

高锰酸盐 - 生物活性炭工艺抗冲击负荷研究

任芝军¹, 马桂林¹, 孙勇¹, 马军², 李钰³

(1. 哈尔滨工程大学 航天与建筑工程学院, 哈尔滨 150001, renzhijun2003@126.com;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 3. 哈尔滨工业大学 理学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 为研究高锰酸盐 - 生物活性炭联用工艺对水质变化的适应能力, 以某地表水体为研究对象, 测试该联用工艺抗有机物和氨氮冲击负荷的能力. 结果表明, 高锰酸盐与生物活性炭联用工艺分别对常规饮用水处理工艺的混凝工艺和过滤工艺进行了强化, 缩短过滤工艺达到稳定出水水质的时间, 有效提高整体工艺的抗冲击负荷能力. 当原水受到污染时, 在生物活性炭工艺前增加曝气装置, 提高生物工艺进水溶解氧含量, 是一种提高生物活性炭工艺处理效能的简单高效方法.

关键词: 高锰酸盐; 生物活性炭滤池; 抗冲击负荷; 曝气

中图分类号: TU991.2 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2010)10-1667-04

Effect of strong shock resistant capacity of the combined process of PPC preoxidation and BAC filtration

REN Zhi-jun¹, MA Gui-lin¹, SUN Yong¹, MA Jun², LI Yu³

(1. School of Aerospace and Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China, renzhijun 2003@126.com; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. School of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effect of strong shock resistant capacity of the combined process of PPC preoxidation and BAC filtration was investigated in the treatment of surface water. The compared experimental results show that the organics removal rate in coagulation process and filtration process is enhanced and the steady running period in filtration process is shortened, which suggests that the combined processes of PPC preoxidation and biological activated carbon filtration have higher strong shock resistant capacity for organic matters and ammonia variation. In the case that raw water is polluted seriously, adding aeration process before biofilter process is an easy and effective way to enhance the biological process for organics removal.

Key words: PPC; biological activated carbon filter; strong shock resistant capacity; aeration

传统的饮用水处理工艺主要以去除浊度和色度为主, 当饮用水水源水质突然发生恶化时, 传统饮用水工艺的除污染能力和对污染水源的适应能力都明显不足, 导致出厂水

质达不到国家饮用水水质标准, 不能满足人民生产和生活用水的安全性需求. 将高锰酸盐预氧化强化混凝工艺与颗粒活性炭取代部分石英砂形成的生物活性炭滤池有机结合, 提出了高锰酸盐预氧化 - 生物活性炭联用工艺, 该联用工艺是对常规饮用水工艺的强化, 具有基建投资少、除污染效能高等特点^[1-2].

试验从有机物和氨氮两方面考察水质突然变化时, 高锰酸盐预氧化 - 生物活性炭联用工艺对水质变化的适应能力, 以此探索该联用工艺的抗冲击负荷能力.

收稿日期: 2009-01-12.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目 (GK2020260101; HEUCF100213); 哈尔滨工程大学基础研究基金资助项目 (HEUFT07006).

作者简介: 任芝军 (1978—), 男, 副研究员, 博士后;

马军 (1962—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授;

李钰 (1962—), 女, 教授, 博士生导师.

1 试验

1.1 试验工艺

采用“高锰酸盐预氧化—混凝—沉淀—生物活性炭滤池”工艺与传统饮用水处理工艺“混凝—沉淀—石英砂滤池”进行对比研究,试验装置见图1.

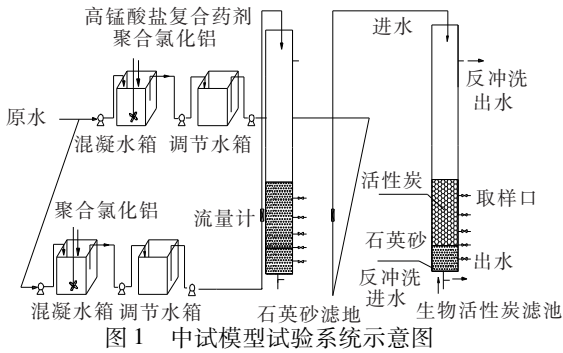


图1 中试模型试验系统示意图

以淮河流域某地表水为研究对象,混凝水箱的体积为 27 m^3 ($3 \text{ m} \times 3 \text{ m} \times 3 \text{ m}$),高锰酸盐复合药剂(PPC)投量为 $1.5 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,预氧化时间为 $20 \sim 30 \text{ min}$,混凝剂为聚合氯化铝(PAC),其投量为 $20 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 混凝条件为快速搅拌 2 min ,转速为 $120 \text{ rad} \cdot \text{min}^{-1}$,静止沉淀 1 h . 分别以 PPC 预氧化沉后水作为生物活性炭滤池的进水,以单独投加混凝剂的沉后水作为石英砂滤池进水.

为防止破坏絮体,首先从混凝水箱中部取沉后水上清液转移到调节水箱中贮存,再用水泵从调节水箱中提取上清液经流量计定量送入滤池过滤.

滤柱采用有机玻璃制成,高为 3000 mm ,直径为 100 mm ,由滤柱底部向上每 200 mm 设有一个取样口. 滤池过滤均采用下向流运行,滤速为 $6 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. 滤池反冲洗采用单独水反冲洗,反冲洗膨胀率为 $25\% \sim 30\%$. 石英砂滤柱中石英砂高度为 1200 mm ,粒径为 1 mm ;生物活性炭滤池将原有石英砂滤池上层 800 mm 的石英砂用粒径为 $2 \sim 3 \text{ mm}$ 的颗粒活性炭代替,保留下层 400 mm 的石英砂.

1.2 试验过程

生物活性炭工艺和砂滤池工艺运行稳定后,向原水中投加一定量的葡萄糖或氯化铵改变原水中有机物或氨氮的含量,并保持含量稳定,通过测定混凝工艺和过滤工艺出水中有机物和氨氮的含量,考察高锰酸盐预氧化—生物活性炭联用工艺和传统饮用水工艺的抗冲击负荷能力.

1.3 分析方法

COD_{Mn} 和氨氮的测定依据国家环保总局编《水和废水监测分析方法》(第四版,2002).

2 试验结果与讨论

2.1 抗氨氮冲击负荷能力

向原水中投加一定量的氯化铵,使原水中氨

氮含量由 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,保持氨氮含量稳定,考察了原水中氨氮突然升高时,混凝工艺和过滤工艺对氨氮的去除效果,以及氨氮在过滤工艺中的去除率,试验结果见图2.

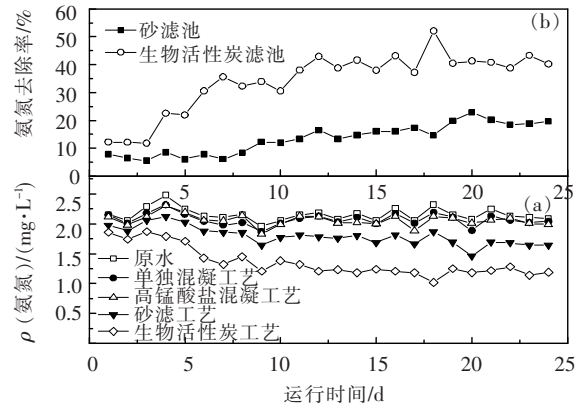


图2 抗氨氮冲击负荷试验

由图2(a)可知,进水氨氮的变化范围在 $1.96 \sim 2.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值是 $2.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,混凝沉淀工艺对氨氮基本没有去除,单独混凝工艺对氨氮的平均去除率为 3.91% ,在混凝工艺中投加一定量的高锰酸盐预氧化,也没有明显提高混凝工艺对氨氮的去除效能,投加高锰酸盐预氧化后,混凝工艺对氨氮的平均去除率为 4.39% .

过滤工艺是氨氮去除的主要单元,进水氨氮质量浓度的突然升高对石英砂滤池和生物活性炭滤池都需要一定的适应过程,氨氮在过滤工艺中的去除效果见图2(b).

石英砂滤池由于长期运行,也具有一定的硝化能力,石英砂滤池出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 值为 $1.46 \sim 2.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $1.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,砂滤池在第9天对氨氮去除率可达到 10% 以上,第19天可达到 20% 左右,并保持稳定.

生物活性炭滤池对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除效能有明显改善,生物活性炭工艺出水氨氮为 $1.02 \sim 1.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值是 $1.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,生物活性炭工艺在第6天对氨氮的去除率达到 30% 以上,第11天后去除率可达到 40% 左右,并保持在 40% 左右的稳定去除率.

$\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除主要是滤池内硝化菌作用的结果,氨氮的去除程度与硝化菌的数量有直接关系. 由于石英砂表面光滑,不易于硝化细菌的生长,硝化细菌数量少,氨氮去除率较低,并且硝化反应进行的不完全,在石英砂滤池出水中出现了 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 大量积累现象.

与石英砂过滤工艺相比,生物活性炭滤池出水中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的含量明显降低. 生物活性炭滤池

中的颗粒活性炭具有较大的比表面积,表面粗糙,为硝化菌的生长提供了有利条件^[3-4]。但由于受到原水中溶解氧质量浓度的限制和自养菌竞争的影响,原水中 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右的氨氮不能够被生物活性炭工艺中的硝化菌完全利用,生物活性炭工艺中大约只有 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右的氨氮被亚硝酸菌利用,生物工艺出水氨氮质量浓度仍不能达到国家饮用水水质标准。

为改善过滤工艺的除氨氮效能,在过滤工艺顶端增加曝气装置,增加过滤工艺进水中溶解氧质量浓度,以期提高过滤工艺去除氨氮的效能,试验考察了过滤工艺出水氨氮的变化过程和氨氮在过滤工艺中的去除率,试验结果见图 3。

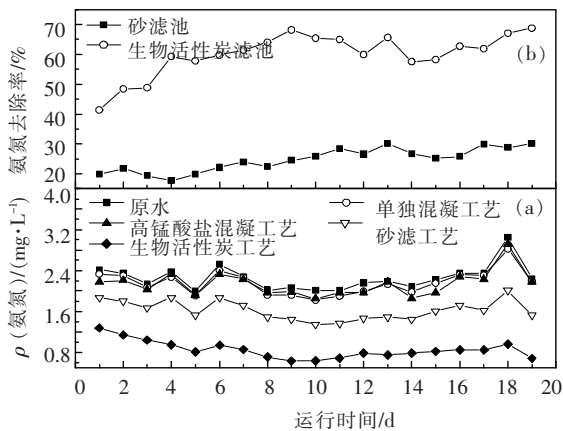


图 3 曝气对过滤工艺除氮效能影响

实验期间,在过滤工艺前增加曝气装置有效提高了滤前水溶解氧的含量。对石英砂滤池而言,由图 3 可见,砂滤工艺出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 值为 $1.35 \sim 2.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $1.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,砂滤池在第 10 天对氨氮去除率可达到 25% 以上,并保持稳定,相对于无曝气装置时,砂滤工艺在稳定运行条件下对氨氮去除率提高了 10% 左右。

对于生物活性炭滤池,未曝气时生物活性炭滤池最大氨氮去除量可达到 $1.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在生物活性炭工艺前端增加曝气装置,有效地提高了生物工艺对氨氮的去除率。生物活性炭工艺出水氨氮为 $0.63 \sim 1.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值是 $0.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,生物活性炭工艺在第 4 天对氨氮的去除率达到 60% 左右的稳定去除率,相对于无曝气时,生物活性炭工艺在稳定期对氨氮的去除率可以提高 25% 以上,在滤前水氨氮质量浓度不变的情况下,去除率也随之增加。文献[5]在研究生物活性滤池饮用水除氨氮的影响因素时也发现,滤前水中氨氮质量浓度大于一定数值时,溶解氧将成为 BAF 除氨氮的限制因素,认为随着预曝气装置曝气量的增加,滤前水中溶解氧量增加,BAF 除氨氮量也相应地随之增加。

2.2 抗有机物冲击负荷能力

向原水中投加一定量的葡萄糖,使原水中有机物质量浓度提高到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上。为提高混凝工艺的处理效能,将高锰酸盐的投量提高到 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上。试验考察了混凝工艺和过滤工艺出水有机物的变化及有机物在过滤工艺中的去除率,试验结果见图 4。

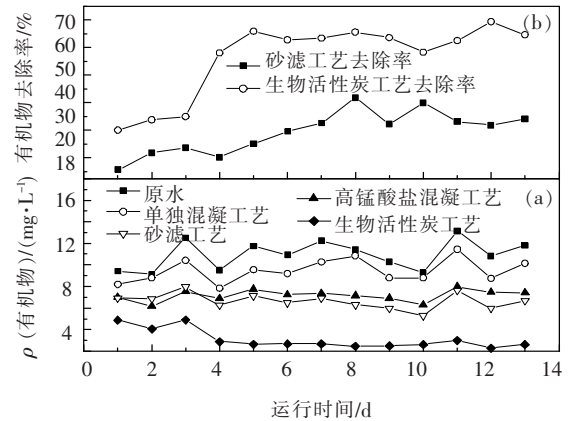


图 4 各个工艺抗有机物冲击负荷试验

由图 4 可知,进水有机物质量浓度的变化范围在 $9.13 \sim 13.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值是 $10.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,常规饮用水处理工艺对增加的有机物具有一定的去除能力,单独混凝工艺出水平均有机物质量浓度为 $7.84 \sim 11.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $9.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为 13.25%。砂滤出水有机物变化范围为 $5.28 \sim 7.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $6.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,砂滤池出水在第 6 天出水去除率达到 30% 左右,并保持稳定。

在混凝工艺中增加高锰酸盐投量,对混凝工艺除有机物效能明显改善,混凝出水有机物质量浓度为 $6.15 \sim 7.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $7.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。生物活性炭工艺出水有机物变化范围为 $2.88 \sim 4.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $3.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在运行第 4 天时,生物活性炭工艺对有机物的去除率可达到 60% 左右,并保持稳定。

结果表明,高锰酸盐-生物活性炭具有较高的抗有机物负荷能力,这主要是由于对混凝工艺和过滤工艺进行了两级强化,可有效地降低整个工艺出水的有机物质量浓度。混凝工艺中,高锰酸盐通过氧化作用可有效压缩双电层,提高对颗粒污染物的去除效能;高锰酸钾在中性 pH 值条件下氧化的特有中间产物是新生态水合 MnO_2 ,具有巨大的比表面积和很高的活性,能通过吸附与催化等作用提高对水中微量有机污染物的去除效率。此外,高锰酸钾与水中少量还原性成分作用产生的其他介稳状态的中间产物[如 $\text{Mn(III)} \sim \text{Mn(V)}$ 等]也对高锰酸钾除微污染起着重要的促

进作用^[6-7].

在过滤工艺中,生物活性炭通过物理吸附和生物氧化等共同作用去除有机污染物.一方面,在活性炭孔径中绝大部分是微孔,能够有效吸附小分子有机物,特别是相对分子质量在0.5~3.0 ku的有机物^[8].另一方面,由于活性炭上大量微生物的生长代谢中物质和能量的需要,能够将部分低分子有机物分解成二氧化碳和水,同时也将降解中生成的部分中间产物合成微生物体.

为改善过滤工艺的除有机物效能,也考察了顶端增加曝气装置对过滤工艺去除有机污染物效能的影响,试验结果见图5.由图5可见,在过滤工艺前端增加曝气装置,过滤工艺对有机物的去除率有所提高.石英砂滤池出水有机物值为4.91~6.21 g·L⁻¹,平均值为5.62 g·L⁻¹,运行稳定时,砂滤池对有机物去除率可达到35%左右,相对于无曝气时,砂滤稳定去除率提高了5%左右.

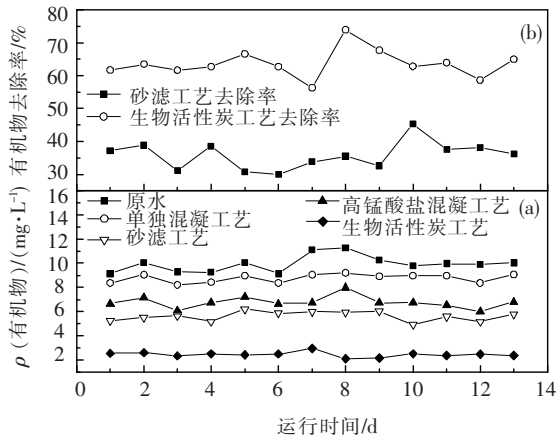


图5 曝气对过滤工艺除有机物效能影响

生物活性炭工艺出水有机物为2.09~2.95 g·L⁻¹,平均值是2.45 g·L⁻¹,运行稳定时,生物活性炭工艺平均去除率为65%左右,相对于无曝气时,生物活性炭工艺在稳定期对有机物的去除率可以提高5%左右.

曝气工艺对生物活性炭去除有机物的效能提高不大,原因主要有以下两方面:一、在混凝工艺中,高锰酸盐氧化能够强化混凝工艺去除部分有机物,有效降低后续生物工艺的有机物负荷^[9-10];二、在生物活性炭工艺中,有机物的去除是活性炭的物理吸附、物理截留和生物氧化等多方面共同作用的结果,其中活性炭的物理吸附与物理截留作用都不受溶解氧的影响,增加进水的溶解氧含量主要是提高自养菌的活性,进而提高生物降解有机物的效能.

3 结论

1)高锰酸盐-生物活性炭工艺具有较强的抗

冲击负荷能力.在混凝工艺中,投加一定量的高锰酸盐进行氧化,能有效提高混凝工艺对有机物的去除效能,但对氨氮的去除没有明显的提高;采用颗粒活性炭代替部分石英砂形成生物活性炭滤池能有效提高过滤工艺对水质恶化的适应能力,缩短工艺达到稳定出水水质的时间,提高出水水质.

2)当原水污染严重时,在生物活性炭工艺前增加曝气装置,提高生物工艺进水溶解氧质量浓度,有利于提高生物活性炭工艺对有机物和氨氮的去除率,提高整个工艺的出水水质.

参考文献:

- [1] 马军,任芝军. 高锰酸盐预氧化/BAC 处理受污染地表水[J]. 中国给水排水,2005,21(11):59-61.
- [2] REN Zhijun, LIU Guifang, ZHU Linan, *et al.* Effect of permanganate preoxidation on enhancing biofilter for organics removal[C]//Progress in Environmental Science and Technology. Shanghai: [s. n.], 2009:1408-1412.
- [3] PETERMH D, STEPHEN D J. Biological filtration for BOM and particle removal: A critical review[J]. AW-WA,1997,89(12):83-98.
- [4] YAPSAKLI K, MERTOGLU B, ÇEÇEN F. Identification of nitrifiers and nitrification performance in drinking water biological activated carbon (BAC) filtration[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(9): 1543-1549.
- [5] 杨威,田家宇,李圭白. 生物活性滤池饮用水除氨氮的影响因素[J]. 化工学报,2008;59(9):2316-2321.
- [6] CHEN J J, YE H H, TSENG I C. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal — Pilot and bench scale tests [J]. Chemosphere, 2009, 74(6):840-846.
- [7] LIU Ruiping, LIU Huijuan, ZHAO Xu, *et al.* Treatment of dye wastewater with permanganate oxidation and in situ formed manganese dioxides adsorption: Cation blue as model pollutant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/3):926-931.
- [8] 王占生,刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [9] ZHANG Lizhu, MA Jun, LI Xin, *et al.* Enhanced removal of organics by Permanganate preoxidation using tannic acid as a model compound — Role of in situ formed manganese dioxide[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(7):872-876.
- [10] MA J, LI G, CHER L, *et al.* Enhanced coagulation of surface waters with high organic content by permanganate preoxidation [J]. Water Source & Technology, 2001, 1(1): 51-61.

(编辑 刘 彤)