

固定化生物活性炭除微污染 有机物的实验研究

⑨
52-57

马放 王宝贞 孙建平

(水污染控制研究室)

TU911.2

摘 要 采用筛选、驯化的工程菌,对 GAC 进行固定化,使之成为 BAC,通过 COD_{Mn} 、浊度和水中有机物种类的变化,探讨了这一技术的可行性。经过近3年半的研究, BAC柱的出水 $\text{COD}_{\text{Mn}} < 2.5 \text{ mg/L}$, 浊度 $< 2 \text{ NTU}$, 有机物种类减少,证明采用固定化 BAC 技术去除水中微污染有机物是行之有效的。

关键词 饮用水; 深度净化; 生物活性炭; 固定化 有机相
分类号 TU911.2

0 前言

随着水的微量分析技术的发展,人们从常规处理的饮用水中检测出众多的微量有机物,并发现某些污染物与城镇居民的发病率具有相关性。特别是经加氯消毒后,产生具有致畸致癌作用的有机物,更引起了人们对饮用水安全性的普遍关注。基于此,以去除水中微污染有机物为目的的饮用水深度净化技术,也得到了深入的研究和广泛的应用。

活性炭具有比表面积大、高度发达的孔隙结构、优良的吸附性和机械物理性能等特点,因此被广泛应用于多种行业。特别是粒状活性炭(GAC)已成为重要的除微污染有机物的净化剂。臭氧(O_3)是一种强氧化剂,不仅能有效地去除水中的色度、嗅味、铁和锰,而且能将水中的大分子有机物氧化成小分子有机物,改善活性炭的吸附性能。因此, O_3 -GAC组合技术作为消除微污染有机物最有效的手段,在国内外得以广泛应用。但由于GAC存在使用周期短、再生困难、价格昂贵等问题,所以限制了这一技术的推广。为此,人们从60年代就开始探寻强化GAC的净化效能、延长其使用寿命的最佳途径。

自1967年Parkhus等人首次肯定了微生物在活性炭上生长的有利性^[1]以来,人们对此进行了深入研究,证明由于微生物的降解作用,使GAC在吸附的同时得以再生,从而大大地延长了GAC的使用寿命,最终确立了臭氧-生物活性炭(O_3 -BAC)技术。但由于 O_3 化后的出水中,微生物及有机物含量很低,以及频繁的反冲洗作用,导致在GAC吸附饱和之前很难形成高活性的BAC,所以只有在GAC使用之前,人为地使GAC形

收稿日期:1998-06-01

马放男 副教授/哈尔滨建筑大学市政环境工程学院(150008)

成 BAC, 才能从根本上解决这一问题, 这就是本文研究的目的。

1 实验装置和方法

1.1 实验装置

为了研究 BAC 和 GAC 在同样条件下对有机物的净化效能, 我们设计了一套实验装置; 见图 1。

其中, O_3 接触柱直径为 80mm, 高 1.8mm, 用孔径为 $20\mu m$ 的钛板从底部布气。 O_3 投配率为 $2 \sim 3mg/L$, 水的流速为 $8 \sim 12m/h$, 接触时间 10min。GAC 柱和 BAC 柱相同, 直径为 120mm, 高为 1.4m, 装填高度为 90cm。采用上向流的方式, 流速为 $8 \sim 10m/s$, 停留时间为 20min。实验采用太原新华化工厂生产的 ZJ-15 型颗粒炭。

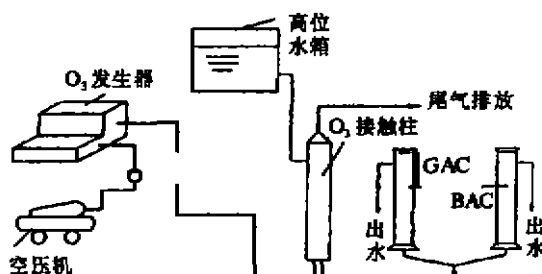


图1 饮用水深度净化小试装置示意图

1.2 工程菌的筛选和驯化

我们首先从自来水中筛选出 15 株菌, 利用多种培养基进行富营养到贫营养的反复驯化, 最终使这些菌能够在自来水中生存, 作为工程菌, 然后通过大量培养, 并采用物理吸附的方法, 将其固定到 GAC 上, 使之成为固定化 BAC 供实验用。

1.3 实验用水

实验用水以哈尔滨市管网末端的自来水为主, 人工配水是由马家沟河水和自来水混合稀释而成, COD_{Mn} 浓度为 $4 \sim 6mg/L$ 。

1.4 分析测定方法

1.4.1 有机物的去除率以 COD_{Mn} 测定值反映, 采用高锰酸钾法。

1.4.2 浊度值采用 HACH2100 型浊度仪。

1.4.3 有机物种类采用 FINNIGAN-MAT460 色谱-质谱联用仪分析。

2 实验结果与讨论

本研究从 1994 年 6 月至 1997 年 12 月, 历时 3 年半。在整个实验过程中, 基本上是连续通水, 但数据并未连续监测, 故实验结果我们分段加以讨论。

2.1 COD_{Mn} 的去除变化规律

从 1994 年 6 月至 1995 年 8 月, 我们以自来水为原水, 对 GAC 和 BAC 的出水 COD_{Mn} 进行了测定, 见图 2。

由图 2 可知, GAC 和 BAC 在运行条件相同的情况下, 开始的 3 个多月时间, GAC 柱和 BAC 柱的出水 COD_{Mn} 基本一样, 这说明工程菌的应用对炭的吸附作用并无影响。运行 4 个月之后, GAC 柱出水 COD_{Mn} 开始逐渐高于 BAC 柱出水 COD_{Mn} 。

的。运行约 10 个月后, GAC 柱出水的 COD_{Mn} 与原水的 COD_{Mn} 基本接近, 其差异是由于 O_3 作用的结果。而 BAC 柱出水 COD_{Mn} 的浓度始终较低, 保持相对稳定的去除率。另外, 从 GAC 柱和 BAC 柱出水的 COD_{Mn} 的变化规律不难看出, 在冰封期, 虽然 BAC 柱的出水 COD_{Mn} 随着原水 COD_{Mn} 的升高而有所增高, 但是与非冰封期的出水 COD_{Mn} 之间的差异并不十分显著, 因此可以认为水温的变化对 BAC 的影响并不很大。

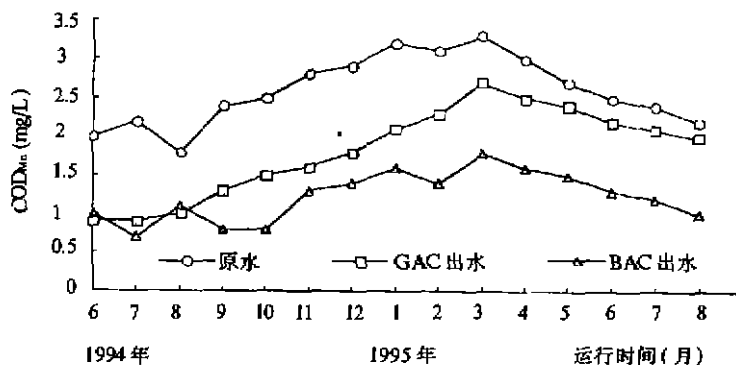


图2 GAC和BAC出水的 COD_{Mn} 变化规律

GAC 柱和 BAC 柱出水 COD_{Mn} 之所以呈现出图 2 所示的变化规律, 即 BAC 柱出水始终保持相对稳定的出水水质, 是由于炭的物理吸附和工程菌的生物降解共同作用的结果, 这与自然形成的 BAC 对有机物的去除规律是有区别的。Bertrand 等将 BAC 去除 DOC 的过程分为 3 个期, 见图 3^[2]。A 期是细菌的驯化期, DOC 的去除主要是靠物理吸附作用, 去除率达 40% ~ 90%。B 期是吸附和生物降解共同作用的结果, 伴随吸附位的饱和, 吸附去除逐渐减少。C 期是稳定期, 主要是生物降解在起作用, 去除率为 15% ~ 40%。这 3 个期实际上就是按细菌的生长变化规律来划分的。细菌的生长曲线分为 4 个期, 延迟期、对数期、稳定期和衰亡期。A 期相当于延迟期, 由于细菌数量存在从无到有, 从少到多的变化过程, 同时需要适应新的环境, 故生物降解作用几乎没有。B 期相当于对数期, 由于炭上吸附的细菌已适应新的环境, 开始快速生长繁殖, 同时炭尚未吸附饱和, 故物理吸附和生物降解在共同起作用。C 期就是稳定期, 由于 BAC 上的细菌量是一定的, 故去除率也稳定。由于水中的有机物浓度相对稳定, BAC 上的细菌数量始终处于相对稳定的状态, 故不存在相当于衰亡期的第 4 个期。

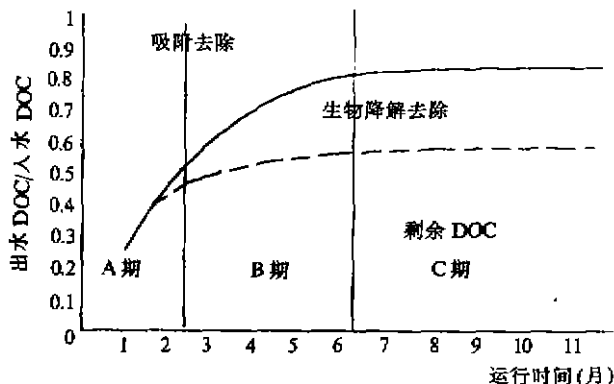


图3 经 O_3 处理后的 DOC 的吸附和生物降解去除规律

采用工程菌直接形成的 BAC, 细菌是经过驯化的, 菌量在人工固化过程中达到最大, 而且活性炭又具有吸附能力, 因此, BAC 从开始就是在生物降解和物理吸附的共同作用下去除有机物, 去除率也相对稳定, 而不存在上述变化规律, 这样就延长了活性

炭的使用寿命。

在实验过程中, 为了提高进水 COD_{Mn} 的浓度, 我们于 1996 年 3 月 ~ 5 月采用配水的形式, 对各处理单元的 COD_{Mn} 的变化进行了考察, 结果见图 4。

由图 4 可知, O_3 化柱的 COD_{Mn} 的去除率为 8% ~ 10%, GAC 柱的 COD_{Mn} 去除率约为 10% ~ 20%, BAC 柱的 COD_{Mn} 的去除率为 35% ~ 58%。另外, 从实验结果来看, 若原水 COD_{Mn} 越高, 则 GAC 柱的 COD_{Mn} 的去除率越低, 而 BAC 柱的 COD_{Mn} 的去除率越高。

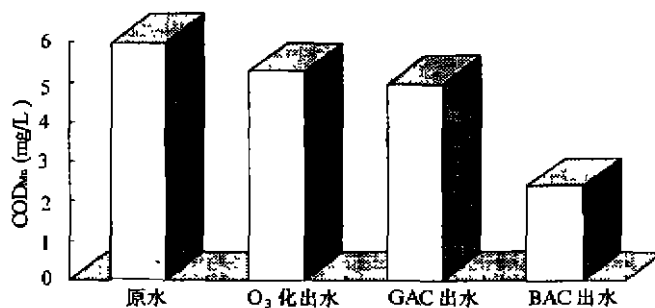


图4 各处理单元出水 COD_{Mn} 的变化

小试实验用的 BAC 运行至 1997 年 12 月已有 3 年半时间, COD_{Mn} 的去除率仍保持在 25% 左右, 出水 COD_{Mn} 均小于 2.5mg/L, 而 GAC 柱 COD_{Mn} 的去除率很低, 在 5% 左右, 见表 1。由此不难看出, 采用工程菌进行 GAC 的人工固化是可行的。

表1 各处理单元的出水 COD_{Mn} 及去除率

(mg/L)

日期	自来水	O_3 化出水	去除率(%)	GAC 出水	去除率(%)	BAC 出水	去除率(%)
12月4日	2.96	2.80	5.4	2.64	5.7	2.00	28.6
12月5日	3.20	3.02	5.6	2.88	4.6	2.48	17.9
12月6日	3.12	2.96	5.1	2.72	8.1	2.24	24.3
12月7日	2.88	2.88	0	2.80	2.8	2.16	25.0
12月8日	3.28	3.12	5.0	2.88	7.7	2.32	25.6
12月9日	3.12	2.96	5.1	2.80	5.4	2.40	18.9
12月10日	3.36	3.04	9.5	2.96	2.6	2.32	23.7
12月11日	2.96	2.80	5.4	2.72	2.9	2.16	22.9
12月12日	3.20	2.96	7.5	2.80	5.4	2.00	32.4

2.2 浊度的变化规律

浊度是由于水中含有泥砂、粘土、有机物、无机物、浮游生物和微生物等悬浮物质及胶体物所造成的, 可使光散射或吸收。

小试期间, 原水的浊度变化在 2.4NTU ~ 4.3NTU 之间变化, GAC 柱和 BAC 柱出水的浊度均小于 1.5NTU, 见图 5。由图 5 可知, BAC 出水的浊度小于 GAC 出水的浊度, 但二者之间的差异并不十分显著。其原因是原水浊度本身并不

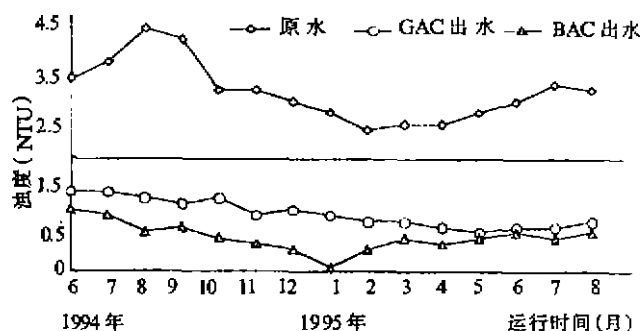


图5 GAC和BAC出水浊度的变化

高, 而 GAC 和 BAC 通过过滤作用使浊度降低, 只是 BAC 上工程菌的存在起到了加强

作用,才使得浊度略低。

2.3 水中微量有机污染物的变化

小试实验运行至1995年8月,由于GAC柱进出水的 COD_{Mn} 变化不大,即已饱和,故我们更换了新的活性炭。

自从国际上开展饮用水中微量有机污染物分析评价以来,色谱-质谱联用仪(GC/MS联机)分析技术被确认为是能够从复杂样品中检测出众多的微量有机化合物,并可将误差降低至最低水平的唯一可行手段^[4]。我们于1995年12月,采用GC/MS联机,分别对原水(自来水)、GAC柱出水和BAC柱出水进行了定性分析,3个水样经过富集浓缩,在GC/MS联机的检测结果,见图6~图8。

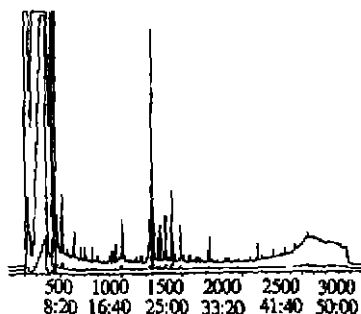


图6 自来水总离子流色谱图

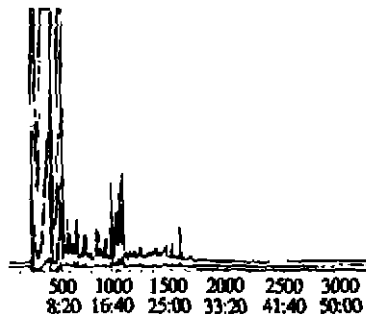


图7 GAC出水总离子流色谱图

检测结果表明,原水中共检测出28种组分,其中2种组分未能定性。GAC柱出水中检测出27种组分,其中2种组分未能定性。BAC柱出水中检测出11种组分,其中有3种组分未能定性。3个水样之所以在组分上出现如此大的差异,我们认为一是由于 O_3 化作用,二是因为生物降解的作用。 O_3 化作用改变了原水中的化学组分,生物降解作用使出水的有机物种类大大减少,这与BAC柱出水 COD_{Mn} 的去除率较高的结果相一致。

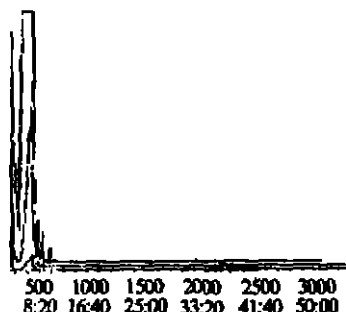


图8 BAC出水总离子流色谱图

3 结论

通过近3年半的小试实验证明,采用筛选、驯化的工程菌进行人工固定化形成的BAC,对 COD_{Mn} 的去除率很高,基本上稳定在30%~60%的范围,大大延长了活性炭的使用寿命,而采用 O_3 -GAC工艺,GAC很难在饱和之前形成具有高活性的BAC,其使用寿命约为10个月。另外,从GC/MS联机检测结果来看,也充分证明了 O_3 -BAC工艺去除微量有机物的效能优于 O_3 -GAC工艺。关于BAC的微生物生理学及生态学的研究,我们将在以后的文章中加以论述。

参 考 文 献

- 1 Parkhurst, J. P. et al. Pomona Activated Carbon Pilot Plant. J. WPCF, Vol. 37, No. 1, 1976
- 2 Bertrand W. Dussert, Gary R. Van Stone. The Biological Activated Carbon Process for Water Purification. Water Engineering & Management, Vol. 141, No. 12, 1994
- 3 中国环境优先监测研究课题组. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989

Experimental Study on the Removal of Micro-pollutants Using Immobilized Microbiology

Ma Fang Wang Baozhen Sun Jianping

Abstract In the experiment, GAC (grained activated carbon) was immobilized by priority microbial species with high activity in pollutants removal by means of separation, selection and domestication technologies and then GAC was became into BAC (bioactivated carbon). The activity of this technology has been proved by the significant increase removal efficiency of COD_{Mn} , turbidity, colourity and various micro-organic pollutants, after the water flow through the BAC bed.

The results of three years of research showed that the COD_{Mn} of effluent was less than 2.5mg/L and the NTU of effluent was less than 2NTU and the kinds of organic pollutants were decreased. Therefore, the technology of immobilized BAC is feasible in removal of micro-pollutants in drinking water.

Key words drinking water; advanced purification; biological activated carbon; immobilization