

PAC/MBR用于微污染地表水处理的中试研究

胡婧逸¹, 邓慧萍¹, 张玉先¹, 黎园¹, 刘子正²

(1. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 华中科技大学环境学院, 湖北 武汉 430074)

摘要 采用投加粉末活性炭(PAC)的膜生物反应器(MBR)组合工艺—PAC/MBR处理微污染地表水。中试结果表明,该工艺出水水质稳定,稳定运行期间出水浊度、COD_{Mn}和氨氮分别保证在0.3 NTU、1.9 mg·L⁻¹和0.2 mg·L⁻¹以下,达到生活饮用水卫生标准的要求。膜表面生物活性炭(BAC)滤层具有良好的抗压性,出水通量呈阶梯式下降,防止了持续性的大幅度衰减。混合液中悬浮态PAC和生物活性炭能吸附大部分胞外聚合物(EPS),降低溶解态胞外聚合物含量,有利于减缓膜污染。

关键词 微污染地表水; 粉末活性炭; 膜生物反应器; 生物活性炭; 胞外聚合物

中图分类号 :TQ028.8

文献标识码 :A

文章编号 :1000-3770(2010)08-0100-04

浙江省上虞市曹娥江水源水基本属于地面水环境质量Ⅲ类标准,浊度、有机物和氨氮较高,而当地水厂采用的常规工艺对COD_{Mn}以及氨氮的去除有限。本中试研究旨在突破微污染水源水的常规处理,使用新型水处理集成技术—PAC/MBR,即投加粉末活性炭(PAC)的膜生物反应器(MBR)组合工艺,形成性能可靠、操作简单、适合县镇管理条件的饮用水安全保障技术。PAC/MBR是集物理吸附、生物降解以及膜分离于一体的净水工艺,对于微污染水源水的贫营养特征,PAC因其具有巨大的比表面积和发达的内部孔隙,能较好地吸附有机物,适合微生物的附着、固定和生长^[1],提高了系统抗冲击负荷能力和处理过程的稳定性,结合膜的过滤截留以及表面生物氧化作用,使得出水水质有很大改善。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验工艺流程如图1所示。原水由潜水泵提升至沉淀池,经过混凝沉淀去除大部分浊度颗粒后,通过自流进入到MBR反应器中,同时在进水口处投加PAC。鼓风机通过穿孔曝气管向反应器中连续供氧以满足微生物生长和PAC颗粒悬浮的要求,同时在膜表面形成一定的水力剪切和冲刷作用防止膜面污染物过度沉积。

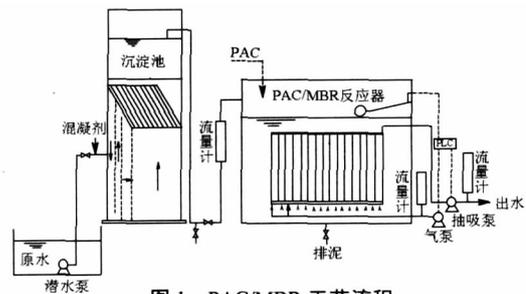


图1 PAC/MBR工艺流程
Fig.1 Flow chart of PAC/MBR process

反应器为长方体容器,外观尺寸为1800 mm×1200 mm×2400 mm,有效容积约为4000 L。试验用膜为江苏蓝天佩尔膜提供的聚偏氟乙烯(PVDF)平板膜,孔径0.09~0.12 μm,单片膜外形尺寸1190 mm×508 mm,整套膜组件共装有71片膜,有效面积为85.2 m²。配备1套自动控制系统,根据抽停比和反应器内的液位高度控制出水泵的开关以保持水位恒定。

1.2 原水水质

试验原水取自浙江省上虞市曹娥江总干渠,由于较高的浊度,在进入反应器之前经过混凝沉淀去除一部分浊度和COD_{Mn}物质,以减轻PAC/MBR工艺负荷。原水以及沉淀池出水水质情况见表1(括号内为平均值)。

1.3 试验操作条件

试验时间为11月中旬至12月下旬,约32 d,期间反应器内水温14.6~8.7℃。本试验中混凝剂采用聚

收稿日期 2010-03-23

基金项目 国家建设部水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2008ZX07425-007)

作者简介 胡婧逸(1986—),女,硕士研究生,主要从事水处理理论与技术研究,联系电话:15988245968, E-mail: nevermindyi@hotmail.com

表1 原水、沉淀池出水水质

水质指标	原水	沉淀池出水
浊度 /NTU	20.5~348.0(102.2)	6.67~35.9(15.8)
COD _{Mn} /mg·L ⁻¹	2.42~5.37(3.85)	1.51~2.80(2.06)
ρ(NH ₄ ⁺ -N)/mg·L ⁻¹	0.85~2.19(1.48)	0.92~2.62(1.48)
ρ(NO ₂ ⁻ -N)/mg·L ⁻¹	0.06~0.16(0.10)	0.05~0.17(0.09)
ρ(NO ₃ ⁻ -N)/mg·L ⁻¹	2.16~3.41(2.69)	2.24~3.40(2.70)
pH	7.05~7.84(7.56)	6.92~7.72(7.40)

合氯化铝 投加量根据进水浊度进行烧杯搅拌试验而定,为 50~80 mg·L⁻¹。MBR 反应器进水流量为 1 200 L·h⁻¹;本试验连续运行前,将粉末活性炭(75 μm)经细筛及漂洗去除杂质后,一次性投入反应器内(质量浓度约为 1 g·L⁻¹),经 15 d 连续运行培养驯化微生物,再投加一定量 PAC,使反应器内 PAC 质量浓度保持在 2 g·L⁻¹ 后开始试验。整个运行过程中,系统没有排泥,曝气强度根据气水体积比 5:1 设计,为 6 m³·h⁻¹,出水采用恒压操作、间歇抽吸方式,操作压力为 0.1 MPa,抽停比为 8 min:2 min。

1.4 测试指标与方法

浊度采用美国 Hach2100P 浊度仪测定,COD_{Mn}、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 以及 TN 采用国家标准分析方法测定^[2]。溶解态和结合态 EPS 的提取分别采用低速离心法和甲醛-NaOH-高速离心法^[3]。蛋白质用福林酚法测定,在波长 750 nm 下测吸光度;多糖用蒽酮-硫酸法测定,在波长 625 nm 下测吸光度。

2 结果与讨论

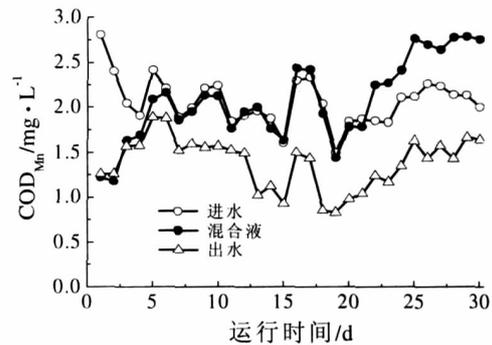
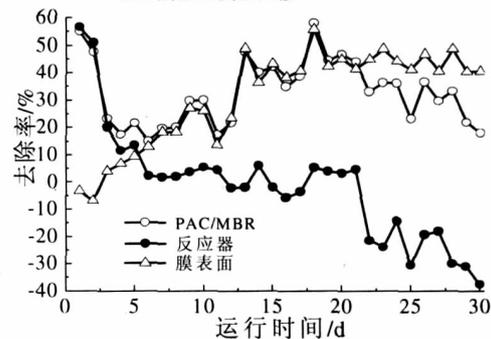
2.1 对污染物的去除效果

2.1.1 对有机物的去除

PAC/MBR 能有效去除微污染水源水中 COD_{Mn}。原水经沉淀池后 COD_{Mn} 平均为 2.06 mg·L⁻¹。但水质并不稳定,浊度变化较大,在 6.67~35.9 NTU 之间。经 PAC/MBR 工艺后出水浊度保持在 0.3 NTU 以下,COD_{Mn} 在 1.9 mg·L⁻¹ 以下(平均为 1.38 mg·L⁻¹),COD_{Mn} 总去除率约 33%。

图 2 和图 3 分别反应 PAC/MBR 进水、反应器内混合液和出水的 COD_{Mn} 变化以及进出水 COD_{Mn} 总去除率、反应器内和膜表面 COD_{Mn} 去除率的变化。反应器内有机物主要通过 PAC 吸附和生物降解作用去除;而膜表面进一步截留和氧化分解混合液有机物,两者形成双重保障,使得最终出水 COD_{Mn} 去除率保持在较高水平。试验初期 PAC 吸附强烈,反应器内 COD_{Mn} 有很好的去除,减轻了膜表面有机物负荷。试验中期,在 PAC 作用下,培养的生物絮体

互相吸附、聚集^[4],形成生物活性炭(BAC)悬浮在混合液内或粘附在膜表面,对有机物进行氧化分解。由图 3 可知,该阶段膜表面对有机物的去除效果要明显好于反应器,分析认为:由于膜面积较大,在出水抽吸泵的作用下大量 BAC 颗粒在膜表面积累,压缩,形成生物作用较强的滤饼层以及凝胶层对混合液内有机物进行截留和降解,而反应器内 BAC 颗粒呈悬浮状态,无附着载体使得生物作用微弱,对于进水贫营养的限制,反应器内异养微生物内源呼吸作用突出,利用有机物主要维持细胞本身的能量需要^[5],因而 COD_{Mn} 去除率较低。试验后期,反应器内 COD_{Mn} 逐渐升高。这主要源于细菌细胞进行新陈代谢的过程中释放的 EPS 高分子物质,构成了一部分难降解的 COD_{Mn},同时由于没有排泥,有机物出现了积累,但通过膜表面滤饼层和膜本身的高效截留作用,出水 COD_{Mn} 仍能保持在 1.9 mg·L⁻¹ 以下。

图2 进水、混合液、出水 COD_{Mn} 变化Fig.2 Variation of COD_{Mn} in regard to influent, mixed solution and effluent图3 PAC/MBR、反应器和膜对 COD_{Mn} 的去除效果Fig.3 COD_{Mn} removal by PAC/MBR, bioreactor and membrane

2.1.2 对氮类的去除

沉淀池出水 NH₄⁺-N 质量浓度在 0.92~2.62 mg·L⁻¹,经 PAC/MBR 后,出水 NH₄⁺-N 质量浓度平均为 0.21 mg·L⁻¹,运行稳定的中、后期,NH₄⁺-N 质量浓度保持在 0.2 mg·L⁻¹ 以下,总去除率达 85.8%左右。

图 4 和图 5 分别反应 PAC/MBR 进水、反应器内混合液和出水 NH₄⁺-N 质量浓度的变化以及进出

水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 总去除率、反应器内和膜表面 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的变化。试验初期 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 总去除率偏低,是因为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在水中是以水合氨离子形式存在,属于无机小分子,PAC 吸附和膜微孔拦截对其去除效果有限,此时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 主要被试验运行之前反应器内培养的微生物所利用,使得反应器内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率要高于膜表面。由于硝化菌主要以吸附态生长^[6],混合液 PAC 颗粒成为其良好的生长载体,再通过膜的高效截留作用,使固定在 PAC 上的硝化菌粘附在膜表面,延长了其停留时间,使世代繁殖时间较长的硝化菌得到更好的繁殖生长,因此整个试验中、后期, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 得到了很好的去除,且膜表面 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果要较反应器内好。相对于 COD_{Mn} 所代表的有机物质, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 良好的去除效果主要在于贫营养环境下,自养菌较异养菌占优势,因此,严格自养的硝化菌属于优势菌种,活性较强,保证了较高的硝化率。

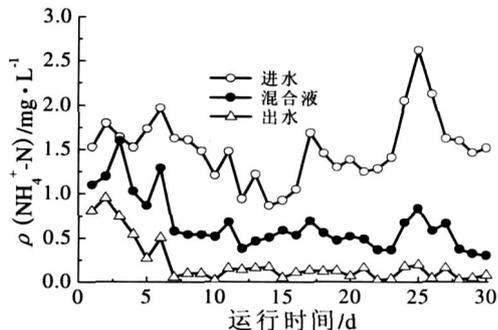


图4 进水、混合液、出水氨氮变化

Fig.4 Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in regard to influent, mixed solution and effluent

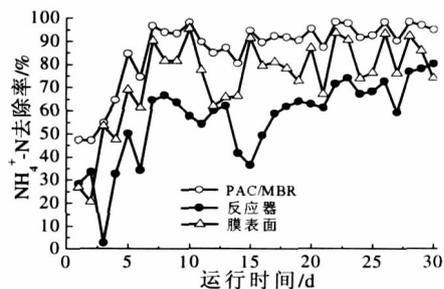


图5 PAC/MBR、反应器和膜对氨氮的去除效果

Fig.5 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal by PAC/MBR, bioreactor and membrane

图6反映了PAC/MBR进出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 以及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 之间的转化情况。从图中可以看出, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在整个氨氮去除中占主导地位。运行前期,一部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,使得 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 出现积累,这是由于硝化菌尚未充分适应环境,比增殖速率较慢的缘故,随着试验运行时间延长,硝化菌数量增多,活性增强, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 基本完全转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。

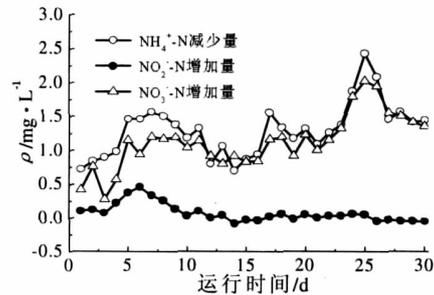


图6 PAC/MBR 进出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 之间的转化

Fig.6 Transformation among $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ of the PAC/MBR influent and effluent

2.2 PAC/MBR 出水通量

PAC/MBR 出水通量随运行时间的变化如图7所示。整个试验阶段,系统在恒定抽吸力下运行,出水通量阶段式下降。试验初期,PAC 在出水抽吸泵的作用下迅速附着在膜表面,形成一道疏松的“PAC 屏障”,能够拦截一些大颗粒胶体和悬浮物质,从而减小了泥饼形成的几率,使得出水通量基本保持恒定。随着试验进行,膜表面形成“BAC 滤层”,微生物在进行基质分解和内源呼吸的过程中会分泌 EPS 等物质,并渗入到混合液和膜表面,通过化学键与膜表面交联在一起^[7],在一定程度上改变了膜的渗透性能,使得出水通量有所下降;而 BAC 滤层由于内部含有 PAC 颗粒,使其比一般的滤饼层具有更高的抗压性,因此相对较疏松、孔隙率高^[4],能较好地保证透水性,这2种因素相互作用,使 PAC/MBR 出水通量呈阶段式衰减的趋势,防止了持续性的衰减。

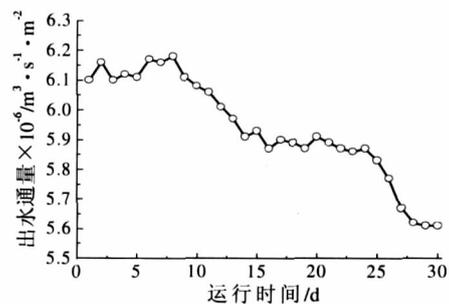


图7 恒定抽吸力下 PAC/MBR 出水通量的变化

Fig.7 Variation of PAC/MBR effluent flow in constant vacuum

2.3 混合液 EPS 中蛋白质和多糖含量

胞外聚合物(EPS)是在一定条件下由细菌分泌于体外的一些高分子聚合物作为含水凝聚基质将微生物粘结在一起的产物^[8],被认为是影响膜污染的优势污染物。EPS 包括蛋白质、多糖、核苷酸、类脂、腐殖酸等,在对 EPS 的测定中,一般认为 EPS 浓度为蛋白质和多糖之和。EPS 有2种形态:溶解态 EPS 和结合态 EPS,溶解态 EPS 作为一种黏性的多

聚物存在于混合液的上清液中,结合态 EPS 分布于微生物细胞表面,并将其包裹,起到保护微生物的作用^[9]。试验测定了混合液中溶解态和结合态蛋白质、多糖的含量,两者之和即可近似代表 EPS 含量,试验结果如图 8 所示。

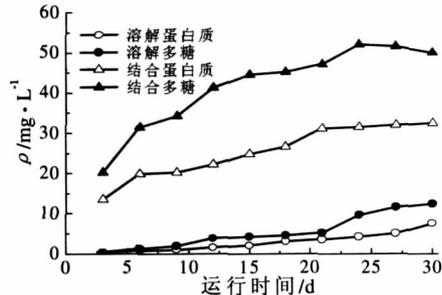


图 8 混合液内 EPS 中蛋白质和多糖含量

Fig.8 Variation of PAC/MBR effluent flow in constant vacuum

由图 8 可知,混合液溶解态和结合态 EPS 含量均随运行时间的延长而升高,且大部分 EPS 呈结合态,而提取 EPS 过程中加碱处理会造成 PAC 上的物质脱附^[10],以及 BAC 等活性污泥菌胶团间的一些 EPS 大分子物质溶出,这说明混合液中 PAC 和 BAC 吸附了大部分 EPS,使溶解态 EPS 保持在较低水平,有利于减缓膜污染。试验初期,结合态 EPS 含量持续增加,分析认为,在贫营养初期,微生物通过释放 EPS 形成保护层来抵抗外界环境的变化^[11]。随着生物活性增强,细胞基质分解过程中向外分泌一部分 EPS 物质,使得试验中期混合液溶解态 EPS 有一定程度升高,而在贫营养条件下,微生物也会利用 EPS 中能生物降解部分来维持自身细胞的生命活动^[12],导致溶解态 EPS 增加缓慢。试验后期,由于细胞内源呼吸和细胞自溶产生生物降解性较差的 EPS,并在混合液中积累,使溶解态 EPS 含量持续增加,而结合态 EPS 含量并未发生较大变化,可能与 BAC 吸附饱和且难于降解该部分 EPS 有关。

3 结论

PAC/MBR 工艺能有效去除沉淀池出水 COD_{Mn} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,平均去除率分别为 33%和 85.8%,且出水水质稳定,稳定运行期间出水浊度、 COD_{Mn} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度分别保证在 0.3 NTU、 $1.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,达到生活饮用水卫生标准的要求。

PAC/MBR 中膜表面 BAC 滤层由于含有 PAC 颗粒,因此相对疏松、抗压性好,使得出水通量呈阶梯式衰减,防止了持续性的大幅度衰减。

混合液中悬浮态 PAC 和 BAC 能吸附大部分 EPS,使溶解态 EPS 保持在较低水平,有利于减缓膜污染。

参考文献:

- [1] 朱亮,朱凤春,许旭昌,等.MBR/PAC 组合工艺处理污水厂尾水的中试研究[J].中国给排水,2009,25(5):59-62.
- [2] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4 版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] 纪磊.MBR 中微生物聚合物与膜污染关系研究[D].辽宁:大连理工大学,2006.
- [4] 张凤君,王顺义,刘田.投加粉末活性炭对 MBR 运行性能的影响[J].吉林大学学报,2007,37(2):350-354.
- [5] 徐国勋,潘盛开,徐国荣,等.投粉末炭 MBR 处理微污染原水研究[J].中国给排水,2005,21(9):43-45.
- [6] 李春杰,耿琰,周琪,等. SMSBR 中 PAC 对膜污染的防治作用[J].中国给水排水,2002,18(6):5-9.
- [7] 刘晨光.膜生物反应器运行中膜污染控制对策的研究[D].天津:天津大学,2005.
- [8] 臧倩,孙宝盛,张海丰,等.胞外聚合物对一体式膜生物反应器过滤特性的影响[J].天津工业大学学报,2005,24(5):41-44.
- [9] Fangang Meng, So-Ryong Chae, Anja Drews, et al. Recent advances in membrane bioreactors(MBRs):membrane fouling and membrane material[J].Water Research,2009,43:1489-1512.
- [10] 周云,何义亮.微污染水源净水技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [11] Miura Y,Hiraiwa M N,Itoc T,et al.Bacterial community structures in MBRs treating municipal wastewater:relationship between community stability and reactor performance [J].Water Res., 2007,41(3):627-637.
- [12] 黄兴,孙宝盛,孙井梅,等.贫营养条件下 EPS、SMP 和微生物多样性的研究[J].环境科学,2009,30(5):1468-1474.

PILOT-SCALE STUDY ON PAC/MBR FOR TREATING MICRO-POLLUTED SURFACE WATER

Hu Jingyi¹, Deng Huiping¹, Zhang Yuxian¹, Li Yuan¹, Liu Zizheng²

(1.Key Laboratory of Yangtze River Aquatic Environment of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2.Environmental College of Huazhong University, Wuhan 430074, China)

Abstract: The hybrid process combined membrane bioreactor (MBR) with powdered activated carbon (PAC)-PAC/MBR was employed for micro-polluted surface water treatment. The pilot-test results show that a stable effluent quality can be achieved, with turbidity, COD_{Mn} and ammonia nitrogen lower than 0.3 NTU, $1.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively during the steady operation period, all of which satisfy the sanitary standard for drinking water. The bio-activated carbon layer on membrane surface exhibits a great resistance to pump-sucking pressure, so as to guarantee the effluent flux decrease in several stages, and avoid a significant decrease. The suspended PAC and BAC particles in mixed solution can adsorb a large amount of extracellular polymeric substances (EPS), reducing the quantity of soluble EPS as a result, which contributes to alleviate the extent of fouling.

Keywords: micro-polluted surface water; powdered activated carbon; membrane bioreactor; bio-activated carbon; extracellular polymeric substances (EPS)