维普资讯 http://www.cqvip.com

生物活性炭滤池去除水中溶解性有机碳的研究

张朝晖[1]， 吕锡武[2]
（1. 天津工业大学 环境工程系，天津 300160；2. 东南大学 环境工程系，江苏 南京 210096）

摘 要： 按水中溶解性有机碳（DOC）的可生物降解性及其在活性炭上的可吸附性将其分为四类，考察了经生物活性炭滤池处理后水中四类有机碳的变化规律，并结合对有机碳分子质量的测定考察了生物活性炭滤池对不同分子质量区间有机碳的去除效果。结果表明，滤池在运行初期去除的DOC主要为可吸附性DOC；在其连续运行6个月后，能够有效去除的DOC则为可生物降解且可吸附性DOC；可被滤池去除的DOC主要分布在分子质量为（3～10）、（1～3）及<0.5 ku的范围内。生物活性炭的生物再生过程只能保证滤池对可生物降解且可吸附性DOC的持续去除能力。

关键词： 生物活性炭滤池； 溶解性有机碳； 分子质量分布
中图分类号： TU991 **文献标识码：** C **文章编号：** 1000－4602(2008)01－0105－04

Study on Removal of Dissolved Organic Carbon by Biological Activated Carbon Filter

ZHANG Zhao-hui[1], LV Xi-wu[2]
(1. *Department of Environmental Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin* 300160, *China*; 2. *Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing* 210096, *China*)

Abstract: According to biodegradability and activated carbon adsorbability, dissolved organic carbon (DOC) in water can be classified as four categories. The variation rule of the four categories of DOC treated by biological activated carbon filter (BACF) was studied, and the removal effect of DOC with different molecular weights by BACF was investigated by combining with measurement of the molecular weight. The results show that during the initial operation stage, the BACF mainly removes adsorptive DOC. After operation for six months, the biodegradable and adsorptive DOC can be effectively removed. The molecular weight distribution of DOC to be removed by BACF is mainly in the range of 3 to 10 ku, 1 to 3 ku and <0.5 ku. Biological regeneration of BAC can only ensure continuous removal of biodegradable and adsorptive DOC.

Key words: biological activated carbon filters; dissolved organic carbon; molecular weight distribution

近年来，由于饮用水水源的有机污染日益严重，加之常规净水工艺对溶解性有机物的去除能力较差，因此如何保证饮用水的水质安全已成为给水行业科技人员面临的首要任务[1,2]。特别是在建设部发布了新的《城市供水水质标准》（CJ/T 206—2005）后，多数自来水厂都将面临对现有工艺的技术改造问题。从国内、外的现状来看，生物活性炭工艺因其优良的净水效能已成为被优先选择的饮用水

基金项目：国家高技术研究发展计划（863）项目（2002AA601130）

维普资讯 http://www.cqvip.com

深度处理技术之一。

深入研究生物活性炭滤池对有机物的去除机理将有助于更好地推广和运用这项技术。一般认为生物活性炭滤池对溶解性有机碳的去除是物理吸附和生物降解联合作用的结果[3~7],但对于不同种类的溶解性有机碳在生物活性炭滤池中的去除规律,特别是从可生化性和可吸附性(被活性炭吸附的难易程度)角度分类考察生物活性炭滤池对溶解性有机碳的去除规律,国内尚未见报道。笔者根据溶解性有机碳的可生物降解性和在活性炭上的可吸附性将其分为四类,探讨了各类溶解性有机碳在生物活性炭滤池中的去除规律,并结合对溶解性有机碳分子质量的测定考察了生物活性炭滤池对不同分子质量区间有机碳的去除效果,以期为全面、深入地了解生物活性炭滤池对溶解性有机碳的去除机理和去除规律奠定基础。

1 试验部分

1.1 工艺流程及进水水质

试验在上海市杨树浦水厂进行。装置的处理流量为0.1 m^3/h,黄浦江原水经常规工艺(混凝、沉淀、砂滤)处理后,其出水进入臭氧接触柱,臭氧接触柱出水进入生物活性炭柱。生物活性炭柱由有机玻璃制成,柱体直径为0.15 m,高为2.85 m,炭层厚度为1.5 m,底部承托层厚为0.3 m,空床接触时间为15 min。活性炭采用ZJ-15型颗粒活性炭。

试验期间生物活性炭柱的进水水质见表1。

表1 生物活性炭柱的进水水质

Tab.1 Influent quality of biological activated carbon filter

项目	DO/(mg·L^{-1})	COD_{Mn}/(mg·L^{-1})	NH_3-N/(mg·L^{-1})	NO_2^--N/(mg·L^{-1})	UV_{254}/cm^{-1}	浊度/NTU	水温/℃
最低值	7.3	3.55	0.08		0.076	0.28	18.5
最高值	9.4	4.42	1.08	0.018	0.105	0.70	26.2
平均值	8.8	3.96	0.40	0.004	0.088	0.51	22.3

1.2 测定方法

1.2.1 DOC的构成

根据溶解性有机碳(DOC)的可生化性及被新鲜活性炭吸附的难易程度将其分成四类:可吸附但不可生物降解性DOC(NB&ADOC);可生物降解且可吸附性DOC(B&ADOC);不可吸附但可生物降解性DOC(NA&BDOC);不可吸附且不可生物降解性DOC(NRDOC)。

将水样移入旋转蒸发仪中,在40 ℃下进行浓缩,浓缩液由0.2 μm的聚碳酸酯膜过滤,取200 mL滤后液加入4 g新鲜的颗粒活性炭放在振荡器上以100 r/min的转速、于(20±2) ℃下振荡吸附3 d。吸附后的水样经0.22 μm的滤膜过滤后测定DOC。此过程中被去除的DOC为可吸附性DOC(ADOC),它实际上由两部分组成:NB&ADOC和B&ADOC。

另取200 mL经浓缩、过滤后的水样,用过滤后的空气曝气10 min使水中溶解氧达到饱和,然后加入2 mL接种液,置于生化培养箱中于25 ℃下在暗处培养28 d。生化培养后的水样经0.22 μm的滤膜过滤后,取一部分直接测定DOC,此过程中被去除的DOC为可生物降解性DOC(BDOC),它也由两部分组成:NA&BDOC和A&BDOC;从剩余的部分水样中取100 mL加入2 g新鲜的颗粒活性炭,置于振荡器上以100 r/min左右的转速、于(20±2) ℃下振荡吸附3 d,再经0.22 μm的滤膜过滤后测定DOC,在此过程中被去除的DOC为NB&ADOC,剩余部分为NRDOC。

1.2.2 分子质量分布

分子质量分布的测定采用超滤膜法[8]。超滤膜为美国Milipore公司生产的Amicon改性醋酸纤维膜,在使用前用超纯水过滤,直至出水的UV_{254}和超纯水的一致,然后将其浸泡在超纯水中,置于4 ℃的冰箱内保存待用。

膜过滤采用平行法,水样先经0.45 μm的滤膜过滤后,分别通过截留分子质量为100、10、3、1、0.5 ku的超滤膜,测定滤液中的溶解性有机碳(DOC),以此来表征溶解性有机物的含量,各分子质量区间的有机物含量用差减法得到。

超滤器为Amicon公司的8200型氮气加压搅拌型超滤器;DOC采用岛津TOC-500测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 不同阶段对DOC的去除规律

一般认为,生物活性炭滤池的运行分为三个阶段:初期的吸附阶段、中期的吸附—生物降解联合作用阶段以及后期的生物降解阶段。不同阶段生物活性炭滤池对DOC的去除机理是不同的,因此其对不同类型DOC的去除规律也应该是不同的。试验考察了生物活性炭滤池在运行初期和后期(物理吸附基本饱和后)对四类DOC的去除情况。

图1是生物活性炭滤池在正式启动运行15 d和连续运行6个月后,进、出水中不同种类DOC的

维普资讯 http://www.cqvip.com

浓度。

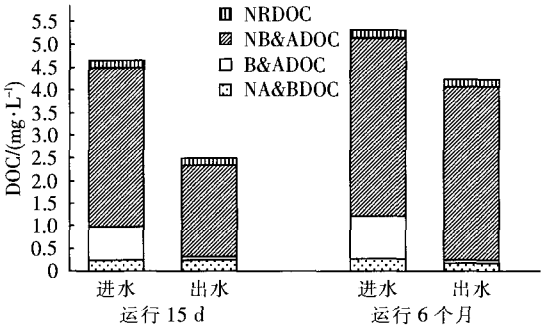

图1　生物活性炭滤池不同运行阶段进、出水中不同种类溶解性有机碳的浓度

Fig. 1　DOC concentrations in influent and effluent of BAC filter in different running stage

从图1可以看出,在生物活性炭滤池运行初期(运行15 d),由于活性炭的吸附能力较强,滤池对水中可吸附性DOC(B&ADOC + NB&ADOC)的去除效果较好,经计算对可吸附且可生物降解性DOC(B&ADOC)的去除率为87.84%,对可吸附但不可生物降解性DOC(NB&ADOC)的去除率为41.76%。运行初期滤池对不可吸附但可生物降解性DOC(NA&BDOC)的去除效果很差。计算结果表明,在被滤池去除的有机物总量中,NB&ADOC占主要比例(约为69.77%),其次是B&ADOC(约为30.23%)。

在生物活性炭滤池连续运行6个月后,其对NB&ADOC的去除能力明显下降,去除率仅为2.8%,但对B&ADOC却仍然有着很好的去除效果(91.49%)。在去除的DOC总量中,81.13%为B&ADOC。一般认为,生物活性炭滤池对DOC的去除效果优于普通活性炭滤池的最主要原因是:生物活性炭滤池可以通过生物降解过程使活性炭对有机物的吸附能力得以持续,此过程被称为"活性炭的生物再生"。从试验结果来看,活性炭的生物再生只能保证活性炭对B&ADOC类溶解性有机物的持续吸附能力,但不能改善对NB&ADOC的吸附。与普通活性炭滤池一样,生物活性炭滤池运行一段时间后,其对NB&ADOC的吸附容量将趋于饱和,去除能力显著下降。此外,在连续运行6个月后,滤池对NA&BDOC的去除率由最初的4.35%上升到46.43%,经分析其原因可能为:一方面,虽然活性炭本身对这类有机物没有吸附作用,但附着在炭粒上的细菌分泌出的胞外聚合物会对这类有机物产生吸附作用,进而使之被微生物降解掉;另一方面,在生物活性炭滤池中,除了附着在炭粒上的微生物外,在炭床中还存在着一定数量的悬浮微生物(位于滤料颗粒的间隙中),镜检发现这些微生物大多以菌胶团的形式存在,菌胶团是很好的生物絮体,它们会通过物理截留、生物吸附等过程捕获水中的NA&BDOC类物质,然后再对其进行生物降解。

综上可知,当活性炭滤池由最初的GAC滤池转化为BAC滤池后,滤池所去除的有机碳主要是可吸附且可生物降解性有机碳(B&ADOC),生物活性炭滤池的生物再生只是对B&ADOC吸附容量的再生。

2.2　对不同分子质量区间有机碳的去除效果

图2为滤池进、出水中各分子质量范围内溶解性有机碳的分布情况。滤池对各分子质量区间溶解性有机碳的去除率见表2。

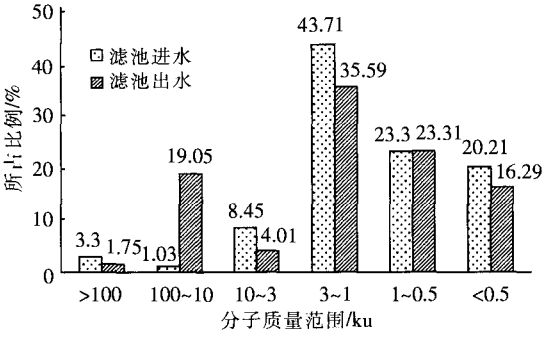

图2　滤池进、出水中各分子质量区间DOC构成比例的变化

Fig. 2　DOC with different molecular weights in influent and effluent of BAC filter

表2　生物活性炭滤池对不同分子质量范围DOC的去除率

Tab. 2　Removal of DOC with different molecular weights in BAC filter

项　目	数　值					
分子质量/ku	>100	10~100	3~10	1~3	0.5~1	<0.5
去除率/%	52.65	-1 420	60.98	33.02	17.7	33.67

从图2和表2可以看出,生物活性炭滤池对100 ku以上的DOC的去除效果较好,经分析滤池对这部分物质的去除主要是通过物理截留作用,其去除机理与砂滤池的相似,因为以活性炭的孔径是无法吸附这部分有机物的,而且该部分有机物由于分子质量较大,一般均为难生物降解物质,很难通过生物作用去除。由于滤池进水中分子质量>100 ku的DOC含量很少,因此这部分物质不是滤池所去除

维普资讯 http://www.cqvip.com

的有机碳的主体。

在生物活性炭滤池出水中,分子质量为10~100 ku的DOC含量明显增加,这部分物质主要是一些可溶性微生物代谢产物(SMPs),主要包括炭床中的微生物在内源呼吸过程中的一些代谢产物以及死亡细菌的细胞解体后释放出来的物质。

生物活性炭滤池能有效去除的DOC主要分布在(3~10)、(1~3)及<0.5 ku的分子质量范围内,其中对分子质量为3~10 ku的DOC的去除效果最好,但试验中发现活性炭对这部分DOC没有吸附作用,由此推测该部分物质是通过微生物的生物吸附及生物降解等作用而被去除的。生物活性炭滤池对分子质量为0.5~1 ku的DOC的去除效果欠佳,但活性炭吸附试验结果表明,新鲜活性炭对这部分DOC有着100%的吸附效果,这说明该部分DOC的可生物降解性较差。另外,一般认为分子质量<0.5 ku的DOC由于其极性较强而导致活性炭对其的吸附效果欠佳,但试验中发现对于黄浦江原水来说,新鲜活性炭对分子质量<0.5 ku的DOC有着较好的吸附效果,通过炭吸附去除的DOC为84.69%。

3 结论

① 生物活性炭滤池运行初期对溶解性有机碳的去除以物理吸附为主,去除的DOC主要为可吸附性DOC。

② 生物活性炭滤池在运行稳定后(连续运行6个月后),能够有效去除的溶解性有机碳为可吸附且可生物降解性DOC(B&ADOC)。

③ 生物活性炭的生物再生过程只能保证滤池对B&ADOC类有机物的持续去除能力,不能改善对NB&ADOC的去除效果。

④ 分子质量范围为>100、(3~10)、(1~3)、<0.5 ku的DOC可被生物活性炭滤池有效去除,但由于进水中分子质量>100 ku的DOC含量很少,故后三者是滤池所去除的DOC的主体。

参考文献:

[1] 季淑娟. 臭氧—活性炭技术在给水厂中的应用[J]. 给水排水,2004,30(6):1-5.

[2] 王欣泽,李冰,王宝贞,等. 饮用水深度净化工程处理效果[J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(3):398-405.

[3] Kim W H, Nishijima W, Aloysius U B, *et al.* Micropollutant removal with saturated biological activated carbon (BAC) in ozonation-BAC process[J]. Water Sci Technol, 1997, 36(12): 283-298.

[4] Laurent P, Prevost M, John C, *et al.* Biodegradable organic matter removal in biological filters: evaluation of the chabrol model[J]. Water Res, 1999, 33(6): 1387-1398.

[5] Kenneth H C, Gary L A. BOM removal during biofiltration[J]. J AWWA, 1998, 90(12): 42-52.

[6] Kim W H, Nishijima W, Shoto E, *et al.* Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon[J]. Water Sci Technol, 1997, 35(7): 147-153.

[7] Nishijima W F, Tsukasa M, Okada M. DOC removal by multi-stage ozonation - biological treatment[J]. Water Res, 2003, 37(1): 150-154.

[8] 汪力,高乃云,朱斌,等. 从分子质量的变化分析臭氧活性炭工艺[J]. 中国给水排水,2005,21(3):12-16.

E-mail: zzh7448@126.com

收稿日期: 2007-08-20

节约用水 合理用水
防治水污染 保护水资源