

颗粒活性炭柱与淹没式中空纤维膜过滤装置联用的试验研究

张捍民 王宝贞 王琳

提要 介绍了颗粒活性炭柱-淹没式中空纤维膜过滤装置联用(GACC-IHFMS)去除饮用水中污染物的试验研究。研究结果表明,两种装置都可充分发挥自身的优点,同时弥补对方的不足,使系统出水中检不出浊度,有机物及氨氮的去除率较高;但系统出水亚硝酸盐氮浓度较高是 GACC-IHFMS 系统的一个不足之处。

关键词 淹没式中空纤维膜过滤装置(IHFMS) 颗粒活性炭柱(GACC) 超滤膜 联用

0 概述

膜技术作为饮用水处理的一个独立工艺,是近十年来最重要的技术突破,超过滤技术是其中很重要的组成部分。但各项研究表明,超滤膜虽然是悬浮颗粒及胶体物质的有效屏障,去除浊度十分理想,也是一种很有效的消毒工艺,但因为它的截留分子量较大,使得去除天然有机物(NOM——Natural Organic Matter)相对无效^[1~4]。本试验采用颗粒活性炭柱-淹没式中空纤维膜过滤装置联用(GACC-IHFMS),旨在有效除浊、消毒的同时,也能够大量去除小分子有机物,提高出水水质。淹没式中空纤维膜过滤装置是指将中空纤维膜体直接淹没于反应器中,通过泵的抽吸,利用膜内腔的小的抽吸负压使被处理水由外侧向内侧渗滤的膜过滤装置。世界上许多国家已经利用这种装置建造中小型水厂,例如:加拿大的 Collingrood 水厂采用淹没式中空纤维膜过滤装置,用于水的澄清,处理能力为 36 000 m³/d; Rothesay 水厂将装置浸入粉末活性炭中用以去除天然的及合成的有机化合物,处理能力为 4 000 m³/d^[5~6]。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

本试验采用自来水为主体,投加一定量葡萄糖,苯酚及生活污水配置成试验用原水(模拟受污染的水源水)进行试验。试验装置如图 1 所示。

试验主要装置的规格及工艺参数如下:

- (1) 配水高位水箱。规格:1.0 m × 1.0 m × 0.5 m,有效容积 0.5 m³。装有试验用原水。
- (2) 配水平衡箱。规格:1.0 m × 0.5 m × 0.25 m,

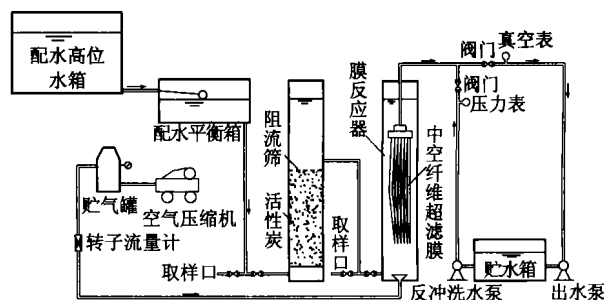


图1 试验装置

有效容积 0.125 m³。主要用于利用浮球阀控制颗粒活性炭柱与膜反应器水位。

(3) 活性炭柱。升流式炭床水头损失增加较慢,运行时间长,而且当发现水头损失增大时,可适当提高水流流速,使炭床稍有膨胀,就可达到自清的目的,因此本试验活性炭柱水流方向采用升流式。但升流式炭床的炭粒常会随上升的水流失,所以在炭床顶部加装了阻流筛。采用的颗粒活性炭为 GWB63 × 200 型。炭柱高 51 cm,滤床体积 4 L,堆积密度为 452.5 g/L。

(4) 膜反应器。其内径 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且使膜反应器中水混合均匀。曝气强度为 0.2 m³/h。试验采用深圳某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,中空纤维约 2 250 根,膜过滤表面积 1.24 m²。

1.2 试验方法

主要运行参数为:变化淹没式中空纤维膜过滤装置出水泵的抽吸压力,使出水量始终维持在 12 L/h,颗粒活性炭柱中水力停留时间 20 min。试验

连续运行,每隔 48 h 取样分析。

2 试验结果及分析

2.1 浊度的去除

水中形成浊度的因素较多,泥砂、悬浮物、管道等的二次污染、胶体、微生物群落以及一部分有机物都可以产生浊度。为了考察颗粒活性炭及超滤膜的性能,试验期间进水浊度在 1.2 ~ 7.2 NTU 之间变动。由图 2 可以看出,在试验初始几天,由于新活性炭刚刚开始运行,颗粒活性炭柱出水浊度与进水没有什么差别,甚至稍高于进水浊度;在运行一段时间后,颗粒活性炭柱显示了一定的除浊效果,浊度去除率在 43.75 % ~ 80 % 之间。活性炭柱对浊度有这样不错的去除率,认为不仅是由于活性炭的吸附作用,装填紧密的活性炭层也会产生截留作用。淹没式中空纤维膜过滤装置出水始终检不出浊度,可见超滤膜确是去除浊度物质的可靠屏障。

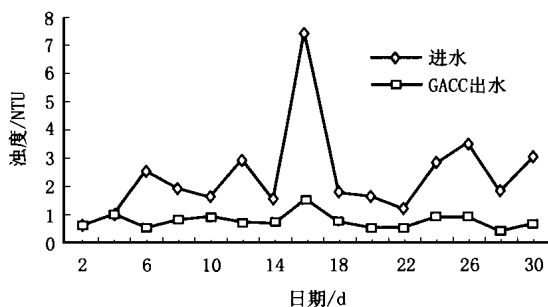


图 2 GACC-IHFMS 对浊度的去除效果

2.2 有机物的去除

2.2.1 色度的去除

水中能产生色度的物质一般是水中溶解或胶态的并带有生色基因的有机物,如酚类、重氮、偶氮化合物、天然有机酸(如腐殖质等)都会产生不同程度的颜色,本试验中的色度用甲基橙染料来实现。

活性炭发挥强大的吸附作用,出水色度有很大的降低,淹没式中空纤维膜过滤装置对颗粒活性炭柱出水中残余的生色物质无法有效地截留,出水色度与颗粒活性炭柱出水差别很小,色度去除率很低(如图 3 所示)。

2.2.2 COD_{Mn} 的去除

细菌是一种胶原性物质,它的保护胶体(荚膜)是一种粘液,很容易吸附在活性炭表面,活性炭表面也存在着许多表面缝隙和小凹孔,为细菌提供了躲

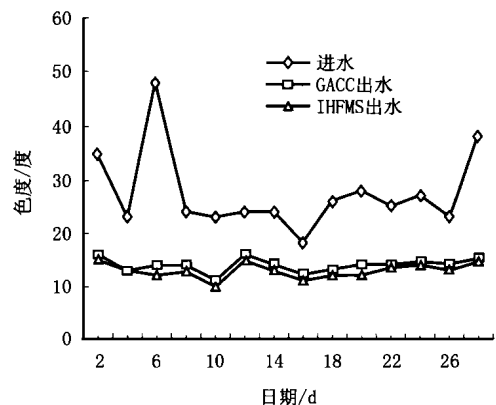


图 3 GACC-IHFMS 对色度的去除效果

避流体剪切力的“居住区域”。进水中足够的溶解氧和低分子量物质,可作为微生物的养料,使活性炭颗粒表面逐渐形成以细菌为主体的生物膜。颗粒活性炭柱对 COD_{Mn} 的去除率在 23.08 % ~ 69.23 % 之间,认为是活性炭上生物膜对有机物的降解与活性炭对有机物的吸附共同起作用的结果;而淹没式中空纤维膜过滤装置对 COD_{Mn} 的去除率在 18.18 % ~ 54.05 % 之间(如图 4 所示)。超滤膜的作用机理认为主要存在以下三种情形^[7]:

溶质在膜表面及微孔壁上产生吸附;

溶质的粒径大小与膜孔径相仿,溶质在孔中停留,引起阻塞;

溶质的粒径大于膜孔径,溶质在膜表面被机械截留,实现筛分。

淹没式中空纤维膜过滤装置对 COD_{Mn} 有这样

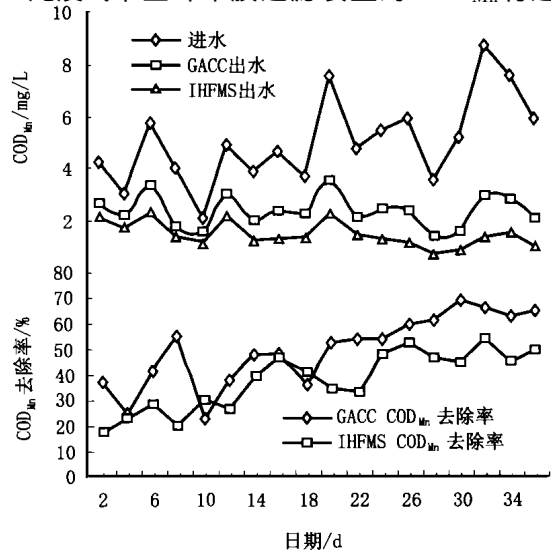


图 4 GACC-IHFMS 对 COD_{Mn} 的去除效果

的去除率,显然不仅是由以上三种作用的结果,认为是膜反应器中的曝气作用促进了挥发性有机物的吹脱,还原性物质的氧化以及一些易氧化降解有机物的降解,另外随着试验的进行,膜反应器中异养菌增殖,附着于超滤膜表面上,也加强了超滤膜去除有机物的能力。

2.2.3 酚的去除

活性炭具有发达的孔隙,其孔隙排列顺序为:大孔直接向着炭粒的外表面开口,过渡孔是大孔的分支,微孔又是过渡孔的分支,伸向炭粒的内部。其中微孔表面积占总表面积的95%以上。因此,活性炭内部发挥吸附作用的主要是微孔。活性炭内起吸附作用的孔径 D 是吸附质直径 d 的1.7倍至21倍,最佳吸附范围为 $D/d = 1.7 \sim 6$, $D = 1.7d$ 是活性炭对该吸附质起作用的最小孔径。活性炭微孔的半径小于 40\AA ,而酚分子直径约为 6\AA ($1\text{\AA} = 10^{-1}\text{nm}$),可知酚的吸附主要发生在微孔区,应有较高的去除率。由表1可以看出,活性炭对酚确实有极高的去除率,始终保持在90%以上;也可看出,淹没式中空纤维膜过滤装置对酚也有去除效果。厂家称超滤膜孔径为 $0.01\text{ }\mu\text{m}$,无法截留酚。认为这部分酚的去除是由于膜反应器中的曝气作用促进了酚的挥发以及超滤膜膜表面及孔壁发生吸附作用引起的。

表1 GACC-IHFMS系统对酚的去除效果

进水含酚量 / $\mu\text{g/L}$	GACC出水含 酚量/ $\mu\text{g/L}$	IHFMS出水含 酚量/ $\mu\text{g/L}$	GACC酚 去除率/%	IHFMS酚 去除率/%
1613	3.87	0.38	99.76	90.18
56.11	3.18	0.10	94.33	96.86
360	3.56	0.11	99.01	96.91
166	2.34	0.38	98.59	83.76
336	2.81	0.57	99.16	79.72
77.62	1.69	0.19	97.82	88.76
1636	1.03	0.10	99.94	90.29
215	2.01	0.75	99.07	62.69
690	2.81	0.94	99.59	66.55

2.3 三氮浓度的变化

2.3.1 亚硝酸盐氮浓度的变化

试验初期,颗粒活性炭柱出水亚硝酸盐氮浓度与进水相差无几,在8d后,颗粒活性炭柱出水亚硝酸盐氮浓度开始高于进水。从图5中可以看出,颗粒活性炭柱与淹没式中空纤维膜过滤装置出水中亚

硝酸盐氮浓度随试验进行有增高趋势。淹没式中空纤维膜过滤装置出水中亚硝酸盐氮浓度从第四天开始便高于颗粒活性炭柱出水,在试验进行到一个月左右时,淹没式中空纤维膜过滤装置出水中亚硝酸盐氮浓度已达到 0.5 mg/L 。

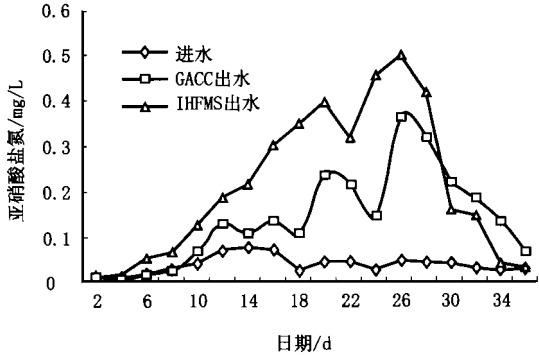


图5 GACC-IHFMS对亚硝酸盐氮的去除效果

硝化菌的世代时间长,比增殖速度较小,如亚硝酸盐单胞菌属(*Nitrosomonas*)和硝酸盐杆菌属(*Nitrobacter*)的比增殖速度分别为 0.21 d^{-1} 和 1.2 d^{-1} [8],在颗粒活性炭柱中生物固体的平均停留时间与水的停留时间无关,使硝化菌得以大量增殖。同时,因水力冲刷等因素,从颗粒活性炭柱流入淹没式中空纤维膜过滤装置的细菌累积在膜反应器中。试验测得,颗粒活性炭柱出水中细菌总数比进水有所增加,而淹没式中空纤维膜过滤装置出水中不含细菌,可见超滤膜过滤确是一种有效的消毒工艺,但它对细菌不是“杀灭”,而是截留;硝化菌是专性好氧的革兰氏阳性细菌,每氧化 $1\text{ g NH}_3\text{-N}$ 需消耗 4.57 g 氧,而膜反应器中由于曝气作用,溶解氧浓度较高,适合于硝化细菌的生长。因此,淹没式中空纤维膜过滤装置比颗粒活性炭柱更早地出现亚硝酸盐氮浓度的增长,并使颗粒活性炭柱出水在膜反应器中进一步进行亚硝化反应。

在试验后期,淹没式中空纤维膜过滤装置出水亚硝酸盐氮浓度比颗粒活性炭柱出水有所下降,考虑是因为此时膜反应器中硝酸盐菌成为优势菌种,使氮氮顺序转化为硝酸盐的缘故。

2.3.2 硝酸盐氮的变化

试验中发现,在试验开始很长的一段时间里,颗粒活性炭柱出水的硝酸盐氮浓度都较进水低,只在试验后期,才开始高于进水,而淹没式中空纤维膜过

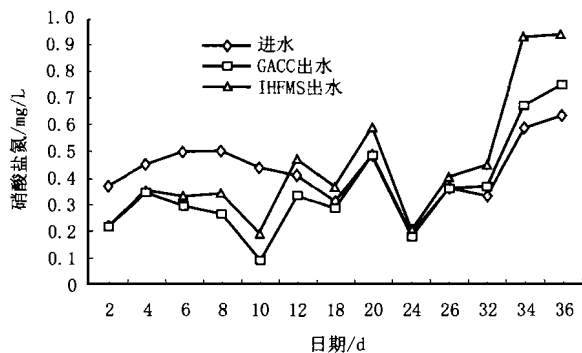


图6 GACC-IHFMS对硝酸盐氮的去除效果

滤装置出水硝酸盐氮浓度从第六天起便已明显高于颗粒活性炭柱出水(如图6所示)。

硝化过程可分为两个阶段,第一步是由亚硝酸菌将氨氮转化为亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^- - \text{N}$),亚硝酸菌包括亚硝酸盐单胞菌属和亚硝酸盐球菌属;第二步是由硝酸菌将亚硝酸盐氮转化为硝酸盐氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$),硝酸菌包括硝酸盐杆菌属,螺旋菌属和球菌属。硝酸菌适应能力较亚硝酸菌弱,在生物膜上增殖相对亚硝酸菌滞后^[9],亚硝酸菌得以优先在载体上生长繁殖;而活性炭本身是一种还原剂,在一定条件下可将进水中部分硝酸盐还原为亚硝酸盐或氨,因此颗粒活性炭柱出水硝酸盐氮浓度在很长的时间内低于进水。在环境适宜的条件下,硝酸菌和亚硝酸菌的数量及硝化能力最终会达到平衡,从而实现氨氮的稳定转化过程。

2.3.3 氨氮的变化

氨氮易溶于水,而且极性较大,活性炭对氨氮的吸附作用一般较弱,但由于活性炭柱中硝化细菌的大量增殖,使出水氨氮有一定程度的降低,去除率在10.29%~58.33%之间。膜反应器中由于溶解氧浓度较高,适合硝化细菌的生长,氨氮去除率随试验进行逐渐升高,渐趋稳定(如图7所示)。

2.4 细菌的去除

试验后期,进行了几次细菌总数的测定,发现颗粒活性炭柱出水细菌总数远远高于进水,证明颗粒活性炭柱中细菌大量滋生、繁殖,对进水中污染物的去除,微生物应已起到较大的作用。膜反应器中也有大量细菌存在,细菌总数略低于颗粒活性炭柱出水(见表2)。

颗粒活性炭柱出水中的细菌随水流入膜反应

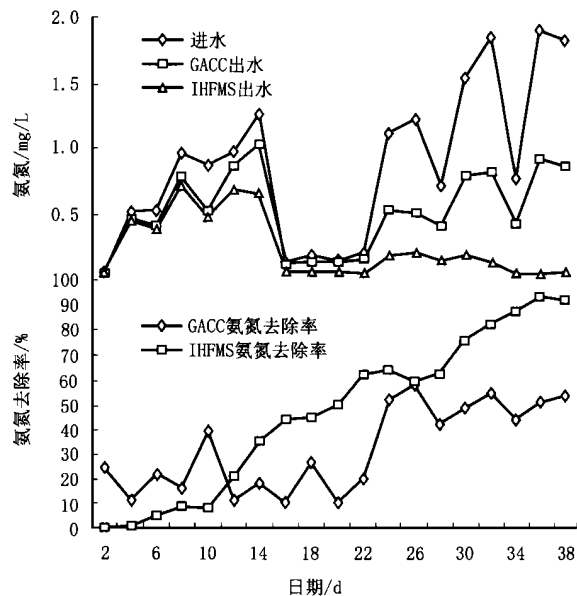


图7 GACC-IHFMS对氨氮的去除效果

表2 GACC-IHFMS系统细菌总数的变化

进水 /个/mL	GACC出水 /个/mL	膜反应器中 /个/mL	系统出水 /个/mL
20	10×10^3	7.12×10^3	0
28	12×10^3	7.8×10^3	0
10	22×10^3	6.2×10^3	0

器,由于淹没式中空纤维膜过滤装置出水中不含细菌,证明细菌被截留在膜反应器内。超滤膜进水侧截留的污染物成为微生物的营养物质,但在膜反应器中所富集的污染物远小于颗粒活性炭柱,而微生物在贫营养状态下生长主要取决于底物浓度,所以膜反应器中细菌总数略低于颗粒活性炭柱出水。

2.5 超滤膜的清洗

试验过程中不对膜进行清洗。随着试验的进行,为保证出水量始终维持在12 L/h,颗粒活性炭柱中水力停留时间20 min,出水泵的抽吸压力需要逐渐增加。试验结束时,超滤膜比流量下降20.12%,需要进行清洗。

膜污染形成的因素很多,大体可分为由无机物造成的沉淀污染,有机物造成的吸附污染和微生物繁殖造成的生物污染。本试验化学清洗剂采用氧化性清洗剂NaClO来去除有机物质形成的污染,用酸性清洗剂 H_2SO_4 来去除膜面上的无机盐及氢氧化物的凝胶层。

采用自来水清洗 0.5 % 的 NaClO 溶液浸泡 (12 h) 0.3 % 的 H₂SO₄ 溶液浸泡 (12 h) 的顺序对超滤膜进行化学清洗,膜通量基本恢复。

3 结论

(1) 淹没式中空纤维膜过滤装置是阻留悬浮固体、胶体的有效屏障,而颗粒活性炭柱可以有效地去除有机物,从而使 COD_{Mn}、酚及色度都有明显的降低,这两种装置联用可以充分发挥各自的优点,同时弥补对方的不足。单用淹没式中空纤维膜过滤装置去除有机物能力不强,仅在 18.44 % ~ 44.44 %^[10],而 GACC-IHFMS 系统 COD_{Mn} 总去除率达到 42.67 % ~ 84.40 %,有效地提高了有机物的去除能力;颗粒活性炭中吸附截留的有机物成为细菌滋生的温床,使出水细菌总数增加,淹没式中空纤维膜过滤装置可靠的消毒性能弥补了这项不足。

(2) GACC-IHFMS 系统也存在不足之处,因颗粒活性炭柱中亚硝酸细菌大量滋生,使颗粒活性炭柱出水亚硝酸盐氮浓度较高,而淹没式中空纤维膜过滤装置的膜反应器中环境适合硝化菌生长,造成系统出水亚硝酸盐氮浓度很快便超过了欧共体制定的标准(亚硝酸盐氮浓度标准为 0.1 mg/L),最高时已达到 0.5 mg/L。亚硝酸盐与胺类反应生成的亚硝胺具有致癌、致畸的作用,对人类有极大的危害,从这一点考虑,GACC-IHFMS 系统有待改进。

参考文献

- 1 Jacangelo J G. International report: The development of membrane technology. Congr IWSA, Copenhagen Denmark, 1991
- 2 Laine J M, Jacangelo J G, Cummings E W, et al. Influence of bromide on low-pressure membrane filtration controlling DBPs in surface water. AWWA, 1993, 85(6): 87 ~ 99
- 3 Laine J M, Hagstron J P, Clark M M, et al. Effects of Ultrafiltration Membrane composition. AWWA, 1989, 81(11): 61 ~ 67
- 4 Jacangelo J G, Aieta E M, Carns K E, et al. Assessing hollow fiber Ultrafiltration for particulate removal. AWWA, 1989, 81(11): 68 ~ 81
- 5 Mourato Diana, Benson Mike. The role of particle count analyzers as an on-line integrity tool for immersed membrane plants. AWWA conference, Dallas Texas, 1998, 6
- 6 Pierre Cote, Diana Mourato, Christian Cungerich, et al. Immersed membrane filtration for the production of drinking water: case studies. Amsterdam, 1998, 9, 21 ~ 24
- 7 叶婴宁, 梁光宇, 邱中峙, 等. 工业用水处理技术. 上海: 上海科学普及出版社, 1995
- 8 张自杰, 林荣忱, 金儒霖. 排水工程(第二版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1996
- 9 钱易. 现代废水处理新技术. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 10 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. 给水排水, 2000, 26(6): 28 ~ 31

作者通讯处: 150090 哈尔滨工业大学二区市政与环境工程学院 793 信箱

电话: (0451) 6282108

E-mail: min999 @yeah. net

修回日期: 2001-2-27

管道混合器和水泵引水真空罐

· 广告 ·

管道混合器具有快速、高效、低耗、占地面积小、混合扩散效果好等优点。玻璃钢管道混合器具有坚固耐用、耐腐蚀等特性。其管径为 50 ~ 1 500mm, 适用于投加各种混凝剂、助凝剂、液氯、次氯酸钠等介质, 也可用于污水处理的酸碱中和等。



真空罐是中小型水泵直接启动的一种引水装置, 只要第一次罐内充满水, 今后开泵就可以连续运行。其水头损失小, 设备、管道布置简单, 引水方便, 可实现自动化控制。真空罐直径为 300、400、600、800、1 000mm 5 种。其相应高度有 500、650、800、1 000、1 200mm。材质有玻璃钢和普通钢板两种。

还生产其他定型和不定型玻璃钢产品。

江苏省宜兴市屹亭静壹玻璃钢制品厂

邮编: 214213

电话: (0510) 7861798

手机: 13606153789

ABSTRACTS

Renovation Design of Dengjiacun Wastewater Treatment Plant in Xi'an Wang Sheping et al (1)

Abstract : The Dengjiacun Wastewater Treatment Plant in Xi'an city was renovated on the basis of existing facilities treating wastewater and sludge. The renovated WTP has a designed capacity of 160 thousand cubic meters per day with supplemented units for N and P removals and sand filtration. Part of the effluent will be reused for industrial purpose and urban afforestation.

Study on Bio-Activated Carbon Filter Long Xiaoqing et al (6)

Abstract : The pollutant removing character and working principle of biological active filter (BAF) were investigated in a waterworks in south China. The results show that the quality of the output water is better than that of ordinary sand filter; it has turbidity less than 0.5 NTU and without any abominable smell. The removal ratios of both ammonia nitrogen and nitrite exceed 90 % and the removal of COD is stable around 20 % at the later period of experiment. In the initial stage of operation, the activated carbon adsorption dominates and when the experiment runs into normal operation besides the adsorption on activated filtering media also the biological degradation, flocculation and adhesion of microbial groups in the biological membrane on the filtering media come upon in role. The efficiency of BAF could be improved by backwashing.

Study on Water Demand Criteria of Industrial Districts Li Tian et al (19)

Abstract : Based on the actual measuring data obtained by a water demand survey of four different kinds of industrial districts in Shanghai, we observed that for advanced technical development district, water demand is around 6 000 m³/(km²·d); for general economic and technical development districts, water demands probably will not be exceed 13 000 m³/(km²·d). For an industrial area of heavy chemistry with preferable technique, which is usually a main water consumption area, water demand will not exceed 32 000 m³/(km²·d). Based on limited literature review and current status of industrial water consumption in Shanghai as well as other large cities, it is believed that specific water demand for industrial area will not increase as time moves on.

Optimization of Unified Planning of Urban Water Supply and Intermediate Water Systems Tian Yimei et al (23)

Abstract : Facing the increasing water demand and severe water shortage in many cities of this country, the authors of this paper proposed to bring the so-called intermediate water system into the urban water supply system with a unified planning. An integrated optimization method of unified planning of urban water and intermediate water system was put forward. The cost model of water supply system and the optimization model of unified planning were established on basis of statistics regressions and annual cost estimation method respectively. The digital simulation was carried out and satisfactory results were obtained.

Study on GAC Column and Immersed Hollow Fiber Membrane System Zhang Hanmin et al (33)

Abstract : A combined granular activated carbon column and immersed hollow fiber membrane (GACC-IHFM) process to remove pollutants from drinking water is studied in this paper. The result shows that the advantages of these two sub-processes exert completely and their shortcomings are compensated each other in this combined system. The turbidity of the outlet water is very low, and the efficiencies to remove organic compounds and NH₃-N seem very high. However this process has some flaws such as the nitrite level in outflow water is rather higher.

Design of Environmental Monitoring System on Ocean Outfall Che Li et al (38)

Abstract : Based on the investigation of some ocean outfall practices abroad, this paper discussed the establishment of marine environmental monitoring system of wastewater receiving area. Some problems such as the watching area partitioning, determination of monitoring items, the temporal and spatial distribution of sampling sites in the pollution receiving area and the sampling frequency were described in detail. Consequently the general principle and approaches to establish an environmental monitoring system for ocean pollution outfall were proposed. As a practical example, Xiaogang ocean outfall demonstration project in Ningbo city, Zhejiang province was presented in this paper. This monitoring system was programmed according to the operation and function of this demonstration project.

Study on Two Phase Anaerobic-Aerobic Treatment of Wine Distillation Wastewater Zhang Xuehong et al (43)

Abstract : Two phase Anaerobic-Aerobic process was investigated to treat wine (distilled spirit) wastewater. The anaerobic contact pond in this process was filled with plastic ring as package media. Followed this was a self-developed