

粉末活性炭回流/超滤工艺处理微污染原水

陶 辉¹, 王 伦¹, 陈 卫^{1,2}, 周 琦¹

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源
开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘 要: 将含粉末活性炭的沉淀池排泥水回流至混合池, 以强化系统对原水中氨氮和有机物的去除, 并同超滤工艺联用, 考察对膜污染的影响。结果表明: 随着投炭量的提高, 炭泥中生物量和生物活性均有所增加, 对氨氮、有机物的去除率也越高。系统稳定时与 0、100 和 200 mg/L 的投炭量对应的氨氮去除率分别为 36.9%、52.7%、61.5%, 对 COD_{Mn} 的去除率分别为 20%、35% 和 50%, 对 UV_{254} 的去除率分别为 30%、40% 和 45%, 且对消毒副产物前体物的去除效果也明显优于常规工艺。沉后水的浊度稳定在 2.5 NTU 左右, 膜出水的浊度稳定在 0.1 NTU 以下; 在 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的通量下, PVC 膜能稳定运行, 几乎没有产生不可逆污染, 但当投加量过高时, 跨膜压差有所升高。

关键词: 粉末活性炭; 回流; 氨氮; 有机物; 超滤; 膜污染

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2015)01-0036-05

Combined System of Powdered Activated Carbon Reflux and Ultrafiltration for Treatment of Micro-polluted Raw Water

TAO Hui¹, WANG Lun¹, CHEN Wei^{1,2}, ZHOU Qi¹

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Sludge water containing powdered activated carbon (PAC) from sedimentation tank was refluxed to mixing tank to enhance the removal of ammonia nitrogen and organics. The powdered activated carbon reflux was combined with ultrafiltration, and the membrane fouling was investigated. The results showed that when the dosage of PAC was increased, the biomass and biological activity in the sludge containing PAC were increased, and the removal rates of ammonia nitrogen and organics were increased, too. The removal rates of 36.9%, 52.7% and 61.5% for ammonia nitrogen, of 20%, 35% and 50% for COD_{Mn} and of 30%, 40% and 45% for UV_{254} were achieved by the stable system when the dosages of PAC were 0 mg/L, 100 mg/L and 200 mg/L, respectively. The removal effect of disinfection by-product precursors by the combined system was significantly better than that by the conventional process. The turbidity of settled water stabilized at around 2.5 NTU, the turbidity of the effluent of ultrafiltration stabilized at 0.1 NTU or less. At the flux of $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, PVC membrane could operate stably almost without irreversible pollution, but when the dosage of PAC was excessive, transmembrane pressure was increased.

基金项目: 苏州科技支撑计划项目(SS201303); 河海大学自然科学基金资助项目(2008427411)

Key words: powdered activated carbon; reflux; ammonia nitrogen; organics; ultrafiltration; membrane fouling

粉末活性炭(PAC)具有非常大的比表面积,能够有效吸附去除水中 COD_{Mn} 、消毒副产物前体物以及微量有机污染物,使粉末活性炭吸附预处理成为目前应用最广泛的微污染原水的预处理技术之一^[1]。粉末活性炭本身对氨氮基本没有去除效果,但活性炭发达的孔隙结构和巨大的比表面积可为微生物提供有利的生长条件^[2]。采用中试装置,将沉淀池中含 PAC 的排泥水通过曝气后回流至混合池,从而延长 PAC 在系统中的停留时间,为微生物富集和生长提供有利条件,并通过超滤膜工艺保证出水的生物安全性^[3]。

1 试验方法

1.1 原水水质

中试原水采用某地湖库水,由于试验期间原水氨氮浓度较低($<0.2 \text{ mg/L}$),因此向原水中投加一定浓度的氯化铵。试验期间的进水水质见表 1。

表 1 原水水质

Tab. 1 Raw water quality

项目	温度/ ℃	浊度/ NTU	$\text{COD}_{\text{Mn}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{UV}_{254} /$ cm^{-1}	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
数值	24.4 ~ 28.5	3.95 ~ 14.3	2.19 ~ 3.15	0.049 ~ 0.059	0.73 ~ 1.49	7.76 ~ 7.92

1.2 工艺流程

中试流程见图 1。

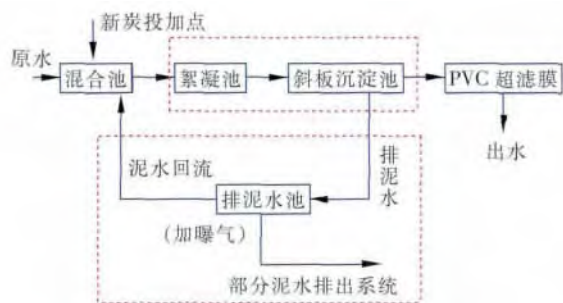


图 1 中试工艺流程

Fig. 1 Flow chart of pilot scale test

装置由常规工艺、超滤工艺和沉淀池排泥水回流部分组成,混凝剂选用聚合氯化铝,投加量为 15 mg/L ,污泥回流比为 3%,设计流量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$,运行稳定后排泥,每次排泥量为 20 L ,并补充新炭,同时对排泥水池充分曝气,为硝化细菌提供有利的生长

条件。超滤膜运行通量为 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

1.3 分析项目及方法

COD_{Mn} :酸性高锰酸钾法, UV_{254} :紫外分光光度法,氨氮:纳氏试剂光度法,亚硝酸盐氮: $\text{N}-(1-\text{萘基})-\text{乙二胺}$ 光度法,硝酸盐氮:紫外分光光度法,浊度:Hach2100N 型浊度仪,消毒副产物生成势:UFC 法,炭泥生物量:磷脂法,炭泥生物活性:氯化三苯基四氮唑(TTC)-脱氢酶活性法^[4]。

2 结果与讨论

2.1 炭泥生物量与生物活性变化

2.1.1 同一投炭量下的生物量与生物活性

PAC 投量为 100 mg/L 时炭泥生物量与生物活性的变化分别见图 2 和图 3。在整个运行阶段,炭泥生物量及其活性均不断增加,最后达到稳定。稳定时炭泥的生物量及生物活性分别为 110 nmolP/g 和 $70 \text{ } \mu\text{g/g}$ 左右。

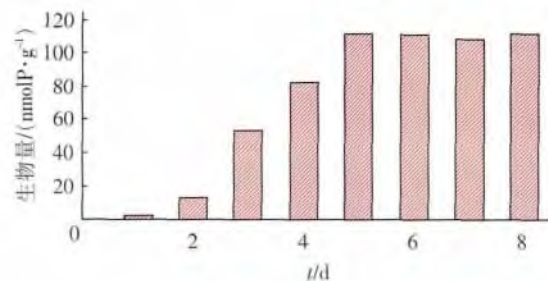


图 2 炭泥生物量随时间的变化

Fig. 2 Variation of carbon mud biomass over time

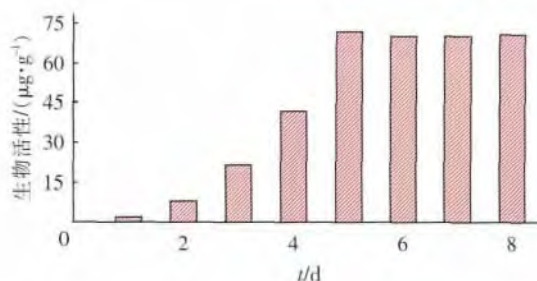


图 3 炭泥生物活性随时间的变化

Fig. 3 Variation of carbon mud biological activity over time

2.1.2 不同投炭量下的生物量与生物活性

投炭量分别为 0(即仅回流排泥水)、100 和 200 mg/L 时,在运行稳定阶段炭泥的生物量和生物活性随着投炭量的增加而增加(见图 4)。表明投加 PAC

有利于微生物的生长和富集。

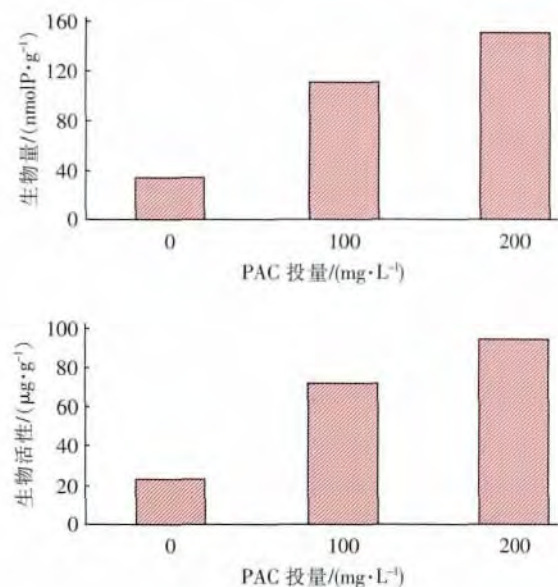


图4 稳定运行时不同投炭量下的生物量与生物活性

Fig. 4 Biomass and biological activity of different activated carbon dosage at stable operation

2.2 对氨氮的去除

对氨氮的去除情况如图5所示。

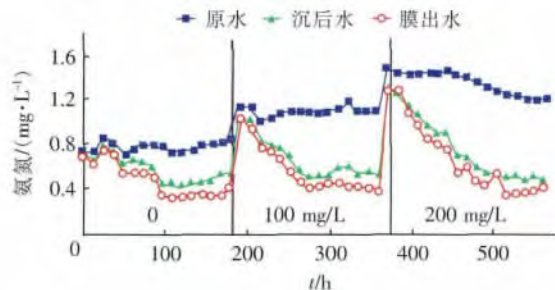


图5 对氨氮的去除效果

Fig. 5 Removal effect of ammonia nitrogen

在三种投炭量下对氨氮的去除量随时间的变化趋势一致,与炭泥生物量与生物活性的变化趋势也一致;同时随着投炭量的增加,对氨氮的去除率升高,分别为36.9%、52.7%、61.5%。这是由于活性炭具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积,有利于细菌的增殖与生物反应速率的提高,排泥水经曝气回流不仅延长了PAC在系统中的停留时间,也为细菌提供了充足的溶解氧,使亚硝化菌和硝化菌的生长条件更为适宜,从而对氨氮的降解效果更好。膜对氨氮的去除量低于0.1 mg/L,这主要是由于氨氮为小分子物质,因此超滤膜对氨氮的去除效果不明显。

2.3 对有机物的去除

2.3.1 对UV₂₅₄的去除效果

UV₂₅₄多代表腐殖质类有机物,这类物质难以降解,主要通过絮凝和吸附去除。在投炭量为零时,系统对UV₂₅₄的去除率随时间逐渐增加,最后稳定在30%左右,这主要是由于排泥水回流强化了混凝过程(见图6)。

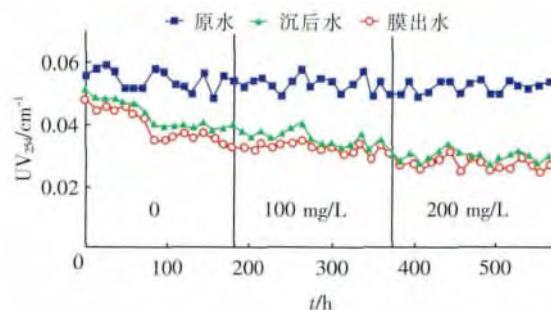


图6 对UV₂₅₄的去除效果

Fig. 6 Removal effect of UV₂₅₄

当投炭量为100和200 mg/L时对UV₂₅₄的去除率分别稳定在40%和45%,活性炭对UV₂₅₄的吸附效果较好,活性炭及微生物的繁殖也对絮凝起到了强化作用,进而提高了对UV₂₅₄的去除效果。同时定期排泥并投加新炭也使这一过程保持相对稳定。

2.3.2 对COD_{Mn}的去除效果

对COD_{Mn}的去除效果见图7。

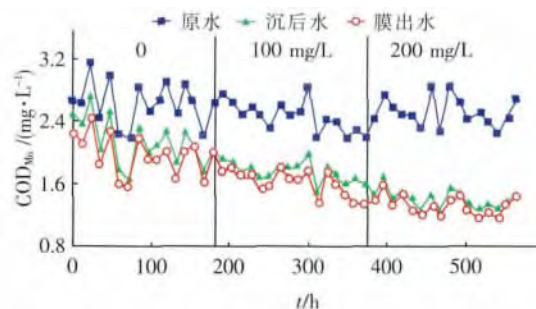


图7 对COD_{Mn}的去除效果

Fig. 7 Removal effect of COD_{Mn}

在投炭量为零时,系统对COD_{Mn}的去除率随时间逐渐增加,最后稳定在20%左右,这主要是由于一方面排泥水回流强化了混凝过程,另一方面随着时间的推移,排泥水中富集了一定的微生物,也能够降解部分有机物;当投炭量为100 mg/L时,对COD_{Mn}的去除率稳定在35%左右,前期主要是活性炭的吸附作用,后期是炭泥的生物降解作用,混凝作用贯穿于整个过程中;当投炭量增加至200 mg/L

时,去除率随时间有小幅上升,最后稳定在 50% 左右。

超滤膜对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的平均去除率分别为 9.97% 和 7.04%。膜对 COD_{Mn} 的去除率高于对 UV_{254} 的。这是由于这两种指标所表征的有机物有所差别。 UV_{254} 表征的是含有不饱和键的溶解性有机物,而 COD_{Mn} 是有机物的总体表征,包含了溶解性、胶状和颗粒态的有机物。超滤膜的孔径较溶解性有机物的尺寸大,因此对 UV_{254} 的去除率较低,而膜可以截留颗粒态或胶体态的有机物,造成对 COD_{Mn} 有一定的去除率。

有机物会吸附在膜表面及孔道内部,是膜污染的重要致因。因此从控制膜污染的角度来说,对有机物去除率低的膜抗污染性能可能更好。通过 PAC 回流技术的前处理,可以降低膜对有机物的去除率,而组合工艺的总去除率有所上升,特别是对膜污染较大的 UV_{254} ,这对缓解膜污染有非常重要的意义。

2.3.3 对消毒副产物前体物的去除

消毒副产物 (DBPs) 如三卤甲烷 (THM)、卤乙酸 (HAA) 等属三致物质,饮用水中含量超标时对人体健康影响巨大。而去除消毒副产物前体物能有效减少 DBPs 的形成。消毒副产物的种类与原水水质有关。进出水的消毒副产物生成势见表 2。

表 2 消毒副产物生成势

Tab. 2 Disinfection by-products formation potential

项 目	原水	常规工艺	沉后水		
			0	100 mg/L	200 mg/L
CHCl_3	40.54	31.43	34.07	20.24	11.16
CHCl_2Br	28.37	21.56	26.34	13.77	10.5
CHClBr_2	20.3	17.3	17.85	9.13	7.45
CHBr_3	7.7	4.21	2.76	1.48	1.41
THMs	96.92	74.5	81.02	44.62	30.52

CHCl_3 、 CHCl_2Br 、 CHBr_3 、 CHClBr_2 生成势分别占原水的 THMs 生成势的 41.8%、29.3%、7.9% 和 20.9%,表明原水中大部分有机物为 CHCl_2Br 和 CHCl_3 的前体物。常规混凝沉淀工艺对 THMs 的去除率为 23.1%;仅回流排泥水时对 THMs 的去除率为 16.4%,表明排泥水回流虽能在一定程度上强化对有机物的去除,却不能强化对消毒副产物前质的去除,这可能是由于排泥水的回流改变了水中有机物的组成所致;当 PAC 投加量为 100 和 200 mg/L

时,对 THMs 的去除率分别为 54.0% 和 68.5%。可见 PAC 回流技术对前体物的去除效果明显优于常规工艺。在三氯甲烷生成势中分子质量 $< 6 \text{ ku}$ 的有机物所贡献比例至少在 50% 以上^[5],而常规混凝去除的主要是带负电荷的大分子物质,对其他低分子质量的天然有机物的去除能力很差,而 PAC 对低分子质量、不带电的天然有机物具有较好的吸附去除效果,因此 PAC 可以有效去除 DBPs 前体物。

2.4 对浊度的去除

沉后水的浊度稳定在 2.5 NTU 左右,膜出水的浊度稳定在 0.1 NTU 以下。一方面,由于原水浊度较低,混凝过程缺少絮凝核心,而回流排泥水中含有大量的微絮凝颗粒,为强化混凝提供了絮凝核心。另一方面,微生物代谢分泌的荚膜、细胞外粘液和多糖类物质使悬浮颗粒粘附在生物膜表面,成为生物膜的一部分或粘结细小颗粒成为较大的絮体。由于超滤膜去除浊度的机理是物理筛分,因此膜出水浊度都能稳定在 0.1 NTU 以下。

2.5 跨膜压差变化及膜污染

在 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的通量下,PVC 膜能稳定运行,几乎没有产生不可逆污染,但当投加量为 200 mg/L 时,跨膜压差有所升高。这主要是由于 PAC 回流技术使水体中大部分导致膜污染的有机物通过活性炭吸附和微生物降解作用得以去除,但当粉末活性炭投加量过高时,未能沉淀的细小活性炭颗粒也会在一定程度上造成超滤膜膜孔堵塞而形成污染。

3 结论

① 随着投炭量的提高,炭泥中生物量和生物活性均有所增加,对氨氮、有机物的去除率也越高,系统稳定时与 0、100 和 200 mg/L 的投炭量对应的氨氮去除率分别为 36.9%、52.7%、61.5%,对 COD_{Mn} 的去除率分别为 20%、35% 和 50%,对 UV_{254} 的去除率分别为 30%、40% 和 45%。同时,PAC 回流对消毒副产物前体物的去除效果也明显优于常规工艺。

② 通过 PAC 回流技术的前处理,使导致膜污染的有机物得到有效去除,减缓了膜污染;另外沉后水的浊度稳定在 2.5 NTU 左右,膜出水的浊度稳定在 0.1 NTU 以下;在 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的通量下,PVC 膜能稳定运行,几乎没有产生不可逆污染,但当 PAC 投加量过高时,跨膜压差有所升高。

参考文献:

- [1] Matsui Y, Fukuda Y, Inoue T *et al.* Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption [J]. *Water Res*, 2003, 37 (18): 4413 - 4424.
- [2] Kim H S, Katayam H, Takizaw S *et al.* Development of a microfilter separation system coupled with a high dose of powdered activated carbon for advanced water treatment [J]. *Desalination*, 2005, 186 (1/3): 215 - 226.
- [3] 陈卫, 冯博, 陶辉, 等. 生物澄清池-超滤膜处理微污染原水的研究[J]. *华中科技大学学报:自然科学版*, 2014, 42(5): 90 - 94.
- [4] 李今, 吴振斌, 贺锋. 生物膜活性测定中 TTC-脱氢酶活性测定法的改进[J]. *吉首大学学报:自然科学版*, 2005, 26(1): 37 - 39.
- [5] 汪冬青. 水源水中有机物分级分类与氯和氯胺消毒特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2005.



作者简介:陶辉(1981 -), 男, 回族, 安徽寿县人, 博士, 硕士研究生导师, 主要研究方向是饮用水处理原理与技术。

E-mail: taohui@hhu.edu.cn

收稿日期:2014-09-22

(上接第35页)

- [2] 时玉龙, 马军, 杨家轩, 等. 微污染期沉淀/气浮串联工艺的生产性试验研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30 (1): 34 - 37.
- [3] 刘贝, 李冬梅, 叶挺进, 等. 氧化铁改性石英砂生物滤池处理微污染原水研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30 (9): 37 - 40.
- [4] 桑军强, 王占生. BAF在微污染源水生物预处理中的应用[J]. *中国给水排水*, 2003, 19(2): 21 - 24.
- [5] 张捷, 朱慧. 悬浮球填料在果园桥水厂中的应用[J]. *给水排水*, 2004, 30(12): 40 - 42.
- [6] 张兵. 改性沸石强化去除污水中氨氮及其再生机理的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008.
- [7] 徐兵, 贺尧基. 生物预处理技术在嘉兴地区给水厂的应用比较[J]. *给水排水*, 2007, 33(3): 7 - 10.
- [8] Han Mei, Zhao Zhi-wei, Gao Wei *et al.* Evaluation of a novel double-layer biological aerated filter (BAF) for drinking water bio-pretreatment: Comparison with a single-layer BAF [J]. *Desalin Water Treat*, 2012, 37: 308 - 314.
- [9] 于鑫, 叶林, 李旭东, 等. 饮用水生物处理小试工艺中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的非硝化去除途径分析[J]. *环境科学*, 2008, 29(4): 909 - 914.
- [10] 郑南, 闻岳, 李剑波, 等. 天然沸石生物再生途径机理研究[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(5): 506 - 511.



作者简介:韩梅(1985 -), 女, 黑龙江青冈人, 博士, 主要研究方向为受污染水源水生物处理技术, 已发表SCI类论文3篇, 中文核心期刊论文1篇。

E-mail: hithanmei@163.com

通讯作者:崔福义

收稿日期:2014-09-16