

生物活性炭工艺去除长江原水中有机成分的研究

朱晓燕¹, 吕锡武¹, 刘武平^{1,3}, 单国平², 周克梅²

(1. 东南大学环境科学与工程系, 江苏南京 210096; 2. 南京市自来水总公司, 江苏南京 210002;

3. 中国市政工程西南设计研究院, 四川成都 610081)

摘要 以长江南京段原水为研究对象, 以提高水处理出水水质和生物稳定性为目标, 研究了生物活性炭工艺对有机物指标和氯苯类化合物的去除效果, 并从有机物分子量的角度研究了生物活性炭工艺对有机物的去除机制。中试试验结果表明: 生物活性炭工艺能有效地去除水中的有机物, 对 COD_{Mn} , UV_{254} , 溶解性有机碳(DOC)及可生物降解溶解性有机碳(BDOC)的去除率可分别达到 52 %, 50 %, 40 % 和 82 %, 对氯苯类化合物的去除效果也较为明显, 去除率为 40 % 左右。生物活性炭工艺对各个分子量区间的去除效果都比较好, 对原水中占多数的小于 1k 的溶解性有机物(DOM)去除效果尤为显著。

关键词 生物活性炭工艺 溶解性有机物 氯苯类化合物 分子量分布

中图分类号: S216.2, X524 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2009)06-0035-04

Biological Activated Carbon Process for Organic Matters Removal in Yangtze River Raw Water

ZHU Xiao-yan¹, LÜ Xi-wu¹, LIU Wu-ping^{1,3}, SHAN Guo-ping², ZHOU Ke-mei²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. Nanjing Tap Water General Company; Nanjing 210002, China;

3. South-West Municipal Engineering Design & Research Institute of China, Chengdu 610081, China)

Abstract This paper introduced the removal efficiency of organic and chlorobenzene compounds using biological activated carbon process which was adapted for Nanjing raw water for the purpose of raising up the water quality and biological stability. It also studies the removal mechanism of organics from the view of molecular weights of organic matters. The statistic of the experiment shows that the process would remove organic matters effectively. The removal efficiency of COD_{Mn} , UV_{254} , DOC and BDOC of the process is about 52 %, 50 %, 40 % and 82 % of the original data respectively. The process also shows a great ability in removing the chlorobenzene compounds which has been removed over 40 % during it. In addition, the process is good dealing with DOM whose molecular weight is less than 1k Dalton.

Key words biological activated carbon process dissolved organic matter chlorobenzene compounds molecular weight distribution

随着水体受污染程度越来越高, 污染物的种类也越来越多, 其中有机物污染问题最为突出, 有机污染物的种类逐渐增多, 使得饮用水常规处理工艺面临很大挑战^[1-2]。长江南京段的水质虽能常年保持在Ⅱ类, 但个别指标如冬季的氨氮超标为Ⅲ类, 且呈现恶化趋势, 原水高锰酸盐指数以及检测出的微量有机物种类均有一定的升高, 长江南京段的水源水已呈现微污染特征。国内外试验及实际生产研究表明, 受一定污染的水源水经过混凝、沉淀和过滤, 原水中有机物的去除率只有 20 %~30 %, 如果水源

水中存在溶解性有机物, 胶体不易脱稳, 从而导致常规工艺对浊度的去除也会明显下降(去除率为 50 %~60 %)^[3]。2007 年 7 月 1 日, 由国家标准委和卫生部联合发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)强制性国家标准和 13 项生活饮用水卫生检验国家标准正式实施。新标准的颁布, 提出了更高的水质目标, 对净水工艺也提出了新的要求, 这就使得必须对常规净水工艺加以改进。

生物活性炭技术(BAC)是在活性炭技术的基础上发展而来的, 它利用活性炭对水中有机物及溶解氧有很强的吸附特性, 将其作为载体, 使其成为微生物聚集、繁殖生长的良好场所, 该方法延长了活性炭的吸附饱和时间和活性炭使用寿命, 强化了活性炭的吸附处理效果^[4]。在砂滤池后加上生物活性炭单

[收稿日期] 2009-05-18

[基金项目] 江苏省建设厅科技计划项目(JS2007JH22), 东南大学优秀青年教师教学科研资助计划项目。

[作者简介] 朱晓燕(1985-), 女, 现为东南大学硕士研究生, 研究方向为水污染控制。电话: 13951686875; Email: little_swallow_zhu@hotmail.com

元,形成生物活性炭工艺,该工艺为一种广泛用于饮用水源的预处理和深度处理的工艺单元,可以有效去除水中有机污染物、氨氮、亚硝酸盐等,从而达到限制消毒副产物生成的目的。

本文利用长江南京段水源水为进水,进行生物活性炭深度处理中试研究,考察生物活性炭工艺对长江南京段原水中有机污染物的去除效果。

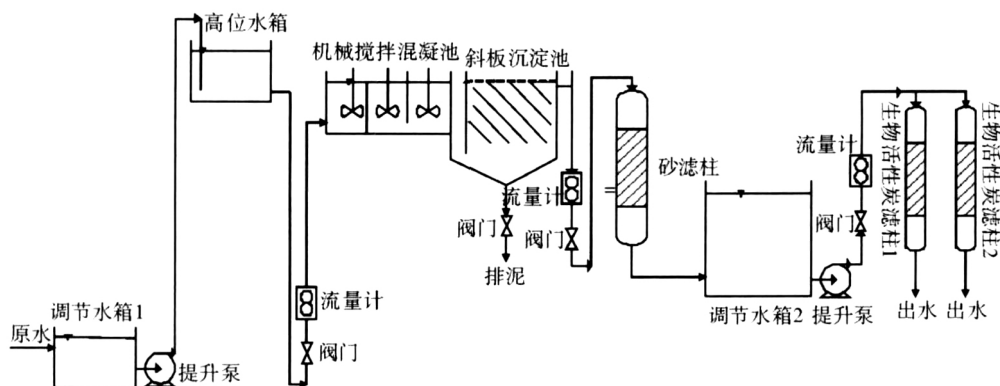


图1 生物活性炭工艺流程简图

Fig.1 Process diagram of biological activated carbon process

生物活性炭柱的结构为柱状有机玻璃。设计尺寸:总高 2 500 mm,直径 250 mm,底部填料承托层高度 400 mm,活性炭填料高度 1 000 mm。生物活性炭柱 1 (BAC1) 填加柱状活性炭,生物活性炭柱 2 (BAC2) 中填加颗粒状活性炭。本文考察两种水处理流程的水质净化效果:生物活性炭工艺 1(BAC 工艺 1):原水-混凝-沉淀-生物活性炭柱 1;生物活性炭工艺 2(BAC 工艺 2):原水-混凝-沉淀-生物活性炭柱 2。鉴于自然挂膜的生物活性较高^[5],故本试验采用在炭柱空床接触时间(EBCT)为 13.5 min 的条件下自然挂膜,生物活性滤池运行 40 d 左右自然挂膜成功。通过试验确定 EBCT=10 min 为适宜处理工况,以下试验结果在此工况下获得。

1.2 原水水质

中试试验在南京自来水总公司下属的某自来水厂进行。原水水质指标见表 1。

表 1 原水水质指标
Tab.1 Water quality indexes of raw water

水质指标	数值范围	水质指标	数值范围
水温/℃	4.5~30	pH	7.74~8.06
浊度/NTU	14.0~258	COD _{Mn} /(mg·L ⁻¹)	1.2~3.8
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	0.02~1.18	DO/(mg·L ⁻¹)	5.6~9.7

1.3 分析方法

主要检测项目包括 COD_{Mn},UV₂₅₄,DOC,BDOC 和氯苯类化合物。

1 试验工艺流程及方法

1.1 试验工艺流程

生物活性炭工艺,即“混凝-沉淀-砂滤-生物活性炭”,可以有效降低出水的致突变性,提高出水的生物稳定性。试验装置如图 1 所示。

石英比色皿取水样直接测 254 nm 处紫外吸光度。DOC 用岛津 TOC 仪测定。

BDOC 采用生物砂培养测定法测定,先将待测水样经 0.45 μm 膜过滤,去除悬浮物和胶体,同时去除微生物,然后向待测水样中接种含有同源细菌的生物砂,在恒温条件下(一般为 20 ℃)培养 10 d,测定培养前后 DOC 的差值即为 BDOC。

氯代苯类化合物的测定采用固相萃取柱(SPE)萃取、气相色谱测定^[6]。

其余指标按照 GB5750—2006 饮用水标准检验方法检测^[7]。

2 结果与讨论

2.1 对有机物指标的去除效果

生物活性炭工艺对 COD_{Mn},UV₂₅₄,DOC 及 BDOC 的去除效果见图 2。

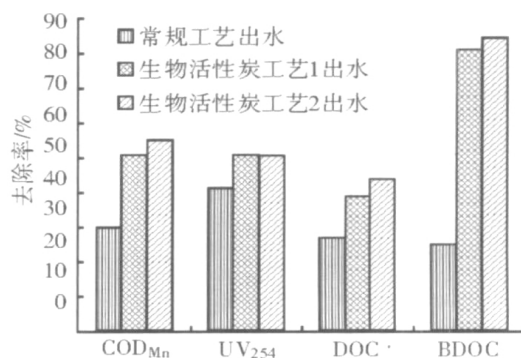


图2 COD_{Mn},UV₂₅₄,DOC 及 BDOC 的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of COD_{Mn},UV₂₅₄,DOC and BDOC

COD_{Mn} 为评价水体中有机物总量的综合指标^[8]。试验期间长江南京段原水 COD_{Mn} 的值最低为 1.4 mg/L, 最高为 3.8 mg/L, 常规工艺对 COD_{Mn} 的去除率在 30 % 左右, 出水的 COD_{Mn} 一般在 1.5 mg/L 左右, 满足供水水质要求。经过生物活性炭工艺, 有机物可以得到进一步去除, 使 COD_{Mn} 的值降低到 0.86 mg/L, 去除率达可到 50 % 以上, 处理效果明显优于常规工艺, 这是由于生物活性炭柱中活性炭的吸附作用以及附着在活性炭上的微生物通过生物降解作用增强了 COD_{Mn} 的去除效果。

UV₂₅₄ 值是间接反映芳香族有机物和带双键有机物多少的综合指标^[9], 常规工艺对 UV₂₅₄ 有较好的去除效果, 去除率在 40 % 左右。而生物活性炭工艺对 UV₂₅₄ 去除的加强作用并不明显, 工艺出水的 UV₂₅₄ 去除率为 50 %。这是由于在波长 254 nm 下存在吸收峰的物质主要为大分子的芳香族化合物, 其分子结构复杂, 生物降解性很差, 微生物只能靠吸附作用去除它们, 而生物氧化作用不明显; 其次可能由于滤池进水的 UV₂₅₄ 浓度已经很低, 不利于生物发挥吸附作用; 此外, 由于生物滤池中微生物生命活动会分泌出一些具有紫外吸收峰的物质, 从而使得炭柱对 UV₂₅₄ 的去除效果不佳。

DOC 代表溶解性有机物的总量, 也包括中性和弱极性的有机物, 混凝、沉淀对该类物质的去除效果很差。BDOC 也是评价饮用水生物稳定性的指标, 代表的是饮用水中所有可被微生物降解的溶解性有机物^[8]。因此, 降低水中 DOC 和 BDOC 含量对提高水质有着非常重要的意义。常规工艺对 DOC 及 BDOC 的去除率很低, 分别在 27 % 和 25 % 左右。由于 DOC 和 BDOC 不能在常规工艺中去除, 要进一步去除 DOC 及 BDOC 只能通过生物作用来解决。生物活性炭工艺对 DOC 及 BDOC 的去除率分别在 40 % 和 82 % 左右, 去除作用明显。

从图 2 还可以发现颗粒状炭填料炭柱在控制有机物含量方面相对优于柱状活性炭填料的炭柱, 这与颗粒状活性炭的自身性质有着紧密的联系, 其粒径小, 粒度分布均匀, 孔隙容积大, 孔洞结构中微孔、中孔、大孔分布合理的特点决定了其在去除污染物效能上较柱状活性炭优异。此外, 有研究表明^[10], 应用于微污染水源水处理的生物活性炭, 由于水中有机物含量很低, 属于贫营养环境, 因此生长在生物活性炭表面的微生物是以长 1~3 μm 的杆菌为主, 而且所形成的生物膜也是破裂分散的, 颗粒状活性炭表面存在的 1 μm 以上凸起有利于微生物在活性炭表面生存和挂

膜, 为微生物的生物作用创造良好的条件。

2.2 对氯苯类化合物的去除效果

氯苯类化合物是人工合成且广泛应用于工农业生产中、化学性质比较稳定的一类化合物。由于氯苯类化合物具有污染面广, 毒性较大, 不易生物降解的特性, 因此被美国环保局(EPA)列为优先控制污染物^[11]。

试验水样中仅检出 1,2,4-三氯苯, 其含量为 0.249 μg/L, 低于生活饮用水水质非常规检测项目中对 1,2,4-三氯苯的限值 0.2 mg/L。水样中未检测出氯苯类化合物中的氯苯、1,4-二氯苯和 1,2-二氯苯。图 3 为 1,2,4-三氯苯在处理工艺中各处理单元的出水含量的变化情况。原水中的 1,2,4-三氯苯经过混凝沉淀池、砂滤池、生物活性炭柱 1 及生物活性炭柱 2 处理单元后浓度依次降低, 去除率依次增加, 分别为 4.1 %、8.0 %、36.7 %、40.9 %。从实验结果可知, 混凝沉淀和砂滤对 1,2,4-三氯苯的去除率极低, 也就是说常规工艺对 1,2,4-三氯苯基本没有去除率, 只能通过生物处理技术, 利用微生物的生物降解作用才能去除。生物活性炭柱对 1,2,4-三氯苯的去除相对于常规处理单元而言有大幅度的提升。

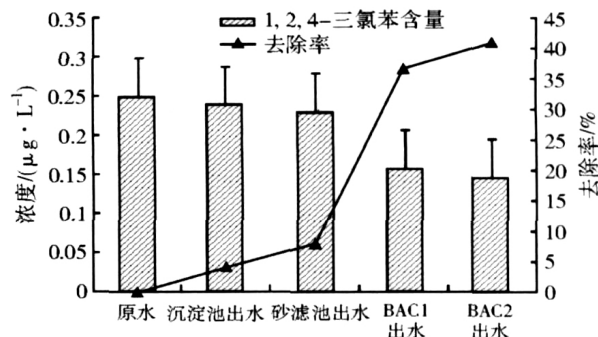


图3 1,2,4-三氯苯在处理工艺中各处理单元的出水含量变化
Fig.3 The change of trichlorobenzene concentration in every processing unit

2.3 分子量分布特性分析

有机物分子量分布特性研究是用于评价和解释净水工艺对有机物的去除效果和机制的有效手段, 并且可以作为水处理单元工艺选择的重要依据。采用处理效果较好的生物活性炭工艺 2 作为研究对象来讨论分子量分布特性, 考察该工艺中分子量分布的变化特性。

生物活性炭工艺各单元对不同分子量区间有机物的去除情况见表 2。

由表 2 知, 长江南京段原水中的溶解性有机物主要是由小分子的有机物构成, 其中相对分子质量小于 1 k 的占 53 %, 1 k~5 k 的占 18 %。常规工艺

表2 各单元工艺对不同分子量区间有机物的去除效果
Tab.2 Organic removal efficiency in different molecular weight
interval of every processing unit

分子量分布区间	<0.5 k	0.5 k~ 1 k	1 k~ 5 k	5 k~ 10 k	10 k~ 100 k	>100 k
原水 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.359	0.746	0.366	0.272	0.137	0.206
砂滤池出水 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.353	0.730	0.340	0.230	0.095	0.098
常规工艺去除率/%	1.60	2.21	7.17	15.36	30.84	52.49
BAC柱出水 DOC/(mg·L ⁻¹)	0.093	0.310	0.224	0.130	0.092	0.083
BAC工艺去除率/%	74.09	58.51	38.77	52.16	32.85	59.66

对5 k以上的大分子有机物的去除效果较好,而对小于5 k的有机物去除效果差,而且还有可能导致水中分子量小于1 k的有机物增加。小于0.5 k和0.5~1 k的有机物主要在生物活性炭单元被处理,去除效果明显,去除率分别为74.09 %和58.51 %。一般认为生物处理对小分子量有机物最具效果,这是因为生物活性炭柱中微生物对小分子有机物有降解作用,由于微生物代谢中的物质和能量的需要,微生物能将部分的小分子有机物分解成二氧化碳和水,同时将降解生成的部分中间产物合成微生物体。生物活性炭工艺对分子量为1 k~5 k的去除率为38.77 %,对分子量为5 k~10 k的去除率为46.2 %。分子量大于10 k的有机物主要在常规工艺中得到去除,而生物活性炭的加强作用不明显。生物活性炭工艺对分子量为10 k~100 k的去除率为38.85 %,对分子量为>100 k的去除率为59.66 %,这主要是通过微生物的胞外酶对大分子有机物进行分解和微生物的生物吸附絮凝作用,生物膜具有较大的比表面积,能够吸附部分有机物。

结果表明,生物活性炭工艺对小于1 k的小分子有机物有很好的去除效果,弥补了常规工艺对小分子有机物去除效果不理想的缺陷。

3 结论

(1)采用生物活性炭工艺对水中常规有机物的去除效果十分显著,COD_{Mn},UV₂₅₄,DOC及BDOC去除率可分别达到52 %,50 %,40 %及82 %。这样的去除效果主要来源于物理化学作用和生物化学作用,首先,除微生物的生物氧化和生物过滤作用外,微生物通过胞外酶降解微孔内吸附的有机物达到对活性炭的生物再生,使活性炭保持一定的吸附容量。其次,活性炭对有机物的吸附不仅与其自身特性有关,而且对有机物的去除也受有机物特性的影响,说明长江南京段水源水中的污染物质易于被吸附。生物活性炭工艺对氯苯类化合物的去除效果也较为明

显,去除率达到40 %左右。

(2)两种不同炭型填料的生物活性炭柱均能获得良好的处理效果,但颗粒状炭在去除有机污染物方面的效果要优于柱状炭,柱状炭有耐冲击的优点,在反冲洗时炭的损失量少,从运行成本上看,柱状炭较颗粒状炭要节省。柱状炭虽然从性能指标来看比颗粒状炭稍差,但实际运行效果与颗粒状炭差别不大,可以根据实际情况选取颗粒状活性炭或柱状活性炭中的一种作为生物活性炭滤池填料。

(3)生物活性炭工艺对分子量小于0.5 k和0.5~1 k的有机物的去除率分别为74.09 %和58.51 %,去除效果明显。而分子量大于10 k的有机物主要是在常规工艺中得到去除,生物活性炭的加强作用不明显。说明常规工艺和生物活性炭工艺对不同分子量的去除具有明显的互补性,两种工艺对不同分子量的有机物的去除具有广谱的去除效能,因此,在选择设计或水厂工艺改造过程中,应根据水源水质的特点和水处理目标经济有效地组合处理单元,才能很好地利用各处理单元的优势,取得优质的出水。

参考文献

- [1] 上海市环境科学研究院,上海市环境监测中心. 上海市郊区饮用水源地环境现状调研报告[R]. 2002.
- [2] Deok-hee CHO, Sung-ho KONG, Seong-genu OH. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography[J]. Water Research. 2003, 37(2): 402-408.
- [3] 王琳,王宝贞. 饮用水深度处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] 聂凤明. 生物活性炭技术在水处理中的应用现状与前景[J]. 南方冶金学院学报, 2005, 26(4): 40-44.
- [5] 宿程远,张建昆,李思敏. 生物砂去除微污染源水浊度特性与机理研究[J]. 工业用水与废水, 2008(39): 24-27.
- [6] Muneer M., Theurich J., Bahnemann D. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1,2-diethyl phthalate[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 143: 213-219.
- [7] 中华人民共和国国家标注 GB5075—2006. 生活饮用水标准检测方法.
- [8] 鲁巍,唐峰,张晓健,等. 净水工艺对饮用水生物稳定性控制的研究[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 71-74.
- [9] 金伟,徐祖信,曹达文. 粉末活性炭去除水中溶解性有机物的试验研究[J]. 同济大学学报, 2008, 36(12): 1670-1673.
- [10] 马放. 固定化生物活性炭除微量有机物的微生物学机理及净化效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1998.
- [11] 王玉芬,张肇铭,胡筱敏. 含氯苯类化合物废水处理技术研究进展[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(3): 32-39.