

固定化生物活性炭快速启动处理微污染水

郑璐^{1,2} 高乃云^{2*} 甘霖¹ 区永杰² 胡栩豪² 李长君² 杜尔登²

(1. 常州市排水管理处,常州 213164; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要 通过固定化手段,将筛选出来的优势菌种应用于生物活性炭挂膜过程,形成固定化生物活性炭 (IBAC),加速挂膜过程,并用于微污染水的处理。研究表明,自然挂膜需要 24 d,而采用固定化微生物 9 d 挂膜完成,对氨氮去除率达到 90%,微生物挂膜时间缩短了 60%。IBAC 表面的微生物数量高于自然挂膜 BAC 微生物量,并且沿着水流方向微生物量逐渐减少。微生物镜检发现,运行 3 个月的 IBAC 表面出现大量菌胶团、轮虫和钟虫等原生和后生动物。IBAC 具有较快的启动挂膜性能和较好的微污染水处理效果。

关键词 固定化生物活性炭 挂膜 快速启动 微污染水

中图分类号 TU991 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)11-5231-06

Quick start of immobilized biological activated carbon process and its application for micro-polluted water treatment

Zheng Lu^{1,2} Gao Naiyun² Gan Lin¹ Ou Yongjie² Hu Xuhao² Li Changjun² Du Erdeng²

(1. Changzhou Drainage Administration, Changzhou 213164, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Predominant species were selected and attached to the activated carbon surface by immobilization method to form immobilized biological activated carbon (IBAC). Therefore, the biofilm formation period on the activated carbon can be accelerated. IBAC process was also used to treat the micro-polluted water. The results show that, compared with the natural biofilm formation period of 24 days, the biofilm formation period of IBAC was reduced 60% to 9 days. The removal of ammonia by IBAC was 90%. Microbe quantity of IBAC was higher than that of the natural BAC. What's more, microbe quantity of IBAC gradually decreased along the water flow direction. The microscopical study found that lots of protozoa and metazoa, including zoogloea, rotifera, and vorticella, appeared on the surface of IBAC. With the rapid biofilm formation period, IBAC can effectively treat micro-polluted water.

Key words immobilized biological activated carbon (IBAC); biofilm formation; quick start; micro-polluted water

生物活性炭 (biological activated carbon, BAC) 作为微污染水源水的深度处理工艺已经得到了较为广泛的应用^[1-3]。目前对 BAC 工艺的研究主要集中在工艺的净化效果和优化处理方面^[4]。活性炭表面所附着微生物的数量和种群结构对水中污染物的去除起到重要的作用,是 BAC 工艺启动和高效运行的关键^[5-7]。目前 BAC 挂膜通常采用逐渐加大进水流量的方法进行,挂膜时间长,已有研究者将微生物直接附着固定到活性炭表面,加速挂膜过程,能够有效去除水中硝基苯、酚等有机物^[8-10]。

为了实现 BAC 的快速启动,本研究将通过固定化手段,将筛选出来的优势菌种应用于 BAC 的挂膜过程,形成固定化生物活性炭 (immobile biological

activated carbon, IBAC),并与自然条件下形成的 BAC 进行比较,考察人工 IBAC 与自然挂膜 BAC 在挂膜速度、微污染水深度处理效果等方面的差异,以期获得加速生物活性炭挂膜的手段,更好地提高 BAC 对微污染水的净化效果,使之可以延长生物活性炭的使用寿命和降低水处理运行成本。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51308078);江苏省自然科学基金资助项目(BK20130252);国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2012ZX07403-001)

收稿日期:2014-08-06;修订日期:2014-09-16

作者简介:郑璐(1982—),女,博士,工程师,主要从事水处理技术研究工作。E-mail: zhengl723@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com

1 材料与方法

1.1 实验装置

为了研究自然挂膜 BAC 与人工 IBAC 在同样条件下对有机物的净化效能,完全相同的两组处理系统分别以自然挂膜 BAC 和固定化形成的 IBAC 作处理柱,见图 1。水样与臭氧接触进行臭氧预氧化,臭氧投加量 1.5 mg/L,然后经水泵打至高位水箱,由高位水箱分别自流进入自然挂膜 BAC 柱 A 和 IBAC 柱 B 进行过滤。实验采用上海活性炭厂生产的煤质颗粒活性炭作为载体,颗粒大小 0.5 ~ 1.7 mm,装填密度 493.2 g/L,活性炭孔容积 0.73 cm³/g,比表面积 1 105.7 m²/g,亚甲蓝吸附值 165.1 mg/g,碘吸附值 951 mg/g。活性炭柱内径 32 mm,填充高度 50 cm,水力停留时间 30 min,稳定运行期间活性炭柱每隔 4 ~ 5 d 进行反冲洗。

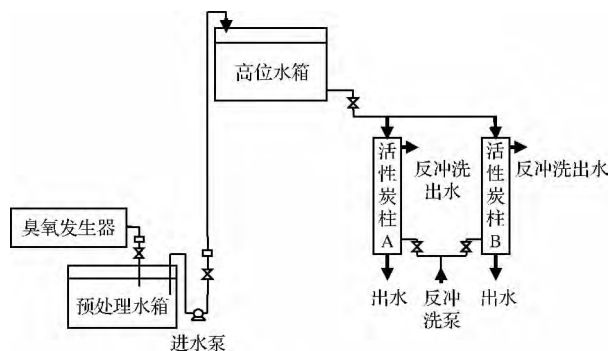


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for treatment process

1.2 固定化微生物方法

采用稀释分离法和平板分离法从上海杨树浦水厂 BAC 池中获得 14 株菌种,通过对高效菌种进行优势菌种的复选,最终获得 6 株高效的优势菌种。根据生理、生化特征以及 API 细菌鉴定系统,这 6 株细菌分别是: *Pseudomonas stutzeri*、*Alcaligenes* sp.、*Pseudomonas* sp.、*Bacillus* sp.、*Bacillus brevis* 和 *Bacillus megaterium*。优势菌株属于假单胞菌属和芽孢杆菌属。将研究获得的优势菌株进行扩大培养和驯化,得到预期菌量后,将驯化好的优势菌种液稀释后由循环泵注入活性炭柱进行循环,48 h 后完成活性炭的微生物固定化。

1.3 实验用水

实验用水以同济大学校内的河水与纯水配制而成,运行时间为 2011 年 6—9 月,运行期间活性炭柱进水高锰酸盐指数浓度范围 3.12 ~ 4.85 mg/L,氨

氮浓度范围 0.24 ~ 1.11 mg/L,总氮浓度范围为 0.82 ~ 3.29 mg/L,总磷浓度范围 0.06 ~ 0.12 mg/L,浊度范围 80 ~ 318 NTU, pH 值范围为 7.12 ~ 8.26。

1.4 常规指标测试

运行期间每天取样,采集进水和活性炭柱出水,分别测定高锰酸盐指数和氨氮。高锰酸盐指数采用高锰酸钾法测定,氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定。

1.5 活性炭微生物的生物量测定

从 IBAC 和自然挂膜 BAC 的上层、中层和下层各取出适量活性炭,采用脂磷法测定生物量^[11],用氯仿、甲醇和水萃取活性炭载体上微生物的磷脂组分,消解后测定其磷酸盐含量,以单位体积填料中磷含量(nmol P/g)表示活性炭柱不同高度的生物量。

1.6 三维荧光光谱测定

进水、出水水样的荧光光谱采用 Cary eclipse 型荧光光谱仪(Varian, USA)测定。水样采用 0.45 μm 的乙酸纤维滤膜过滤后放入比色皿测定荧光光谱。测定条件:光电倍增管电压 700 V,扫描速度 9 600 nm/min,激发波长范围 200 ~ 550 nm,发射波长范围 200 ~ 600 nm。

2 结果和讨论

2.1 启动挂膜过程中 IBAC 与自然挂膜 BAC 对高锰酸盐指数去除效果

自然挂膜 BAC 与筛选出的优势菌种人工 IBAC 进行了比较实验,其中 A 柱是自然挂膜 BAC,而 B 柱则是固定了优势菌种的 IBAC。自然挂膜 BAC 和人工 IBAC 运行过程中的高锰酸盐指数去除效果对比见图 2 和图 3。

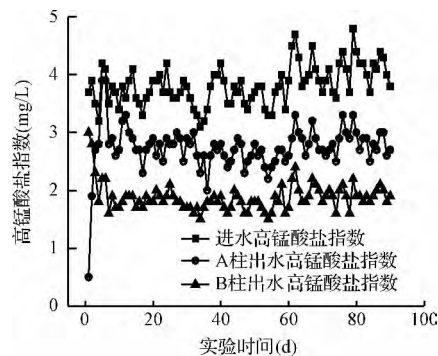


图 2 生物活性炭柱进、出水高锰酸盐指数

Fig. 2 Permanganate index of influent and effluent from BAC filter

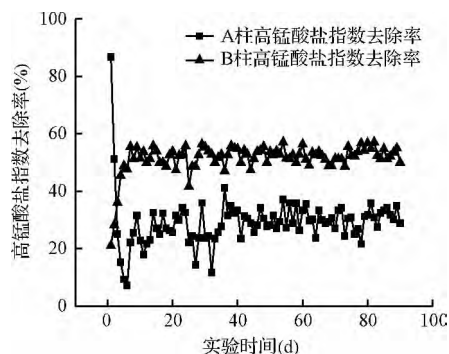


图 3 生物活性炭柱高锰酸盐指数的去除效果

Fig. 3 Removal of permanganate index from BAC filter

通过图 2 和图 3 可以看出,在炭柱启动阶段 2 个炭柱对高锰酸盐指数都有一定的去除率,但在初始阶段自然形成的 BAC (A 柱) 对高锰酸盐指数的去除效果更好,其去除率达到了 86.8%,随后便急速下降,最低降到 7.1%。随着挂膜的进行,去除率又逐渐上升,到运行后期基本上趋于稳定在 30%。经人工固定化 IBAC (B 柱),虽然开始时出水的高锰酸盐指数较高,但运行一段时间后,出水高锰酸盐指数较低,并且比较平稳,随进水高锰酸盐指数的变化,略有波动,但基本保持在 50% 左右。这是因为 A 柱中 BAC 在初始阶段对水中有机物的吸附能力较强,而 B 柱上 IBAC 则由于优势菌群的存在使处理效果受到一定影响。随着炭柱运行时间的增加, A 柱上的 BAC 吸附能力下降,对高锰酸盐指数的去除率降低,其出水高锰酸盐指数基本保持在 3.0 mg/L 左右, B 柱上的 IBAC 由于生物降解和活性炭吸附的协同作用,对高锰酸盐指数的去除率保持稳定,出水高锰酸盐指数保持在 2.0 mg/L 左右。水中的有机物复杂,存在难以被微生物所降解的难降解有机物,使得生物活性炭工艺很难对水中有机物有很好的去除效果,直接表现为高锰酸盐指数的去除率不高。IBAC 采用人工固定化优势菌种,其表面附着生长更多的能够有效去除水中有机物的优势种群,使得对高锰酸盐指数的去除率达到 50% 以上,要高于自然挂膜 BAC 对高锰酸盐的 30% 去除率,从而在高锰酸盐去除效率方面表现出明显的差异。

2.2 启动挂膜过程中对氨氮去除效果

自然挂膜 BAC 与人工 IBAC 对氨氮的去除见图 4 和图 5。从图 4 可以看出,在运行 90 d 内进水氨氮浓度最大值为 1.11 mg/L,最低为 0.24 mg/L。在

炭柱启动阶段 2 个炭柱对氨氮的去除率都不高,只有 10% 左右,这可能因为自然挂膜 BAC 上的生物膜还没有形成,而人工 IBAC 由于刚投入使用需要一定的适应期。

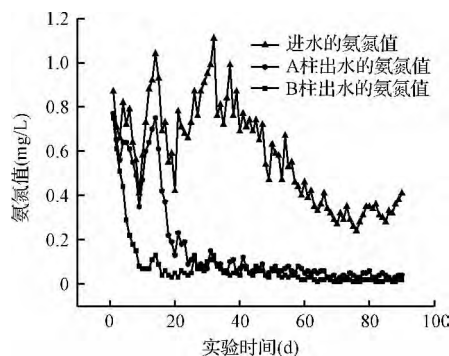


图 4 BAC 柱进水、出水氨氮

Fig. 4 Ammonia of influent and effluent from BAC filter

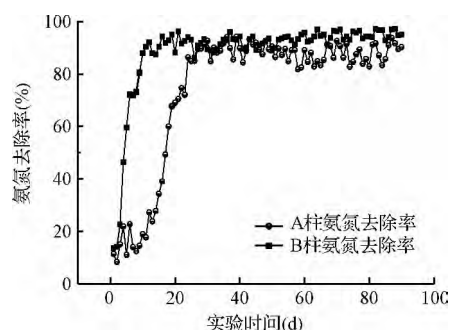


图 5 BAC 柱的氨氮去除效果

Fig. 5 Removal of ammonia nitrogen from BAC filter

随着运行,自然挂膜的 A 柱 BAC 对氨氮的去除率逐渐上升,在到了 24 d 的时候,其去除率达到了 80% 以上,这可能是随着挂膜进行活性炭表面微生物逐渐增多,对于氨氮的去除达到了比较好的效果。而人工固定化的 B 柱,虽开始时处理的氨氮效率不高,但仅仅运行 9 d 后,对氨氮的去除率就达到了 80% 以上,并且保持稳定,最终去除率保持在 90% 以上。这主要是因为 B 柱中投加了优势菌种,这些优势菌种在适应了环境之后开始生长繁殖,使得在较短的时间内对氨氮的去除达到较好的效果。IBAC 技术之所以比自然形成的 BAC 能够较快地达到高的去除率,主要是因为采用人工驯化手段,通过对菌种的筛选和培养,有效地提高了菌种的生物活性,使得微生物可以适应低营养水平的水质^[12]。

IBAC 上附着的微生物是人工固定的高效优势菌群,具有很高的活性,而自然挂膜 BAC 上的微生物无选择性,生物相复杂,使得 IBAC 对有机物的降解比自然挂膜 BAC 更早处于稳定阶段^[13]。由于两者对氨氮的良好去除效果,使得 BAC 和 IBAC 在氨氮去除效果方面并无明显的差异。

2.3 进水、出水的三维荧光光谱分析

对于 2 个活性炭柱的进水、出水进行荧光光谱测定,获得荧光光谱,结果见图 6。

由图 6 可以看出,在进水中存在 3 个明显的荧光峰,即峰 B (Ex/Em 275/325 nm)、峰 T (Ex/Em 225/330 nm)、峰 C (Ex/Em 325/400 nm),根据 Coble^[14] 的分类标准,分别代表酪氨酸类蛋白、色氨酸类蛋白、腐殖酸类物质。3 个荧光峰中荧光峰 T (酪氨酸类蛋白物质) 的荧光强度最强,通常认为,这主要是由人类活动产生的污染物所引起的^[15]。

进水经过自然挂膜的 A 柱既没有新的荧光峰出现,也没有消除原有的荧光峰,只是强度上有所减弱,但是仍然是荧光峰 T 的强度最强。而进水经过人工固定的 B 柱也没有新的荧光峰出现,原有的荧光峰 C 消失,峰 B、峰 T 在强度上有所减弱,但最强的荧光峰仍然是荧光峰 T。进水荧光峰 T 的荧光强度为 246.5 R.U, A 柱 BAC 出水荧光峰 T 的荧光强度减小为 171.4 R.U, B 柱 IBAC 出水荧光峰 T 的荧光强度减小为 154.9 R.U。BAC 和 IBAC 对荧光峰 T 所代表的色氨酸类蛋白物质的去除率分别为 30.5% 和 37.2%,通过固定化微生物挂膜的 IBAC 对水中有机物的去除效率要高于自然挂膜的 BAC。

从自然挂膜的 A 和人工固定的 B 柱出水的谱图中可以看出,采用生物活性炭工艺对水体中色氨

酸类蛋白、酪氨酸类蛋白物质无法完全去除,而对于腐殖酸类物质则有较好的去除效果。

2.4 自然挂膜 BAC 和人工 IBAC 的生物膜分析

对 2 种挂膜方式的生物活性炭分别在运行 1 个月、2 个月和 3 个月后进行生物镜检,见图 7。

从图 7 中可以看出,运行 1 个月的人工 IBAC 出现了一些较小的菌胶团,而自然挂膜 BAC 上则只有一些较零星的菌落。运行 2 个月以后,人工 IBAC 出现了较大较密实的菌胶团和少量轮虫,而自然挂膜的 BAC 上则只有较小的菌胶团;运行 3 个月以后,人工 IBAC 出现大量的菌胶团、原生和后生动物,包括轮虫和钟虫等,而自然挂膜 BAC 上则以菌胶团为主,偶见一些原生动物。这表明人工 IBAC 具有数量更多的优势菌群和更为丰富的菌落结构。

2.5 人工 IBAC 和自然挂膜 BAC 的生物量的分布

对于人工 IBAC 柱和自然挂膜 BAC 柱不同高度的生物量进行了测定,见图 8。脂磷是细胞生物膜的主要组分,90%~98% 的生物膜脂类以脂磷的形式存在,脂磷在细胞死亡后很快分解,磷脂中的磷含量很容易用比色法测定,可以用来表示活菌总数^[11]。

从图 8 中可以看出,无论是自然挂膜 BAC,还是人工 IBAC,都是上层脂磷含量较高,随着水流流向,脂磷含量逐渐减小,到了下层出水部分,脂磷含量最少,表明沿着水流方向,随着有机物的去除,微生物数量也逐渐减小。此外,人工 IBAC 的上层、中层、下层脂磷含量均超过自然挂膜 BAC 的脂磷含量,表明人工 IBAC 具有比自然挂膜 BAC 更高的微生物数量,从而能够更为有效地去除水中的有机污染物。

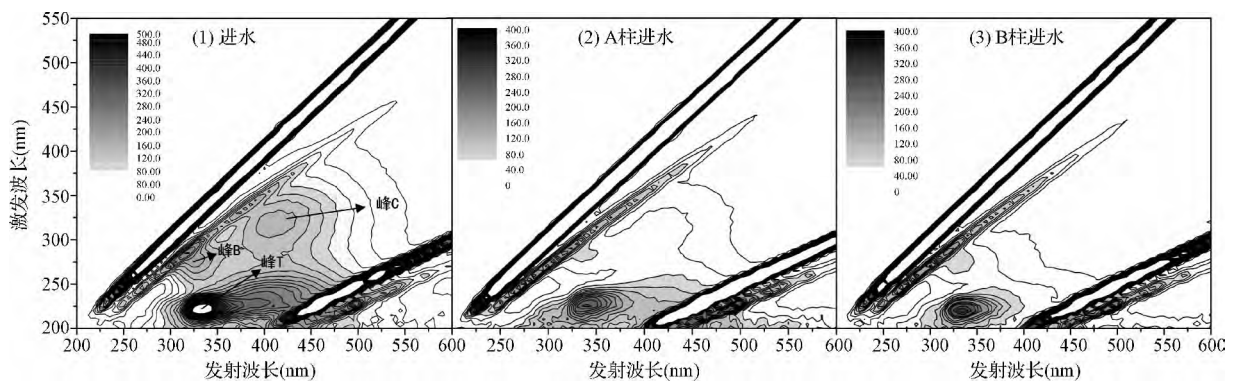


图6 进水、出水的三维荧光光谱

Fig.6 EEMs of inlet and outlet

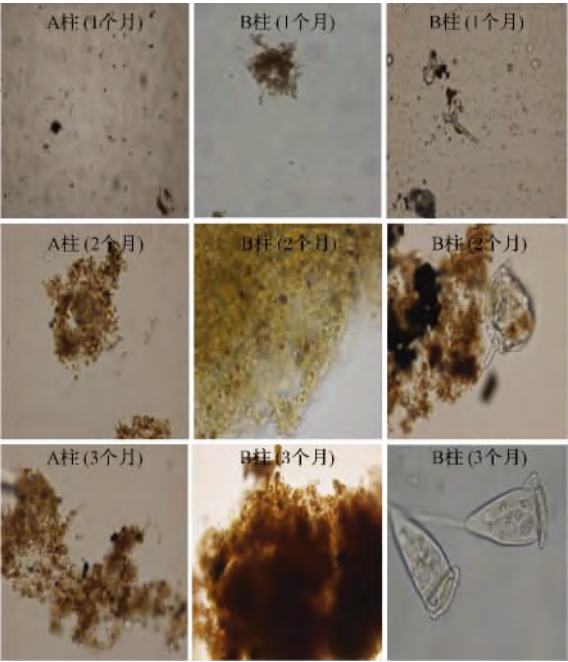


图 7 挂膜过程中生物活性炭生物镜检图
Fig. 7 Microscopical images of microbe on BAC surface

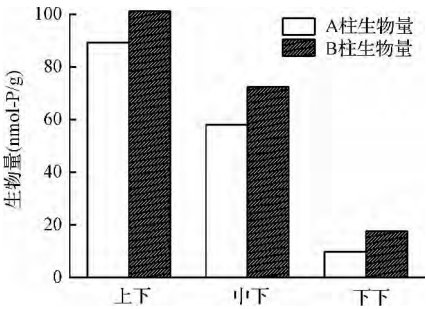


图 8 不同炭柱高度的生物量分布
Fig. 8 Microbe quantity distribution along filter

2.6 活性炭挂膜前后的比表面积和孔径分布

使用全自动比表面积与孔径分布仪测定未挂膜活性炭、A 柱与 B 柱活性炭的比表面积和孔隙结构, 结果见表 1。

从表 1 可以看出, 未挂膜活性炭的比表面积比较大, 而当活性炭使用了一段时间之后, 在活性炭表面和孔隙内部积累了微生物、代谢产物以及固体颗粒等, 这些微生物、杂质颗粒等堵塞了活性炭的孔隙, 尽管样品测试预处理时在 105℃ 下干燥 6 h, 将可挥发性有机物挥发掉, 但仍然有固体颗粒堵塞活性炭孔隙, 从而使得 A 柱、B 柱活性炭的比表面积、体积和微孔直径等均有所减少。

表 1 活性炭挂膜前后的孔隙特征参数
Table 1 Characteristics parameters of activated carbon before and after biofilm formation

类 型		未挂膜活性炭	A 柱活性炭	B 柱活性炭
面 积	BET 比表面积 (m^2/g)	896.71	806.39	785.21
	Langmuir 比表面积 (m^2/g)	1 214.40	1 097.34	1075.00
	t-Plot 微孔面积 (m^2/g)	687.08	633.61	647.16
	t-Plot 外表面积 (m^2/g)	209.63	172.78	138.05
	t-Plot 微孔体积 (cm^3/g)	0.33	0.31	0.31
	BJH 累积孔隙体积 (cm^3/g)	0.50	0.44	0.45
孔 隙	BET 平均孔隙直径 (nm)	2.209	2.180	2.156

3 结 论

通过固定化手段, 将优势菌种固定化在活性炭表面, 形成固定化生物活性炭, 用于微污染水的处理, 研究结果表明:

(1) 自然挂膜需要 24 d, 对高锰酸盐指数和氨氮的平均去除率分别为 30% 和 80%; 而采用固定化微生物挂膜 9 d 之后氨氮去除率就达到了 80% 以上, 并最终稳定在 90% 左右。与自然挂膜相比, 固定化微生物挂膜时间缩短了 60%。

(2) IBAC 表面的微生物数量高于自然挂膜 BAC 微生物量, 并且沿着水流方向生物量逐渐减少。使用微生物镜检发现运行 3 个月的 IBAC 表面出现了大量的菌胶团、轮虫、钟虫等原生和后生动物, 而自然挂膜 BAC 表面则以菌胶团为主, 偶见一些原生动物。

(3) IBAC 具有较快的启动挂膜性能和较好的微污染水处理效果。

参 考 文 献

[1] Liao Xiaobin, Chen Chao, Wang Zhao, et al. Changes of biomass and bacterial communities in biological activated carbon filters for drinking water treatment. *Process Biochemistry*, 2013, 48(2): 312-316

[2] Kjellerup B. V., Naff C., Edwards S. J., et al. Effects of activated carbon on reductive dechlorination of PCBs by organohalide respiring bacteria indigenous to sediments. *Water Research*, 2014, 52(4): 1-10

[3] Kim T. G., Yun J., Hong S. H., et al. Effects of water

- temperature and backwashing on bacterial population and community in a biological activated carbon process at a water treatment plant. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2014**, 98(3): 1417-1427
- [4] 黎雷,高乃云,张可佳,等. 饮用水臭氧生物活性炭净化效果与传统工艺比较. *同济大学学报(自然科学版)*, **2010**, 38(9): 1309-1313, 1318
- Li Lei, Gao Naiyun, Zhang Kejia, et al. Comparison of O₃-BAC combination and conventional processes on removal of pollutants for treating drinking water. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, **2010**, 38(9): 1309-1313, 1318(in Chinese)
- [5] 郭建宁,陈磊,张锡辉,等. 臭氧/陶瓷膜对生物活性炭工艺性能和微生物群落结构影响. *中国环境科学*, **2014**, 34(3): 697-704
- Guo Jianning, Chen Lei, Zhang Xihui, et al. Influence of ozone/ceramic membrane on performance and microbial community in biological activated carbon filtration. *China Environmental Science*, **2014**, 34(3): 697-704(in Chinese)
- [6] Liao Xiaobin, Chen Chao, Chang C. H., et al. Heterogeneity of microbial community structures inside the up-flow biological activated carbon (BAC) filters for the treatment of drinking water. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **2012**, 17(4): 881-886
- [7] Boon N., Pycke B. F. G., Marzorati M., et al. Nutrient gradients in a granular activated carbon biofilter drives bacterial community organization and dynamics. *Water Research*, **2011**, 45(19): 6355-6361
- [8] 王晨,马放,山丹,等. 固定化生物活性炭处理含硝基苯微污染水的可行性研究. *环境科学*, **2007**, 28(7): 1490-1495
- Wang Chen, Ma Fang, Shan Dan, et al. Feasibility of treatment of micro-pollutant water polluted by nitrobenzene with IBAC-process. *Environmental Science*, **2007**, 28(7): 1490-1495(in Chinese)
- [9] 马放,杨海燕,杨基先,等. 臭氧-固定化生物活性炭去除煤气废水中酚的研究. *南京理工大学学报*, **2005**, 29(2): 226-230
- Ma Fang, Yang Haiyan, Yang Jixian, et al. Removing phenol from coal gas wastewater by ozone-immobilized biological activated carbon. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, **2005**, 29(2): 226-230(in Chinese)
- [10] 安东,李伟光,崔福义,等. 固定化生物活性炭强化饮用水深度处理. *中国给水排水*, **2005**, 21(4): 9-12
- An Dong, Li Weiguang, Cui Fuyi, et al. Immobilized biological activated carbon process for enhancing the advanced drinking water treatment. *China Water & Wastewater*, **2005**, 21(4): 9-12(in Chinese)
- [11] 于鑫,张晓键,王占生. 饮用水生物处理中生物量的脂磷法测定. *给水排水*, **2002**, 28(5): 1-5
- Yu Xin, Zhang Xiaojian, Wang Zhansheng. Biomass examination by lipid-P method for drinking water bio-treatment. *Water & Wastewater Engineering*, **2002**, 28(5): 1-5(in Chinese)
- [12] 吉芳英,黄鹤,谢志刚,等. 驯化污泥固定化快速启动BAC反应器的研究. *中国给水排水*, **2010**, 26(5): 26-29
- Ji Fangying, Huang He, Xie Zhigang, et al. Immobilization of acclimated sludge for quick start-up of biological activated carbon reactor. *China Water & Wastewater*, **2010**, 26(5): 26-29(in Chinese)
- [13] Duan Huiqi, Koe L. C. C., Yan Rong, et al. Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter. *Water Research*, **2006**, 40(14): 2629-2636
- [14] Coble P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, **1996**, 51(4): 325-346
- [15] Baghoth S. A., Sharma S. K., Amy G. L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC. *Water Research*, **2011**, 45(2): 797-809