

AF 反应器对芳香族化合物反硝化降解特性研究

王文燕, 全向春*, 杨志峰, 何孟常

(北京师范大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100875)

摘要:以苯、联苯和萘为模型化合物, 研究了厌氧滤池(AF)反应器在反硝化及连续运行条件下对含这几种芳香族化合物模拟废水的处理效果, 并以葡萄糖为补充碳源, 考察了不同 C/N 对有机物反硝化降解特性的影响. 结果表明, 在长期连续流运行及反硝化条件下, AF 反应器对废水中几种典型芳香族化合物具有良好地去除效果, 当进水 COD 浓度约为 1 000 mg/L, 苯、联苯和萘总浓度为 60 mg/L 时, 出水 COD 去除率可达到 90%, 芳香族化合物的去除率可达到 84%. 苯比萘和联苯更易于反硝化降解. C/N 在 5~30 范围内, 苯的降解率均达到 90%, C/N 对苯的降解没有明显影响; COD、萘和联苯去除率受 C/N 影响较大, C/N 为 15 时, COD、萘和联苯去除率最大, 分别为 90%、78% 和 82%.

关键词:反硝化; AF 反应器; 降解; 苯; 萘; 联苯

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0540-05

Study on the Treatment of Aromatic Hydrocarbon Containing Wastewater by an Anaerobic Filter Reactor Under Denitrifying Condition

WANG Wen-yan, QUAN Xiang-chun, YANG Zhi-feng, HE Meng-chang

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: With benzene, naphthalene and biphenyl as the model aromatic hydrocarbon, the treatment of aromatic hydrocarbon containing wastewater by an anaerobic filter (AF) reactor operated in continuous mode and under denitrifying condition were conducted. With glucose as the supplemented carbon, the influence of C/N ratio on the degradation of organic compounds was also investigated. Results showed that the AF reactor could degrade these aromatic hydrocarbons effectively under above mentioned conditions. When the influent COD concentration was 1 000 mg/L, and benzene, naphthalene and biphenyl concentration was 60 mg/L, the removal efficiency for COD and aromatic hydrocarbons was 90% and 84%, respectively. Benzene was more easily degraded than naphthalene and biphenyl under denitrifying condition. When C/N was in the range 5~30, benzene removal percentage was always at about 90%, and C/N ratio did not have obvious effect on the degradation of benzene. The degradation of naphthalene and biphenyl and total COD was greatly influenced by C/N. When C/N was 15, the highest removal percentage was achieved and it was 90%, 78% and 82% for COD, naphthalene and biphenyl, respectively.

Key words: denitrify; AF reactor; degradation; benzene; naphthalene; biphenyl

芳香族化合物是一类具有苯环结构的化合物, 在石油、化工等工业生产过程中常用作溶剂及原料, 因此会随着工业废水及废弃物的排放进入环境, 由于其结构稳定, 毒性强, 生物可降解性差, 废水中芳香族化合物的治理日益引起人们关注^[1~3]. 反硝化条件是以硝酸盐为电子受体, 能够为降解过程提供更高的氧化还原电位及稳定的生物菌群, 许多多环芳烃化合物(PAHs), 如萘、菲、蒽、联苯, 在缺氧反硝化条件下能够完全氧化成 CO₂^[4~7]. 在环境中, 常常存在反硝化环境, 排出的工业和生活污水中常常含有大量的硝酸根离子, 这为反硝化作用提供了可能性.

目前对于难降解有机物反硝化降解的研究还主要集中在反硝化降解菌的筛选及间歇流反应器运行效果方面, 而对于反应器连续流长期运行过程中芳香族反硝化降解过程控制、影响因素及运行效果的研究还比较少. 本研究将以连续流运行的厌氧滤池

反应器(AF)为对象, 探讨模拟化工废水中几种芳香族化合物反硝化降解特性, 以期为此类废水的反硝化降解提供有效的理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验装置

装置采用自制厌氧滤床反应器(AF), 如图 1 所示. 材料为有机玻璃, 有效容积 4.5 L, 反应区内径 90 mm, 高 1 000 mm. 反应器内生物载体选用河南巩义填料厂生产的粒径为 5~10 mm 的多孔陶粒, 填料填充高度为 800 mm. 2 个反应器外侧在不同高度设置取样口, 底部设进水排泥口, 顶部加盖, 并设出气口.

收稿日期: 2006-03-24; 修订日期: 2006-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50508006); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418502)

作者简介: 王文燕(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为废水生物处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: xchquan@yahoo.com.cn

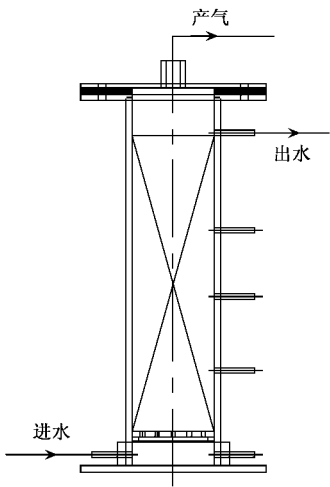


图 1 AF 反应器结构
Fig.1 Structure of the AF reactor

AF 反应器试验工艺流程见图 2。试验过程中, 为保证反应器恒温, 反应器表面缠绕塑料套管, 并将加热恒温的水通过潜水回流泵打入塑料套管中, 通过套管内的水循环维持反应器内温度在 30℃ 左右。模拟废水则通过隔膜泵由底部进入反应器, 处理后的水从反应器上端出水口排出。反应器水力停留时间为 24 h。

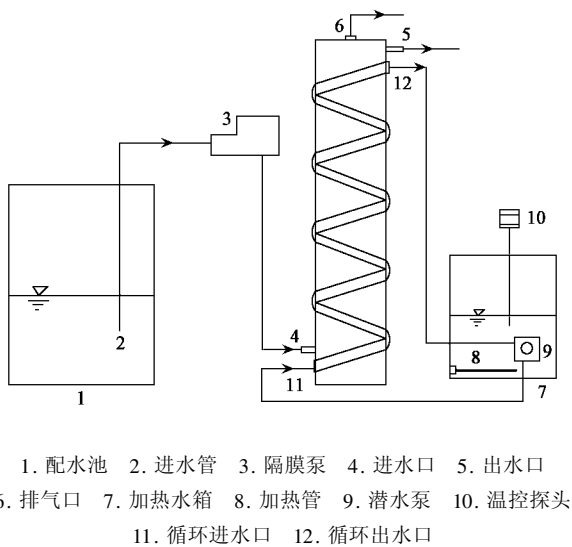


图 2 AF 反应器试验工艺流程

Fig.2 Schematic diagram of the setup of the AF reactor

1.2 废水成分及污泥来源

试验用废水是选择环境中芳香烃物质中存在较多的苯、联苯、萘作为目标污染物, 按各种成分 1:1:1 的比例配成溶液。因为在长期连续流运行的条件下, 加入的芳香烃不能提供微生物生长的足量营养, 因此试验中加入葡萄糖作为补充碳源, 按 C:N:P =

200:5:1 的比例加入 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 , pH 在 7.0 ~ 7.4。

反应器中的污泥取自北京市高碑店污水处理厂消化池, 污泥的 VSS 为 5.2 g/L, 污泥 VSS/MLSS 为 0.4。

1.3 实验步骤

(1) 污泥驯化 污泥驯化初期, 不加入芳香烃, 加入 NaNO_3 使其适应反硝化的环境。随着驯化反应的进行, 逐步提高废水中芳香烃混合物的含量, 直至出水水质稳定, 使反应器内的微生物适应这 3 种芳香族化合物。

(2) C/N 对芳香烃反硝化降解过程的影响 完成反应器中污泥的驯化过程后, 不改变碳源, 而通过改变 NaNO_3 的加入量, 调整反应器进水中 COD 与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的比值 C/N, 并定期取出水样, 分析水中芳香烃和 COD、硝态和亚硝态氮的含量。

(3) 反应器内有机物和硝酸盐的垂直变化 试验运行稳定后, 在连续流条件下分别从反应器不同高度处取出水, 测定出水中 COD、芳香烃、 NO_3^- 、 NO_2^- 浓度, 分析有机物和硝酸盐沿反应器高度的垂直变化。

1.4 测试方法

苯、萘、联苯采用 Waters1525 高效液相色谱仪分析, 进样量为 8 μL , 流动相采用甲醇: 水 = 87:13, 流速 1 mL/min, 检测器为紫外检测器, 测定波长 254 nm。

$\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的分析分别采用酚二磺酸光度和 N -(1-萘基)-乙二胺光度法; COD 的测定采用重铬酸钾法; MLSS 的分析采用标准重量法。

2 结果与讨论

2.1 连续运行过程中 AF 反应器对含芳香烃废水的反硝化降解

为了考察 AF 反应器在长期连续流条件下对芳香烃化合物的反硝化降解效果, 开展了为期 230 d 的连续流试验。在此过程中, 模拟废水以葡萄糖为主要碳源, 变化废水中芳香族化合物的含量, 但反应器进水总有机负荷稳定在 1 000 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 左右。反应器对 COD 降解以及芳香烃的去除情况见图 3、4。

反应器运行初期, 虽然模拟废水中没有加入苯、萘及联苯, 但反应器对 COD 的去除率只有 50%, 且出现污泥大量上浮现象, 故停止反应器运行, 静置 1 d 后再次连续运行。此后, 系统对 COD 去除率逐步

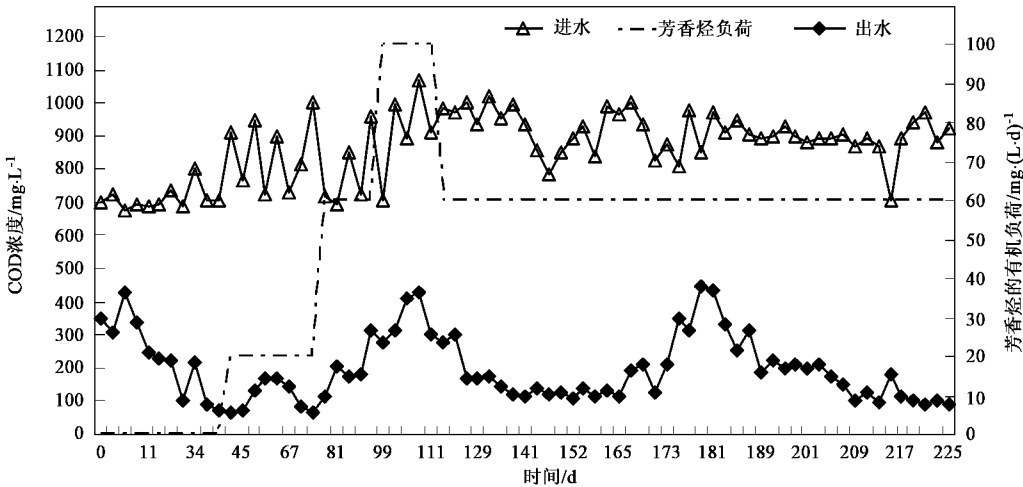


图 3 不同芳香烃负荷下 AF 反应器对 COD 的反硝化降解

Fig.3 Removal of COD at various aromatics organic loadings by the AF reactor under anaerobic denitrifying condition

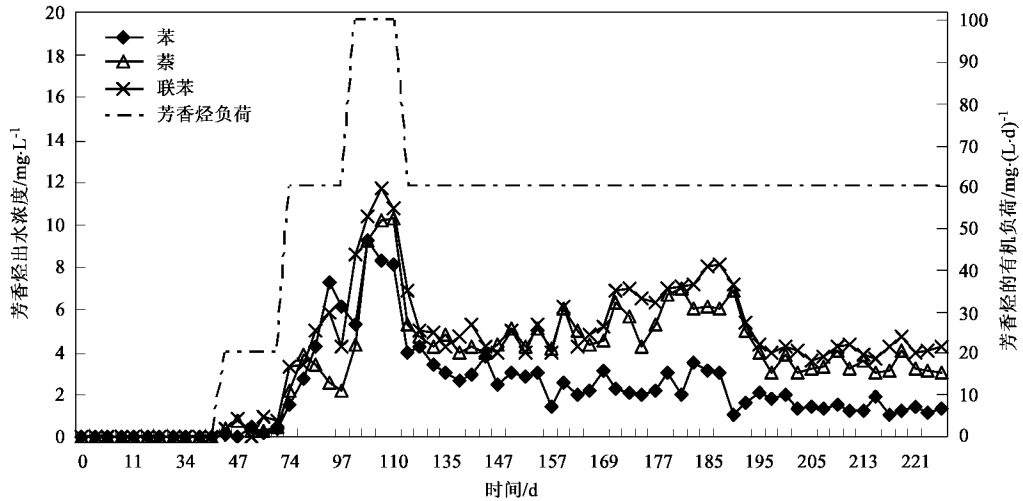


图 4 AF 反应器连续运行过程中对芳香烃的反硝化降解

Fig.4 Degradation of aromatic hydrocarbon under denitrifying condition by the AF reactor operated in continuous mode

提高,并稳定在 91% 左右.运行第 44 d,开始向反应器进水中加入苯、萘及联苯,总浓度共计 20 mg/L,发现出水 COD 浓度略有上升,去除率下降至 79%,运行一段时间后,系统 COD 去除率再次回升到加入芳香族化合之前的水平,而在此期间,3 种芳烃的去除率都较高,为 93%,出水浓度均小于 0.5 mg/L,这可能是因为反应初期,3 种物质的脂溶特性使得污泥的吸附发挥了巨大作用.第 76 d,进水芳香族化合物浓度提高到 60 mg/L,COD 去除率开始出现剧烈波动,但是恢复较快,出水芳香族化合物也呈现持续升高之势.第 98 d,进水芳香族化合物总浓度增加到 100 mg/L 时,出水中 COD 浓度高达 400 mg/L,去除率下降至 60%,出水芳香族化合物浓度继续升高,系

统很难恢复稳定运行.117 d 时,重新调整芳香族化合物的加入量为 60 mg/L,系统出水逐步稳定,出水 COD 浓度为 100 mg/L 左右,去除率稳定在 90%,苯的去除情况很快也趋于稳定,出水中苯的浓度小于 2 mg/L;而萘和联苯由于其结构的特点,相对单环的苯更难降解,其去除率相对较小,出水中的浓度平均为 4 mg/L.

在反硝化降解条件下,反应器在降解废水中有机物的同时,对进水中 NO_3^- 的去除情况如图 5 所示.

1 ~ 140 d 运行期内,进水 NO_3^- -N 浓度维持在 30 mg/L,期间芳香族化合物负荷的变化并没有影响 NO_3^- 的去除,出水中几乎测不出 NO_3^- 和 NO_2^- .第 141 d,开始调整反应器进水 NO_3^- -N 浓度,并改变

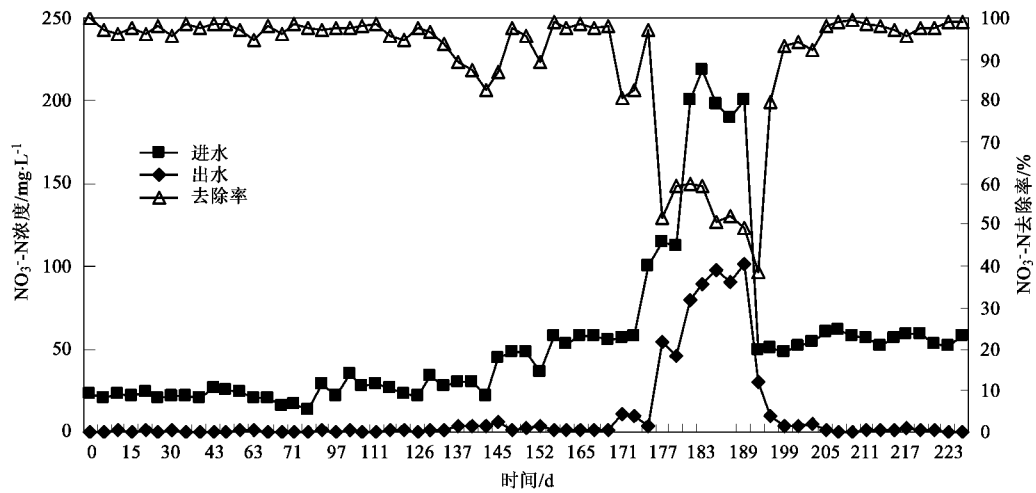


图 5 AF 反应器对 NO₃⁻ 的反硝化去除情况

Fig.5 Removal of NO₃⁻ by the AF reactor under anaerobic denitrifying condition

C/N.当进水 NO₃⁻-N 浓度小于 50 mg/L 时, C/N 为 20 时, NO₃⁻ 去除率较为稳定, 出水中几乎没有残余的 NO₃⁻, 也未检测到 NO₂⁻, 反硝化作用进行比较彻底. 继续增加进水的 NO₃⁻ 浓度, C/N 减小, NO₃⁻ 去除率明显下降, 同时出水出现 NO₂⁻ 累积的现象. 后将反应器调整到 C/N 为 15 条件下, AF 反应器能够充分进行反硝化反应, 且反应器运行稳定.

2.2 碳氮比对芳香族化合物反硝化降解的影响

加入芳香族化合物后, 每次取样同时测定水质中苯、萘和联苯的浓度. 每调整 1 次碳氮比, 出水水质稳定后的水质数据取平均值, 即为不同碳氮比条件下的去除效果值. 其中 COD 以及 3 种芳烃在不同碳氮比条件下, 去除效果见图 6.

从图 6 可以看出, C/N 在 10 ~ 20 的范围内, COD 降解率保持在 80% 以上, 其中当 C/N 为 15 时, 去除率最高, 达到 90%. 而 3 种有机物的去除情况不尽相同. 在反应器运行过程中, 苯始终保持着较高的反硝化降解能力, C/N 对苯的降解影响不是十分显著, 在 C/N 为 5 ~ 30 范围内, 苯的降解率均达到 90%. 而萘和联苯的反硝化降解能力对 C/N 有着明显选择性过程, 表现出显著的波浪形趋势. 在 C/N 为 15 的条件下, 萘和联苯的去除率均达到最大, 分别为 82% 和 78%. 其中, 联苯相对萘不易降解, 去除率相对较小; 当 C/N < 10 和 C/N > 20 的条件下, 联苯的去除率保持在 55% 以下. 从图 6 可以确定反应器运行的最佳 C/N 为 15.

C/N 对反硝化过程中有机物的去除和反硝化程度起着重要的作用. 如果 C/N 过低, 水体中碳源

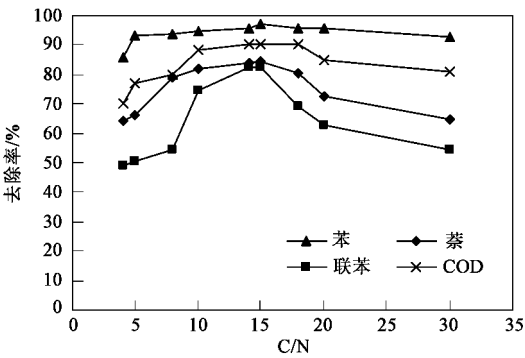


图 6 C/N 对有机物降解的影响

Fig.6 Effect of C/N on the degradation of organic compounds

不够, 不能维持微生物的生长需要, 反硝化过程不能有效进行. 尤其在低的 C/N 时, 污泥呈现的绒细、飘浮性状, 甚至引起污泥上浮, 严重影响反应器的运行. Jiunn 等^[10]认为不同的碳源, C/N 的最低值不同. 使用芳香族化合物作为碳源, 接近完全反硝化(92% ~ 97%)的最低 C/N 高于使用非芳香族化合物(乙酸、葡萄糖、甲醇). 对于非芳香烃碳源, 分子质量越高完全反硝化(97% ~ 100%)所需的最低 C/N 就越高. 李本玉等^[7]利用 USB 反硝化降解苯的实验与本实验基本一致, 即 C/N 约为 15 时, 苯的反硝化降解能力最强. Khursheed 等人^[3]在反硝化降解硝基苯的实验中, 分析了 C/N 对反硝化和产甲烷作用的影响, 高碳氮比情况下, 因为有足量的有机底物, 反硝化产甲烷作用同时存在, 反硝化作用优先进行, 待反硝化降解结束后再发生产甲烷作用; 当 C/N 减小时, 反硝化作用不能彻底进行, 就没有电子提供给产甲烷作用, 故

低 C/N 时没有甲烷的产生. 在本实验中, 可能因为在产甲烷和反硝化条件下, 苯都能够很好地降解, 因此改变 C/N 并没有对苯的降解产生影响; 而萘和联苯在反硝化的条件下比产甲烷的条件下降解能力更强, 因此 2 种有机物的降解存在最佳 C/N.

2.3 反应器不同高度处有机物去除情况

在 C/N 为 15 的稳定运行条件下, 分别从反应器不同的高度处取出水样, 分析反应器对有机物以及硝酸盐浓度的去除过程, 结果如图 7 和图 8 所示.

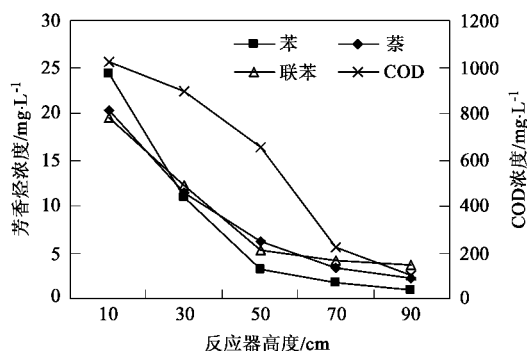


图 7 AF 反应器不同高度处有机物的变化

Fig.7 Changes of the organic compounds along the height of AF reactor

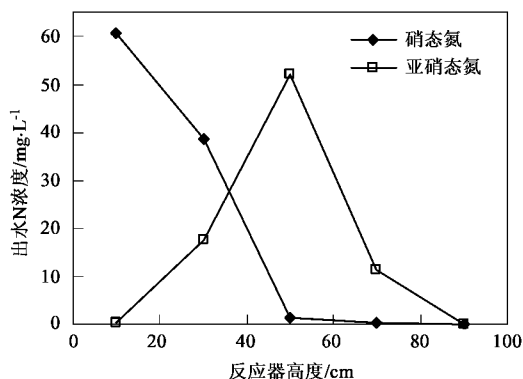


图 8 AF 反应器不同高度处 NO_3^- 和 NO_2^- 的变化

Fig.8 Change of NO_3^- and NO_2^- concentration along the height of AF reactor

从图 7 可以看出, 沿着反应器的高度, 从下到上, 有机物浓度不断减小, 但有机物浓度与反应器高度之间并不呈线性递减关系. 在反应器高度小于 50 cm 处, COD 的去除相对较为缓慢, 而 3 种芳香族化合物的去除则相对较快; 在高度为 50 cm 处, 出水中萘、联苯、苯的去除率已经分别达到 75%、79%、83%, 而 COD 的去除率则为 37%. 而在反应器高度高于 70 cm 处, COD 降解速率有所增加, 芳香族化合物的降解速率则有所下降, 有 77% COD 在此得到去除. 这可能是因为芳香烃有很强的脂溶作用, 在反应

器下部, 由于生物降解和生物吸附共同作用, 使芳香族化合物得到迅速去除, 烃的去除不仅包括生物降解还包括生物吸附作用, 因此有机物去除速率较快, 同时因为反应器下部芳烃含量相对较高, 芳烃对生物的抑制作用致使 COD 降解速率相对较小.

从图 8 反应器不同高度处 NO_3^- 的转化情况可以发现, 随着水流的推动作用, NO_3^- 沿着反应器高度不断下降, 并转化成 NO_2^- . 在反应器高度为 50 cm 处, NO_3^- 完全转化为 NO_2^- , 使 NO_2^- 浓度达到峰值, 此后 NO_2^- 浓度下降, 在反应器高度为 70 cm 时, NO_2^- 也完全转化.

3 结论

(1) AF 反应器连续流运行及反硝化条件下, 对废水中几种典型芳香族化合物具有良好地去除效果, 当进水 COD 浓度为 1 000 mg/L, 苯、联苯和萘浓度为 60 mg/L 时, 出水 COD 去除率可达到 90%, 芳香族化合物的去除率可达到 83%.

(2) 在反硝化条件下, 苯比萘和联苯更易于降解.

(3) 在 C/N 为 5~30 范围内, 苯的降解率均达到 90%, C/N 对苯的降解没有明显影响; COD、萘和联苯去除率受 C/N 影响较大, C/N 为 15 时, COD、萘和联苯去除率最大, 分别为 90%、78% 和 82%.

参考文献:

- [1] 孙艳, 钱世钧. 芳香族化合物生物降解的研究进展[J]. 生物工程进展, 2001, 21(1): 42~46.
- [2] 饶佳家, 霍丹群, 陈炳灿, 等. 芳香族化合物的生物降解途径[J]. 化工环保, 2004, 24(5): 323~326.
- [3] Khurshed K, Gupta S K. Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying condition[J]. Water Research, 2003, 37: 2953~2959.
- [4] Karl J R, Stuart E S. Anaerobic biodegradation of naphthalene, phenanthrene, and biphenyl by a denitrifying enrichment culture[J]. Water Research, 2001, 35(1): 291~299.
- [5] Karl J R, Joanne C C S, Robert A S, et al. Anaerobic naphthalene degradation by microbial pure cultures under nitrate-reducing condition[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(4): 1595~1601.
- [6] Roberto A, Laura P, Jose L M, et al. Anaerobic PAH degradation in soil by a mixed bacterial consortium under denitrifying condition[J]. Chemosphere, 2005, 60: 1231~1236.
- [7] 李本玉, 顾国维, 李咏梅. 利用缺氧反硝化去除苯的试验研究[J]. 工业给排水, 2005, 31(3): 51~54.
- [8] 王怡, 彭党聪. USB 反应器进行生物反硝化的研究现状和应用前景[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(8): 72~75.
- [9] 李燕城. 水处理实验技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997. 188~189.
- [10] Jiunn J H, Ju S. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough[J]. Bioresource Technology, 1995, 54: 45~51.