原水及沉后水对 PAC/UF 工艺膜污染的影响

刘永旺[1],李 星[1],杨艳玲[1],安东子[2],任家炜[1],周志伟[1],贾瑞宝[3],宋武昌[3]

(1.北京工业大学 建筑工程学院,100124 北京;2. 北京首钢国际工程技术有限公司,100043 北京;
3.济南市供排水监测中心,250021 济南)

摘 要:为考察超滤过程膜污染的主要影响因素,采用模拟粉末活性炭-超滤(PAC/UF)工艺处理微污染原水及其沉后水,对比两种水体膜污染特性差异,分析颗粒物粒径和溶解性有机物特性对膜污染的影响.结果表明,PAC/UF 工艺能够有效减轻沉遁形水超滤过程膜污染,但对原水超滤过程没有改善效果. 原水以中小分子亲水性有机物为主,PAC 可有效去除其中芳香类和溶解性微生物代谢产物,但没有减轻膜污染,这些有机物不是造成原水膜污染的主要因素. 胶体颗粒粒径小、含量高是导致 PAC/UF 工艺无法减轻原水膜污染的主要原因,颗粒含量及粒径分布对膜污染有重要影响.

关键词:超滤;粉末活性炭;颗粒物;有机物;膜污染

中图分类号:TU991 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2014)02-0098-06

Effect of raw water and sedimentation effluent on fouling control of PAC/UF integrated process

LIU Yongwang[1], LI Xing[1], YANG Yanling[1], AN Dongzi[2], REN Jiawei[1], ZHOU Zhiwei[1], JIA Ruibao[3], SONG Wuchang[3]

(1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, 100124 Beijing, China;
2. Beijing Shougang International Engineering Technology Co., Ltd., 100043 Beijing, China;
3. Ji'nan Water & Wastewater Monitoring Cent, 250021 Ji'nan, China)

Abstract: To investigate the main factor that influenced membrane fouling in ultrafiltration, a simulated process of powdered activated carbon and ultrafiltration (PAC/UF) was used to treat micro-polluted raw water and the sedimentation effluent. Membrane fouling characteristics of two samples, effect of particle size and dissolved organic matter on membrane fouling were investigated. The results indicated that PAC/UF process could mitigate the membrane fouling of the sedimentation effluent, but it could not alleviate the membrane fouling of raw water. Organics in the raw water were mostly hydrophilic organic-based small molecules, and it could not mitigate the membrane fouling of the raw water although the aromaticity and the dissolved microbiological products were reduced with the adsorption of PAC particles, which indicated that the adsorbed organic did not cause serious membrane fouling in the raw water. The particles in raw water, with a small particle size and high number, was thought to be the main factor that leading to the invalid fouling control function of PAC/UF process on raw water. Particle number and particle size distribution have a critical role in membrane fouling.

Keywords: ultrafiltration; powdered activated carbon; particles; natural organic matter; membrane fouling

超滤工艺因出水水质稳定、占地面积小、易于控制等优点成为水厂工艺升级改造的重要选择之一[1-2].但在超滤技术应用过程中溶解性有机物去除效果较差[3-4]和长期运行出现的膜污染问题[5-7]成为超滤工艺进一步推广的瓶颈.粉末活性炭-超滤(PAC/UF)组合工艺能有效减少水中有机物含量,有效控制膜污染,提高出水水质.张建辉等[8]采用 PAC/UF 工艺处理沉后水时发现,在

收稿日期:2013-03-18.
基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07404-003).
作者简介:刘永旺(1989—),男,博士研究生;
李 星(1963—),男,研究员,博士生导师.
通信作者:李 星,lixing@vip.163.com.

10，20 和 40 mg · L^{-1}PAC 投量下均可以有效缓解膜污染，延长超滤运行时间，这与其他学者的结果基本一致[3, 9]. Zhang 等[10]采用超滤膜处理经过 0.45 μm 滤膜过滤的湖水时发现，在各种 PAC 投量下膜污染速率均高于湖水直接超滤，PAC 加剧了膜污染. Fabris 等[11]采用 PAC/UF 工艺直接处理河水时也得到了相同的结论，超滤膜直接处理原水时，PAC 并不能有效缓解膜污染. 可见，原水是否经过混凝处理对 PAC/UF 工艺控制膜污染效果有很大影响.

本实验采用实验室配水模拟南水北调的地表微污染水，采用 PAC/UF 工艺处理原水及沉后水，分析不同水质对组合工艺膜污染控制效果的差异，并从有机物含量与种类、颗粒物数量与粒径分布等方面分析水质差异对膜污染的影响，研究影响 PAC/UF 工艺控制膜污染效果的主要因素.

1　实　验

1.1　实验材料

采用自来水与生活污水的配比为 100∶8，并添加 1 mg · L^{-1}腐殖酸（津科公司，天津）模拟微污染原水. 混凝剂为聚合氯化铝，PAC 为椰壳炭，其平均粒径为 4.82 μm，采用直径为76 mm的 PES 平板超滤膜（PALL, USA），孔径为0.01 μm，新膜采用去离子水浸泡 24 h 并冲洗后使用.

1.2　实验过程

混凝和吸附预处理采用六联搅拌仪（ZR4-6，深圳中润公司）. 混凝预处理时，向原水中投加 30 mg · L^{-1}的混凝剂后，先以 300 r · min^{-1}快速混合 1 min，再以 120 r · min^{-1}慢速絮凝 15 min，静置 20 min 后取上清液. PAC 吸附处理时，在原水和沉后水水样中投加 50 mg · L^{-1}的 PAC 后，以 100 r · min^{-1}慢速搅拌 60 min 后待用. 将经预吸附并含有 PAC 水样经过超滤膜以模拟 PAC/UF 工艺.

超滤实验装置如图 1 所示. 移取预处理后的水样至超滤杯（Millipore 8400，USA）中，以恒压模式（60 kPa）进行过滤，采用具有数据采集功能的电子天平（Denver TP-2102，USA）计量出水量，电子天平连接电脑记录时间和质量计算膜通量变化情况；氮气瓶连接超滤杯以提供压力. 超滤过程如下：将 300 mL 待滤水样加入超滤杯进行过滤，过滤结束后将膜片反置，向超滤杯中加入 100 mL 去离子水在相同压力下反冲洗，此时，第一阶段过滤结束；以相同方式进行第二、三阶段过滤.

超滤膜使用前采用去离子水测量初始通量 $J_{P(0)}$，每阶段反冲洗后计其通量为 $J_{P(n)}$（n 代表阶段），每阶段初始通量及结束通量分别计为 $J_{s(n)}$ 和 $J_{e(n)}$. 可逆污染指数（F_{Rn}）和不可逆污染指数（F_{In}）计算如下：

$$F_{In} = \frac{J_{P(0)} - J_{P(n)}}{J_{P(0)}}, \tag{1}$$

$$F_{Rn} = \frac{J_{s(n+1)} - J_{e(n)}}{J_{P(0)}}, \tag{2}$$

总污染指数

$$F_T = F_{In} + F_{Rn}. \tag{3}$$

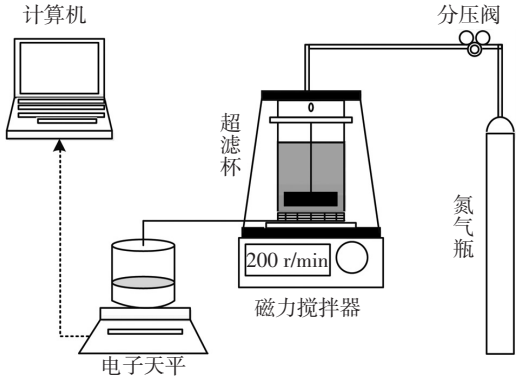


图 1　超滤装置示意图

1.3　分析方法

水样亲疏水性分析采用树脂法. 水样先经 0.45 μm 微滤膜过滤，用 HCl 调整 pH 至 2.0 后依次通过 XAD-8（Sigma, USA）和 XAD-4（Amberlite, USA）分析树脂，被 XAD-8 树脂吸附的物质为疏水性（HPO）有机物，被 XAD-4 树脂吸附的物质为中性（TPI）有机物，透过 XAD-4 树脂的物质为亲水性（HPI）有机物，各部分有机物含量采用差减法计算得出.

分子质量分布采用并联式超滤膜法. 水样采用 0.45 μm 微滤膜过滤后转移至超滤杯中，在 100 kPa压力下分别透过不同截留分子质量再生纤维素滤膜（Amicon YM100，YM30，YM10，YM3，YM1，Millipore USA），将溶解性有机物划分为 <1 ku，1～3 ku，3～10 ku，10～30 ku，30～100 ku，100 ku～0.45 μm 6 个部分，同时将磁力搅拌器调整至转速 200 r · min^{-1}以减轻浓差极化. 新膜用去离子水浸泡并冲洗以去除表面有机物，直至进出水有机物浓度保持一致.

颗粒数采用 PCX 2200 在线颗粒计数器（HACH，USA）检测，量程为 2～750 μm. 其中，粒径范围为 2～3 μm、3～4 μm、4～6 μm、6～8 μm、8～11 μm、11～14 μm、14～17 μm 和 17～20 μm 的颗粒数，采用 kh300B（蓝屏，上海）无纸记录仪记录.

三维荧光光谱(EEM)采用 F-4500 型荧光光度计(HITACHI)测定,仪器光源为 150 W 氙灯,光电倍增管电压为 700 V,扫描速度为 1 200 nm/min,激发光波长和发射光波长范围分别为 220~450 nm 和 220~550 nm,间隔均为 5 nm.

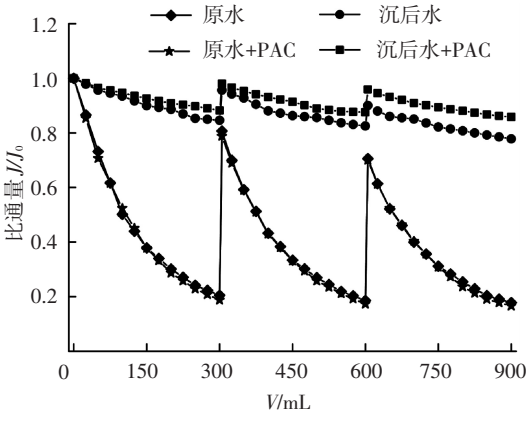
采用 Delsa Nano 纳米粒度分析仪(Beckman Coulter, USA)分析粒径,测定范围为 0.6 nm~7 μm.浑浊度用(HACH2100N,USA)浊度仪测定;溶解性有机物(dissolved organic carbon,DOC)采用 TOC 分析仪(Elementar, Germany)检测,UV_{254} 采用紫外可见分光光度计(UV2600,上海)测量,DOC 和 UV_{254} 测定前均采用 0.45 μm 微滤膜过滤.

2　结果与分析

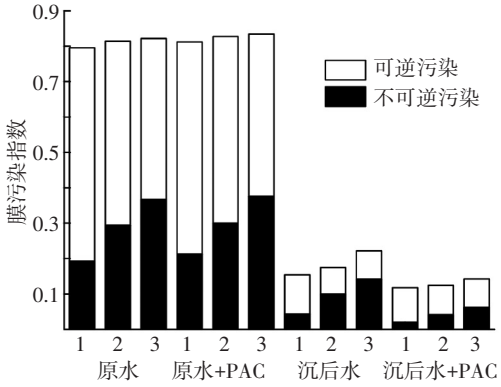
2.1　超滤膜过滤特性

从图 2(a)可以看出,采用超滤过滤原水和沉后水时,膜比通量差异十分明显.在第一个超滤周期内,原水超滤的膜比通量迅速由 1.0 下降至 0.20;沉后水超滤的膜比通量由 1.0 下降至 0.85,膜比通量下降速率明显低于原水,PAC/UF 工艺对于原水和沉后水膜污染控制效果差异明显.采用 PAC/UF 工艺处理原水时,膜比通量与原水直接超滤基本一致;经过 3 个超滤周期后,比通量由 1.0 分别降至 0.17 和 0.18,可见 PAC/UF 工艺对于原水直接超滤产生的膜污染基本没有缓解效果.而对于沉后水超滤过程,经过 3 个超滤周期后,投加 PAC 将 UF 膜比通量由 0.77 提高至 0.86,明显改善了膜污染.

通过水力反冲洗对膜污染的可逆污染和不可逆污染情况进行分析[12].从图 2(b)可以看出,PAC/UF 工艺对原水的膜污染指数基本没有影响,而沉后水的膜污染指数由 0.23 降至 0.14,其中,不可逆污染指数由 0.14 降至 0.06,沉后水中投加 PAC 能够有效减轻后续超滤工艺污染,降低不可逆污染所占比例.



(a)膜比通量



(b)膜污染指数

图 2　不同水样比通量以及膜污染指数变化

溶解性有机物和颗粒物是造成膜污染的主要因素[13],为了分析 PAC/UF 工艺膜污染的主要影响因素,从溶解性有机物以及颗粒物两个方面对原水和沉后水膜污染进行分析.

2.2　溶解性有机物去除特性对膜污染的影响

表 1 可以看出,原水经混凝处理后水中 DOC 由 6.14 mg·L^{-1}下降至 5.46 mg·L^{-1},有机物去除率仅为 11.08%,原水和沉后水有机物浓度差异不大.原水经 50 mg·L^{-1} PAC 吸附后, DOC 质量浓度下降至 4.96 mg·L^{-1},去除率为 19.32%,有效降低了水中有机物含量.比紫外吸收值(SUVA)反映水中含共轭双键、芳香族有机物的含量.当 SUVA<3 时,水中以非腐殖性、溶解性有机物为主[14].原水经 PAC 吸附处理后,其 SUVA 由 1.64 下降至 1.15,去除率为 29.88%,明显高于 DOC 去除率,说明 PAC 更容易去除芳香类有机物.

表 1　粉末活性炭对污染物的去除效果

阶段	浑浊度/NTU	ρ(DOC)/(mg·L^{-1})	UV_{254}/cm^{-1}	SUVA/(L·mg^{-1}·m^{-1})
原水	7.205	6.14	0.101	1.64
沉后水	0.774	5.46	0.071	1.30
原水+PAC		4.96	0.057	1.15
沉后+PAC		5.02	0.042	0.84

从图 3(a)可以看出,原水以中小分子有机物为主,尤其是小于 1 ku 有机物质量分数达 23.6%,明显高于其他分子质量区间有机物,而混凝对小于 3 ku 有机物平均去除率仅为 4.4%,对小分子有机物的去除效果较差.经 50 mg·L^{-1} PAC 吸附处理后,小于 3 ku 有机物平均去除率增至 35.2%,PAC 有效强化了小分子有机物去除效果[16].

从图 3(b)可知,原水中亲水性组分较高,为 4.56 mg·L^{-1},占有机物总量 66.7%,疏水性组分较少,占有机物总量 30.2%.原水经过 PAC 吸附处理后,水中疏水性和亲水性物质含量均有降低,但亲疏水性物质的比例没有明显变化.Zularisam 等[17]的研究表明,疏水性物质更容易吸附在超滤膜表面,造成膜孔堵塞而产生膜污染.本研究的

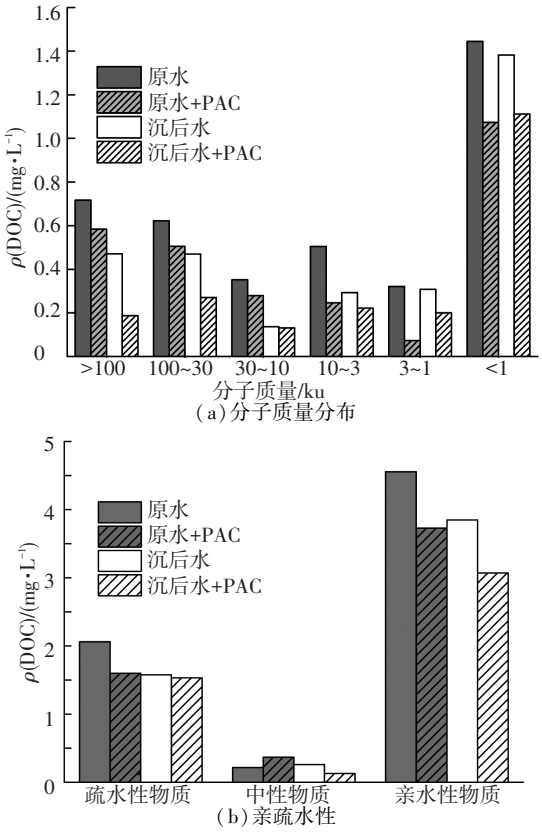


图 3　水样亲疏水性分析和分子质量分布特性

PAC 吸附并未有效地去除疏水性物质.

EEM 可以有效表征和分析水中不同种类有机物[18].根据 Chen 等[18]的研究结果,I 区(Ex/Em：220~250 nm/220~330 nm)和 II 区(Ex/Em：220~250 nm/330~380 nm)均代表芳香族蛋白的荧光响应区;III 区(Ex/Em:220~250 nm/380~550 nm)代表富里酸荧光响应区;IV 区(Ex/Em：250~440 nm/280~380 nm)和 V 区(Ex/Em：250~440 nm/380~550 nm)分别代表溶解性微生物代谢产物和腐殖酸类物质荧光响应区.

从图 4 可以看出,原水中主要荧光相应位于第 II 区、IV 区及 V 区,其中 IV 区代表的多糖和蛋白质类溶解性微生物代谢产物响应值最高,这与原水中生活污水有关,该区域物质大多为亲水性物质,经混凝处理后响应值基本没有发生变化,而 PAC 将其响应值降低 45%左右,有效降低了该区域内溶解性微生物代谢产物含量.V 区响应值代表水中腐殖酸类物质含量.从图 4 可以看出,经过混凝和活性炭吸附后,V 区响应值均有下降,两种处理方式对于腐殖酸类物质均有一定去除效果.

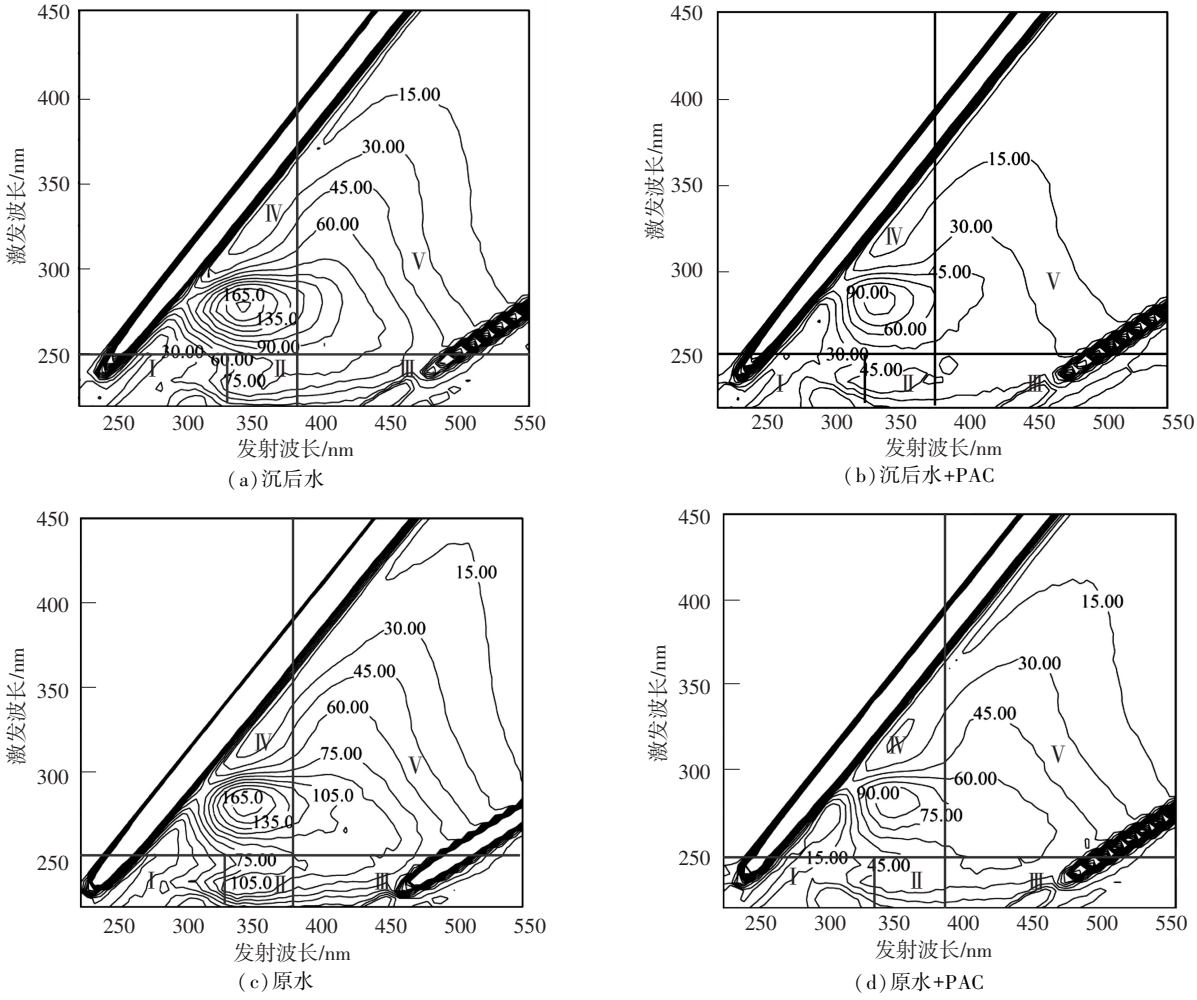


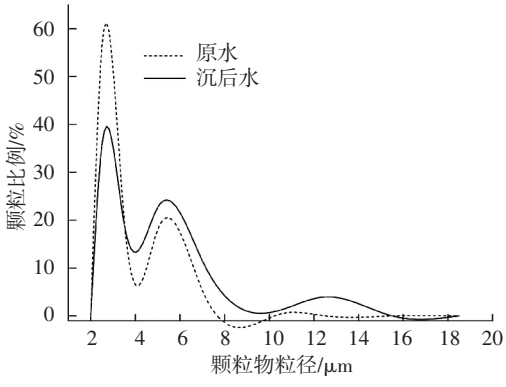
图 4　不同处理方式下水样的三维荧光光谱特性

综上,PAC 能够有效降低原水中芳香族有机物、溶解性微生物代谢产物含量,但并未减轻原水超滤过程的膜污染,通过吸附作用去除的有机物不是造成膜污染的主要原因.

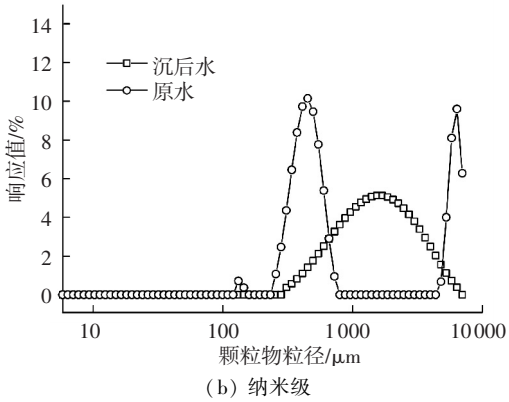
2.3　颗粒物数量及粒径对膜污染的影响

原水浑浊度为 7.21 NTU,沉后水浑浊度降至 0.77 NTU.由于 PAC/UF 工艺中有大量 PAC 颗粒,可能成为一种潜在的膜污染物质,但 Campinas 等[13]采用 PAC/UF 工艺时发现,PAC 颗粒不会影响膜通量;Liu 等[19]的研究结果表明,PAC 吸附对水中浑浊度物质去除效果不明显.

胶体颗粒和絮凝体颗粒是造成超滤膜污染的重要因素[20].采用颗粒计数器检测水中大于 2 μm 颗粒物数量,原水中平均颗粒数为 868 mL^{-1},沉后水平均颗粒数减至 201 mL^{-1}.从图 5(a)可以看出,沉后水中 3 μm 左右小粒径颗粒物含量较原水有降低,12 μm 左右大粒径颗粒物含量增加.从图 5(b)可以看出,原水中颗粒物响应峰值为 450 nm,经过混凝沉淀后水中颗粒物粒径较原水明显增大,颗粒物响应峰值偏移至 1 541 nm.可见,混凝沉淀前后颗粒物特性的变化较大.Campinas 等[13]的研究表明,0.2~3 μm的颗粒物会造成明显的膜通量下降,而大于 5 μm 的颗粒物并不会造成膜通量下降.因此,原水和沉后水颗粒物特性差异可能是导致 PAC/UF 控制膜污染效果不同的主要原因.



(a)微米级



(b) 纳米级

图 5　原水和沉后水颗粒物粒径分布

分析认为,原水中颗粒物含量多、粒径小,在超滤膜表面易形成厚而密实的滤饼层,造成严重的膜污染;沉后水中颗粒物粒径较大,会形成薄而松散的滤饼层,具有良好的透水性,该泥饼层造成的膜污染较轻.在 PAC/UF 工艺处理沉后水过程中,PAC 会被吸附到超滤膜表面而夹杂在滤饼层中,由于 PAC 形状不规则且孔隙度高,能够有效改善滤饼层透水性,从而减轻膜污染阻力.而原水形成的滤饼层厚而密实,PAC 添加后无法发挥其优势.原水中胶体和颗粒物质含量过高是导致 PAC/UF 工艺无法减轻膜污染的主要原因,颗粒含量及粒径分布对膜污染有重要影响.可以认为,原水中颗粒物是导致 PAC/UF 工艺膜污染的主要原因.因此,在 PAC/UF 工艺应用中应当设置前处理工艺,降低水中胶体和颗粒物含量.

3　结　论

1)PAC/UF 工艺能够有效减轻沉后水超滤过程膜污染,但对原水超滤过程没有改善效果.

2)PAC 有效吸附了原水中小分子的芳香族有机物、溶解性微生物代谢产物和腐殖酸类物质,但没有缓解原水超滤过程的膜污染.这些溶解性有机物不是造成原水膜污染的主要原因.

3)胶体颗粒粒径小、含量高是导致 PAC/UF 工艺无法减轻原水膜污染的主要原因,颗粒含量及粒径分布对膜污染有重要影响.

参考文献

[1] XIA Shengji, LIU Yanan, LI Xing, et al. Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19: 536-539.

[2] 李圭白, 杨艳玲. 超滤——第三代城市饮用水净化工艺的核心技术[J]. 供水技术, 2007(4): 1-3.

[3] 瞿芳术, 梁恒, 王辉,等. PAC-UF 工艺处理沉淀池出水试验[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010(11): 1779-1782.

[4] MOZIA S, TOMASZEWSKA M. Treatment of surface water using hybrid processes: adsorption on PAC and ultrafiltration[J]. Desalination, 2004, 162: 23-31.

[5] ZULARISAM A W, ISMAIL A F, SALIM R. Behaviors of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment: a review[J]. Desalination,

2006, 194: 211-231.

[6] BARBOT E, MOUSTIER S, BOTTERO J, et al. Coagulation and ultrafiltration: understanding of the key parameters of the hybrid process [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325: 520-527.

[7] YIANTSIOS S G, KARABELAS A J. An experimental study of humid acid and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing[J]. Desalination, 2001, 140(2): 195-209.

[8] 张建辉, 崔俊华, 井天晓,等. 粉末活性炭-超滤组合工艺处理沉后水的试验研究[J]. 河北工程大学学报, 2011, 28: 51-55.

[9] 范茂军, 高乃云, 黄鑫,等. PAC/超滤组合工艺处理常规工艺出水的中试研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23: 84-86.

[10] ZHANG Miaomiao, LI Ming, BENJAMIN M M, et al. Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 1663-1669.

[11] FABRIS R, LEE E K, CHOW C W K, et al. Pretreatments to reduce fouling of low pressure microfiltration (MF) membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 289: 231-240.

[12] QU Fangshu, LIANG Heng, HE Junguo, et al. Characterization of dissolved extracellular organic matter (dEOM) and bound extracellular organic matter (bEOM) of microcystis aeruginosa and their impacts on UF membrane fouling[J]. Water Research, 2012, 46: 2881-2890.

[13] CAMPINAS M, ROSA M J. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems[J]. Water Research, 2010, 44: 1636-1644.

[14] 董秉直, 曹达文, 范瑾初,等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. 环境科学学报, 2001, 21: 553-556.

[15] 陈卫, 袁哲, 陶辉,等. SUVA 值与超滤膜污染的关系[J]. 华中科技大学学报, 2011, 39:129-132.

[16] LI Yonghong, ZHANG Xiaojian, ZHANG Wei, et al. Effect of powdered activated carbon on immersed hollow fiber ultrafiltration membrane fouling caused by particles and natural organic matter[J]. Desalination, 2011, 278: 443-446.

[17] ZULARISAM A W, ISMAIL A F, SALIM 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: 191-208.

[18] CHEN Wei, WESTERHOFF P, LEENHEER J, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 5701-5710.

[19] LIU Zheng, CHU Huaqiang, DONG Bingzhi, et al. Pretreatment to enhance flux of ultrafiltration [J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 30: 80-88.

[20] COSTA A, DEPINHO M, ELIMELECH M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281: 716-725.

(编辑　刘　彤)