

粉末活性炭回流技术去除原水中氨氮的研究

周 琦^{1,2} 陈 卫^{1,2} 陶 辉^{1,2}

(1 河海大学环境学院, 南京 210098; 2 河海大学现代水处理研究所, 南京 210098)

摘要 将含粉末活性炭(PAC)的沉淀池排泥水回流至原水进水处, 延长 PAC 在系统中的停留时间, 考察系统对氨氮、有机物和浊度的去除效果及去除氨氮的影响因素。结果表明, 在温度为 21~25 °C, 投炭量为 50 mg/L 条件下, 系统第 7~8 天运行稳定, 对氨氮、UV₂₅₄ 和 COD_{Mn} 的去除率分别为 40%、45% 和 60% 左右, 出水浊度在 1 NTU 左右, 活性炭泥的生物量为 130 nmolP/g 左右。当活性炭泥回流比为 6%, 原水 COD_{Mn} 不超过 10 mg/L, pH 为 7~8, 浊度不超过 180 NTU 时, 对氨氮去除效果最好, 为 40%~50%, 可应对原水氨氮浓度小于 1 mg/L 的情况。

关键词 粉末活性炭 回流 氨氮

Study on powdered activated carbon back flow technology in ammonia nitrogen removal from raw water

Zhou Qi^{1,2}, Chen Wei^{1,2}, Tao Hui^{1,2}

(1. College of Environmental Science, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Institution of Modern Water Treatment Research Academy, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: In this paper, the study on back flow of sludge dispersing wastewater containing powdered activated carbon (PAC) from sedimentation tank to raw water entrance to prolong the retention time of PAC in system had been carried out to investigate the influence factors on ammonia nitrogen, organic matter, and turbidity removal in system. The results showed: when the temperature was between 21 °C and 25 °C and the PAC dosage of 50 mg/L, the system operation in the 7th and 8th days was stable and the removal of ammonia nitrogen, UV₂₅₄, and COD_{Mn} were about 40%, 45%, and 60% respectively, the effluent turbidity was about 1 NTU, and the biomass in PAC sludge was about 130 nmolP/g. When the reflux ratio of PAC sludge was 6%, raw water COD_{Mn} was less than 10 mg/L, pH was between 7 and 8, and the turbidity was less than 180 NTU, the ammonia nitrogen removal effect was best, which was between 40% and 50% and could treat the raw water with ammonia nitrogen less than 1 mg/L.

Keywords: Powdered activated carbon; Back flow; Ammonia nitrogen

2008 年, 我国氨氮排放量为 127 万 t^[1], 已成为海河等水系的主要污染物之一。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 对氨氮指标进行了严格规定, 其限值为 0.5 mg/L, 但常规的饮用水处理方法对氨氮的去除效果较差, 去除率一般低于 10%。因此需在饮用水常规处理的基础上增设预处理或深度处理工艺。从目前的研究来看, 生物处理仍然

是较有效的处理方法, 主要技术有生物滤池、生物转盘、生物流化床、生物接触氧化工艺和臭氧—生物活性炭工艺^[2], 对氨氮的去除取得了较为明显的效果。但是, 这些技术应用均需在净水厂兴建大型构筑物, 增加曝气、冲洗、臭氧发生等设备, 投资大、运行费用高, 并且要求水厂具有较高的技术管理水平。粉末活性炭(PAC) 吸附预处理技术作

为最为常用的一种饮用水预处理方法,对于水中的 COD_{Mn} 、消毒副产物前质、微量有机污染物等具有较好的去除效果^[3]。虽然 PAC 对氨氮的吸附能力很差^[4],但其具有较为发达的孔隙结构,可以为微生物的生长提供合适的空间,有利于生物富集^[5]。本研究拟将含 PAC 的沉淀池排泥水回流至进水处,延长 PAC 在饮用水处理系统中的停留时间,完成 PAC 的生物富集作用,考察其对氨氮、有机物和浊度的去除效果及影响因素。

1 试验方法

试验采用六联混凝试验搅拌机模拟水厂的混凝沉淀过程。以长江水为原水,向原水中加入 50 mg/L 的 PAC 并置于混凝试验烧杯中,然后在六联混凝试验仪上以 500 r/min 快速搅拌 30 s ,使之混匀;向其中加入一定量的混凝剂,先以 500 r/min 快速混合 30 s ,再以 250 r/min 的转速搅拌 2 min ,然后以 100 r/min 的转速搅拌 5 min ,再以 50 r/min 慢速搅拌 10 min ,最后静置沉淀 40 min 。沉淀后,虹吸抽取上清液,剩下含有 PAC 的沉淀污泥(炭泥),将炭泥搅拌均匀,根据回流炭泥与全部炭泥的比例,确定回流炭泥中的含炭量,加入原水补足系统中 PAC 量至 50 mg/L ,重复上述混凝沉淀过程,每天重复 4 次。取上清液测定氨氮、 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、浊度等指标;取稳定期的炭泥测定生物量。试验所用混凝剂取自水厂的加药间,为液体聚合氯化铝(Al_2O_3 的质量分数为 10%),投量按水厂实际运行时的投量确定,一般为 $10 \sim 15 \text{ mg/L}$ 。试验期间原水水质见表 1。

表 1 试验期间原水水质

温度 / $^{\circ}\text{C}$	浊度 / NTU	COD_{Mn} / mg/L	UV_{254} / cm^{-1}	TOC / mg/L	氨氮 / mg/L	pH
21~25	41.7~160.0	2.56~3.23	0.042~0.058	2.81~3.89	0.29~0.71	7.78~8.09

浊度采用 Hach 2100N 型台式浊度计测定; UV_{254} 采用紫外分光光度计测定; COD_{Mn} 采用酸性高锰酸钾氧化法测定; NH_3-N 采用纳氏试剂分光光度法测定;炭泥生物量采用磷脂法^[6]测定。

2 结果及讨论

2.1 生物富集过程

2.1.1 氨氮的去除

炭泥回流的生物富集过程对氨氮的去除效果见

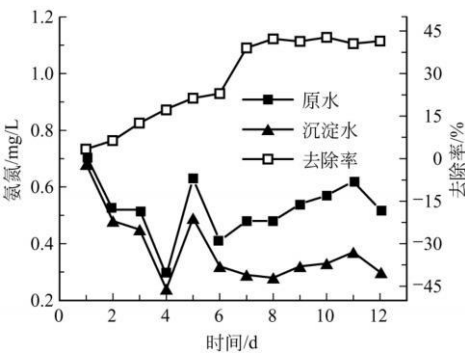


图 1 对氨氮的去除效果

图 1。

由图 1 可以看出,前 7 天氨氮的去除率逐渐增高,至第 7 天对氨氮的去除率接近 40% ,此后,氨氮去除率保持稳定。这主要是由于对本试验而言,氨氮的去除主要是靠微生物的硝化作用。在硝化过程中,氨先被氧化成亚硝酸盐,接着氧化为硝酸盐,这大都是在亚硝化单胞菌和硝化细菌的分别作用下达到的。硝化菌属于自养细菌,其所有种类生长缓慢,平均世代周期都在 10 h 以上,要求在反应器中有较长的停留时间。第 7 天后,在适宜的生长环境下,硝化菌数量已基本稳定,完成生物富集过程,氨氮去除效果稳定。

生物富集过程中进出水亚硝酸盐氮浓度见图 2,可以看出在去除氨氮过程中没有亚硝酸盐氮的积累,亚硝化菌对氨氮有限的转化能力使得硝化菌有能力降解第一步硝化反应产生的亚硝酸盐氮。

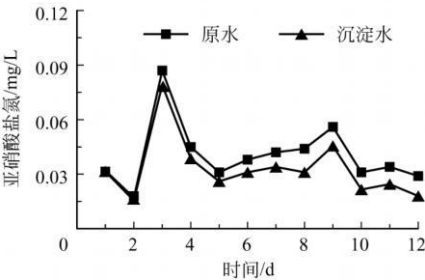


图 2 进出水亚硝酸盐氮浓度变化

2.1.2 有机物的去除

炭泥回流的生物富集过程对有机物的去除效果见图 3。

由图 3 可以看出:

(1) 对 UV_{254} 的去除效果。炭泥回流生物富集

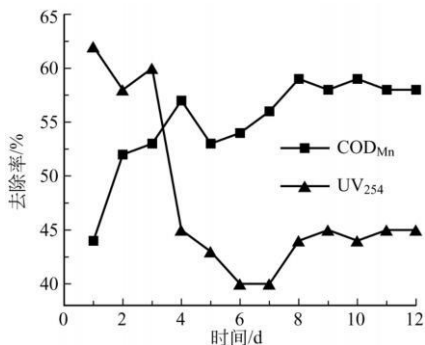


图3 对有机物的去除效果

过程对 UV₂₅₄ 的去除率, 开始几天较高, 第 4 天开始由 60% 降至第 6 天的 40%, 第 8 天后去除率稳定在 45% 左右。这主要是因为该试验中, 对有机物的去除可以从混凝、活性炭吸附及生物降解角度考虑。UV₂₅₄ 代表的是诸如腐殖酸等含有苯环等不饱和键的有机物, 难生物降解。从混凝角度解释, UV₂₅₄ 大多代表腐殖质类的有机物, 这类有机物含有羧基和羟基功能团, 带有负电性, 混凝剂水解形成的带正电的产物是通过电中和作用去除有机物的, 因此混凝对此类有机物的去除效果较好。从活性炭吸附和生物降解角度解释, UV₂₅₄ 代表的有机物可被活性炭吸附而难生物降解。因此当吸附饱和后, 去除效果仅依赖于混凝, 去除率有明显下降, 随后由于排泥后补充新的 PAC, 有一定吸附作用, 去除率又有一些上升, 每天补充炭量一定, 去除率最后达到稳定。

(2) 对 COD_{Mn} 的去除效果。炭泥回流生物富集过程对 COD_{Mn} 的去除率, 前几天逐渐升高, 第 4 天达到峰值后略有下降, 此后稳步升高, 第 8 天后稳定在 60% 左右。这主要是因为从混凝角度解释, COD_{Mn} 代表水中可以被氧化的有机物, 其中有少量的无极性有机物, 其混凝效果不佳。无论是常规混凝还是强化混凝对 UV₂₅₄ 的去除率都明显高于对 COD_{Mn} 的去除率。从活性炭吸附和生物降解角度解释, COD_{Mn} 代表的有机物可被活性炭吸附且其中一部分可被生物降解, 长期运行中对其去除效果稳定。开始阶段主要是混凝和活性炭吸附起主要去除效果, 而后随着生物膜上异养菌的富集, 对 COD_{Mn} 中可生物降解的有机物进一步去除。第 4 天去除率达到最高, 可能是混凝、活性炭吸附和生物降解三者同时作用。而后活性炭部分吸附饱和, 混凝和生物降

解起主要作用, 去除率稳中有升。第 8 天补充新的 PAC, 混凝、活性炭吸附和生物降解三者同时作用, 去除率达到稳定。

(3) 第 2 天, 在 UV₂₅₄ 去除率下降的同时 COD_{Mn} 的去除率上升, 说明第 2 天就有生物降解作用, 存在异养微生物。

2.1.3 浊度的去除

炭泥回流的生物富集过程对浊度的去除效果见图 4。由图 4 可知, 炭泥回流的生物富集过程对浊度的去除效果很好, 出水浊度稳定在 1 NTU 左右。本试验中, 对浊度的去除可从生物处理和排泥水回流角度解释。从生物处理角度解释, 是靠生物吸附和絮凝降解作用, 微生物代谢时分泌出的荚膜、细胞外粘液和多糖类物质使悬浮颗粒粘附在生物膜表面, 成为生物膜的一部分或粘结细小颗粒成为较大的絮体。从排泥水回流角度解释, 由于原水浊度较低, 混凝过程缺乏絮凝核心, 回流排泥水中含有大量的微絮凝颗粒, 可以作为絮凝核心强化混凝。

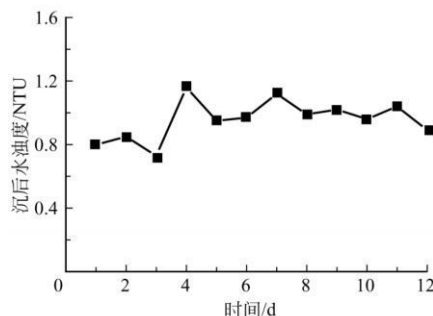


图4 对浊度的去除效果

2.1.4 氨氮去除稳定时炭泥的生物量

由于炭泥难以与其上附着的微生物分离, 故选择磷脂法来测定炭泥上附着的微生物量。取出适量炭泥, 用氯仿、甲醇和水萃取炭泥上微生物的磷脂组分, 消解后测定其磷酸盐含量, 以单位质量炭泥中磷含量 (nmolP/g) 表示炭泥的生物量, 1 nmol 磷约相当于大肠杆菌大小的细胞 10^8 个。氨氮去除稳定时, 炭泥的生物量为 130 nmolP/g 左右。

2.2 炭泥不同回流比对氨氮去除效果的影响

改变炭泥回流比, 补充新炭, 使烧杯中活性炭含量仍为 50 mg/L。炭泥回流比定义为回流炭泥量与进水流量的比值。炭泥不同回流比对氨氮去除效果的影响见图 5。

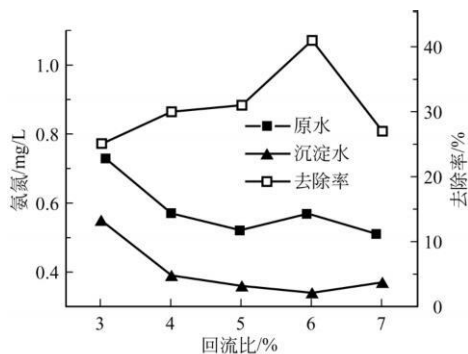


图5 不同炭泥回流比对氨氮去除效果的影响

由图5可以看出,当炭泥回流比为6%时,对氨氮的去除效果最好,达到40%以上。这主要是由于回流比较低时,回流炭泥中的硝化菌数量不够;而当回流比较高时,硝化菌自身的内源呼吸作用产生的剩余污泥不能及时从系统中排出,因此回流比过高或过低均导致对氨氮的去除率不高。在适宜回流比下,氨氮去除率最高,本试验中适宜的回流比为6%。

2.3 原水氨氮浓度对氨氮去除效果的影响

向原水中加入1 g/L的氯化铵,改变原水中的氨氮浓度。原水氨氮浓度对氨氮去除效果的影响见图6。

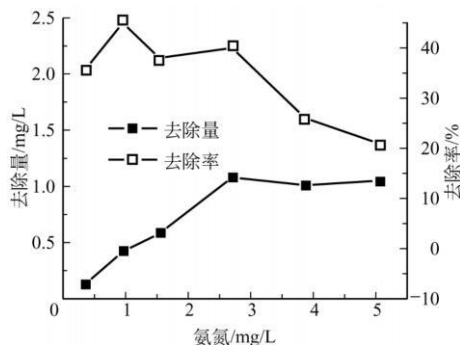


图6 原水氨氮浓度对氨氮去除效果的影响

由图6可以看出,原水氨氮浓度在 ≤ 3 mg/L时,去除量逐渐升高,去除率较高;超过3 mg/L时,去除量保持稳定,在1 mg/L左右,去除率较低。这主要是由于当氨氮浓度小于1 mg/L时,由于缺乏足够的营养物,硝化菌生长繁殖的速度缓慢,生物难以富集,去除量与回流排泥水中的生物量有关,生物量少导致去除量少,而由于原水氨氮浓度低,去除量少,也能保证较高的去除率。当氨氮浓度为1~3 mg/L时,有足够营养,生物量增加,对氨氮的去除

量较大,保证了去除率。研究表明^[7],进水氨氮浓度在较低范围时,水中氨氮浓度增加,则酶促反应速度增加,氨氮的去除量提高。但进水的氨氮浓度达到一定浓度时,反应速度达到最大,氨氮的去除量也就不再增加。当氨氮 > 3 mg/L时,氨氮的去除量较大但不再增加,故不能保证氨氮去除率。根据氨氮的达标要求,可应对原水氨氮 < 1 mg/L的情况。

2.4 原水有机物浓度对氨氮去除效果的影响

向原水中加入1 g/L的腐殖酸,改变原水中的有机物浓度。有机物浓度对氨氮去除效果的影响见图7。

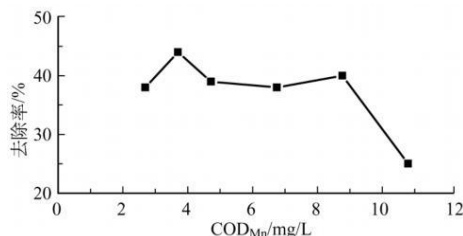


图7 有机物浓度对氨氮去除效果的影响

由图7可以看出,原水 COD_{Mn} 在 < 10 mg/L时,氨氮的去除率都维持在比较高的水平,为40%左右。一般用生物法对水进行处理时,若有机质含量较高,由于异养微生物的比生长率比自养的硝化细菌高至少一个数量级,异养微生物比较容易得到繁殖,限制了硝化细菌的生长,不利于硝化的进行。若水中有机质含量降至一定数量以下,且有一定量的无机碳酸盐的存在,环境因素将十分有利于自养型细菌的生长。此时,氨氮的生物硝化作用是很容易完成的。而原水中 COD_{Mn} 一般不超过10 mg/L,因此对硝化反应的影响很小。

2.5 原水pH对氨氮去除效果的影响

向原水中滴加HCl或NaOH,改变原水的pH。pH对氨氮去除效果的影响见图8。

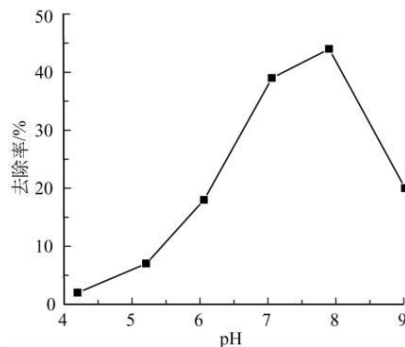


图8 pH对氨氮去除效果的影响

由图 8 可知,当原水 pH 在 7~8 时,氨氮的去除率较高, pH 过高或过低,氨氮的去除率都很低。这主要是由于不同种群的微生物有其适宜生长的 pH 范围,所以 pH 的变化会影响氨氮的硝化。硝化反应是一个耗碱的过程,其适宜的 pH 为 7~8.5,超出其适宜范围,硝化细菌的活性便急剧下降,降低氨氮的去除效果。

2.6 原水浊度对氨氮去除效果的影响

向原水中加入高岭土,改变原水的浊度。浊度对氨氮去除效果的影响见图 9。

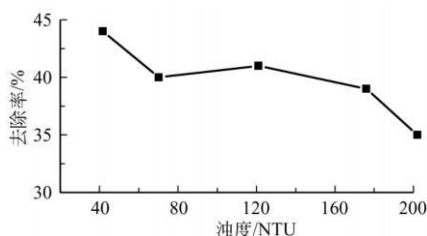


图 9 浊度对氨氮去除效果的影响

由图 9 可知,随着原水浊度的增加,氨氮的去除率有所下降,这可能是由于泥沙会包裹硝化菌,影响其正常生长。

3 结论

(1) 在温度为 21~25 °C,投炭量为 50 mg/L 的条件下,连续混凝沉淀,炭泥不断回流,第 7~8 天运行稳定,对氨氮、 UV_{254} 和 COD_{Mn} 的去除率分别为 40%、45% 和 60% 左右,出水浊度始终在 1 NTU 左右,活性炭泥的生物量为 130 nmolP/g 左右。

(2) 炭泥回流比为 6% 时,对氨氮的去除效果最佳,达到 40% 以上。

(3) 可应对原水氨氮浓度小于 1 mg/L 的情况。

(4) 原水 COD_{Mn} 在 < 10 mg/L 时,氨氮去除率都维持在比较高的水平,为 40% 左右。

(5) 原水 pH 在 7~8 时,氨氮的去除率较高, pH 过高或过低,氨氮的去除率都很低。

(6) 随着原水浊度的增加,氨氮去除率有所下降,浊度不超过 180 NTU 时,影响不大。

参考文献

1 中华人民共和国环境保护部. 2008 中国环境状况公报. 北京, 2009. 10~27

2 Yu X, Qi Z H, Zhang X J, et al. Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment. *Water Research*, 2007, 41(7): 1455~1464

3 Matsui Y, Fukuda Y, Inoue T, et al. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Research*, 2003, 37(18): 4413~4424

4 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999

5 Kima H S, Katayama H, Takizawa S, et al. Development of a microfilter separation system coupled with a high dose of powdered activated carbon for advanced water treatment. *Desalination*, 2005, 186(1-3): 215~226

6 Findlay R H, King G M, Watling L. Efficacy of phospholipid analysis in determining microbial biomass in sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55(11): 2888~2893

7 Ling J, Chen S L. Impact of organic carbon on nitrification performance of different biofilters. *Aquacultural Engineering*, 2005, 33(2): 150~162

○ 通讯处: 210098 南京市鼓楼区西康路 1 号 河海大学 113 信箱

电话: 13915954206

E-mail: zhouqi0305@163.com

收稿日期: 2010-08-30

修回日期: 2010-10-12

无锡市江阴澄西水厂建设工程

联系单位: 江苏江南水务股份有限公司

项目内容: 位于江苏省无锡市江阴县利港镇黄丹村段, 采用斜流泵作为原水提升泵, 设 6 台泵位, 近期按 10 万 m^3/d 规模配置 3 台泵(单泵额定流量 2190 m^3/h , 额定扬程 12 m、额定功率 110 kW), 2 用 1 备。在取水泵房旁建设配电间和操作间。净水厂近期建设规模为供水 10 万 m^3/d , 分组建(构)筑物按 10 万 m^3/d 建设, 公共建(构)筑物兼顾远期按 20 万 m^3/d 建设, 设备按近期规模配置安装。输水管道工程: 近期敷设 1 根 DN1400 钢管清水输送管线, 长度为 6 km。配套工程: 项目同步建设电气、自控、安全、消防、环保、节能等配套工程设施。主要设备包括管材、泵、阀门、仪器仪表等。

项目投资: 3.1302 亿元

建设时间: 2010~2011 年

(通讯员 武云南 任晓艳)