

粉末活性炭/超滤组合工艺处理微污染含藻水效果

刘永旺¹, 李星¹, 杨艳玲¹, 梁爽², 刘玲¹, 任家炜¹

- (1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京, 100124;
2. 北京市规划委员会东城分局, 北京, 100013)

摘要: 采用粉末活性炭/超滤(PAC/UF)和单独 UF 处理微污染含藻水, 分析 2 种工艺对水中污染物和微囊藻毒素(MC-LR)的去除效果以及 PAC 对膜污染控制效果。研究结果表明: 2 种工艺均能有效去除含藻水中的叶绿素 a。反应器内亚硝化菌成熟时间为 15 d 左右, 硝化菌的成熟时间为 20 d 左右, 硝化菌成熟明显滞后于亚硝化菌。单独 UF 工艺对 UV₂₅₄ 和溶解性有机物(DOC)的平均去除率分别为 11.5%和 15.0%, PAC/UF 工艺对 UV₂₅₄ 和 DOC 的平均去除率分别为 32.7%和 23.8%, PAC 明显提高了超滤工艺对有机物去除效果, 将 MC-LR 平均去除效果从 18.5% 提高至 43.0%, 同时, PAC 有效减少了含藻水超滤过程膜污染。生物粉末活性炭与超滤联用成为一种经济、高效的 MC-LR 控制技术。

关键词: 粉末活性炭; 超滤; 微囊藻毒素

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2014)08-2928-06

Treatment of micro-polluted alga-rich water with PAC and ultrafiltration integrated process

LIU Yongwang¹, LI Xing¹, YANG Yanling¹, LIANG Shuang², LIU Ling¹, REN Jiawei¹

- (1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2. Beijing Dongcheng Municipal Commission of Urban Planning, Beijing 100013, China)

Abstract: An integrated process of powdered activated carbon (PAC) and ultrafiltration (UF) and the independent UF were conducted to treat a micro-polluted alga-rich water. Effects of the two treatments on pollutant and microcystin-LR removal, as well as fouling control of PAC, were investigated. The results indicate that both of the two processes can remove the chlorophyll-a effectively. The maturities of nitrosomonas group and nitrobacteria are about 15 d and 20 d, respectively. The removal efficiencies of DOC and UV₂₅₄ for the PAC/UF are 32.7% and 23.8%, and those of the independent UF process are 11.5% and 15.0%. Therefore, PAC can effectively enhance the organic removal and the MC-LR removal increases from 18.5% to 43.0% with the PAC addition. Moreover, PAC can mitigate the membrane fouling of UF process of alga-rich water. The integrated process of biological powdered activated carbon and UF tends to be a both economical and efficient technology for the treatment of MC-LR.

Key words: powdered activated carbon; ultrafiltration; MC-LR

以湖泊、水库为水源的自来水厂在夏秋季节经常遭遇藻类爆发问题, 对饮用水水质造成了巨大威胁, 因此, 如何高效去除藻类和藻毒素已成为人们关注的热点。常规水处理工艺对含藻类及其分泌物(如藻毒素)

去除效果较差^[1], 因此, 需要研发新型、高效的含藻水处理工艺。以超滤为核心的膜分离工艺以出水水质稳定、占地面积小、无二次污染、易于自动控制等优点备受瞩目^[2], 被称作第三代城市饮用水净化工艺核

收稿日期: 2013-07-25; 修回日期: 2013-10-18

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07404-003)

通信作者: 李星(1963-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 研究员, 博士生导师, 从事饮用水安全保障技术研究; 电话: 010-67391726; E-mail: lixing@bjut.edu.cn

心技术^[3]。研究表明, 粉末活性炭(powdered activated carbon, PAC) 能有效地吸附水中溶解性有机物(dissolved organics, DOC), 将 PAC 与超滤联用不仅能够提高有机物去除效果, 同时可以延缓膜污染^[4-6]。谢良杰等^[7]经研究发现粉末活性炭与超滤联用工艺在 PAC 投加量为 20 mg/L 时, 产水中未检测出微囊藻毒素(MC-LR)。由于 PAC 价格较高且无法重复利用, 不适用于长期使用, 有必要探索更加经济、高效的藻毒素处理方法。膜生物反应器是将生物作用与膜滤作用置于同一个反应器内完成, 不仅能有效截留颗粒物, 而且能通过生物降解与膜滤联合去除有机物, 具有占地面积小、出水水质优良等特点^[8]。对于一次性投加 PAC/UF 生物反应器, 其有机物去除过程经历了以粉末炭吸附为主、粉末炭吸附与生物降解相结合、以生物降解为主 3 个阶段^[8]。而生物反应器启动阶段对 MC-LR 的去除效果还未见报道。在此, 本文作者将粉末活性炭(PAC)和浸没式超滤膜(UF)置于同一反应器中, 通过连续运行而形成生物反应器, 考察该过程 PAC/UF 处理微污染含藻水时的除污染特性, 尤其是对 MC-LR 的去除效能和机理, 以便为微污染含藻水处理提供一种新途径。

1 材料与方法

1.1 试验原水与材料

试验中将自来水和生活污水按体积比 50:1 混合, 并加入铜绿微囊藻和鱼腥藻, 维持藻细胞浓度 10^7 个/L 作为试验原水, 原水配制后静置稳定 24 h 后供反应器使用。根据实验要求添加一定量的 MC-LR 标准样品。试验期间原水水质参数如表 1 所示。

试验中选用某公司生产的聚偏氟乙烯(PVDF)材质的中空纤维膜, 标称孔径为 $0.01 \mu\text{m}$, 截留相对分

表 1 原水水质参数

Table 1 Characteristics of source water

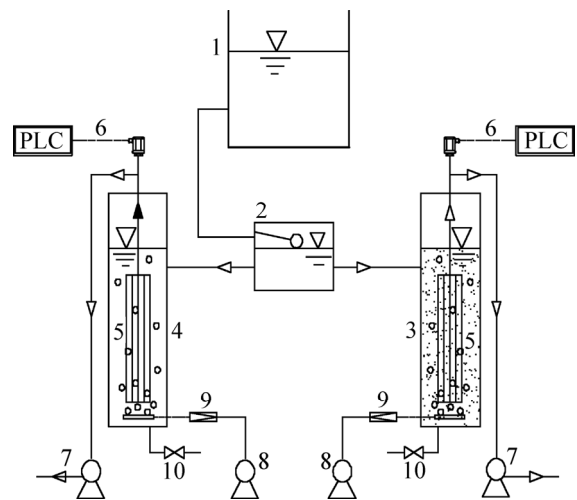
水质指标	数值
温度/	25 ± 1
浊度/NTU	0.4 ± 0.05
$\rho(\text{NH}_3\text{-N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.20 ± 0.15
$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.4 ± 0.2
$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	0.017 ± 0.003
$\rho(\text{DOC})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.100 ± 0.400
藻细胞/ $(10^7 \text{ 个}\cdot\text{L}^{-1})$	3~5
$\rho(\text{MC-LR})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	4.1 ± 1.1

子质量为 1×10^5 , 膜面积为 0.02 m^2 。试验中采用的椰壳基粉末活性炭, 粒径为 $75 \mu\text{m}$, 比表面积为 $642.49 \text{ m}^2/\text{g}$, 以中孔为主, pH 为 7.28, 水分质量分数为 10.4%, 灰分质量分数为 39.6%, 碘吸附值为 473.8 mg/g 。

试验中所用铜绿微囊藻和鱼腥藻购自中科院水生生物研究所, 并且按照间歇光照法^[1]培养 14 d 后稀释使用; MC-LR 标准样品为美国 Alexis 公司生产, 纯度 96%; 甲醇色谱纯为美国 Fisher 公司生产, 高效液相色谱流动相溶液均采用 Millipore Milli-Q (Billerica, MA)超纯水配制。

1.2 试验装置

采用 2 组 UF 装置进行对比研究, 向其中一组 UF 中投加 4 g/L 的 PAC(以 UF 反应器有效体积计), 具体试验装置如图 1 所示, 原水经恒位水箱进入 UF(有效体积为 300 mL), 出水通过蠕动泵抽吸排出。将压力传感器置于抽吸泵和 UF 反应器之间以监测跨膜压差(TMP)的变化情况。曝气头置于反应器底部进行连续曝气, 使 PAC 保持悬浮状态, 同时为微生物生长繁殖提供溶解氧, 气水体积比为 12:1。实验装置以恒通量 $20 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 连续运行, 膜池内水力停留时间为 45 min 左右, 试验期间膜池内不进行反洗和排泥。



1—原水箱; 2—恒位水箱; 3—PAC/UF 反应器; 4—UF 反应器; 5—UF 膜组件; 6—压力传感器; 7—抽吸泵; 8—空气泵; 9—曝气头; 10—放空阀

图 1 膜装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of membrane device

1.3 MC-LR 检测

(1) MC-LR 的富集。400 mL 水样经 GF/C 玻璃纤维滤膜(Whatman, England)过滤, 再用预先活化过的 C18 固相萃取小柱(500 mg, 6 mL, Agilent, USA)进行富集。水样富集后用淋洗液(10 mL 超纯水, 10 mL

10%甲醇淋洗萃取小柱,最后使用 10 mL 甲醇将 MC-LR 洗脱下来。最后,将收集到的洗脱液用氮气吹干定容至 1 mL,经孔径为 0.45 μm 的针头过滤器过滤,装入密封样品瓶中待测。

(2) MC-LR 的测定。采用带紫外检测器的 1260 高效液相色谱(Agilent, USA)对 MC-LR 进行测定。操作条件如下:色谱柱(Zorbax 300 Stable Bond SB-C18 色谱柱:250 \times 4.6 mm, 5 μm , Agilent, USA);检测波长为 238 nm;流动相为 0.05%三氟乙酸水溶液和 100% 甲醇,其体积比为 40:60;流速为 1.0 mL/min;检测温度为 40 $^{\circ}\text{C}$;进样量为 40 μL ^[9]。

1.4 检测方法

试验对水样浊度、UV₂₅₄ 及 DOC、叶绿素 a、NH₃-N 和 NO₂⁻-N 等污染物指标的质量浓度测定。浊度采用 HACH2100N 散射光浊度仪测定;采用 UV2600 紫外可见分光光度计在 254 nm 处测定紫外吸光度(UV₂₅₄), $\rho(\text{DOC})$ 采用 Element Vario TOC 测定,水样测定 UV₂₅₄ 和 $\rho(\text{DOC})$ 前均用孔径为 0.45 μm 微滤膜过滤;叶绿素 a、NH₃-N 以及 NO₂⁻-N 的质量浓度按标准方法进行测定。跨膜压差采用压力传感器采集数据,由 PLC 系统自动记录。

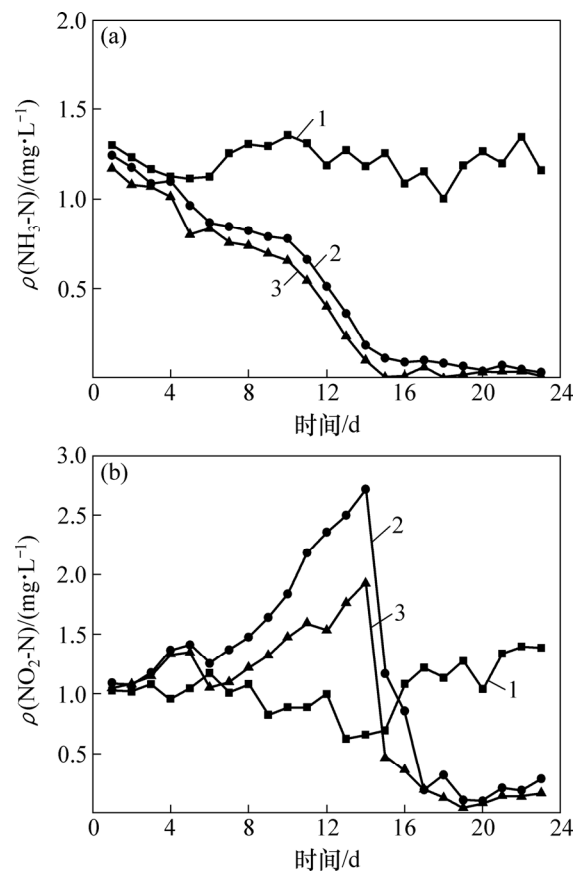
2 结果与讨论

2.1 生物作用启动特性

2 种工艺对 NH₃-N(a)和 NO₂⁻-N(b)的去除特性如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,工艺运行初始阶段 NH₃-N 去除效果不明显。随着反应器内污泥停留时间增加,出水中 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 逐渐下降,在第 10~15 天下降速度明显加快,说明 UF 中以 NH₃-N 为营养的亚硝化细菌群落逐渐开始形成;从第 15 天开始去除效果趋于稳定,去除率可以达到 85%以上,出水中 NH₃-N 质量浓度低于 0.1 mg/L。

如图 2(b)所示,在运行初始阶段,出水中 NO₂⁻-N 的质量浓度和原水的相比几乎没有变化;从第 4 天开始,由于亚硝化菌作用而导致出水中 NO₂⁻-N 质量浓度逐渐增加,而硝化细菌的生长世代时间长,菌落成熟期要滞后于亚硝化细菌,因而反应器中的 NO₂⁻-N 逐渐增加,质量浓度最高达到 2.7 mg/L;从第 15 天开始逐渐下降,降到 1 mg/L 以下,说明反应器中硝化细菌群落已开始形成,到 20 d 后基本成熟,NO₂⁻-N 质量浓度稳定在 0.5 mg/L 以下。反应器内亚硝化菌成熟时间为 15 d 左右,硝化菌的成熟时间为 20 d 左右,硝化菌成熟明显滞后于亚硝化菌。这与田家宇

等^[8]的研究结论基本一致,他们在研究中发现硝化细菌的成熟较亚硝化菌滞后了 6 d。



(a) $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 与时间的关系; (b) $\rho(\text{NO}_2\text{-N})$ 与时间的关系;
1—原水; 2—UF; 3—PAC/UF

图 2 2 种工艺对 NH₃-N 和 NO₂⁻-N 的去除特性

Fig. 2 Removal characteristics of NH₃-N and NO₂⁻-N during operation of two processes

2.2 启动过程污染物去除效果

2.2.1 浊度以及叶绿素 a 去除效果

试验期间超滤膜出水浊度均能保持在 0.100 NTU 以下,且基本不受原水浊度波动的影响,浊度远低于《生活饮用水卫生标准》对浊度 1.000 NTU 的要求。由于超滤膜孔径为 0.01 μm ,因此其具有良好的胶体和颗粒物去除效果,良好的浊度控制效果是超滤工艺的突出特点。

叶绿素 a 是评价藻细胞浓度的重要指标。2 种工艺对叶绿素 a 的去除特性如图 3 所示。从图 3 可知,原水中叶绿素的质量浓度在 4~5.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间波动,平均质量浓度为 4.67 $\mu\text{g}/\text{L}$;经过 UF 工艺后叶绿素 a 质量浓度降低至 (0.33 ± 0.29) $\mu\text{g}/\text{L}$,去除率为 93.02%,超滤膜孔径远小于铜绿微囊藻细胞(直径 3~7 μm)和鱼腥藻细胞(丝状)直径,因此,超滤工艺能够有效控制

出水中藻细胞数, 降低水中叶绿素 a 含量。但死亡藻细胞及个别破碎藻细胞导致叶绿素 a 外泄, 叶绿素 a 相对分子质量为 893.51, 远小于超滤膜的截留分子量而无法被超滤膜截留。而经过 PAC/UF 工艺后, 叶绿素 a 质量浓度降低至 $(0.33 \pm 0.15) \mu\text{g/L}$, 平均去除率为 95.67%, 效果优于单独 UF 工艺, 这是因为 PAC 的吸附能力有效强化了膜池内外泄叶绿素 a 的去除。

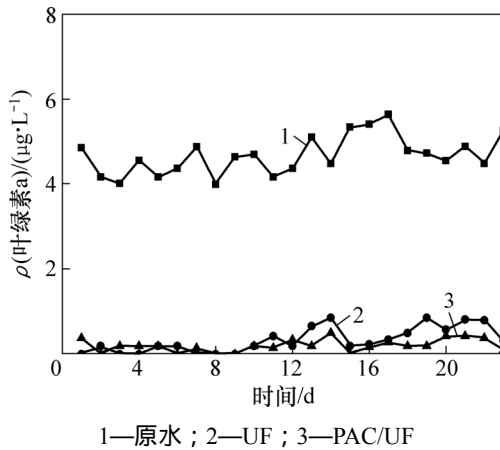


图 3 2 种工艺对叶绿素 a 的去除特性

Fig. 3 Removal characteristics of chlorophyll-a during operation of two processes

2.2.2 DOC 和 UV₂₅₄ 去除效果

水中总有机污染物大体可分为颗粒性有机物和溶解性有机物, 颗粒性有机物基本可以通过常规处理工艺(混凝、沉淀、过滤)分离去除, 但溶解性有机物难以去除, 是饮用水处理过程中关注的焦点。试验采用 $\rho(\text{DOC})$ 和 UV_{254} 2 个有机物指标考察生物作用启动过程中 2 种工艺对有机物去除效果。

由图 4 可知, 对于 PAC/UF 工艺, 反应器启动前 6 d 以及 14 d 以后, UV_{254} 和 DOC 去除效果较好。经分析认为: 初期 PAC 具有较强的吸附能力, 强化了超滤工艺对溶解性有机物的去除效果, 而反应器运行后期, 硝化菌以及亚硝化菌的生物作用保证了溶解性有机物良好的去除效果。在试验运行第 10 天左右, 有机物去除效果较差, 经分析认为 PAC 已基本吸附饱和、微生物作用尚不成熟是造成有机物去除效果较差的主要原因。试验期间, UF 对 UV_{254} 和 DOC 的平均去除率分别为 11.5% 和 15.0%, PAC/UF 对 UV_{254} 和 DOC 的去除率分别为 32.7% 和 23.8%, PAC 明显提高了超滤工艺对溶解性有机物去除效果, PAC 与 UF 联用成为很有前景的溶解性有机物处理技术。

2.2.3 MC-LR 去除效果

为研究生物作用启动阶段对于 MC-LR 的控制效

果, 试验考察了第 3~15 天 2 种工艺对 MC-LR 的去除效果。2 种工艺对 MC-LR 的去除特性如图 6 所示。从图 6 可以看出, 单独 UF 对 MC-LR 的去除效果较差, 基本维持在 11.5% 左右, 从第 11 天起, 随着反应器中异养菌的生长和成熟, 对 MC-LR 的去除率逐渐升高, 平均去除率稳定在 35% 左右。MC-LR 相对分子质量为

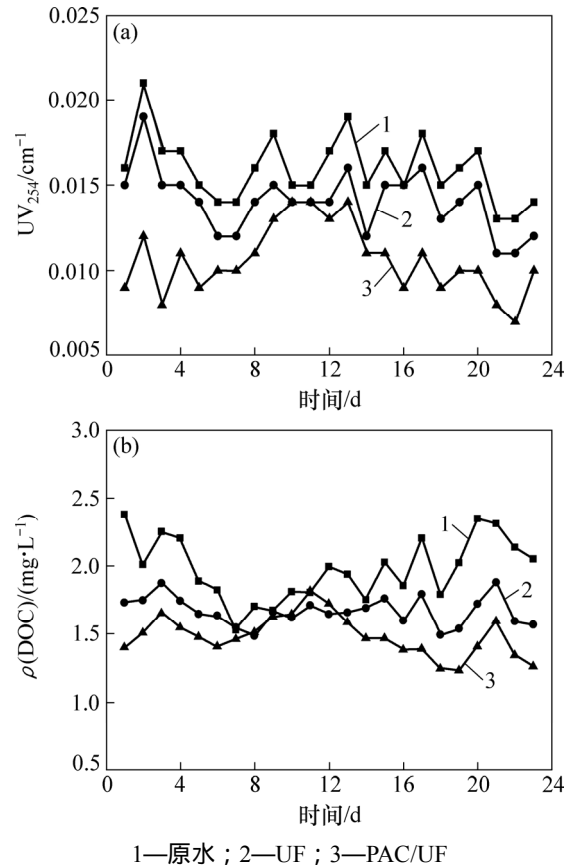


图 4 2 种工艺对 UV₂₅₄ 和 DOC 的去除特性

Fig. 4 Removal characteristics of UV₂₅₄ and DOC during operation of two processes

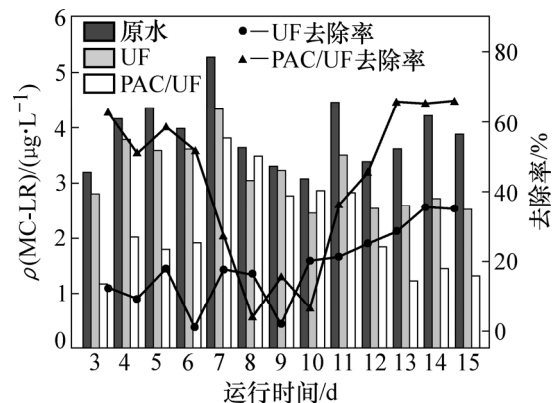


图 6 2 种工艺对 MC-LR 的去除特性

Fig. 6 Removal characteristics of MC-LR during operation of two processes

1 000 左右,远小于超滤膜截留相对分子质量 1×10^5 ,超滤膜对 MC-LR 去除主要是通过超滤膜自身吸附作用以及膜表面形成泥饼层的截留作用^[10]。

试验阶段 PAC/UF 工艺对 MC-LR 的平均去除率为 43.0%,明显高于单独 UF 工艺平均去除率 18.5%,PAC/UF 工艺可以有效降低出水中 MC-LR 的含量,这与 Campinas 等^[6,11]的研究结论一致。在运行初始阶段,PAC/UF 对 MC-LR 的去除率可达到 $57.1\% \pm 5.0\%$,明显高于单独 UF 工艺,这主要是 PAC 强大的吸附能力所致。随着运行时间增加,PAC/UF 对 MC-LR 的去除效果逐渐下降,在运行第 7~10 天,对 MC-LR 的去除率与单独 UF 工艺基本相同,这是由于 PAC 逐渐吸附饱和,而此时生物作用并不明显。从第 11 天开始,MC-LR 去除效果逐渐增加,到第 15 天时,平均去除率稳定在 65.8%左右,经分析认为水中异养菌逐渐成熟,最终在 45 min 停留时间内将水中大部分 MC-LR 降解和去除,因此,生物作用可以有效降解水中 MC-LR,其降解效率与粉末活性炭初期吸附效果相当,而生物作用成本明显低于粉末活性炭吸附成本,因此,生物作用是一种经济、高效的 MC-LR 去除技术,生物粉末活性炭与超滤联用成为一种有效控制 MC-LR 的组合工艺。

2.3 PAC 对超滤工艺膜污染控制效果

试验采用恒通量运行,跨膜压差的变化可以反映超滤工艺过程中膜污染情况^[12]。2 种工艺中跨膜压差增长特性如图 7 所示。从图 7 可以看出,单独 UF 工艺中的跨膜压差增加速率明显高于 PAC/UF 工艺,反应器运行前 9 d,跨膜压差分别增加 42.0 kPa 和 16.9 kPa,向反应器内投加 PAC 有效降低了跨膜压差增加速率,减轻了超滤膜污染,这与 Zhang 等^[1]采用

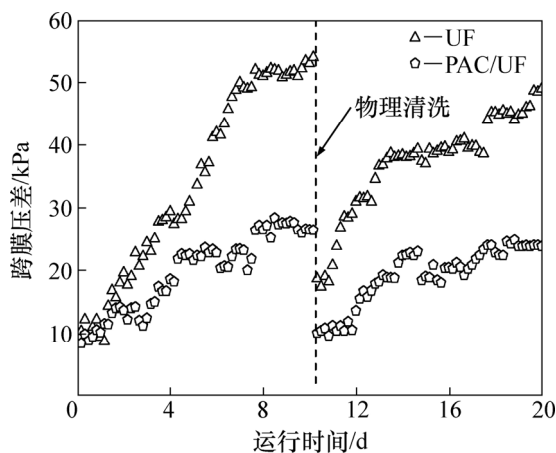


图 7 2 种工艺中跨膜压差增长特性

Fig. 7 Comparison of transmembrane pressure development during operation of two processes

PAC/UF 工艺处理含藻水的结论相一致。在 PAC/UF 工艺中,PAC 夹杂在形成的泥饼层中,利用其孔隙度有效改善了泥饼层结构,增加了其透水性而减轻了膜污染阻力^[13-14]。在第 10 天,分别对 2 个反应器中的超滤膜进行了物理清洗,从图 7 可以看出:经物理清洗后跨膜压差明显降低,单独 UF 和 PAC/UF 工艺跨膜压差分别降低至 17.4 kPa 和 10.0 kPa,物理清洗时主要通过擦洗膜表面以去除被膜表面截留的泥饼层,因此,泥饼层是造成含藻水膜污染的主要因素,这与 Lin 等^[15]的研究结论一致。因此,有效降低泥饼层造成的膜污染是未来研究的重点。

3 结论

(1) 反应器内亚硝化菌成熟时间为 15 d 左右,硝化菌的成熟时间为 20 d 左右,硝化菌成熟明显滞后于亚硝化菌。

(2) 在试验阶段,PAC/UF 出水中的 MC-LR 的平均去除率为 43.0%,明显高于单独 UF 工艺平均去除率 18.5%,PAC/UF 工艺可以有效提高水中 MC-LR 的去除效果。生物粉末活性炭与超滤联用成为一种经济、高效的 MC-LR 控制技术。

(3) PAC 能够有效缓解超滤工艺处理含藻水膜污染,泥饼层的形成是造成超滤膜膜污染的主要原因。

参考文献:

- [1] ZHANG Yan, TIAN Jiayu, NAN Jun, et al. Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 1415-1424.
- [2] XIA Shengji, LIU Yanan, LI Xing, et al. Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19: 536-539.
- [3] 李圭白, 杨艳玲. 超滤—第三代城市饮用水净化工艺的核心技术[J]. 供水技术, 2007, 1(1): 1-3.
LI Guibai, YANG Yanling. Ultrafiltration—The 3rd generation key water purification technology for city[J]. Water Technology, 2007, 1(1): 1-3.
- [4] Campinas M, Rosa M J. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems[J]. Water Research, 2010, 44: 1636-1644.
- [5] Kim J, Cai Z, Benjamin M M. NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349(1/2): 35-43.
- [6] Campinas M, Rosa M J. Removal of microcystins by PAC/UF[J].

- Separation and Purification Technology, 2010, 71(1): 114–120.
- [7] 谢良杰, 李伟英, 陈杰, 等. 粉末活性炭-超滤膜联用工艺去除水体藻毒素的特性研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(7): 92–95.
XIE Liangjun, LI Weiyang, CHEN Jie, et al. Study on removal characteristic of PAC-UF intergrated process of MCs[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(7): 92–99.
- [8] 田家宇, 杨艳玲, 南军, 等. 膜生物反应器用于饮用水处理的启动特性[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(12): 1680–1684.
TIAN Jiayu, YANG Yanling, NAN Jun, et al. Start-up characteristics of membrane bioreactor (MBR) for drinking water treatment[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2009, 35(12): 1680–1684.
- [9] Sangolkar L N, Maske S S, Chakrabarti T. Methods for determining microcystins (Peptide Hepatotoxins) and microcystin-producing cyanobacteria[J]. Water Research, 2006, 40(19): 3485–3496.
- [10] Lee J, Walker H W. Mechanisms and factors influencing the removal of microcystin-Lr by ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1): 240–247.
- [11] Dixon M B, Richard Y, Ho L, et al. A Coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration: Multiple barrier approach for removing toxins from two australian cyanobacterial blooms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 1553–1559.
- [12] GAO Wei, LIANG Heng, MA Jun, et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review[J]. Desalination, 2011, 272(1/3): 1–8.
- [13] LIN Hongjun, WANG Fangyuan, DING Linxian, et al. Enhanced performance of a submerged membrane bioreactor with powdered activated carbon addition for municipal secondary effluent treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1509–1514.
- [14] Fabris R, Lee E K, Chow C W K, et al. Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (Mf) membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 289(1/2): 231–240.
- [15] Lin H, Xie K, Mahendran B, et al. Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (Sanmbrs)[J]. Water Research, 2009, 43(15): 3827–3837.

(编辑 赵俊)