

生物活性炭和活性炭的生物再生

陆 雍 森

兵器工业部第五研究所环境保所

一九八四年六月于北京

本文的写作得到院、所领导的大力支持，

蒋仁甫同志为全文作了校阅，特此表示深切感谢。

目 录

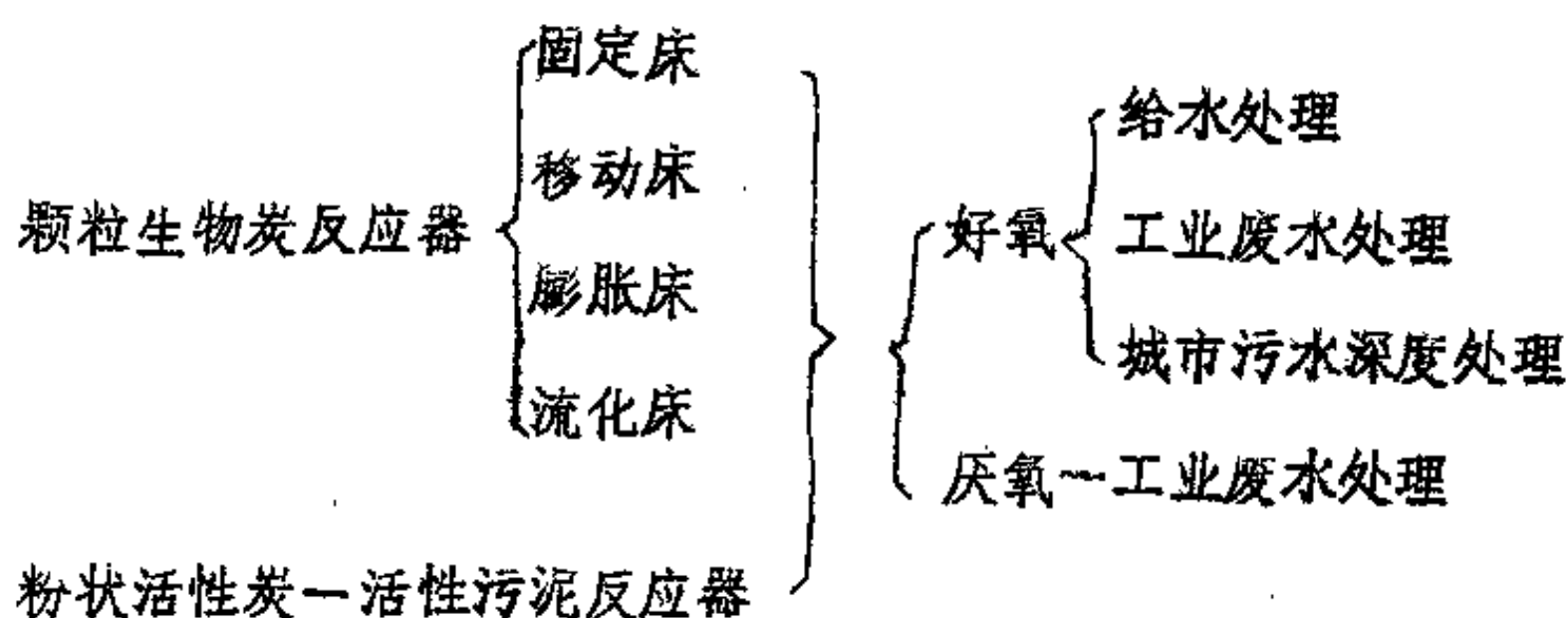
- 一 概述
- 二 生物活性炭法的发展历史及应用
- 三 生物活性炭系统中各相之间的互作用
 - 1. 微生物和炭表面的结合
 - 2. 微生物和基质的互作用
 - 3. 活性炭对基质的吸附性和解吸性
 - 4. 微生物—活性炭在水处理过程中的叠加作用和协同作用。
- 四 关于生物活性炭过程的数学模式
- 五 生物活性炭系统的设计和运行
- 六 生物活性炭法今后的发展及值得研究的问题
- 七 主要文献索引

生物活性炭和活性炭的生物再生

一、概述

“生物活性炭”(Biological Activated Carbon)确切地应叫“微生物活性炭”。这个名词迄今尚未统一定义。早期,从六十年代开始到七十年代初,美国人习惯把废水通过生物处理、然后活性炭处理的过程叫做生物—活性炭处理法。1979年美国的Rice等人提出把“水和废水处理系统中具有不断增长的好气微生物活性的吸附器中的活性炭”称作生物活性炭,以后于1982年又以“Biological Activated Carbon”作为他写的一本书的名称⁽¹⁾。国外文献近年来也常用这个词。近年来我国发表的一些文献习惯把长了生物膜的活性炭处理法叫做炭—膜法。笔者建议将“和活性微生物结合在一起的活性炭”称作生物活性炭,简称生物炭。活性炭和微生物的结合方式取决于炭粒的大小和微生物的种属。微生物在大颗粒炭上以附着及复盖成膜的方式结合;微生物絮体或单个细菌与粉状炭可吸附、凝聚在一起而颗粒介于0.076—0.2 mm的细粒炭与微生物的结合可以是上述两种的混合方式。用生物炭处理水的装置叫生物炭反应器。生物炭反应器的构造和操作方式是多种多样的,可概括于表1。

表1 各种生物炭反应器



笔者认为可以把生物炭法的概念扩展成“微生物—功能载体法”。功能载体可以具有吸附、触媒、离子交换、磁性、光电转换或半导体性质。活的微生物与有特殊功能的载体相结合有可能发挥生化和物化两者的协同作用以处理那些采用单一方法串联工作所不能处理的废水并达到优于二者叠加效果的协同效应。

三 生物活性炭法的发展历史及其应用

(一) 历史

由于西欧人口稠密，工业发展起步早，空气和水的污染在上世纪末已成为举世瞩目的社会问题。英国的泰晤士河和德国的莱茵河很早就受到了污染。水源污染使这些国家的城市自来水厂在世界上最早使用活性炭来改善饮用水水质。第一个用活性炭的是英国Reading自来水厂。(2) 1929年德国的Hamm水厂也开始用活性炭床脱除水的氨臭和异味。在使用中发现炭床中有微生物生长。西德的

Düsseldorf的下莱茵水厂于1960年前后已注意利用炭上生

长微生物来改善出水水质和延长炭的工作周期。1965年后美国陆续有废水三级处理厂建成投产，都发现炭床中生长微生物可延长床层工作周期但微生物繁殖过盛会堵塞床层；当床层中溶解氧浓度不足时会使出水中硫化物增加，水质变坏等弊病。以后通过不断实践、改进，去弊扬长使生物活性炭法的工艺逐渐完善。粉状炭投料活性污泥法是70年代初 du Pont 公司所属的 Chamber House 工厂首先使用的，被称作 PACT 过程⁽³⁾。以后在工业废水和生活污水处理中应用都较成功。

在生物炭工作过程中微生物能在一定程度上对活性炭起再生作用。Rodman 等人于60年代末首次用人工驯化的活性污泥微生物培养液压入处理毛毯印染废水失效的活性炭柱内对炭进行再生的试验。⁽⁴⁾以后又有一些人做了这类试验，有的成功，有的失败。

1970年 Weber 发表了讨论微生物对活性炭再生作用机理的第一篇文章⁽⁵⁾。以后，他又和学生们完成了生物活性炭柱工作的数学模式。⁽⁶⁾与此同时 Tien 和 Benedek 也分别建立了各自的数学模式。⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 1975年 Flynn 提出了 PACT 系统的第一个数学模式⁽⁹⁾。

我国最早发现微生物对炭吸附起增进作用的是1974年大同合成橡胶厂用活化无烟煤处理氯丁橡胶废水的试验研究⁽¹⁰⁾。近年来国内开展了大量的试验研究工作，很多单位采用生物活性炭法于工业废水的二级和三级处理。

在西欧生物炭被应用得最广泛的领域是饮用水脱臭除味及去除有

毒化合物及卤代甲烷等致癌前兆体。在美国，从事给水净化的科技人员过去认为制水过程中引入微生物（炭床中生长微生物）会影响成品水的细菌学指标的控制。因而不愿采用生物炭于给水处理。近年来观点改变了，应用也日趋广泛。

(二) 应用

1. 给水处理系统中的生物炭反应器有两种典型的装置和系统。图1是法国塞纳河上Colombes等水厂采用的装置。原水为河床地下水可直接进入生物炭反应器。图2是西德常用的一种双作用过滤吸附器，处理流程见图3。这种装置从50年代开始就在Düsseldorf的下莱茵水厂使用，如果水厂没有河床砂层过滤的条件则需增加混凝沉淀单元。(1)

2. 处理城市污水和工业废水的颗粒生物炭反应器构造上和一般水处理活性炭吸附器类似。常见的反应器形式是固定床和移动床式，带有反冲洗装置。反应器在好氧条件下工作，有时采用床层充氧的布气装置，也有用臭氧作为予处理的。近年来随着厌氧法废水处理技术的发展，人们对厌氧生物炭反应器也进行了不少研究⁽¹⁾。

生物炭用于物理化学法处理城市污水的流程如美国克里夫兰Westerly污水厂的流程。用在城市污水三级处理流程的如美国内华达州Tahoe-Truckee处理厂的流程和加州Orange County水域第21水处理厂的流程。

处理工业废水的流程如我国北京清河毛纺厂和北京第二印染厂处

理染色工业废水的流程⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

3. 粉状生物炭的典型流程是 du pont 公司 Chamber House 厂的流程⁽¹⁴⁾。

4. 活性炭微生物再生的流程可分两类。一类是用配制好的经过驯化的培养液再生吸附能力衰竭的废炭。另一类是在废水处理过程中炭粒表面形成了生物膜。膜上的微生物通过代谢活动将炭表面上所吸附的有机物不断降解。

三 生物活性炭系统中各相之间的互作用。

生物活性炭法是生化处理与活性炭吸附法的杂交产物。生物炭法处理水的过程涉及载体颗粒、微生物、水、水中污染质（基质）及其它溶质之间互作用的复杂过程，这可用图 4 的简化模型示意⁽¹⁵⁾。研究生物炭法处理水的机理就是探索四者之间的互作用以及影响这些作用的诸因素的性质并确定其定量关系。

1. 微生物和炭表面的结合。

生物炭是微生物和活性炭粒的结合物。活性炭和离子交换树脂能吸附相当量的微生物于其表面。表 2 列出了活性炭和离子交换树脂对微生物的吸附量

图1 法国 Lemans 水厂的滤池

图2 双作用吸附过滤池

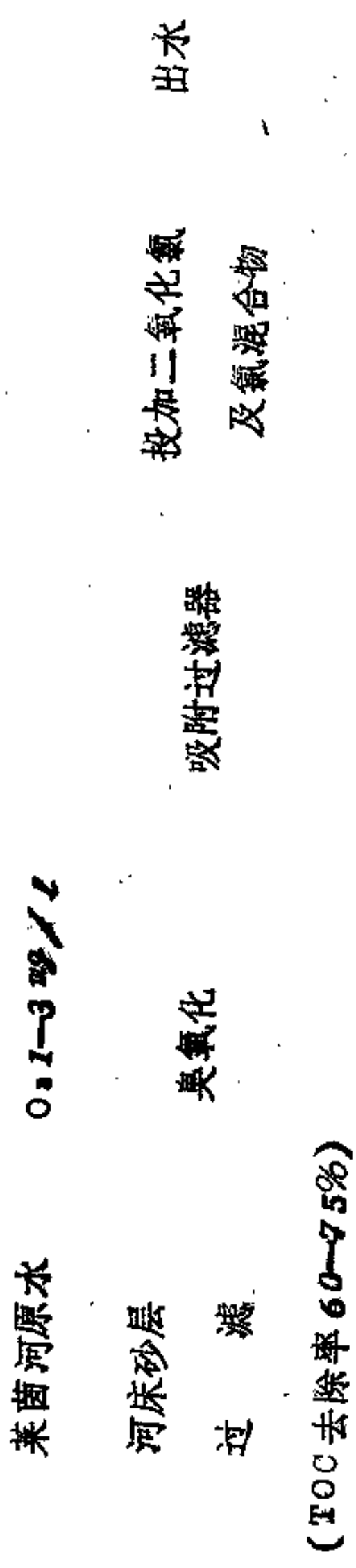


图3 下莱茵河水厂流程

水介质的

1. 物理化学性质
(水温、PH、离子强度、搅拌条件等)
2. 溶解气体 (O_2 、 CO_2 、 H_2 等) 对三者的作用

图 4 微生物—功能载体—污染质—水的互作用

表 2 一些活性炭和离子交换树脂对微生物的吸附量(16)

序 号	微 生 物	吸 附 剂	吸附容量细胞数/g	表 面 复 盖 率 %
1	枯草芽孢杆菌	活性炭	5×10^{10}	—
2	埃希氏大肠杆菌	活性炭	5×10^{10}	—
3	大肠杆菌噬菌体 T ₄	活性炭	1.6×10^{12}	18
4	大肠杆菌噬菌体 T ₂	活性炭	3×10^8	—
5	枯草芽孢杆菌	阴树脂	6.1×10^9	31
6	埃希氏大肠杆菌	阴树脂	1×10^{10}	—
7	大肠杆菌噬菌体 T ₂	阴树脂	2×10^5	—

在水溶液中微生物颗粒很小，以随机的布朗运动悬浮于水中，它们在物理性质上显示胶体颗粒的特征。活性炭表面对微生物的吸附作用可分为四类，见表3。

表3

固体表面对微生物的各种吸附作用

吸附作用 分 类	特 点	吸附能 高 低	作 用 力	吸附的 位 置	举 例
化学吸附	专一性 不可逆	高	多价和 共价键	固定的	微生物细胞在活性 炭的化学活性位置 上固定化
离子交换	专一性 可 逆	可变	静电	固定的	细胞在离子交换树 脂上的浓集, 和具 有离子交换功能的 表面基团的结合。
混 凝	非专一性 可逆与不 可逆	可变	静电。 伦敦— 范德华力	可 变	细菌被混凝剂和聚 电介质凝聚, 细菌 和粉状炭的凝聚作 用。
物理吸附	非专一性 可 逆	低	伦敦— 范德华力	可 变	细菌在活性炭表面 上的吸收及在惰性 固体表面上的吸附。

本表根据文献<16>修订、补充而成。

其中物理吸附和细胞分泌的胞外高分子聚合物的凝聚架桥作用是主要的，前者只有在微生物运动到固体表面足够近处，那里引力能超过排斥能时才能发生，而后者一般是高分子聚合物一端和活性炭表面分子结合另一端和微生物细胞发生附聚。

影响固体表面上微生物吸附的主要因素有：

- ① 微生物的特征，如菌种、浓度等；
- ② 吸附剂的特征，如品种、性质和颗粒大小等；
- ③ 环境特征，如氢离子浓度，无机盐浓度，化合物种类及浓度，搅拌条件和温度等。

活性炭对微生物的吸附容量可用 Freundlich 公式表示其吸附速度可以(1)式描述。

$$\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = Kt + K' \sqrt{t} \quad (1)$$

这里， A_0 = 起始时溶液中微生物浓度（以消光值表示）

A_t = 在 t 时间溶液中微生物浓度（以消光值表示）

$K = \phi_1 (R, N, D)$

$K' = \phi_2 (R, N, D)$

R = 吸附剂颗粒半径 cm

N = 吸附剂颗粒数或吸附剂量

D = 扩散系数 cm^2 / s

它们可通过实验测定。水中细菌向炭粒表面的扩散系数一般比溶质分

子小一至二个数量级。

在炭粒上吸附的微生物集中在炭外表面及与外表面毗邻的大孔裂隙中。在那里栖息的微生物可免受水流的剪切冲刷而逐渐繁殖起来。微生物吸附到炭表面后的繁殖速度取决于水中基质浓度、温度、PH值和水中其它离子强度等条件。用生物炭净化基质浓度很低的饮用水时，炭粒表面上不易形成完整的生物膜，而处理浓度较高的废水时，生物膜很快形成并不断增厚。这时，为了防止床层堵塞，提高处理效率需定期通过水力或机械磨擦的办法使膜剥落。

生物炭反应器中生长的微生物的属、种与被处理水的性质有关。在给水处理中生物炭反应器的进水已经过氯化或臭氧处理则反应器中繁殖的菌落与水消毒后残留下的细菌的属、种基本一致。处理废水时的情况较复杂。将有效的优势菌种接种在活性炭上以处理某种特定废水的做法还不多。相信，随着基因工程的发展，在炭表面上吸附，经过专业设计的对某些难降解有机物具有特别分解功能的新菌种群落，将在今后水质净化工程中发挥威力。

2 微生物和基质（污染质）的互作用。

微生物对基质的降解过程是微生物获取能量和营养的过程。生物法处理废水的目的是通过微生物对污染质的降解作用，改变或去除其造成环境不良后果的性质，并/或降低其浓度到环境容许接纳的水平。人们的期望是通过生化处理，将各种有机污染质最终降解为无害的无机物，如 CO_2 、 N_2 和 H_2O 。但实际上只有一部分可生物降解的有机

物能被完全转化为这些最终的无机物。不同目、科、属、种的微生物能对不同的有机物起降解作用。不同菌种对同一种有机物有不同的降解途径。例如大肠埃希氏杆菌 (*E. coli*) 可将硝基酚上的硝基还原为氨基。而某些诺卡氏菌可脱除硝基使硝基转变为氨。

在生物炭表面上生长的通常是混合菌种的群落。这种混菌群落里的微生物，通过人工及自然筛选可做到使各菌种互相依存，互相配合起到将各种复杂有机物降解为简单无机物的目的。

一种合理的、能准确的定量衡量各种有机物和废水可生物降解性的指标，一直是人们寻求的目标。迄今为止已提出了很多这方面的评价指标，但均不够理想，常用的有：

① BOD_5/COD 比值：这个指标作为判断一种废水是否适宜于生物处理，是有参考价值的。它的合理性是基于一种废水的 BOD_5 与 COD 值是可比的，也即假设：1) 水中的有机污染质在酸性条件下均可被强氧化剂，重铬酸、氧化为稳定的最终有机产物或者简单的无机物，如 CO_2 ， H_2O 及 NO_3^- 等，也即把 COD 作为废水中所有化合物在天然和人工条件下被氧化到稳定状态所需的总耗氧量的标尺；2) 所有有机污染质被微生物氧化降解的数量和程度可以由 BOD 值来反映；3) 微生物对有机物的降解历程和重铬酸钾对其的氧化历程类似。这些假设在多数场合下显然和事实偏离。带羧基化合物上的羧基能在 BOD_5 值中反映出来，但在 COD 中反映不出，这时用 BOD_5/COD 比值来评价生物可降解性就没有意义。