

生物粉末活性炭微过滤法对废水回收的利用

许春生¹,高艳玲²,吕炳南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. 中国环境管理干部学院,河北 秦皇岛 066004)

摘要:基于对生物粉末活性炭(BPAC)微过滤(MF)系统在废水回收和回用中作为非传统工艺的研究作了评估.系统在活性炭质量浓度为 20 g/L,水温 25℃,跨膜压力为 55 kPa 的条件下运行.发现有机去除主要在膜组件发生,这是由粉末活性炭在膜组件发生的累积引起.平均有机去除率为 83%,致使出水 TOC 质量浓度在 1~2 mg/L.在水温为 15℃下该工艺的运行效果没有变差,此时有机去除率为 89.6%.认为较低水温时的高有机去除率主要是因为通过提升跨膜压力至 82 kPa 使膜的渗流速度保持同一大小,微生物的自身分解减少.BPAC-MF 系统对细菌的去除明显.从研究状况下的物料平衡来看,99.999 7%的进水大肠杆菌 Q 从系统中去除.

关键词:生物粉末活性炭;错流过滤;微过滤;细菌去除

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1672-0945(2004)06-0710-05

Study on waste water reclaim with biological powder activated carbon using microfiltration

XU Chun-sheng¹,GAO Yan-ling²,LV Bing-nan¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. Environmental Management College of China, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Evaluation was given on the nontraditional techniques-biological powder activated carbon and micro filtration (BPAC - MF) system in wastewater reclaim. The system is run at the conditions of the density of activated carbon is 20 g/L, the temperature of water is 25℃ and the pressure is 55 kPa. It is found that the organics were mainly removed on membrane equipment. The average organic removal efficiency is 83%, and the TOC of effluent is 1~2 mg/L. Under the temperature of 15℃, the running effect doesn't change and the efficiency is 89.6%. The reason of average organic removal efficiency increase at a lower temperature was that the transmembrane pressure was increased to 82 kPa to keep the membrane pressure penetrate velocity balance and the degradation of bacteria was decreased. The average removal efficiency of bacteria is evident in BPAC - MF. From the equilibrium of materials, 99.999 7% coliform was removed. Especially, coliform can be removed effectively by activated carbon adsorption. Even if the density of activated carbon is 0.55 g/L, after one hour contacted time, the removal efficiency is 99.999%. It is obvious that the removing of bacteria is nonactivated.

Key words: biological powder activated carbon; cross flow filtration; micro filtration; virus removal

由于近代工业化和城市化加速了水环境的污染,造成水资源短缺,废水回收和回用已经成为一

个重要的选择途径.经适当处理和回用,废水可以转变为一种水资源以减少新鲜水的需求量,同时还

收稿日期:2004-09-13.

作者简介:许春生(1969-),男,工学博士,研究方向:水处理.

可减轻环境压力。

依据水回用的目的及所求水质,废水回收的处理工艺是具有选择性的。在丹弗的一个废水回收工程中为了简化回用,甚至将12个单元工艺组合在一起^[1]。通常回收水质以BOD或COD、混浊度、色度、气味、大肠菌群和病原微生物来定义。日益为水和废水处理界所接受的膜分离技术在这些污染物的去除方面显示出良好的性能。孔径为0.03 μm的微滤膜可以去除几乎100%的浊度、99%以上的大肠菌群、至少85%以上的大肠杆菌Q为典型的病原微生物及在pH低于8时75%以上的胡敏素^[2]。一种新的微滤消毒技术表明孔径为0.2 μm的中空纤维聚丙烯膜可以从活性污泥中水中去除所有指示细菌(总大肠菌和粪便链球菌)及自然出现的废水细菌(肠道细菌)。

尽管膜过滤对浊度或胶体颗粒去除良好,它仍有一定局限性:不能去除比其孔径更小的污染物。孔径为0.2 μm的微滤膜可以去除所有的粪便细菌和蛔虫卵。COD和BOD去除率分别可达60%和70%。虽然出水清澈,但色度并没有消除。由于膜的这些缺点,为了膜工艺在废水回收中能够成功应用,需要将其与合适的工艺结合在一起。自从在20世纪60年代活性污泥/超滤组合工艺在生活污水处理中开展以来^[3],处理性能广泛的活性污泥工艺

已经普遍应用于与膜工艺的结合。近来人们将粉末活性炭与超滤或微滤结合以去除天然水中的溶解性有机污染物。因此,从稳定和经济角度出发,这样一个膜工艺与稳定预处理技术的结合在水和废水处理中有广阔前景。

本文将BPAC与错流微滤系统结合,称作BPAC-MF。为了更好的去除含有各种难溶有机物和大肠杆菌Q的综合二次污水中的有机物和细菌,对该系统的性能作了考察。

1 材料和方法

1.1 系统描述

BPAC-MF系统是一个由BPAC和MF组成的混合膜工艺。示意流程图如图1。综合中水由滚轴泵送至BPAC容器并与BPAC混合。基于BPAC的混合物通过膜组件错流过滤后经泵循环。当BPAC混合物流经膜纤维外表面时,滤出水在膜纤维内部收集并汇流在一起形成出水。有机污染物浓度富集的剩余水回流循环至容器。在容器底部设有混合泵用来防止BPAC颗粒沉淀。另外该系统中还设置了为传感器保持容器的恒定水位,容器的有效体积为21.3 L,包括3.7 L的不动体积。如果水位达到了最高极限,进水管上的气阀将自动关闭,进水将通过旁通管返回储水池。

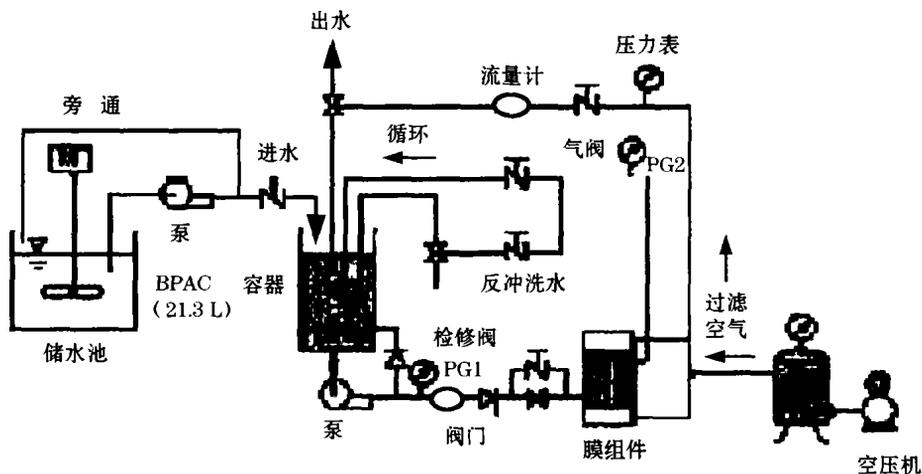


图1 BPAC-MF系统示意流程图

水温为25℃时跨膜压力(TMP)控制在55 kPa。在水温低于15℃的情况下考察BPAC-MF的运行时TMP提升至80 kPa以保持与25℃相同的膜渗透流。膜组件用600 kPa的压缩空气定期反冲洗。冲洗间隔为15~18 min。去除的物质被冲洗出膜组

件并与循环水一起送至BPAC反应器。由于这种膜是疏水性的,因此应在空气反洗后重新润湿膜2~4次以恢复流速。

BPAC由来自用于废水深度处理的生物活性炭填料塔菌种组成。试验所用的生物活性炭为TOYO

cargon BL,呈炭状,一般粒径为 44 μm(325 目).所用膜工艺以 Memtec 澳大利亚公司生产的连续微滤系统为基本元件.膜组件由一 300 串中空纤维聚丙烯膜(内径 310 μm,外径 650 μm)组成,以内径计,这种膜的过滤面积为 0.1 m².膜的孔径为 0.2 μm.

1.2 综合中水

1.2.1 有机组成

表 1 给出了用作 BPAC - MF 系统中进水的综合中水的组成.这一组成显示以 TOC 计的有机质量浓度约为 9.8 mg/L.培养基内所含有的微生物生长所必需的营养来自添加的无机物质.

表 1 综合中水的有机组成

物质	质量浓度/(mg L ⁻¹)
牛肉膏	1.802
蛋白胨	2.703
氨基腐殖酸	4.246
单宁酸	4.175
磷酸基木质酸钠	2.427
磺酸基月桂砷烯钠	0.942
阿拉伯胶粉	4.695
(NH ₄) ₂ SO ₄	7.100
K ₂ HPO ₄	7.000
NH ₄ HCO ₃	19.800
MgSO ₄	0.710
COD _{cr}	17.300
TOC	9.800

1.2.2 大肠杆菌 Q

本试验中以 RNA - F - 特殊大肠杆菌 Q 为典型病菌,因为其物理结构与病原菌非常相似,但对人体健康没有危害.主要微生物为 *Escherichia coli* K12 ,A/ (F⁺),这种微生物用于大肠杆菌 Q 的分析和繁殖. *E. coli* K12 菌群通过接种其菌落至 10 mL 无菌肉汤并在分析前在 37 °C 下培养 3 ~ 4 h. 大约可达 10⁸ ~ 10⁹ cfu/mL.

2 结果与讨论

2.1 有机去除

2.1.1 TOC 去除

BPAC - MF 对 TOC 的去除结果如图 2 示.系统中粉末活性炭的质量浓度为 20 g/L,水温为 25 °C.最初 TOC 可能为粉末活性炭吸附取出,这种吸附容量基本在 1 d 后耗尽,到 20 d,BPAC 容器的 TOC 去除率为 47.4 %,另外的 47.6 %在膜组件中去除,总体去除率为 95 %.在这一阶段,挥发酸质量浓度

逐渐上升至 4.5 g/L,意味着有机物的累积或生物群落生长.然而,自 21 d 到 35 d,BPAC 容器的去除率降至 16.5 %,膜组件截留率升至 70.3 %,总体去除率为 86.8 %.试验运行期间,BPAC 反应器中的 TOC 质量浓度有升有降.尽管 BPAC 反应器质量浓度有所上升,膜组件出水 TOC 相当稳定.认为膜组件的高去除率是由于膜中粉末活性炭的累积.这种固体累积会提高有机物的截留率,从而导致 BPAC 反应器中 TOC 质量浓度升高.另外,反应器中 TOC 质量浓度的上升可能由更稳定有机物如微生物分泌的低分子量的中间产物或释放出的高分子物质.由 TOC 的去除结果可以看出,显然粉末活性炭吸附和生物降解之间有一定的反应.

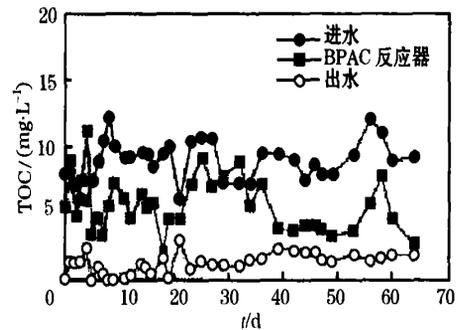


图 2 粉末活性炭 20 g/L、水温 25 °C 时 BPAC - MF 系统中 TOC 去除日观察结果

2.1.2 E₂₈₀ 去除

本文,基于进水的光谱,测定了 BPAC - MF 系统中各阶段水样在波长为 280 nm 的紫外吸收 (E₂₈₀).在这一波长下测出的吸收物质主要为单宁、胡敏素和木质素.图 3 显示了粉末活性炭 20 g/L,水温 25 °C 时 BPAC - MF 系统 E₂₈₀ 去除日观察结果.与 TOC 相比,E₂₈₀ 基本在 BPAC 反应其中得到去除,E₂₈₀ 去除率为 88 %.从 E₂₈₀ 的去除状况来看,该系统中大多数难溶有机物为 BPAC 所捕获,并且在与微生物的进一步接触中得到降解.

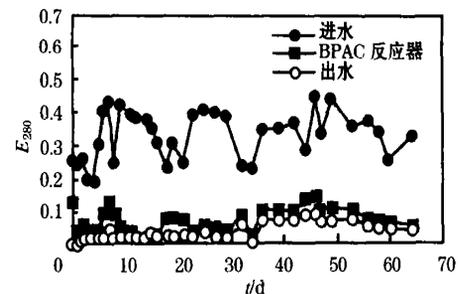


图 3 粉末活性炭 20 g/L、水温 25 °C 时 BPAC - MF 系统 E₂₈₀ 日观察结果

2.1.3 温度影响

在水温低于 15 的情况下考察 BPAC - MF 的运行.微滤的跨膜压力提升至 80 kPa 以保持与 25 时同样的渗滤速度.图 4 给出了水温为 15

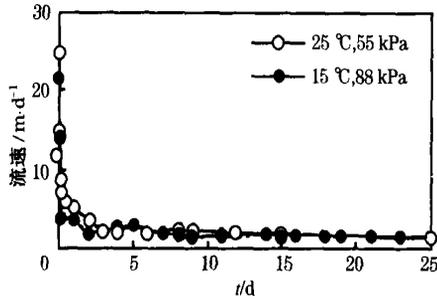


图 4 不同水温及跨膜压力下的渗滤速度比较和 25 ,跨膜压力分别为 80 kPa 和 55 kPa 时的流

速状况.一开始 2 种情况均出现渗滤速度急剧下降,5 d 后流速保持稳定状态,各水温的平均渗速分别为 1.85、1.88 m/d.

图 5 显示了水温为 15 时 TOC 和 E₂₈₀ 的去除情况.看上去此时系统活性炭吸附能力的饱和时间需要更长的时间.运行 15 d 系统达到稳定状态, BPAC 容器去除率为 53%,膜组件去除率为 36.6%,总体去除率为 89.6%.这一结果与水温 25 时几乎相同,虽然 E₂₈₀ 去除几乎不能在 BPAC 容器内完成,只有 48.8%.认为 BPAC 固体颗粒吸附可能受低水温影响.但在累积了活性炭的膜组件中可以全部去除.虽然低水温时膜组件只能累积较少的粉末活性炭,但仍有高有机去除,这是因为自身氧化释放出的稳定有机物质较少.

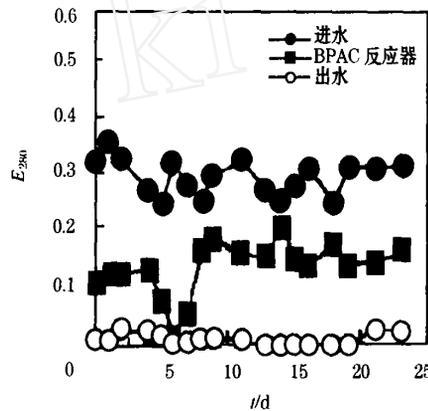
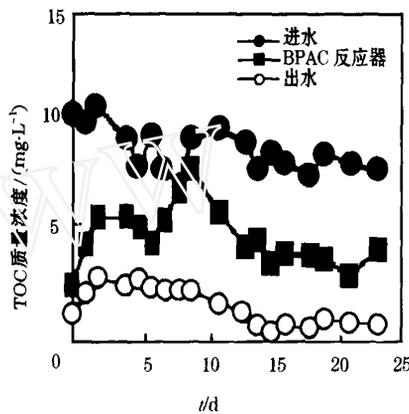


图 5 水温 15、粉末活性炭质量浓度为 20 g/L 时 TOC 和 E₂₈₀ 去除情况

2.2 病菌去除

2.2.1 大肠杆菌 Q 吸附

以在不同质量浓度下、粒径为 44 μm 的粉末活性炭来考察大肠杆菌 Q 吸附性.初始质量浓度为 2.8 × 10⁷ pfu/mL.同时在相同条件下做无活性炭的空白试验以矫正大肠杆菌失活带来的误差.如表 2 示,空白试验大肠杆菌 Q 质量浓度为 2.4 × 10⁷ pfu/mL,几乎没有减少.这意味着在与粉末活性炭接触的 1 h 内大肠杆菌没有失活,浓度的减少可能是由于粉末活性炭吸附引起.在粉末活性炭质量浓度为 0.55 g/L 时,在 1 h 的接触时间内 Q 质量浓度降低了 5 个 10 数量级. Ketranakul 和 Ohgaki 也报道了在与活性污泥混合液混合 5 min 后总 Q 的 3~4 个 10 的数量级被吸附或失活.因此,显然大肠杆菌 Q 很容易被粉末活性炭活性污泥的颗粒物吸附.在 0.55 g/L 的质量浓度下粉末活性炭吸

附对大肠杆菌 Q 的去除率为 99.999%.因而,可以用活性炭颗粒吸附去除 BPAC - MF 系统中引入的病菌,再用膜组件截留活性炭颗粒.

表 2 25 时与粉末活性炭接触 1 h 后 Q 质量浓度

PAC / (g L ⁻¹)	大肠杆菌 Q / (pfu mL ⁻¹)
0	2.4 × 10 ⁷
0.04	3.0 × 10 ⁵
0.10	2.1 × 10 ⁵
0.26	2.2 × 10 ⁴
0.36	1.03 × 10 ³
0.55	1.1 × 10 ²

2.2.2 大肠杆菌 Q 在 BPAC - MF 系统中的去除

研究 BPAC - MF 系统以确定其对大肠杆菌 Q 的能力.这一试验分二部分进行:首先在没有难溶有机物如胡敏素、木质素、单宁和阿拉伯胶;然后在

有这些有机物时确定这些物质对系统大肠杆菌 Q 去除的影响。

据报道,病菌去除依赖于其他指标的状况如浊度和微生物^[3]。但在有难处理有机物时,对大肠杆菌 Q 影响不大。通过投加这些有机物,在过滤时 Q 下降了约 1 个 10 数量级。关于大肠杆菌 Q 在 47~56 d 内稳定状态下的物料平衡如图 6 示。如果假设系统进水 1.61×10^{12} pfu/d 为 100%,则可以认为系统中 99.9997% 被去除。这一期间, BPAC - MF 系统主要段持有了 9.4×10^8 pfu。

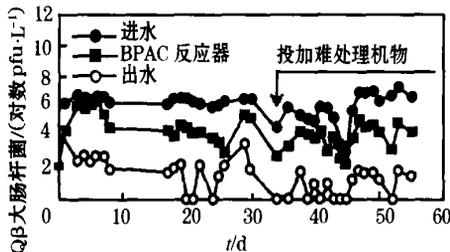


图 6 在 PAC 质量浓度 20 g/L, 水温 25 下对大肠杆菌 Q 去除的每日观察

3 结 语

BPAC - MF 工艺在去除难处理有机物和病菌方面效果良好。系统中粉末活性炭密度为 20 g/L 时稳定状态下平均 TOC 去除率可轻而易举的达到 83%。

(上接 709 页)

菌的最小产生清晰抑菌圈质量浓度 C_{miz} 也是不一样的, C_{miz} 越小代表这种有机化学品的生物毒性越大。因此,在待试有机化学品中, 2,4 - 二氯苯酚对酵母菌的毒性最大, 苯甲醛的毒性最小, 试验结果与文献报道值相符。

3 结 论

1) 通过试验确定了测定酵母菌菌液浊度的最大吸收波长, 并绘制了酵母菌生长曲线。

2) 分析了几种有机溶剂及它们的混合体系对酵母菌的抑制作用, 得出 $V_{\text{二甲亚砜}} : V_{\text{甘油}} = 6.6 : 3.4$ 和 $V_{\text{环己烷}} : V_{\text{油酸}} = 9 : 1$ 两种混合体系对酵母菌是无毒的。应用所筛选出的 2 种混合溶剂进行有机化学品溶解性实验, 最后得出 $V_{\text{二甲亚砜}} : V_{\text{甘油}} = 6.6 : 3.4$ 混合体系是有机化学品对酵母菌毒性检测方法的首选溶剂。

3) 应用二甲亚砜 - 甘油混合体系溶解了几种有机化学品, 并通过检测最小产生清晰抑菌圈质量

BPAC 容器的高 E_{280} 去除率表明难处理有机物质被 BPAC 吸附进而被系统中的微生物降解。水温 15 时 BPAC - MF 运行效果没有变差。在同一渗流速度下, 去除率为 89.6%。

作为典型病菌的大肠杆菌 Q 极易吸附在粉末活性炭上。在粉末活性炭质量浓度为 0.55 g/L (这对于 BPAC - MF 系统是个极高的质量浓度) 时, 接触 1 h 后 Q 去除率为 99.999%。从稳定状态下的物料平衡来看, 大约进水 Q 的 99.9997% 被 BPAC - MF 系统去除。系统中难处理有机物如胡敏素、木质素、单宁和阿拉伯胶对 Q 的去除没有影响, 通过同时投加这些物质大约减少 1 个 10 的数量级。

参考文献:

- [1] LANGLAIS B, DENIS P, TRIBALLEAU S M, *et al.* Test on micro filtration as a tertiary treatment downstream of fixed bacterial filtration [A]. Proc. , IAWPRC, Specialized Conference on Membrane Technology in Waste Water Management [C]. Capetown, 1992.
- [2] FANE A G. On Sensor and Membrane Technology [A]. Proc. of Korea - Australia Joint Symp [C]. Seoul : 1994. 45 - 57.
- [3] SMITH C V, GREGORIO D D, TALCOTT R M. The use of ultra - filtration membrane for activated sludge separation [A]. Presented at 24th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Part 2 [C]. Newyork, 1969. 1300 - 1310.

浓度 C_{miz} 评价有机化学品的毒性, 取得了较好的效果, 为下一步建立 QSAR 模型奠定了基础。

参考文献

- [1] OLIVER D, SIGRID J, KARL H B. Toxicity of Diphenylamine and some of its Nitrated and Aminated Derivatives to the Luminescent Bacterium *Vibrio fischeri* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1995, 31 : 149 - 152.
- [2] ANDERS S, Linlin Zhang. Acute Aquatic Toxicity of Protolyzing Substances Studied as the Microtox Effect [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1995, 30 : 283 - 288.
- [3] HSIN - FENG C, SHANG S, QUE H K. EC₅₀ Values in the Microtox Test [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1995, 30 : 120 - 123.
- [4] 周德庆. 微生物学教程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993. 183.
- [5] JAN A, MARTIN B, ANDREAS G, *et al.* Yeast as an Unicellular Model System in Ecotoxicology and Xenobiochemistry [J]. Chemosphere, 1988, 17(8) : 1603 - 1615.
- [6] 中国科学院微生物研究所. 菌种保藏手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1980.