

EGSB 反应器处理含氯苯有机废水的试验研究

王妍春, 左剑恶, 肖晶华(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:在间歇条件下, 针对未接触和接触过氯苯的颗粒污泥, 研究了氯苯对它们产甲烷活性的抑制及恢复; 在动态条件下, 研究了 EGSB 反应器处理含氯苯有机废水的情况。结果表明, 不同浓度的氯苯均会对未接触氯苯的颗粒污泥的活性产生抑制; 而接触过氯苯的颗粒污泥具有一定适应能力, 只有氯苯浓度为 100 mg/L 时才有较明显抑制。在动态运行过程中, 进水氯苯浓度为 10 ~ 50 mg/L, 前 65 天出水氯苯浓度均低于 7 mg/L, 66 d 后出水氯苯浓度突增至 25 mg/L 以上, 停止投加氯苯后, 出水氯苯浓度在 3.4 ~ 38.32 mg/L 之间无规律波动, 说明反应器内颗粒污泥对氯苯有较强吸附, 生物降解作用不明显。

关键词:EGSB 反应器; 颗粒污泥; 含氯苯有机废水处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)02-05-0116

Experimental Study on the Treatment of Organic Wastewater Containing Chlorobenzene by Using an EGSB Reactor

Wang Yanchun, Zuo Jian'e, Xiao Jinghua(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, the study on the inhibition and recovery of the methanogenic activity of the granular sludge which uncontacted and contacted with chlorobenzene caused by chlorobenzene, and the study of the treatment of organic wastewater containing chlorobenzene by using an EGSB reactor were conducted. The results showed that the activity of the granular sludge which had not contacted with chlorobenzene would be inhibited by different concentrations chlorobenzene; but for the granular sludge which had contacted with chlorobenzene, its activity would be inhibited only by higher concentration (100 mg/L) chlorobenzene. Using EGSB reactor to treat organic wastewater containing chlorobenzene, when the influent chlorobenzene concentration was about 10 ~ 50 mg/L, the effluent concentration was lower than 7 mg/L before 65 days, but after the 66th day, the effluent concentration suddenly reached above 25 mg/L, and after stopping adding chlorobenzene, the effluent chlorobenzene concentration was between 3.4 ~ 38.32 mg/L, this showed that the high chlorobenzene removal efficiency was mainly due to the strong adsorption by granular sludge, and the biological degradation of chlorobenzene was not obvious.

Key words: EGSB reactor; granular sludge; treatment of organic wastewater containing chlorobenzene

氯代芳香族化合物是一类在农业、工业和医药等方面广泛应用的化学物质, 可作为溶剂、杀虫剂、增塑剂等^[1]。这类化合物毒性较大且难于生物降解, 被许多国家列为优先控制污染物。氯苯(chlorobenzene, CB)是其中的一种, 国内外对其降解情况进行了研究^[2~6], 但对其在厌氧条件下的生物降解的研究较少。本文首先研究了不同浓度 CB 对未接触过 CB 的颗粒污泥产甲烷活性的抑制及恢复, 接着进行了动态条件下 EGSB 反应器处理含 CB 有机废水的试验研究, 还研究了不同浓度 CB 对接触过 CB 的颗粒污泥的产甲烷活性的抑制及恢复。

1 试验装置、材料和方法

1.1 试验装置

(1) 间歇试验装置 间歇试验装置如图 1 所示, 将装有水样和颗粒污泥的锥形瓶放入水浴锅(35 ± 1 °C)内, 所产生的沼气通过装有 2 mol/L NaOH 的饱和 NaCl 溶液的史式发酵管进行计量。

(2) 动态试验装置 动态试验采用水浴夹套式厌氧反应器, 试验装置及工艺流程如图 2

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金; 清华大学环境科学与工程研究院基础研究基金

作者简介: 王妍春(1972~), 女, 硕士研究生。

收稿日期: 2002-04-12; 修订日期: 2002-06-04

所示^[7],所有进、出水管及循环水管为聚四氟乙烯管,反应器和进水箱均为有机玻璃制成,目的是防止对废水中 CB 的吸附。

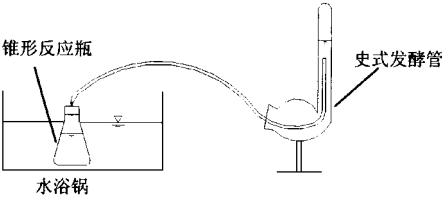
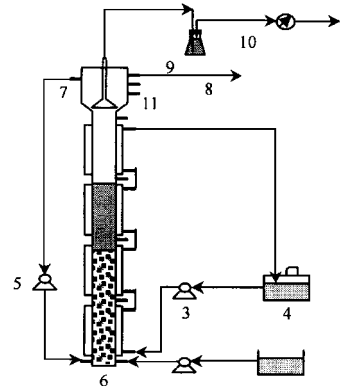


图 1 间歇试验装置图
Fig.1 Equipments for batch experiment



1.进水泵 2.进水箱 3.热水循环泵 4.水浴锅 5.出水循环泵 6. EGSB 反应器 7.三相分离器 8.出水 9.水封 10.湿式气体流量计 11.取样口

图 2 动态试验的装置及工艺流程图

Fig.2 Equipments and process flow chart for continuous experiment

1.2 试验用水

(1) 间歇试验用水 采用人工配水,以葡萄糖为有机基质, COD 浓度为 5000 mg/L,并按 COD:N:P=200:5:1 加入尿素和磷酸二氢钾,相应地加入 0、10、50、100 mg/L 的氯苯,并用 NaHCO₃ 调节 pH 至 7.2 左右。

(2) 动态试验用水 采用人工配水,即在自来水中按 COD:N:P=200:5:1 加入葡萄糖、尿素和磷酸二氢钾,同时加入氯苯、微量元素和酵母膏,并加入适量 Na₂CO₃ 以维持反应器内 pH 为 6.8~7.2。

1.3 试验所用颗粒污泥

试验中所用的未接触过 CB 的颗粒污泥取自实验室另一处理葡萄糖自配水的 EGSB 反应器^[8],接触 CB 后的颗粒污泥取自动态条件下

运行 67d 后处理含氯苯有机废水的 EGSB 反应器,而 EGSB 反应器的接种污泥取自某处理金霉素废水的生产性 UASB 反应器^[7]。

1.4 主要分析项目

COD 测定:TL-1A 型污水 COD 速测仪; pH 值:TPX-90ipH 计;悬浮固体(SS)和挥发性悬浮固体(VSS):标准重量法^[9]; CB 浓度:气相色谱顶空法,气相色谱仪:1490GC 火焰离子化检测器(惠普上海分析仪器有限公司);柱型:2m×2mm 不锈钢柱,涂 10% TS-101(相当于 OV-101)(济南天正精细化工研究所),TS-800 酸洗硅烷化担体,80~100 目;柱温:150℃;检测器温度:180℃;进样器温度:180℃;顶空条件:常压顶空,顶空体积 40 mL,液体量 10 mL,顶空温度 70℃,平衡时间 30 min。

2 试验结果及讨论

2.1 CB 对未接触过 CB 的厌氧颗粒污泥产甲烷活性的抑制及恢复

试验共进行了 4d,包括 1d 的抑制性试验和 3d 的活性恢复试验,所得试验结果分别如图 3 和 4 所示。其中第 1 天的抑制性试验是指在加有颗粒污泥的反应瓶中,加入以葡萄糖为有机基质的营养液,同时还加入不同浓度的 CB;随后 3d 的恢复性试验,则是指将前 1 天反应瓶中的上清液排出后,再加入营养液,营养液中不再加入 CB。

(1) 污泥浓度为 2g/L 时的试验结果 图 3 所示为污泥浓度(VSS)为 2g/L 时,不同 CB 浓度下颗粒污泥在 4d 内的每日累积产甲烷量。从图中可以看出,在第 1 天的抑制性试验中,随着反应瓶中 CB 浓度的增加,对应反应瓶中总累积甲烷产量是依次递减的,这说明水样中加入 CB 后,污泥的活性会受到不同程度的影响。

在第 2 天的活性恢复试验中,接触过 10 mg/L CB 的污泥的活性得到了恢复;接触过 50 mg/L CB 的污泥的活性在初期受到了一定程度的抑制,但在后期其活性逐渐恢复,到第 2 天试验结束时,其产甲烷量与未加 CB 的仅略有差别;而接触过 100 mg/L CB 的污泥的活性基本未恢复,其甲烷产量仍与第 1 天有 CB 时一样。

第 3 天的活性恢复试验结果与第 2 天基本相同,接触过 100 mg/L CB 的污泥的活性仍没有恢复.第 4 天的试验结果表明接触过 100 mg/L CB 的污泥活性仍未恢复.

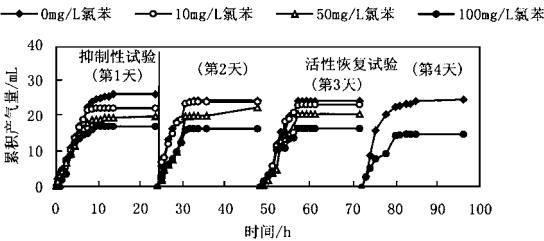


图 3 CB 对未接触过 CB 的颗粒污泥的活性抑制及恢复试验(污泥浓度为 2g/L)

Fig. 3 Inhibition and recovery of CB to the methanogenic activity of granular sludge uncontacted with CB (sludge concentration was 2g/L VSS)

(2) 污泥浓度为 6g/L 时的试验结果 图 4 所示为污泥浓度为 6g/L 时,不同 CB 浓度下颗粒污泥在 4d 内的日累积产甲烷量.可看出,在第 1 天的抑制性试验中,加有 10 mg/L CB 的污泥的活性几乎未受抑制,加有 50 mg/L CB 的污泥仅受到轻微抑制,而加有 100 mg/L CB 的污泥的累积产甲烷量仍较低.这说明在污泥浓度较高时,CB 同样会使颗粒污泥的活性受到不同程度的影响.

随后 3d 的活性恢复试验表明,接触过 100 mg/L CB 的污泥的活性未能恢复.

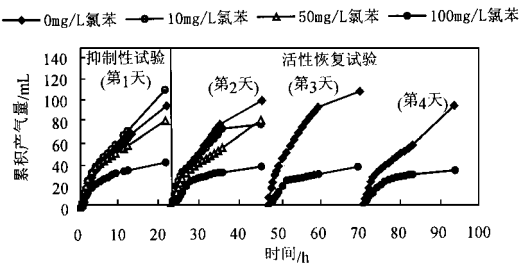


图 4 CB 对未接触过 CB 的颗粒污泥的活性抑制及恢复试验(污泥浓度为 6g/L)

Fig. 4 Inhibition and recovery of CB to the methanogenic activity of granular sludge uncontacted with CB (sludge concentration was 6g/L)

(3) 结果讨论 将上述 2 组试验的结果对比,可以发现:①污泥浓度为 2g/L 或 6g/L 时,

不同浓度的 CB 对颗粒污泥的产甲烷活性都有一定的抑制,CB 浓度越高,抑制程度越严重;污泥浓度低,污泥活性受抑制的程度更明显;②进水中不再投加 CB 后的活性恢复试验中,在第 1 天接触过浓度为 10 mg/L 和 50 mg/L CB 的污泥,其活性较易恢复;而接触过 100 mg/L CB 的污泥,其活性经过 3 天仍不能恢复.

2.2 动态运行的 EGSB 反应器处理含 CB 有机废水的试验及结果

从上述结果可知,高浓度 CB 对未接触过 CB 的颗粒污泥具有较强的不可逆抑制作用,而低浓度 CB 经短期接触后对颗粒污泥所产生的抑制作用不明显,且较易恢复.随后利用已经连续运行 229d 的处理葡萄糖自配水的 EGSB 反应器在动态条件下处理含低浓度 CB 的有机废水,主要考察在连续运行条件下,长期接触 CB 对 EGSB 反应器运行的影响,同时也希望培养出能在厌氧条件下降解 CB 的微生物.

处理含 CB 有机废水的动态试验共进行了 70d,进水中 CB 的浓度从 10 mg/L 逐步提高到 50 mg/L,反应器进出水中 CB 浓度的变化情况如图 5 所示.

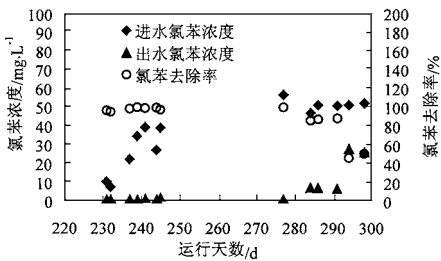


图 5 反应器进出水 CB 浓度及 CB 去除率的变化(投加 CB 期)

Fig. 5 Performance of EGSB reactor treating organic wastewater containing CB

在反应器运行前 8 天,进水中 CB 浓度平均为 8.86 mg/L,反应器出水中 CB 的浓度为 0.4 mg/L 左右,去除率高达 94% 以上.这一阶段,反应器的进水流量约为 7.26 L/d,回流比为 18.5:1.由于反应器运行没有出现任何异常现象,因此决定从第 9 天开始将进水中 CB 浓度增加至 30 mg/L 左右.这种条件下共运行了 9d,进水 CB 平均浓度达 32.2 mg/L,进水流量不变.

CB 浓度增加后,反应器仍然正常运行,出水中 CB 浓度平均只有 0.66 mg/L.因此,在第 16 天时将进水 CB 浓度提高至 50 mg/L 左右.

此后至第 70 天,反应器的进水 CB 浓度一直维持在 50 mg/L 左右,最高时为 56.24 mg/L,反应器进水流量仍不变.在前 32 天,出水中 CB 浓度仍然非常低,为 0.54 mg/L 左右,去除率均在 98 % 以上,最高时竟达 99 %,因此怀疑出水从反应器出水口流出后在流经一段较长(约 2 m)的出水聚四氟乙烯管的过程中,有部分的 CB 会由于与空气接触而流失,所以从第 50 天起,从反应器内部三相分离器的上部取水样进行测量,测得 CB 浓度为 6.71 mg/L.此后将这样测得的 CB 浓度作为出水浓度,由此计算得到的 CB 去除率下降了,平均为 86.3 %.反应器运行至第 65 天,CB 去除效果一直较平稳,去除率维持在 86 % 左右.直到第 66 天,反应器三相分离器上部水中 CB 的浓度突然增加至 27.62 mg/L,此后连续 5 天,CB 浓度一直维持在 25 mg/L 以上,与此同时,出水中 COD 浓度值也有所上升,三相分离器上部也开始出现一些絮状污泥,并且絮状污泥量还随着运行时间的增加而逐渐增加.为了避免 CB 对整个体系造成更大的伤害,因此从第 71 天起停止向进水中加入氯苯,反应器的运行进入活性恢复期(即停止投加 CB 期).

从第 71 天开始,停止向进水中加入 CB,只以葡萄糖为基质,这样一直持续到第 139 天,称之为停止投加 CB 期.运行至第 93 天时,反应器内较多颗粒污泥开始解体,并上升至三相分离器上部;到第 97 天,颗粒解体现象加重,三相分离器上部充满了絮状污泥;此后,每隔一段时间便会出现污泥解体的现象.从第 71 天至第 96 天,反应器的进水流量维持 7.74 L/d 左右;从第 97 天起,进水流量提高到约 15.9 L/d.到试验结束时,反应器出水中仍残留有一定浓度的 CB.图 6 所示为整个停止投加 CB 期反应器出水中 CB 浓度的变化情况,可见,出水中 CB 浓度时高时低,最高为 38.32 mg/L,最低仅 3.4 mg/L.笔者认为,这可能与颗粒污泥的不定期解体有关,当有大量颗粒污泥解体时,存留在颗粒污泥中

的 CB 会被释放出来,导致出水中 CB 浓度增高;而当只有少量颗粒污泥解体时,出水中的 CB 浓度就会较低.根据上述现象,笔者认为 EGSB 反应器内的颗粒污泥对 CB 的去除可能是吸附作用占主导,生物降解的作用不明显.在投加 CB 期,反应器对 CB 具有较高的去除率,可能是由于颗粒污泥一直在吸附 CB;而当吸附饱和后并开始泄露时,出水中的 CB 浓度就突然增大.停止投加 CB 后,一方面由于颗粒污泥开始解吸,因此出水中始终存在着一定浓度的 CB;而且,当较多颗粒污泥不定期集中解体时,会导致出水中 CB 浓度不定期地突然升高.

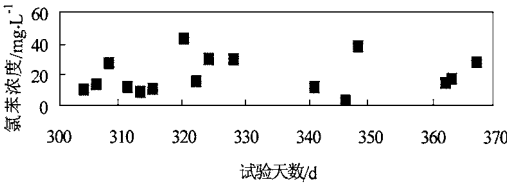


图 6 反应器出水 CB 浓度的变化(停止投加 CB 期)
Fig. 6 Effluent CB concentration of EGSB reactor during recovery operation

2.3 CB 对接触过 CB 的颗粒污泥的抑制及活性恢复试验

与 2.1 中所述试验相同,试验共 4 d,包括第 1 天的抑制性试验和随后 3 d 的活性恢复试验,试验结果分别如图 7 和图 8 所示.

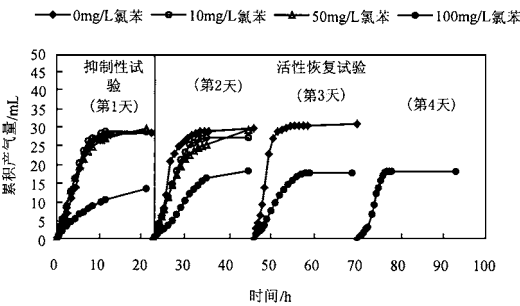


图 7 CB 对接触过 CB 的颗粒污泥的活性抑制及恢复试验(污泥浓度为 2g/L 时)

Fig. 7 Inhibition and recovery of CB to the methanogenic activity of granular sludge contacted with CB (sludge concentration was 2 g/L VSS)

(1) 污泥浓度 2g/L 时的试验结果 图 7 所示为污泥浓度为 2g/L 时的试验结果.可以看出,对于加有 10 mg/L 和 50 mg/L CB 的反应瓶

中的颗粒污泥,其产甲烷活性在抑制性试验及后续的活性恢复试验中,都与未加 CB 的颗粒污泥的基本相同;但是加有 100 mg/L CB 的反应瓶中污泥的产甲烷活性仍然很低,在第 2 天的活性恢复试验中,其活性略有恢复,22.25h 后其甲烷产量达到了 18.5 mL,但与未加 CB 的对照瓶 29.9 mL 的甲烷产量相比,还有较大差距.

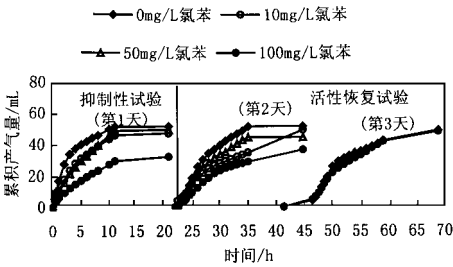


图 8 CB 对接触过 CB 的颗粒污泥的活性抑制及恢复试验 (污泥浓度为 6g/L 时)

Fig. 8 Inhibition and recovery of CB to the methanogenic activity of granular sludge contacted with CB (sludge concentration was 6g/L VSS)

在随后第 3 天和第 4 天的活性恢复试验中,加有 100 mg/L CB 反应瓶中颗粒污泥的产甲烷量没有进一步提高,可以认为,对于接触过 CB 的颗粒污泥,100 mg/L 的 CB 对其产甲烷活性具有较强的抑制,且其活性不易恢复.

(2) 污泥浓度为 6g/L 时的试验结果 从图 8 可看出,污泥浓度为 6g/L 时,10 mg/L 和 50 mg/L 的 CB,对接触过 CB 的颗粒污泥的活性同样没有明显的抑制作用,不管是在抑制性试验还是在随后的活性恢复试验中,二者的甲烷产量与对照反应瓶的甲烷产量都相差无几.而 100 mg/L 的 CB,对颗粒污泥的产甲烷活性仍有较明显的抑制;但与污泥浓度为 2g/L 不同的是,在后续的活性恢复试验中,受 100 mg/L CB 抑制后的颗粒污泥的活性恢复较快,到第 3 天时,其甲烷产量几乎与对照反应瓶的相同.

(3) 结果讨论 将上述 2 组试验结果对比发现: ①对于接触过 CB 的颗粒污泥,10 mg/L 和 50 mg/L 的 CB 基本上不会对颗粒污泥的产甲烷活性造成抑制,但 100 mg/L 的 CB 仍有较明显的抑制作用; ②进水中不再加入 CB 后,在第 1 天接触过 10 mg/L 和 50 mg/L CB 的颗粒污

泥的活性都能较好恢复;接触过 100 mg/L CB 的颗粒污泥,其活性也有一定程度的恢复,且污泥浓度越高,污泥活性恢复的程度越好.

由此可知,在进水中加入低浓度 CB 并经过 67d 的动态连续运行后,EGSB 反应器中的颗粒污泥对 CB 具有了一定程度的适应能力.

3 结论

(1) 对未接触过 CB 的厌氧颗粒污泥,不同浓度的 CB 均会对其产甲烷活性产生抑制作用,且氯苯浓度越高,抑制作用越强;短暂接触过 10 mg/L 和 50 mg/L CB 的颗粒污泥,其产甲烷活性较易恢复,而短暂接触过 100 mg/L CB 的颗粒污泥,其活性较难恢复;

(2) 在本文中所述的动态试验条件下,利用 EGSB 反应器处理含氯苯有机废水时,生物降解作用不明显,CB 的去除主要是由于颗粒污泥对 CB 的吸附作用;

(3) 在进水中加入低浓度 CB 并经过 67d 的动态连续运行后,EGSB 反应器中的颗粒污泥对 CB 具有了一定程度的适应能力,低浓度 (10 mg/L 和 50 mg/L) 的 CB 对其产甲烷活性基本没有抑制作用,而 100 mg/L 的 CB 仍会抑制其产甲烷活性,但进水中不再加入 CB 后其活性有恢复的趋势.

参考文献:

- 1 中国大百科全书总编辑委员会化学编辑委员会. 中国大百科全书 (化学). 北京: 中国大百科全书出版社, 1989. 1019 ~ 1024.
- 2 赵忠宪等. 几种氯苯对模拟氧化塘系统生物群落的影响. 生态学报, 1996, 16(5): 484 ~ 489.
- 3 Bhattacharya et al. Fate of selected RCRA compounds in a pilot-scale activated sludge system. Wat. Envir. Res., 1996, 68: 260 ~ 269.
- 4 Xu Fei Wu et al. Removal of organochlorine compounds in an upflow flocculated algae photobioreactor. Wat. Sci. Tech., 1991, 24(5): 221 ~ 232.
- 5 Narayanan et al. Anaerobic treatment of volatile and semivolatile organic compounds in municipal wastewater. Water Environment Research, 1995, 67(1): 46 ~ 56.
- 6 Narayanan et al. Treatment of VOCs in high strength wastes using an anaerobic expanded bed GAC reactor. Wat. Res., 1993, 27(1): 181 ~ 194.
- 7 左剑恶, 王妍春, 陈浩等. EGSB 反应器的启动运行研究. 给水排水, 2001, 27(3): 26 ~ 30.
- 8 左剑恶, 王妍春等. 膨胀颗粒污泥床 (EGSB) 反应器处理高浓度自配水的试验研究. 中国沼气, 2001, 19(2): 8 ~ 11.
- 9 国家环境保护局. 水与废水检测分析方法 (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 107 ~ 108.