

高锰酸盐预氧化对生物活性炭工艺去除有机物的影响

任芝军¹, 马 军², 关英红², 刘 煜², 田 明³

(1 哈尔滨工程大学 航天与建筑工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2 哈尔滨工业大学
市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090 3 吉林省水务投资集团有限公司 中部城市
引松供水分公司, 吉林 长春 130033)

摘 要: 通过与单独生物活性炭工艺去除有机物的效果进行对比, 探讨了高锰酸盐预氧化对后续生物活性炭工艺去除有机物的影响。结果表明, 高锰酸盐预氧化后, 生物活性炭滤池对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别提高了 4.76% 和 3.82%; 活性炭吸附去除苯酚的速率和生物氧化去除苯酚的速率分别提高了 0.077 和 0.01 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。高锰酸盐预氧化后, 活性炭上的有机物和无机物含量分别降低了 5.0 和 4.16 mg/g 有效缓解了活性炭的孔隙堵塞; 此外, 高锰酸盐预氧化还促进了活性炭上微生物的生长, 并使得优势菌种所占比例增加。上述两方面的综合作用改善了生物活性炭工艺对有机物的去除效果。

关键词: 高锰酸盐预氧化; 生物活性炭; 比表面积; 吸附; 生物降解; 苯酚

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)23-0051-04

Effect of PPC Preoxidation on BAC Process for Organics Removal

REN Zhi-jun¹, MA Jun², GUAN Ying-hong², LIU Yu², TIAN Ming³

(1 School of Aerospace and Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 2 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3 Branch of Water Diversion from Songhuajiang River to Central Cities, Jilin Province Water Investment Group Co., Ltd., Changchun 130033, China)

Abstract The effect of PPC preoxidation on subsequent BAC process for organics removal was investigated by comparing BAC process alone. The results show that the removal rates of COD_{Mn} and UV_{254} in the BAC process after PPC preoxidation are increased by 4.76% and 3.82% respectively, and the removal rates of phenol by adsorption and biodegradation in the BAC process are increased by 0.077 and 0.01 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ respectively. The concentrations of organic and inorganic matters on BAC with PPC preoxidation are reduced by 5.0 and 4.16 mg/g respectively, which relieves the blockage of GAC. On the other hand, PPC preoxidation improves the growth of microorganisms on PAC and increases the proportion of dominant bacteria, thus improving the removal efficiency of organics in the BAC process with PPC preoxidation.

Key words PPC preoxidation; BAC; specific surface area; adsorption; biodegradation; phenol

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (11553049); 哈尔滨工程大学基础研究基金资助项目 (HEUFT07006); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目 (HEUCF100213, GK2020260101)

混凝与过滤是常规给水处理工艺去除原水中的有机污染物的两个主要工序。因而,对混凝与过滤工艺进行强化是提高常规给水工艺出水水质的重要举措。笔者在前期试验的基础上提出了高锰酸盐预氧化强化混凝工艺与生物活性炭强化过滤工艺的组合工艺,并与单独生物活性炭工艺进行对比,探讨了高锰酸盐预氧化对后续生物活性炭工艺去除有机物的影响。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置及工艺流程

采用高锰酸盐预氧化/混凝/沉淀/砂滤/生物活性炭工艺与混凝/沉淀/砂滤/生物活性炭工艺进行对比试验研究,工艺流程如图 1 所示。试验装置设在室内,原水取自北方某地表水,水箱盛装的是混凝沉后水。高锰酸盐 (PPC) 的投加量为 1.0 mg/L , 预氧化时间为 $20 \sim 30 \text{ min}$ 。混凝剂采用硫酸铝,投加量为 $25 \sim 30 \text{ mg/L}$ 。混凝条件如下:快速搅拌 1 min 转速为 $200 \sim 300 \text{ r/min}$;慢速搅拌 10 min 转速为 60 r/min 。沉淀时间为 $30 \sim 45 \text{ min}$ 。混凝沉后水经石英砂过滤后,通过恒流泵提升,作为生物活性炭滤池的进水。

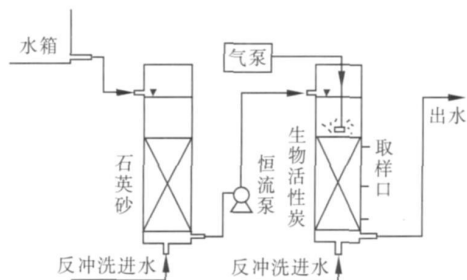


图 1 试验工艺流程

Fig 1 Flow chart of experimental process

砂滤池中石英砂高度为 1000 mm , 粒径为 1 mm 。炭滤池中活性炭高度为 900 mm , 粒径为 $2 \sim 3 \text{ mm}$ 。活性炭下层设有 100 mm 的石英砂承托层。过滤工艺均采用下向流方式运行,每套工艺进水量为 20 L/d 。在活性炭滤池进水端设有曝气装置,以提供足够的溶解氧。试验过程中的反冲洗频率:砂滤池的反冲洗周期为 4 d 。生物活性炭单元的反冲洗频率根据水头损失的变化情况而定。

1.2 试验方法

文献 [1] 指出投加 5% 的氯化钠后水的活度为 0.968 会严重抑制微生物的活性。因此,采用投加

氯化钠抑制微生物活性的方法可在不破坏生物膜的前提下测定生物活性炭的吸附性能。从两组活性炭上层 20 cm 处取一定量的生物活性炭 (BAC) 分别放入两个装有 1 L 蒸馏水的烧杯中,其中一个投加 5% 的氯化钠以抑制微生物的活性,为使反应充分进行,需进行磁力搅拌。在加入 10 mg/L 的苯酚后立即取样测定,并每隔 1 h 检测 1 次。苯酚采用 4-氨基安替比林分光光度法测定。活性炭去除苯酚的平均速率以单位载体质量在单位时间内的产物浓度减少量表示,单位为 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

COD_{Mn} 、 UV_{254} 、氨氮等均依据《水和废水监测分析方法》(第 4 版)中规定的方法检测。 UV_{254} 采用 751GD 型紫外/可见光分光光度计检测,样品分析前经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤。采用脂磷法测定生物膜含量 [2]。

分别从两组生物活性炭池的相同高度处取活性炭,自然干燥后,采用 ST2000 比表面积孔径测定仪测定其比表面积。

为了进一步探讨生物活性炭上微生物的作用,对生物活性炭滤池内的微生物进行分离与纯化。首先在普通培养基上进行划线培养,然后分离、纯化,最后再根据各菌体的形态、染色反应和生理生化反应进行菌体鉴定。具体操作按照文献 [3] 中的方法进行。

1.3 原水水质

原水为北方某市地表水,试验期间的水质指标如下: $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 COD_{Mn} 分别为 $(2.88 \sim 4.44)$ 、 $(0.14 \sim 0.46)$ 、 $(0.93 \sim 1.35)$ 、 $(4.41 \sim 10.7) \text{ mg/L}$, UV_{254} 为 $0.1 \sim 0.166 \text{ cm}^{-1}$, 温度为 $18 \sim 24 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 组合工艺对有机物的去除

从 2004 年年底开始进行试验研究,由于原来试验装置已停止运行了半年,因此,生物活性炭装置的运行过程包括重新启动和稳定运行两个阶段,本次试验对各工艺单元出水的 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的变化进行了测定,结果见表 1。

由表 1 可知,PPC/BAC 工艺出水的平均 COD_{Mn} 浓度和 UV_{254} 值分别为 1.63 mg/L 和 0.029 cm^{-1} , 比单独 BAC 工艺出水的有机物含量分别降低了 0.24 mg/L 和 0.005 cm^{-1} 。此外,经高锰酸盐预氧化后,生物活性炭滤池对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别提

高了 4 76%和 3 82%。这与安徽某水厂的现场工 艺所取得的效果是一致的。

表 1 BAC与 PPC/BAC工艺对有机物的去除效果对比

Tah 1 Comparison of COD_{Mn} and UV₂₅₄ removal effect by BAC and PPC/BAC process

项 目		原水	沉后水		砂滤出水		炭滤出水	
			BAC	PPC/BAC	BAC	PPC/BAC	BAC	PPC/BAC
COD _{Mn}	浓度 / (mg·L ⁻¹)	4 41~ 10 7 (5 02)	3 27~ 9 07 (3 83)	3 25~ 6 47 (3 48)	2 48~ 6 05 (2 95)	2 58~ 5 99 (2 84)	1 43~ 4 33 (1 87)	1 44~ 4 2 (1 63)
	去除率 /%	—	23 81	30 65	41 30	43 46	62 79	67 55
UV ₂₅₄	数值 /cm ⁻¹	0 1~ 0 166 (0 126)	0 047~ 0 09 (0 071)	0 043~ 0 098 (0 070)	0 046~ 0 097 (0 065)	0 039~ 0 096 (0 065)	0 025~ 0 048 (0 034)	0 015~ 0 045 (0 029)
	去除率 /%	—	43 31	44 06	47 54	48 56	72 77	76 59

注: 括号内数值为各指标的均值。

2. 2 生物活性炭去除苯酚的效能研究

由于苯酚既易于生物降解又易被活性炭吸附,因此选取苯酚作为目标物质,比较了两组活性炭对单一有机物的吸附和生物降解效能,结果见图 2。

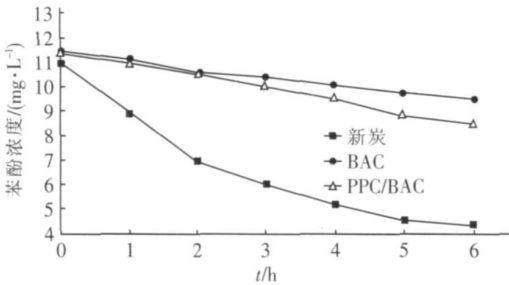


图 2 生物活性炭对苯酚的去除效能

Fig 2 Removal effect of phenol by adsorption and biodegradation in BAC process

由图 2可知,长期运行后的活性炭与新炭相比,对苯酚的去除效能均明显下降。6 h后,新炭对苯酚的吸附去除率可达到 60% 以上,而生物活性炭对苯酚的去除率仅为 20% 左右。对单独生物活性炭去除效果与高锰酸盐预氧化后的生物活性炭去除效果进行对比可知,前者对苯酚的总去除速率为 0 232 mg/(g·h),而后者对苯酚的总去除速率有所提高,可达到 0 319 mg/(g·h)。

试验还考察了投加氯化钠抑制微生物的活性后,在相同条件下生物活性炭吸附苯酚的效能。结果表明,高锰酸盐预氧化后的生物活性炭对苯酚仍具有较好的吸附性能,对苯酚的吸附速率为 0 270 mg/(g·h),比单独活性炭吸附苯酚的速率提高了 0 077 mg/(g·h)。

生物降解苯酚效能是由苯酚总去除效能和吸附苯酚效能的差值计算得到的。结果表明,高锰酸盐

预氧化后的生物活性炭具有较强的生物氧化降解苯酚的能力,经计算,生物降解苯酚的速率为 0 049 mg/(g·h),而单独活性炭中生物去除苯酚的速率为 0 039 mg/(g·h)。

2. 3 对活性炭吸附与生物氧化性能的影响

生物活性炭对有机物的去除是活性炭物理吸附与生物氧化两方面共同作用的结果。由上述生物活性炭对苯酚的吸附与生物氧化试验可知,高锰酸盐预氧化改善了后续生物工艺吸附与生物氧化性能,为进一步探讨,笔者分别对活性炭的比表面积和活性炭上微生物的数量与种类进行了研究。

2. 3. 1 活性炭比表面积的测定

分别从两组活性炭池的不同高度处取样测定活性炭的比表面积,测定结果如下:新炭的比表面积为 989 044 m²/g 无预氧化时活性炭池 10 40 cm 处活性炭的比面积分别为 775 112 908 002 m²/g 而相同高度处有 PPC 预氧化时的比表面积分别为 906 902 932 509 m²/g

可以看出,经过长时间的运行,单独生物活性炭与高锰酸盐预氧化后的生物活性炭的比表面积均有所下降,并呈相同趋势,即沿水流方向,活性炭比表面积呈增加趋势,这是由于有机物和无机物的吸附主要发生在进水端处。对比单独生物活性炭和高锰酸盐预氧化后的活性炭的比表面积可知,10 cm 处后者是前者的 1 17倍,40 cm 处后者是前者的 1 03倍,说明高锰酸盐预氧化缓解了后续生物活性炭微孔的堵塞。对生物活性炭上所吸附的有机物和钙、铁、镁、钾、钠、锰等六种金属离子总量进行了测定,计算可知,单独生物活性炭所吸附有机物和无机物的总量分别为 22 3和 15 56mg/g 经高锰酸盐预氧化后所吸附有机物和无机物的总量分别为 17 3和

11. 40 mg/g。由此可见,高锰酸盐通过自身氧化、中间产物新生态水合二氧化锰的氧化与吸附以及强化混凝等多方面作用,有效地降低了水中有机物和无机物的含量,减少了活性炭的孔隙堵塞,增强了活性炭的吸附性能。

2.3.2 高锰酸盐对生物活性炭上微生物的影响

高效生物膜处理的关键是积累充足的生物膜量。微污染饮用水源中有机物的浓度一般在几毫克每升以内,在低营养有机物水平下,构成生物膜的微生物主要为贫营养型微生物。这种微生物往往具有很大的比表面积、很小的比增长速率、很低的内源呼吸速率常数和很小的半速率常数,对水中低浓度的有机物具有很大的亲和力,可以最大限度地收集基质^[4]。本研究对生物活性炭上的生物量及微生物种类进行了测定。测定结果显示,高锰酸盐预氧化促进了后续生物工艺中生物量的增加。活性炭滤池的 20 cm 高度处,高锰酸盐预氧化后的生物量可达到 0.020 3 mgP/g 而单独生物活性炭相同位置处的生物量则为 0.010 4 mgP/g。其中,单独活性炭上的微生物种类如下:链球菌属 1 株,占总数的 9.09%;葡萄球菌属 2 株,占总数的 18.18%;芽孢杆菌属 3 株,占总数的 27.27%;微杆菌属 3 株,占总数的 27.27%;短杆菌属 2 株,占总数的 18.18%。高锰酸盐预氧化后活性炭上的微生物种类如下:芽孢杆菌属 4 株,占总数的 57.14%;微杆菌属 2 株,占总数的 28.57%;短杆菌属 1 株,占总数的 14.29%。

在菌种鉴定中发现,生物活性炭滤池中异养菌全部为革兰氏阳性菌,这一数量上的优势表明在微污染水处理过程中起主导作用的可能是革兰氏阳性菌。在上述细菌中,芽孢杆菌属和微杆菌属数量较多,是微污染源水深度处理中生物膜的优势异养菌群。对比两组活性炭上的微生物不难看出,高锰酸盐预氧化后促进了后续生物工艺中微生物的生长,且菌种类别单一化,优势菌所占比例增加,其中芽孢

杆菌属占到 50% 以上,比单独生物活性炭中的芽孢杆菌属量增加了 19.87%。

3 结论

高锰酸盐预氧化促进了后续生物工艺对有机物的去除,预氧化后,生物活性炭滤池对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别提高了 4.76% 和 3.82%,使活性炭吸附去除苯酚和生物氧化去除苯酚的速率分别提高了 0.077 和 0.01 mg/(g·h)。

高锰酸盐通过强化混凝,使活性炭上有机物和无机物的含量分别降低了 5.0 和 4.16 mg/g 有效缓解了活性炭孔隙堵塞,延长了其使用周期;另一方面,高锰酸盐预氧化改变了原水中有机物分子质量的组成。在高锰酸盐及水合二氧化锰的氧化作用下,一些大分子有机物能够转化成小分子有机物,提高了生物活性炭单元进水的可生化性,促进了后续生物工艺中微生物的生长,并使得菌种更加单一化,优势菌所占比例增加。

综上所述,高锰酸盐预氧化一方面降低了活性炭上沉积的有机物和无机物量,另一方面促进了微生物的生长与菌种的单一化,两方面的综合作用提高了生物活性炭工艺对有机物的去除效果。

参考文献:

- [1] 无锡轻工业学院. 微生物学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992
- [2] 于鑫, 张晓健, 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): 1-5
- [3] 马放, 任南琪, 杨基先. 污染控制微生物学实验 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002
- [4] Bouwer E J, Crowe P B. Biological processes in drinking water treatment [J]. JAWWA, 1988, 80(9): 82-84

E-mail renzhijun2003@126.com

收稿日期: 2010-06-11

保护河流生态, 维护河流的健康生命