

# 电气石强化生物接触氧化法处理石化废水

蒋侃<sup>1,2</sup>, 马放<sup>3</sup>, 孙铁珩<sup>1,2</sup>, 冯治宇<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳大学生物与环境工程学院, 沈阳 110044; 2. 沈阳大学污染环境的生态修复与资源化技术实验室, 沈阳 110044; 3. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘要** 针对石化废水污染成分复杂, 可生化性差的特点, 研究了电气石对生物接触氧化法处理石化废水效能的影响. 对处理前后的石化废水进行了 GC-MS 分析, 并对反应器内的载体进行了扫描电镜 (SEM) 观察. 在石化废水进水 COD 和  $\text{NH}_4^+$ -N 负荷率为  $0.64 \sim 0.72 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  和  $0.058 \sim 0.072 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  的条件下, 负载电气石系统的启动速度提高, 出水 COD 和  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率分别增加 8.7% 和 6.4%. 进水中共检出 100 种有机物污染物, 主要包含芳香烃、酸、酯、酚、醇和烷烃类等化合物. 负载电气石的 1 号反应器对石化废水中有机污染物的去除效果优于未负载电气石的 2 号反应器, 在 1 号和 2 号反应器的出水中, 有机污染物种类分别是 14 种和 28 种. 反应器内负载电气石的载体上有明显的菌胶团形成, 细菌的生物量大. 电气石能够提高生物接触氧化法处理石化废水的效能.

**关键词** 电气石; 生物接触氧化法; 石化废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06-

## Enhanced Bio-contact Oxidation Method to Treat Petrochemical Wastewater by Tourmaline

JIANG Kan<sup>1,2</sup>, MA Fang<sup>3</sup>, SUN Tie-heng<sup>1,2</sup>, FENG ZHI-yun<sup>1,2</sup>

(1. College of Biology and Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Key Laboratory of Eco-remediation of Contaminated Environment and Resources Reuse, Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract** Aiming at the complexity and poor biochemical degradability of petrochemical wastewater, the effect of tourmaline on bio-contact oxidation method was investigated. The influent and effluent of petrochemical wastewater were analyzed by GC-MS, and the carrier was observed in reactor by scanning electron microscope (SEM). As the loading rates of influent were COD  $0.64\text{--}0.72 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  and  $\text{NH}_4^+$ -N  $0.058\text{--}0.072 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , the start up of pilot system supported tourmaline were improved, and the removal rate of COD and  $\text{NH}_4^+$ -N of effluent was increased 8.7% and 6.4%, respectively. Organic pollutants of 100 kinds were detected in influent, mainly including aromatic hydrocarbon, acids, lipids, phenols, alcohols, and alkanes compounds. The removal efficiency of organic pollutant of reactor 1 with tourmaline was higher than reactor 2 without tourmaline. The number of organic pollutant in effluent from reactor 1 and 2 were 14 and 28, respectively. Zoogloea can be observed on carrier supported tourmaline, and the biomass of bacteria was predominant. The efficiency of bio-contact oxidation method on petrochemical wastewater treatment can be enhanced by tourmaline.

**Key words** tourmaline; bio-contact oxidation method; petrochemical wastewater

电气石是一种以含硼为特征, 结构和化学成分非常复杂的环状硅酸盐晶体矿物<sup>[1~4]</sup>. 它的化学通式为<sup>[5]</sup>  $\text{XY}_3\text{Z}_6[\text{T}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3\text{W}$ . 电气石具有减少水分子簇团, 改善微循环, 提高脱氢酶活性和增强反硝化细菌的脱氮能力等功能<sup>[6~9]</sup>. 日本学者首先发现在地层中含有电气石的河水难以被污染, 开拓了电气石在环境保护领域中的应用<sup>[10]</sup>. Xia 等<sup>[11]</sup>研究电气石对沼泽红假单胞菌脱氢酶活性影响, 提出了将电气石应用于污水生物处理工艺的新思路.

石化废水污染物组分复杂、水质水量变化范围大、处理难度大<sup>[12~17]</sup>. 接触氧化法具有较高的容积负荷, 对水质水量骤变适应能力强和污泥产量少等特点<sup>[18~20]</sup>. 载体的选择对接触氧化法工艺的水力停

留时间缩短, 运行效果和稳定性起着至关重要的作用<sup>[21, 22]</sup>. 本实验采取将电气石粉体负载在聚氨酯泡沫载体上的方法, 考察电气石对悬挂式载体生物接触氧化法处理石化废水的影响, 以期开发出具有生物增强功能的新型载体材料应用于难降解有机废水生物处理工艺.

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验装置

收稿日期: 2008-09-22; 修订日期: 2008-12-12  
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07208-005)  
作者简介: 蒋侃 (1971 ~ ) 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: jiangkanhit@yahoo.com.cn

本实验装置为圆柱形有机玻璃反应器,内径 200 mm,有效容积 9 L,内置悬挂式球形载体,其体积约占有效容积的 40%,反应器底部设有曝气头.蠕动泵将储水箱中的废水提入反应器底部,同时空气经气泵进入反应器内,沿水流相同方向与废水和载体充分混合.装置采用连续运行的方式.

## 1.2 实验材料

本实验用电气石产于内蒙古赤峰地区,经过粉碎、研磨、清洗和烘干制成电气石粉体,其平均粒径为  $0.52 \mu\text{m}$ ,物理化学性质见表 1.

表 1 赤峰电气石的化学组成

Table 1 Composition of Chifeng tourmaline

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
SiO <sub>2</sub>	45	MgO	4.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.9	TiO <sub>2</sub>	0.49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.78	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.98
FeO	1.71	Na <sub>2</sub> O	0.98
MnO	2.62	K <sub>2</sub> O	0.06
CaO	6.35	其它	6.93

实验用水取自某石化公司污水处理厂,水质指标:COD 320~360 mg/L;NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 29~36 mg/L;石油类 15~30 mg/L;SS 70~200 mg/L;pH 6.8~7.2.

实验中所采用的载体是将聚氨酯泡沫填充在聚乙烯塑料空心球(直径 150 mm)内,通过细线连接球形载体悬挂于反应器中.聚氨酯泡沫比表面积为  $20\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .1号反应器选用负载电气石的聚氨酯泡沫球形载体,每个球形载体中聚氨酯泡沫的重量为 45 g,电气石的负载量为 4.5 g.电气石的负载方法是首先将其投入到容器中,装填聚氨酯泡沫球形载体后,引入自来水,大气量曝气,使电气石粉体均匀地附着在载体的孔隙内,待自来水澄清后,表明电气石已经附着在载体孔隙中.2号反应器内采用聚氨酯泡沫球形载体.

## 1.3 驯化与挂膜

某石化公司污水处理厂曝气池活性污泥作为反应器内的接种污泥,接种量占反应器有效容积 10%.驯化培养采用静态高浓度连续曝气方法进行,每天将反应器内的废水放出一半,然后进水将反应器注满.为加快驯化培养速度,投加一定 C、N 比例的营养物质等.经驯化培养 15d 后,水中游离细菌明显减少并保持稳定,球形载体上即可见到有黄褐色的生物膜.然后,系统进水完全采用石化废水,采用连续动态方式运行.

## 1.4 分析方法

COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的测定方法参照文献 [23],载体上

的微生物形态特征采用扫描电镜(Philips XL3)观察并照相.石化废水的有机物组分采用 GC-MS 分析,首先将采得水样经过滤、富集、洗脱和浓缩至 1 mL,然后采用色谱-质谱联用仪(惠普公司,MP5890GC/MS)测定水样,色谱条件:分离用色谱柱为 SE-54 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm).柱温:初温 40℃保持 2 min,然后以 3~5℃/min 升温至 250℃,保持这一温度 30 min;质谱条件为:离子源温度 250℃,电子轰击能量为 70 eV,倍增器电压为 2 400 V;进样量:0.2 μL.

## 2 结果与讨论

### 2.1 负载电气石载体对污染物去除效果的影响

在温度 22~24℃、pH 6.8~7.1、溶解氧(DO)值在 3~5 mg/L 之间、进水流量为 0.75 L/h、水力停留时间(HRT)为 12 h、进水 COD 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 负荷率分别为 0.64~0.72 kg/(m<sup>3</sup>·d)和 0.058~0.072 kg/(m<sup>3</sup>·d)的实验条件下,系统连续进水运行 30 d.

#### 2.1.1 对 COD 去除的影响

反应器进出水 COD 浓度随时间变化如图 1 所示.可以看出,负载电气石的 1 号反应器连续运行 10d 时,出水 COD 浓度为 73.2 mg/L,去除率为 78.8%,此后基本保持在这一的水平上,表明系统运行第 10 d 后进入到稳定处理阶段.未负载电气石的 2 号反应器运行 20 d 时,出水 COD 浓度为 102.6 mg/L,去除率为 69.9%,表明该系统需要运行到第 20 d 后才达到稳定处理状态.系统运行到 30 d 时,1 号反应器出水 COD 为 67.8 mg/L,而 2 号反应器出水 COD 为 97.3 mg/L,电气石使系统 COD 去除率提高 8.7%.夏枚生等<sup>[24]</sup>研究发现:电气石能够提高沼泽红假单胞菌脱氢酶的活性,使其活性提高 32%~35%.电气石使细胞脱氢酶活性提高,加速呼吸过程中的电子传递,促进有机碳源分解,降低反应器出水中 COD 的浓度.因此,负载电气石能提高接触氧化法处理石化废水的启动速度,增加 COD 去除效率.

#### 2.1.2 对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除的影响

反应器出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度随时间变化如图 2 所示.可以看出,系统运行初期,负载电气石的 1 号反应器出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度低于无电气石负载的 2 号反应器.进入稳定阶段后,1 号反应器出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度仍然低于 2 号反应器,当系统运行末期,1 号和 2 号反应器出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度分别为 11.7 和 13.9 mg/L,负载电气石使石化废水的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率提高 6.4%.

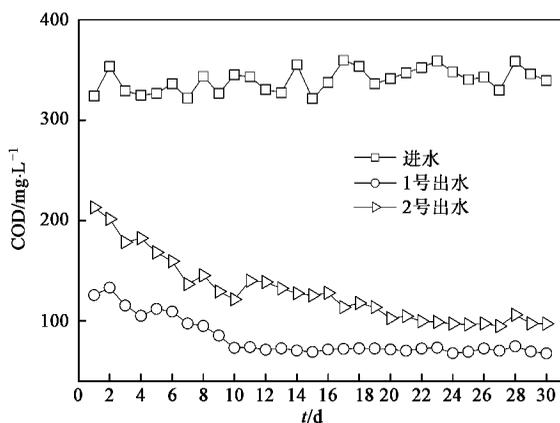
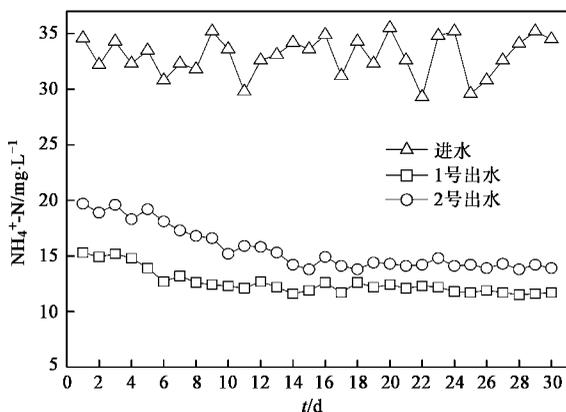


图1 反应器内进出水 COD 浓度的变化

Fig.1 COD concentrations of influent and effluent from bio-reactor

图2 反应器内进出水 $\text{NH}_4^+$ -N浓度的变化Fig.2  $\text{NH}_4^+$ -N concentrations of influent and effluent from bio-reactor

电气石具有减少水分子簇团数目、降低水分子的缔合度、改善细胞的微循环、促进细胞繁殖等功能。它可能对系统内硝化细菌起到一定的刺激作用,使其活性和生物量增加,提高 $\text{NH}_4^+$ -N的去除率。

## 2.2 反应器处理石化废水中有机物种类变化

应用 GC-MS 对石化废水原水及 1 号和 2 号反应器出水中的有机物进行了检测,有机物的浓度以峰面积近似表示。检测结果见图 3 和表 2 (图表中没有统计峰面积  $< 10^7$  的有机化合物)。

石化废水原水中共检出 100 种有机污染物,包括芳香烃、酸和酯、酚、醇、醚和烷烃类等化合物。从有机物种类和峰面积变化来看,经过悬挂式载体生物接触氧化法处理后,各类有机污染物的种类和峰面积显著下降,表明石化废水中大部分有机污染物被去除。电气石负载的 1 号反应器对石化废水中有机污染物的去除效果优于 2 号反应器。1 号反应器

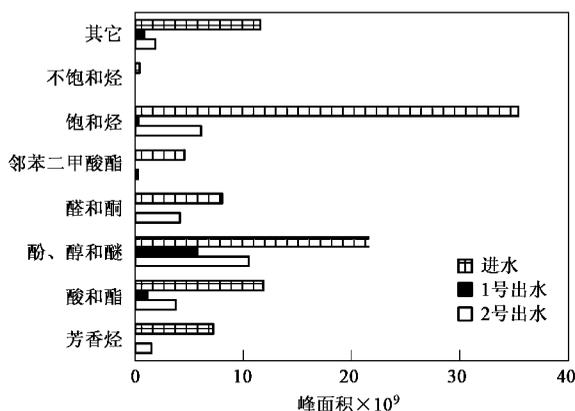


图3 石化废水原水及 1 号和 2 号反应器出水各类有机物的总峰面积

Fig.3 Total peak areas of organic compound of petrochemical raw wastewater and effluent of reactor 1 and 2

出水仅检出 14 种有机污染物,具有致癌性毒性大的多环芳香烃、酚和酮类化合物几乎被完全生物降解,而未负载电气石的 2 号反应器出水仍然有 28 种机污染物,出水仍然含有酸和酯类、酚、醚、其它杂环和含氮化合物。

表 2 石化废水中有机物种类变化

Table 2 Variation of organic compounds in petrochemical wastewater			
项目	石化废水	1号反应器出水	2号反应器出水
多环芳烃	10	1	2
酸和酯	16	5	4
酚、醇和醚	18	1	4
醛和酮	14	0	2
邻苯二甲酸	2	0	1
烷烃	25	5	10
不饱和烃	2	0	0
其它杂环和含氮化合物	13	2	5

因此,由以上实验结果可以推论 1 号反应器中负载电气石的载体性能优于 2 号反应器中载体,能够增强生物接触氧化法的处理效能,减少废水中的有机污染物的种类。

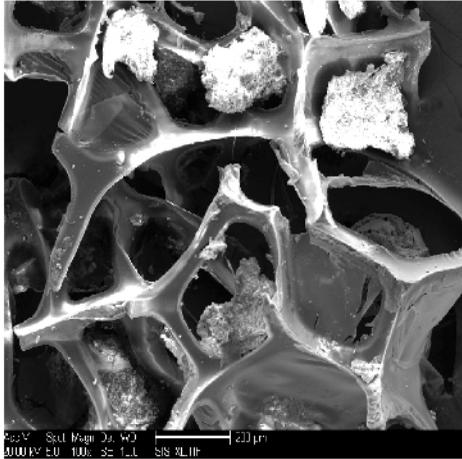
## 2.3 微生物的形态特征及分布

为考察负载电气石对反应器内载体上微生物的形态特征及分布情况的影响,在反应器稳定运行时,对 1 号和 2 号反应器内载体上的生物膜取样进行 SEM 观察,如图 4 所示。

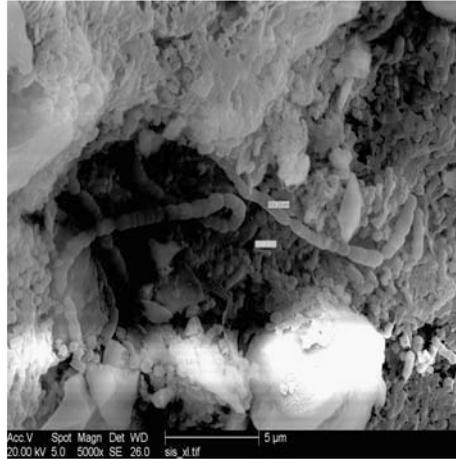
从图 4 可以看出,1 号反应器内负载电气石聚氨酯发泡载体上有明显的菌胶团形成,细菌的生物量大,然而未负载电气石的 2 号反应器内载体上菌

量较少.许多学者研究发现电气石具有促进细胞的繁殖的功能,金惠铭等<sup>[25]</sup>采用放置电气石微球的 Millicell 底培养皿与人血管内皮细胞 ECV304 联合培养的方法,在电气石不与细胞直接接触情况下,发现电气石可加强细胞 DNA 的合成,促进 ECV304 细胞的增殖.夏枚生等<sup>[26]</sup>研究 Caco-2 细胞在 DMEM +

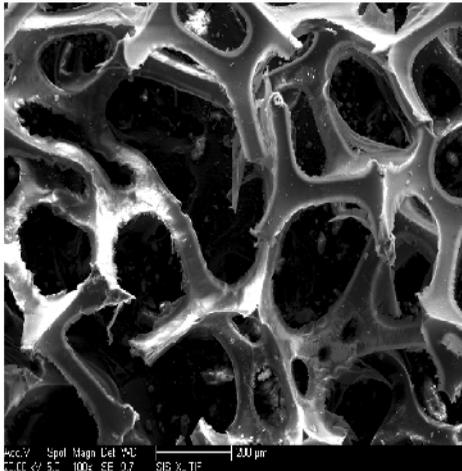
10%胎牛血清的培养液中培养,发现电气石处理浓度为 0.5%、1.0%和 2.0% ,在 7、10 和 13 d 均显著促进细胞生长.电气石能够促进细胞繁殖增殖的功能是其促进反应器内生物量增加的重要原因.负载电气石的球形载体上生物量增加使 1 号反应器出水 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度低,有机污染物种类减少.



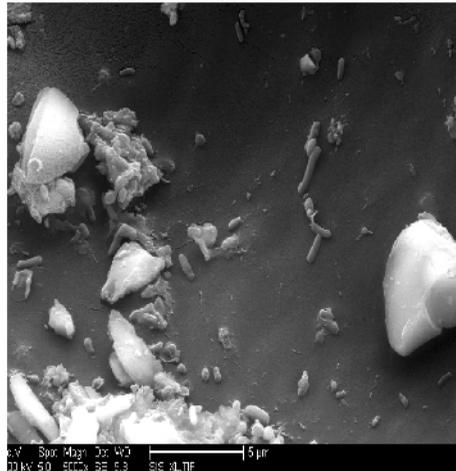
1号反应器



1号反应器



2号反应器



2号反应器

图 4 反应器填料上生物膜扫描电镜图

Fig.4 Scanning electron microscope (SEM) photograph of biofilm on carrier

### 3 结论

(1)负载电气石能够提高反应器启动速度,提高生物接触氧化法对石化废水 COD 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除效果.

(2)通过 GC-MS 分析,石化废水中共检出 100 种有机物污染物,主要芳香烃类、酸和酯类、酚、醇和醚类和烷烃类等化合物.经生物接触氧化法处理后,有机污染物的种类和浓度显著下降,1 号反应器中有机污染物的种类和数量明显少于 2 号反应器,表明

负载电气石的聚氨酯发泡载体性能优良,能够促进系统降解石化废水中的有机污染物.

(3)负载电气石的聚氨酯发泡载体能够促进反应器内微生物生长繁殖,生物量增加,容易形成菌胶团,提高微生物对石化废水的降解效能.因此,电气石可以制成环境微生物强化介质材料,应用于废水的生物处理工艺.

#### 参考文献:

[ 1 ] Bloodaxe E S. Links Between Chemistry and Structure in Titanites and Tourmalines [ D ]. PhD thesis. Department of Geology , Miami

University, Oxford Ohio, USA; 1999. 27-58.

- [ 2 ] 姚鼎山. 环保与健康新材料——托玛琳 [ M ]. 上海: 中国纺织大学出版社, 2001. 25-63.
- [ 3 ] 韩炜. 超细纳米化电气石的性质研究及其应用意义 [ D ]. 北京: 中国地质大学, 2004. 120-130.
- [ 4 ] 汤云晖, 吴瑞华, 章西焕. 电气石对含  $\text{Cu}^{2+}$  废水的净化原理探讨 [ J ]. 岩石矿物学杂志, 2002, 21( 2 ): 192-195.
- [ 5 ] Yavuz F, Gultekin A H, Karakay M C. CLASTOUR: A Computer Program for Classification of the Minerals of the Tourmaline Group [ J ]. Computers & Geos, 2002, 28: 1017-1036.
- [ 6 ] 张晓晖, 吴瑞华, 汤云晖. 电气石的自发极性在水质净化和改善领域的应用研究 [ J ]. 中国非金属矿工业导刊, 2004, 3: 39-42.
- [ 7 ] 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 等. 矿物界面与环境工程材料 [ J ]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17( 4 ): 217-223.
- [ 8 ] 蒋侃, 马放, 孙铁珩, 等. 电气石对好氧反硝化菌株反硝化特性的影响 [ J ]. 硅酸盐学报, 2007, 35( 8 ): 1066-1069.
- [ 9 ] Nakamura T, Kubo T. Tourmaline group crystals reaction with water [ J ]. Fer, 1992, 137: 13-31.
- [ 10 ] 冀之江, 金宗哲, 梁金生, 等. 电气石对水体 pH 值的影响 [ J ]. 中国环境科学, 2002, 22( 6 ): 515-519.
- [ 11 ] Xia M S, Hu C H, Zhang H M. Effects of tourmaline on the dehydrogenase activity of *Rhodospseudomonas palustris* [ J ]. Process Biochem, 2006, 41: 221-225.
- [ 12 ] 黄广萍. 生物接触氧化法处理石化废水 [ J ]. 石油化工环境保护, 1999, 2: 20-23.
- [ 13 ] 荀钰娴. 一体式 A/O 摇动床处理石化废水的研究 [ D ]. 大连: 大连理工大学, 2005. 5-19.
- [ 14 ] 夏四清, 高廷耀, 周增炎. 悬浮填料生物反应器石化废水生物硝化研究 [ J ]. 同济大学学报, 2001, 29( 4 ): 448-452.
- [ 15 ] 王学江, 夏四清, 张全兴. 悬浮填料生物膜 A/O 法处理石化废水试验研究 [ J ]. 工业水处理, 2001, 21( 6 ): 26-30.
- [ 16 ] 石顺存, 邹同庆, 曾坚贤. 涤纶废丝生物接触氧化法处理石化废水 [ J ]. 工业水处理, 2003, 23( 9 ): 23-25.
- [ 17 ] 关卫省, 刘珊, 张志杰. 厌氧-好氧法处理石化废水的研究 [ J ]. 中国沼气, 1999, 17( 11 ): 7-21.
- [ 18 ] 李璐, 温东辉, 张辉, 等. 分段进水生物接触氧化工艺处理河道污水的试验研究 [ J ]. 环境科学, 2008, 29( 8 ): 2227-2234.
- [ 19 ] 樊建军, 王学闯, 陆少鸣. 悬浮填料流化床预处理去除珠江水中的氨氮 [ J ]. 中国给水排水, 2008, 24( 9 ): 64-67.
- [ 20 ] Mark W F, Jeffery B M, Stephen S S. Biological Fixed-Film Systems [ J ]. Water Environ Res, 1998, 71( 5 ): 638-656.
- [ 21 ] Watanabe S, Okabe Y, Hirata K, et al. Simultaneous removal of organic materials and nitrogen in micro-aerobic films [ J ]. Water Science and Technology, 1995, 33( 1 ): 195-203.
- [ 22 ] 李晓晨, 吴成强, 杨敏. 用于生物接触氧化工艺的填料特性比较研究 [ J ]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6( 1 ): 44-46.
- [ 23 ] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法 [ M ]. ( 第三版 ). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [ 24 ] 夏枚生, 徐梓荣, 张红梅, 等. 电气石对液态水团簇和沼泽红假单胞菌脱氢酶活性的影响 [ J ]. 硅酸盐学报, 2005, 33( 8 ): 1006-1011.
- [ 25 ] 金惠铭, 梁光波, 张国平. 用 Millicell 底膜培养皿研究 Tourmaline 对 ECV-304 细胞增殖的影响 [ J ]. 中国微循环, 2003, 5: 309-311.
- [ 26 ] 夏枚生, 胡彩虹, 张红梅, 等. 电气石处理水对 Caco-2 细胞生长和碱性磷酸酶活性的影响 [ J ]. 细胞生物学杂志, 2005, 27: 358-362.