水力清洗去除。

各工况中酸洗阶段降低的阻力很小,说明直接投加混凝剂中的铝离子并没有对膜造成不可逆的污染,聚合氯化铝作为混凝剂适用于超滤膜工

艺。碱洗阶段去除的阻力普遍大于酸洗阶段,说明造成膜污染的主要因素是有机物。

经过阶段化学清洗后,各膜基本恢复了最初的阻力,其中 30mg/L 与 40mg/L 工况完全恢复,说明该工况可以长期稳定的运行。

3 结论

1) 在线混凝-超滤的组合工艺用于微污染水源水处理,可以大大缩短流程,从而增大组合工艺的实用性。

2) 相对于直接超滤,在线混凝-超滤组合工艺可以较大程度地提高出水水质。

3) 在线混凝-超滤组合工艺能够有效地控制 TMP 增长,延缓膜污染。该工艺运行稳定,经化学清洗后, TMP 可以接近完全恢复。

4) 在本试验的水质条件下,综合考虑出水水质, TMP 增长和经济成本,最佳混凝剂投量为 30 mg/L。

(下转第 63 页)

相法制备的样品的磁电阻值(6.5%, 4.2K, 1T; 3%, 300K, 1T) 要大的多。而多晶 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的磁电阻主要来源于自旋相关电子在样品内部磁性边界处的隧穿或散射^[7], 所以晶粒越小, 晶界质量越高, 其磁电阻越明显, 这也正是我们样品的 MR 值较高的原因。

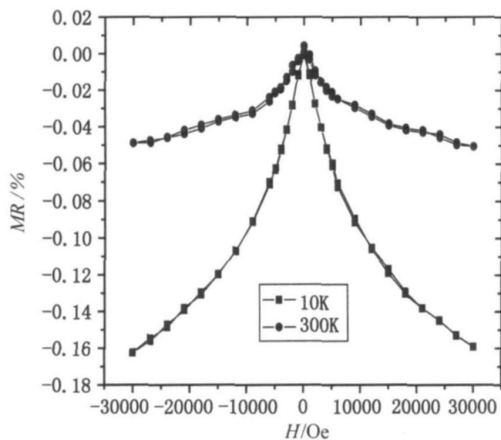


图5 样品在10K和300K下的 MR-H 曲线

Fig. 5 The magnetoresistivity versus H curves of sample at 10k and 300

3 结论

1) 用溶胶-凝胶法成功地制备出了 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多晶体, 且为单相形式存在, 无任何杂相产生, 样品的颗粒均匀, 晶界清晰, 品质较高。

2) 形成 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 相, 烧结温度必须大于 1 023K。

3) 磁测量表明, 用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的磁电阻要比用固相法制备的大得多,

说明晶界质量的改善可以有效地提高样品的磁电阻。

参考文献:

- [1] KOBAYASHI K I, KIMURA T, SAWADA H, et al. Room - Temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double- perovskite structure [J]. Nature, 1998, 395: 677- 680.
- [2] SHARMA A, BERENOV A, RAGER J, et al. Enhanced intergrain magnetoresistance in bulk $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ through controlled processing [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83 (12): 2384- 2386.
- [3] 张迎春, 王秀, 周香娜, 等. 柠檬酸用量对溶胶-凝胶法制备 ZnNb_2O_6 陶瓷粉体工艺的影响[J]. 黑龙江科技学院学报, 2008, 18(3): 161- 163.
- [4] YUAN C L, WANG S G, SONG W H, et al. Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ polycrystals with nanometer- scale particles [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(24): 3853- 3855.
- [5] DINIA A, VENUAT J, COLIS S, et al. Elaboration and characterization of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite [J]. Catalysis Today, 2004 (89): 297- 302.
- [6] SARMA D D, SAMPATHKUMARAN E V, RAY S, et al. Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [J]. Solid State Communications , 2000, 114 : 465- 468.
- [7] YUAN C L, ZHU Y, ONG P P, et al. Grain boundary effects on the magneto- transport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ induced by variation of the Ambient H_2 - Ar mixture ratio during annealing [J]. Physica, B, 2003, 334 : 408- 412.

(责任编辑 马立)

(上接第 56 页)

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]. 给水排水, 2007, 33(4): 1- 3.
- [2] 韩宏大, 吕晓龙, 陈杰. 超滤膜技术在水厂中的应用[J]. 供水技术, 2007, 11(5): 14- 16.
- [3] 董秉直, 孙飞, 闫昭晖, 等. 在线混凝-超滤联用工艺用于小城镇给水的的应用研究[J]. 给水排水, 2007, 33(12): 27- 31.
- [4] OH J I, LEE S H. Influence of streaming potential on flux

decline of microfiltration with in- line rapid pre- coagulation process for drinking water production [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 254(1/ 2): 39- 47.

- [5] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [6] 张景森, 张静, 张景广. 邯郸东武仕水库表层水体多环芳烃的环境意义[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2010, 27(2): 84- 88.
- [7] EATON A D. Measuring UV- absorbing organics: A standard method [J]. AWWA, 1995, 87(2): 86- 90.
- [8] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

(责任编辑 马立)