

两级 PAC/DMF 工艺的有机物与能源回收潜力分析

李 莎^{1,2}, 胡以松^{1,2}, 杨 媛^{1,2}, 王晓昌^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055; 2. 国家城市非传统水资源开发利用国际科技合作基地, 陕西 西安 710055)

摘 要: 构建一种新型两级活性炭/动态膜过滤(PAC/DMF)复合工艺并用于城市污水的资源化处理,考察了动态膜的过滤性能、对有机物的浓缩特性以及浓缩液的产甲烷潜力。结果表明, PAC/DMF 反应器可在高通量[50~60 L/(m²·h)]、低 TMP(<15 kPa)条件下长期稳定运行;单周期运行结束后可有效富集有机物至浓缩液中,一级浓缩液筛分前的 COD 在 3 500 mg/L 左右,经筛分后 COD 在 1 700 mg/L 左右,二级浓缩液筛分后的 COD 在 1 100 mg/L 左右;第一级动态膜反应器浓缩液可作为厌氧消化基质,具备良好的产甲烷潜力,浓缩液筛前、筛后以及筛后沉淀作为基质的产甲烷潜能分别约为 195、215 及 271 mLCH₄/gCOD。

关键词: 活性炭; 动态膜; 能源回收; 产甲烷潜力

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)03-0018-05

Potentials of Organics and Bioenergy Recovery by Applying a Novel Two-stage Powdered Activated Carbon and Dynamic Membrane Filtration (PAC/DMF) Process

LI Sha^{1,2}, HU Yi-song^{1,2}, YANG Yuan^{1,2}, WANG Xiao-chang^{1,2}

(1. Key Lab of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. International Science & Technology Cooperation Center for Urban Alternative, Xi'an 710055, China)

Abstract: A novel two-stage powdered activated carbon and dynamic membrane filtration (PAC/DMF) system was constructed for domestic sewage treatment. Filtration performance of dynamic membrane, organics concentrating performance and biochemical methane potential of the concentrate were investigated. The results showed that PAC/DMF system could maintain long-term stable operation under the condition of the high flux of 50–60 L/(m²·h) and low TMP of less than 15 kPa. Organics could be effectively enriched into the concentrate after single cycle operation, the COD of the concentrated liquid on the first reactor was about 3 500 mg/L before sieving and 1 700 mg/L after sieving, and on the second reactor was about 1 100 mg/L. The concentrate of the first stage reactor could be a substrate for anaerobic digestion and achieved good performance of gas production. The biochemical methane potential of the concentrated liquid was 195 mLCH₄/gCOD before sieving, 215 mLCH₄/gCOD after sieving and 271

mLCH₄/gCOD after sieving and sedimentation.

Key words: powdered activated carbon; dynamic membrane; bioenergy recovery; biochemical methane potential

现有污水生物处理技术(如传统活性污泥法)能耗高、碳排放量大^[1],且由于有机质矿化和营养物质(氮和磷)去除导致资源与能源回收率低^[2]。因此,在全球能源危机和气候变化的情况下,开发一种具有可持续发展的污水处理新模式尤为迫切,如采用短程处理技术(如物理化学过程)而不是传统的生物手段^[3],在实现污水处理的同时有效回收资源。

基于此,研究者开发各种新型处理方法^[4,5]以减少能耗,实现净产能,回收氮、磷等营养物质,并提出了将有机物浓缩作为提高能源回收效率的预处理手段。为此,笔者构建了一种新型两级活性炭/动态膜复合工艺,用于城市污水的资源化处理,并以有机物浓缩液作为基质研究其产甲烷潜力(BMP)。

1 材料与方法

1.1 两级PAC/DMF工艺

装置采用两级反应器串联而成,具体流程如图1所示。一级和二级反应器均是有效容积为1.1 L(长×宽×高=11 cm×6 cm×38 cm)的长方体有机玻璃装置,设置磁力搅拌设备,转速为150~200 r/min。每个反应器中淹没放置一个动态膜组件,膜组件的有效过滤面积为0.02 m²,双面平板式,有机玻璃支撑框架,膜基材为不同孔径尼龙网(一级和二级膜孔径分别为50和30 μm)。

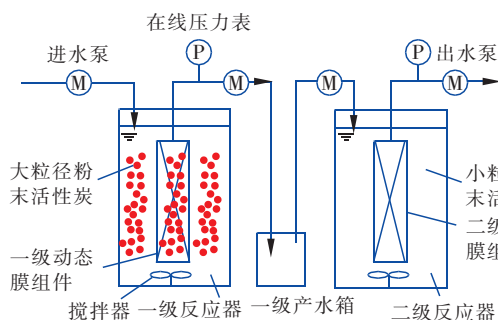


图1 两级活性炭/动态膜过滤反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of two-stage PAC – DMF process

粉末活性炭由上海阿拉丁生化科技公司提供,经过研磨筛分后得到不同粒径的PAC,分别为大粒径粉末活性炭(粒径为100~500 μm)和小粒径粉末活性炭(粒径<100 μm)。反应器通过液位控制器

实现自动进水以维持水位恒定,采用蠕动泵抽吸出水,恒通量运行[设定初始通量为50~60 L/(m²·h)],出水管路上设有压力变送器,连接至无纸记录仪以实时记录跨膜压差(TMP)的变化情况。

设定动态膜运行过程单周期结束的标志如下:①通量衰减到初始通量的80%;②TMP超过15 kPa;③出水浊度迅速持续增加。此时表明动态膜污染已较严重,不能维持正常运行,采用空气反冲洗对膜进行再生,反冲洗时间为2 min,气量为70 L/min,之后采用软刷对膜基材进行刷洗。

1.2 进水水质、厌氧基质与种泥特性

试验所用原水取自西安市某污水处理厂粗格栅前,水样过5 mm筛后用于后续试验,试验期间的水质均值如下:温度为18.9℃,浊度为120 NTU,pH值为8.1,UV₂₅₄为0.24 cm⁻¹,色度为333倍,COD、NH₄⁺-N、TN、TP分别为269.8、24.7、44.1、4.7 mg/L。

种泥取自以厨余垃圾和污泥为共发酵基质的中温发酵罐。三种基质样品分别为第一级反应器单周期运行结束后所产生的浓缩液、对浓缩液进行105 μm过筛处理所得筛后样品以及对筛后样品静置12 h所得底部沉淀。基质的主要特性见表1。

表1 基质与接种污泥的主要特性

Tab.1 Characteristics of substrates and inoculum

项 目	基质			种泥
	筛前	筛后	沉淀	
COD/(mg·L ⁻¹)	4 455	2 122	4 906	
基质添加量/mL	45.5	48.2	45	
接种污泥添加量/mL	4.5	1.8	5.0	
基质 COD 添加量/g	0.20	0.10	0.22	
VS/%	0.35	0.13	0.39	3.77
TS/%	0.48	0.21	0.59	7.04

1.3 分析方法

产气量采用玻璃注射器进行测定;总固体(TS)、挥发性固体(VS)、COD采用标准方法分析^[6];浊度采用浊度计测定;甲烷含量使用气相色谱测定,填充色谱柱固定相进样口温度为130℃,柱箱温度为140℃,TCD温度为160℃,载气为氩气,流速为4 mL/min。

1.4 产甲烷潜力试验

试验在 120 mL 的血清瓶中进行,以两级 PAC/DMF 工艺第一级浓缩液经不同方式处理后所得样品分别作为基质,按负荷为 1 gVS(底物)/gVS(种泥)加入基质和种泥,用氮气对瓶中的空气进行置换 2 min 以保证试验在绝对厌氧的环境中进行。随后将血清瓶置于 35 ℃ 水浴摇床中,10 min 后用针头释放顶空热膨胀产生的压力。采用修正 Gompertz 方程来拟合累积产甲烷曲线^[7]。

2 结果与讨论

2.1 膜过滤性能

一级反应器长期运行结果如图 2 所示。可以看出,经过空气反冲洗可有效再生膜,通量基本恢复至初始值,且前三个周期的 TMP 增长速率基本一致,仅在运行 80 h 后(第四周期)TMP 增长速率有一定上升,这是由于水质波动引起的,前三个周期进水 COD 较低(233.2 mg/L),而第四个周期的进水 COD 较高(343.1 mg/L)。每一周期反冲后,出水浊度均迅速下降,在 1 h 后达到稳定值(<50 NTU),但对比各周期整体出水水质,经反冲后出水浊度有所增高,且稳定出水浊度运行时间随周期数延长而缩短。

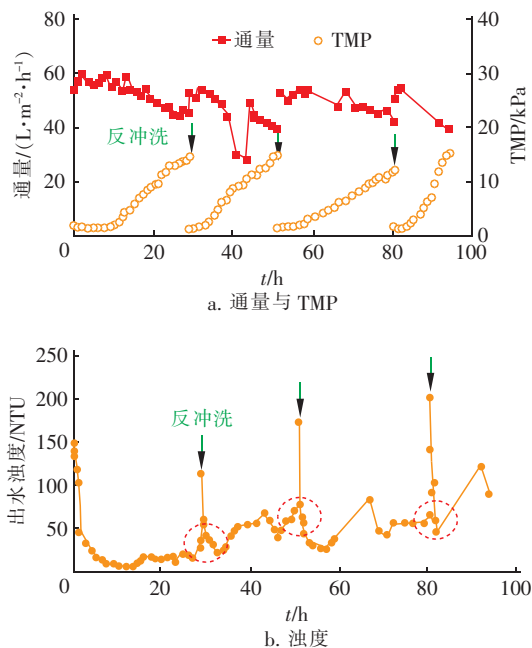


图2 第一级动态膜反应器长期运行时通量、跨膜压差及浊度变化

Fig. 2 Profiles of flux, TMP and turbidity in the first stage reactor during long-term operation

一级反应器的目的,一是提供相对稳定的出

水,避免原水水质波动影响;二是浓缩有机物(主要是颗粒态有机物),用于资源回收。在此基础上,从出水稳定性、TMP 增长速率和运行周期时长等方面均反映出良好的过滤性能。有文献指出单级 DMF 工艺采用双层膜组件(内层为 50 μm 涤纶,外层为 1 μm 孔径聚丙烯布),在未投加 PAC 作为载体的条件下运行 70 h 后 COD 可浓缩至 4 500 mg/L,但跨膜压差在 10 h 内迅速增长至 80 kPa,出水通量为 2 ~ 10 L/(m²·h)^[8]。因此高通量与低 TMP 值使上述过程成本更低,进一步说明了本工艺的优点。

将一级动态膜反应器出水作为二级进水,考察二级动态膜长期运行效果,结果如图 3 所示。可以看出,第一个周期中,动态膜成膜阶段 TMP 增长较快,这是由于此时二级进水浊度较低,进水中多为小分子及溶解性物质,与 PAC 混合附着于膜基材表面后形成较为致密的滤饼,因此 TMP 增长速率大,之后始终维持稳定速率增长。反冲洗后二次成膜时进水浊度增高,起始 TMP 增长较为缓慢,成膜后速率逐渐增大。由出水浊度变化规律可知,第一周期出水在 3 h 后降至 10 NTU 以下,并稳定运行,反冲洗后第二周期仅 1 h 后出水浊度即降至 10 NTU 以下,动态膜形成更为迅速。

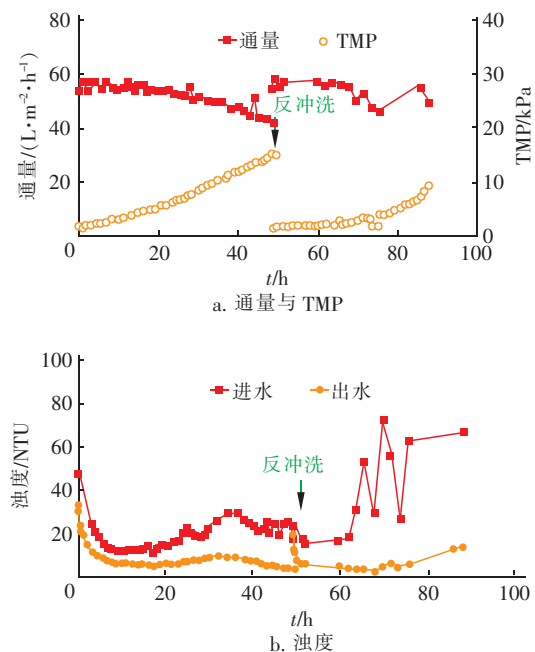


图3 第二级动态膜反应器长期运行时通量、跨膜压差及浊度变化

Fig. 3 Profiles of flux, TMP and turbidity in the second stage reactor during long-term operation

2.2 COD 去除与浓缩效果

一级动态膜反应器单周期结束后,对经空气反冲洗后的浓缩液进行过筛($100\ \mu\text{m}$)处理,回收筛上活性炭等大颗粒物作二次运行使用,单周期浓缩液筛分前的 COD 在 $3\ 500\ \text{mg/L}$ 左右,经筛分后降至 $1\ 700\ \text{mg/L}$ 左右。因各单周期有机物浓缩特性相似,取第一周期数据(见表 2)进行 COD 物质平衡分析(为排除 PAC 对 COD 测定的影响,浓缩液的 COD 值以筛后计),在进行物料平衡时,将累积进水 COD 分别减去累积出水 COD 和浓缩液 COD 的差值作为反应器中有机物矿化及筛分造成的损失。

表 2 单周期有机物浓缩特性

Tab. 2 Organic concentrating performance during one filtration cycle $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	进水	一级		二级	
		出水	浓缩液	出水	浓缩液
数值	179.1	75.3	1 730.5	36.1	1 038

两级动态膜反应器浓缩过程中 COD 的物质平衡见图 4,可知两级动态膜反应器单周期运行 24 h 内,富集了 59% 的进水有机物到浓缩液中,19% 随出水流失,存在 22% 的损失。有机物随出水流失主要原因为动态膜形成前期,膜组件截留能力差,故需要对动态膜进行成膜速率方面的优化。

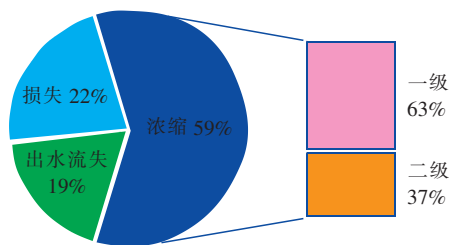


图 4 两级动态膜反应器浓缩过程 COD 物质平衡分析

Fig. 4 Material balance of COD in two-stage PAC - DMF process

2.3 产甲烷潜力分析

不同基质厌氧消化的累积产甲烷量经修正 Gompertz 方程^[7]拟合后见图 5。经过 18 d 厌氧消化反应,筛前、筛后及筛后沉淀作为基质的产甲烷潜能分别为 194.7 、 215.5 及 $271.2\ \text{mLCH}_4/\text{gCOD}$,最大产甲烷速率分别为 23.1 、 25.5 、 $32.7\ \text{mLCH}_4/(\text{gCOD} \cdot \text{d})$,延滞期分别为 1.5 、 1.6 和 $1.3\ \text{d}$,拟合曲线的 R^2 分别为 $0.997\ 6$ 、 $0.998\ 5$ 、 $0.998\ 3$,说明产甲烷过程均可较快开始,未有明显抑制作用。Cho 等^[9]曾

测得混合餐厨垃圾发酵的甲烷产量高达 $472\ \text{mLCH}_4/\text{gVS}$,与文献中类似研究结果相比,本试验数据偏低,其原因在于浓缩液中有机物浓度较低,仍需优化工艺继续提高浓缩液的有机物含量。浓缩液筛分前单位 COD 甲烷产量略低于筛分后,是由于筛分前浓缩液中 PAC 的存在降低了有机质组分含量,对厌氧消化造成影响。由图 5 可知,筛后沉淀物的发酵产气效果最佳,然而综合考虑工艺的可行性,经筛分回收 PAC 后的筛后浓缩液是可以作为厌氧消化的基质的,既有效回收了 PAC,浓缩液也具有资源化利用价值。

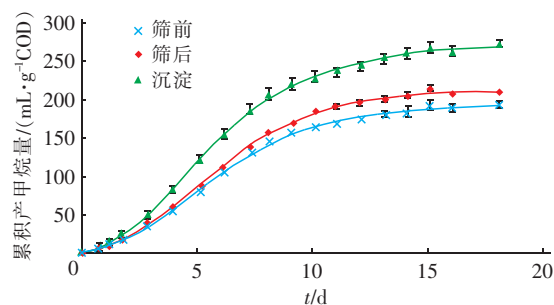


图 5 不同基质厌氧消化过程的实际累积产甲烷量与修正 Gompertz 方程拟合曲线

Fig. 5 Cumulative methane productions and modified Gompertz equation fitting curves for anaerobic digestion of different substrates

3 结论

① 两级 PAC/DMF 工艺长期运行结果表明,第一级反应器单周期运行结束后浓缩液中 COD 可达 $3\ 000\ \text{mg/L}$ 以上,第二级反应器出水有机物含量低且富含氮、磷等营养物质,适合农业或园林灌溉。

② 两级动态膜反应器单周期运行 24 h 后可富集进水中 59% 的有机物,基本实现有机物“有效浓缩”,但仍需对动态膜进行成膜速率方面的优化,以减小有机物随出水流失比例。

③ 一级反应器浓缩液筛分前后以及筛后沉淀的产甲烷潜力不同,综合产气效果以及实际操作条件,选择筛后浓缩液作为厌氧消化基质最佳,既回收了 PAC,又具备良好的产甲烷潜力。

参考文献:

- [1] Jin Z, Gong H, Wang K. Application of hybrid coagulation microfiltration with air backflushing to direct sewage concentration for organic matter recovery[J]. J Hazard Mater, 2015, 283: 824 - 831.

- [2] Ma J, Wang Z, Xu Y, *et al.* Organic matter recovery from municipal wastewater by using dynamic membrane separation process[J]. *Chem Eng J*, 2013, 219: 190 – 199.
- [3] Rulkens W. Increasing significance of advanced physical/chemical processes in the development and application of sustainable wastewater treatment systems[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2008, 2: 385 – 396.
- [4] Jin Z, Gong H, Temmink H, *et al.* Efficient sewage pre-concentration with combined coagulation microfiltration for organic matter recovery[J]. *Chem Eng J*, 2016, 292: 130 – 138.
- [5] McCarty P L, Bae J, Kim J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer—Can this be achieved? [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(17): 7100 – 7106.
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] Van Ginkel S, Sung S, Lay J J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4726 – 4730.
- [8] Gong H, Wang X, Zheng M, *et al.* Direct sewage filtration for concentration of organic matters by dynamic membrane [J]. *Water Sci Technol*, 2014, 70: 1434 – 1440.
- [9] Cho J K, Park S C, Chang H N. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes[J]. *Fuel & Energy Abstracts*, 1995, 36(3): 245 – 253.



作者简介: 李莎(1992 –), 女, 陕西宝鸡人, 硕士研究生, 研究方向为膜法污水处理与资源化技术。

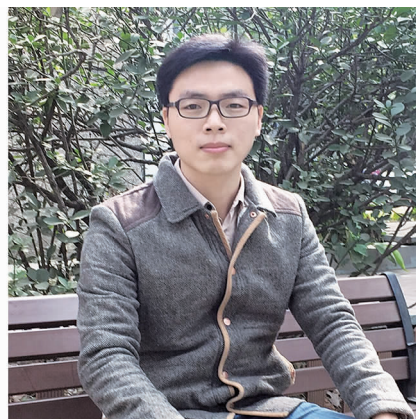
E-mail: lililimomos@163.com

收稿日期: 2017 – 09 – 20

(上接第17页)

124 – 128.

- [3] 岳思阳, 张爱红, 谢鹏超, 等. 紫外/PS、紫外/H₂O₂ 降解 2 – MIB 和土臭素对比[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(19): 6 – 9.
- [4] Xie P, Guo Y, Chen Y, *et al.* Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants[J]. *Chem Eng J*, 2017, 314: 240 – 248.
- [5] Zuo Y, Zhan J, Wu T. Effects of monochromatic UV-visible light and sunlight on Fe(III)-catalyzed oxidation of dissolved sulfur dioxide [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2005, 50(2): 195 – 210.
- [6] Zhou D, Chen L, Zhang C, *et al.* A novel photochemical system of ferrous sulfite complex: Kinetics and mechanisms of rapid decolorization of Acid Orange 7 in aqueous solutions[J]. *Water Res*, 2014, 57: 87 – 95.



作者简介: 陈金辉(1993 –), 男, 湖北咸宁人, 硕士研究生, 从事饮用水深度处理及消毒技术研究。

E-mail: 892373340@qq.com

收稿日期: 2017 – 11 – 06