

生物粉末活性炭/超滤组合工艺处理微污染原水

沈恺乐¹, 纪瑶瑶², 吴俊业¹, 陈皓坤¹, 邓慧萍¹, 史俊¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海同济城市规划设计研究院有限公司, 上海 200092)

摘要: 针对微污染原水中存在的有机物和氨氮等污染物,采用生物粉末活性炭/超滤(BPAC/UF)组合工艺进行处理。结果表明,当进水氨氮浓度较低时,硝化细菌活性较差,无法充分发挥生物降解作用,氨氮去除率较低,同时有机物去除率也较低;当进水氨氮浓度在0.6 mg/L左右时,可以形成稳定的生物活性炭,组合工艺对氨氮的去除率较高,且对有机物的去除率较为稳定。进水中主要以分子质量<5 ku的有机物为主,组合工艺对这部分有机物的去除率也最高。组合工艺对疏水性物质的去除,主要依靠生物粉末活性炭的吸附降解和膜面滤饼层的截留作用。NaClO强化反冲洗可以很好地降低跨膜压差的增长速度,当NaClO浓度为400 mg/L、反冲洗时间为10 min时可达到最佳清洗效果。

关键词: 微污染原水; 生物粉末活性炭; 超滤; 有机物; 氨氮; 跨膜压差

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)05-0014-06

Treatment of Micro-polluted Raw Water by Combined Process of Biological Powdered Activated Carbon and Ultrafiltration

SHEN Kai-yue¹, JI Yao-yao², WU Jun-ye¹, CHEN Hao-shen¹, DENG Hui-ping¹,
SHI Jun¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Shanghai Tongji Planning & Design Institute Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: A combined process of biological powdered activated carbon and ultrafiltration (BPAC/UF) was used to removal organic matter and ammonia nitrogen in micro-polluted raw water. When the influent ammonia nitrogen concentration was low, the activity of nitrifying bacteria was poor and it could not fully play the role of biodegradation, leading to low removal rates of ammonia nitrogen and organic matter. When the influent ammonia nitrogen concentration was about 0.6 mg/L, the stable biological activated carbon could be formed, the removal rate of ammonia nitrogen by the combined process was high, and the removal rate of organic matter was stable. The influent mainly consisted of organic matter with molecular weight of less than 5 ku, and the combined process had the highest removal rate of organic matter with molecular weight of less than 5 ku. The removal of hydrophobic substances by the BPAC/UF combined process mainly depended on the adsorption and degradation of the biological powdered activated carbon and the interception of the membrane fouling cake layer. The NaClO enhanced backwashing could

reduce the growth rate of transmembrane pressure satisfactorily, and the best cleaning effect could be achieved when the concentration of NaClO was 400 mg/L and the backwashing time was 10 min.

Key words: micro-polluted raw water; biological powdered activated carbon; ultrafiltration; organic matter; ammonia nitrogen; transmembrane pressure

水厂常规处理工艺难以有效去除微污染原水中的氨氮、有机物等物质,而生物粉末活性炭/超滤(BPAC/UF)组合工艺是一种有效的深度处理技术,其结合了活性炭吸附、微生物降解以及膜分离技术各自的优势,对水中氨氮和有机物有较好的去除效果,且该工艺出水水质稳定,操作灵活性高,具有较好的实用性^[1-2]。笔者考察了BPAC/UF组合工艺对微污染水中氨氮和有机物等污染物的去除效果,以及化学强化反冲洗对跨膜压差的影响,旨在为该工艺的实际应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验用BPAC/UF小试装置如图1所示,由PVC材质的中空纤维膜组件、反应器、清水箱、浮球阀液位控制系统、曝气系统、反冲洗系统、排水系统、回流系统、蠕动泵、压力传感器和PLC控制系统等组成。其中,反应器由活性炭接触池、斜板沉淀池和膜池3部分组成。活性炭接触池的有效容积为6.0 L;斜板沉淀池的有效容积为8.4 L,斜板高度为100 mm,倾斜角为60°;膜池有效容积为2.8 L。反应器留有50 mm超高,并在30 mm超高处设有溢流口。

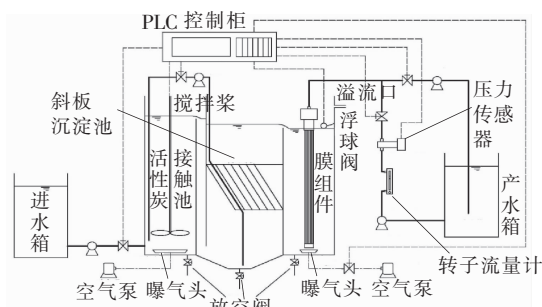


图1 BPAC/UF试验装置

Fig. 1 Schematics of BPAC/UF experimental setup

BPAC/UF小试装置以 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的恒通量运行,进水在活性炭接触池的停留时间约为2 h,采用24 h连续曝气和搅拌,曝气流量为 $30 \text{ L}/\text{h}$,搅拌机转速为 $20 \text{ r}/\text{min}$ 。粉末活性炭一次性投加,投加量为 $2 \text{ g}/\text{L}$,装置运行前,粉末活性炭已经经过1个月的曝气培养,已初步形成絮状物。每30 min进行

一次污泥回流,将沉淀池内的活性炭回流到活性炭接触池。膜池内的水每2 d排空一次。反冲洗间隔为30 min,每次以2倍的出水通量反冲洗60 s。

试验采用苏州立升净水科技有限公司提供的浸入式PVC中空纤维膜,膜丝有效长度为25 cm,有效膜面积为 0.063 m^2 ,膜纤维内、外径分别为1.0、2.0 mm,平均膜孔径为 $0.02 \mu\text{m}$,截留分子质量为50 ku,最高抽吸工作压力为 -80 kPa ,工作pH值范围为1~13。

1.2 试验用水

试验用水为江苏省某微污染原水,该原水存在氨氮和有机物含量季节性偏高的问题。微污染原水进入BPAC/UF组合工艺前先经过模拟混凝沉淀过程,混凝剂采用聚合氯化铝,湿法投加,投加量为 $20 \text{ mg}/\text{L}$,加药后用三级搅拌机依次以不同转速模拟混凝沉淀的不同阶段:高速($80 \text{ r}/\text{min}$)搅拌30 s模拟快速混合阶段、中速($40 \text{ r}/\text{min}$)搅拌5 min模拟混凝前期、低速($20 \text{ r}/\text{min}$)搅拌15 min模拟混凝中后期,然后静置沉淀2 h,采用蠕动泵抽取上清液经过滤后作为BPAC/UF小试装置的进水。试验装置进水水质如下:浊度为 $1.96 \sim 5.47 \text{ NTU}$, COD_{Mn} 为 $1.75 \sim 4.70 \text{ mg}/\text{L}$, UV_{254} 为 $0.032 \sim 0.089 \text{ cm}^{-1}$,DOC为 $3.450 \sim 6.142 \text{ mg}/\text{L}$,氨氮为 $0.03 \sim 0.16 \text{ mg}/\text{L}$ 。

1.3 检测项目与方法

COD_{Mn} :酸性高锰酸钾法;氨氮:纳氏试剂分光光度法; UV_{254} :紫外-可见分光光度法;DOC:TOC-LCPH总有机碳分析仪。

2 结果与讨论

2.1 对氨氮的去除效果

试验装置运行前13 d,由于气温较低,进水氨氮浓度较低、平均浓度仅为 $0.063 \text{ mg}/\text{L}$,有研究表明^[3],当水中氨氮浓度超过 $0.25 \text{ mg}/\text{L}$ 时,才可提供足够的营养供硝化细菌生长,所以在此条件下,硝化细菌活性较差,无法充分发挥生物降解作用。通过对该微污染原水水质的检测发现,2017年原水中的氨氮平均浓度为 $0.61 \text{ mg}/\text{L}$,因此从第14天开始向进水中投加 NH_4Cl ,使得进水氨氮平均浓度为 0.68

mg/L,以模拟该原水氨氮浓度超标时的情况。

BPAC/UF 组合工艺对氨氮的去除效果见图2。装置运行前3 d,氨氮去除率较高、平均值达到了75.29%,这是因为装置正式运行前,活性炭已经经过1个月的曝气培养,硝化细菌已经挂膜成功,形成了生物粉末活性炭。但是从第4天开始,氨氮去除率迅速降低,进水中的氨氮浓度太低不足以提供硝化细菌生长所需要的营养物质。在第5~13天,由于炭池中有连续曝气,因此部分硝化细菌依然可以存活并且发挥生物降解作用,炭池对氨氮的平均去除率为50.99%。但是硝化细菌随水流到膜池后,在贫营养、贫氧气条件下,膜池内及吸附在膜表面上的微生物会逐渐死亡而分解成蛋白质及无机盐等,从而导致出水中的氨氮浓度高于进水,组合工艺出水氨氮平均浓度为0.063 mg/L,有些天甚至会出现氨氮去除率为负值的情况。在第15天向炭池内投加5 g的活性炭,经过5 d的适应生长,炭池对氨氮的去除率为92.23%,而组合工艺对氨氮的总去除率为92.13%,由此说明BPAC/UF组合工艺对氨氮的去除主要依靠活性炭颗粒上附着的硝化细菌的降解作用,超滤膜对氨氮几乎无去除作用。

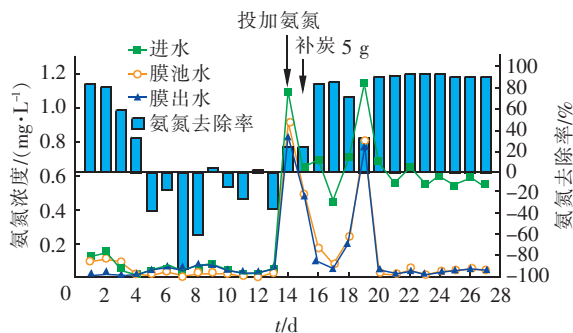


图2 BPAC/UF 组合工艺对氨氮的去除效果

Fig. 2 Removal effect of ammonia nitrogen by BPAC/UF process

2.2 对 COD_{Mn} 的去除效果

BPAC/UF 组合工艺对 COD_{Mn} 的去除效果如图3所示。可以看出,组合工艺对 COD_{Mn} 的去除率波动较大,前14 d对 COD_{Mn} 的去除率在6.18%~23.05%之间波动;而膜池出水 COD_{Mn} 浓度较膜池内的浓度平均低了0.08 mg/L,这是因为流入膜池的粉末活性炭被超滤膜截留下来,在膜表面形成滤饼层,此时滤饼层并无微生物附着生长,因此对 COD_{Mn} 的去除主要是由于滤饼层的截留作用^[4]。14 d后

进水氨氮浓度升高,微生物逐渐再次生长成熟,组合工艺对 COD_{Mn} 的去除率有所提高,在13.39%~47.67%之间波动。第16~24天 COD_{Mn} 去除率波动尤为严重,这是因为在连续曝气条件下,第17天起亚硝化菌的生长繁殖使得水中产生大量的亚硝酸盐(最高值达到0.75 mg/L左右),亚硝酸盐作为一种还原性无机物对 COD_{Mn} 的去除有不可忽视的影响。随着硝化细菌活性的增加,水中的亚硝酸盐逐渐被氧化,24 d之后 COD_{Mn} 去除率逐渐上升并稳定,在第24~27天BPAC/UF组合工艺对 COD_{Mn} 的平均去除效率为27.39%。同时发现,第15天补炭之后 COD_{Mn} 去除率激增,这说明投加的新炭的吸附作用能在短时间内提高工艺对有机物的去除效果。

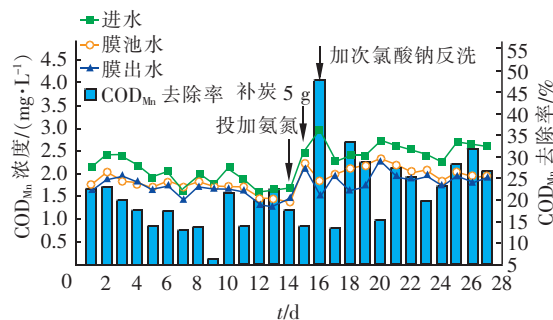


图3 BPAC/UF 组合工艺对 COD_{Mn} 的去除效果

Fig. 3 Removal effect of COD_{Mn} by BPAC/UF process

2.3 对 UV_{254} 的去除效果

BPAC/UF 组合工艺对 UV_{254} 的去除效果如图4所示。

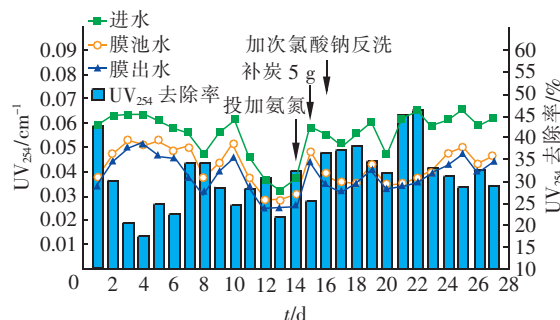


图4 BPAC/UF 组合工艺对 UV_{254} 的去除效果

Fig. 4 Removal effect of UV_{254} by BPAC/UF process

前14 d组合工艺对 UV_{254} 的去除效果不稳定,平均去除率为27.99%;第15天补炭后,对 UV_{254} 的去除率有所提高,第15~22天对 UV_{254} 的平均去除率为38.49%;至第23天对 UV_{254} 的去除率趋于稳定,第23~27天对 UV_{254} 的平均去除率为30.79%。

分析认为,生物粉末活性炭对 UV_{254} 的去除是活性炭吸附和生物降解双重作用的结果^[1,5]。

2.4 对DOC的去除效果

BPAC/UF 组合工艺对 DOC 的去除效果见图 5。此工艺对 DOC 的去除率波动较大,为 7.34% ~ 34.92%。DOC 表征水体中溶解性有机碳的含量,而溶解性可生物降解有机碳(BDOC)占溶解性有机碳的比例比较少,且受微生物数量和活性的影响,因此微生物对 DOC 的去除效果极其有限^[6-7];并且腐殖质是 DOC 的主要组成物质,而腐殖质不易被细菌分解利用^[8]。因此,前 14 d,组合工艺对 DOC 的去除率较低,平均去除率为 16.17%;第 15 天投炭后,由于活性炭的吸附作用,DOC 去除率有所升高,至第 22 天去除率趋于稳定,稳定后组合工艺对 DOC 的平均去除率为 20.19%。

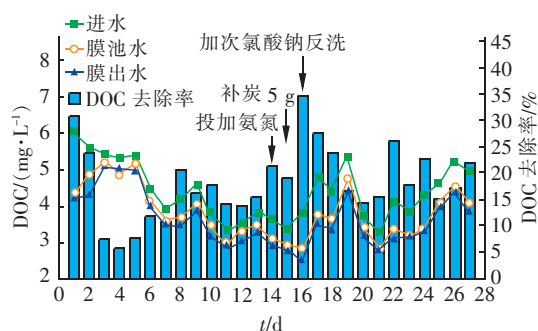


图5 BPAC/UF 组合工艺对 DOC 的去除效果

Fig. 5 Removal effect of DOC by BPAC/UF process

2.5 对SUVA 的去除效果

SUVA 值为天然有机物芳香度的代表指标,其定义为单位质量浓度 DOC 的紫外吸收值^[9]。在本试验中,进水 SUVA 值在 0.84 ~ 1.61 L/(m·mg) 之间波动,超滤膜出水的 SUVA 值相较于进水有所降低。前 14 d 组合工艺对 SUVA 的平均去除率为 14.01%,第 15 天投炭后 SUVA 去除率逐渐升高,至第 23 天后又趋于稳定,稳定后对 SUVA 的平均去除率为 14.41%。

SUVA 值的高低反映了水中有机物种类的差别,SUVA 值越高说明水中的疏水性大分子腐殖类有机物越多,反之说明小分子亲水性有机物越多^[8,10]。陈卫等人的研究表明超滤对有机物的截留以疏水性大分子有机物为主^[11],本试验结果也证实了这一点,超滤后 SUVA 值会降低,这主要是因为膜的截留作用。投炭后 SUVA 值会升高,主要是因为粉末活性炭吸附了一部分小分子亲水性有机物,使

得疏水性大分子有机物所占比例升高。

2.6 各单元出水的分子质量分布

为进一步研究 BPAC/UF 组合工艺对有机污染物的去除机理,对工艺进水、膜池水、膜出水进行有机物分子质量分级试验分析,以第 24 天的数据为例,结果显示,进水中分子质量 <1、1~5、5~10、10~50、>50 ku 的有机物所占比例分别为 59.02%、18.03%、4.92%、3.28% 和 14.75%,主要以分子质量 <5 ku 的有机物为主。膜池中混合液对分子质量 <1、1~5、5~10、10~50、>50 ku 的有机物的去除率分别为 16.67%、27.27%、0、0 和 11.11%。由于进水中分子质量 >5 ku 的有机物很少,所以生物粉末活性炭对其去除率也很有限。膜池中混合液主要去除的是分子质量 <5 ku 的有机物,这与活性炭主要吸附小分子有机物的结论是一致的^[12]。BPAC/UF 组合工艺对分子质量 <1、1~5、5~10、10~50、>50 ku 的有机物的去除率分别为 25.00%、63.64%、33.33%、0 和 22.22%。组合工艺也对分子质量 <5 ku 的有机物去除效果最好。通过对比超滤膜出水和膜池水发现,超滤膜对不同分子质量的有机物基本均有进一步的去除作用,这是因为粉末活性炭在膜丝表面形成滤饼层,从而可以通过截留作用将一部分有机物强化截留在膜表面,以待膜池内的微生物进一步降解去除^[13-14]。

2.7 各单元出水的亲疏水性

BPAC/UF 组合工艺进水中亲水性、弱疏水性和强疏水性物质所占比例分别为 11.65%、41.98% 和 46.37%,以疏水性物质为主。强疏水性物质主要是腐殖酸类物质,弱疏水性物质主要是富里酸类物质,亲水性物质主要是小分子物质,如多糖、蛋白质等^[15]。超滤膜对亲水性、弱疏水性和强疏水性物质的去除率分别为 83.64%、22.78% 和 25.53%,对亲水性物质的去除率较高,一是因为进水中亲水性物质比较少,二是生物粉末活性炭对亲水性小分子物质的吸附降解作用更好。对弱疏水性和强疏水性物质的去除率较低,是因为腐殖酸类大分子物质不易被生物降解,组合工艺对疏水性物质的去除一是依靠生物粉末活性炭的吸附降解作用,二是膜表面滤饼层的强化截留作用。有研究表明^[15],水体中不同亲疏水性的有机物对膜污染的贡献率顺序为:强疏水性物质 > 弱疏水性物质 > 亲水性物质。组合工艺进水中以疏水性物质为主,且对疏水性物质的去除

主要依靠膜面滤饼层的截留作用,这会使得跨膜压差升高加快,因此强疏水性和弱疏水性物质是造成膜污染的主要物质。

2.8 NaClO 强化反冲洗条件对清洗效果的影响

设置 NaClO 反冲洗持续时间为 10 min,当 NaClO 浓度分别为 200、300 和 400 mg/L 时,超滤膜的跨膜压差变化情况如图 6 所示。可以看出,经过 NaClO 反冲洗后,跨膜压差较未清洗前明显降低。超滤膜以浓度分别为 200、300 和 400 mg/L 的 NaClO 溶液反冲洗 10 min 后,反冲洗效率分别为 243.78%、184.21% 和 446.67%,反冲洗后第 1 个周期内的最大跨膜压差较反冲洗前的最大跨膜压差分别降低了 16.67%、13.99% 和 32.74%。由此可见,当 NaClO 浓度为 400 mg/L 时反冲洗效果最优。

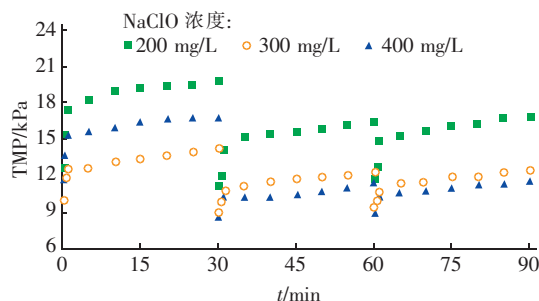


图6 NaClO 浓度对跨膜压差的影响

Fig.6 Effect of NaClO concentration on TMP

设置 NaClO 清洗浓度为 400 mg/L,考察 NaClO 清洗持续时间分别为 5、10 和 15 min 时跨膜压差变化情况。结果表明,当 NaClO 反冲洗持续时间分别为 5、10 和 15 min 时,反冲洗效率分别为 170.00%、446.67% 和 453.85%,反冲洗后第 1 个周期内最大跨膜压差较反冲洗前的最大跨膜压差分别降低了 3.28%、32.74% 和 27.12%。由此可见,当反冲洗持续时间为 10 min 时反冲洗效果最佳。说明 NaClO 维护性化学反冲洗持续时间并非越长越好,这可能是因为超滤膜丝上可通过低浓度 NaClO 去除的物质有限,当达到一定的冲洗时间后即可发挥最大的效果。

3 结论

① 当进水氨氮浓度在 0.25 mg/L 以下时,BPAC/UF 系统内的硝化细菌活性较差,无法充分发挥生物降解作用,氨氮去除率较低;当进水氨氮浓度在 0.6 mg/L 左右时,可以形成稳定的生物活性炭,组合工艺对氨氮的去除率为 92% 左右。

② BPAC/UF 组合工艺运行前 14 d,进水氨氮浓度低,导致微生物活性差、数量少,因此对有机物的去除率较低并且不稳定。氨氮浓度提高并且补炭后,短期内通过活性炭吸附作用会提高对有机物的去除率,当生物粉末活性炭稳定形成后,组合工艺对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、DOC 的平均去除率分别为 27.39%、30.79%、20.19%。

③ BPAC/UF 组合工艺进水中主要以分子质量 $<5 \text{ ku}$ 的有机物为主,组合工艺对这部分有机物的去除率也最高;另外,进水中以弱疏水性和强疏水性物质为主,组合工艺对疏水性物质的去除主要依靠生物粉末活性炭的吸附降解作用和膜面滤饼层的截留作用。

④ NaClO 强化反冲洗可以很好地降低膜污染,减缓跨膜压差的增长速度,在本试验中,当 NaClO 浓度为 400 mg/L、反冲洗时间为 10 min 时可达最佳清洗效果。

参考文献:

- [1] 瞿芳术,王小波,任南琪,等. 生物活性炭滤池/超滤组合工艺处理华南山区水库水[J]. 中国给水排水, 2017,33(9):16-21.
Qu Fangshu, Wang Xiaobo, Ren Nanqi, et al. Biological activated carbon filter combined with ultrafiltration process for purification of South China reservoir water [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(9): 16-21 (in Chinese).
- [2] Xia S, Liu Y, Li X, et al. Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption [J]. J Environ Sci, 2007, 19(5): 536-539.
- [3] Tian J Y, Chen Z L, Yang Y L, et al. Hybrid process of BAC and sMBR for treating polluted raw water [J]. Bioresour Technol, 2009, 100(24): 6243-6249.
- [4] 刘永旺,李星,杨艳玲,等. 粉末活性炭-超滤一体化工艺处理微污染水效果[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2014, 45(7): 2517-2522.
Liu Yongwang, Li Xing, Yang Yanling, et al. Treatment of micro-polluted water with PAC and ultrafiltration integrated process [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2014, 45(7): 2517-2522 (in Chinese).
- [5] Sagbo O, Sun Y, Hao A, et al. Effect of PAC addition on MBR process for drinking water treatment [J]. Sep Purif Technol, 2008, 58(3): 320-327.

- [6] 张春雷,王东升,樊康平,等. 活性炭滤池中微生物特征及其对溶解性有机碳的去除作用[J]. 环境科学学报,2009,29(11):2267-2273.
- Zhang Chunlei, Wang Dongsheng, Fan Kangping, *et al.* Characteristics of biomass in biological activated carbon (BAC) filters and its contribution to DOC removal[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(11): 2267-2273 (in Chinese).
- [7] 王海燕. 膜技术应用于饮用水处理的试验研究[D]. 天津:天津大学,2011.
- Wang Haiyan. Experimental Study on Membrane Technology for Drinking Water Treatment[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011 (in Chinese).
- [8] Imai A, Fukushima T, Matsushige K, *et al.* Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources[J]. Water Res, 2001, 35(17): 4019-4028.
- [9] Mozia S, Tomaszewska M. Treatment of surface water using hybrid processes—adsorption on PAC and ultrafiltration[J]. Desalination, 2004, 162: 23-31.
- [10] 宋武昌,李星,贾瑞宝,等. 微污染引黄水库水中有机物特性研究[J]. 北京工业大学学报,2015,41(1): 131-136.
- Song Wuchang, Li Xing, Jia Ruibao, *et al.* Investigation of characteristics of organics in the micro-polluted Yellow River reservoir water[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2015, 41(1): 131-136 (in Chinese).
- [11] 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:自然科学版,2011,39(2): 129-132.
- Chen Wei, Yuan Zhe, Tao Hui, *et al.* Relationship between SUVA value and ultrafiltration pollution[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2011, 39(2): 129-132 (in Chinese).
- [12] Tomaszewska M, Mozia S. Removal of organic matter from water by PAC/UF system[J]. Water Res, 2002, 36(16): 4137-4143.
- [13] 邵森林. PAC/UF工艺中PAC对膜污染及净水效能的影响研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- Shao Senlin. Impacts of Powdered Activated Carbon on the Hybrid Powdered Activated Carbon/Ultrafiltration Process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [14] Zhang Y, Zhao X, Zhang X, *et al.* The change of NOM in a submerged UF membrane with three different pretreatment processes compared to an individual UF membrane[J]. Desalination, 2015, 360: 118-129.
- [15] 李旭辉,于水利,赵晴,等. NOM的亲疏水性及分子质量分布对超滤膜污染的影响[J]. 中国给水排水, 2010, 26(17): 31-34.
- Li Xuhui, Yu Shuili, Zhao Qing, *et al.* Effects of hydrophilicity/hydrophobicity and molecular weight distribution of natural organic matters on ultrafiltration membrane fouling[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(17): 31-34 (in Chinese).



作者简介:沈恺乐(1995-),男,上海人,硕士研究生,研究方向为饮用水处理技术。

E-mail: m18019253393@163.com

收稿日期:2019-07-03