

活性炭降解性能的优化及降解机制分析

甘莉^{1,2}, 杨敏³, 孟召平¹

(1. 中国矿业大学 资源与安全学院, 北京 100083 2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007

3. 中国科学院 生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 为加强活性炭降解能力, 采用曝气和预氧化的方法。通过扫描电镜对活性炭进行观察, 表层多孔, 微生物丰富, 多为球状和杆状细菌, 不同炭层上的生物量约为 $15 \sim 30 \times 10^8$ 个 E.coli 当量/g 活性炭。在进水平均值氨氮为 39.8 mg/L、TOC 为 9.0 mg/L、UV254 为 0.104 cm^{-1} 时, 去除率分别高达 60%、27.5% 和 18.9%。采用聚合酶链式反应-变性梯度凝胶电泳 (PCR-DGGE) 解析不同炭层上微生物的 DNA, 结果表明: 中间炭层的生物多样性指数比上、下炭层略高, 微生物相似性和均匀性程度均较高, 系统优势菌种在各个炭层均匀分布, 活性炭上的生物系统具有良好的稳定性。该研究采用分子生物学技术, 为优化污水处理提供了新的途径。

关键词: 生物活性炭; 降解; 生物量; 聚合酶链式反应-变性梯度凝胶电泳

中图分类号: X 52

文献标识码: A

Biodegradability optimization of BAC and its degradation mechanism analysis

GAN Li^{1,2}, YANG Min³, MENG Zhao-ping¹

(1. School of Resources and Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083,

China 2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: To enhance degradation ability of biological activated carbon (BAC), pre-ozonation and air supply were performed. By SEM observation, the surface of activated carbon is porous and there are abundant microorganisms was abundance and the bacteria of biofilm in BAC surface are mainly of short stems like diplococcus or bacillus, biomass in different beds are about $15 \sim 30 \times 10^8$ E.coli equivalent/g (activated carbon). The average removal rate of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, TOC and UV254 hit 60%, 27.5%, 18.9% respectively when its average concentration is 39.8 mg/L, 9.0 mg/L and 0.104cm^{-1} . At the same time, PCR-DGGE (Polymerase Chain Reaction-Denaturing gradient gel electrophoresis) analysis indicates that biodiversity of middle carbon layer was more than that of its lower and upper layer and similarity and equitability index are high in different carbon beds. It shows that dominant bacteria distributes equably in each carbon bed, which indicates that biological system operates stably. In this research molecular biological technology is used, providing new means for the optimal wastewater treatment.

Key words: BAC; degradation; biomass; PCR-DGGE

0 引言

活性炭是一种多孔物质, 可以去除水中的浊度、臭味、色度, 改善水的口感, 而且能够有效地吸附合成洗涤剂、阴离子表面活性剂等活性物质。活性炭空隙多, 比表面积大, 能够迅速吸附水中的溶解性有机物, 同时也能富集水中的微生物。活性炭吸附的溶解性有机物为维持炭床中微生物的生命活动提供营养源, 在炭床中形成生物膜, 该生物膜具有生物降解和生物吸附的双重作用。活性炭对

水中有机物的吸附和微生物的氧化分解是相继发生的, 微生物的氧化分解作用, 使活性炭的吸附能力得到恢复, 而活性炭的吸附作用又使微生物获得丰富的养料和氧气, 两者相互促进, 形成相对稳定的状态, 从而大大地延长了活性炭的再生周期。活性炭附着的硝化菌还可以转化水中的氨氮化合物, 降低水中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的浓度。此外, 生物活性炭有效的去除水中一些有毒有害的物质, 其中一些是其它方法难以去除的物质, 从而提高出水的安全性, 是深度净化的一个重要途径^[1]。

收稿日期: 2006-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助国际合作项目 (20510076); 国家自然科学基金资助项目 (50238050); 福建省青年人才项目 (2007F3022)

作者简介: 甘莉: (1972-), 女, 湖南 江华人, 讲师, 博士, 主要从事水污染控制技术方面研究。E-mail: gl1990703@163.com, 本文编校: 焦 丽

生物活性炭处理水的过程,涉及活性炭颗粒、微生物、水中污染物及溶解氧(DO)4个因素在水溶液的相互作用。如果没有充分曝气,DO会随炭层迅速降低,在DO缺乏的条件下,硝化细菌和亚硝化细菌属于自养菌,无法与异养菌竞争,数量大大减少,仅在活性炭表面对氨氮有较好的去除效果^[2-3],同时DO的缺乏也不利于其它好氧微生物的生长,使得整个活性炭层对氨氮和有机物的处理效果较差。本试验通过充分曝气,使不同炭层DO充足,同时可有效防止炭层板结,减少反冲洗难度。小分子有机物可生化性较好是因为较易通过细胞膜进入细胞内于代谢酶结合,而大分子有机物通常不能直接进入细胞,而是通过胞外水解酶水解成小分子再进一步降解,表现出较低的降解速率^[4]。实验中通过臭氧预氧化作用可以将部分大分子有机物转化成中、小分子有机物,提高得处理水的可生化降解性,减少活性炭的负荷,增强活性炭的处理效果。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

实验中生物活性炭柱有效高度为 1.6 m, 外径为 15 cm, 容积为 22.8 L。活性炭为 DJ-15 柱状活性炭(山西太原新华), 粒径约 1 mm, 长 2~3 mm。

1.2 试验方法

某污水处理厂二沉出水经砂滤、臭氧预氧化后通过水泵注入活性炭柱顶端, 水流为下流式, 流量约为 80 L/h, 经活性炭柱底部流入滤后水水箱。在活性炭柱底部设有气体扩散装置, 通过柱内的曝气圆环均匀曝气, $w(\text{气}):w(\text{水})=3:1$, 曝气后不同炭层 DO 保持在 8 mg/L 左右。通过前期实验, 确定最佳空床接触时间(EBCT)为 20 min。三天反冲洗一次, 用处理的出水进行反冲洗, 以减小外界因素对活性炭上生物膜的影响, 反冲时间 10~15 min。定期取活性炭进水、0.3 m、0.8 m、1.3 m、炭柱出水(炭柱 1.6 m 处), 分析测试。

1.3 分析方法

TOC 用 TOC 分析仪(Phoenix 8000, Tekamr Dohrmann Co.)测定。UV254 采用紫外分光光度计(UV3010, Hitachi.Co., Japan)测定, 样品用 0.45 μm 滤膜过滤处理。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 测定方法均采用标准方法^[5], 生物量采用生物脂磷法^[6]。

2 试验结果与讨论

2.1 生物量

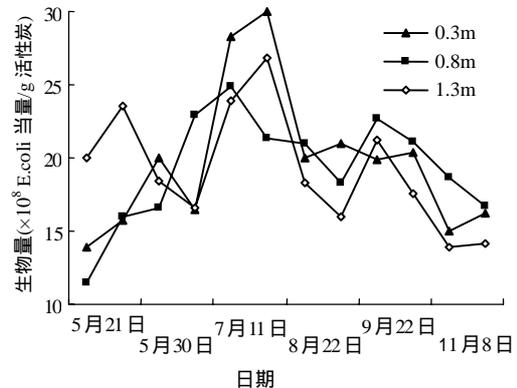


图 1 不同炭层生物量

Fig.1 biomass of different carbon beds

生物活性炭的处理功效除与其物理吸附能力有关外,更与其上附着的生物膜活性密切相关,因而活性炭聚集的微生物的活性是工艺去除水中污染物的核心力量。实验中通过分析活性炭表面磷脂含量的手段^[7-8]对生物量变化进行了跟踪,从对生物活性炭柱的生物量监测来看,各炭层上都有丰富的微生物,换算成大肠杆菌当量的结果如图1。进入夏季后,生物量处于一个缓慢上升的时期,夏季温度高时,生物量要略微偏大一些,是因为温度越高,生物繁殖会越会快,此时,上层炭层的生物量上升最多,比其它炭层生物量偏多。到了秋季,生物量略微减少,此时,中间炭层的生物量降低的缓慢些,中间炭层的生物量偏多。但不同活性炭层上的生物量差别不是太大,基本上为15~30 $\times 10^8$ 个E.coli当量/g活性炭。由于生物量与处理效果具有较好的相关性,可采用生物量来监测生物处理效果。

2.2 不同炭层TOC的去除效果

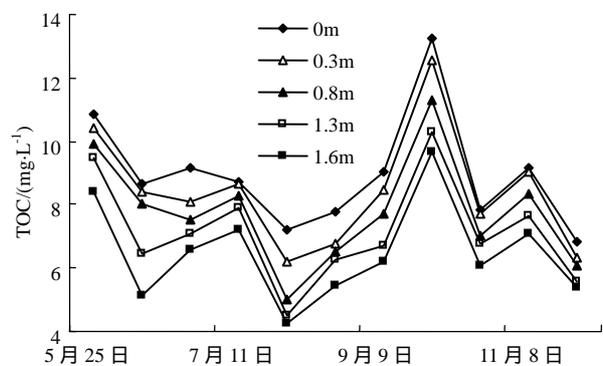


图 2 不同炭层对 TOC 的去除效果

Fig.2 removal of TOC of different carbon bed

活性炭进水 TOC 在 6.9 ~ 13.2 mg/L 之间变化, 平均值为 9.0 mg/L。如图 2, 仅通过整个炭层对 TOC 去除就达到 27.5%, 炭层 0.3 m、0.8 m、1.3 m、1.6 m 处平均去除率分别为 5.8%、7.2%、7%、7.4%, 出水 TOC 平均值 6.5 mg/L, 可见不同高度的炭层对有机物都有较好去除效果, 并没有明显差异, 但随着运行的时间延长, 整体去除 TOC 能力有所下降。由于充分曝气, 不同炭层都生长着丰富的微生物以及臭氧的预氧化提高水中有机物的可生化降解性, 增强了生物活性炭对有机物的去除效果。温度高的夏季更适合微生物的生长, 比春秋季节, 炭层对 TOC 降解效果好是不言而喻的。

2.3 不同炭层UV254的去除效果

UV254 代表含不饱和双键和苯环的有机物, 多为难生物降解的物质, 由于预臭氧氧化作用, 可对苯环键起一些破坏作用。进入活性炭后, 该类物质被进一步去除。进水 UV254 在 0.056 ~ 0.152 cm⁻¹ 之间, 平均值约为 0.104 cm⁻¹, 出水 0.05 ~ 0.11 cm⁻¹ 之间, 平均值约为 0.084 cm⁻¹, 整个炭层对 UV254 去除达到 18.9%, 炭层 0.3 m、0.8 m、1.3 m、1.6 m 处平均去除率分别为 4.1%、5.2%、4.7%、4.9%, 各个炭层对 UV254 的去除能力无显著差别。

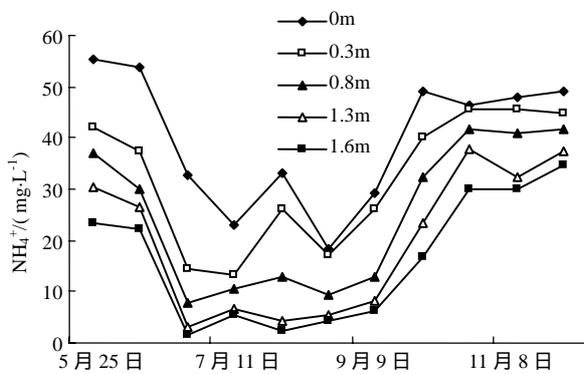


图 4 不同碳层对 NH₄⁺-N 去除效果

Fig.4 removal of NH₄⁺-N of different carbon bed

2.4 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N的变化

如图 4, 进水 NH₄⁺-N 变化较大, 在 18.2 ~ 55.5 mg/L 之间, 均值 39.8 mg/L, 出水 NH₄⁺-N 均值 16 mg/L。整个炭层对 NH₄⁺-N 去除达到 60%, 炭层 0.3 m、0.8 m、1.3 m、1.6 m 处平均去除率分别为 19.5%、17.3%、14%、8.8%。从整个运行期间来看, 表层去除氨氮能力最强, 其次是中间层, 越往下去除氨氮的能力越差。运行一段时间后, 表层的氨氧化能力较强, 在表层氨氮的体积分数下降

较多; 进入夏天后, 中间碳层的氨氧化能力有所增强, 表层的氨氧化能力有所下降; 到了秋天, 整个碳层能力都有限, 但此时可以观察到, 下层炭层氨氧化能力相对有所增强, 进入冬天后, 整个氨氧化能力都下降。可能的原因是: 由于测定各层的氨氧化能力是 5 月开始的, 已运行一段时间, 此时各个炭层吸附能力强, 微生物丰富, 但表层进水氨氮体积分数最高, 营养最多, 所以表层氨氧化细菌生长最活跃, 氨氧化能力强, 越往下, 氨氮体积分数越低, 去除能力也就降低; 运行一段时间后, 由于表层氨氮负荷大于其它各层, 相比之下, 饱和程度相对偏高, 吸附能力必然降低最多, 表层的氨氧化能力有所下降; 中间炭层饱和程度要差一些, 此时, 氨氧化能力相对有所增加, 以此类推, 到了秋天, 下层能力相对较高。

如图 5, 进水硝酸根离子在 0.85 ~ 12.1 mg/L 之间, 炭层 0.3 m、0.8 m、1.3 m、1.6 m 处硝化率平均分别为 30%、27.7%、26.3%、16%。硝化能力随着炭层自上而下只是略微下降, 由于硝化水平受到氨氧化能力的限制, 因此碳层硝化能力的变化和氨氧化能力的变化类似。不同炭层的 NO₂⁻-N 体积分数一直小于 0.6 mg/L, 说明硝化比较完全。

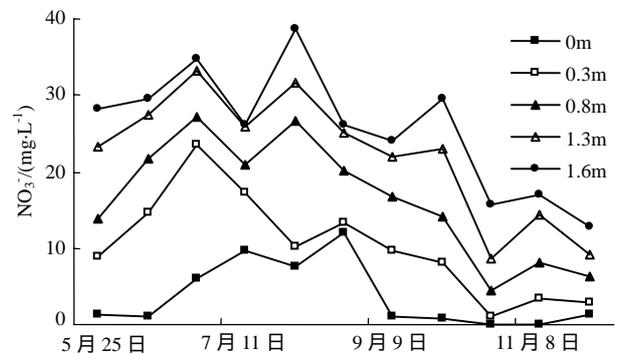


图 5 不同碳层 NO₃⁻-N 的变化

Fig.5 change of NO₃⁻-N of different carbon bed

2.5 微生物生态解析

如图 6, 整个炭层的菌种丰富度较高。以第一泳道为标尺放在两边作参考。泳道中条带粗细不一, 密度大, 则条带较粗, 密度小, 则条带较细。DGGE 每一个条带可认为代表一种微生物。如表 1, 从条带变化来说, 中间炭层条带数较多, 上层和下层炭层则相差不大; 用戴斯系数计算出不同炭层的多样性系数 H 分别为 3.080 8、3.335 7、3.197 9, 中间炭层指数略高; 说明中间炭层的微生物种类要略微丰富些。均匀性指数 EI 随水流方各个族群归

属分析如图 7，三个样品分为两大族群，*b*、*c* 为一族，族群内相似性为 77%，*a* 为另一族群，族群间相似性为 61%。以上说明系统的优势菌种在各个炭层均匀分布，该活性炭生物系统稳定性良好。

如图 6，整个炭层的菌种丰富度较高。以第一泳道为标尺放在两边作参考。泳道中条带粗细不一，密度大，则条带较粗，密度小，则条带较细。DGGE 每一个条带可认为代表一种微生物。

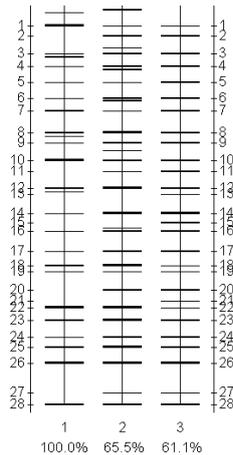


图 6 DGGE 示意图

Fig.6 Profile of DGGE

如表 1，从条带变化来说，中间炭层条带数较多，上层和下层炭层则相差不大；用戴斯系数计算出不同炭层的多样性系数 *H* 分别为 3.080 8、3.3357、3.1979，中间炭层指数略高；说明中间炭层的微生物种类要略微丰富些。The complete linkage 算法得到的系统树，如图 7。均匀性指数 *EI* 随水流方各个族群归属分析，三个样品分为两大族群，*b*、*c* 为一族，族群内相似性为 77%，*a* 为另一族群，族群间相似性为 61%。以上说明系统的优势菌种在各个炭层均匀分布，该活性炭的生物系统具有良好的稳定性。

表 1 条带检测结果分析

Tab.1 band detection result analysis

炭层高度/m	<i>a</i> (0.3)	<i>b</i> (0.8)	<i>c</i> (1.3)
条带数/条	25	31	26
多样性系数 <i>H</i>	3.0808	3.3357	3.1979
均匀性指数 <i>EI</i>	0.957	0.971	0.981
相似性%	100	65.5	61.1



图 7 族群聚类分析结果

Fig.7 cluster analysis result

2.6 生物活性炭的 SEM 观察

通过扫描电镜 SEM 观察活性炭表面的微生物

及空隙状况，如图 8。从 5 000 倍的 SEM 图中可观察到，由于 DO 充足，在整个活性炭层表面生长着丰富的微生物，微生物多为球状和杆状菌，中间炭层出现少量丝状菌，构成了复杂的微生物生态系统。另从 1 000 倍的 SEM 图中观察到，活性炭表面凹凸不平，有丰富微孔，经过一段时间运行，存在堵塞现象，这是因为反冲洗不可能将污物完全冲洗干净，而且微孔内的污染物不可能完全被降解。

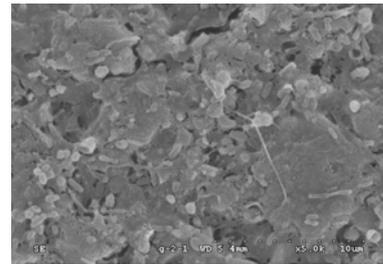


图 8 生物活性炭 (×5000)

Fig.8 BAC (×5000)

3 结 论

(1) 通过臭氧预氧化及充分曝气，增强了生物活性炭对有机物，特别是氨氮的去除能力。在进水氨氮为 18.2~55.5 mg/L、TOC 为 6.9~13.2 mg/L、UV254 在 0.056~0.152 cm⁻¹ 时，均值为 39.8 mg/L、9.0 mg/L 和 0.104 cm⁻¹ 时，去除率分别高达 60%、27.5% 和 18.9%，不同炭层的降解能力显著加强。

(2) 整个生物活性炭炭层微生物丰富，不同活性炭层上的生物量差别不大，基本上为 15~30×10⁸ 个 E.coli 当量/g 活性炭。活性炭表面有丰富微孔，经过一段时间运行后，生长着极其丰富的微生物，这些微生物多为杆状和球状。

(3) 中间炭层的生物多样性指数比上、下炭层略高，不同炭层的微生物丰富具有较高的相似性，均匀程度较高，说明系统的优势菌种在各个炭层均匀分布，活性炭生物系统具有良好的稳定性。

参考文献：

- [1] 葛风明. 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.
- [2] 李伟光, 马放, 杨基先, 等. 生物活性炭净化效能的研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32(6): 105-109.
- [3] 孟雪征, 曹相生, 相会强, 等. 生物快滤池深度处理污水厂二级出水性能研究[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2006, 25(增刊): 284-286.
- [4] Sudha Goel, Raymond M. Hozalski, Edward J. Bouwer. Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose[J]. JAWWA, 1995, 1: 90-105.
- [5] 中国国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] 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[J]. 给水排水, 2002, 28(5): 5-9.
- [7] Heijnen J J, Van Loosdrecht MCM, Mukler, et al. Formation of biofilm in a biofilm air-lift suspension reactor[J]. Water Science and Technology, 1992, 26(5): 647-654.
- [8] 白宇, 张杰, 陈淑芳, 等. 生物滤池反冲洗过程中生物量和生物活性的分析[J]. 化工学报, 2004, 55(10): 1690-1695.