难降解有机废水回用中固定化技术研究

姚 宏[1,2], 孙向东[1], 马 放[1,3], 李圭白[1]

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090, E-mail: yaohongts@163.com; 2. 北京交通大学 土木建筑工程学院,北京 100044; 3. 哈尔滨工业大学 环保科技股份有限公司博士后工作站,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 以某化工厂二级处理后出水回用的试验为基础,对固定化技术在难降解有机废水回用中的应用可行性进行了研究. 结果表明,人工固定化生物活性碳滤池(IBACF)比未固定的活性炭滤池(GACF)的处理效果好,对油类的平均去除率为90%,对COD的平均去除率为80%,分别比GACF柱高40%和50%. 出水水质稳定,达到工业冷却循环水的用水要求. 证明了固定化技术在石化废水回用中的应用是可行的.

关键词: 固定化技术; 难降解有机废水; 固定化生物活性碳滤池; 活性炭滤池; 回用

中图分类号: TU991.27 **文献标识码**: A **文章编号**: 0367-6234(2003)12-1471-03

Reuse of non-biodegradable organic wastewater by immobilized biological technology

YAO Hong[1,2], SUN Xiang-dong[1], MA Fang[1,3], LI Gui-bai[1]

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: yaohongts@163.com; 2. Civil and Construction Engineering College, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 3. Environmental Protection Ltd. Company Postdoctor Workstation, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The feasibility of reuse of non-biodegradable organic wastewater by immobilized biological technology is studied based on reuse experiment of the second treated petrochemical wastewater, and the results of tests proved that IBACF removal rate of COD, oil, ammonia nitrogen was higher than GACF, the effluent was steady and meet with the water standard of circulating cooling water, this technology is feasible, the study provided application method and theory basis for wide application of immobilized biological technology.

Key words: immobilized biological technology; non-biodegradable organic wastewater; immobilized biological activated carbon filter; granule activated carbon filter; reuse

生物固定化技术用于废水处理具有生物浓度高、反应启动快、处理效率高、操作稳定、产污泥量少、固液分离简单等优点[1]. 在难降解有机污染物的治理方面,可以人为地选择并保持高效菌种,且细胞经固定化后,对有毒物质的承受能力和降解能力明显增强[2]. 本文结合现场试验对该技术在化工废水回用中的应用进行了研究.

1 实验装置和方法

1.1 原水水质与检测方法

原水是大庆石化总厂某化工厂石化废水经传统二级生物处理再经砂滤处理后的出水. 水质情况及检测方法见表1.

1.2 实验装置和方法

试验装置设于该化工厂过滤间内,为研究IBACF和GACF工艺在相同条件下对有机物的净化效能,设计了如图1所示试验装置. O_3 由CTO-1A型一体式 O_3 发生器现场制备,气源为空气,O_3 产量为0~1 g/h. O_3 接触柱直径为100 mm,高1.5 m,用孔径为20 μm的钛板从底部布气. O_3 投配率为5~7 mg/L,接触时间30 min. GACF柱和IBACF柱相同,直径为150 mm,高为1.0 m,装填高度为0.8 m,采用下向流方式,停留时间为40 min. 采用太原新华厂生产的ZJ-15型

收稿日期: 2003-01-18.
基金项目: "八五"国家科技攻关课题资助项目(85-908-03-01-02).
作者简介: 姚 宏(1975-),女,博士;
马 放(1963-),男,教授,博士生导师;
李圭白(1931-),男,博士生导师,中国工程院院士.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

颗粒炭，粒径为1 mm，长度为2～3 mm，碘值和亚甲基兰吸附值分别为940 mg/g和195 mg/g，填充密度为495 kg/m^3.

表1 原水水质及检测方法

Tab. 1 Quality of influent water and method of analysis

检测项目	原水水质	分析方法
ρ(COD)/(mg·L^{-1})	80左右	重铬酸盐法
ρ(BOD_5)/(mg·L^{-1})	10	稀释接种法
ρ(油)/(mg·L^{-1})	8	紫外分光光度法
水温/℃	28～33	温度计
色度/度	70	铂钴比色法
pH值	7.5～8.5	pH计
细菌数		平板菌落计数法
炭微观结构		扫描电镜

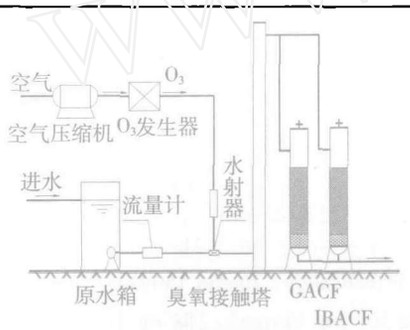

图1 实验流程图

Fig. 1 Experiment flow chart

1.3 工程菌的筛选、驯化和固定

从大庆某化工厂曝气池污泥中筛选出15株菌，利用多种培养基进行富营养到贫营养的反复驯化，最终使这些菌能够在实验用水中生存，作为工程菌，通过大量培养，并采用间歇式循环物理吸附法固定到GACF上，成为IBACF供实验用.

2 运行效果分析

2.1 COD、油类的变化

2.1.1 固定化过程中COD、油类和DO变化

现场采用驯化泵往复循环的方式进行工程菌固定，连续循环4 h，停止2 h，连续进行4次，每次停止前取样测定COD、油类和DO的变化情况，见表2. 由表2可知，在循环固定过程中，COD、油类逐渐下降，DO也呈下降趋势，这是活性炭的物理吸附和工程菌的生物降解共同作用的结果. 循环固定化后，经过冲洗投入正常运行.

2.1.2 连续运行过程中COD、油类变化

在正常运行时，臭氧投加量为5～7 mg/L，接触时间为30 min，GACF和IBACF单元对COD、油类去除效果见图2、3. 由图2、3可知，GACF和IBACF在运行条件相同时，开始的3个月出水相差不大，GACF柱比IBACF柱出水的COD、油类略高，说明此时活性炭吸附占主导地位，IBACF柱出水好于GACF柱的主要原因是固定了工程菌. 工程菌的固定化对炭的吸附作用没有影响，还能较稳定地实现生物降解作用. 运行到第4个月，GACF柱出水COD、油类开始明显地高于IBACF柱. 运行到第9个月，GACF柱出水COD、油类值趋于稳定，说明GACF柱的吸附能力明显下降，去除率主要是臭氧氧化和GACF表面上吸附微生物降解的结果，而IBACF柱出水COD、油类始终较低，保持相对稳定的去除率. IBACF柱出水中COD、油类均达到冷却循环水的用水标准.

表2 循环固定化过程中COD、油类和DO的变化

Tab. 2 Change of COD、oil and DO during immobilizing activated carbon mg/L

次数	ρ(COD)	ρ(油类)	ρ(DO)
1	88	16	16.5
2	62	10	11.2
3	42	2	5.6
4	20	0	4.2

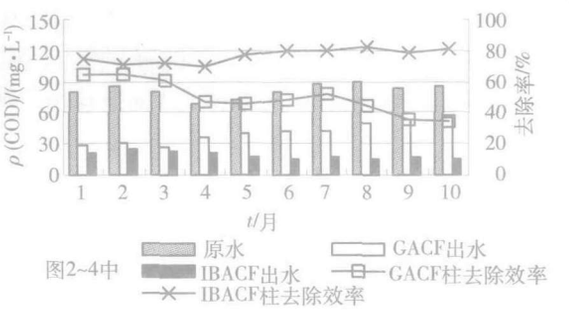

图2 GACF和BACF对COD去除效果

Fig. 2 Removal effect of COD by GACF and IBACF

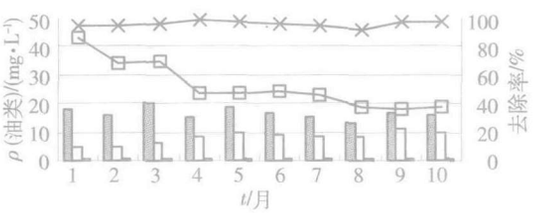

图3 GACF和IBACF除油效果图

Fig. 3 Removal effect of oil by GACF and IBACF

2.1.3 连续运行过程中COD、油类和DO相关性

在运行到第3个月，保持进水油类为15 mg/L左右，改变曝气量，考查在不同溶解氧条件下，GACF和IBACF柱对油类的去除效果，见图4. 从图4可以看出，改变DO时，GACF柱的油类去除率基本稳定在70%左右，没有明显变化，而IBACF柱的油类去除率随DO的提高而逐渐上

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

升,在 ρ(DO) >7 mg/L 以后,油类去除率基本稳定在 90% 左右. 这主要是由于在 GACF 柱中菌量较少,对油类的去除主要是依靠活性炭吸附作用. 而 IBACF 柱中固定了浓度较高的工程菌,DO 的增加可促进工程菌对油的代谢,对油类的去除是生物降解和活性炭吸附联合作用的结果. 可见,油类的去除和 DO 的质量浓度密切相关.

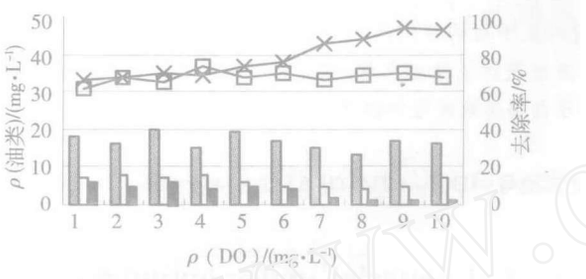

图 4　溶解氧对油类去除率的影响

Fig. 4　DO effect on removal of oil

2.2　IBACF 生物相及其微观结构分析

在生物活性炭正常运行 1 和 3 个月时,分别取 GACF 和 IBACF 柱中的炭样 10 g 进行洗脱后,将絮状物破碎,倍比稀释后测定菌量,结果见表 3,扫描电镜结果见图 5、6.

表 3　GACF 和 IBACF 上细菌的数量

Tab. 3　Bacterial count of carbon of GACF and IBACF

运行时间/月	GACF × 10^{-6}	IBACF × 10^{-6}
1	0.23	1.5
3	0.65	1.8

从表 3 可以看出,GACF 柱上的细菌总量比 IBACF 柱中的少一个数量级,且随着时间延长,GACF 上自然形成的细菌数量逐渐增多,而 IBACF 上的菌量比较稳定. 说明人工固定化的工程菌具有浓度大、活性高、运行稳定等优点. 在 GACF 柱自然形成的生物量也很大,但从图 5、6 可以看出,GACF 柱形成的生物膜完全将活性炭表面覆盖,特别是细菌分泌的粘液性物质渗透到活性炭的大孔和过渡孔中,导致传质速率大大降低,活性炭的微孔不起作用,活性炭的物理吸附作用丧失,只起到单纯的载体作用,表现为虽然菌量大但去除率低. 相反,人工形成的 IBACF 表面未被生物膜覆盖,工程菌依然是不均匀地分布在活性炭表面[4],IBACF 始终保持着活性炭的物理吸附作用和工程菌的生物降解作用的联合发挥,再加之工程菌是经过筛选、驯化的专性菌种,同时,溶解氧的增加促进工程菌对油类等污染物的代谢. 因此,IBACF 比自然挂膜的 GACF 除污染效果好.

图 5　GACF 表面结构

Fig. 5　Surface structure of GACF

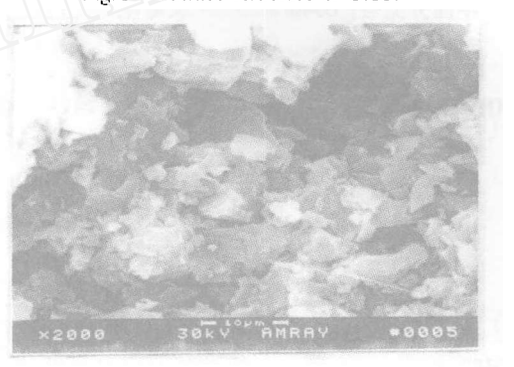

图 6　IBACF 表面结构

Fig. 6　Surface structure of IBACF

3　结　论

1) IBACF 柱能有效地去除石化废水中的 COD、油类等污染物,对油类和 COD 的平均去除率为 90% 和 80%,分别比 GACF 柱高 40% 和 50%,证实了固定化技术在石化废水回用中的可行性.

2) DO 对 IBACF 柱的影响比 GACF 柱大.

3) IBACF 表面上的菌种呈不均匀分布,保持较好的除污染效能. IBACF 炭床中存在着相当数量的好氧菌、真菌、炭氢化物氧化菌,石化废水中污染物的去除同这些菌的繁殖代谢有着密切的联系.

参考文献:

[1] 周　定,王建龙. 固定化细胞在废水处理中的应用及前景[J]. 环境科学,1993,14(5):15 - 54.

[2] 王建龙,施汉昌,钱　易. 固定化微生物技术在难降解有机污染物治理中的应用[J]. 环境科学研究,1999(1):60 - 64.

[3] 马　放,王宝贞,孙建平. 固定化生物活性炭除微污染有机物的实验研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报,1998,31(5):52 - 57.

[4] 马　放,李伟光,王宝贞. 固定化生物活性炭除微量有机物的运行效果[J]. 哈尔滨建筑大学学报,1998,31(6):56 - 62.

(编辑　刘　彤)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net