

• 污染防治技术 •

# 生物活性炭纤维工艺在微污染源处理中的应用

曹蕾, 魏家泰

(东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

**摘要:** 生物活性炭纤维 (BACF) 是在生物活性炭的基础上, 以活性炭纤维代替颗粒活性炭, 用于处理微污染水中有机污染物。BACF 技术作为一种新的水的深度处理工艺, 结合了吸附与生物降解的双重效能, 可以有效提高对原水的净化效果, 同时也可以扩大水源水的取水范围, 是一项先进的水处理技术。

**关键词:** 活性炭纤维; 生物活性炭纤维; 微生物; 微污染水

中图分类号: X 703 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2008)05-0044-04

## Application of Biological Activated Carbon Fiber Technics in Micro-polluted Waterhead

CAO Lei, WEI Jia-tai

(Energy And Environment Department, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096 China)

**Abstract** Based on the water treatment technique of biological activated carbon (BAC), Biological Activated Carbon Fiber (BACF) was used in organic pollutants removal of micro-polluted water to replace granular activated carbon. The BACF technology combined with the effects of adsorption and biodegradation showed a high performance in micro-polluted water purification and increased source water. BACF was an advanced water treatment technology.

**Key words** Activated Carbon Fiber; Biological Activated Carbon Fiber; Microbe; Micro-polluted Water

活性炭纤维是一种新型高效吸附材料, 是继粉状活性炭 (PAC) 和颗粒活性炭 (GAC) 之后的第三代活性炭产品。由于其结构上的独特特点, 克服了传统活性炭应用过程中的缺陷, 具有更高的吸附性能, 在环保、医药、家居、化工<sup>[1]</sup>等方面得到了广泛应用。生物活性炭纤维 (BACF) 新技术以活性炭纤维作为载体, 在表面固化、培养、驯化微生物, 形成 BACF, 结合了吸附与生物降解的双重效能, 无需外加能量进行脱附、解吸, 在微污染水处理方面具有较好的应用前景。

### 1 载体 ACF 特点、性能和制备

#### 1.1 ACF 的特点

活性炭纤维 (ACF: activated carbon fibers) 的主要化学成分是碳, 表面孔结构以 1 nm ~ 2 nm 左右的微孔为主, 孔径分布狭窄且均匀, 没有大孔和过渡孔。ACF 的比表面积较大, 用 BET 法测定一般

为  $600 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$  甚至可达  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[2]</sup>, 是 GAC 的 1.5 ~ 3 倍。因而其吸附容量大, 吸附路径短, 吸附速度快, 再生容易, 可重复使用上千次, 使用寿命长。

ACF 以纤维束、布、毡、纸等各种不同形态出现。形状不同, 应用时吸附层的基本性能值有很大差别。从容易处理及适用于多种用途的角度来考虑, 目前 ACF 大多是以毡形态生产。

#### 1.2 ACF 的性能

ACF 的微孔直接分布在纤维的表面, 有效吸附孔数目多, 吸附质容易到达 ACF 的活性中心而被吸附, 实验证明 ACF 对于痕量物质有很好的吸附效果<sup>[3]</sup>。

收稿日期: 2007-12-24 修订日期: 2008-06-29

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2004075)

作者简介: 曹蕾 (1984—), 女, 江苏泰州人, 在读硕士生, 从事活性炭纤维在水处理方面的研究。

由不同的原料或不同方法制备的 ACF 表面有一系列电极电位不同的含氧官能团, 对某些吸附质具有特殊的选择吸附功能和氧化还原及催化能力。参与反应的表面官能团的种类和数量决定了 ACF 的这种催化氧化还原性能。

### 1.3 ACF 的制备

目前制备 ACF 的有机纤维原料种类有聚丙烯腈 (PAN)、粘胶基、沥青基、酚醛树脂、苯乙烯 烯烃共聚物、高熔点芳香族聚酰胺、天然纤维、木质纤维等, 通常工业中用的是前面 4 种。

### 1.4 生物活性炭纤维 BACF

悬浮在液相中的微生物附着在 ACF 上, 逐渐在 ACF 的局部区域形成薄的生物膜, 最后形成一层将载体完全包裹的成熟的生物膜, 从而完成对微生物的固定化。这一阶段是 ACF 的吸附作用向生物膜的降解作用的转变过程。

一般来说, BACF 可通过生物降解再生作用即自行完成其解吸过程, 不需外加能量进行脱附, 与传统颗粒活性炭相比减少了再生的能耗, 降低了运行费用。

## 2 微污染水的处理

### 2.1 微污染水的水质

由于人工合成化学物质的种类很多, 以及工业废水排放量越来越大, 饮用水源水中存在着大量的微污染物, 直接影响到饮用水安全。太湖梅梁湾水体中检出总藻毒素 (TMC-RR、TMC-LR)、胞外藻毒素 (EMC-RR、EMC-LR) 质量浓度平均分别为  $1.819 \mu\text{g/L}$ 、 $1.090 \mu\text{g/L}$ 、 $0.491 \mu\text{g/L}$  和  $0.077 \mu\text{g/L}$ <sup>[4]</sup>。受污染的江河水体中微污染物质主要包括有毒化学物和挥发性有机化学物, 这些污染物种类较多, 性质复杂。戴军升<sup>[5]</sup>等对黄浦江 7 个断面水样检测中检出有 47 种有机化合物, 其经氯化消毒后生成的氯化有机化合物是公认的“三致”物质, 对人体健康危害很大。不同的水源所含污染物种类和数量各不相同, 即使同一水源其污染物成分与含量也会随时间空间发生变化。因此, 对微污染水的处理成为当前水处理技术中又一个研究热点。

### 2.2 微污染水的处理技术

#### 2.2.1 物理化学处理方法

吹脱是利用水中溶解化合物的实际浓度与平衡浓度之间的差异, 将挥发性组分不断由液相扩散

到气相中, 达到去除挥发性有机物的目的。去除效果与接触时间、气液比、温度、蒸汽压有关。李良等<sup>[6]</sup>人采用吹脱法处理含油废水, 在正交实验中得到的硫化物最高去除率为 100%。

吸附预处理技术是利用物质强大的吸附能力或交换作用来去除源水中污染物质的目的。目前用于水处理中的吸附剂主要有: 活性炭 (AC)、硅藻土、二氧化硅、活性氧化铝、沸石、离子交换树脂, 其中用得最多的是活性炭。陈碧<sup>[7]</sup>研究了几种吸附材料在印染废水脱色中的优缺点。活性炭吸附性能最优良, 但费用太高; 矿土、工业废渣、废弃蛋白质不仅脱色效果好, 且有效利用了工业废物, 减少环境污染。

强化混凝技术采用新型混凝剂、助凝剂, 能有效地去除或降低水中的浊度、菌类、氟化物、有机污染物、重金属等物质。齐庚申等<sup>[8]</sup>自制两种新型高分子混凝剂处理热电厂冲洗地面煤灰废水, 具有投加量小、沉降快、絮体聚集能力强等优点, 获得了理想的处理效果。

膜分离是一种新型的微污染水处理技术, 包括膜分离及膜生物反应器。膜分离法是用天然或人工合成高分子薄膜做介质, 以外界能量或化学位差为推动力, 是深度水处理的一种高级手段, 可以有效去除水的臭味、色度、消毒副产物前体及其他有机物和微生物。NoHwa Lee 等<sup>[9]</sup>采用 MF 和 UF 处理不同水质的河水, 能去除水中胶体、微粒、细菌和腐殖酸等大分子有机物, 但对低分子量含氧有机物几乎无效。

化学预氧化方法依靠氧化剂的氧化能力, 分解破坏水中污染物的结构, 从而转化或分解污染物。冯涛等<sup>[10]</sup>研究了  $\text{UV}/\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 、 $\text{US}/\text{O}_3$  等几种典型的高级氧化技术降解有机废水的机理。王彦丽等<sup>[11]</sup>研究提出化学方法和电子束辐射技术的联合工艺是处理工业废水中有机污染物的有效途径。

光催化氧化是化学氧化的一种延伸, 在化学氧化和光辐射的共同作用下, 反应速率和氧化能力比单独的化学氧化有明显的提高。光氧化法均以紫外光为辐射源, 同时水中需预先投入一定量氧化剂或催化剂等。雷乐成等<sup>[12]</sup>对光助 Fenton 高级氧化技术处理 PVA 退浆废水作了研究, COD 去除率大于 90%。

#### 2.2.2 生物处理方法

生物氧化法是一种借助微生物群体的新陈代谢作用,有效去除或减少可能在加氯后生成致突变物质的前驱体的处理技术。生物处理单元可设在传统净水工艺的不同位置,以发挥不同的作用。目前开发的技术主要有生物陶粒滤池、生物流化床、生物接触氧化池和生物活性炭滤池等,另外还有超滤膜生物反应器和电生物反应器。褚华宁等<sup>[13]</sup>研究了厌氧-好氧法处理造纸废水,获得了良好的效果。许芝等<sup>[14]</sup>研究了不同填料对生物接触氧化工艺处理效果的影响。结果显示,组合式填料与立体网状填料相比,受投加率的影响低,挂膜速度快,耐冲击负荷能力强。

### 3 BACF在微污染水处理中的应用

#### 3.1 BACF工艺的运行机理

##### 3.1.1 高效的吸附效应

如前所述,由于 ACF 特定的孔结构,其对低浓度有毒有害有机物的吸附能力特别优良,即使对小分子量痕量的有机物仍保持很高的吸附率。Jyajiun Yu 等<sup>[15]</sup>研究了用 ACF 吸附修复受有机氯化物污染的地下水。大多数挥发性有机物 (VOCs 包括 TCE, PCE, 1, 1, 2-TCA, 1, 1-DCE) 很容易吸附在 ACF 上,从而得以去除。徐中其等<sup>[16]</sup>用 ACF 吸附处理氯霉素生产排放的废水,吸附量为 214 mg/g 而 GAC 对硝基化合物的吸附量一般只有 70 mg/g

##### 3.2 生物降解与解吸的协同效应

将 ACF 用作为微生物载体,形成活性炭纤维生物膜-BACF。微生物在纤维束中固定、繁殖,水中污染物被有效吸附后,延长了在系统中的停留时间,有助于进一步被生物降解。吸附与生物降解的协同作用能保证活性炭纤维的吸附性能在正常的工作范围,因此 BACF 工艺无需外界能量进行脱附解吸。

##### 3.2.1 去除 COD

李秋瑜等<sup>[17]</sup>对 BACF 去除微污染水中的有机物进行了实验研究,并与同样方法制备的 BAC 比较。BACF 处理效果的优势十分明显,出水 COD 值始终低于 2.5 mg/L,单位吸附量是 ACF 的 2.6 倍,且可以有效减小填料用量和装置大小,降低处理费用。

周娟娟等<sup>[18]</sup>研究了 BACF 的可挂膜性及对 COD 的去除率,结果表明微生物在 ACF 上生长及

生物挂膜是可行的, COD 去除率达到 54% ~ 65%, 明显优于 BAC 技术,出水 COD 指标符合国家饮用水标准,出水水质稳定。

##### 3.2.2 去除 $\text{NH}_3 - \text{N}$

尹艳娥等<sup>[19]</sup>用 BACF 对校内河水进行了吸附降解试验,并与生物活性炭 (BAC) 和单独使用活性炭 (ACF) 吸附技术进行了比较。测定结果表明, BACF 和 BAC 的去除效果远好于 ACF,  $\text{NH}_3 - \text{N}$  的去除率最高达到 90% 以上。BACF 的单位处理量达到 1 600 mg/L, 而 BAC 仅仅在单位处理量大于 400 mg/L 时就出现了滞水现象。BACF 具有处理效率高,运行周期长,单位处理量大,吸附剂用量少,节省成本等优点。

##### 3.2.3 去除 $\text{NO}_2 - \text{N}$

尹艳娥等<sup>[19]</sup>的实验显示 ACF 对  $\text{NO}_2 - \text{N}$  的去除随着吸附位的减少逐渐降低。BACF 对  $\text{NO}_2 - \text{N}$  的去除率最高达到了 96% 以上,处理效果明显好于 BAC 和 ACF,且单位处理量也远大于 BAC。

##### 3.2.4 去除 $\text{UV}_{254}$

李秋瑜<sup>[17]</sup>发现 BACF 工艺对水中吸收紫外光的有机物去除效果比较好,平均去除率高; BAC 的去除率虽然上升较快,但无法保持稳定的去除效果,平均去除率低; ACF 的去除率稳定,但没有上升的过程,吸附饱和后去除率下降。

尹艳娥等<sup>[19]</sup>的实验中 BACF 对  $\text{UV}_{254}$  去除的整体趋势好于 BAC 和 ACF,最佳去除率达到了 90% 左右; BAC 对  $\text{UV}_{254}$  的平均去除率较好,但是其单位处理量太少,不利于实际工程的运行。

生物活性炭纤维 (BACF) 技术是一种新颖的污水的深度处理工艺,对微污染源水有优异的处理效果,有极大的应用潜力,具有广泛的应用前景。

## 4 BACF 的研究展望

(1) 扩大活性炭纤维的处理范围。由于活性炭纤维的微孔结构,孔径范围狭窄,限制了其对大分子污染物的吸附。通过改性处理或改变制作工艺的方法,可以获得中孔和大孔的 ACF,也可以用来处理难降解污染物。

(2) 与其他技术联合使用。活性炭纤维电极电解法、吸附和光催化氧化的结合以及 ACF 与臭氧氧化和生化处理复合技术都取得了一定的成效,具有极大的研究与应用价值。

(3) 开发出低成本、高强度的活性炭纤维。

## [参考文献]

- [1] 贾民选. 活性炭纤维的应用与开发 [J]. 科技情报开发与经济, 2004, 14(11): 205.
- [2] 姜军清, 黄卫红, 陆晓华. 活性炭纤维及其应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2001, 21(6): 4-6.
- [3] 石玉明, 姜蔚. 活性炭纤维在饮用水深度净化中的应用研究 [J]. 环境保护科学, 1999, 93(3): 16-17.
- [4] 纪荣平, 李先宁, 吕锡武. 太湖梅梁湾水源水中微囊藻毒素浓度的变化 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 20-22.
- [5] 戴军升, 刘鸣, 周亚康. GC/MS法测定黄浦江水中挥发性有机化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 17-20.
- [6] 李良, 于大伟, 关晓彤, 等. 吹脱法处理含油废水的实验研究 [J]. 辽宁化工, 2007, 36(8): 553-555.
- [7] 陈碧, 王雪燕. 几种吸附剂在印染废水脱色中的应用 [J]. 纺织科技进展, 2007, 4: 56-57.
- [8] 齐庚申, 张海丰, 季民, 等. 新型混凝剂在洗煤废水中的应用 [J]. 实验室科学, 2007, 1: 63-66.
- [9] NOHWA L, GARY A, JEAN P C, et al. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM) [J]. Water Research, 2004, 38(20).
- [10] 冯涛, 刘洪波, 陈姗姗. 高级氧化技术在有机废水处理中的研究与应用 [J]. 环境保护科学, 2007, 33(3): 29-31.
- [11] 王彦丽, 高晓红, 张小安. 环境保护中工业废水辐射处理研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 25-28.
- [12] 雷乐成, 汪大翠. 水处理高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 249-250.
- [13] 褚华宁, 张仁志, 韩恩山. 造纸废水的处理技术及研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 36-37.
- [14] 许芝, 费庆志, 刘晓旭. 不同填料影响生物接触氧化工艺处理效果的研究 [J]. 净水技术, 2007, 26(5): 55-58.
- [15] YU J J, CHOU S. Contaminated remedial investigation and feasibility removal of chlorinated volatile organic compounds from groundwater by activated carbon fiber adsorption [J]. Chemosphere, 2000, 41(3): 371-378.
- [16] 徐中其, 陆晓华. 活性炭纤维在硝基苯水溶液中的吸附和再生 [J]. 华中理工大学学报, 2000, 28(17): 2-104.
- [17] 李秋瑜, 刘亚菲, 胡中华, 等. 用生物活性炭纤维新技术去除水中有机污染物 [J]. 炭素技术, 2005, 1(24): 16-20.
- [18] 周娟娟, 胡中华, 吴海芳. 活性炭纤维及其在水处理中的应用 [J]. 环境污染与防治, 2003, 25(2): 80-82.
- [19] 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 [J]. 给水排水, 2006, 32(增刊): 56-58.

本栏目责任编辑 李文峻

(上接第 29 页)

## 2.5 实际样品测定

用该方法测定来自奉贤区的某土壤样品, 分离效果较好, 土壤中的杂质干扰得到了有效去除, 8 种有机氯农药均被检出, 质量浓度为  $0.7 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 33.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。土壤样品色谱峰见图 2。

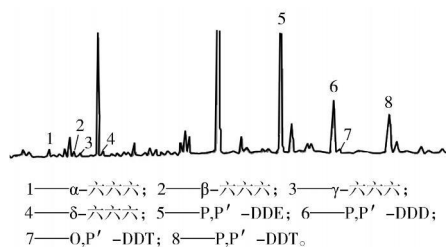


图 2 土壤样品色谱峰

## 3 结论

采用 ASE 萃取 - SPE 净化 - GC 法测定土壤中 8 种有机氯农药, 方法精密度良好, 准确度较高。采用该方法测定实际土壤样品, 8 种有机氯农药均检出并达到较好的分离效果, 能够满足土壤分析的要求。

## [参考文献]

- [1] GUSTIN J L. Safety of chlorine production and chlorination processes [J]. Chemical Health and Safety, 2005(12): 5-16.
- [2] 崔艳红, 巨天珍, 曹军, 等. 加速溶剂提取法测定蔬菜中的多环芳烃和有机氯化合物 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 364-367.
- [3] 刘静. 戴安公司 ASE 快速溶剂萃取技术——解决您化学实验样品前处理的最新技术 [J]. 检验检疫科学, 2003, 13(2): 58.
- [4] 杨云, 张卓珉, 李攻科. 加速溶剂萃取 - 气相色谱法测定土壤中的有机磷农药残留 [J]. 色谱, 2002, 20(5): 390-393.
- [5] 卢福峰, 邢核, 许秀艳, 等. ASE 萃取 - SPE 净化 - HPLC 法测定土壤中多环芳烃 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 25-27.
- [6] EPA 3545 Test methods for evaluating solid waste [S].
- [7] 王丽平. 固相萃取技术在环境分析中的应用 [J]. 中国科技信息, 2005(7): 9.
- [8] 谢湘云, 沈爱斯, 叶红雷, 等. 固相萃取小柱净化 - 气相色谱法测定土壤和沉积物中有机氯和拟除虫菊酯农药残留 [J]. 环境化学, 2006, 25(3): 347-350.
- [9] EPA 3620C, Florisil cleanup [S].