

微压流化式复合生物、器处理含酚废水效能的研究

李广柱^{1,2}, 刘淼^{1*}, 刘南¹, 陈嵩岳¹, 万政钰¹, 王禹¹

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130012; 2. 吉林省环境监测中心站, 长春 130011)

摘要:通过连续动态试验,对新型微压流化式复合生物反应器(MP-FHBR)处理模拟苯酚废水的效能进行研究.结果表明,MP-FHBR的COD容积负荷可达 $4.86\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 、苯酚容积负荷可达 $1.96\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,出水COD低于 200 mg/L 、出水苯酚浓度低于 1 mg/L ,COD和苯酚去除率分别达到90%和99%以上.当苯酚容积负荷达到 $2.04\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,苯酚在反应器中逐渐累积,反应器内微生物的TTC-比脱氢酶活性下降.当MP-FHBR进水苯酚浓度为 800 mg/L 时,最佳水力停留时间为 $9\sim 10\text{ h}$.水力负荷对反应器沉淀池的泥水分离效果影响较大,限制了反应器的进水量,所以MP-FHBR主要适用于处理较高浓度的含酚废水.

关键词:复合生物反应器;流化;苯酚;效能

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)10-2344-05

Efficiency of Micro-pressurized Fluidized Hybrid Biological Reactor for Treating Phenolic Wastewater

LI Guang-zhu^{1,2}, LIU Miao¹, LIU Nan¹, CHEN Song-yue¹, WAN Zheng-yu¹, WANG Yu¹

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. Environmental Monitoring Center Station of Jilin Province, Changchun 130011, China)

Abstract: A dynamic experiment was conducted continuously to study the efficiency of the new micro-pressurized fluidized hybrid biological reactor (MP-FHBR) for treating artificial phenolic wastewater. The experimental results showed that the COD volumetric loading and phenolic volumetric loading of MP-FHBR could reach $4.86\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ and $1.96\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ respectively; effluent COD was lower than 200 mg/L ; phenol concentrations of effluent were lower than 1 mg/L ; removal rates of COD and phenol reached 90% and 99% above respectively. When volumetric loading of phenol in MP-FHBR reached $2.04\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, phenol will accumulate gradually in the reactor along with the reactor running, and specific TTC-dehydrogenase activity of microbe in the reactor declines. When phenol concentration of influent was 800 mg/L , the optimum HRT was $9\sim 10\text{ h}$. Because of the influence of hydraulic loading on the settling performance of sedimentation tank of the reactor, MP-FHBR was superior to treating higher-concentration phenolic wastewater.

Key words: hybrid biological reactor; fluidized; phenol; efficiency

复合生物反应器是将悬浮生物载体引入到活性污泥法系统中,从而构成活性污泥、生物膜复合污水处理系统,与传统活性污泥法相比主要优点有:系统内的生物量大^[1,2];具有同步脱氮、除磷的效果^[3~7];可充分发挥活性污泥法、生物膜法各自工艺的优势,使得生物反应器在去除有机污染方面更为有效^[8~11].

微压流化式复合生物反应器(MP-FHBR)是以降低工业废水处理的投资和运行成本、提高运行稳定性为目的,设计的一种新型复合生物反应器.其主要特点有:①在反应器的构造上,MP-FHBR通过对活性污泥反应器曝气系统的改进及采用微压式设计,使反应器内固、液、气三相体系的流态发生变化,增加了氧传质时间,提高了反应器氧传质效率.另外,MP-FHBR采用封闭式设计有利于废气的收集,减少废气带来的二次污染.②在反应器的运行上,采用了连续进水、出水的流化式设计,这一方面有利于

反应器连续、自动运行,减少操控的难度;另一方面,不同的运行方式还可以改变反应器处理废水的过程和效果.③MP-FHBR采用了自制的悬浮生物载体(填料).

苯酚是造纸、炼油、塑料、农药、医药合成等行业生产的原料或中间体,是工业排放废水中主要的有害污染物组成成分.美国环保局和我国都将苯酚列入有毒污染物名单^[12].本研究在实验室中利用苯酚配置模拟工业废水,通过连续动态试验,对MP-FHBR处理含酚废水的效能进行研究.

1 材料与方法

1.1 试验装置及运行

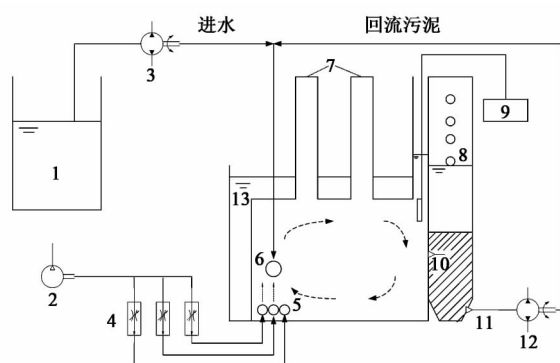
收稿日期:2009-12-18;修订日期:2010-03-15

基金项目:吉林省科技发展项目(20060406-1)

作者简介:李广柱(1978~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术和环境监测, E-mail:lgzhuolin@126.com

* 通讯联系人, E-mail: liumiao1525@yahoo.com

MP-FHBR 工艺流程如图 1 所示,反应器采用有机玻璃制成,按功能划分可分为反应池和沉淀池.反应池体积 180 L,右下方设有 3 根穿孔曝气管,通过恒温水浴控制温度在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,反应池中污泥量控制在 $3\,500 \sim 4\,000\text{ mg/L}$,填料(生物载体)体积填充比为 20%.进水流量通过蠕动泵控制,当反应池开始进水时,反应池和沉淀池之间就会出现压力差,反应池内的泥水混合物通过反应池出水孔进入沉淀池.泥水混合物在沉淀池中被分离,污泥通过循环泵连续回流,回流污泥与进水汇合后,经进水口进入反应池,污泥回流量与进水量的比为 50:1,出水经沉淀池上部的出水口排出,工艺过程连续自动运行.



1. 水箱; 2. 进水泵; 3. 蠕动泵; 4. 转子流量计; 5. 穿孔曝气管; 6. 进水口; 7. 采样口; 8. 出水口; 9. 溶解氧仪; 10. 反应池出水孔; 11. 出水口; 12. 循环泵; 13. 恒温水浴

图 1 MP-FHBR 试验装置工艺流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of MP-FHBR equipment

反应器 24 h 连续运行,共运行 180 d,分为 2 个阶段.第 1 阶段将进水量控制在 18 L/h,进水苯酚浓度逐步由 200 mg/L 提高到 850 mg/L [苯酚容积负荷由 $0.72\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 逐步提高到 $2.04\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$], COD 容积负荷也相应地由 $1.43\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 提高到 $5.14\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,每种容积负荷条件下,反应器至少运行 5 d,以考察反应器容积负荷对出水水质及微生物 TTC-比脱氢酶活性的影响,并研究 MP-FHBR 在高负荷条件下运行时苯酚的去除、循环及累积过程.第 2 阶段通过改变进水量,来研究水力负荷对反应器沉淀池泥水分离效果的影响,以及水力停留时间(HRT)与苯酚去除率的关系.

1.2 试验用水

模拟废水的主碳源是苯酚,以淀粉为辅助碳源,浓度为 100 mg/L ,营养物平衡按 $\text{BOD}_5:\text{N}:\text{P} = 100:5:1$ 投加,以氯化氨、磷酸氢钾、磷酸二氢钾来配制

N、P、K 营养物质,每 L 模拟废水中加入 10 mL 微量元素溶液,用 Na_2CO_3 调节 pH 在 $7 \sim 7.5$ 之间.

微量元素溶液组成为 (g/L): $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3.0, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.0, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.5, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.02, H_3BO_3 0.01, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.01.

1.3 微生物的驯化与静态试验

试验所用接种活性污泥取自某污水处理厂的曝气池回流污泥,将接种污泥与生物载体一起投入到培养装置中进行污泥的驯化及生物载体的挂膜过程.培养装置采用间歇运行的方式,每天运行 2 个周期.驯化废水 COD 控制在 800 mg/L 左右,其中有机物先以淀粉为主,加入少量苯酚,然后逐步提高入水中的苯酚含量,降低淀粉含量,直至以苯酚为唯一碳源.经驯化培养后,镜检显示生物载体上已经有微生物附着.

通过静态试验考察苯酚浓度对本试验所用微生物降解苯酚性能的影响.将经驯化的微生物加入到 4 L 的广口瓶中.控制微生物浓度在 $3\,500 \sim 4\,000\text{ mg/L}$,温度 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$,溶解氧(DO) $2.0 \sim 3.0\text{ mg/L}$.采用瞬时进水,进水中的淀粉浓度、营养物平衡和 pH 均与 MP-FHBR 相同,初始苯酚浓度分别控制在 200、300、350、400、600 和 800 mg/L .每种初始苯酚浓度条件下运行一个周期,每小时对苯酚浓度进行 1 次检测.

1.4 分析项目和检测方法

苯酚:4-氨基安替比林分光光度法^[13];脱氢酶活性:TTC-脱氢酶活性检测法^[14];溶解氧:Thermo 810A 型溶解氧仪;pH:Thermo Orion 828 型 pH 计;COD、SS、MLSS、SV 均采用国家规定的标准方法^[13].

2 结果与讨论

2.1 静态试验

如图 2 所示,静态试验中微生物降解苯酚的过程,先后经历缓慢降解期和快速降解期 2 个阶段.在苯酚浓度高于 200 mg/L 时,苯酚降解缓慢;而当苯酚浓度下降到 $150 \sim 200\text{ mg/L}$ 时,苯酚迅速被降解.初始苯酚浓度越高,缓慢降解期越长,并且在缓慢降解期内,苯酚的降解速度也更慢.这表明,随着苯酚浓度的增加苯酚对本试验所用微生物的抑制作用增强,并且当苯酚浓度 $> 400\text{ mg/L}$ 时,抑制作用显著增强.

2.2 MP-FHBR 容积负荷对出水水质的影响

由图 3 可知,当苯酚容积负荷为 $0.72 \sim 1.96$

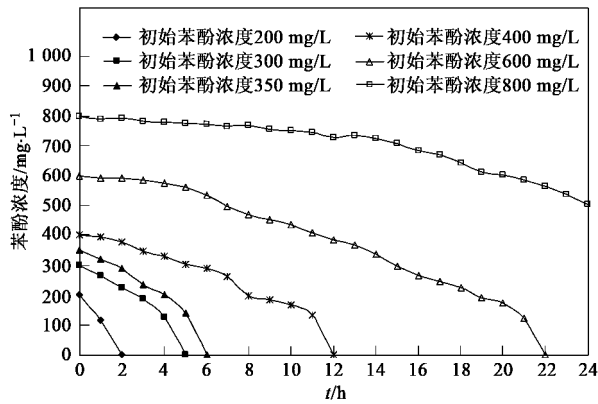


图2 不同苯酚浓度下的降解过程

Fig.2 Phenol biodegradation of different concentrations

$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,反应器运行稳定,出水苯酚浓度变化不大,均小于 1 mg/L . 而当苯酚容积负荷达到 $2.04 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 后,出水苯酚浓度明显提高,随着反应器的运行,苯酚在反应器中逐渐累积. 由图4可知,当反应器在 COD 容积负荷低于 $3.43 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 条件下运行时,出水 COD $< 50 \text{ mg/L}$,苯酚基本上被完全降解;COD 容积负荷在 $3.43 \sim 4.86 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,出水 COD 在 $60 \sim 230 \text{ mg/L}$ 之间,而此时出水中的苯酚浓度 $< 1 \text{ mg/L}$,说明出水中含有苯酚降解的中间产物;当 COD 容积负荷达到 $5.14 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 后,随着出水中的苯酚浓度的增加,出水 COD 明显升高.

2.3 容积负荷对微生物活性的影响

微生物脱氢酶是微生物降解有机污染物,获得能量的必需酶. 生物体的脱氢酶活性 (dehydrogenase activity, DHA) 在很大程度上反映了生物体的活性

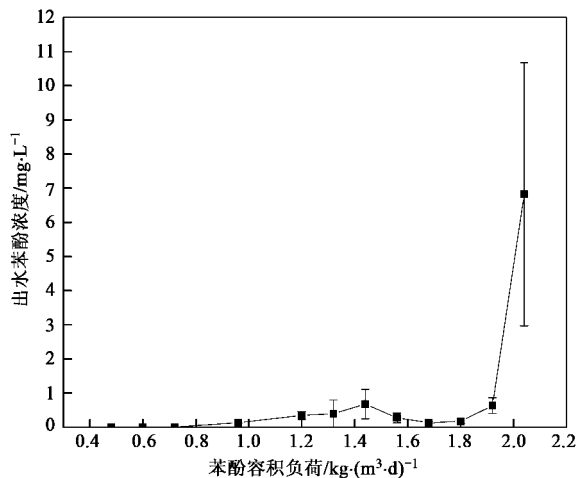


图3 苯酚容积负荷与出水苯酚浓度的关系

Fig.3 Relation between phenol volumetric loading and phenol concentration of effluent

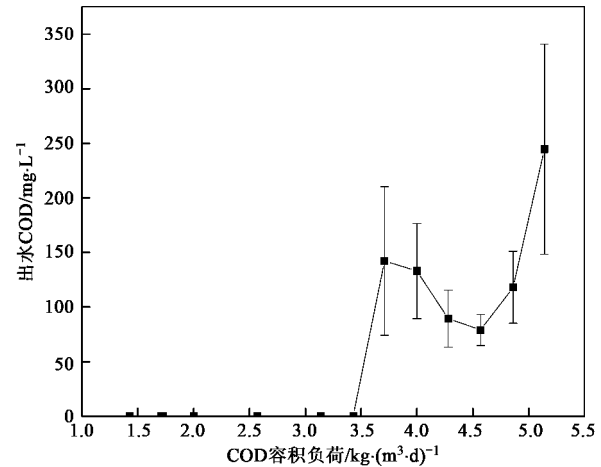


图4 COD 容积负荷与出水 COD 浓度的关系

Fig.4 Relation between COD volumetric loading and COD of effluent

状态,能直接表示生物细胞对其基质降解能力的强弱^[15]. 本研究采用 TTC-脱氢酶活性检测法对反应器内微生物的脱氢酶活性进行检测,结果如图5所示. 反应器苯酚容积负荷在 $0.72 \sim 1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 之间时,随着苯酚容积负荷的提高,微生物的 TTC-比脱氢酶活性略有降低;而当苯酚容积负荷提高到 $2.04 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 后,随着反应器的运行,TTC-比脱氢酶活性明显下降. 上述研究结果表明,MP-FHBR 在保证出水水质及反应器内微生物活性的条件下,最高苯酚容积负荷可达到 $1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$.

2.4 高负荷条件下苯酚在反应器中的去除、循环及累积过程

由于 MP-FHBR 采用了连续进水、出水的流化式运行方式,为了研究反应器在高负荷条件下去除苯酚的过程,将反应器在苯酚容积负荷为 1.96

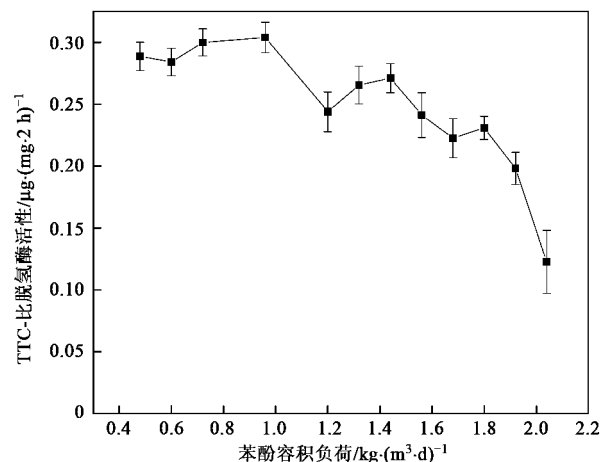


图5 苯酚容积负荷对微生物 TTC-比脱氢酶活性的影响

Fig.5 Effect of phenol volumetric loading on specific TTC-DHA

$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $2.04 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 条件下各运行5 d,每天分别对反应器进水、回流污泥、进水与回流污泥混合后混合液、反应器进水口处、反应池中、出水中的苯酚浓度进行监测. 苯酚容积负荷为 $1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时的运行结果如表1所示,含酚废水在进入反应器前,首先被回流污泥稀释,以泥水混合液的形式进入到反应器中,在反应器中经扩散、稀释、吸附、降解后,苯酚浓度下降到了 1.5 mg/L 以下,已经接近了出水中的苯酚浓度. 在运行的5 d中,反应器中没有出现苯酚累积的现象. 如2.1节中所述,随着苯酚浓度的增加苯酚对本试验所用微生物的抑制作用增强. 马海娟等^[16]采用产碱菌株F-3-4降解苯酚的研究,也表明当苯酚浓度 $>600 \text{ mg/L}$ 时,F-3-4对苯酚几乎没有降解能力,苯酚对于菌株的生长的

抑制作用比较明显. 而MP-FHBR由于采用了连续进水、出水的流化式设计,并且采用了连续回流的污泥回流方式,使反应器在苯酚容积负荷 $<1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 条件下运行时,系统内的苯酚浓度始终处于较低的水平,从而提高了反应器处理苯酚废水的容积负荷.

苯酚容积负荷为 $2.04 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时的运行结果如表2所示,苯酚在反应器中逐渐累积,出水苯酚浓度随着运行时间的增加而增高. 在运行的前3 d,随运行时间的增加出水中的苯酚浓度增加的量较小,说明反应器具有一定的抗苯酚冲击负荷能力. 而在运行3 d后,随着反应器内苯酚浓度的增加,苯酚对微生物的抑制作用增强,从而造成出水中的苯酚浓度显著增高.

表1 苯酚容积负荷 $1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时、器各监测点苯酚浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Phenol concentration under phenol volumetric loading $1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ of various sampling points in MP-FHBR $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$						
运行时间/d	进水	回流污泥	进水与回流污泥混合液	反应器进水口处	反应池中	出水
1	800.00	0.66	15.27	2.59	0.84	0.70
2	800.00	0.89	16.21	1.79	0.99	0.42
3	800.00	0.67	15.11	2.79	0.69	0.35
4	800.00	1.09	16.42	4.16	1.42	0.88
5	800.00	0.97	16.57	3.26	1.02	0.79

表2 苯酚容积负荷 $2.04 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时、器各监测点苯酚浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 2 Phenol concentration under phenol volumetric loading $2.04 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ of various sampling points in MP-FHBR $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$						
运行时间/d	进水	回流污泥	进水与回流污泥混合液	反应器进水口处	反应池中	出水
1	850.00	5.42	22.06	11.69	6.43	4.98
2	850.00	8.98	25.16	17.66	9.16	8.79
3	850.00	15.04	32.79	26.37	19.21	15.69
4	850.00	79.26	95.04	87.89	81.16	69.89
5	850.00	489.63	498.87	491.65	490.76	478.98

2.5 水力负荷对 MP-FHBR 沉淀池泥水分离效果的影响

在反应器内污泥量一定的条件下,影响MP-FHBR沉淀池泥水分离效果的2个主要因素分别为污泥的沉降性能和反应器的进水量. 将污泥的SVI值控制在 $100 \sim 150 \text{ mL/g}$ 之间,调节进水水量,进行动态试验. 进水量与出水中SS的关系如图6所示,当进水量为 15 L/h 时,出水中开始检出含有SS,浓度在 20 mg/L 以下;此后随着进水量增加,出水中SS显著提高. 当进水量为 30 L/h 时,出水中的SS达到 280 mg/L 左右,虽然有少量污泥随出水被排出反应器,但是同时随着反应器的运行,污泥量也在增加,因此反应器中的污泥量并没有明显下降. 当进水量达到 35 L/h 后,出水中的SS超过了 800 mg/L ,污泥大量随出水被排出,反应器无法稳定运行. 所以,当污泥的SVI值为 $100 \sim 150 \text{ mL/g}$ 时,MP-FHBR的

最佳进水量为 $<15 \text{ L/h}$;保证反应器能够稳定运行的最大进水量为 30 L/h . 如前所述,MP-FHBR的容积负荷较高,苯酚容积负荷能达到 $1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,而水力负荷对反应器沉淀池的泥水分离效果影响较大,限制了反应器的进水量,所以MP-FHBR主要适用于处理较高浓度的含酚废水.

2.6 水力停留时间(HRT)对苯酚去除率的影响

控制进水苯酚浓度为 800 mg/L ,通过调节进水量来改变HRT,进行HRT分别为6、7、8、9、10、11 h的动态试验. 每种HRT条件下,反应器运行5个周期,得出HRT与苯酚去除率的关系如图7所示. 苯酚去除率随HRT的增加而提高,当HRT为9 h时,苯酚的去除率达到98%以上,HRT为10 h时,苯酚去除率达到了99.9%以上. 所以在进水苯酚浓度为 800 mg/L 的条件下,反应器的最佳HRT为 $9 \sim 10 \text{ h}$.

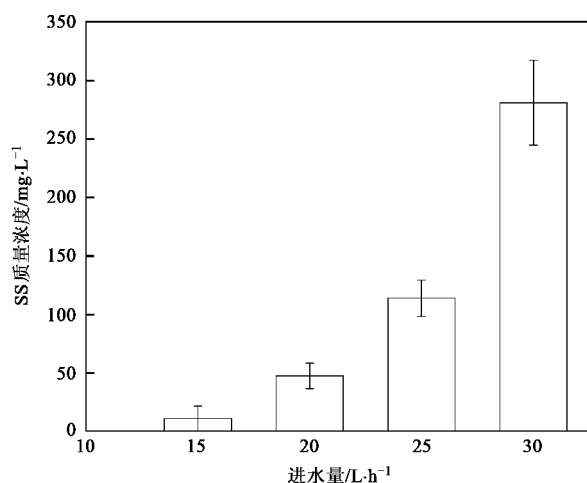


图6 进水量对出水SS的影响

Fig. 6 Effect of inflow rate on SS

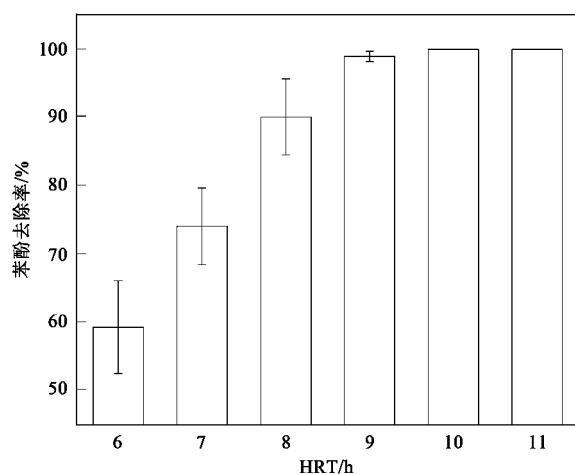


图7 HRT对苯酚去除率的影响

Fig. 7 Effect of HRT on phenol removal rate

3 结论

(1) MP-FHBR 的 COD 容积负荷可达到 $4.86 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、苯酚容积负荷可达到 $1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，出水 COD 低于 200 mg/L 、出水苯酚浓度低于 1 mg/L ，COD 和苯酚去除率分别达到 90% 和 99% 以上。当 MP-FHBR 的苯酚容积负荷达到 $2.04 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，随着反应器的运行，苯酚在反应器中逐渐累积，反应器内微生物的 TTC-比脱氢酶活性下降。

(2) 对所用微生物进行静态试验表明，随着苯酚浓度的增加苯酚对微生物的抑制作用增强。而

MP-FHBR 由于采用了流化式设计，使反应器在苯酚容积负荷 $< 1.96 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时，系统内的苯酚浓度始终处于较低的水平，从而提高了反应器处理苯酚废水的容积负荷。

(3) 在进水苯酚浓度为 800 mg/L 时，反应器的最佳 HRT 为 9 ~ 10 h。

(4) 由于水力负荷对反应器沉淀池的泥水分离效果影响较大，限制了反应器的进水量，所以 MP-FHBR 主要适用于处理较高浓度的含酚废水。

参考文献：

- [1] Golla P S, Reddy M P, Simms M K, *et al.* Three years of full-scale CAPTOR process operation at Moundville WWSP [J]. *Water Sci Technol*, 1994, **29**(10-11): 175-181.
- [2] Reddy M P, Pagilla K R, Senthilnathan P R, *et al.* Estimation of biomass concentration and poplalin dynamics in a CAOTOR activatedsludge process[J]. *Water Sci Technol*, 1994, **29**(7): 149-152.
- [3] 王建龙,王淑莹,彭永臻,等. 复合生物反应器低溶解氧同步脱氮除磷[J]. *环境科学*, 2008, **29**(3): 655-659.
- [4] 边德军,张文华,孙大群,等. CAS-BT 复合反应器处理有机废水的试验研究[J]. *中国给水排水*, 2008, **34**(7): 73-77.
- [5] 边德军,张文华,范建华,等. CAS-BT 复合反应器同步脱氮除磷试验研究[J]. *环境工程学报*, 2008, **2**(5): 604-607.
- [6] 边德军,张文华,邵丕红,等. CAS-BT 复合反应器除磷处理的试验研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(8): 103-105.
- [7] 王荣昌,文湘华,钱易. 悬浮载体生物膜内硝化菌群空间分布 H [J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2358-2362.
- [8] Park T J, Lee K H. Dyeing wastewater treatment by activated sludge process with a polyurethane fluidised bed biofilm [J]. *Water Sci Technol*, 1996, **34**(5-6): 193-200.
- [9] Su J L, Ouyang C F. Nutrient removal using acombined process with activated sludge and biofilm[J]. *Water Sci Technol*, 1996, **34**(1-2): 477-486.
- [10] Chuang S H, Ouyang C F, Yuang H C, *et al.* Effects of SRT and DO on nutrient removal in a AS-biofilm process [J]. *Water Sci Technol*, 1997, **36**(12): 19-27.
- [11] 欧阳科,刘俊新. 膜生物反应器与传统活性污泥反应器内生物群落特征[J]. *环境科学*, 2009, **30**(2): 499-503.
- [12] 金相灿. 有机化合物污染化学-有毒有机污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 276-279.
- [14] 尹军,周春生. TTC-脱氢酶活性常温萃取测定法及应用[J]. *中国给水排水*, 1995, **11**(4): 16-19.
- [15] 陈翔. 脱氢酶在环境监测中的应用概况[J]. *解放军预防医学杂志*, 1997, **15**(6): 459-462.
- [16] 马海娟,李光明,张亚雷,等. 产碱菌株 F-3-4 对苯酚降解特性的研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(8): 4-7.