

生物活性炭内吸附与生物降解协同去除有机污染物

孔令宇, 张晓健*, 王占生

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 本研究建立了一个确定 BAC 内 2 种机理去除有机物分配比例的试验方法. 该方法以 BAC 进出水中溶解性有机碳(DOC)与可生物降解有机碳(BDOC)浓度变化作为评价参数, 并利用此方法确定了臭氧投加量对 2 种去除机理的影响. 臭氧化可以使 BDOC 浓度增加, 臭氧投量为 2~8 mg/L 时, BDOC 增加 0.12~0.54 mg/L; BAC 过滤使出水 BDOC 浓度降低为 0.23~0.31 mg/L. 随着臭氧投量增加(2~8 mg/L), 在 BAC 内生物降解作用去除有机物比例从 46% 增加到 89%.

关键词: 臭氧-生物活性炭; 臭氧投加量; 吸附作用; 生物降解; 溶解性有机碳; 可生物降解有机碳

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0777-04

Removal of Organic Pollutants by Adsorption Cooperated with Biodegradation in BAC

KONG Ling-yu, ZHANG Xiao-jian, WANG Zhan-sheng

(Department of Environmental Science and Engineering of Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The determination measure for distribution of NOM removal by two mechanisms in BAC was established. In this method, the change in DOC and BDOC of inflow and effluent was used to evaluate the distribution and to determinate the effect of the different ozone doses on the adsorption and biodegradation in BAC. The ozonation increased the concentration of BDOC in 0.12~0.54 mg/L with ozone dose of 2~8 mg/L and BAC filtration decreased concentration of BDOC to 0.23~0.31 mg/L. Moreover the biodegradation distribution to remove the organic pollutants increased from 46% to 89% with ozone dose of 2~8 mg/L.

Key words: O₃-BAC; ozone doses; adsorption; biodegradation; DOC; BDOC

生物活性炭(BAC)通过活性炭的物理吸附与活性炭表面附着微生物群落的生物降解 2 种作用去除天然有机物(NOM). 但是, 饮用水源中的大多数天然有机物属于难降解有机物, 在不投加臭氧的情况下很难被生物降解去除. 根据 Perrotti 等^[1]提出的活性炭胞外酶生物再生理论, BAC 比 GAC 具有更长的使用周期. Kim 等^[2]的研究指出, 在试验初期, O₃-BAC 与 GAC 出水 DOC 浓度相同, 在运行 32 d 后 DOC 在 GAC 滤柱中开始穿透而在 O₃-BAC 中则出现在 45 d 以后. 臭氧化产生的大部分可生物降解有机碳(BDOC)可以在 BAC 中被活性炭吸附和生物降解去除, 而被吸附的 BDOC 将会被不可生物降解有机碳(non-BDOC)取代或被生物降解而去除^[2-4]. 由此可见, BAC 内部生物降解作用与物理吸附作用同时存在, 并且相互影响. 因此, 确定 BAC 内 2 种作用去除污染物的分配比例对优化工艺运行参数、提高工艺的运行效果具有重要意义.

目前, 对 BAC 内这 2 种作用去除有机物的相互关系与分配比例的研究很少. 主要的研究手段是通过化学试剂杀灭微生物、抑制生物降解作用使活性炭只具有物理吸附能力, 从而确定 2 种作用去除有

机物的贡献. 或者, 使用饱和活性炭与新鲜活性炭组成 BAC-GAC 二级过滤系统^[5], 使生物降解与物理吸附分别发生于 2 个不同处理单元. 这 2 种研究方法的本质都是人为的将 2 种去除有机污染物的机理分开测定, 不能真实反映 BAC 内 2 种同时存在、相互影响的作用之间的关系.

本研究的目的是建立一种简单的实验方法, 评价 BAC 内物理吸附作用与生物降解作用去除有机物的相互影响与分配比例.

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

1.1.1 测定方法的选择

BDOC 主要被用来表示原水和出水可生物降解性以及评价生物处理(生物滤池)性能, 也可以为确定处理工艺提供参考. 目前主要的测定方法有间歇悬浮培养法和生物膜培养测定法^[6-8].

生物膜法可以缩短测定周期, 对研究和生产更

收稿日期: 2006-04-21; 修订日期: 2006-06-20

作者简介: 孔令宇(1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染防治技术, E-mail: konglingyu00@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhangxj@tsinghua.edu.cn

具实际指导意义.而且,若接种处理该试验水源水的水厂滤池中的填料(已生长生物膜的砂或陶粒滤料),则相当于接种了土著菌.因此,本试验采用生物膜动态循环法测定 BDOC,其原理是让待测水样不断循环通过具有生物活性的颗粒载体,使水中可被生物降解的有机物充分分解,直至反应器出水的 DOC 值保持稳定或达到最低值.测定装置见图 1.

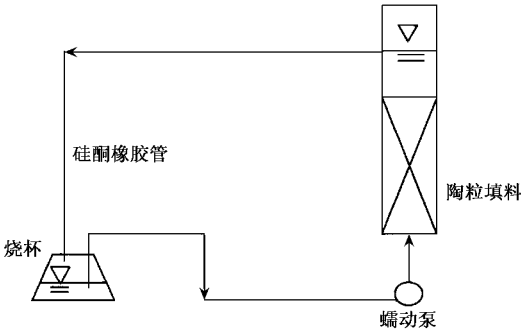


图 1 动态循环法测定 BDOC 装置

Fig.1 Flow chart of dynamic circle determination for BDOC

1.1.2 生物膜动态循环法测定步骤

测定步骤如下:①先将载体接种细菌,使之形成生物膜;②将待测水样通过 0.45 μm 超滤膜过滤,取滤液 2 L;③以蒸馏水 1 L 快速(30~40 mL/min)通过试验柱及测试系统进行洗涤;④以待测水样 1 L 快速(30~40 mL/min)通过试验柱及测试系统进行洗涤;⑤以待测水样 1 L 循环通过试验柱,速度为 3~3.5 mL/min;⑥在一定的时间间隔取样(取样量 10 mL)测定 DOC,直至 DOC 值稳定或达最低,初始 DOC 与最低 DOC 值之差即为 BDOC.

DOC 使用 TOC 测定仪(5000TOC 仪, SHIMADZU)测定.

1.2 研究方法

1.2.1 定义

一般来讲,水中溶解性有机碳(DOC)按照其可生物降解性和可吸附性分为 4 类:可吸附不可生物降解有机碳(ADOC)、不可吸附可生物降解有机碳(BDOC)、可吸附可生物降解有机碳(A&BDOC)和不可吸附不可生物降解有机碳(NRDOC).其中,ADOC、BDOC 和 A&BDOC 可以被 BAC 过滤(物理吸附作用和生物降解作用)去除,NRDOC 完全不能被去除.

1.2.2 假设

可以被生物降解的有机碳(BDOC、A&BDOC)在 BAC 内都依靠活性炭表面附着微生物的生物降解作用而被去除,即活性炭吸附的可以生物降解的有机

碳通过“生物再生”被生物降解去除;活性炭吸附作用去除的有机物为可吸附但是不可生物降解有机碳(ADOC).Nishijima^[4]的研究结果也支持了这种假设的合理性,他指出在臭氧化后活性炭对 BDOC 的吸附能力下降,但是生物降解作用增强,同时被活性炭吸附的 BDOC 也将被微生物降解去除.

因此,可以将水中溶解性有机碳根据其被 BAC 去除机理分为 2 类:可生物降解有机碳(BDOC)、不可生物降解有机碳(non-BDOC).而可生物降解有机碳分为快速可降解有机碳(fast-BDOC)和缓慢可降解有机碳(slow-BDOC).fast-BDOC 在生物过滤过程中被完全去除;slow-BDOC 则分成 2 部分,一部分吸附在活性炭上被微生物缓慢降解去除,另一部分流出滤池,表现为出水 BDOC.

图 2 为 BDOC 和 non-BDOC 的具体确定方法.当生物降解曲线随空床接触时间趋于平稳,此时出水中残留的 DOC 为 non-BDOC;降解曲线变化快速与变化平稳处 2 条切线相交于 A 点,A 点对应的 EBCT 为去除 fast-BDOC 所需要最小的 EBCT,有研究^[4,9,10]指出这个最小空床接触时间大约为 5 min 左右;最小空床接触时间对应于降解曲线的 B 点所对应的 DOC 为 fast-BDOC 和 slow-BDOC 的分界点.

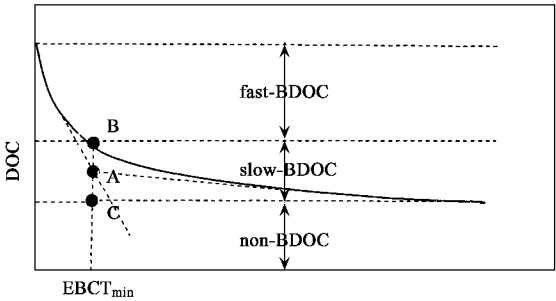


图 2 水中溶解性有机碳的划分

Fig.2 Definition of DOC in the water

根据以上假设,可以得出以下等式:

$$\Delta\text{DOC} = \text{DOC}_{\text{influent}} - \text{DOC}_{\text{effluent}} \tag{1}$$

$$\text{DOC}_{\text{bio}} = \text{BDOC}_{\text{influe}} - \text{BDOC}_{\text{effluent}} \tag{2}$$

$$\text{DOC}_{\text{adsor}} = \Delta\text{DOC} - \text{DOC}_{\text{bio}} \tag{3}$$

式 1~3 中 ΔDOC 为 BAC 进水、出水浓度差; $\text{DOC}_{\text{influent}}$ 为 BAC 进水 DOC 浓度; $\text{DOC}_{\text{effluent}}$ 为 BAC 出水 DOC 浓度; DOC_{bio} 为 BAC 中生物降解作用去除 DOC 浓度; $\text{BDOC}_{\text{influent}}$ 为 BAC 进水 BDOC 浓度; $\text{BDOC}_{\text{effluent}}$ 为 BAC 出水 BDOC 浓度; $\text{DOC}_{\text{adsor}}$ 为 BAC 中物理吸附作用去除 DOC 浓度.

根据等式 1~3 可以计算出 BAC 内活性炭物理吸附作用与微生物降解去除有机物的比例。

2 结果与讨论

试验中, BAC 过滤空床接触时间(EBCT)为 12 min,可以满足去除快速生物可降解有机碳(fast-BDOC)的接触时间要求。

表 1 列出各处理单元出水 BDOC 的测定结果,图 3 为各处理单元出水 BDOC 变化。

从图 3 可以看出,不同臭氧投加量时活性炭滤池出水 BDOC 浓度基本相当,可以认为,臭氧化增加的 BDOC 均可以被后继生物活性炭过滤去除,臭氧化增加的 BDOC 属于快速可生物降解有机碳(fast-BDOC)。由于臭氧投量影响 fast-BDOC 产生量,从而影响 BAC 对 BDOC 的去除量。臭氧投加量为 2 mg/L 时,臭氧化产生的 fast-BDOC 明显低于臭氧投量为 3~6 mg/L;臭氧投量增加到 8 mg/L 时,臭氧化产生的 fast-BDOC 高于臭氧投量为 3~6 mg/L;臭氧投加量在 3~6 mg/L 时,臭氧化产生的 fast-BDOC 基本不变。

表 1 各处理单元出水 BDOC 浓度¹⁾/mg·L⁻¹
Table 1 Concentration of BDOC in the effluent from different units/mg·L⁻¹

臭氧 投量	滤池出水		臭氧化出水		BAC 出水	
	DOC _{max}	DOC _{min}	DOC _{max}	DOC _{min}	DOC _{max}	DOC _{min}
2	3.89	3.33	3.84	3.16	2.95	2.68
3	4.27	3.8	4.11	3.31	3.14	3.91
4	4.53	3.92	4.42	3.45	3.43	3.18
6	4.78	4.22	4.39	3.51	3.56	3.25
8	4.79	4.15	4.35	3.17	3.3	3.06

1) DOC_{max}、DOC_{min} 表示 BDOC 测定前后 DOC 最大与最小值,两者差值为 BDOC

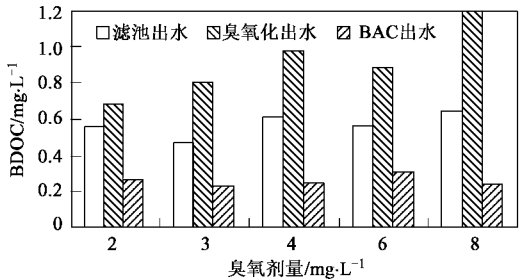


图 3 各处理单元出水 BDOC 变化

Fig.3 Change of concentration of BDOC in the effluent from different units

根据式 1~3 分别计算出不同臭氧投量时,生物活性炭(BAC)过滤对溶解性有机碳(DOC)的总去除

量、生物降解去除量和物理吸附去除量,并绘制图 4。

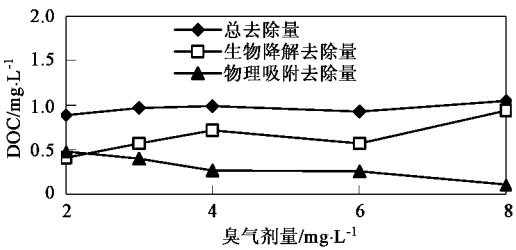


图 4 BAC 中物理吸附、生物降解去除 DOC 比例
Fig.4 Distribution of removal for DOC by adsorption and biodegradation in BAC

从图 4 可以看出,随着臭氧投加量的增加,BAC 滤柱中生物降解作用因为可生物降解有机碳的增加被强化,而活性炭的物理吸附作用因为小分子亲水性物质的增加被减弱。

当臭氧投加量为 2~8 mg/L,生物降解作用去除有机物比例从 46% 增加到 89%。

BAC 过滤不但要求增加水质的可生物降解性来强化 BAC 的生物降解作用还要尽量减少臭氧化降低活性炭吸附能力的负面影响。通过评价 BAC 内生物降解与物理吸附去除有机物分配比例,可以选择更优化的运行参数,使 BAC 发挥更高效的处理作用。

3 结论

(1)臭氧化可以增加水质的可生物降解性,使 BDOC 浓度增加。在试验投加臭氧量(2~8 mg/L)的范围内, BDOC 增加 0.12~0.54 mg/L。

(2)BDOC 转化率不随着臭氧投加量的增加而一直增加,在臭氧投加量为 3 mg/L 时,转化率基本达到最大,继续增加臭氧量转化率有所下降,而达到 8 mg/L 时,转化率又略有增加。BAC 滤池对 BDOC 有很好的去除效果。试验期间,BAC 滤池出水 BDOC 浓度 0.23~0.31 mg/L。

(3)当臭氧投加量从 2 mg/L 增加到 8 mg/L 时,生物降解作用去除有机物比例从 46% 增加到 89%。

参考文献:

[1] Perrotti A E, Rodman C A. Factors involved with biological regeneration of activated carbon[J]. AICHE Symposium Series: Water, 1974, 70 (144): 317~325.
[2] Kim D Y, Rhim J A, Yoon J H, et al. Characteristics of micropollutants by ozonation and treatment of BDOC in the Nakdong

- River[J]. Water Supply, 1996, **14** (2): 285 ~ 295.
- [3] Pryor M J, Nozaic D, Freese S D, *et al.* The use of granular activated carbon for the treatment of impounded surface water[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, **39** (10/11): 197 ~ 200.
- [4] Nishijima W, Gerald E, Speitle J, *et al.* Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon[J]. Chemosphere, 2004, **56**: 113 ~ 119.
- [5] Vahala R, Ala-Pejari T, Rintala J, *et al.* Evaluating ozone dose for AOC removal in two-step GAC filters[J]. Wat. Sci. Tech., 1998, **37** (9): 113 ~ 120.
- [6] Servais P, Billen G, Hascoet M C. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters[J]. Wat. Res., 1987, **21** (4): 445 ~ 450.
- [7] Joret J C, Levi Y, Dupin T, *et al.* Rapid method for estimating bioeliminable organic carbon in water[A]. In: Proc. AWWA Ann. Conf.[C]. Orlando, Florida: 1988. 1715 ~ 1725.
- [8] Frias J F, Lucena R F. A method for the measurement of biodegradable organic carbon in waters[J]. Wat. Res., 1992, **26** (2): 255 ~ 258.
- [9] Takashi K, Tatsuya H, Kohei U. Changes of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, **35** (7): 155 ~ 162.
- [10] Nishijima W, Okada M. Particle separation as a pretreatment of an advanced drinking water treatment process by ozonation and biological activated carbon[J]. Wat. Sci. Thec., 1998, **37** (10): 117 ~ 124.

欢迎订阅 2007 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想,理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国工程索引 EI;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA): Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA): Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS): Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2007 年为 16 开本,40 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号: CN11-1895/X 国际标准刊号: ISSN 0250-3301

国外发行代号: M 0205 国内邮发代号: 2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编: 100085

电话: 010-62941102; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjkx.ac.cn