

水解池-稳定塘工艺对难降解有机污染物的去除

陶 涛

王凯军 许晓鸣

(武汉城市建设学院环境工程系, 武汉 430074) (北京市环境保护科学研究所, 北京 100037)

摘要 色谱-质谱联机测定结果表明, 水解池能将大分子难降解有机物转化为小分子物质, 从而加速了污水在后续稳定塘中的降解。这使得新工艺比对照的传统初沉池-稳定塘工艺减少停留时间 50%, 占地面积 50% 以上。本文还研究了三氯甲烷、二氯乙烯、二氯乙烷和四氯化碳在新工艺中的去除情况, 实验表明, 水解池中存在还原脱卤过程, 而挥发是稳定塘去除卤代烃的主要途径。

关键词 水解池-稳定塘系统, 难降解有机物, 卤代烃。

在城市污水中, 普遍存在一些难以生物降解的有机污染物, 有效地去除这些污染物, 对于缩短稳定塘的停留时间, 减少占地面积, 保证良好的出水水质至关重要。

水解池-稳定塘系统与传统的初沉池-稳定塘系统相比, 对难降解有机物的去除有明显的优越性。主要体现在: ①降解谱广, 有许多在传统氧化塘和常规活性污泥法中不能降解或者降解率很低的有机物, 甚至某些有毒有害的污染物质, 在水解池-氧化塘系统中都得到很好地降解; ②降解速率快, 这反映在达到同样出水水质时, 此工艺比传统工艺所需停留时间短。本文总结了这两方面研究的主要结果。

1 工艺流程和实验条件

水解池-稳定塘系统的工艺流程如图 1 所示。

水解池容积 170m^3 , 处理能力 $1500\text{m}^3/\text{d}$; 稳定塘为 4 塘串联, 总容积 67.2m^3 、平均水深 1m, 总停留时间为 5d, 在第 1、2、4 塘中养殖凤眼莲, 第 3 塘采用藻菌系统以增加复氧。另有容积相等的初沉池-稳定塘工艺作为对照。

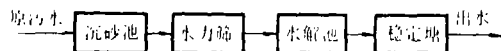


图 1 水解池-稳定塘系统流程

实验室研究在 6 个有机玻璃槽中进行。

试验用水为北京城市污水。其中工业废水占 57%, 生活污水为 43%。该污水平均水质为 $\text{COD}_{495}\text{mg/L}$; BOD_5 170mg/L ; SS 200mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 有机污染物的去除

有机污染物的去除主要包括生物降解、沉淀、吸附、挥发等过程, 不同的有机物质的去除需要不同的外界条件。水处理工艺能够提供的外部条件越丰富多样, 越能满足各种有机污染物去除的需要。

水解池进出水色谱分析的峰数与峰面积情况如表 1 所示^[1]由表 1 可分析得出: 原污水的峰数和峰面积是随着保留时间的增大而增加, 在保留时间大于 20min 的情况下, 出峰个数占出峰总数的 40%, 峰面积也占同样的比例, 这说明大分子化合物占较大的比例; 而经过水解(酸化)反应后, 当保留时间大于 20min 时, 峰数占总峰数的比例降为 22%, 峰面积仅为 4%。当保留时间小于 10min 时, 峰面积的比例碱/中性组分占 92.5%, 酸性组分占 83.9%。这表明小分子化合物占绝大部分。另外, 碱/中性化合物的峰数和峰面积都有所减少, 而酸性组分的峰数和峰面积有

所增加,这说明部分碱/中性化合物转变成酸性化合物,从而使污水在后续稳定塘中更易于被生物降解。

表 1 水解池进出水色谱测定结果

组分	项目	水样	保留时间(min)			累计
			0-10	10-20	>20	
酸性	进水		9	13	23	45
	峰数	水解出水	25	20	15	60
	峰面积	进水	51228	121691	181165	354084
		水解出水	618004	84366	33791	736161
碱/中性	进水		10	16	9	25
	峰数	水解出水	13	3	2	18
	峰面积	进水	48907	69624	15548	134079
		水解出水	90936	4575	2814	98325

以上分析还可以从两平行工艺各级进出水

色谱/质谱定性分析结果(表 2)中得到进一步证实。根据检测结果,原污水中共有 65 种化合物,其中大部分为 C_6 以上的大分子化合物。其中相当一部分为难以降解的苯系物,还有具有生物毒性的卤代烃。但经水解(酸化)反应后,这些化合物大部分被生物降解了,产物主要是 C_2-C_6 的酸性小分子化合物。这表明大分子难以降解的有机物在水解池中被降解为小分子易降解的有机酸。所以,经稳定塘进一步降解后,出水中的化合物种类和含量显著减少, BOD_5 去除率可达 90% 以上,明显优于传统的初沉池-稳定塘系统,甚至优于活性污泥系统。

表 2 各级进出水色谱/质谱定性分析

项目	原污水	水解池-稳定塘系统		初沉池-稳定塘系统	
		水解池	稳定塘	初沉池	稳定塘
化合物种类	65	59	9	47	20
C_6 以上化合物	37	17	4	28	12
酸性化合物	9	18	1	8	3
苯系物	20	4	2	14	7
卤代烃	8	5	0	7	3

表 3 比较了水解池-稳定塘系统与传统稳定塘系统的生态因子。从表中可见,新工艺所经历的主要影响因子(DO、光照、pH 等)在沿程分阶段变化,因而生物群落也经历了结构的演替,呈现多样性。生境影响因子越丰富多样,生物群落

结构越复杂,代谢特点就越多样化,越能满足不同污染物降解的需要。这也从另一个侧面说明,水解池-稳定塘系统为什么能够降解那些在传统稳定塘中难以降解的有机物。

表 3 两种系统中影响因子的差别

工艺	生物因素	理化因素	
		pH	DO
水解池-氧化塘系统	水解池:游离兼性细菌量 10×10^6 个/mL。污泥层中菌胶团量约 15.0g/L 菌胶团由兼性水解产酸菌和厌氧菌组成	降低	DO=0
	氧化塘:游离细菌量 $3.6 \times 10^7 \sim 3.6 \times 10^5$ 个/mL。藻类群落结构多样化,水生植物生长旺盛,根系形成丰富的水生态系统。	沿程逐渐升高(6-9),藻菌塘昼夜变化大	沿程逐渐升高(0-4),其中水生植物塘低藻菌塘高
初沉池-氧化塘系统	初沉池:游离菌总量为 3.8×10^8 个/mL。	不变	0-1
	氧化塘:游离细菌量 $6.2 \times 10^7 \sim 1.4 \times 10^5$ 个/mL。藻类结构多样	沿程逐渐升高(6-9)	沿程逐渐升高

除了生物降解外,该系统还可以从多种物理化学途径去除水中的有机污染物,这包括:水解污泥对某些极性化合物的吸附和离子交换;一些大分子化合物的絮凝和沉淀,挥发性化合物在氧化塘中挥发,某些有机化合物的光分解等。这些过程对于去除某些难生物降解的有机物有特别

重要的意义。这些难降解物质在新系统中的去除,实际上是上述途径的综合作用所致。

表 4 为水解池-稳定塘系统和活性污泥系统对北京市城市污水中所含 4 种卤代烃的去除效果。从表 4 可知,水解池对三氯甲烷等卤代脂肪烃类化合物有较好的去除效果。污水在水解池停

留 3h,三氯甲烷、二氯乙烷、四氯化碳的去除率分别达 75.8%、63.1%和 45%。污水在初沉池同样停留 3h,其去除率仅 24.2%、20.1%和 40.0%。这表明厌氧反应加速了卤代烃的去除^[2]。表 4 还显示,稳定塘对卤代烃的去除也起较大的作用。在稳定塘的水力停留时间为 6d 时,其对二氯乙烯、三氯甲烷、二氯乙烷和四氯化碳

的去除率分别为 100%、98.6%、85.8%和 80%,明显优于初沉池-稳定塘系统。实验室研究表明,这些卤代烃在稳定塘中的去除是挥发、植物吸收、光分解和生物降解的综合作用,而挥发则是卤代烃类化合物在稳定塘中去除的主要途径。

表 4 两系统中卤代烃的去除

化合物 ($\mu\text{g/L}$)	原污水	水解池-稳定塘系统			活性污泥系统		
		水解池	稳定塘	去除率(%)	初沉池	曝气池	去除率(%)
CH_2Cl_2	0.33	2.37	0	100	1.22	0.44	~25.0
CHCl_3	53.2	1.29	0.8	98.6	40.3	14.9	72.0
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	52.0	19.2	7.4	85.8	41.5	23.2	55.4
CCl_4	0.20	0.11	0.04	80.0	0.12	0.05	75.0

3 提高降解速率的机理分析

生物水处理工艺中污染物的降解速度决定了所需停留时间,进而决定了占地面积。一般可以从两个方面提高降解速率:一是提高活性生物量;二是提高污水的可生物降解性。水解池-稳定

塘系统之所以效率较高,正是基于上述原理。

如前所述,新系统不但增大了生物群落的多样性,而且,还提高了系统内的活性生物数量。表 5 为水解池-稳定塘系统与传统稳定塘系统中生物量的测定计算。

表 5 两种系统中生物现存量

工 艺	预处理阶段		稳定塘阶段			
	游离菌量 (个/mL)	菌胶团菌量 (g/L)	游离菌量 (个/mL)	根系微生物 总量(g/m^2)	藻类数量	水生维管 束植物量
水解池- 稳定塘	1.0×10^6	VSS=8 MLSS=15	3.6×10^7 — 3.6×10^5	56	水生植物塘 4×10^5 个/L, 藻菌 塘 1.67×10^7 /L	(干重 2kg/m^2)
初沉池- 稳定塘	3.8×10^8	0	6.2×10^7 — 1.4×10^5	0	1.35×10^7 /L	0

在预处理阶段,初沉池只有从原水中带进的游离细菌,密度为 3.8×10^8 个/mL。由于细菌生物量小,作用时间短,其降解方面的作用几乎微不足道。而在水解池中,污泥中细菌量以 VSS 计可达 8g/L,能在很短的时间(2.5—3h)内对有机化合物进行水解和酸化。

该系统的稳定塘部分其特点是水生植物塘与藻菌塘串联。在水生植物(凤眼莲)塘中,可见大量的微生物聚集和附着在植物的根际。凤眼莲的根须最长达 0.5m。在第一塘,根际附着有大量的生物体。这些生物体与浮游生物一起构成一个

丰富多样的生物群落,进而提高了有机污染物的去除效率。

污水的可生物降解性表征了降解的难易,并与降解速率相关,常用 BOD_5/COD 来作为污水可生物降解性的指标。水解池一个显著优点是可以提高进稳定塘污水的可生物降解性。从而使污水在后续的稳定塘中降解速率加快,缩短了停留时间。

表 6 为水解池进出水水质情况^[3],从表中可见,进水中 BOD_5/COD 和 $\text{BOD}_5/\text{BOD}_{20}$ 的比值分别为 0.37 和 0.56,而出水则分别增至 0.48 和

0.78。出水中挥发性有机酸比进水高出 140%。水的可生物降解性提高了。同时,还表明一些难特别是水解池中 COD 的去除率明显高于 BOD₅。以降解的有机物被降解为易生物降解的物质。的去除率。所有这一切表明:经过厌氧水解后,污

表 6 水解池的去除效果

水样	BOD ₅ (mg/L.)	COD (mg/L.)	SS (mg/L.)	挥发酸 (mg/L.)	BOD ₅ /COD	BOD ₅ /BOD ₂₀	SCOD/TCOD
进水	161.5	437.6	277.4	50.0	0.37	0.56	0.51
出水	104.7	220.4	45.3	120.0	0.48	0.79	0.78

表 7 是两平行系统的进、出水水质情况,根据表 7,可得一级 BOD₅ 降解速率常数如下:

$$K = \frac{1}{t} (\sqrt{C_0/C_4} - 1)$$

$$\text{计算得 } K_k = 0.43554(d^{-1})$$

$$K_{初} = 0.25140(d^{-1})$$

设在多塘串联的实际系统中,

$$C_r = C_0 e^{-Kt}$$

$$\text{变换得: } t = \ln \frac{C}{C_0} / (c - K)$$

以 BOD₅ 出水值定为 20mg/L,代入上式并与 $t_{初}$ 相比则:

$$\frac{t_{水}}{t_{初}} = \frac{\ln(\frac{C_{水}}{C_{0水}}/c - K_{水})}{\ln(\frac{C_{初}}{C_{0初}}/c - K_{初})} = 0.52$$

即初沉池-稳定塘系统中稳定塘的水力停留时间要比水解池-稳定塘多 48%。因此新工艺少占地近 50%,这与前面的直观分析是一致的。

表 7 两平行系统进、出水效果

指标	进水	水解池-稳定塘系统				
		水解出水	一塘出水	二塘出水	三塘出水	四塘出水
COD(mg/L.)	492.3	304.9	213.4	118.8	135.9	97.7
BOD ₅ (mg/L.)	193.5	145.7	74.8	66.7	33.4	29.5

指标	进水	初沉池-稳定塘系统				
		初沉池出水	一塘出水	二塘出水	三塘出水	四塘出水
COD(mg/L.)	492.3	393.1	297.7	227.8	207.4	71.7
BOD ₅ (mg/L.)	193.5	156.8	97.0	70.7	48.2	43.6

4 结论

综上所述,水解池-稳定塘工艺对难降解有机污染物有较高的去除效果,是因为在水解池中存在水解-酸化反应过程,从而使大分子难降解有机物转变为小分子易降解有机酸。这有利于污水在后续稳定塘中的降解。同时,由于水解池-稳定塘工艺生态系统丰富,去除有机物的途径多样,所以,其在处理效果上明显优于初沉池-稳定塘系统,甚至常规活性污泥系统。另一方面,由于

水解池中的生物作用,污水的可生物降解性提高了,降解速率加快了,所以缩短了污水的水力停留时间,减少了占地面积。水解池-稳定塘系统还对三氯甲烷等卤代烃有较高的去除效果,这有利于防止地下水污染和使污水资源化。

参 考 文 献

- 1 王凯军,许晓鸣,陶涛. 中国环境科学. 1992 年,12(2): 81
- 2 Vogel T M et al. Appl. Environ. Micro. . 1980,49(5):494
- 3 Xu Xiao ming et al. Water Treatment. 1991,6(3):425

al. (Institute of Microbiology, Shandong University, Jinan 250100); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14** (5), 1993, pp. 39—42

Starch waste water was continuously treated by a columnar biofilm reactor. High COD volume load can be reached under the optimum operation conditions; when D_m is $0.33h^{-1}$ the maximal COD volume load is $15.84kgCOD/m^3 \cdot d$ (without backwash). When the backwash rate is 0.2, and the D_m is $0.35h^{-1}$, the maximal COD volume load is $21.8kgCOD/m^3 \cdot d$. Not only can the pollution of waste water be eliminated effectively but the bacterial mud is also an important source of feed additive.

Key words: photosynthetic bacterium, biofilm method, waste water treatment, COD volume load, backwash rate, dilution rate.

Studies on the Application of packed — bed Reactors in Advanced Treatment of Secondary Effluent. Liu Xibo (Department of Environmental Engineering, North China Institute of Electric power, Baoding 071003); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 43—46

The study mainly relates to the packed — bed reactors (PBR), their removal efficiency of COD, SS, NH_3-N and their affecting factors when applied to the advanced treatment of secondary effluent. The following technology process is recommended for effluent reuse: secondary effluent $\rightarrow$ UP — flow PBR $\rightarrow$ dual — filter medium filter $\rightarrow$ for reuse. The removal efficiencies of COD, SS and NH_3-N by this technology process are 42.5%, 92.3% and 52.6%, respectively. The effluent of the recommended technology process may be used as various domestic water, production process water, recycling cooling water, etc.

Key words: packed — bed reactor, water reuse, advanced wastewater treatment.

Removal of Recalcitrant Organic Compounds in Hydrolysis Tank-Stabilization Pond System. Tao Tao (Wuhan Urban Construction Institute, Wuban 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 47—50

Recalcitrant organic compounds are a limiting factor that reduces efficiency of wastewater treatment process. In order to remove the refractory organics effectively, shorten retention time of stabilization pond and decrease land occupied, a technological system, a hydrolysis tank — stabilization pond (HTSP) system is proposed. The result of

GC/MS test shows that large molecular organics were transformed into low organic molecules in the hydrolysis tank. Therefore, the degradation of wastewater in stabilization pond was accelerated. Land occupied of the HTSP system was 50% less than that of a primary settling tank — stabilization pond (STSP) system. The studies were also conducted on the removal of $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_2$, $C_2H_4Cl_2$ and CCl_4 in the HTSP system. The experiments indicate that the processes of reduction dehalogenation occurred in the hydrolysis tank and volatilization was the main way to remove halohydrocarbon in stabilization pond.

Key words: hydrolysis tank, stabilization pond, recalcitrant organic compound, retention time, halohydrocarbon.

The Applications and Perspectives of Immobilized cells in the Biological Treatment of Wastewater. Zhou Ding et al. (Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14** (5), 1993, pp. 51—54

This paper deals with the development process of the applications of immobilized microorganisms in the wastewater treatment. The applications of immobilized cell techniques for wastewater treatment, including removal of BOD, nitrification — denitrification, degradation of phenol and cyanide, removal/recovery of the heavy metals and the decolorization of dyeing wastewater, etc., were reviewed. Finally, the perspective of the applications of immobilized cells in the biological treatment of wastewater was evaluated.

Key words: immobilization, immobilized cell, biological treatment of wastewater.

Methodology on Environmental Zoning — A Case Study of Beijing Environmental Zoning. Jiang lin, Zhao Tongrun (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 55—59

The basic theory, principles and methods of environmental zoning (or environmental regionalization) are presented, and a system of Beijing environmental zoning is also given in this paper.

Key words: environmental zoning, Beijing.

The Study on the Sand — Dust Storms in Northwest China Region and the High — altitude Transportation Path of the Kosa Aerosol. Quan Hao (China-Japan Friendship Environmental Protection Centre, Beijing 100029);