

论述与研究

活性炭与超滤组合工艺深度处理饮用水

王琳, 王宝贞, 王欣泽, 范延臻, 王彩琴
(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 在北京燕山石化总厂利用活性炭吸附与超滤膜组合系统进行了为期一年的饮用水深度净化中试研究,结果表明,该系统能有效地去除水中的浊度、高锰酸盐指数、 UV_{254} 和大肠杆菌。尤其是淹没式超滤膜组件有效地减少了出水中腐殖酸和富敏酸含量,其去除率平均为40%,从而有效减少了消毒副产物量。

关键词: 粒状活性炭; 超滤; 饮用水; 深度净化

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602(2002)02 - 0001 - 04

Combination System of Activated Carbon Adsorption and Ultra - filtration for Advanced Treatment of Drinking Water

WANG Lin, WANG Bao-zhen, WANG Xin-ze, FAN Yan-zhen, WANG Cai-qin
(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150090, China)

Abstract: Beijing Petrochemical Complex in Yanshan has carried out pilot study on the use of combination system of activated carbon adsorption and ultra - filtration for advanced treatment of drinking water for one year. It was shown that the system could effectively remove turbidity, permanganate index, UV_{254} , and coliform from water. Especially, use of submerged ultrafiltration membrane has resulted in effective decrease of humic and fulvic acid content in effluent with average removal efficiency of 40%, and thus reducing the byproduct produced in disinfection process.

Keywords: granular activated carbon; ultra - filtration; drinking water; advanced treatment

超滤膜过滤饮用水深度净化工艺是近年发展起来的一种新兴工艺,其显著优点是能有效去除水中的病原菌(如贾第虫孢囊、隐孢子虫卵囊和大肠杆菌)。超滤膜对有机物的去除率取决于原水水质和膜孔的大小,在较大的范围内变化。在超滤膜的应用过程中,最重要的是膜阻塞和膜污染问题。水中的有机物、无机物、悬浮固体颗粒、微生物和胶体物

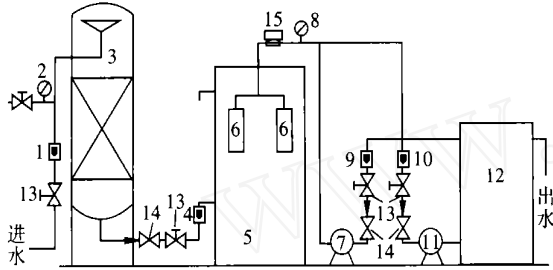
质等在膜表面和膜孔内累积将破坏膜的运行性能,并极大地缩短膜的使用寿命。活性炭与超滤膜的组合系统克服了单用任何一种处理手段时的弱点,如活性炭出水中常常含有一定量的细菌而影响出水的水质,超滤膜则存在膜阻塞和膜污染的问题。在组合系统中,利用活性炭对进水进行必要的前处理,如去除水中大部分的浊度、各种类型的有机化合物和

基金项目:“九五”国家科技攻关课题(96 - 909 - 03 - 03 - 02)

色度^[1,2],这些物质的去除为后续的膜过滤提供了必要的保障,从而缓解了膜阻塞和膜污染问题,延长了膜的使用寿命。用膜进行后处理有效地解决了出水中含有一定量细菌的问题,保障了出水水质。

1 试验材料及方法

中试处理工艺流程如图 1 所示,该工艺系统主要由 GAC 滤罐和淹没式 UF 膜单元组成。



1. 进水流量计(400~4 000 L/h)
2. 进水压力表(0~0.6 MPa)
3. 活性炭压力滤罐
4. 膜过滤器进水流量计(160~1 600 L/h)
5. 膜过滤器
6. 膜组件
7. 抽吸泵
8. 真空压力表
9. 膜过滤器出水流量计(160~1 600 L/h)
10. 反冲流量计(400~4 000 L/h)
11. 反冲泵
12. 贮水箱
13. 手动阀门
14. 电动阀门
15. 电磁流量计

图 1 活性炭—膜组合处理系统

2 试验结果及讨论

2.1 对浊度的去除

由于原水是北京第三水厂处理后的出水,该中试系统进水的浊度相当低,一般为 0.3~0.8 NTU(冬季基本上维持在 0.3 NTU)。经活性炭吸附和超滤膜过滤后,出水的浊度 < 0.1 NTU,在 HACH2100P 浊度仪的检测限之外(见图 2)。

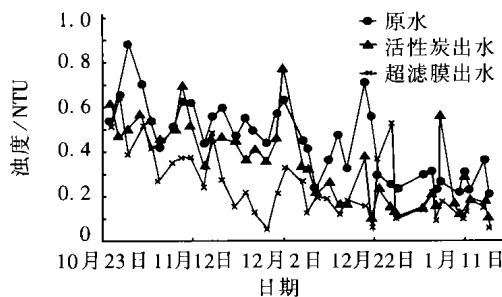


图 2 原水、活性炭和超滤膜出水的浊度变化

2.2 对有机物的去除

2.2.1 高锰酸盐指数

系统对高锰酸盐指数的去除效果见图 3~5。活性炭对高锰酸盐指数的去除率为 10%~60%，其中两个最低点是由于系统出现故障而停运造成的。再次启动时没有进行反冲洗,致使活性炭表面吸附的有机物逆向析出于水中,导致出水表现出较高的高锰酸盐指数。在系统正常运行时,高锰酸盐指数

的去除率逐渐趋于稳定(20%左右),这一结果与在其他生产工艺中的结果类似^[3,4]。

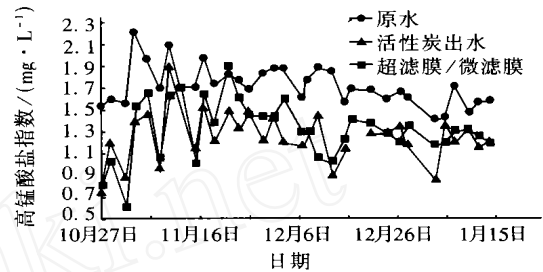


图 3 原水、活性炭和超滤膜出水的高锰酸盐指数变化

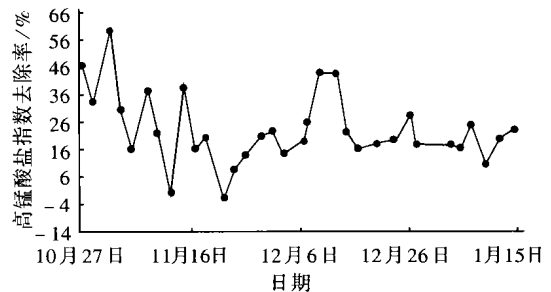


图 4 活性炭对高锰酸盐指数的去除率

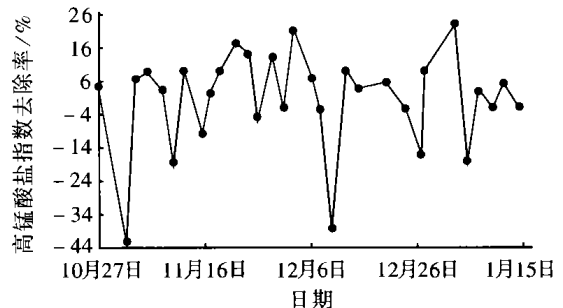


图 5 UF膜对高锰酸盐指数的去除率

在该工艺中选用的活性炭是 RCT14 ×40 型,比表面积为 850 m²/g。定量测定活性炭的孔径分布为:中孔容积 0.053 cm³/g,微孔容积 0.366 cm³/g,故中孔容积比普通 ZI-15 型炭(0.04 cm³/g)大。在液相吸附中发挥吸附作用的主要是中孔这种过渡孔,其容积的增大势必使 RCT14 ×40 型炭对水中分子质量处于中间值、分子表观尺寸居中的有机污染物的吸附能力增强。活性炭出水中主要含大分子质量和小分子质量的有机污染物,而 UF 膜的孔径在 0.03~0.1 μm,这对大分子质量的有机污染物截留作用较强,对小分子质量的有机污染物基本上没有去除作用。所以 UF 膜对高锰酸盐指数的去除率始终维持较低的水平,最高也仅有 25%,在运行平稳后基本维持在 10%左右。

2.2.2 UV₂₅₄

北京第三水厂的水源水是密云水库的水,其水质的主要特点是含有一定量的腐殖酸和富敏酸,溶解性的腐殖酸和富敏酸的分子质量分别为 500 ~ 10 000 u,这类物质很难被常规工艺完全去除(对总有机污染物的去除率一般在 30 %左右^[5],且氯化后形成各种形式的有机氯化物)。对于溶解性的腐殖酸、富敏酸到目前为止还没有专用的参数来表征它们的浓度。国际上通用的手段是用 UV 在 254 nm 处的吸光度来确定溶解性的腐殖酸、富敏酸和相应的消毒副产物的变化情况。本研究中对 UV₂₅₄ 的测定结果如图 6、7 所示。

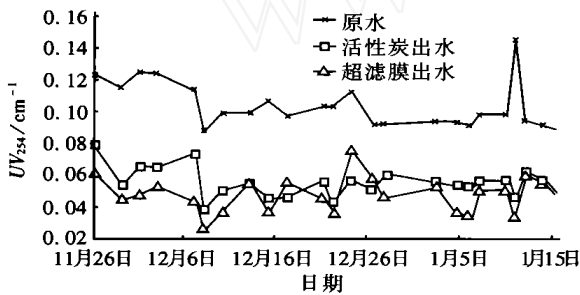


图 6 原水、GAC 和 UF 膜出水的 UV₂₅₄ 变化

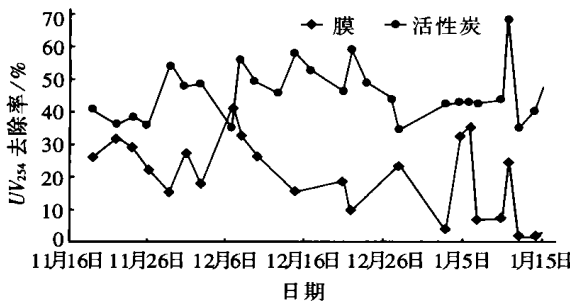


图 7 活性炭和 UF 膜对 UV₂₅₄ 的去除率

由图 6、7 可见,活性炭和 UF 膜对 UV₂₅₄ 的去除率平均值分别为 20 %和 40 %,UF 膜对 UV₂₅₄ 的去除率远高于对高锰酸盐指数的去除率。UF 膜对 UV₂₅₄ 去除的有效性和高去除率在国外的研究中也得到了证实,如 Lo Tan 和 Gary L. Amy 等人的报告中介绍膜对于 UV₂₅₄ 表示的腐殖酸总有机碳有近 50 %的去除率。对高锰酸盐指数与 UV₂₅₄ 比值的变化关系进行对比,发现进水为 1.9,出水为 3.1,表明该系统对三致物质及其前质的去除与高锰酸盐指数的去除无正相关性。

2.2.3 GC/MS 分析

采用 GC/MS 分析测定了水中有机污染物的分子量分布,结果如图 8 ~ 10 所示。

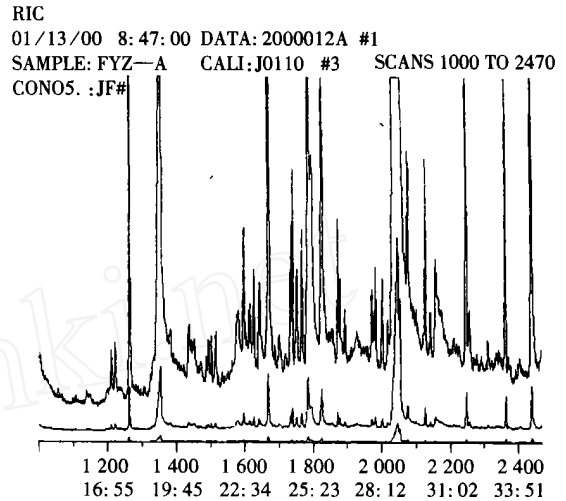


图 8 进水 GC/MS 分析谱图

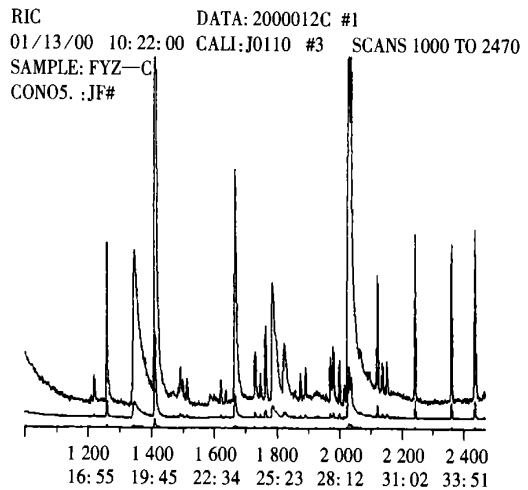


图 9 GAC 滤罐出水 GC/MS 分析谱图

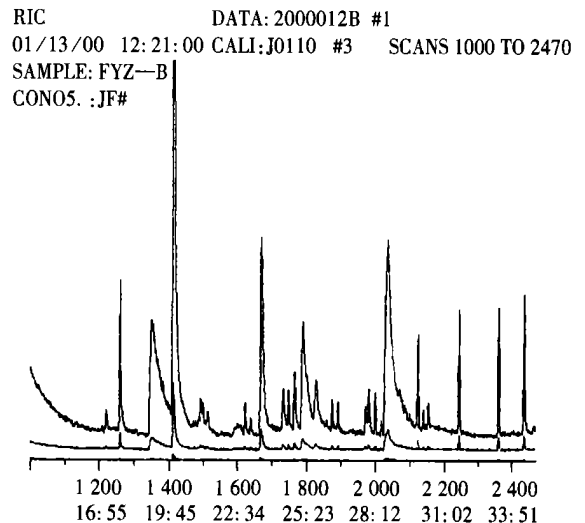


图 10 UF 膜出水 GC/MS 分析谱图

原水的有机污染物分子质量在 10 000 ~ 500 u 之间,共检出 19 种烷烃、1 种炔烃、1 种烯烃和 17 种酯类(其中苯酸酯占 6 种);经活性炭吸附后约 61.6% 的有机污染物被去除;经 UF 膜过滤后有 26.5% 的有机污染物被去除;有些有机物虽然没被 100% 去除(如所有的苯酸酯在活性炭出水和 UF 膜出水中均被检出),但其浓度比进水明显降低;总谱峰面积从进水的 4 752 919 减少到活性炭出水的 1 826 441 和 UF 膜出水的 1 342 992(如表 1 所示)。

表 1 进水和出水 GC/MS 分析结果

| 水样 | 原水 | GAC 出水 | UF 出水 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 峰数 | 57 | 41 | 35 |
| 定性有机物数 | 44 | 33 | 31 |
| 总谱峰面积 | 4 752 919 | 1 826 441 | 1 342 992 |

2.2.4 大肠杆菌

膜对水中病毒和病原微生物的去除主要依赖于膜的孔径^[6-8]。研究表明,最小的脊髓灰质炎病毒的直径为 28 nm,宽 0.5 μm,长 2 μm,而一般给水系统中的细菌大小是脊髓灰质炎病毒的几倍到数百倍,因此用孔径为 0.03 ~ 0.1 μm 的超滤膜进行截留去除是毫无问题的,研究结果也证实了这一点,即在整个水厂正常运行期间出水中始终未检出大肠杆菌。

3 结论

在北京燕山石化总厂饮用水深度净化现场进行的研究结果表明,该系统能有效地去除水中的高锰酸盐指数、 UV_{254} 和大肠杆菌,尤其是对腐殖酸和富敏酸以及相应的消毒副产物都有较高和稳定的去除效果。活性炭与 UF 膜组合系统对浊度的去除效果显著。当进水浊度在 0.3 ~ 1 NTU 变化时,出水浊度 < 0.1 NTU 或经常小于仪器的检测限。组合系统中活性炭对高锰酸盐指数的去除率在 20% 左右,UF 膜对高锰酸盐指数的去除率在 10% 左右,并且受进水水质的影响比较显著。组合系统对 UV_{254} 的去除率较高,活性炭对 UV_{254} 的去除率在 20% 左右,UF 膜对 UV_{254} 的去除率在 40% 左右。这在一定程度上表明,膜对腐殖酸、富敏酸和与之相应的消毒副产物的去除率较高,即膜是一种去除水中三致物质及其前质的较有效手段之一,而且这一去除率与高锰酸盐指数的去除率呈正相关。GC/MS 分析结果显示,经活性炭吸附后约 61.6% 的有机污染物被去除,经 UF 膜过滤后有 26.5% 的有机污染物被

去除,对烷烃有机污染物的去除率较高,有些有机物虽然没被 100% 去除(如苯酸酯在活性炭和 UF 膜出水中均被检出),但其浓度比进水明显降低,总谱峰面积从进水的 4 752 919 减少到活性炭出水的 1 826 441 和 UF 膜出水的 1 342 992。选用孔径为 0.03 ~ 0.1 μm 的超滤膜,利用截留能完全去除水中细菌和致病原生物,在整个水厂正常运行期间的出水中始终未检出大肠杆菌。

参考文献:

- [1] Wang Lin, Wang B Z, Li W G, *et al.* Performance of a full scale advanced treatment plant using ozonation, BAC and Muyushi mineral filtration processes [J]. *European Water Management*, 1999, 2(2).
- [2] Lin Wang, Baozhen Wang. Pollution of water sources and pollutants removal by advanced treatment processes in China [A]. *Proceedings of WHO Water, Soil and Air Hygiene Conference* [C]. Germany: Bad Elster, 1998.
- [3] Westerhoff G P, Thomposon M A, Vickers J C. Experiences in the application of microfiltration and ultrafiltration membrane technology in drinking water treatment [J]. *Water Quality*, 1996, 14(3/4): 473 - 486.
- [4] Thorsom T, Harz A, Adegaard H. Influence of raw water characteristics and membrane pore size on the performance of UF for NOM (humic substances) removal [J]. *Water Quality*, 1998, 16(1/2): 497 - 509.
- [5] AWWA membrane technology research committee. Committee report: membrane processes in potable water treatment [J]. *J AWWA*, 1992, 84(1): 59 - 67.
- [6] Lo Tan, Gary L Amy. Comparing ozonation and membrane separation for color removal and disinfection by-product control [J]. *J AWWA*, 1991, 74 - 79.
- [7] Gary L Amy, Raymond A Sierka, James Bedessem, *et al.* Molecular size distributions of dissolved organic matter [J]. *J AWWA*, 1992, 67 - 75.
- [8] Madaeni S S. Mechanism of virus removal using membrane [J]. *Filtration & Separation*, 1997, (1/2): 61 - 65.

作者简介:王琳(1966 -),女,黑龙江哈尔滨人,博士,哈尔滨工业大学副教授,主要从事水处理方面的工作。

电话:(0451)6282108

传真:(0451)2307127

E-mail:lwang@public.hrl.hl.cn

收稿日期:2001 - 09 - 12