糖精酯化废水生物处理的试验研究

曹微寰,周 琪（同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092）

摘要：应用好氧生物处理高含盐、难降解的糖精酯化废水.结果表明,采用生物接触氧化法可以达到较好的处理效果.经 4 种工况的运行结果分析,以 HRT=48h 工况效果最佳,COD_{Cr} 由 3952 mg/L 降至 566mg/L,去除率达 86%.根据运行数据,求得废水中不可生物降解物质浓度 S_n=296mg/L,并确定了酯化废水生物反应动力学的参数:单位面积填料最大降解速率 U_{max}=4.75g/(m^2·d),半速度常数 K_s=1717mg/L.

关键词：糖精酯化废水；生物接触氧化法；基质降解动力学

中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2000)03-0263-05

Study on biotreatment of esterification wastewater from saccharin production. CAO Wei-huan, ZHOU Qi (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092,China). *China Environmental Science*. 2000,20(3)：263~267

Abstract: The aerobic treatment of high salinity and refractory esterification wastewater from saccharin production was studied. The results indicated that bio-contact oxidation process could reach better effects for the treatment. Based on comparison among four operation conditions, 48 hours' hydraulic retention time (HRT) was desirable and COD_{Cr} was reduced from 3952mg/L to 566mg/L with its removal rate up to 86%. From the operation data, the non-biodegradable substance concentration S_n was 296mg/L and the kinetic coefficients for bio-reaction of the wastewater are: the maximum biodegradation rate per square meter of medium U_{max} was 4.75g/(m^2·d) and half-rate constant K_s was 1717mg/L.

Key words: esterification wastewater from saccharin production; bio-contact oxidation process; biodegradation kinetics

糖精生产中排出的酯化废水,成分复杂、色度深、pH 值低,COD_{Cr}、BOD_5、Cu^{2+}及含盐量都相当高,且有机物多为比较稳定的芳香类化合物[1,2],因此处理难度大,而高含盐量更使其可生化性受到质疑,目前尚未见成功的生物处理报道.生物处理是一种经济有效的方法.从国内外的研究与工程实例[3~5]来看,高含盐废水生物处理的最佳途径是采用生物膜法.鉴于酯化废水所含的甲苯、芳香酯类等化合物在好氧条件下具有缓慢的可降解性[6,7],而厌氧微生物对含盐量更为敏感,故本试验针对铁还原-中和-絮凝沉淀预处理后的出水,选择好氧生物膜法,并采用较长的水力停留时间进行试验,以确定其实际可生化性及运行参数.

1 装置与材料

1.1 生物毒性试验条件

试验采用 DXY-2 型生物毒性测试仪进行测定[8],它利用发光细菌的冰冻干粉剂在仪器中的发光度与毒性有机、无机化合物总浓度呈线形负相关性,用发光度(通过光电转换变为电量)表征、量度毒物所在环境的总体急性生物毒性,其大小以剧毒品氯化汞的毒性相当浓度表示.

1.2 生物处理试验装置

生物处理试验装置及工艺流程见图 1.

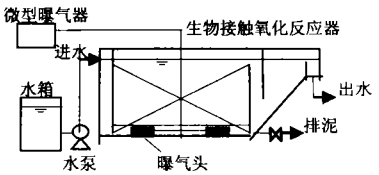

图 1 生物处理试验装置示意

Fig.1 Diagram of biotreatment device

试验采用生物接触氧化法,连续运行.反应

收稿日期：1999-08-01

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

器为曝气与沉淀一体化的池体,曝气区有效容积为 24L,底部设置与微型曝气器相连的曝气头 8 个,并于池内悬挂软性-半软性组合填料.

1.3 试验用水与条件

进水按预处理出水稀释 5 倍配制.为使微生物更好地生长,添加 KH_2PO_4 以增加磷的浓度,并加少量含氨氮极高的酸碱化废水(来自糖精生产)以增加氮的浓度,从而使 BOD_5:N:P 接近于 100:5:1.其主要水质指标:COD_{Cr} 3823~4272 mg/L, BOD_5 2138~2994mg/L, 氨氮 98mg/L, 含盐量 20g/L(按总溶解性固体换算成氯化物(Cl^-)计),SS 500mg/L 左右,色度 160 倍,pH 值 6.5.

试验系统在 4 种不同的水力停留时间(12、24、36、48h)下运行,反应器内溶解氧维持在 3.0mg/L 左右,运行期间的水温在 25~35℃.

1.4 试验样品的分析方法

COD_{cr}:重铬酸钾快速法; BOD_5:标准稀释法;氨氮:蒸馏一酸滴定法;总溶解性固体:水浴蒸发一灼烧称重法; pH 值:pHS-3 精密数显酸度计;SS:烘干称重法;色度:稀释倍数法.

2 结果与讨论

2.1 生物毒性试验

在生物处理试验前,对酯化原废水、预处理出水及其稀释 5 倍后的生化进水进行生物毒性试验,以确定酯化废水对生物的实际影响.

表 1 生物毒性试验结果

Table 1 The results of bio-toxicity test

废水类别	相对抑光率(%)	相当 $HgCl_2$ 浓度(mg/L)	毒性级别	毒性等级
原废水	100	≥0.22	剧毒	V
预处理出水	100	≥0.22	剧毒	V
生化进水	45	0.10	中毒	II

注:相对抑光率%=100%-相对发光度%;毒性由小到大依次为——低毒(I)、中毒(II)、重毒(III)、高毒(IV)、剧毒(V);生化进水按 1 份预处理出水、1 份生活污水和 3 份自来水的比例配制

试验结果(表 1)表明,原废水和预处理出水均为剧毒,而生化进水为中毒,这说明酯化废水的实际可生化性很差,预处理后也无质的改变,因此生物处理前对预处理出水加生活污水等稀释是很有必要的.配水后生化进水毒性大大降低,但仍然为中毒. 毒性试验反映的是废水的急性生物毒性. 微生物在毒性较弱的废水中经长时间的培养驯化, 会产生适应该废水的优势菌种, 从而使生物处理得以实施.

2.2 生物接触氧化法试验结果

试验在不同停留时间条件下进行, 各工况运行稳定时主要指标的平均结果见表 2.

表 2 4 种工况运行试验结果

Table 2 Test results of four operation conditions

工 况	进水(mg/L)			出水(mg/L)			去除率 (%)		
	COD_{Cr}	BOD_5	氨氮	COD_{Cr}	BOD_5	氨氮	COD_{Cr}	BOD_5	氨氮
HRT=12h	4272	2994	104	1389	460	99	67	85	5
HRT=24h	3937	2382	98	951	226	85	76	91	13
HRT=36h	3823	2583	92	719	210	4.3	82	92	95
HRT=48h	3952	2138	98	566	171	2.0	86	92	98

2.3 COD_{Cr} 去除率的变化

COD_{Cr} 去除率随着水力停留时间的增长而上升,还随着 COD_{Cr} 容积负荷率的增加而降低,由表 2 可计算出相应于 HRT=12、24、36 和 48h 工况的 COD_{Cr} 容积负荷率分别为 8.54、3.94、2.54 和 1.97kg COD/(m^3·d),在 HRT 为 36h 和 48h 时,COD_{Cr} 平均去除率分别达到 82%和 86%,结果都比较理想,后者更好一些. 但从经济的角度看,HRT 为 48h 的反应器容积是 36h 的 1.33 倍,而 COD_{Cr} 去除率只增加了 0.05 倍,因此在工程设计上选择 HRT=36h 较为经济.

2.4 氨氮去除率的变化

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从表 2 还可发现,系统对氨氮的去除呈规律性变化,其去除率随水力停留时间的增长而上升(图 2).在 HRT=12h 时,氨氮的去除率极低,仅有 5%;HRT=24h 时,氨氮的去除率依然很有限,为 13%;当 HRT 继续延长时,出水氨氮急剧下降,在 HRT=36h 的工况中,氨氮的平均去除率达到95%;此后,氨氮的变化又趋于平缓,至 HRT=48h 时,去除率为 98%.

氨氮的这种变化规律反映了系统中硝化菌的生长状况及硝化过程进行的程度.由于试验进水中 BOD_5 浓度高、氨氮较低,因此反应器中微生物以异养菌为主,硝化菌数量必然较少.且本试验不以脱氮为目的,没有增加碱度来改善硝化环境,故该系统的硝化过程比较缓慢.当 HRT≤24h 时,硝化程度很低.随着 HRT 的延长,相应的微生物平均停留时间亦增长,系统中世代时间长的硝化菌逐渐增多,当 HRT 足够长时,硝化过程就会进行得相当彻底,使氨氮去除率大大提高.

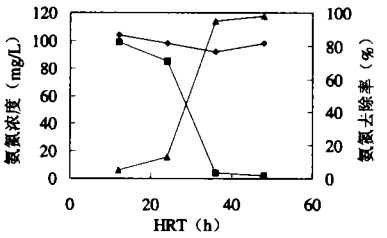

图 2　氨氮去除规律

Fig.2　NH_3-N removal regularity

—◆— 进水氨氮　—■— 出水氨氮　—▲—氨氮去除率

2.5　系统的生物量特点

从表 3 中的数据可计算出 4 种工况的平均生物量为 12.68g/L,其中活性生物量为 5.58 g/L,而活性污泥法的 MLSS 一般仅为 2~4g/L,这说明生物接触氧化法的生物量远远高于活性污泥法,因此能够承受较高的有机负荷. 尤其对高含盐废水, 由于微生物附着生长在填料上而免于因废水与微生物的比重差值小,菌胶团难以沉降而流失[3],从而保证了酯化废水的有效处理.

表 3　4 种工况的生物量

Table 3　Microbe quantity of four operation conditions

HRT	悬浮生物量 (g/L)			附着生物膜量 (g/L)			总生物量 (g/L)		
(h)	MLSS	MLVSS	MLVSS/ MLSS	SS	VSS	VSS/ SS	SS	VSS	VSS/ SS
12	2.82	1.18	0.42	12.80	5.53	0.43	15.62	6.71	0.43
24	2.73	1.20	0.44	10.47	5.44	0.52	13.20	6.64	0.50
36	1.36	0.41	0.30	8.27	3.99	0.48	9.63	4.40	0.46
48	2.59	1.09	0.42	9.68	4.65	0.48	12.27	5.74	0.47

2.6　BOD_5、SS、色度等的去除

从表 2 可知,当 HRT 为 12、24、36 和 48h 时,废水的 BOD_5 去除率分别达到 85%、91%、92%、92%,说明可生物降解的有机物大多数已被分解,去除比较理想,在 HRT=48h 时,出水中 BOD_5 为 171mg/L.经测定,在 HRT=48h 的工况中,SS 由进水的 500mg/L 左右降到 100 mg/L,色度从 160 倍降到 80 倍,SS 和色度的去除率分别为 80%和 50%,这两项指标已达到排放标准.生化运行阶段进、出水中 Cl^- 浓度均在 10mg/L 左右,说明微生物对无机盐的利用是极其有限的.

3　废水生物降解动力学

3.1　基质降解动力学关系式

在研究生物接触氧化法处理酯化废水的动力学时,首先作如下一些假定:整个处理系统在稳定状态下运行;进入生物反应器的废水中的基质均为溶解性的,并不含微生物;反应器中液体处于完全混合状态;与生物膜量相比,悬浮生物固体所占的比例较小,可以忽略.

根据顾夏声提出的生物接触氧化法动力学模式[9],按照上述假定,可得出公式:

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$U=\frac{U_{max}S_e}{K_s+S_e} \quad (1)$$

式中:U 为单位面积填料基质去除速度,由定义 $U=Q(S_0-S_e)/NA$, Q 为流量,S_0 为进水基质浓度,S_e 为出水基质浓度,N 为填料体积,A 为填料比表面积;U_{max} 为单位面积填料最大基质去除速度;K_s 为半速度常数,即 $U=1/2\ U_{max}$ 时的基质浓度.

当出水基质浓度很低时,$S_e \ll K_s$,式(1)可写为:

$$U=\frac{U_{max}S_e}{K_s}=KS_e \quad (2)$$

设酯化废水中含有浓度为 S_n 的不可生物降解物质,因此在应用式(1)和式(2)时应从实测到的 S_e 中减去 S_n,即式(2)可改写为:

$$U=K(S_e-S_n) \quad (3)$$

根据式(3)利用图解法可求得 S_n.

对式(1)取倒数,得:

$$\frac{1}{U}=\frac{K_s}{U_{max}}\cdot\frac{1}{S_e}+\frac{1}{U_{max}} \quad (4)$$

与式(2)同理,式(4)也应改写为:

$$\frac{1}{U}=\frac{K_s}{U_{max}}\cdot\frac{1}{S_e-S_n}+\frac{1}{U_{max}} \quad (5)$$

根据式(5)利用图解法可求得 U_{max} 及 K_s 值.

3.2 动力学常数的求定

3.2.1 试验所用填料比表面积为 2472m²/m³,堆积体积为 0.024m³,故填料总表面积为 59.33m². 由试验运行的 4 种工况结果计算 U(表 4)并绘图(图 3).图 3 中 U 和 S_e 具有很好的线性相关性(R^2=0.975),根据式(3)S_n 为趋势线在 X 轴上的截距,因此可通过图解法计算出废水中不可生物降解的物质浓度:S_n=296mg/L.

表 4 U 的计算

Table 4 The caculation of U

序号	Q(m³/d)	S_0(mg/L)	S_e(mg/L)	U(g/(m²·d))
1	0.048	4272	1389	2.33
2	0.024	3937	951	1.21
3	0.016	3823	719	0.84
4	0.012	3952	566	0.68

注: 研究中基质浓度均按 COD_{Cr} 计;U 按定义式 $Q(S_0-S_e)/NA$ 计算

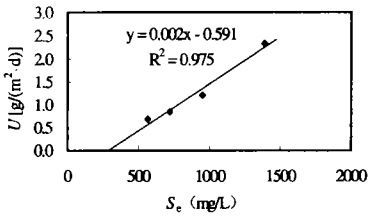

图 3 U 和 S_e 的关系

Fig.3 The relationship between U and S_e

3.2.2 根据 S_n 和其他已知参数计算,结果见表 5,并绘图(图 4).图 4 中 $1/U$ 和 $1/(S_e-S_n)$ 也具有很好的线性相关性(R^2=0.9364),按式(5)K_s/U_{max} 为趋势线的斜率,$1/U_{max}$ 为趋势线在 Y 轴上的截距,因此可通过图解法计算出 U_{max} 和 K_s:U_{max} =4.75 g/(m²·d),K_s=1717 mg/L.

表 5 $1/U$ 和 $1/(S_e-S_n)$的计算结果

Table 5 The caculation results of $1/U$ and $1/(S_e-S_n)$

序号	$1/U$ (m²·d/g)	$1/(S_e-S_n)$ (L/mg)
1	0.43	0.000914
2	0.83	0.00153
3	1.19	0.00236
4	1.47	0.00370

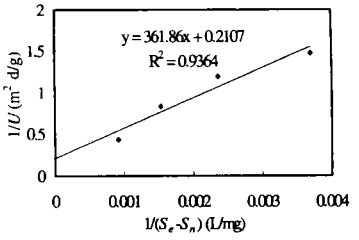

图 4 $1/U$ 和 $1/(S_e-S_n)$的关系

Fig.4 The relationship between $1/U$ and $1/(S_e-S_n)$

由求得的动力学参数可知,酯化废水中不可生物降解物质浓度相当高,半速度常数也很大,单位面积填料最大降解速率很小. 这说明酯化废水属难降解废水,降解速度缓慢,并且不能彻底降解,生物处理后不可能达到 COD_{Cr}≤150mg/L 的排放标准,必须进行后处理.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4　结论

4.1　酯化废水含盐量很高，生物毒性试验表明预处理出水仍为剧毒. 经稀释后其毒性大大降低，才能使生物处理得以实施.

4.2　酯化废水在好氧条件下采用生物接触氧化法可以被生物处理，其 COD_{Cr} 去除率随水力停留时间的增长而上升，并随 COD_{Cr} 容积负荷率的增加而降低. 在 4 种运行工况中，HRT=48h 效果最佳，其 COD_{Cr} 去除率为 86%；HRT=36h 较为经济，其 COD_{Cr} 去除率为 82%.

4.3　4 种工况的总生物量平均值为 12.68g/L，其中活性生物量为 5.58 g/L，远高于活性污泥法. 因此生物接触氧化法能够承受较高的有机负荷，特别适合高含盐、高浓度有机废水的处理.

4.4　在水温为 25~35℃的条件下，求得酯化废水的动力学参数为：不可生物降解物质浓度 S_n=296mg/L，单位面积填料最大降解速率 U_{max}=4.75g/(m^2·d)，半速度常数 K_s=1717mg/L.

参考文献：

[1] 王菊思，赵丽辉，匡　欣. 合成有机化合物的生物降解性研究 [J]. 环境化学，1993，12(3)：161-172.

[2] 赵丽辉，匡　欣，贾智萍等. 苯甲酸类化合物好氧生物降解性研究 [J]. 环境化学，1993，12(3)：173-178.

[3] Gary Smythe, Guy Matelli, Mike Bradford, *et al*. Biological treatment of salt wastewater [J]. Environmental Progress, 1997, 16(3):179-183.

[4] 黄民生. 适盐细菌生物技术处理高含盐量有机工业废水 [J]. 污染防治技术，1988，11(1)：30-31.

[5] Shimshon Belkin, Asher Brenner, Aharon Abeliovich. Biological treatment of a high salinity chemical industrial wastewater [J]. Wat. Sci. Tech., 1993,27(7-8):105-112.

[6] 王菊思，赵丽辉，匡　欣等. 苯系化合物好氧生物降解性研究 [J]. 环境化学，1993，12(5)：394-400.

[7] Haigler B E, Spain I C. Biotransformation of nitrobenzene by bacteria containing toluene degradative pathways [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1991,57(11):3156-3162.

[8] 顾宗濂，谢思琴，吴留松等. 用生物发光计测定污染水体生物毒性 [J]. 环境科学，1983，4(5)：30-33.

[9] 顾夏声. 废水生物处理数学模式 [M]. 北京：清华大学出版社，1985.

作者简介：曹微寰(1970-)，女，上海人，讲师，同济大学环境工程学院博士生，主要从事水污染控制方面的研究工作. 承担“糖精生产废水处理工艺的试验研究”，并参与“典型工业区混合废水处理技术研究”等项目的研究工作. 发表论文 3 篇.

美国全国研究委员会的报告评议全球气温测量分岐

全球气候变暖争论的焦点之一是地球表面测得的温度和高达约 8km 上层空气测量的温度有明显差异. 在过去 20 年，全球地表平均温度上升 0.25~0.40℃，而卫星测量数据则表明，在对流层中下部只上升了 0.0~0.2℃. 气球观测数据倾向与卫星测量数据一致. 全国研究委员会(NRC)组成的一个专家小组认为，过去 20 年显示的地表温度变暖“无疑是实在的，过去 20 年温度升高速率明显高于过去 100 年平均速率”. NRC 的报告说，在这期间中下对流层变暖可能慢一些，因为有一系列火山曝发和导致平流层臭氧耗竭的人类活动，这使对流层上部变冷. 专家小组认为只根据 20 年数据作出的温度趋势不一定能表示气候系统的长期行为. 专家小组还强调变暖趋势由地面温度数据最清楚地显示出来. 该 NRC 的报告题目为“全球温度变化观察差异的说明”. 可在因特网上查阅 http//www.national-academies.org.

江　年　摘自《Chemical & Engineering News》January 17,41(2000)

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net