文章编号: 1000-8608(2002)06-0669-05

生物陶粒柱-PAC-MBR 系统处理饮用水研究

张 捍 民[1], 张 兴 文[1], 杨 凤 林[1], 王 宝 贞[2], 刘 毅 慧[1]

(1. 大连理工大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116012;
2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 利用生物陶粒柱和粉末活性炭结合膜生物反应器处理饮用水, 研究表明, 该预处理工艺不仅解决了膜生物反应器氨氮去除不力的弱点, 避免了亚硝酸盐的积累, 而且极大地降低了膜生物反应器的有机负荷. 生物陶粒柱-PAC-MBR 系统高锰酸盐指数平均去除率为76.97%, 氨氮和亚硝酸盐的平均去除率分别达到了95.50%和99.15%; 而预处理工艺还可以减轻浓差极化, 延缓膜污染, 在试验过程中形成的膜孔阻力和滤饼阻力之和比没有预处理的膜生物反应器中超滤膜下降了72%.

关键词: 活性炭/生物陶粒柱; 膜生物反应器
中图分类号: X131 **文献标识码**: A

0 引 言

膜生物反应器在污水处理领域已获得广泛的应用, 而在饮用水处理中还未得到应有的重视. 微滤膜和超滤膜去除细菌、寄生虫和颗粒物质非常有效[1,2], 其对严重威胁到公众健康的致病微生物贾第虫胞囊和隐胞子虫卵囊[3]的去除率分别大于99.9%和99.0%[4,5], 而超滤膜出水中检不出大肠杆菌、贾第虫胞囊和隐胞子虫卵囊[6,7], 从而实现了完全不产生副产物的物理消毒, 大大提高了饮用水的水质安全; 膜生物反应器采用的是动态横向流动操作法, 自身具有一定的抗污染性能, 而且所需操作压力低, 不需进行循环, 从而节省能耗, 在饮用水处理领域中具有广泛的发展前景. 但从以前部分研究可以看出, 单独使用膜生物反应器处理饮用水存在着对有机物去除效果不理想, 不能可靠地保证出水有机物浓度的问题[8], 因此, 净水厂采用膜生物反应器时, 应采用有效去除有机物或可将溶解性有机物转化为固相, 以利于超滤膜充分发挥固液分离作用的预处理工艺. 本文主要探讨将生物陶粒柱和粉末活性炭用于膜生物反应器预处理工艺处理饮用水的试验研究.

1 试验装置及材料

高位水箱有效容积0.5 m^3, 配水平衡箱有效容积0.125 m^3, 主要用于利用浮球阀控制反应器水位. 反应器内径0.1 m, 高1.0 m, 底部装有曝气头, 用以适度搅动中空纤维并使反应器中水混合均匀. 试验中采用深圳新世纪饮水科技有限公司生产的净水器中的中空纤维超滤膜, 膜孔径为0.01 μm. 膜件高0.35 m, 封头直径0.07 m, 中空纤维共2 250根, 膜过滤面积1.24 m^2. 粉末活性炭由山西太原江阳化工厂生产, 碘值为1 030 mg/g, 细度为80%, 可通过200目筛网. 页岩陶粒由山东省淄博市博山陶粒厂提供, 陶粒粒径2～5 mm, 填料总体积4.8 L. 空压机曝气, 生物陶粒柱中气水体积比为1∶1, 膜生物反应器中曝气强度为0.1 m^3/h. 见图1.

2 试验方法

取水库水, 粗滤后作为试验用原水. 生物陶粒柱采用充氧自然挂膜方式, 启动时间为9月中旬. 采用恒温器对生物陶粒柱加热, 恒温25 ℃. 20 d后称取5 mL的生物陶粒放入含有50 mL无

收稿日期: 2001-12-25; 修回日期: 2002-11-10.
作者简介: 张捍民(1973-), 女, 博士; 杨凤林(1944-), 男, 教授, 博士生导师.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

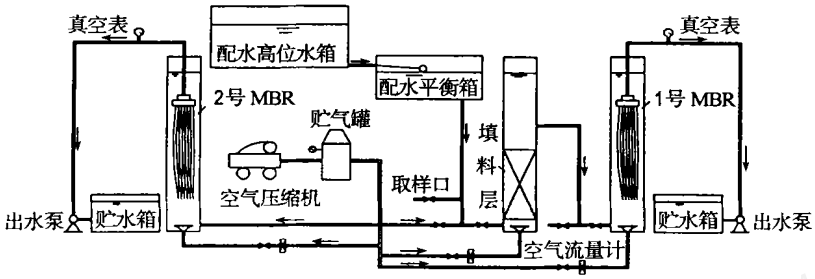


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment unit

菌水的三角瓶中, 加盖无菌胶塞扎紧后, 置于振荡器上振荡 60 min, 振荡频率为 240 次/min, 所得的生物膜悬浮液作为测定活性细菌数目的样品. 测得生物陶粒柱上层陶粒活性细菌数目已达到 4.2 × 10^6 个/cm^3, 认为挂膜结束, 逐渐调整进水流量, 转入正常的稳定运行阶段.

试验中, 生物陶粒柱与膜生物反应器采用串联运行方式, 试验初期不投加粉末活性炭, 在试验进行到第 15 d 时, 粉末活性炭直接加入膜生物反应器中, 使其质量浓度为 250 mg/L, 通过曝气作用保证粉末活性炭与被处理水混合均匀. 粉末活性炭随反应器中浓缩液的排放有部分更新, 处理 1 m^3 水消耗的粉末活性炭约为 1.70 g.

改变膜生物反应器的操作压力, 使出水量始终维持在 2.4 L/h, 生物陶粒柱停留时间为 120 min, 试验连续进行. 另设 2 号膜生物反应器与生物陶粒柱-PAC-MBR 系统并联运行, 以做对比试验研究.

3 试验结果及分析

3.1 高锰酸盐指数去除效果

试验中发现生物陶粒柱-PAC-MBR 系统和 2 号膜生物反应器出水浊度相近, 进水浊度在 0.5 ~ 6.1 NTU 时, 出水浊度均小于 0.1 NTU, 经常低于 Z100A 浊度计的检测极限, 且出水细菌总数均为零. 但二者的高锰酸盐指数去除率存在较大差异, 进水高锰酸盐指数在 4.60 ~ 9.76 mg/L 时, 生物陶粒柱-PAC-MBR 系统出水为 1.44 ~ 1.84 mg/L, 而 2 号膜生物反应器出水在 2.96 ~ 4.96 mg/L.

由图 2 中可以看出, 2 号膜生物反应器的高锰酸盐指数去除率随时间推移有明显的上升, 试验最初 3 d 平均去除率为 22.53%, 试验结束前 3 d 平均去除率增至 52.31%. 认为是随着试验的进行, 反应器中异养菌增殖, 增强了超滤膜去除有机物的能力; 同时浓差极化和膜污染现象的发生, 会造成超滤膜分离范围的改变, 应也是原因之一.

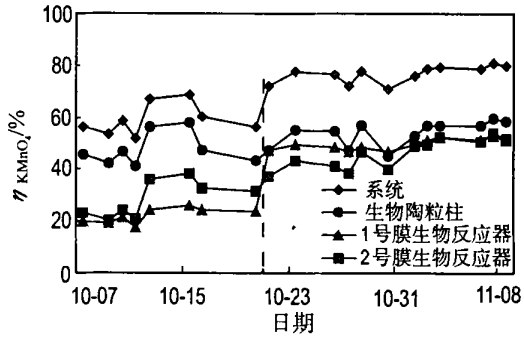


图 2 高锰酸盐指数去除效果

Fig. 2 Performance of permanganate index removal

由于粉末活性炭加入反应器中, 1 号膜生物反应器高锰酸盐指数去除率有了较大的提高, 由平均的 22.14% 增至 49.89%, 可见生物陶粒柱之后的活性炭对进一步降低水中有机物浓度起着补充作用. 生物陶粒柱和粉末活性炭在去除有机物相对分子质量大小以及亲疏水性方面各不相同, 生物陶粒柱还可通过胞外酶的水解作用将部分大分子有机物分解为易于被活性炭吸附的憎水性小分子有机物, 从而使二者对有机物的去除具有互相补充及协同作用, 联合作为膜生物反应器的预处理, 可较大幅度地增强去除有机物的能力; 而膜生物反应器对生物陶粒柱脱落下的生物膜、吸附了大量小分子有机物的粉末活性炭以及大分子有机物的充分截留, 可进一步提高出水水质. 从 2 号膜生物反应器可以看出, 单用膜生物反应器高锰酸盐指数平均去除率为 39.19%, 而生物陶粒柱-PAC-MBR 系统高锰酸盐指数平均去除率为 76.97%.

3.2 UV_{254} 的去除

UV_{254} 的数值代表了水中具有苯环和共轭双键结构的有机物的相对多寡, 可以作为三卤甲烷前体物(THM FP) 的代用参数, 与高锰酸盐指数

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

所代表的具体内涵有一定的区别　在 254 nm 处紫外吸收强的组分, 一般来说相对分子质量较大, 不易生物降解

生物陶粒柱UV_{254}平均去除率为 44. 13%, 减轻了膜生物反应器的进水负荷　生物处理对水中难以生物降解的有机物具有一定的吸附、氧化分解作用, 其中以吸附作用为主　而粉末活性炭的加入, 可进一步加强系统对UV_{254}的去除能力, 系统的UV_{254}去除率由平均的 54. 27% 增至 67. 02%.　2 号膜生物反应器UV_{254}平均去除率为 55. 19%.　可知, 膜生物反应器本身除UV_{254}效果好.　254 nm 处紫外吸收强的物质本身特点决定了其可被超滤膜有效去除

3. 3　含氮污染物的去除

目前我国地面水源中普遍存在着氨氮含量高的问题　氨氮是自养菌繁殖的营养基质, 而且氨氮的存在使消毒过程中氯耗增加, 从而消毒副产物产量增多.　为保证饮用水的微生物安全和毒理学安全, 氨氮的去除是必要的

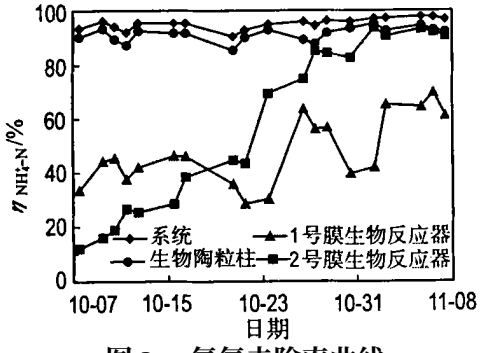


图 3　氨氮去除率曲线

Fig. 3　Ammonia nitrogen removal curves

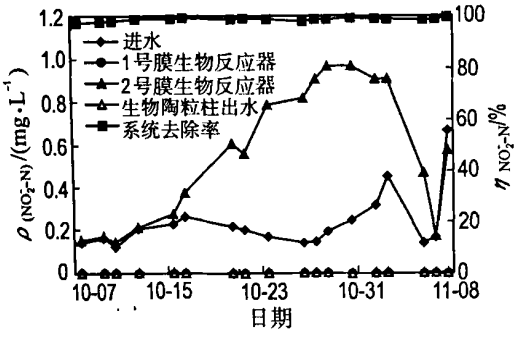


图 4　亚硝酸盐浓度变化

Fig. 4　Variation of nitrite concentration

如图 3、4 所示, 2 号膜生物反应器在试验初期对氨氮的去除效果不佳, 但随着试验的进行, 氨氮去除率逐步升高, 试验结束时, 氨氮去除率已稳定在 80% 以上, 证明在膜生物反应器中, 氨氮的去除关键在于反应器中硝化菌的滋生, 而不是超滤膜的过滤　这样就产生了矛盾, 因为当膜生物反应器对氨氮具有较高较稳定的去除效果时, 超滤膜的膜通量已下降到需要清洗的地步.　硝化菌优先附着于载体上生长[9], 因此, 更易于吸附在超滤膜的表面上生长繁殖　膜面上硝化菌的滋生是去除氨氮的必要条件, 而硝化菌的繁殖不可避免地要污染膜, 因此, 膜生物反应器去除氨氮与尽量延缓膜污染是相抵触的.　而且, 2 号膜生物反应器中出现了严重的亚硝酸盐积累, 最高时达到 0. 91 mg/L.　根据莫诺方程式, 在贫营养的生化反应中, 底物降解速率与底物浓度成正相关, 试验进水氨氮浓度远高于亚硝酸盐浓度, 造成硝酸菌相对于亚硝酸菌增殖滞后, 从而在数量上无法匹配, 而活性炭本身所具有的还原性, 可使部分硝酸盐还原为亚硝酸盐　亚硝酸盐可引起婴儿的氰紫症, 与胺类反应生成的亚硝胺具有致癌、致畸的作用[10], 对人类有极大的危害

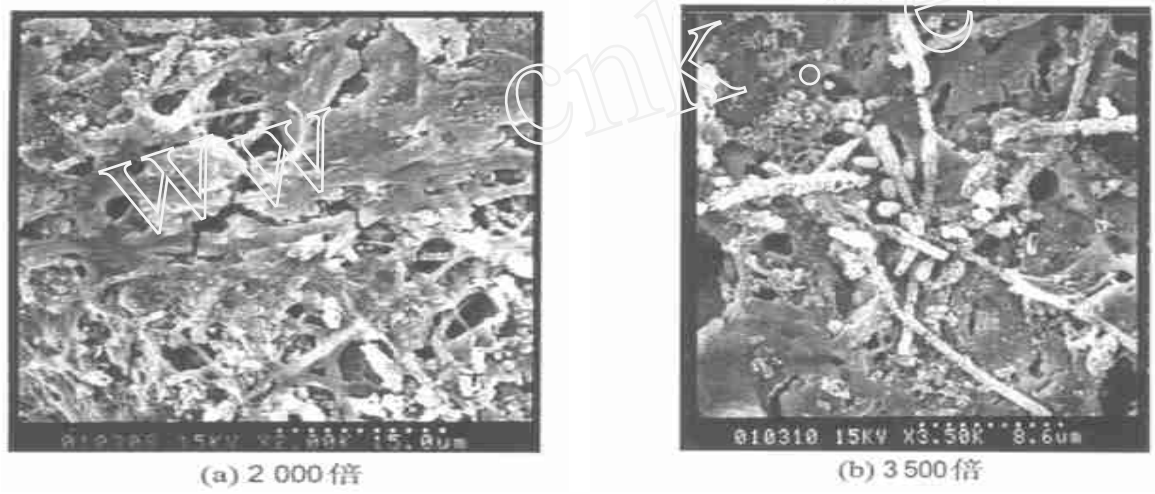
采用生物陶粒柱作为膜生物反应器的预处理工艺可以从根本上解决这个问题　生物陶粒柱对氨氮和亚硝酸盐的平均去除率分别为 91. 51% 和 98. 12%.　生物陶粒柱属于生物膜水处理方法, 生物固体平均停留时间与水力停留时间无关, 适于世代时间长的硝化菌繁衍、增殖; 而作为填料的陶粒具有粗糙的表面和大量直径大于 0. 5 μm 的不规则的孔洞, 有利于硝化菌在陶粒上固定生长, 不易被水冲刷, 从而保持较高浓度　生物陶粒柱进水有机底物含量低, 不会因异养菌的增殖限制自养硝化菌成为优势菌属; 进水的溶解氧浓度低, 在 3～4 mg/L, 生化反应又要消耗溶解氧, 但生物陶粒柱内的曝气作用弥补了所消耗的氧量, 试验期间, 柱内溶解氧含量始终在 4 mg/L 以上; 生物陶粒柱出水 pH 在 7. 5～8. 0, 比进水的 pH 7. 0～7. 7 稍有提高, 是因为生物陶粒柱内曝气作用使原有的CO_2和有机物氧化产生的CO_2不断从水中逸出, 碳酸平衡($CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H^+$)左移, 使由于硝化反应消耗碱度而下降的 pH 上升, 并高于进水　这样较高的溶解氧浓度、较低的进水有机底物浓度、偏碱性的环境, 对硝化菌的生长繁殖十分有利, 因此, 生物陶粒柱对含氮污染物质有较好的去除效果　而 1 号膜生物反应器对生物陶粒柱出水中较低浓度的氨氮和亚硝酸盐有着进一步的去除作用, 使系统的氨氮和亚硝酸盐的平均去除率分别达到了 95. 50% 和 99. 15%.　可见, 生物陶粒柱

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

改善了膜生物反应器对含氮污染物的去除效能, 避免了亚硝酸菌成为优势菌种后出现的亚硝酸盐积累现象

3.4 扫描电子显微镜观察结果

由扫描电子显微镜观察发现, 生物陶粒的大部分表面被生物膜覆盖, 很多孔洞已被填埋. 在未被完全覆盖的陶粒表面, 可以清晰地看到大量的胶质稀薄的丝状菌胶团. 这些丝状菌胶团或延铺在陶粒表面, 或架在孔洞上方, 纵横交错, 无一定之规. 丝状菌胶团在填料的空间可以形成密集的生物网, 有类似"过滤"的作用, 能够提高处理效果. 进水中底物浓度低, 限制了载体表面微生物的大量生长繁殖, 使得陶粒表面并没有完全被生物膜覆盖, 在裸露的陶粒表面和孔洞内部仍有大量散在的丝状菌、球菌、杆菌存在.



(a) 2 000倍 (b) 3 500倍

图 5 陶粒扫描电子显微镜照片

Fig. 5 SEM photograph of ceramic

3.5 超滤膜的清洗

试验结束时, 1 号、2 号膜生物反应器中的超滤膜比流量分别降低了 12.28% 和 33.33%. 将超滤膜取出, 首先用清水冲洗, 然后进行化学清洗. 因化学清洗液温度高有利于清洗[11], 本试验采用 0.3% 的 H_2SO_4 溶液(20 ℃) 来消除由无机物导致的沉淀污染, 0.5% 的 NaClO 溶液(20 ℃) 清除由有机物造成的吸附污染和由微生物繁殖产生的生物污染; 并对浸膜前和浸膜后 0.3% 的 H_2SO_4 化学清洗液进行测定, 表明 1 号膜生物反应器中的超滤膜表面铁、锰附着量分别为 4.63、2.69 mg/m^2, 2 号膜生物反应器中超滤膜的铁、锰附着量分别为 12.24、14.83 mg/m^2, 验证了预处理可极大地减轻超滤膜的沉淀污染. 化学清洗后, 两超滤膜膜通量均基本恢复.

采用达西公式计算超滤膜总膜阻力中的阻力分布[12], 得到两超滤膜的本征膜阻力相同, 膜孔阻力与滤饼阻力之和分别为 0.88×10^{12}/m 和 3.15×10^{12}/m, 即由生物陶粒柱和粉末活性炭作为预处理的 1 号膜生物反应器中超滤膜在试验过程中产生的膜孔阻力和滤饼阻力之和比没有预处理的 2 号膜生物反应器中超滤膜的下降了 72%. 可见, 生物陶粒柱和粉末活性炭用于膜生物反应器的预处理工艺不仅可增强其去除污染物质的能力, 对减轻超滤膜的膜污染、维持高比流量也具有重要作用.

4 结 论

(1) 膜生物反应器除浊度和细菌效果好, 但不能去除有机物和氨氮, 将生物陶粒柱和粉末活性炭用于膜生物反应器的预处理工艺使高锰酸盐指数去除率由 39.19% 增高至76.97%, 氨氮和亚硝酸盐的平均去除率分别达到了 95.50% 和 99.15%. 当进水污染不严重时, 可减少反应器中粉末活性炭的投量, 使系统可针对进水水质作机动灵活的调节.

(2) 利用生物陶粒柱和粉末活性炭作为膜生物反应器的预处理工艺, 使膜表面的铁、锰附着量分别由 12.24、14.83 mg/m^2 降至 4.63、2.69 mg/m^2, 生物陶粒柱-PAC-MBR 系统中超滤膜在试验过程中形成的膜孔阻力和滤饼阻力之和比没有预处理的膜生物反应器中超滤膜的下降了 72%, 表明生物陶粒柱和粉末活性炭作为膜生物反应器的预处理工艺对减轻超滤膜的膜污染, 维

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

持高比流量具有重要作用.

(3) 生物陶粒柱通过微生物的作用充分有效地去除了水中可生物降解的有机物和氨氮, 大大减少了异养菌和硝化菌繁殖的有效基质, 阻止了微生物在配水管道中的繁殖; 活性炭吸附是最有效的控制致突变活性的处理单元; 膜生物反应器对具有强抗氯性原生动物、细菌的有效截留, 可实现完全不产生消毒副产物的物理消毒, 因此其系统出水只需采用少量的与氯消毒相比相对不易产生消毒副产物的氯胺进一步消毒, 以保证一定量的余氯, 就可以保障处理水的微生物安全和毒理学安全.

参考文献:

[1] HAGEN K. Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment[J]. **Water Supply**, 1999, **17**(1): 363-369.

[2] JACANGELO J G, CUMMINGS E W, MALLEVIALLE J, *et al*. Low-pressure membrane filtration for removing Giardia and Microbial indicators[J]. **JAWWA**, 1991, **83**(9): 97-106.

[3] SASAKI T, KOBAYASHI K, HANAMOTO T, *et al*. An optinised water treatment system incorporating protection against cryptosporidium oocysts [J]. **Water Supply**, 2000, **18**(1/2): 422-427.

[4] KARMIA A, VICKERS J C, HARASICK R F. Microfiltration goes Hollywood: the Los Angeles experience[J]. **JAWWA**, 1999, **91**(6): 90-103.

[5] KELLEY W A, OLSON R A. Selecting MF to satisfy regulations[J]. **J AWWA**, 1999, **91**(6): 52-63.

[6] JACANGELO J G, ADHAM S S, LAINE J M. Mechanism of Cryptosporidium, Giardia and MS2 virus removal by MF and UF[J]. **JAWWA**, 1995, **87**(9): 107-121.

[7] HAGEN K. Use of membrane for drinking water treatment[J]. **Water Supply**, 1998, **16**(1/2): 333-335.

[8] 张捍民, 王宝贞. 淹没式中空纤维膜过滤装置去除饮用水中污染物的试验研究[J]. 给水排水, 2000, **26**(6): 28-31.

[9] 王建龙, 吴立波, 钱　易. 复合生物反应器处理废水特性的研究[J]. 中国给水排水, 1998, **14**(2): 29-32.

[10] HISCOCK K M, LLOYD J W, LERBER D N. Review of natural and artificial denitrification of groundwater[J]. **Water Res**, 1991, **25**(9): 1099-1111.

[11] KAIYA Y, ITOH Y, TAKIZAWA S, *et al*. Analysis of organic matter causing membrane fouling in drinking water treatment [J]. **Water Sci Technol**, 2000, **41**(10-11): 59-67.

[12] LI L, GU P, YANG Z Y, *et al*. Research on dosing powdered carbon into membrane bioreactor treating domestic wastewater[A]. **China-Japan International Symposium on Hybrid System Applied to Water Treatment Proceedings**[C]. China: Nankai University, 1999. 101-108.

Study of pollutants removal by biological ceramic column-PAC-MBR system

ZHANG Han-min[1], ZHANG Xing-wen[1], YANG Feng-lin[1], WANG Bao-zhen[2], LIU Yi-hui[1]

(1. School of Environ. Sci. & Eng., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China;
2. School of Muni. & Environ. Eng., Harbin Inst. of Technol., Harbin 150090, China)

Abstract: Biological ceramic column and PAC as the pretreatment of MBR can completely solve the problem of inefficiency in treating the ammonia nitrogen, and it can also avoid the nitrite accumulation, reduce the load of MBR in the treatment of organic matter. In biological ceramic column-PAC-MBR system, the average removal efficiencies of permanganate index, ammonia and nitrite are 76.97%, 95.50% and 99.15% respectively. As pretreatment process PAC adsorption and biological treatment are not only the means of increasing biological stability of drinking water, but also can reduce the concentration polarization, delay the fouling of membrane. In the experimental process, the pore plugging resistance and cake layer resistance can decrease by 72% compared with that of ultrafiltration membrane without pretreatment.

Key words: activated carbon/biological ceramic column; membrane bioreactor

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net