

低频超声对生物活性炭的再生效能

刘 成^{1,2}, 赵美琦², 孙哲豪², 陈 卫², 王东赢²

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 利用小试研究了低频率(40 kHz)超声技术对生物活性炭(BAC)的再生效能,并初步探讨了其作用机理。研究表明,低频超声可在一定程度上改变活性炭的基本性能指标,碘值、生物量分别由480 mg/g、310 nmolP/g变为680 mg/g、245 nmolP/g,而生物活性则随着超声时间先上升后下降,5 min时达到最大值。再生过程中生物活性炭的损耗量可控制在0.7%以内。针对活性炭结构的检测结果表明,超声过程不仅恢复了其大孔结构,微孔也得到了部分恢复,但表面官能团的含量则基本没有变化;再生过程中活性炭表面附着的部分微生物细胞发生脱落、破裂,胞内物质释放入水体中。综合考虑,超声过程中空穴破裂产生的高温、高压微射流和微液流对于活性炭的再生具有重要的意义,而自由基的作用相对较弱。再生后活性炭的再利用显示,超声在部分恢复吸附性能的基础上,进一步强化了其生化作用,从而更适宜于生物活性炭的再生。

关键词: 生物活性炭; 深度处理; 超声; 再生

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)01-0036-06

Regeneration of Biological Activated Carbon by Low-frequency Ultrasound

LIU Cheng^{1,2}, ZHAO Mei-qi², SUN Zhe-hao², CHEN Wei², WANG Dong-ying²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development Shallow Lakes < Ministry of Education >, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Bench-scale tests were used to study the regeneration performance of the low-frequency ultrasound (40 kHz) to the biological activated carbon (BAC), and the mechanism was discussed. The results showed that ultrasound could alter the properties of the BAC, whose iodine value and biomass changed from 480 mg/g and 310 nmolP/g to 680 mg/g and 245 nmolP/g. While the biological activity showed different variation trend, it kept increasing until the fifth minute and then decreased promptly. The loss of BAC in the sonication process was less than 0.7%. Analysis of pore structure, BET surface area, and scanning electron microscopy indicated that ultrasound mainly acted on surface and macropores of BAC through the high-speed micro-jets and high-pressure micro-streams resulted from the collapse of cavitation bubbles, while the radicals played a minor pole. Results of the regenerated BAC's re-use indicated that the sonication recovered its adsorption performance, enhanced the biodegradation ability and fitted to the regeneration of BAC.

Key words: biological activated carbon; advanced treatment; ultrasound; regeneration

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51378174); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07403-001)

臭氧/生物活性炭(O_3 /BAC)组合工艺近年来在国内得到了广泛应用,而生物活性炭的处理效能会随着使用时间的延长而降低,在特定时间需要进行更换或再生^[1]。定期对活性炭进行更换可有效保障其处理效果,但更换成本较高,且需要一段时间来完成生物挂膜过程;而在再生方面目前尚缺乏与生物活性炭工艺净化机理相匹配的再生方法。传统的加热再生虽然可以极大恢复诸如碘值、亚甲基蓝值等活性炭吸附性指标,但也会造成其机械强度的明显下降以及损耗的显著增加(一般在 10%~30%之间)^[2,3]。另外,电化学再生^[4]、化学药剂再生、湿式氧化或者超临界水^[5]再生等方法也被用于吸附用活性炭的再生,但仅局限于实验室研究层面。超声作为一种新的活性炭再生方法而受到人们关注^[6~9],但多集中在吸附用活性炭的再生方面,针对生物活性炭的再生效能尚没有明确的结论。生物活性炭基本作用机理是生物降解和物理吸附的共同作用,且在使用后期生物降解途径在整体去除效能中占据主体地位。因此其对再生的要求与一般吸附用活性炭存在一定的差异。笔者研究了低频超声对生物活性炭的再生效能,重点探讨再生过程中活性炭的生物活性及吸附性能的变化,分析其作用机理,为其在水厂中的应用提供技术支撑。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

三氯甲烷、甲醇、过硫酸钾、盐酸、碘、碘化钾、亚甲基蓝、溴酸钾/溴化钾混合液、淀粉指示剂、硫代硫酸钠均采用分析纯药剂。生物活性炭取自无锡 B 水厂(粒径为 8~30 目),已使用近 3 年,其基本性能参数见表 1。

表 1 生物活性炭的基本性能参数

Tab. 1 Main parameters of BAC

项目	碘值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	pH 值	灰分/%	强度/%
原炭	985	195	8.2	5.48	95
水厂炭	480	105	8.1	6.25	93

1.2 试验装置

超声反应装置(40 kHz),精密分析天平,紫外可见分光光度计,数显水浴恒温振荡器,F-7000 型三维荧光光谱仪,活性炭破碎机。

1.3 试验方法

利用前期研究已确定的结果^[10],优选频率为

40 kHz 的超声反应器进行相关试验。

将取自水厂的生物活性炭置于超声波破碎机中进行不同时间(0~8 min)的再生,超声功率为 600 W,频率为 40 kHz,温度为 20℃。通过生物活性炭上生物量、典型吸附值、再生前后活性炭中有机物含量的变化、比表面积和炭损耗来评价超声再生效果;分别利用对阿特拉津、2-MIB 和氨氮的去除效能来评价再生后生物活性炭的再利用效果。将 5 g 再生前、后的生物活性炭分别加入一定浓度的阿特拉津、2-MIB 和氨氮溶液(体积为 1 L)中,均匀搅拌,于特定时间取样并测定目标物的浓度,计算去除率。

1.4 检测指标及方法

碘值、亚甲基蓝值:《煤质颗粒活性炭试验方法》(GB/T 7702—1997);活性炭的表面形貌:扫描电镜;活性炭的比表面积和孔容积:BEL-Sorp-II 型比表面积及孔容积分析仪;生物量:脂磷法;生物活性:比耗氧速率(SOUR)法^[10]。2-甲基异冰片(2-MIB):顶空-固相微萃取法富集后,利用气相色谱联用仪(HS-SPME-GC/MS)检测其浓度,该方法检测范围为 10~200 ng/L;阿特拉津(ATZ):岛津高效液相色谱;氨氮:国家标准分析方法。

2 结果与讨论

2.1 超声对生物活性炭的再生效能

2.1.1 基本吸附性能参数

根据前期研究结果^[10],超声过程的优化条件为 40 kHz、115 $\mu\text{W}/\text{cm}^3$ 。在此条件下,不同超声作用时间下生物活性炭的基本性能参数变化见图 1。

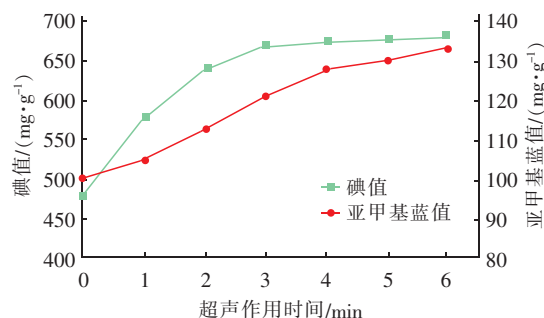


图 1 超声时间对活性炭吸附指标的影响

Fig. 1 Restoration of BAC's adsorption index with ultrasound time

由图 1 可以看出,超声对生物活性炭的吸附指标具有较明显的恢复效果,且恢复效果与超声作用时间具有一定的关系。作用时间为 5 min 时,碘值由 480 mg/g 恢复到 680 mg/g,继续增加反应时间则

无法进一步提高其数值;亚甲基蓝值的变化情况与之类似,但出现稳定数值的时间要略靠后,原因与两指标所代表的孔隙孔径的差异有关。

2.1.2 生物指标

不同超声作用下,生物活性炭的生物量及生物活性的变化见图2。可以看出,超声作用可以显著降低活性炭上附着的生物量,说明活性炭表面附着的微生物在超声波的作用下会被部分去除;而当作用时间超过5 min时,生物量减小的趋势变弱,生物量基本保持稳定,说明超声仅能作用于部分区域的附着微生物。结合超声波长和活性炭的孔隙结构,超声能够作用的有效区域可能主要在活性炭表面或外部的大孔区域。与生物量相比,生物活性则呈现出一种完全不同的变化趋势:在超声作用最初的4~5 min内,生物活性呈现增加的趋势,之后开始逐步下降。分析原因在于适当的超声可以刺激微生物的酶活性,强化其生物降解能力^[11,12],而过长时间的超声会对微生物产生直接危害,破坏其细胞结构,从而导致生物活性的降低。

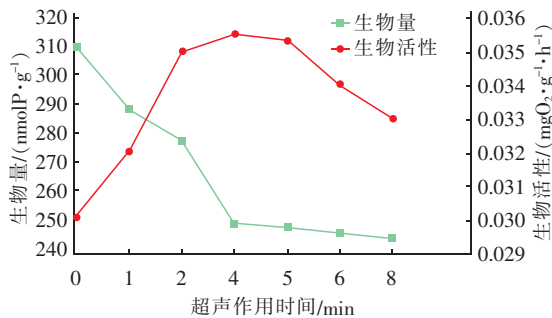


图2 超声时间对活性炭生物指标的影响

Fig. 2 Variation of BAC's biomass and biological activity with ultrasound time

2.2 超声再生过程中活性炭的损耗

损耗量大是活性炭传统加热再生技术在实际应用中的一个重要限制因素^[3],因此考察了超声再生过程中活性炭的损耗情况,结果见图3。可以看出,再生过程中活性炭的损耗与超声时间具有显著的相关性,在最初的5 min内,活性炭的损耗量相对较小,基本在0.5%以内;继续增加超声时间会导致活性炭的损耗量急剧增加。超声再生过程中,可观察到有较小的炭粉脱落,再生液的颜色逐渐变黑,说明微细的活性炭附着颗粒会在超声作用之下发生脱落,造成活性炭的损耗。然而这种损耗对于生物活性炭是否完全有害尚需进一步的研究确定。针对活

性炭损耗量的实测结果可知,超声再生过程中的炭损耗率很低,一般仅为0.5%~0.8%,明显低于加热再生过程中活性炭的损耗量(10%~30%)。

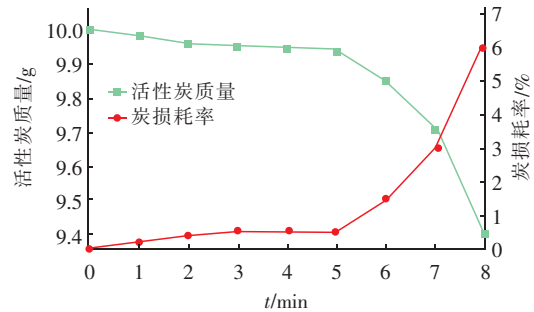


图3 超声时间对生物活性炭损耗的影响

Fig. 3 Influence of ultrasound time on BAC's loss

2.3 超声对生物活性炭的再生机理探讨

超声波在介质中传播所产生的作用包括机械效应、理化效应(空化作用、触变作用、聚合作用)、温热效应等。超声对吸附用颗粒活性炭的再生研究表明,超声过程主要通过空化作用、化学效应和热效应实现吸附污染物的直接去除或解吸附,从而实现活性炭的再生。然而生物活性炭的作用机理与吸附用活性炭不同,作用过程也存在一定的差异,因此需针对生物活性炭的再生机理进行进一步的探讨。

2.3.1 超声对生物活性炭基本性状的改变

表2显示了生物活性炭再生前后孔隙结构的变化情况。可以看出,经过超声再生后,不仅活性炭的总孔容积明显增加,微孔容积也有一定程度的增加。此外,再生后活性炭的平均孔径也有显著的增加,甚至超过了新鲜活性炭的平均孔径。总孔容积的增加说明超声能够清除吸附于活性炭孔隙内的部分物质,使活性炭的孔隙得到一定程度的再生。

表2 超声波再生对炭样微观结构的影响

Tab. 2 Variation of BAC's micro-structure through regeneration

项 目	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
原炭	1 046	0.548 4	0.444 0	2.098
旧炭	808	0.412 9	0.342 0	2.045
再生炭	933	0.506 8	0.408 5	2.255

一般而言,超声波在水中传播过程中会对水中的物质或颗粒产生直接的冲击作用(通常称之为机械效应),这种直接的冲击可以作用于活性炭的表面,对附着的物质产生一定的剥离作用;超声过程中产生的空化气泡在破裂过程中除了可能生成羟基自

由基之外,还会生成高速、高压的微射流和微液流^[8],进一步对水中颗粒进行冲击。根据活性炭孔隙的孔径以及超声波的波长,上述两种作用均可作用于活性炭颗粒表面的大孔区域,导致总孔容积的增加;然而活性炭微孔容积的增加说明超声再生过程对活性炭的微孔同样具有一定的恢复作用。

按照传统的活性炭孔隙结构分布理论,微孔主要分布于活性炭内部,大孔则主要存在于表面,两者通过中孔连接。以研究中所用的超声频率(40 kHz)推算,超声波的波长(83.3 μm)显著大于活性炭的微孔孔径(2 nm),很难通过大孔、中孔而直接作用于活性炭颗粒内部的微孔。结合超声的作用途径可以认为活性炭的微孔容积及比表面积的增加应该归因于其表面结构的改变,为此利用扫描电镜进一步考察了活性炭表面变化情况,结果见图 4。可以看出,生物活性炭在使用一定时间后,其表面粘附了大量由生物膜、颗粒物组成的附着层,覆盖了活性炭表面的孔隙,活性炭表面无法呈现清晰的孔隙结构;经过超声处理后,活性炭颗粒表面的附着层大部分被清除,表面的孔隙结构比较清晰地显现出来,甚至呈现出比新鲜活性炭更清晰的孔隙结构。这与超声处理后活性炭的平均孔径明显增加的结果相吻合。结合活性炭表面性状的改变和部分微孔结构的恢复,可以推断部分微孔可能存在于活性炭表面,通过表面微生物及吸附物质的去除而得到部分恢复。与新鲜活性炭相比,再生后活性炭边缘处的尖角减小,证实了在再生过程中存在超声机械作用,炭粒尖端处的结合能最小,因此最易发生微小碎裂,发生破裂的活性炭表面不断更新,逐渐变圆滑。

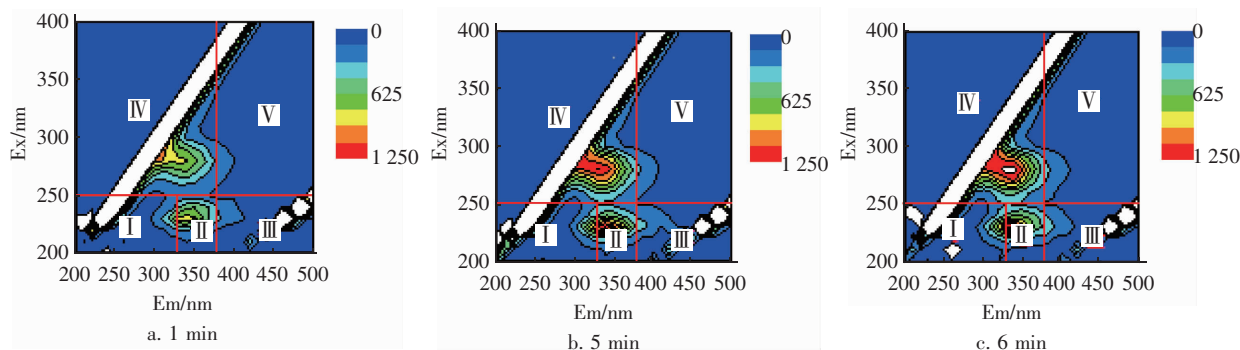


图 5 超声再生生物活性炭过程中溶解性有机质变化

Fig. 5 Variation of dissolved organic matters with ultrasound time

图 5 表明,超声对生物活性炭表面的物质具有显著的脱附作用,水样中的荧光吸收物质浓度随超

声过程中空化作用产生的高温高压可以有效地促进水蒸气发生热分解反应而产生具有较高活性的 $\text{H}\cdot$ 和强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧基等化学性质活泼的基团,可能会对活性炭的官能团产生一定影响。利用 X 射线光电子能谱对再生前后 BAC 的表面官能团进行测定,再生前炭样的含氧官能团和含氮官能团含量分别为 37.6%、7.1%,再生后的为 38.2%、7.0%。可见,超声处理对活性炭表面官能团具有一定的影响,但整体改变较弱。因为试验所选用的超声频率较低,而低频超声作用过程中自由基的生成量相对较少。

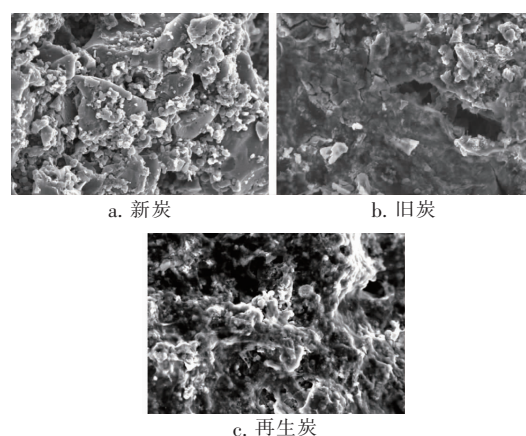


图 4 再生前后活性炭的表面形态($\times 5\,000$)

Fig. 4 Morphology of BAC before and after regeneration ($\times 5\,000$)

2.3.2 超声对生物活性炭上物质的脱附

图 5 为生物活性炭经过超声作用 1、5、6 min 后的水样的三维荧光光谱图(扫描前水样经 0.45 μm 滤膜过滤)。

声作用时间的延长而显著增加。根据溶解性有机质的 Ex/Em 荧光峰位置,三维荧光光谱通常分为五个

区: I 和 II 区为芳香族蛋白质, III 区为类富里酸, IV 区为溶解性微生物代谢产物, V 区为类腐殖酸^[13]。经超声处理后水样主要在 II 区和 IV 区出现明显的荧光峰,说明从活性炭上脱附的物质以芳香族蛋白质和溶解性微生物代谢产物为主。考虑到生物活性炭进水中存在芳香族蛋白质及微生物代谢产物的几率较低,水样中的这些物质可能是由超声过程对活性炭附着微生物细胞的破坏所产生。这可以从图 2 中活性炭上生物量随超声时间的变化得到佐证。

结合超声过程对活性炭孔隙结构的改变情况,可以初步认为超声过程对生物活性炭的再生主要通过活性炭表面及孔隙内的微生物的清除来实现,同时对活性炭表面微孔结构内的吸附物质也有一定的去除效能。也就是说,超声对生物活性炭的再生不仅可以有效去除附着在活性炭表面及大孔内的生物膜,还可以部分恢复生物活性炭的吸附能力(微孔的恢复)。

2.3.3 超声再生后生物活性炭的处理效能

为进一步验证超声对生物活性炭的再生效能,进行了再生后活性炭的再利用试验,结果见图 6。

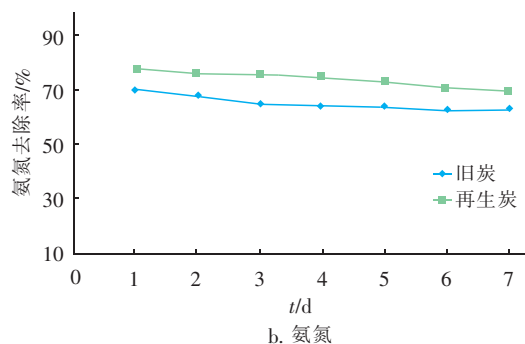
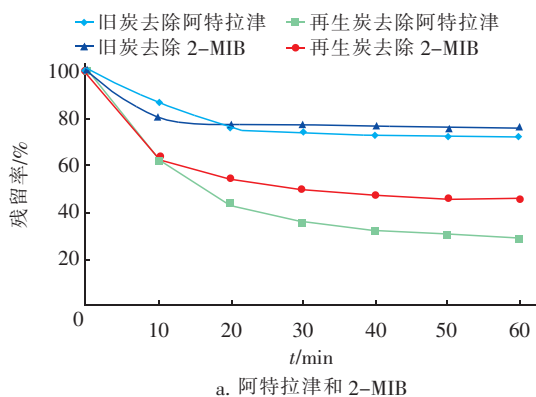


图 6 超声再生后的生物活性炭的处理效能

Fig. 6 Treatment performance of US-regenerated BAC

由图 6 可以看出,再生后的生物活性炭显著提升了水中阿特拉津、2-MIB 的去除效能,说明其吸附能力得到部分恢复;而再生前后的生物活性炭对氨氮去除效果的差异则表明,虽然超声过程降低了活性炭上附着的生物量,但却在一定程度上提升了其生物活性,使得氨氮的去除得到了一定程度的强化。这与传统的加热再生相比具有显著的差异。加热再生方式虽然可以明显提升活性炭的吸附指标,但也彻底破坏了生物活性炭的生物功能,再生后继续使用时需要进行生物挂膜过程。

3 结论

① 低频超声对生物活性炭有一定的再生能力,碘值、亚甲基蓝值分别由 480、100 mg/g 增加为 680、133 mg/g。

② 超声对生物活性炭的生物指标有明显的改变,生物量由 310 nmolP/g 降为 245 nmolP/g,而生物活性则随超声时间先升后降,5 min 时达到最大值。

③ 超声再生过程中生物活性炭的损耗量较低,单次可控制在 0.7% 以内。

④ 超声再生过程不仅恢复了生物活性炭的大孔结构,微孔也得到了部分恢复,而表面官能团的含量则基本没有变化;再生过程中活性炭表面附着的部分微生物细胞发生脱落、破裂,导致胞内物质释放入水体中。

⑤ 再生后活性炭的再利用研究表明,超声在部分恢复活性炭吸附性能的基础上,进一步强化了其生化作用,从而更适宜于生物活性炭的再生。

参考文献:

- [1] 张捷,朱慧,翁利丰,等. 根据水质处理效果和吸附指标判断活性炭的更新周期[J]. 中国给水排水,2007,23(8):95-98.
- [2] Ania C O, Menendez J A, Parra J B, et al. Microwave induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration[J]. Carbon, 2004, 42:1383-1387.
- [3] Sabio E, Gonzalez E, Gonzalez J F, et al. Thermal regeneration of activated carbon saturated with *p*-nitrophenol[J]. Carbon, 2004, 42:2285-2293.
- [4] Weng C H, Hsu M C. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process[J]. Sep Purif Technol, 2008, 64:227-236.
- [5] Shende R V, Mahajani V V. Wet oxidative regeneration

- of activated carbon loaded with reactive dye[J]. Waste Manage, 2002, 22: 73 – 83.
- [6] Kurokawa M, King P M, Wu X, *et al.* Effect of sonication frequency on the disruption of algae[J]. Ultrason Sonochem, 2016, 31: 157 – 162.
- [7] Hamdaouia O, Naffrechoux E, Suptil J, *et al.* Ultrasonic desorption of *p*-chlorophenol from granular activated carbon[J]. Chem Eng J, 2005, 106: 153 – 161.
- [8] Lim J L, Okada M. Regeneration of granular activated carbon using ultrasound[J]. Ultrason Sonochem, 2005, 12: 277 – 282.
- [9] Jing G, Zhou Z, Song L, *et al.* Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin [J]. Desalination, 2011, 279: 423 – 427.
- [10] Liu C, Sun Y, Wang D. Performance and mechanism of low-frequency ultrasound to regenerate the biological activated carbon[J]. Ultrason Sonochem, 2017, 34: 142 – 153.
- [11] Yu G, He P, Shao L, *et al.* Extracellular proteins, polysaccharides and enzymes impact on sludge aerobic digestion after ultrasonic pretreatment[J]. Water Res, 2008, 42: 1925 – 1934.
- [12] Pitt W G, Ross S A. Ultrasound increases the rate of bacterial cell growth [J]. Biotechnol Prog, 2003, 19 (3): 1038 – 1044.
- [13] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(24): 5701 – 5710.



作者简介:刘成(1977 –), 男, 山东济南人, 博士, 副教授, 主要研究方向为水处理理论与技术。

E – mail: liucheng8791@hhu. edu. cn

收稿日期: 2017 – 08 – 31

· 技术交流 ·

污水深度处理中提高悬浮物检测精确度的措施

胡学美^{1,2}, 李 丽^{1,2}, 何宇涵^{1,2}, 苏 静^{1,2}, 郝朋龙^{1,2}, 潘 倩^{1,2}, 张惠源^{1,2}

(1. 天津泰达新水源科技开发有限公司, 天津 300457; 2. 天津泰达水业有限公司, 天津 300457)

天津市地方标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB 12/599—2015)规定,在用城镇污水处理厂出水排入水环境,当设计规模 $\geq 10\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 时,自2018年1月1日起执行A标准,其中,悬浮物(SS)限值为 5 mg/L 。为提高污水中悬浮物检测的精确度,依据《水和废水监测分析方法》(第4版)和《水质 悬浮物的测定 重量法》(GB 11901—89),以天津市某工业园区A污水处理厂深度处理后总出水和B污水处理厂膜过滤后总出水以及超纯水为研究样本,对采用重量法测定悬浮物过程中的滤膜前处理、水样取样体积、滤膜恒质量后的保存时间等影响因素进行了试验研究。结果表明,为了保证悬浮物测定结果的准确性,滤膜在使用前需要先用纯水煮沸30 s;水样取样量宜控制在200 mL;滤膜应在前处理恒质量后立即使用,不宜长时间保存。

本研究由天津市科技计划项目技术创新引导专项院市合作项目(15FYFSSF00040)、国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07107 – 003)资助完成,特此致谢。