

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.11.005

PAC/UF 工艺处理微污染水源水的膜污染特性

王小兵¹, 游浩荣¹, 叶元柳², 吴义超³, 丁怀宇⁴

(1. 广东省建筑设计研究院, 广东 广州 510010; 2. 安徽省城市综合设计研究院有限公司, 安徽 合肥 230041; 3. 肥西县重点工程建设管理中心, 安徽 合肥 231200; 4. 葫芦岛邦宇科技有限公司, 辽宁 葫芦岛 125200)

摘要: 为了考察粉末活性炭(PAC)和超滤(UF)的协同作用,构建了PAC/UF短流程工艺小试装置,研究了该工艺对微污染水源水中有机物的去除效果,并对膜污染特性进行了综合评价。结果表明,在保证DOC和UV₂₅₄去除效果的前提下,PAC的最佳投加量为50 mg/L、最佳吸附时间为2 h;在最佳投加量下,PAC吸附时间从10 min增至120 min时,UF膜的可逆污染阻力由 $5.91 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 降至 $5.20 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$;在最佳吸附时间内,PAC投加量从25 mg/L增至100 mg/L时,UF膜的可逆污染阻力由 $5.70 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 降至 $5.12 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 。通过对PAC吸附前后原水的分子质量分布、亲疏水性以及三维荧光进行测定,初步揭示了PAC缓解膜污染的机理,PAC吸附主要通过去除疏水性小分子有机物和腐殖酸等大分子有机物引起的不可逆污染来缓解膜污染。

关键词: 粉末活性炭; 超滤; 微污染水源水; 膜污染; 有机物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)11-0027-06

Membrane Fouling of PAC/UF Process Treating Micro-polluted Source Water

WANG Xiao-bing¹, YOU Hao-rong¹, YE Yuan-liu², WU Yi-chao³, DING Huai-yu⁴

(1. Architectural Design and Research Institute of Guangdong Province, Guangzhou 510010, China; 2. Anhui City Comprehensive Design Institute Co. Ltd., Hefei 230041, China; 3. Feixi Key Construction Project Administration Center, Hefei 231200, China; 4. Huludao Bangyu Technology Co. Ltd., Huludao 125200, China)

Abstract: A bench-scale equipment of PAC/UF short-flow process was built to investigate the synergistic effect between powdered activated carbon (PAC) and ultrafiltration (UF) membrane. The removal effect of organic matter from micro-polluted source water by the combined process was explored, and membrane fouling was systematically investigated. To ensure the removal effect of DOC and UV₂₅₄, the optimal dosage and adsorption time of PAC were 50 mg/L and 2 h, respectively. Under the optimal dosage, the reversible resistance of the UF membrane decreased from $5.91 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ to $5.20 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ when the PAC adsorption time increased from 10 min to 120 min. During the optimal adsorption time, the reversible resistance decreased from $5.70 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ to $5.12 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ when the PAC dosage increased from 25 mg/L to 100 mg/L. Through characterizing the molecular weight distribution, hydrophilicity/hydrophobicity and fluorescent components of raw water before and after PAC adsorption, the mechanism of PAC to relieve membrane fouling was preliminarily revealed. PAC adsorption could effectively remove

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51508342)

small hydrophobic organic matters, humic acid and other macromolecular organic matters that caused irreversible membrane fouling, and thus the UF membrane fouling was alleviated.

Key words: powdered activated carbon; ultrafiltration; micro-polluted source water; membrane fouling; organic matter

饮用水处理中使用膜滤技术始于美国和欧洲,1987年美国Colorado州Keystone Resorts建成第1个用于饮用水生产的膜过滤水厂。超滤(UF)技术在我国饮用水处理中的应用起步较晚,2004年底处理规模为 $3 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的超滤饮用水厂在杭州建成,开启了超滤技术在我国市政水处理中的应用。随着膜技术的发展、制膜成本的降低、水污染的日益加剧和饮用水卫生标准的提高,以超滤为核心的第3代饮用水处理技术正逐步应用于全国水厂^[1]。与常规工艺相比,超滤工艺具有出水水质好、生物安全性高、占地面积小和自动化程度高等优点。尽管如此,超滤技术仍然存在一定缺陷,如对溶解性小分子有机物等去除效果不佳、膜污染等,因而实际应用中一般在超滤工艺前端设置其他预处理工艺(如过滤、混凝、吸附和氧化等),以降低膜污染、提高膜的使用寿命和出水水质稳定性^[2-3]。

常规预处理(混凝/沉淀/砂滤)与超滤复合工艺在饮用水处理中应用较为普遍,近年来随着膜分离过程研究的不断深入,混凝/超滤短流程工艺开始用于饮用水厂,与复杂的常规预处理工艺相比,短流程工艺可大大降低基建投资和单位运行成本,在降低膜污染的同时保证出水水质达标^[4-6]。与混凝相比,吸附技术可充分发挥吸附剂对有机物和重金属离子的吸附去除作用,在与超滤工艺联用过程中,充分发挥协同作用,提高整个工艺的处理效果。为探究吸附/超滤短流程工艺处理微污染水源水时的膜污染问题,笔者搭建了粉末活性炭(PAC)/UF短流程小试平台,系统研究了PAC吸附对膜污染的影响以及预处理前后水中有机物的变化规律,以期PAC/UF短流程工艺的应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验水质

试验原水取自松花江哈尔滨段,试验期间水质参数如下:水温为 $18 \sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$,浊度为 $4.16 \sim 18.7 \text{ NTU}$,氨氮为 $2.11 \sim 4.27 \text{ mg/L}$,DOC为 $7.21 \sim 8.32 \text{ mg/L}$, UV_{254} 为 $0.067 \sim 0.129 \text{ cm}^{-1}$,DO为 $6.2 \sim 8.3 \text{ mg/L}$,pH值为 $6.6 \sim 7.6$ 。

1.2 试验装置

原水经PAC吸附处理后进入超滤系统,PAC采用前段投加方式,整个短流程工艺采用吸附与超滤串联运行方式。试验装置如图1所示,主要由超滤杯、蠕动泵和自动压力采集系统组成,膜的有效过滤面积为 42 cm^2 ,采用恒通量运行方式。超滤杯出口连接数据采集系统和蠕动泵,通过调节蠕动泵转速控制膜通量为 $140 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 恒定不变,跨膜压差(TMP)数据每10 s自动采集一次,单次试验中过滤液收集至300 mL停止试验。新膜片在使用前经纯水充分浸泡以去除膜表面有机物,并用去离子水过滤直至进水和出水DOC浓度相等。

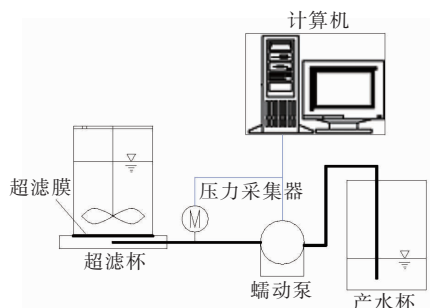


图1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.3 试验材料

粉末活性炭为木质炭,平均粒径为 $30 \text{ }\mu\text{m}$,平均孔径为 2.4 nm ,比表面积为 $1218 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积为 $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$;XAD-4树脂和DAX-8树脂分别用于吸附水中的过渡性有机物和疏水性有机物;平板超滤膜材质为PES,截留分子质量为 100 ku ,表面Zeta电位为 -17.2 mV 。

1.4 分析项目与方法

水温和pH值采用PB-10型pH计测定;浊度采用HACH 2100N型浊度仪测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;DO采用哈希LDO型便携式溶解氧仪测定;DOC采用Multi N/C 2100型总有机碳分析仪测定; UV_{254} 采用紫外可见分光光度计测定;三维荧光采用日立F7000型分子荧光光度计测定,水样测定前经 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 纤维素膜过滤,且调节pH

值至 7.5 ± 0.1 。

膜污染表征方法:为了系统评价 PAC 吸附对膜污染的影响,试验过程中将膜污染分为可逆污染与不可逆污染,采用串联阻力模型计算膜污染的可逆性^[7],如下所示:

$$R_m = \Delta P_0 / (\mu \cdot J) \quad (1)$$

$$R_l = \Delta P_1 / (\mu \cdot J) \quad (2)$$

$$R_r = (\Delta P_1 - \Delta P_2) / (\mu \cdot J) \quad (3)$$

$$R_{ir} = R_l - R_m - R_r \quad (4)$$

式中: R_m 为膜本身阻力, m^{-1} ; R_l 为膜过滤总阻力, m^{-1} ; R_r 为可逆污染阻力, m^{-1} ; R_{ir} 为不可逆污染阻力, m^{-1} ; ΔP_0 为新膜的纯水跨膜压差, kPa; J 为水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; ΔP_1 为污染物过滤结束时的跨膜压差, kPa; ΔP_2 为污染后膜的纯水跨膜压差, kPa; μ 为水的黏度, $Pa \cdot s$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 PAC 吸附对有机物的去除效果

饮用水中的有机污染物指标包括 DOC 和 UV_{254} 等, DOC 浓度表征水中溶解性有机污染物的浓度, 而 UV_{254} 值反映了水体中芳香族化合物和含不饱和键有机物的含量。当 PAC 吸附时间为 12 h 时, 不同投加量的 PAC 对 DOC 和 UV_{254} 的吸附去除效果如图 2 所示。

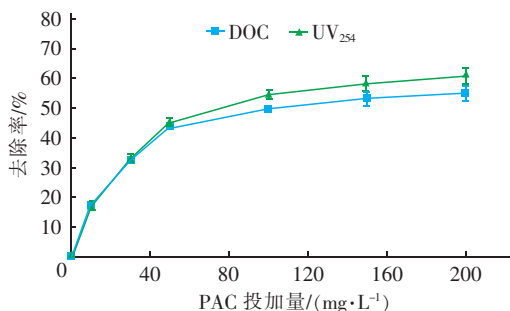


图2 PAC 投加量对 DOC 和 UV_{254} 去除率的影响

Fig. 2 Effect of PAC dosage on removal efficiency of DOC and UV_{254}

由图 2 可知, PAC 对 DOC 和 UV_{254} 的去除效果均随着投加量的增加而升高, 当 PAC 投加量 ≤ 50 mg/L 时, DOC 和 UV_{254} 去除率随 PAC 投加量的增加而快速升高, 当 PAC 投加量为 50 mg/L 时, 去除率分别达到 43.8% 和 45.6%; 当 PAC 投加量超过 50 mg/L 后, DOC 和 UV_{254} 去除率增长速度变缓慢; 当 PAC 投加量为 200 mg/L 时, DOC 和 UV_{254} 去除率分别为 55.1% 和 60.1%, 与 PAC 投加量为 50 mg/L 时

的去除率相比, 在较长的吸附时间内 DOC 和 UV_{254} 去除率仅提高了 11.3% 和 14.5%, 说明超过一定范围后通过增加 PAC 投加量来提高有机物的去除效果是不经济的。

当 PAC 投加量为 50 mg/L 时, 考察吸附时间对水中有机物去除效果的影响。结果表明, 吸附时间对 DOC 和 UV_{254} 去除效果的影响基本类似, 在初始 2 h 内 PAC 吸附对 DOC 和 UV_{254} 的去除率增加较快, 之后增加缓慢; 当吸附时间为 2 h 时, 对 DOC 和 UV_{254} 的去除率分别为 19.2% 和 27.3%, 当吸附时间为 12 h 时, 两者的去除率分别为 43.8% 和 45.4%。在水处理工艺中延长处理时间意味着处理水量的降低和成本的增加, 在 PAC/UF 短流程工艺中, 要保证水中有机物的去除效果, 同时充分发挥 PAC 的吸附作用, 2 h 的吸附时间是必须的。

2.2 PAC 吸附时间对膜污染的影响

在超滤运行中膜污染评价方式有两种, 恒压运行时可以用比通量下降曲线衡量膜污染程度, 恒通量运行时可采用跨膜压差的增长情况评价膜污染大小, 在实际生产中以恒通量运行方式居多。当 PAC 投加量为 50 mg/L 时, PAC/UF 短流程工艺中吸附时间对跨膜压差增长的影响如图 3(a) 所示。可以看出, 直接超滤工艺的跨膜压差增长最快, 膜污染最为严重, 在过滤周期结束时跨膜压差达到了 62.5 kPa; 当采用 PAC 吸附预处理时, 在吸附时间分别为 10、30 和 120 min 的条件下, 过滤周期结束时跨膜压差分别为 57.6、53.4 和 51.8 kPa, 相比直接超滤, PAC 吸附预处理后跨膜压差的增长速度有所下降, 而且吸附时间越长则跨膜压差的增长速度越慢。通过对比发现, 不同 PAC 吸附时间后的跨膜压差相差不是很明显, 说明延长 PAC 吸附时间对控制膜污染的作用不大。

在饮用水处理过程中, 超滤膜污染可根据清洗效果划分为可逆污染和不可逆污染, 不可逆污染一般是指通过物理清洗不能去除的污染, 而通过物理清洗能够去除的污染则称为可逆污染。吸附时间对 PAC/UF 工艺中膜污染可逆性的影响如图 3(b) 所示。未经吸附预处理时, 超滤膜的不可逆污染阻力为 $5.15 \times 10^{11} m^{-1}$, 占总污染阻力的 46%, 说明未经预处理的原水造成的膜污染可逆性较差, 长期运行会严重缩短膜的使用寿命。而经 PAC 吸附处理后, 膜的不可逆污染有所降低, 但对可逆污染的影响不

大,而且吸附时间越长,则不可逆污染阻力越小。当PAC吸附预处理120 min时,与直接超滤相比,不可逆污染阻力与可逆污染阻力分别降低了35.1%和11.8%。由此可知,PAC通过吸附水中造成超滤膜不可逆污染的有机物来控制膜污染,且吸附时间越长则对膜污染的控制效果越好。

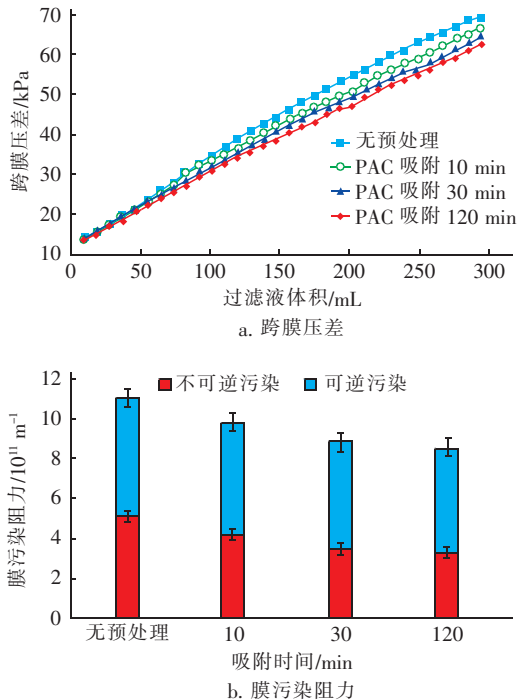


图3 PAC吸附时间对跨膜压差和膜污染可逆性的影响

Fig. 3 Effect of PAC adsorption time on TMP and fouling reversibility

2.3 PAC投加量对膜污染的影响

在吸附时间为30 min的条件下,PAC投加量对跨膜压差增长的影响如图4(a)所示。直接超滤时,试验结束时跨膜压差为64.2 kPa;当PAC投加量为25、50和100 mg/L时,试验结束时跨膜压差分别为59.6、53.5和48.2 kPa,PAC预处理后跨膜压差的增长速度均降低,且投加量越大则跨膜压差的增长速度越慢,但整体变化幅度不是很大,说明增加PAC投量对控制膜污染的作用不是很明显。图4(b)为PAC投加量对膜污染可逆性的影响。可以看出,增加PAC投加量使得可逆污染阻力和不可逆污染阻力均下降。当PAC投量从25 mg/L增至100 mg/L时,不可逆污染阻力由 $4.65 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 降至 $2.42 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$,降低了47.9%;而可逆污染阻力由 $5.70 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 降至 $5.12 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$,降低了10.2%。PAC投加量的增加使得不可逆污染降低,

增加了膜污染的可逆性,意味着清洗后膜通量恢复率更高。

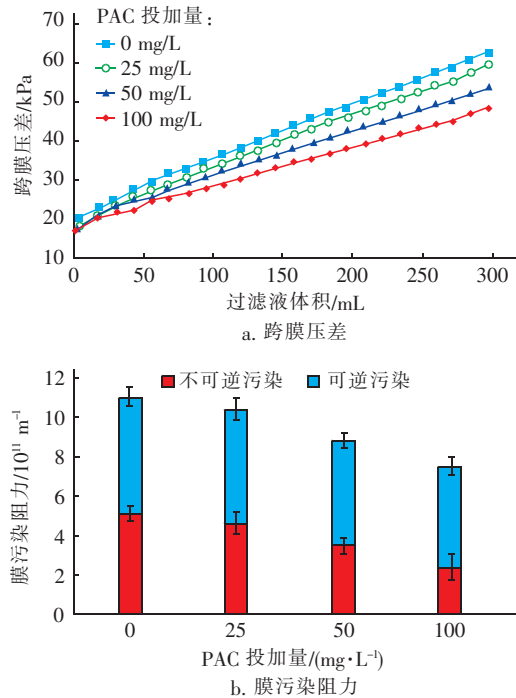


图4 PAC投加量对跨膜压差和膜污染可逆性的影响

Fig. 4 Effect of PAC dosage on TMP and fouling reversibility

2.4 PAC吸附预处理前后有机物的变化

分子质量分布反映了水处理过程中有机物性质的变化规律,试验中采用膜滤分级法对PAC吸附前后水中有机物的分子质量进行了测定,并采用DOC和 UV_{254} 两个指标进行表征。结果表明,DOC和 UV_{254} 表征结果类似,原水中的有机物以分子质量 $< 30 \text{ ku}$ 的中小分子有机物为主,分子质量 $> 30 \text{ ku}$ 的有机物所占比例很小[如图5(a)所示]。以DOC计,原水中分子质量为 $10 \sim 30$ 、 $3 \sim 10$ 、 $< 3 \text{ ku}$ 的有机物占比分别为30.4%、27.4%和37.0%,占比总和为94.8%;而分子质量为 $30 \sim 100$ 、 $> 100 \text{ ku}$ 的有机物占比分别为3.4%和1.8%,占比总和为5.2%。对比PAC吸附前后有机物的分子质量分布特征可以看出,分子质量 $< 3 \text{ ku}$ 的有机物含量变化最大,使其DOC从2.43 mg/L下降至1.65 mg/L,而分子质量 $> 3 \text{ ku}$ 的有机物含量变化不明显,说明PAC在吸附过程中通过降低小分子有机物含量来缓解膜污染。结合PAC吸附前后膜污染可逆性的变化可知,PAC吸附对膜不可逆污染影响较大,说明在超滤处理微污染水源水的过程中,小分子有机物是造成膜不可逆污染的主要原因。

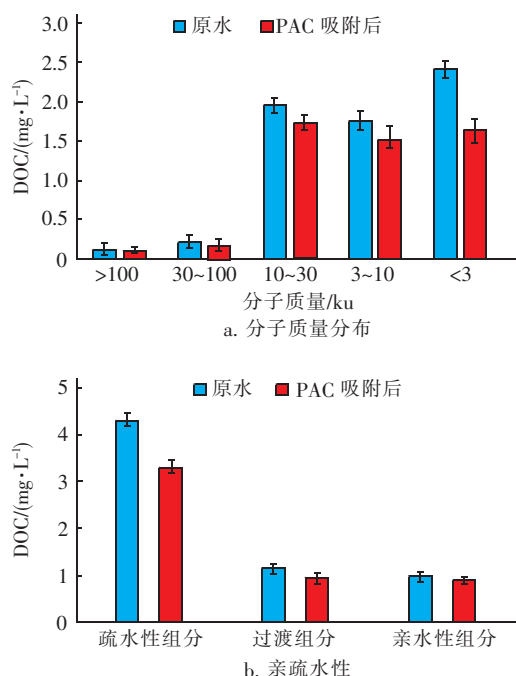


图5 PAC吸附预处理前后水中有机物的分子质量分布和亲疏水性变化

Fig.5 Effect of PAC adsorption on molecular weight distribution and hydrophobicity distribution of organic matter

有机物的亲疏水性特征与膜污染密切相关,一般疏水性有机物容易通过疏水作用吸附在膜表面而引起膜污染。为了定量表征 PAC 吸附前后有机物的变化,对 PAC 吸附前后的水样进行了亲疏水性分析。结果表明,原水中的有机物大部分是疏水性组分,以 DOC 和 UV₂₅₄ 表征的有机物亲疏水性呈现相同的规律,疏水性组分占总有机物含量的比例分别为 66.5% 和 75.0%。经 PAC 吸附后疏水性有机物含量大幅降低,以 DOC 计,疏水性组分由 4.29 mg/L 降至 3.31 mg/L,降低了 22.8%,而过渡组分和亲水性组分分别降低了 16.5% 和 9.9% [见图 5(b)]; 以 UV₂₅₄ 计,疏水性组分由 0.123 cm⁻¹ 降至 0.083 cm⁻¹,降低了 32.5%,而过渡组分和亲水性组分分别降低了 12.5% 和 11.8%。由此表明,PAC 吸附去除的有机物主要以疏水性有机物为主,而疏水性有机物相对容易吸附在膜表面,PAC 吸附通过降低疏水性有机物含量来控制膜污染。

三维荧光光谱特别适用于水中类腐殖酸及类蛋白质等具有荧光特性有机物成分的测定,是识别膜污染物质的一种重要手段。PAC 吸附预处理前后以及膜过滤后水中荧光物质含量的变化见图 6。

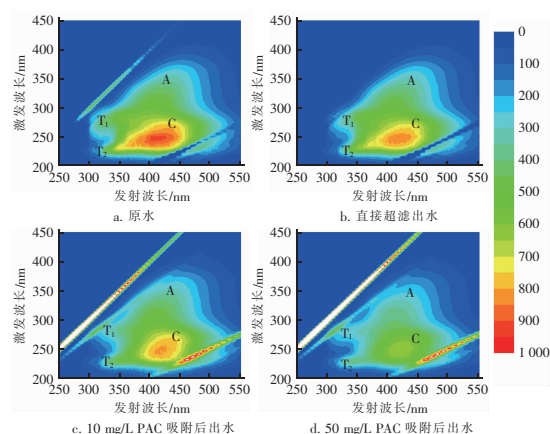


图6 PAC吸附预处理对荧光类有机物的影响

Fig.6 Effect of PAC adsorption pretreatment on fluorescent organic matter

由图 6 可以看出,原水中有 4 个特征峰,分别表示腐殖质类物质(A 峰和 C 峰)以及类色氨酸蛋白质(T₁ 和 T₂ 峰)^[8-9],很明显 T₁、T₂ 和 A 峰强度都较小,而代表腐殖酸的 C 峰的强度较大,说明原水中有有机物以腐殖质类为主,蛋白质类有机物较少。经超滤处理后,4 个特征峰强度均有所降低,但降低幅度不大,A、C、T₁ 和 T₂ 峰强度分别降低了 1.9%、3.8%、2.5% 和 2.2%,试验采用的超滤膜截留分子质量为 100 ku,而超滤出水中的荧光物质浓度与进水中的相差不大,说明原水中分子质量 > 100 ku 的荧光类有机物所占比例很小。投加 10 mg/L 的 PAC 后,A、C、T₁ 和 T₂ 峰强度分别降低了 6.5%、8.8%、4.5% 和 3.2%,各特征峰强度的降低幅度均大于直接超滤工艺的;当 PAC 投加量增加到 50 mg/L 时,代表腐殖酸类物质的 C 峰基本消失,说明 PAC 可吸附一定量的腐殖酸,这与分子质量分布和亲疏水性结果相一致。腐殖酸类物质是引起超滤膜污染的重要有机物成分,活性炭对有机物的吸附作用可降低超滤进水中的有机物含量,从而缓解膜污染^[10-11]。直接超滤对荧光类有机物几乎没有去除效果,PAC 吸附强化了超滤膜去除有机物的效能,两者结合发挥协同作用,可共同用于水中污染物的去除,针对不同水质特征,通过 PAC 吸附时间和投加量的进一步优化,可进一步拓宽该短流程工艺的应用范围。

3 结论

① PAC/UF 短流程工艺处理微污染水源水的过程中,在一定范围内延长 PAC 吸附时间、增加 PAC 投量均可提高 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除效果,要保

证水中有机物的去除效果,2 h 的吸附时间是必须的;从膜污染角度考虑,延长吸附时间与增加 PAC 投量对控制膜污染的作用不大。

② PAC 吸附预处理主要通过降低膜污染过程中的不可逆污染,提高可逆污染比例,使得膜清洗后通量恢复率提升,从而有效缓解膜污染。

③ PAC 吸附可以有效降低原水中小分子疏水性有机物和腐殖酸类物质的含量,减少疏水性小分子有机物在膜孔内的堵塞和大分子有机物在膜表面的吸附沉积,从而缓解膜污染。从膜材料本身考虑,膜的抗污染和亲水改性是提高膜抗污染性能的根本途径。

参考文献:

- [1] 李圭白,瞿芳术. 城市饮水净化超滤水厂设计若干新思路[J]. 给水排水,2015,41(1):1-3.
Li Guibai, Qu Fangshu. Application of ultrafiltration in urban drinking water treatment: new concepts in plant design[J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 41(1):1-3(in Chinese).
- [2] Gao W, Liang H, Ma J, *et al.* Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review[J]. Desalination, 2011, 272(1/3):1-8.
- [3] Li K, Liang H, Qu F, *et al.* Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: Comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon[J]. J Membr Sci, 2014, 471:94-102.
- [4] 韩星航,张自力,牛豫海,等. 短流程超滤工艺在沙河市水厂的应用研究[J]. 中国给水排水,2017,33(7):11-14.
Han Xinghang, Zhang Zili, Niu Yuhai, *et al.* Application of short-process water purification technology with ultrafiltration membrane in Shahe waterworks[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(7):11-14(in Chinese).
- [5] 顾宇人,曹林春,陈春圣,等. 超滤膜法短流程工艺在南通市芦泾水厂提标改造工程中的应用[J]. 给水排水,2010,36(11):9-15.
Gu Yuren, Cao Linchun, Chen Chunsheng, *et al.* Application of the shortened ultra-filtration membrane process in Lujing water treatment plant upgrading reconstruction project in Nantong City[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(11):9-15(in Chinese).
- [6] 孙国胜,武睿,何利,等. 短流程超滤工艺处理东江水中试研究[J]. 中国给水排水,2016,32(15):14-19.
Sun Guosheng, Wu Rui, He Li, *et al.* Pilot study on short-flow ultrafiltration processes for treatment of Dongjiang River water[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(15):14-19(in Chinese).
- [7] Lin C F, Lin A Y C, Chandana P S, *et al.* Effects of mass retention of dissolved organic matter and membrane pore size on membrane fouling and flux decline[J]. Water Res, 2009, 43(2):389-394.
- [8] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation - emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(24):5701-5710.
- [9] Carstea E M, Baker A, Bieroza M, *et al.* Continuous fluorescence excitation - emission matrix monitoring of river organic matter[J]. Water Res, 2010, 44(18):5356-5366.
- [10] Saravia F, Zwiener C, Frimmel F H. Interactions between membrane surface, dissolved organic substances and ions in submerged membrane filtration[J]. Desalination, 2006, 192(1/3):280-287.
- [11] Campinas M, Rosa M J. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems[J]. Water Res, 2010, 44(5):1636-1644.



作者简介:王小兵(1971-),男,湖南祁东人,本科,高级工程师,主要从事给水处理、污水处理、消防、垃圾焚烧工程项目设计及其管理工作。

E-mail:1291042166@qq.com

收稿日期:2019-11-01