

悬浮式活性炭纤维帘生物膜净化水源水氮污染研究

朱波, 金腊华^{*} (暨南大学环境工程系, 广东广州 510632)

摘要 利用自制的悬浮式活性炭纤维帘生物膜反应器处理模拟的氮污染水源水, 考察了载体上生物膜驯化过程中生物相的变化和反应器内基质浓度的降解情况。试验结果表明, 当进水中 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 的浓度分别达到 37.1、1.79 和 2.04 mg/L 时, 出水中的浓度分别为 15.3、0.39 和 0.48 mg/L, 基本达到《地表水环境质量标准》(GB2002–3838) 的Ⅱ类水质要求, 去除率分别达到 58.7%、78.4% 和 76.2%。与仅靠悬浮式活性炭纤维帘反应器吸附降解的去除率相比较, 悬浮式活性炭纤维帘生物膜反应器的去除效果有明显提高。

关键词 活性炭纤维; 生物膜反应器; 氮污染

中图分类号 S181.3 文献标识码 A 文章编号 0517–6611(2013)24–10069–04

Experimental Study for Suspended Activated Carbon Fiber Curtain Biofilm Purifying Nitrogen Pollution Source Water

ZHU Bo et al (Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632)

Abstract A homemade suspended activated carbon fiber curtain biofilm reactor was used to treat simulated nitrogen polluted raw water. The changes of the biological phase of the biofilm and the degradation of the substrate in the reactor during the biofilm domestication process were investigated. The results of the test showed that, when the mass concentration of COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ and TN in the wastewater were 37.1, 1.79 and 2.04 mg/L respectively, after the treatment, the corresponding indexes of the effluent water were 15.3, 0.39 and 0.48 mg/L respectively, which met the second grade quality requirement of surface water quality standard (GB 3838-2002), and the removal rates reached 58.7%, 78.4% and 76.2% respectively. Compared with the removal rates of COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ and TN by adsorption and degradation of suspended activated carbon fiber curtain, the removal rates by suspended activated carbon fiber curtain biofilm reactor were obviously higher.

Key words Activated carbon fiber; Biofilm reactor; Nitrogen pollution

实践调查表明, 每年我国都有大量的生活污水、养殖污水以及农业废水等直接或经简单处理后排入到地表水源地中, 造成饮用水水源的污染, 严重影响了城市供水安全。近年来, 生物预处理方法因其低廉的处理成本和良好的处理效果, 被广泛应用于水源地饮用水的预处理中, 以减轻后续常规处理的负担, 减少有毒有害物质的产生。活性炭纤维是随着炭纤维工业发展起来的一种新型碳材料, 目前主要作为吸附材料被广泛用于各类水处理中, 如水源水中有机物^[1]、重金属污染^[2–3]的去除, 制药废水^[4]、酚类废水^[5]以及印染废水^[6–7]的治理等。

国外原水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量低, 因此, 有关生物活性炭纤维去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的深入研究鲜见文献报道。相关研究表明, 生物活性炭(BAC)对水中 COD、浊度、色度都有很好的去除效果^[8]。阿姆斯特丹 Leiduin 水厂采用二级生物活性炭滤池工艺, 在 4 年运行中出水均达到荷兰供水标准^[9–10]。国内对生物活性炭纤维(BACF)处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的效果进行了一定的探讨。尹艳娥等将培养、驯化好的菌液固定在活性炭纤维上形成 BACF, 用以处理微污染原水中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和亚硝酸盐氮, 去除

率达 60%~90%, 且处理过程中未检测到亚硝酸盐的积累, 出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度达到《地表水环境质量标准》(GB3838–2002) I 类标准^[11]。刘建广等采用生物活性炭滤池深度处理高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 微污染水源水, 结果表明, 生物活性炭滤池对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率与进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度有关, 当进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度 < 1.0 mg/L 时, 去除率达 95% 以上; 当进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 1.5~4.9 mg/L, 进水 DO 低于 10 mg/L 时, 去除率随进水浓度的增加而下降, 最低降到 30% 左右^[12]。但是, 对活性炭纤维作为生物膜载体的材料研究相对较少, 笔者对活性炭纤维作为载体材料形成的生物活性炭纤维进行研究, 验证了在活性炭纤维上培养水处理工程菌的可行性, 并用其来预处理水源水中的氮污染, 通过考察 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN 等指标变化来说明对水源水中氮污染的处理效果。

1 材料与方法

1.1 试验装置 试验装置见图 1。悬浮式活性炭纤维帘生物膜反应器主要由若干水管将一个长宽高分别为 2.1 m × 0.2 m × 0.2 m 的渠式反应槽、空气曝气机、液体流量计、配水桶、水泵、高位水箱连接组成。反应器有效容积为 60 L, 在反

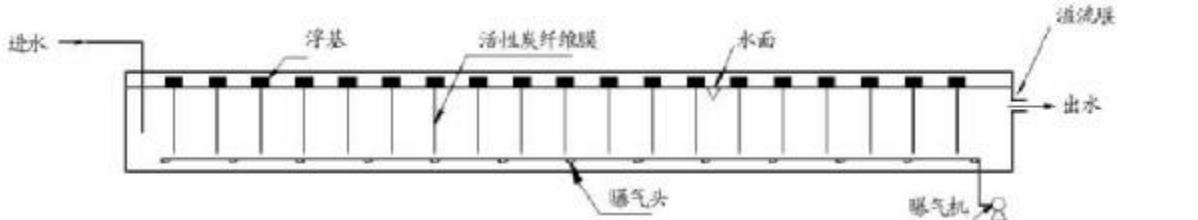


图 1 试验装置

作者简介 朱波(1990–), 男, 江西九江人, 硕士研究生, 研究方向: 水处理工程与技术, E-mail: riihc1990@163.com。* 通讯作者, 教授, 博士后, 从事水处理工程与技术研究。

收稿日期 2013-06-14

应槽内每隔一定距离安装一片活性炭纤维, 共安装了 20 片。活性炭纤维的总有效表面积为 1.36 m^2 , 单位比表面积活性炭纤维处理水负荷约为 44.12 L/m^2 。

试验采取连续进水方式, 进水由水泵从配水桶提升到高

位水箱,然后经连接高位水箱的液体流量计控制流入反应槽,经过活性炭纤维,最后从溢流堰流出,反应槽底部中间布置有曝气管,提供反应所需溶解氧。

1.2 悬浮载体 试验悬浮载体采用上海联兵环保科技有限公司生产的sy-1500型活性炭纤维毡。该活性炭纤维毡具有比表面积大、吸附容量大、吸附速度快、脱附速度快等特点。活性炭纤维毡厚度为5 mm,比表面积为 $1\ 300\sim1\ 400\text{ m}^2/\text{g}$ 。

1.3 原水水质及接种污泥 试验启动通过模拟氮污染原水,分别以葡萄糖、氯化铵和磷酸二氢钾作为C、N和P源,同时投加 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等微生物生长所必须的微量元素,并通过碳酸氢钠缓冲溶液控制进水pH为6~8。该试验配置的氮污染原水是模拟江门市某水库水质。水体中的碳氮质量比值在18左右,属于中富营养化水体。主要水质指标: COD_{Cr} 35.0~40.0 mg/L, TN 2.0~2.5 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 1.5~2.0 mg/L, pH 6~8。试验接种污泥取自某污水处理厂浓缩池,使用前需要在实验室进行活化。接种时定比稀释,使反应器中MLSS的质量浓度为1 000~2 000 mg/L。

1.4 试验方法 试验主要包括悬浮载体微生物挂膜启动和载体生物膜驯化两阶段。为缩短试验周期,微生物挂膜采用快速排泥挂膜法。首先将接种活性污泥倒入配水桶中,打开水泵和高位水箱出水阀门,使活性污泥快速进入到反应槽中,在活性炭纤维帘的阻隔下,每一层纤维帘都会拦截部分污泥,且水流速度较快,活性污泥会慢慢向前推进。当配水桶中活性污泥被抽取一半时,向配水桶中不断加入清水。同时降低反应槽进水流量,并将反应槽出水通向配水桶,使污泥混合液在整个反应系统慢速循环流动。按照C:N:P为100:5:1加入葡萄糖、氯化铵和磷酸二氢钾等营养物质,保证系统的营养供给。同时监测系统的pH,使之保持在6~8。连续培养一段时间后,通过虹吸作用去除反应槽底泥。当对废水中的有机物能够形成稳定的去除效果时,可认为反应器挂膜启动。

生物膜驯化过程中使进水碳氮质量比在18左右。试验中控制水温为20~25℃,水力停留时间为4 h,反应器内pH为6~8,DO的质量浓度为2.0~3.0 mg/L。原水中的主要特征污染物指标为 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 。在驯化过程中,随着进水 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 浓度的不断下降,监测污水中主要污染物的去除情况,作为判断生物膜驯化成功与否的标准。

1.5 分析方法 试验水质指标 COD_{Cr} 、 TN 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 均采用国家标准方法^[13]测定;DO采用LIDA821溶解氧快速测定仪测定;pH采用pHS-3C型pH计测定;生物相通过XSP-3CA生物显微镜观察。

2 结果与分析

2.1 生物膜的变化 在挂膜过程中,前期生物膜附着或被吸附在活性炭纤维上,呈松散形态,此时轻轻摆动活性炭纤维,污泥便会脱落;中期生物膜变厚,厚度为2~3mm,呈绒絮状,并逐渐变成浅黄色;到了后期变成黄褐色,生物膜成絮状附着在载体填料表面,厚度达3~4 mm。在挂膜过程中,微

生物种类也有着明显的变化:挂膜初期以游离细菌为主;挂膜中期,处于优势地位的是固着性的钟虫、累枝虫等;挂膜成熟时,微生物种类、数量进一步增多,群落结构也趋于稳定。

2.2 悬浮式活性炭纤维帘生物膜反应器基质浓度的降解情况

2.2.1 挂膜期 COD_{Cr} 的去除情况 由图2可见,挂膜初期反应器处理效率可达到64.4%,随着进水 COD_{Cr} 浓度的不断降低,在挂膜第5天起,反应器处理效率降到了最低(46.6%)。分析其原因应该是进水中一部分有机物被悬浮式活性炭纤维吸附的结果。随着挂膜的进行,当进水 COD_{Cr} 浓度保持在37.1 mg/L左右时,经过活性炭纤维帘生物膜反应器处理之后的出水 COD_{Cr} 浓度降低到15.3 mg/L左右,去除率为58.7%左右,并且去除效果稳定,基本上达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的II类水要求。

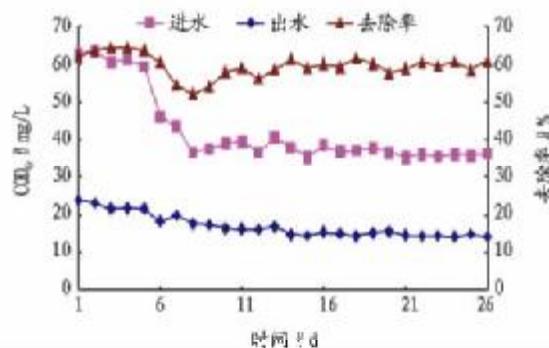


图2 挂膜期 COD_{Cr} 的去除效果

2.2.2 挂膜期 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除情况 由图3可知,挂膜初始时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效率在56%左右。当进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度从8.46 mg/L降低到2.00 mg/L左右时,反应器中硝化细菌数量增加,反应器的硝化能力增强,反应器处理效率提升,去除效率达到78.4%。此时出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度稳定在0.39 mg/L左右,达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的II类水要求,去除效果理想。

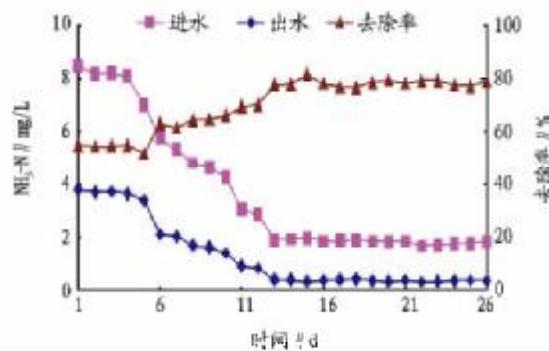


图3 挂膜期 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

2.2.3 挂膜期 TN 的去除情况 由图4可知,当进水 TN 浓度为8 mg/L左右时,出水 TN 浓度在4 mg/L左右,此时去除率为55%左右。随着进水 TN 浓度的不断降低,去除率反而有所提升。分析其原因可能是此时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在生物膜上的渗透已经饱和,生物膜内部的反硝化菌利用硝酸和亚硝酸离子中的氧呼吸使硝酸盐被还原的结果。当进水 TN 浓度维持在

2 mg/L 左右时,此时出水 TN 浓度稳定在 0.49 mg/L 左右,基本达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的Ⅱ类水要求。

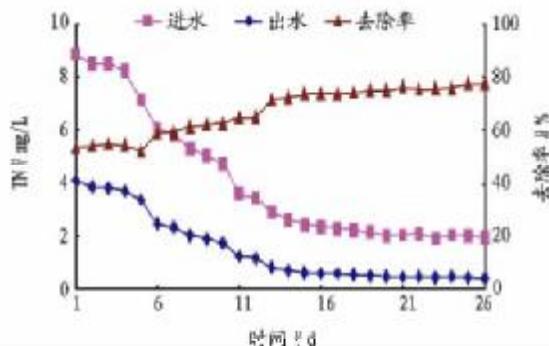


图 4 挂膜期 TN 的去除效果

2.3 未挂膜反应器中主要污染物的去除情况 由图 5 可知,在活性炭纤维帘反应器没有挂膜时,处理水的 COD_{cr}、NH₃-N 和 TN 去除率分别为 10% ~ 20%、15% ~ 20% 和 12% ~ 16%。可见,生物膜在去除有机物方面起到了很大的作用。

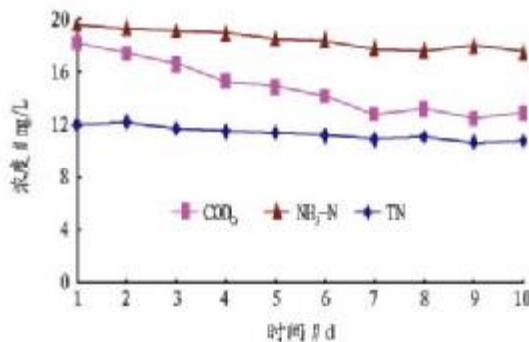


图 5 未挂膜反应器中污染物的去除效果

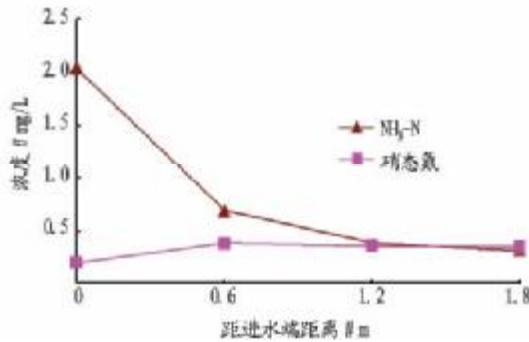


图 6 反应器内各态氮变化图

2.4 反应器脱氮机理的初步分析 反应器沿程 NH₃-N、硝态氮和亚硝态氮浓度变化如图 6 所示。反应器进水中 NH₃-N 浓度为 2.04 mg/L, 硝酸盐氮浓度为 0.20 mg/L, 亚硝酸盐氮浓度未检出, TN 浓度为 2.35 mg/L; 出水中 NH₃-N 浓度为 0.32 mg/L, 硝酸盐氮浓度为 0.35 mg/L, 亚硝酸盐氮浓度未检出, TN 浓度为 0.76 mg/L。

由图 6 可知,将反应器分为三段,在进水端即 0 ~ 0.6 m 处,NH₃-N 浓度去除较快,浓度由 2.04 mg/L 快速降低至 0.69 mg/L,去除率达到 66.2%;在中间段即 0.6 ~ 1.2 m 处,

NH₃-N 去除量较少,浓度仅从 0.69 mg/L 降低至 0.38 mg/L; 在出水端,NH₃-N 浓度趋于平稳,从 0.38 mg/L 降低至 0.32 mg/L。在进水端,溶解氧充足,氧气和 NH₃-N 的传质速率较快,硝化细菌数量和活性都处于优势,因而该段硝化速率较高。在中间段至出水端,有机物浓度的降低使得异养菌的竞争减弱,生长受到抑制,又由于该段 NH₃-N 浓度已较低,在某种程度上降低了传质速率,不易于进一步去除,因此在中间段至出水端 NH₃-N 浓度在绝对值上降低数值较小。NH₃-N 在反应器内能够发生良好的硝化反应,但硝化反应只是将氮源形式由 NH₃-N 转变为硝酸盐氮或亚硝酸盐氮。因此还需在缺氧条件下发生反硝化反应,最终使硝酸盐氮或亚硝酸盐氮以 N₂ 的形式释放出去。在生物法处理工艺中,由于硝化细菌和反硝化细菌生长条件的不同,硝化和反硝化通常发生在两个不同的反应器内或同一反应器的不同阶段。相关研究表明,在同一反应器中硝化和反硝化这两个过程能够同时发生^[14-15]。从图 6 可知,在反应器 0 ~ 1.2 m 阶段,随着反应器硝化的进行,硝态氮浓度提升明显;同时反应器中的 TN 和硝酸盐氮得到一定的去除,说明在反应器中发生了同步硝化反硝化反应。分析其原因可能是脱落并沉积在反应器底部的生物膜以及生物膜内层形成了微氧、缺氧、厌氧等状态的微环境^[16-17]。

3 结论

(1)通过对悬浮式活性炭纤维帘生物膜挂膜驯化试验的研究发现,整个过程中,细菌、草履虫以及累枝虫、钟虫等固着性纤毛虫类的数量比较多,而且还出现了轮虫、线虫等微型后生动物。微生物的种类十分丰富,呈现多样化的趋势。

(2)悬浮式活性炭纤维帘生物膜挂膜驯化稳定后,当进水中 COD_{cr}、NH₃-N 和 TN 的浓度分别达到 37.1、1.79 和 2.04 mg/L 时,出水中的浓度分别为 15.3、0.39 和 0.48 mg/L,去除率分别达到 58.7%、78.4% 和 76.2%。

(3)仅靠悬浮式活性炭纤维帘反应器对 COD_{cr}、NH₃-N 和 TN 吸附,其去除率分别为 12% ~ 18%、17% ~ 20% 和 14% ~ 17%,可见悬浮式活性炭纤维帘生物膜反应器对上述污染物的去除效率分别达到 40% ~ 46%、58% ~ 61% 和 59% ~ 62%,去除效果明显。

参考文献

- [1] 韩严和.电增强活性炭纤维吸附水中部分有机物的研究[D].大连:大连理工大学,2006.
- [2] 王俊.改性活性炭纤维对水中锰离子的吸附性能研究[D].济南:山东大学,2012.
- [3] 陈芳艳,唐玉斌,茅新华,等.活性炭纤维对水中重金属离子的吸附研究[J].辽宁城乡环境科技,2002,22(2):22-23.
- [4] 徐建华,孙亚兵,冯景伟,等.两种形态的活性炭纤维对水中敌草隆吸附性能的对比[J].环境科学学报,2012,32(1):144-149.
- [5] 姜军清,黄卫红,陆晓华,等.活性炭纤维处理含酚废水的研究[J].工业水处理,2001,21(3):20-22.
- [6] 施超,冯景伟,彭书传,等.活性炭纤维对水中罗丹明 B 的吸附性能[J].环境化学,2013,32(3):394-401.
- [7] 龚正君,周文波,陈钰,等.活性炭纤维对水中酸性染料的吸附研究[J].工业水处理,2012,32(9):24-28.
- [8] BAE S D, SAGEHASHI M, SAKODA A. Activated carbon membrane with filamentous carbon for water treatment [J]. Carbon, 2003, 41 (15): 2973 - 2979.
- [9] BONNÉE P A C, HOFMAN J A M H, VAN DER HOEK J P. Long term

- capacity of biological activated carbon filtration for organics removal [J]. Water Supply, 2002, 2(1): 139–146.

[10] VAN DER HOEK J P, HOFMAN J A M H, GRAVELAND A. The use of biological activated carbon filtration for the removal of natural organic matter and organic micropollutants from water [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(9): 257–264.

[11] 尹艳娥, 胡中华, 沈新强, 等. 生物活性炭纤维对氨氮、亚硝酸盐氮的去除及其优势降解菌的鉴定 [J]. 环境科学研究, 2008, 21(6): 197–200.

[12] 刘建广, 张晓健, 王占生, 等. BACF 处理高氨氮进水的硝化与反硝化作用 [J]. 环境科学, 2006, 27(1): 69–73.

[13] 国家环境保护总局, 水与废水检测分析方法委员会. 水和废水检测分

244–248.

[14] 杨麟, 李小明, 曾光明, 等. 好氧颗粒污泥实现同步硝化反硝化 [J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(1): 40–42.

[15] VAN LOOSDRECHT M C M, JETTEN M S M. Microbiological coverisons in nitrogen Removal [J]. Wat Sci Tech, 1998, 38(1): 1–7.

[16] MENOUND P, WONG C H, ROBINSON H A A, et al. Simutaneous nitrification denitrification using siprax packing [J]. Wat Sci Tech, 1999, 40(4/5): 153–160.

[17] PUZNAVA N, PAYRAUDEAU M, THORNBERG D. Simutaneous nitrification denitrification in biofilters with real time aeration control [J]. Wat Sci Tech, 2001, 43(1): 269–276.

(上接第 10064 页)

表3 精密度测定结果

POPs	测定值// $\mu\text{g/L}$					平均值// $\mu\text{g/L}$	标准偏差	相对标准偏差//%	
	艾氏剂	1.23	1.15	1.23	1.29	1.35	1.24	1.25	0.07
狄氏剂	3.08	3.49	3.25	3.17	3.40	3.54	3.32	0.18	5.4
异狄氏剂	5.05	5.04	5.07	4.99	4.91	5.48	5.09	0.20	3.9
氯丹	4.67	4.98	4.57	5.07	4.78	4.49	4.76	0.23	4.8
七氯	5.20	4.91	5.05	5.16	4.85	5.61	5.13	0.27	5.3

4.6 准确度检验结果 将这5种混标液加入500 ml水中配制成七氯、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂浓度约为0.008 μg/L, 艾氏剂浓度约为0.002 μg/L的初始水样。取250 ml初始水样, 进行前处理后, 测定其浓度值; 另取250 ml初始水样再加1倍的标, 进行前处理后, 测定浓度, 计算加标回收率。从表4可知, 艾氏剂回收率范围为112.0% ~ 130.0%, 狄氏剂回收

表 4 加标回收测定结果

名称	取样体积 ml	样品初始 测定值	加标量 μg	加标后测 定值//μg	加标回 收率//%	平均回 收率 %
		μg				
艾氏剂	250	0.68	0.5	1.24	112.0	120.4
		0.61	0.5	1.23	124.0	
		0.64	0.5	1.29	130.0	
		0.53	0.5	1.15	124.0	
		0.67	0.5	1.23	112.0	
		1.71	2	3.49	89.0	83.5
狄氏剂	250	1.64	2	3.25	80.5	
		1.78	2	3.17	69.5	
		1.56	2	3.40	92.0	
		1.81	2	3.54	86.5	
		2.67	2	5.05	119.0	123.2
		2.54	2	5.04	125.0	
异狄氏剂	250	2.52	2	5.07	127.5	
		2.41	2	4.99	129.0	
		2.60	2	4.91	115.5	
		2.84	2	4.98	107.0	113.8
		2.29	2	4.57	114.0	
		2.60	2	5.07	123.5	
氯丹	250	2.43	2	4.78	117.5	
		2.35	2	4.49	107.0	
		2.60	2	5.20	130.0	124.0
		2.56	2	4.91	117.5	
		2.66	2	5.05	119.5	
		2.68	2	5.16	124.0	
七氯	250	2.27	2	4.85	129.0	

率范围为 69.5% ~92.0%, 异狄氏剂回收率范围为 115.5%

~129.0%，氯丹回收率范围为107.0%~123.5%，七氯回收率范围为117.5%~130.0%，这5种物质均有较高的加标回收率。

5 結語

笔者采用二氯甲烷为液-液萃取溶剂,首次同时萃取水中5种有机氯农药类POPs,并在同一色谱条件下用ECD作为气相色谱检测器对其进行分离检测,均得到了较低的检出限,较高的精密度和较好的加标回收率。该试验过程操作简单,容易掌握,节省了大量样品预处理和数据处理的时间,可用于水和污水中七氯、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂的测定。

参考文献

- [1] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所等. GB 5750-2006,生活饮用水标准检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
 - [2] 李松,饶竹. 地下水中 12 项半挥发性有机污染物测定的质量控制[J]. 岩矿测试,2009,28(2):157 - 160.
 - [3] 汪雨,支辛辛,张玲金,等. C18 固相膜萃取 - 气相色谱法测定饮用水中 12 种有机氯农药[J]. 岩矿测试,2006,25(4):301 - 305.
 - [4] COVACI A,SCHEPENS P. SimpLified method for determination of organochlorine pollutants In human serum by solid phase disk extraction and gas chromatography [J]. Chemosphere,2001,43 (4/7):439 - 447.
 - [5] 张莉,张永涛. 固相萃取 - 气相色谱 - 质谱联用快速检测地下水 13 种有机氯农药及苯并(a)芘[J]. 分析试验室,2008,27(5):400 - 403.
 - [6] RODRIGUES M V N,REYES F G R,REHDER V L G,et al. An SPME-GC-MS method for determination of organochlorine pesticide residues in medicinal plant infusions [J]. Chromatographia,2005,61 (5/6):291 - 297.
 - [7] 宋春满,方敦煌,邓云龙,等. 土壤中 17 种有机氯农药残留量的毛细管气相色谱测定法[J]. 分析试验室,2007,26(6):41 - 43.
 - [8] 李松,饶竹,宋淑玲. 全国地下水调查中 12 种半挥发性必检组分的测定 [J]. 岩矿测试,2008,27(2):91 - 94.
 - [9] 中国环境科学研究院,国家环境分析测试中心,江苏省环境监测中心. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.