

生物活性炭滤池/超滤组合工艺处理华南山区水库水

瞿芳术¹, 王小波¹, 任南琪¹, 余华荣¹, 梁恒¹, 陈伟雄², 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 广东省建筑设计研究院, 广东 广州 510010)

摘要: 我国农村供水设施普遍存在分散与运行管理落后的问题, 导致广大农村地区的饮用水安全得不到保障。针对华南某山区优质水库水源水开发了生物活性炭耦合超滤(BAC/UF)的短流程工艺, 通过考察直接超滤(UF)工艺和BAC/UF工艺的净水效能和膜污染状况, 分析了短流程超滤工艺在农村供水工程中应用存在的优势和不足。结果表明, 超滤优异的截留性能能够确保产水浊度低于0.1 NTU, 但对水中的氨氮去除效果较差(去除率<40%), 产水的氨氮指标不能满足国标要求, 而BAC/UF工艺凭借生物降解作用, 可以有效去除氨氮(平均去除率达96.54%), 同时还能够提高对有机物的去除效果(平均去除率达35.38%), 减缓超滤膜的污染。综上, 对于山区水库水等优质水源, 可采用BAC/UF工艺保障饮用水水质安全。

关键词: 超滤; 生物活性炭; 膜污染; 腐殖质; 水质安全

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)09-0016-06

Biological Activated Carbon Filter Combined with Ultrafiltration Process for Purification of South China Reservoir Water

QU Fang-shu¹, WANG Xiao-bo¹, REN Nan-qi¹, YU Hua-rong¹, LIANG Heng¹,
CHEN Wei-xiong², LI Gui-bai¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Architectural Design and Research Institute of Guangdong Province, Guangzhou 510010, China)

Abstract: In the vast rural areas of China, drinking water quality is a serious problem due to the decentralization and backward management level of the water supply systems. This work was aimed to develop a short water treatment process composed of biological activated carbon and ultrafiltration to treat the reservoir water in South China. The performance of the direct UF process and biological activated carbon coupled with UF process (BAC/UF) was studied and the advantages and disadvantages were also discussed. The results showed that the excellent rejection performance of the UF membrane could guarantee the turbidity of permeate to be less than 0.1 NTU. However, the removal rate of ammonium nitrogen of UF was inefficient with the average removal rate less than 40%. By contrast, the BAC/UF could effectively remove the ammonium nitrogen with the average removal rate of 96.54% and improve the removal rate of the organic matter meanwhile. Moreover, the membrane fouling was substantially alleviated. Overall, it is recommended that the short water treatment process comprised of BAC and UF can be adopted for applying water with better quality when the superb source water like reservoir water is available.

Key words: ultrafiltration; biological activated carbon; membrane fouling; humus; water quality safety

超滤技术以机械筛分为核心机制,能够完全截留水中粒径大于膜孔径的颗粒污染物以及微生物,因此它可以去除水中具有耐氯性的贾第鞭毛虫和隐孢子虫等微生物,从而确保饮用水的微生物安全性^[1]。此外,超滤设备结构紧凑,易于实现自动化管理^[2]。因此,随着超滤膜成本的逐渐降低,超滤技术将在水处理领域得到更加广泛的应用。然而,超滤工艺还存在一些缺陷,一是膜污染问题以及由膜污染带来的频繁的反冲洗、物理清洗和化学清洗等复杂的操作,这不仅增加运行成本,还需设置反冲洗和化学清洗设施,从而提高了建设费用;二是对微污染水源水中的溶解性有机物和氨氮去除效果不甚理想。

针对超滤膜的污染问题,国内外许多学者进行了大量的研究,报道了很多控制膜污染的方法,包括混凝、吸附、预氧化和生物预处理等。Chen 等人^[3,4]研究发现,混凝后在膜表面形成的滤饼层能提高膜污染的可逆性,从而改善膜污染状况;董秉直等^[5]利用粉末活性炭/超滤工艺处理黄浦江原水,发现投加粉末活性炭不仅能提高对有机物的去除效果,同时有利于改善膜过滤通量。针对超滤膜难以截留原水中氨氮和溶解性有机物的问题,很多学者提出了生物预处理的方法,特别是生物活性炭工艺已经成为以微污染原水为水源的水处理工程的核心处理工艺^[6]。

此外,由于水环境污染导致水源水普遍存在危害人体健康的风险物质,使得水处理工艺日益复杂化,引入的混凝剂、预氧化剂、消毒剂和吸附剂等,在去除污染物的同时,也改变了水的天然属性。因此,选择优质的水源并简化水处理工艺亦是实现优质供水的可行途径之一。对于广大农村地区,水环境污染程度明显低于人口密集的大城市,普遍具有优质水源。但是农村地区缺乏给排水专业技术力量,无法保障水处理设施的高效运行。所以,结合农村分散供水的特点,开发面向优质水源的易维护的水处理工艺及设备是解决农村地区供水安全问题的必由之路。

笔者以生物活性炭作为超滤的预处理工艺,研究了 BAC/UF 工艺的水处理效能和预处理对膜污染的影响,以期开发一种工艺流程短、无药剂添加的绿色净水工艺,为保障偏远地区居民的饮用水安全提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验用水为华南地区某山区水库水,其水质较好,浊度一般为 2~5 NTU,在暴雨时浊度会出现较大的升高(可达 20 NTU 左右);有机物含量较低, COD_{Mn} 为 1.5~3 mg/L;通常水中氨氮浓度较低,但是存在季节性升高的可能,这是因为雨水冲刷作用导致大量有机质进入水库并沉积在底泥中,冬季水温较低时,水体分层导致下层缺氧,底层的有机物被厌氧分解释放氨氮到水中,产生季节性氨氮污染^[7],所以本试验人工投加氯化铵以模拟原水受到氨氮污染的情况。试验期间主要水质指标见表 1。

表 1 原水水质

Tab. 1 Characteristics of raw water quality

项 目	范 围	均值
水温/ $^{\circ}\text{C}$	15.0~33.0	—
浊度/NTU	2.6~21.5	6.63
氨氮/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.023~2.143	1.168
$\text{NO}_2^- - \text{N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.002~0.008	0.005
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.016~0.027	0.020
$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.74~2.73	2.24

1.2 试验装置与运行工况

本试验采用两套试验装置,一套为直接超滤工艺(简称为 UF 工艺),另一套为生物活性炭和超滤串联工艺(简称为 BAC/UF 工艺),如图 1、2 所示。

超滤工艺采用浸没式超滤和恒水头重力流运行方式。超滤膜组件浸没在膜池中,在膜池与产水箱的水位差作用下产水,作用水头为 40 cm。反洗时,清水池中的反洗泵抽取滤后水进行水力反冲洗,同时利用空压机和安装在膜池底部的曝气头曝气,实现气水联合反冲洗,反冲洗周期为 12 h,冲洗程序为先气冲 1 min,强度为 $45 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (以膜池面积计),再气水联合反洗 1 min,其中气冲强度为 $45 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,水反洗强度为 $60 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。试验采用恒水头方式运行,通过测量通量降低来表征膜污染状况。试验用中空纤维 PVC 复合膜的截留分子质量为 100 ku。膜丝的内径和外径分别为 1.2 和 2.0 mm,公称孔径为 0.02 μm ,单个膜组件有效过滤面积为 10 m^2 。

活性炭滤池采用 DN200 透明 PVC 管,活性炭采用 8×16 目粒状椰壳活性炭,炭层厚度为 1 500 mm,炭层下部设置 300 mm 承托层。采用上向流方式,滤速为 8 m/h,反洗周期为 7 d,反洗程序为先气

洗 2 min,强度为 $12 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,再气水共同反洗 1 min,其中气冲强度为 $12 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,水洗强度为 $5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,最后单独水洗 15 min,强度为 $14 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,气反洗前,降低炭池水位至炭层上 0.2 m。

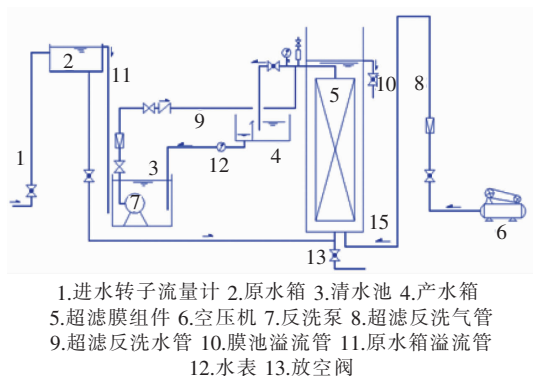


图1 直接超滤试验装置

Fig.1 Schematic diagram of direct UF process

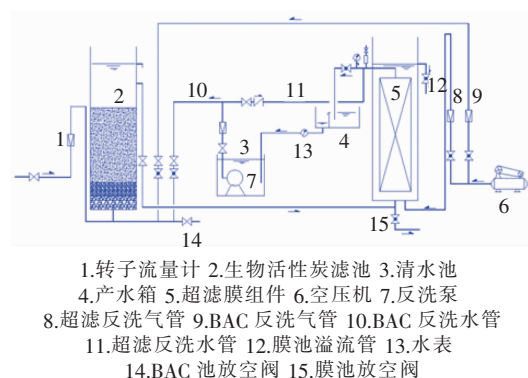


图2 BAC/UF 试验装置

Fig.2 Schematic diagram of BAC/UF process

1.3 分析及测试方法

浊度:哈希 2100Q 便携式浊度仪,量程为 0 ~ 1 000 NTU;pH 值和 DO:WTW Multi3420 多参数水质分析仪;COD_{Mn}:酸性高锰酸钾滴定法;氨氮:纳氏试剂分光光度法,水样预处理采用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤;亚硝酸盐氮:重氮偶合分光光度法,水样预处理采用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤;UV₂₅₄:752N 紫外可见分光光度法,在测定前水样用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。

通量测定时间为每天早上反洗过后,同时记录水温,将所测通量数据标准化为 20 °C 的通量,作出 J/J_0 变化曲线,其中 J_0 为试验开始前测得的纯水通量, J 为试验过程中每天测得的通量。

2 结果与讨论

2.1 对浊度的去除效能

原水平均浊度为 6.63 NTU,UF 工艺出水平均

浊度为 0.07 NTU,平均去除率为 98.59%;BAC/UF 工艺出水平均浊度为 0.06 NTU,平均去除率为 99.07%。两种工艺的出水浊度和去除率几乎没有差别,绝大多数情况下出水浊度均小于 0.1 NTU。

生物活性炭预处理出水平均浊度为 3.12 NTU,平均去除率为 52.89%,预处理并没有提高超滤对浊度的去除效能。暴雨时原水浊度会急剧升高,但出水浊度并没有变化,依然为 0.06 NTU 左右。以上两点可以解释为超滤对浊度的去除主要是靠物理截留,基本不受滤前水浊度变化的影响,在一定浊度范围内,超滤膜优异的截留性能能够保证对浊度的高效去除,出水浊度稳定,但去除率受到原水浊度变化的影响,因为出水浊度基本不变,所以原水浊度升高时,去除率也升高。

2.2 对 UV₂₅₄ 的去除效能

两工艺对 UV₂₅₄ 的去除效果比较见图 3。

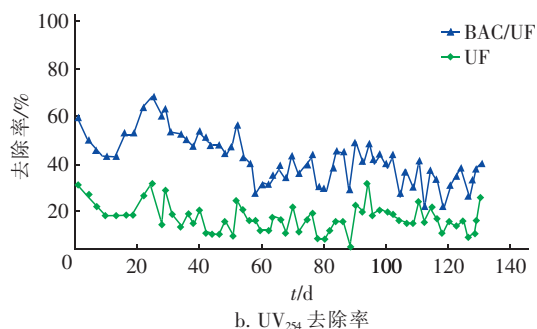
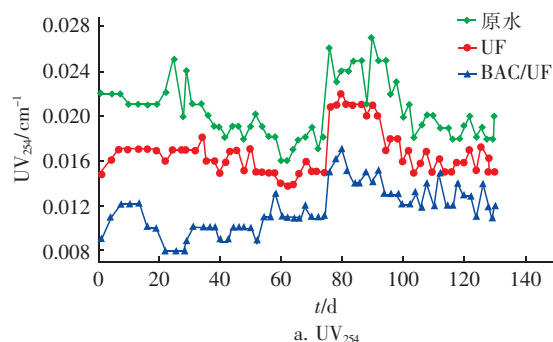


图3 BAC/UF 和 UF 工艺对 UV₂₅₄ 的去除效能

Fig.3 Removal of UV₂₅₄ by BAC/UF and UF process

原水 UV₂₅₄ 值为 $0.016 \sim 0.027 \text{ cm}^{-1}$,平均值为 0.020 cm^{-1} ,BAC/UF 工艺在试验前期对 UV₂₅₄ 的去除率较高,随着试验的进行,去除率有所下降,出水 UV₂₅₄ 为 $0.008 \sim 0.017 \text{ cm}^{-1}$,平均值为 0.012 cm^{-1} ,平均去除率为 41.81%。分析认为,生物活性炭滤池对 UV₂₅₄ 的去除是活性炭吸附和生物降解双重作用的结果,而 UV₂₅₄ 代表了水中含有的腐殖酸类、木

质素、单宁酸及各种芳香族化合物等不饱和有机物,其生物降解性能较差^[8]。试验前期活性炭吸附性能强,所以去除效果好;试验后期,活性炭吸附趋近饱和,活性炭滤池的整体吸附能力有所下降,虽然生物降解能力有所增强,但是不足以抵消吸附能力降低带来的影响,所以对 UV_{254} 的去除率有所下降,进而导致 BAC/UF 工艺的去除率降低。UF 工艺对 UV_{254} 的去除效能在整个试验期间虽有波动,但去除率并无显著变化。UF 工艺出水 UV_{254} 为 $0.015 \sim 0.022 \text{ cm}^{-1}$,平均值为 0.017 cm^{-1} ,平均去除率为 17.74%,增加了生物预处理的 BAC/UF 工艺对 UV_{254} 的平均去除率比 UF 工艺提高了 24.07%。

在第 74~88 天,因为暴雨造成原水的 UV_{254} 值增高,最高值达到了 0.027 cm^{-1} ,两种工艺的出水 UV_{254} 值也随之增高,这表明,两种工艺抗 UV_{254} 冲击的能力较弱,可能是因为降雨冲刷增加的 UV_{254} 中既有大分子物质,也有小分子物质,其中小分子物质不能被有效去除,透过膜后造成超滤出水 UV_{254} 值的升高。

2.3 对 COD_{Mn} 的去除效能

原水 COD_{Mn} 为 $1.74 \sim 2.73 \text{ mg/L}$,BAC/UF 工艺出水 COD_{Mn} 为 $1.16 \sim 1.70 \text{ mg/L}$,平均去除率为 35.38%,其中,生物活性炭单元的平均去除率为 21.98% (见图 4)。王琳等^[9,10]采用生物活性炭工艺净化饮用水,正常运行时对 COD_{Mn} 的去除率在 20% 左右,和本试验结果相符。分析去除率较低的原因,一方面可能是原水中有有机物较少,在活性炭滤池中无法聚集生长大量的微生物,且贫营养的原水水质还影响微生物的活性;另一方面,原水中的有机物以腐殖质类为主,可生化性较差。但是,在饮用水处理中,更多的试验研究和实际工程应用的是臭氧/生物活性炭工艺,臭氧预氧化能够将大分子有机物分解为小分子有机物,增加其在活性炭池中的吸附和生物降解效果,使得组合工艺对 COD_{Mn} 的去除率可达 50% 以上^[11,12],若单独的生物活性炭不能达标可考虑增加臭氧预氧化,本试验考虑到原水中有有机物含量较低且投加臭氧的费用较高、维护难度较大,故未采用。

UF 工艺出水 COD_{Mn} 为 $1.32 \sim 2.23 \text{ mg/L}$,平均去除率为 21.06%,直接超滤的效果同生物活性炭预处理效果相当,超滤去除的是分子质量较大的有机物,对小分子有机物的去除效果较差。

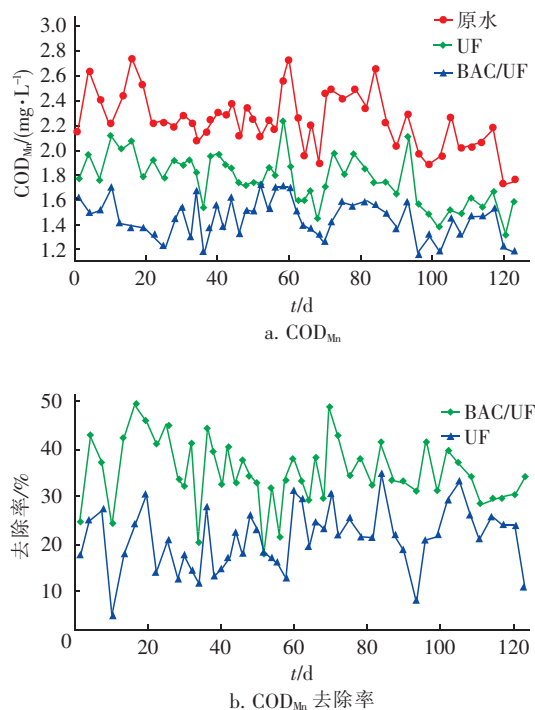


图4 BAC/UF 和 UF 工艺对 COD_{Mn} 的去除效能

Fig.4 Removal of COD_{Mn} by BAC/UF and UF process

2.4 对氨氮的去除效能

原水氨氮为 $0.023 \sim 2.143 \text{ mg/L}$,平均为 1.168 mg/L ,BAC/UF 工艺出水氨氮为 $0 \sim 0.577 \text{ mg/L}$,平均为 0.050 mg/L ,平均去除率为 96.54% (见图 5)。试验开始阶段 BAC/UF 工艺出水氨氮浓度不稳定,在反洗结束后的过滤初期会出现出水氨氮浓度突然升高,分析认为:一方面试验开始阶段硝化细菌在活性炭上的附着性不足,另一方面可能是反冲洗时气洗时间较长,冲洗水排放时造成硝化细菌的大量流失,导致出水氨氮浓度有所升高,后期调整反洗冲洗强度和一段时间后,出水氨氮基本小于 0.02 mg/L ,最后的一次出水氨氮突跃是因为进水氨氮突然增加到 2.143 mg/L ,远大于平时 1.2 mg/L 的均值,且本试验无曝气设施,负荷冲击和溶解氧不足共同导致出水氨氮浓度超标,达 0.577 mg/L 。当进水氨氮不大于 1.5 mg/L 时,均可保证出水氨氮小于 0.5 mg/L ,其中绝大多数时间小于 0.1 mg/L 。

UF 工艺对氨氮的去除率较低,在试验前期平均去除率只有 5.47%,后期有较大提升,达到了 38.48%。分析认为前期的氨氮去除主要是靠超滤膜的截留作用,而氨氮主要是以离子形态存在,除了吸附在颗粒物上被超滤膜截留外,大部分都透过超

滤膜到出水中,所以去除率很低,试验后期,在超滤膜表面逐渐形成生物膜,其中含有大量的硝化细菌,生物作用使氨氮的去除率得到较大幅度的提高。在后期溶解氧由进水的 7.82 mg/L 降低到出水的 5.58 mg/L, pH 值由 7.79 降低到 6.78,也可以说明膜池中发生了硝化作用。

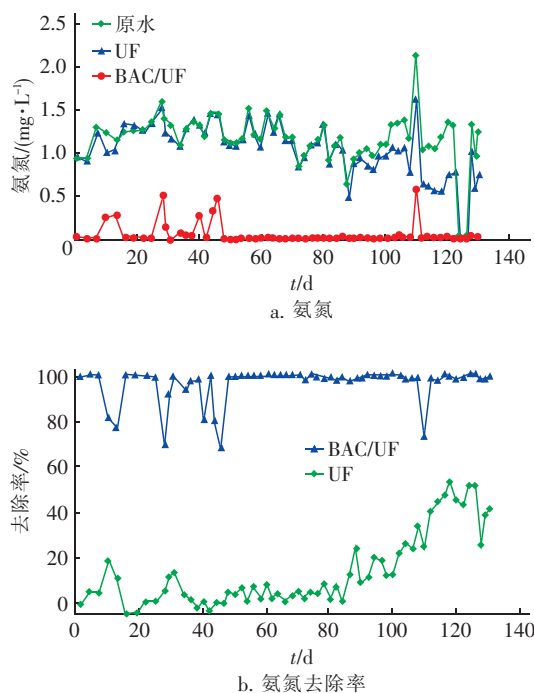


图5 BAC/UF 和 UF 工艺对氨氮的去除效能

Fig.5 Removal of ammonia nitrogen by BAC/UF and UF process

生物活性炭预处理出水氨氮为 0 ~ 0.589 mg/L, 平均为 0.065 mg/L, 平均去除率为 94.39%。试验表明, BAC/UF 工艺对氨氮的去除主要是靠生物活性炭中微生物的作用。

2.5 对亚硝酸盐氮的去除效能

原水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为 0.002 ~ 0.008 mg/L, 平均为 0.005 mg/L, BAC/UF 工艺出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为 0 ~ 0.341 mg/L, 平均为 0.015 mg/L。刚开始运行时出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度较高, 最高达到了 0.341 mg/L, 这是因为试验开始之前生物活性炭池进水为水库原水, 其氨氮浓度较低, 导致活性炭滤池中的硝化菌生物量较少, 在运行开始阶段不能将氨氮亚硝化产生的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 完全氧化。随试验的进行, 硝化菌逐渐累积, 试验中后期出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度可保持在 0.01 mg/L 以下, 绝大多数时间小于 0.001 mg/L, 当原水氨氮浓度突然升高时, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度会略有上

升, 但是除试验开始几天外, 其他时间均可满足《生活饮用水卫生标准》要求。

UF 工艺出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在 0.003 ~ 0.031 mg/L 之间波动, 平均值为 0.011 mg/L, 较进水浓度有所增加, 这是因为氨氮氧化产生的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 没有被完全氧化为硝酸盐氮。开始运行时出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度和原水相当, 随试验的进行, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐渐增加, 然后又逐渐降低, 说明在超滤膜表面发生了硝化菌逐渐富集的过程, 但是其数量和活性还不足以充分氧化 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 所以出水中还含有少量的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 且比原水浓度稍高, 即当原水中含有较高浓度的氨氮时, UF 工艺对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除效能为负, 但在整个试验过程中, 产水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度远低于标准值。

2.6 生物活性炭工艺对超滤膜污染的影响

试验过程中, 超滤系统采用恒水头方式运行, 通过测量膜通量的变化考察膜污染程度。图 6 给出了 UF 工艺和 BAC/UF 工艺连续运行 90 d 的膜通量变化曲线。

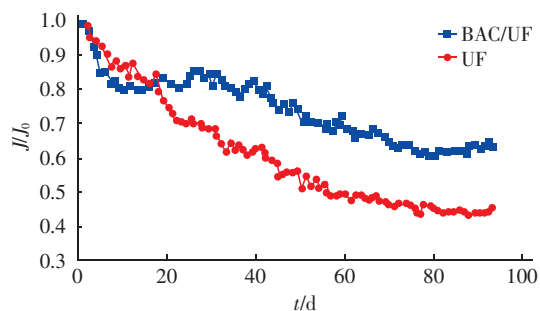


图6 BAC 对超滤膜污染的影响

Fig.6 Influence of BAC on membrane fouling

UF 工艺的膜通量由初始的 16.57 L/(m² · h) 降低到末期的 7.54 L/(m² · h), 降低了 54.48%, BAC/UF 工艺的膜通量由初始的 14.70 L/(m² · h) 降低到末期的 9.34 L/(m² · h), 仅降低了 36.47%。由此可见, 生物活性炭预处理有效缓解了超滤膜污染。关于 BAC 预处理缓解膜污染的原因可以从污染物负荷的角度探讨。首先, 水中溶解性天然有机物是产生膜污染的重要因素^[13], 活性炭的吸附作用以及炭上微生物的降解作用可以降低膜池进水的有机物含量, 从而减轻膜污染; 其次, BAC 具有深床过滤作用, 能够去除原水中部分颗粒物和胶体物质, 降低膜表面的污染物负荷; 第三, BAC 能够去除原水中的氨氮, 减少膜池中硝化细菌的增殖, 减轻膜表面

的微生物及微生物胞外有机物的污染。由于试验中未对微生物胞外聚合物进行检测,因此关于BAC是否存在微生物胞外聚合物释放及其对膜污染的影响还需进一步研究。

3 结论

① BAC/UF工艺出水平均浊度为0.06 NTU,去除率为99.07%;UF工艺出水平均浊度为0.07 NTU,去除率为98.59%,两种工艺对浊度都具有优异的去除效能。

② BAC/UF工艺对 UV_{254} 、 COD_{Mn} 和氨氮的平均去除率分别为41.81%、35.38%、96.54%,UF工艺相应的去除率分别为17.74%、21.06%、38.48%(后期稳定时),生物活性炭预处理显著提高了对有机物和氨氮的去除效能。

③ 至末期BAC/UF工艺的膜通量下降了36.47%,而UF工艺的膜通量下降了54.48%,生物活性炭预处理有效改善了膜污染状况,可能原因在于预处理减少了膜池进水的有机物、颗粒物及胶体物质含量,从而减轻了膜污染。

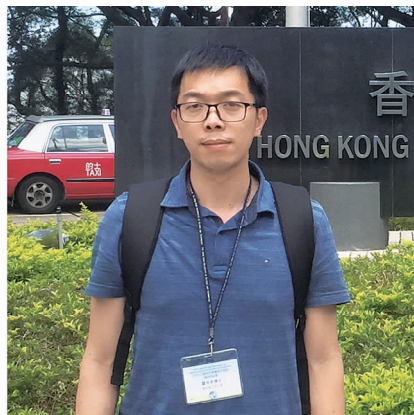
④ 对于偏远农村地区或存在优质水源的城镇,当水源污染物以浊度、天然有机物、病原微生物及氨氮为主时,建议采用生物活性炭和超滤组合工艺,实现优质供水。

参考文献:

- [1] 李圭白,田家宇,齐鲁. 第三代城市饮用水净化工艺及超滤的零污染通量[J]. 给水排水,2010,36(8):11-15.
- [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] 张晓岚,李玉仙,柴文,等. 炭砂过滤单元对超滤膜阻力的影响研究[J]. 中国给水排水,2016,32(21):45-49.
- [4] Chen Y, Dong B Z, Gao N Y, et al. Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane[J]. Desalination, 2007, 204(1/3):181-188.
- [5] 董秉直,曹达文,范瑾初. 粉末活性炭-超滤膜处理

黄浦江原水的研究[J]. 上海环境科学,2003,22(11):731-733.

- [6] 许嘉炯. 生物活性炭深度处理工艺的系统选择和应用[J]. 给水排水,2012,38(9):33-37.
- [7] 刘振江,安沁生,潘耀祖,等. 北方城市水库水季节性氨氮增高原因分析与对策[J]. 给水排水,2006,32(3):23-26.
- [8] 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.
- [9] 王琳,王宝贞,王欣泽,等. 活性炭与超滤组合工艺深度处理饮用水[J]. 中国给水排水,2002,18(2):1-4.
- [10] 胡常浩,李少文,陆少鸣. 上流式曝气生物活性炭滤池用于给水深度处理的启动[J]. 水处理技术,2012,38(3):71-74.
- [11] 董艳红,王立军,闫钰,等. 臭氧/生物活性炭工艺深度处理微污染原水中试[J]. 中国给水排水,2013,29(9):45-48.
- [12] 张晓健,廖晓斌,丁根宝,等. 上向流 O_3 -BAC工艺处理微污染湖泊水研究[J]. 给水排水,2014,40(S1):1-6.
- [13] Lee E K, Chen V, Fane A G. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration—effect of membranes and operation modes[J]. Desalination, 2008, 218(1/3):257-270.



作者简介:瞿芳术(1984-),男,福建宁德人,工学博士,副教授,从事膜法水处理技术与工艺研究。

E-mail: qufangshu@163.com

收稿日期:2017-01-16