新型 PAC/UF 组合工艺去除水中卡马西平的研究

汪晨倩[1]， 刘 成[1,2]， 刘文杰[3]， 王 杰[1]， 陈 卫[1,2]
(1. 河海大学 环境学院，江苏 南京 210098；2. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室，江苏 南京 210098；3. 国电龙源南京膜技术有限公司，江苏 南京 210090)

摘 要： 为解决水中卡马西平污染日益严重及传统粉末活性炭/超滤膜(PAC/UF)工艺中粉末活性炭吸附容量无法得到充分利用的问题，研发了一种新型 PAC/UF 组合工艺，并考察了该工艺对卡马西平的去除效果。结果表明，在相同条件下，相比于传统工艺，新型工艺将卡马西平的平均去除率由 48.35% 提升至 59.95%，对 UV_{254} 的平均去除率由 39.23% 提升至 59.37%；回流比为 15% 时对卡马西平去除率的提升效果明显；在后续的补炭试验中，3 mg/L 的补炭量综合效益最高。

关键词： 粉末活性炭； 超滤膜； 卡马西平； 回流
中图分类号： TU991 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－4602(2015)01－0041－04

New PAC/UF Process for Removing Carbamazepine from Water

WANG Chen-qian[1]， LIU Cheng[1,2]， LIU Wen-jie[3]， WANG Jie[1]， CHEN Wei[1,2]
(1. *College of Environment*, *Hohai University*, *Nanjing* 210098, *China*; 2. *Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes* <*Ministry of Education*>, *Hohai University*, *Nanjing* 210098, *China*; 3. *Guodian Loong Water Membrane Technology Co. Ltd.*, *Nanjing* 210090, *China*)

Abstract: In order to address the increasing pollution of carbamazepine in water and the low utilization of adsorption capacity of PAC in traditional PAC/UF process, a new type of PAC/UF process was developed, and the removal of carbamazepine in the new process was investigated. Compared with the traditional process, the average removal rates of carbamazepine and UV_{254} in the new process were increased from 48.35% to 59.95% and from 39.23% to 59.37% respectively under the same conditions. The reflux ratio of 15% could effectively contribute to the removal of carbamazepine. The maximum comprehensive benefit was achieved by carbon addition of 3 mg/L.

Key words: PAC; UF; carbamazepine; reflux

卡马西平(CBZ)是抗癫痫药物中最具代表性的一种，人均年消费量约为 15 g，而在发达国家可达到 50～150 g[1]。卡马西平具有的生物累积性和弱生物降解性使其容易在人体内积累，具有一定的生态毒性。近年来卡马西平在水环境中被频繁检出，且浓度相对较高。水厂现有处理工艺对 CBZ 的去除效果较差，而生物处理、光催化氧化等工艺也存在诸多弊端[2,3]。粉末活性炭/超滤膜(PAC/UF)组合工艺结合了超滤截留与粉末活性炭吸附的优势，可实现对浊度、致病微生物、有机物的同步有效去除[4]。然而有关其去除卡马西平的研究尚不完善[5]。

粉末活性炭/超滤膜组合工艺在实际工程中的应用形式主要有两种：一种是将粉末活性炭投加在水厂进水端，在沉淀单元与絮体一同沉降；另一种是将粉末活性炭投加到浸没式超滤膜池内，通过超滤膜的截留作用将粉末活性炭分离[6,7]。第一种方式虽然应用方便，但对活性炭吸附容量的利用率较低；第二种方式虽然可以部分实现活性炭吸附容量的利

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用，但也存在诸如膜池内粉末活性炭为完全混合状态、需要较高的粉末活性炭浓度等问题。因此，在对粉末活性炭/超滤膜（浸没式）组合工艺进行改进的基础上，研发了一种新型 PAC/UF 组合工艺，考察了其对卡马西平的去除效能及作用机理，以期为饮用水中卡马西平类物质的去除提供一种新的选择。

1　试验材料与方法

1.1　试验材料

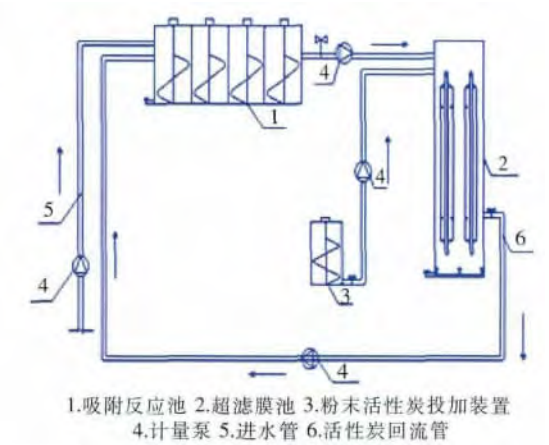
试验选用山西新华活性炭厂生产的颗粒活性炭，基质为无烟煤。将颗粒活性炭利用高速万能粉碎机进行破碎，经过筛分后选取 200 目以上的粉末活性炭进行试验。

超滤膜材质为改性聚偏氟乙烯，膜内外径分别为 0.75、1.5 mm，截留孔径为 0.03 μm。膜组件由 120 根纤维膜（长度为 0.5 m）组成，采用死端过滤方式。

卡马西平标准品购自比利时 Acros 公司，纯度 >99.0%。采用自来水加腐殖酸溶液模拟原水，卡马西平平均浓度为 250 μg/L，UV_{254} 平均值为 0.106 cm^{-1}。如无特别说明外，试验所用其他药品均为分析纯。

1.2　试验装置

为有效提高组合工艺的去除效果，在超滤膜池前端设置粉末活性炭吸附反应池，通过回流装置将膜池内的粉末活性炭混合液回流至吸附反应池前端，其流程如图 1 所示。



1.吸附反应池 2.超滤膜池 3.粉末活性炭投加装置 4.计量泵 5.进水管 6.活性炭回流管

图 1　新型粉末活性炭/超滤膜工艺示意

Fig. 1　Schematic diagram of new PAC/UF system

1.3　检测指标及所用仪器

卡马西平浓度采用岛津 LC－20A 型高效液相色谱仪检测。色谱柱为岛津 GL Inertsil ODS－SP（4.6 mm×250 mm，5 μm），流量为 1 mL/min；流动相为甲醇与纯水，体积比为 60∶40；检测波长为 284 nm；进样量为 20 μL；停止时间为 11 min。UV_{254} 采用 UV－1000 紫外可见分光光度计检测。浊度采用美国 HACH 公司 2100P 便携式浊度仪检测。

1.4　试验方法

UV_{254} 常用来表征水中腐殖质等天然有机物的含量。为研究该工艺在实际运行过程中对于含有卡马西平的地表水的处理效能，对 UV_{254} 及卡马西平进行检测。运行周期开始时投加 500 mg/L（相对于超滤膜池有效体积）粉末活性炭至超滤膜池，通过控制计量泵达到不同的回流比效果；在周期结束后平均过水量中有效作用活性炭浓度为 8.8 mg/L。在吸附反应池中利用搅拌桨搅拌使粉末活性炭处于悬浮状态，对超滤膜池曝气以使粉末活性炭与待处理水充分混合；试验运行周期为 4 000 min，按一定时间间隔取样进行水质检测；每组试验运行过程中不进行水力清洗，一组试验结束后更换膜组件。为便于比较，用传统的粉末活性炭/超滤膜（PAC/UF）工艺进行同步对比试验。

2　结果与讨论

2.1　对有机物的去除效能

在进水水质相同的情况下，分别研究了单独超滤膜工艺、传统粉末活性炭/超滤膜工艺、回流比为 10% 的新型粉末活性炭/超滤膜工艺对卡马西平及 UV_{254} 的去除效能，结果如图 2 所示。

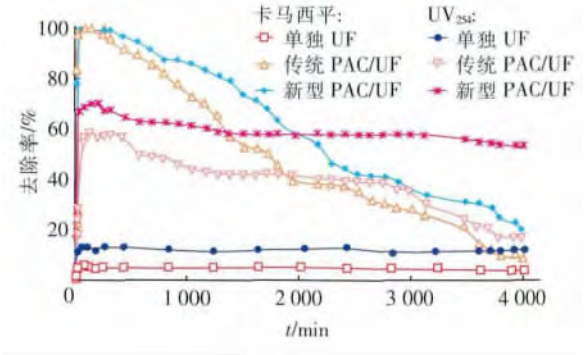


图 2　不同工艺对卡马西平及 UV_{254} 的去除效能

Fig. 2　Removal efficiency of carbamazepine and UV_{254} by different PAC/UF systems

相比于无回流的传统粉末活性炭/超滤膜工艺，周期结束后新型粉末活性炭/超滤膜工艺对卡马西平的平均去除率由 48.35% 提升至 59.95%，对 UV_{254} 的平均去除率由 39.23% 提升至 59.37%。这

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

是由于新型粉末活性炭/超滤膜工艺改变了传统粉末活性炭/超滤膜工艺中粉末活性炭在超滤膜池内的混合状态,通过将超滤膜池内含有粉末活性炭的混合液回流,利用吸附反应池中进水的浓度驱动力提高了处理效率。

由于试验周期较长,运行过程中粉末活性炭表面不可避免地会生长微生物,可将吸附在粉末活性炭表面的部分有机物去除。运行周期结束后,利用脂磷法对分离出的粉末活性炭进行检测,吸附反应池和超滤膜池内的生物量分别为 170.40 和 25.56 nmolP/mgPAC,因此吸附反应池是发挥生物降解作用的主要场所。传统粉末活性炭/超滤膜组合工艺对 UV_{254} 的去除率在 3 000 min 时迅速下降,而新型组合工艺的去除率却保持稳定,可以认为在运行了 3 000 min 之后吸附反应池具有了稳定的生物降解功能,使 UV_{254} 的去除率逐渐趋于稳定。由于卡马西平的难生物降解性,在整个运行周期中生物降解作用对卡马西平的去除效果并没有太大影响。

2.2　补炭量对有机物去除效能的影响

运行周期结束后,为保证出水水质,需排出超滤膜池内的废炭并补充新炭。新炭的补充主要有连续投加和一次性投加两种方式。有研究表明一次性投加方式优于连续式投加,因此本试验采用一次性投加的方式进行新炭的补充。在 10% 的回流比下运行 4 000 min 后,分别向超滤膜池内补充 25、50、75、125 mg/L(相对于超滤膜池的有效体积)的粉末活性炭,最终平均单位过水量中作用的粉末活性炭浓度为 1、2、3、4 mg/L。投加后工艺对 UV_{254} 及卡马西平去除率的变化如图 3 所示。

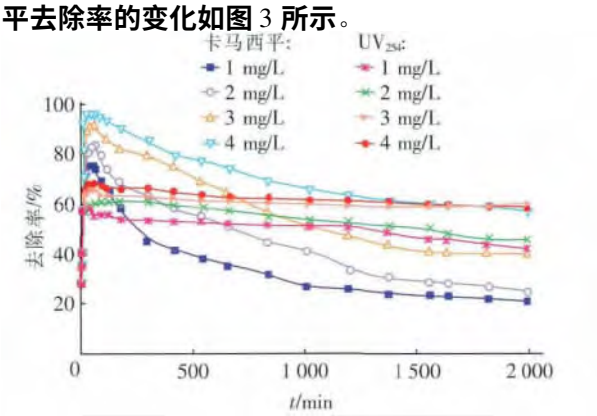


图 3　投炭量对 UV_{254} 和卡马西平去除效能的影响

Fig. 3　Effects of PAC dosage on removal efficiency of carbamazepine and UV_{254}

由图 3 可知,随着投炭量的增加,对 UV_{254} 及卡马西平的去除率均升高,与已有研究结论一致[8]。相对而言,粉末活性炭投量对去除 UV_{254} 的影响较小,这可能是由于此时已形成较稳定的生物降解作用。但投炭量对去除卡马西平的影响很大,其去除率随粉末活性炭投量的增加而升高,2 000 min 后对卡马西平的平均去除率分别为 18.15%、25.02%、40.26%、57.23%。而在相同投加量下单纯粉末活性炭的去除率分别仅为 1.5%、2%、3%、5%,明显低于本试验所用工艺。

2.3　回流比对有机物去除效能的影响

在回流比为 10%、15% 和 20% 下对有机物的去除效能如图 4 所示。

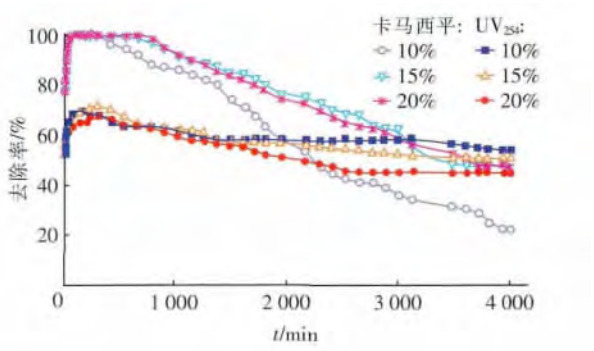


图 4　回流比对卡马西平和 UV_{254} 去除效能的影响

Fig. 4　Effects of different reflux ratio on removal efficiency of carbamazepine and UV_{254}

由图 4 可知,回流比对去除 UV_{254} 的影响不大,但对卡马西平的去除率影响明显。这是因为随着回流比的提升,吸附反应池内的粉末活性炭浓度相对增加,致使对卡马西平的去除率提升。但当回流比从 15% 提高至 20% 时,对卡马西平的去除率并没有进一步提高。经综合比较,确定最优回流比为 15%。

2.4　超滤膜污染

2.4.1　膜通量变化

在回流比为 10% 的工况下,运行初期,跨膜压差急剧增加,150 min 内由 23.5 kPa 增至 28.0 kPa,之后缓慢增加,运行周期结束时跨膜压差增至 34.4 kPa。膜通量由初始的 33.2 L/(m^2·h)逐渐降至 26.6 L/(m^2·h)。由于粉末活性炭缓解了膜污染,在 4 000 min 的周期内膜通量并未发生急剧下降。

2.4.2　超滤膜性状

为研究运行过程中粉末活性炭对超滤膜表面的

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

影响，对使用前后的超滤膜表面进行场发射电镜检测，结果显示，新膜表面的膜孔清晰可见，说明新膜表面无杂质污染；未投加粉末活性炭运行的超滤膜表面形成一层致密的滤饼层，并堵塞了膜孔；投加粉末活性炭的超滤膜表面形成的滤饼层较为疏松。分别对两种工艺的超滤膜进行反冲洗，投加粉末活性炭的超滤膜表面的恢复程度要优于未投加粉末活性炭的。粉末活性炭与原水中污染物形成的滤饼层与超滤膜表面的粘附作用较弱，在反冲洗过程中比较容易脱落，避免了不可逆污染。

分别对未使用的超滤膜表面和投加粉末活性炭后的污染膜表面进行能谱分析，结果表明，新膜表面 C、F 两种元素所占比例较高，这是由于超滤膜材质主要是改性聚偏氟乙烯。而投加了粉末活性炭的超滤膜表面的滤饼层中，C 元素的比例最高，Na、P、Ca 等离子也均有检测出，比例为 0.3% ~1.83% 不等。滤饼层的组成元素复杂，对比已有研究[9] 发现投加粉末活性炭后滤饼层的化学性质没有发生明显变化，超滤膜的主要污染物依然为有机物及金属元素和有机物的络合物。

3　结论

①　相比于传统的粉末活性炭/超滤膜工艺，新型工艺对于 UV_{254} 及卡马西平的去除率均有大幅提高。在回流比为 10% 的工况下，相比传统工艺，对 UV_{254} 的平均去除率由 39.23% 提升至 59.37%，对卡马西平的平均去除率从 48.35% 提升至 59.95%。

②　随着投炭量的增加，对 UV_{254} 及卡马西平的去除率均有提高。经综合比较，单位过水量中 3 mg/L 的补炭量综合效益最高。回流比对 UV_{254} 的去除率没有明显影响，但对卡马西平去除率的提升效果显著。经综合分析，最优回流比为 15%。

③　投加粉末活性炭可以缓解膜污染，投加了粉末活性炭的滤饼层较未投加粉末活性炭的疏松，反冲洗易去除。

参考文献：

[1] Carballa M，Omil F，Lema J M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment [J]. Water Res，2005，39(19)：4790 – 4796.

[2] Kim I，Yamashita N，Tanaka H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H_2O_2 treatments [J]. Chemosphere，2009，77(4)：518 – 525.

[3] 杨林，薛罡，刘亚男. 卡马西平降解菌的筛选分离及其降解机理 [J]. 环境工程学报，2012，6(5)：2 – 9.

[4] 潘若平，邓慧萍，胥红，等. 粉末活性炭 – 超滤膜组合工艺处理微污染原水试验研究 [J]. 水处理技术，2010，36(8)：104 – 107.

[5] 李凤，陈益清，乔铁军，等. 粉末活性炭/超滤组合工艺运行优化研究 [J]. 中国给水排水，2013，29(3)：38 – 41.

[6] 范茂军，张东，傅金祥，等. 粉末活性炭和超滤膜组合工艺深度处理黄浦江原水 [J]. 沈阳建筑大学学报：自然科学版，2006，22(5)：799 – 803.

[7] 黄明珠，曹国栋，叶挺进，等. “活性炭 + 浸没式超滤”工艺在佛山新城区优质水厂的应用研究 [J]. 城镇供水，2011，(2)：88 – 91.

[8] Ellerie J R，Apul O G，Karanfil T，*et al*. Comparing graphene，carbon nanotubes，and superfine powdered activated carbon as adsorptive coating materials for microfiltration membranes [J]. J Hazard Mater，2013，261：91 – 98.

[9] 陈益清，李凤，乔铁军，等. 基于化学清洗的超滤膜污染研究 [J]. 中国给水排水，2013，29(17)：51 – 54.

作者简介：汪晨倩(1990 –　)，女，安徽蚌埠人，硕士研究生，主要从事水污染控制理论与技术研究。

E – mail：solkey@ sina. com

收稿日期：2014 – 08 – 23

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net