

活性炭纤维生物膜帘修复污染源水

廖娟^{1,2} 金腊华^{1,2*}

(1. 暨南大学环境学院, 广州 510632; 2. 广东省高校水土环境毒性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要 采用动力辅助活性炭纤维生物膜帘, 模拟研究受污染源水的原位修复过程, 探讨了在不同温度和初始氨氮浓度下生物膜帘对源水修复效果的影响。实验结果表明, 中温有利于微生物对有机物和氨氮的降解, 低温则有利于微生物除磷。在 35℃ 时 COD_{Mn} 和 NH₃-N 去除效果最好, 去除率分别达到 90% 和 94%, 15℃ 时 TP 去除效果最好, 去除率达到 54%; 在不同氨氮浓度(分别取 1.27、1.68 和 2.54 mg/L) 时, 生物膜帘对 COD_{Mn} 去除效果都较好, 去除率稳定在 85% 左右, 对 NH₃-N 和 TP 去除效果随初始氨氮浓度的升高而逐渐下降, 氨氮去除率由 96% 下降到 92%、TP 去除率由 40% 下降到 30% 左右。

关键词 活性炭纤维 污染源水 原位修复 生物膜帘

中图分类号 X524 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)03-4276-05

Restoration of polluted source water by activated carbon fiber bio-film curtain

Liao Juan^{1,2} Jin Lahua^{1,2}

(1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation, Department of Education of Guangdong Province, Guangzhou 510632, China)

Abstract Activated carbon fiber bio-film curtain with dynamic auxiliary was used to simulate the polluted source water in situ restoration. The effects of different temperatures and initial ammonia nitrogen concentrations on the remediation were discussed. The results indicated that the middle temperature was advantageous to the microorganisms on the biodegradation of organic matter and ammonia nitrogen, and low temperature was more conducive to microbial phosphorus removal. At 35℃, the removal efficiencies of COD_{Mn} and NH₃-N were the best, 90% and 94%, respectively, whereas the highest removal rate of TP could reach 54% at 15℃. Under the different ammonia nitrogen concentrations (1.27, 1.68 and 2.54 mg/L), the removal efficiency of COD_{Mn} was good and stabilized at approximately 85%. With the increase of initial ammonia nitrogen concentrations, the removal efficiency of NH₃-N and TP decreased gradually. The removal rate of NH₃-N reduced from 96% to 92%, while the removal rate of TP reduced from 40% to 30%.

Key words activated carbon fiber; polluted source water; in-situ restoration; bio-film curtain

水源水作为人们日常生活用水最为重要的源头, 在社会经济发展下必然会对水体造成一定程度的污染, 水质必然会受到严重威胁, 给人们身体健康造成了直接或间接的影响。目前, 饮用水常规处理工艺是将源水经过混凝、沉淀、过滤、消毒后的出水直接供给居民利用, 这些工艺中对有机物和氮、磷等污染物的去除效果不理想, 处理后的水质也不能满足饮用水水质标准要求, 不能保障人们的饮水安全^[1]。目前, 国内外学者对受污染源水处理进行了大量研究, 对有机物和 NH₃-N 有较好的去除效果, 大多采用异位修复或接触氧化, 主要技术有: 强化处理技术^[2]、预处理技术^[3-5]、深度处理技术^[6-8]和新型高效的污染源水处理工艺^[9,10]。但是对污染源水的原位处理技术研究较少, 采用的都是生物

法进行修复。黄廷林等^[11]采用原位投菌技术对微污染源水进行修复, 通过投加贫营养好氧反硝化细菌, 系统对水中主要污染物均有较好的处理效果, 氨氮(NH₃-N)、总氮(TN)及高锰酸盐指数(COD_{Mn})最大去除率分别可达到 57.5%、57.7% 和 44.9%。

活性炭纤维(ACF)是随着碳纤维工业发展起来的一种新型碳材料, 呈纤维状, 具有比表面积大、孔径小、分布均匀、杂质少等优点。与粉末活性炭(PAC)和颗粒活性炭(GAC)相比较, ACF 具有结构

基金项目: 东莞市高校科研机构科技计划项目(2012108101002)

收稿日期: 2014-09-02; 修订日期: 2014-10-14

作者简介: 廖娟(1990—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与方法。E-mail: aironjuan1003@163.com

* 通讯联系人, E-mail: profjin@163.com

简单、吸附效率高、吸附速度快、吸附量大、容易再生等特点,被认为是21世纪最优秀的环保材料之一,广泛应用于各类水处理中。尹艳娥等^[12]用生物活性炭纤维(BACF)去除微污染原水中的污染物,结果表明, $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 UV_{254} 的去除率最高可分别达到90%、96%和90%,并比较了ACF、生物活性炭(BAC)、生物活性炭纤维(BACF)三者对污染物的去除效果,BACF的去除效果最好,单位处理量最大。

本研究采用活性炭纤维生物膜帘,在动力辅助水体微循环的情况下,模拟自然条件下受污染源水的原位修复过程,初步探究水温和初始氨氮浓度对微污染水源水原位修复的影响,对受污染水源水原位修复的深入研究提供参考价值。

1 材料与方法

1.1 实验设计

采用实验室模拟实验的方式,模拟研究自然条件下受污染水源水的原位生物修复过程。生物膜帘装置示意图如图1所示,主要以泡沫塑料板为漂浮载体;以铁丝做成长宽分别为15 cm × 10 cm × 15 cm的框架;用粘胶基活性炭纤维毡作为生物膜帘缠绕在铁框架上,共有5片活性炭纤维毡,每片之间相隔3~4 mm,单片膜的面积为15 cm × 10 cm;在泡沫塑料板中间固定一可调节的微型潜流泵提供辅助动力使水流以下进上出的上向流方式来强制水体循环,该潜流泵流量为200 L/h;储水装置采用的是容量为55 L的百纳箱一个。

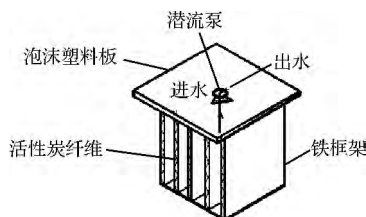


图1 活性炭纤维生物膜帘装置

Fig.1 Activated carbon fiber bio-film curtain equipment

1.2 生物膜帘

实验中生物膜帘采用上海联兵环保科技有限公司生产的sy-1500型粘胶基活性炭纤维毡,如图2所示。该活性炭纤维毡具有比表面积大、吸附速度快、吸附效率高等优点,其比表面积为1500 m^2/g 、厚度为3 mm。

1.3 挂膜启动和实验用水

挂膜阶段的实验水样取自暨南大学南湖,采用

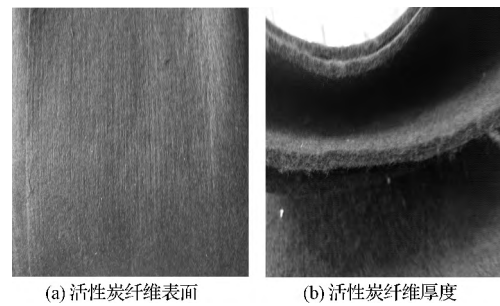


图2 活性炭纤维

Fig.2 Activated carbon fiber

潜流泵辅助动力强制水体循环的方式进行自然挂膜,经过一段时间的挂膜后,新取的南湖水经生物膜帘处理后 COD_{Mn} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率基本可达60%和75%左右,可以判断生物膜帘挂膜成功。

实验用水采用人工配制模拟污染源水,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+} 等微生物生长所必需的微量元素,通过 NaHCO_3 缓冲溶液控制pH。模拟原水50 L,主要水质指标: COD_{Mn} 8~16 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 1~3 mg/L,TP 0.3~0.6 mg/L,pH 6~8,DO 3~6 mg/L。

1.4 检测项目及分析方法^[13]

COD_{Mn} : 酸性高锰酸钾氧化法; $\text{NH}_3\text{-N}$: 纳氏试剂分光光度法;TP: 钼锑抗分光光度法;pH: pHS-3C型pH计测定;生物相: XSP-3CA生物显微镜;水温: 温度计;DO: JPB-607型便携式溶氧仪。

2 实验结果与讨论

2.1 水温对生物膜帘去除污染物的影响

实验中设置3个不同温度,即在 $T_1 = 15^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 25^\circ\text{C}$ 和 $T_3 = 35^\circ\text{C}$ 分别进行实验。

COD_{Mn} 在不同温度下的去除效果如图3所示。由图3可知,7 d之内,不同温度范围内 COD_{Mn} 的浓度均由最初的16 mg/L下降到3 mg/L以下,平均去除率可达80%以上,去除效果都较好,都能满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中的II类水要求。当水温为 15°C 左右时, COD_{Mn} 的去除率可达82%,当水温为 25°C 和 35°C 时,去除效果相当,无太大变化,均可高达90%。分析认为,由于温度影响酶的催化反应速率,在水温较低的情况下,酶的催化作用会减弱,微生物的代谢能力下降,生化反应速度随之降低,对有机物的利用率降低,生物膜帘对 COD_{Mn} 的去除效率下降。一般情况下,温度升高,微

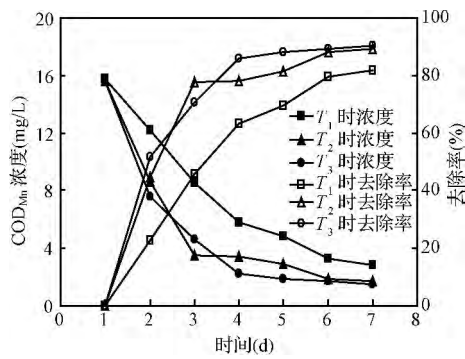


图3 水温对 COD_{Mn} 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of water temperature on COD_{Mn} removal

生物的代谢速率会增加,所以在中温条件下更有利于微生物对有机物的降解。

温度影响着微生物的活性,是影响生物脱氮的重要因素之一。一般来讲,生物脱氮过程中硝化反应的适宜温度范围为 15 ~ 35℃,当温度低于 15℃时,生物硝化作用会受到明显的抑制^[14]。水温对生物膜帘去除 NH₃-N 的影响如图 4 所示。

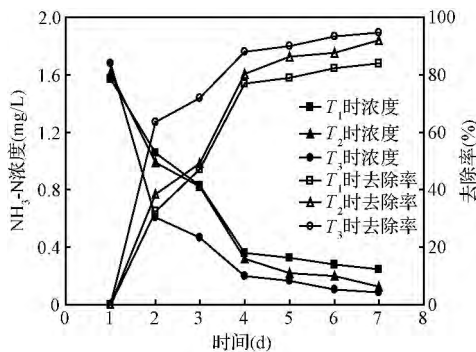


图4 水温对 NH₃-N 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of water temperature on NH₃-N removal

由图 4 可知, NH₃-N 浓度均由最初的 1.6 mg/L 下降到 0.5 mg/L 以下,平均去除率可达 85% 左右,去除效果都较好。从图中可以明显看出,随着水温的升高, NH₃-N 的去除率也逐渐升高。当处于较低温度 15℃ 时, NH₃-N 的去除率为 84%; 当水温为 25℃, 去除率可达 91.9%; 当水温在 35℃ 时, 去除效果最好, 去除率可高达 94% 以上, 且在 1 ~ 4 d 的去除速率比在低温下的去除速率快。Kim 等^[15] 研究发现, 30℃ 时硝化菌的硝化效率是 10℃ 硝化效率的 3 倍。分析认为, 在好氧条件下, NH₃-N 的去除主要是通过氨氧化作用, 即硝化作用实现的。由于低温条件下, 硝化细菌活性受到抑制, 其硝化速率下降, 对 NH₃-N 的转化率降低, 生物膜帘对 NH₃-N 的去除

效率下降, 这与 Marsili 等^[16] 的研究结果一致。

水温对生物膜帘去除 TP 的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 在 15、25 和 35℃ 3 个不同温度下, TP 浓度都由最初的 0.56、0.53 和 0.56 mg/L 下降到 0.26、0.27 和 0.31 mg/L 左右, 去除率分别为 54%、50% 和 45%, 去除效果一般。目前对于温度对生物除磷机理的影响并不完全清楚, 多数学者通过研究发现了温度对生物除磷的不同影响效果。

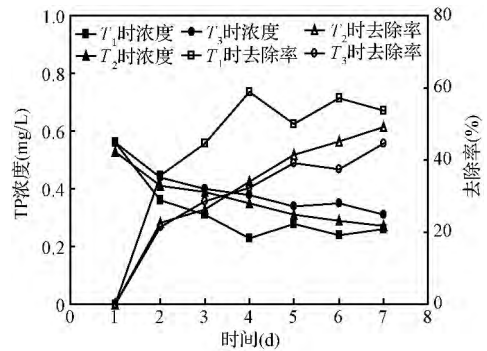


图5 水温对 TP 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of water temperature on TP removal

姜体胜等^[17] 发现, 随着温度的增加, 释磷和吸磷速率变化较小, 认为温度对除磷的影响较小。王荣昌等^[18] 研究发现, 系统水温为 20 ~ 30℃ 时, 系统污泥的 TP 去除负荷较高, 系统水温低于 15℃ 时, 系统污泥的除磷效率较低。也有研究认为, 在生物除磷脱氮系统中, 聚磷菌中小部分是嗜温菌, 大部分是嗜冷菌, 在 20℃ 或稍低的温度下占有优势, 所以在低温的条件下, 系统仍能获得良好的生物除磷效果^[19]。本实验中, 随着温度升高, TP 去除率下降, 而在低温条件下, 尽管会降低微生物的增殖速度, 但更有利于生物除磷过程, 对 TP 去除效果更好。

2.2 初始氨氮浓度对生物膜帘去除污染物的影响

实验中设置 3 个不同初始氨氮浓度, 即 C₁ = 1.27 mg/L, C₂ = 1.68 mg/L 和 C₃ = 2.54 mg/L, 在水温为 30℃ 左右进行实验。

初始氨氮浓度对 COD_{Mn} 的去除效果如图 6 所示。由图 6 可知, 在不同氨氮浓度下进行实验, 随着氨氮浓度升高, 生物膜帘对 COD_{Mn} 都有较好的去除效果, 且随氨氮浓度变化去除效果并无太大影响, 浓度均由最初的 10 mg/L 左右下降到 2 mg/L 以下, 平均去除率都能达到 85% 左右。分析认为, 在此 3 种氨氮浓度变化范围内, 水中 DO 和营养都比较充足, 异养菌保持较高的活性, 能有效降解有机物, 使 COD_{Mn} 浓度降低。

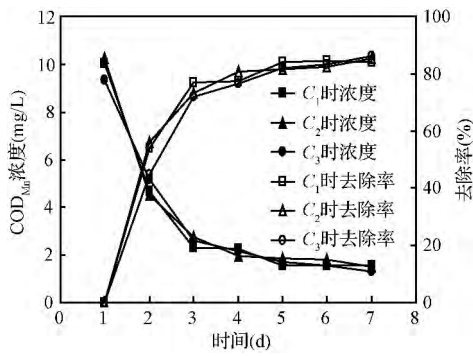


图 6 初始氨氮浓度对 COD_{Mn} 去除效果的影响

Fig. 6 Effect of initial NH₃-N concentration on COD_{Mn} removal

初始氨氮浓度对 NH₃-N 的去除效果如图 7 所示。由图 7 可知,随着氨氮浓度的升高,NH₃-N 去除率略有下降,并且在初始氨氮浓度分别为 C₁、C₂ 和 C₃ 时,去除率分别可达 96%、94% 和 92%,去除效果都较好,都能使最终氨氮浓度保持在较低水平。有研究表明,氨氮生物硝化过程中,在碱度和 DO 充足的条件下,硝化菌的硝化速率主要受基质浓度的影响,氨氮浓度的升高,游离氨浓度逐渐升高,游离氨对硝酸菌和亚硝酸菌产生的抑制和毒害作用加大,代谢减弱,硝化作用受抑制^[20]。分析认为,在氨氮浓度升高的情况下,水中游离氨浓度增大使得硝化作用受到抑制,导致氨氮的去除率下降,所以低浓度氨氮下,生物膜帘对 NH₃-N 去除效果最好。

初始氨氮浓度对 TP 去除效果影响如图 8 所示。由图 8 可知,生物膜帘对 TP 的去除效果不稳定,在 3 种不同初始氨氮浓度的处理情况下,TP 去除都伴随有一定的波动。随着初始氨氮浓度的升高,TP 的去除效果降低。C₁ 时,TP 的去除效果最好,C₂ 次之,C₃ 时较差。7 d 后,C₁、C₂ 和 C₃ 3 种条件下 TP 去除率分别为在 40%、35% 和 30% 左右。有研究表明,微生物在好氧时积累的亚硝酸根会形成游离亚

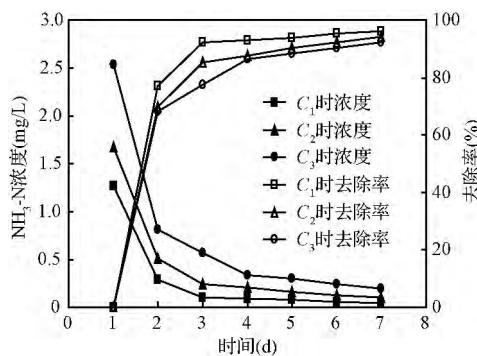


图 7 初始氨氮浓度对 NH₃-N 去除效果影响

Fig. 7 Effect of initial NH₃-N concentration on NH₃-N removal

硝酸(FNA),而 FNA 会对聚磷菌好氧吸磷产生抑制作用^[21-22]。Saito 等^[23]发现,当 FNA 为 0.5×10^{-3} mg N/L 时对聚磷菌摄磷产生严重影响,而 Pijuan 等^[24]报道 0.52×10^{-3} mg N/L 的 FNA 将对好氧摄磷产生 50% 的抑制作用。分析原因,在 DO 为 3~6 mg/L 的好氧条件下,聚磷菌刚开始能够迅速吸收磷酸盐,供其自身营养需求,随着微生物对有机物的消耗,聚磷菌的生长受到影响,水中也会积累一定的亚硝酸盐,产生不同浓度的 FNA 会对聚磷菌好氧吸磷产生不同程度的抑制。当初始氨氮浓度越高时,积累的亚硝酸盐越多,形成的 FNA 对聚磷菌抑制作用越大,吸收的磷酸盐越少,TP 去除效果越低。

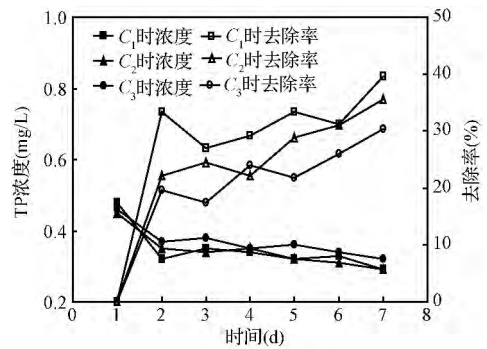


图 8 初始氨氮浓度对 TP 去除效果的影响

Fig. 8 Effect of initial NH₃-N concentration on TP removal

3 结 论

(1) 温度对生物膜帘去除污染物的效果有一定影响。COD_{Mn} 和 NH₃-N 在 35℃ 时去除效果最好,去除率分别可达 90% 和 94%,TP 去除效果在水温为 15℃ 时最好,去除率为 54%。高温有利于微生物对有机物和氨氮的降解,低温则更有利于微生物除磷。

(2) 在不同初始氨氮浓度下,生物膜帘对 COD_{Mn} 的去除效果都较好,去除率为 85% 左右。NH₃-N 和 TP 去除效果随初始氨氮浓度升高逐渐下降,在初始氨氮浓度为 1.27 mg/L 时 NH₃-N 和 TP 去除效果最好,去除率分别可达 96% 和 40%。

参 考 文 献

[1] Schenck K. M., Sivaganesan M., Rice G. E. Correlation of water quality parameters with mutagenicity of chlorinated drinking water samples. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A: Current Issues*, **2009**, 72(7): 461-467
 [2] 严群,周娜娜,徐晶. 赣南某微污染源水强化混凝处理的水力条件优化实验. *水处理技术*, **2013**, 39(12): 108-111

- Yan Qun, Zhou Nana, Xu Jing. The hydraulic condition optimization experiment for enhanced coagulation of micro-polluted source water in Gannan. *Technology of Water Treatment*, **2013**, 39(12): 108-111 (in Chinese)
- [3] Liang Cunzhen, Wang Dongsheng, Yang Min, et al. Removal of earthy-musty odorants in drinking water by powdered activated carbon. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **2005**, 40(4): 767-778
- [4] Drikas M., Dixon M., Morran J. Long term case study of MIEEX pre-treatment in drinking water, understanding NOM removal. *Water Research*, **2011**, 45(4): 1539-1548
- [5] Shannon M. A., Bohn P. W., Elimelech M., et al. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, **2008**, 452(7185): 301-310
- [6] Goncharuk V. V., Vakulenko V. F., Samsoni-Todorov A. O., et al. Substitution of technological modes for effective operation of oxidative-sorption units of water treatment. *Journal of Water Chemistry and Technology*, **2010**, 32(1): 39-49
- [7] 李思敏, 赵南南, 李志广. 臭氧/活性炭工艺深度处理微污染水源水的中试. *中国给水排水*, **2011**, 27(11): 45-47
Li Simin, Zhao Nannan, Li Zhiguang. Pilot study on advanced treatment of micro-polluted source water by O₃/GAC process. *China Water & Wastewater*, **2011**, 27(11): 45-47 (in Chinese)
- [8] 董秉直, 陈艳, 高乃云, 等. 粉末活性炭-超滤膜处理微污染原水实验研究. *同济大学学报(自然科学版)*, **2005**, 33(6): 777-780
Dong Bingzhi, Chen Yan, Gao Naiyun, et al. Treatment of micro-polluted water resources by powdered activated carbon-ultrafiltration membrane. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, **2005**, 33(6): 777-780 (in Chinese)
- [9] Park S. K., Pak K. R., Choi S. C., et al. Evaluation of bioassays for analyzing biodegradable dissolved organic carbon in drinking water. *Journal of Environmental Science and Health*, **2004**, 39(1): 103-112
- [10] 刘杰, 郑西来, 陈蕾. 两级垂直流土地系统处理微污染水的实验研究. *环境工程学报*, **2011**, 5(2): 289-292
Liu Jie, Zheng Xilai, Chen Lei. Experimental study on two vertical-flow land system for treatment of micro-polluted water. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2011**, 5(2): 289-292 (in Chinese)
- [11] 黄廷林, 王堃, 李娜, 等. 原位投菌技术修复微污染水源水的中试研究. *环境工程学报*, **2012**, 6(7): 2256-2260
Huang Tinglin, Wang Kun, Li Na, et al. Pilot study on in-situ bacteria inoculation technology for restoration of micro-polluted source water. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**, 6(7): 2256-2260 (in Chinese)
- [12] 尹艳娥, 胡中华, 刘亚菲, 等. 生物活性炭纤维处理微污染原水的研究. *给水排水*, **2006**, 32(增刊): 56-58
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社, **2002**
- [14] Peng Y. Z., Zhu G. B. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2006**, 73(1): 15-26
- [15] Kim D., Kim K. Y., Ryu H. D., et al. Long term operation of pilot-scale biological nutrient removal process in treating municipal wastewater. *Bioresource Technology*, **2009**, 100(13): 3180-3184
- [16] Marsili-Libelli S., Giunti L. Fuzzy predictive control for nitrogen removal in biological wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **2002**, 45(4-5): 37-44
- [17] 姜体胜, 杨琦, 尚海涛, 等. 温度和 pH 值对活性污泥法脱氮除磷的影响. *环境工程学报*, **2007**, 1(9): 10-14
Jiang Tisheng, Yang Qi, Shang Haitao, et al. Effects of temperature and pH on nitrogen and phosphorus removal by activated sludge. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2007**, 1(9): 10-14 (in Chinese)
- [18] 王荣昌, 司书鹏, 杨殿海, 等. 温度对生物强化除磷工艺反硝化除磷效果的影响. *环境科学学报*, **2013**, 33(6): 1535-1544
Wang Rongchang, Si Shupeng, Yang Dianhai, et al. Effects of temperature on denitrifying phosphorus removal in enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process. *Acta Science Circumstantiae*, **2013**, 33(6): 1535-1544 (in Chinese)
- [19] Helmer C., Kunst S. Low temperature effects on phosphorus release and uptake by microorganisms in EBPR plants. *Water Science and Technology*, **1998**, 37(4-5): 531-539
- [20] 赵宇鹏, 王增长, 陈宏平. 氨氮浓度对复合生物反应器处理效能的影响. *山西能源与节能*, **2010**, (1): 51-53
Zhao Yupeng, Wang Zengzhang, Chen Hongping. The influence of the concentration of NH₄⁺-N to hybrid biological reactor operation. *Shanxi Energy and Conservation*, **2010**, (1): 51-53 (in Chinese)
- [21] Zhou Y., Oehmen A., Lim M., et al. The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants. *Water Research*, **2011**, 45(15): 4672-4682
- [22] Weon S. Y., Lee C. W., Lee S. I., et al. Nitrite inhibition of aerobic growth of *Acinetobacter* sp. *Water Research*, **2002**, 36(18): 4471-4476
- [23] Saito T., Brdjanovic D., Van Loosdrecht M. C. M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms. *Water Research*, **2004**, 38(17): 3760-3768
- [24] Pijuan M., Ye L., Yuan Z. G. Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly-phosphate accumulating organisms. *Water Research*, **2010**, 44(20): 6063-6072