

缺氧反硝化去除难降解杂环化合物吡啶研究

Study on Anoxic Degradation of Refractory Heterocyclic Compound—Pyridine

申海虹 顾国维 李咏梅 (同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

Shen Haihong Gu Guowei Li Yongmei (State Key Laboratory of Pollutant Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

摘要 在实验室中, 采用好氧、厌氧和缺氧间歇试验, 研究焦化废水中一种难降解有机物——吡啶的生物降解性能。试验主要研究了在缺氧状态下吡啶的生物降解性能、适宜的 N/C 比、N 源的变化情况等。研究结果表明, 缺氧反硝化状态下吡啶的生物降解性能有显著的提高。

关键词: 吡啶 杂环化合物 好氧 厌氧 缺氧 生物降解性

1 引言

吡啶是焦化废水中具有代表性的 6 元含氮杂环化合物^[1-2], 在水中稳定, 呈弱碱性, 能与强酸形成盐类。吡啶是一种带有特殊臭味的低毒有机物, 对废水生物净化设施运转无影响的最高浓度为 400mg/L^[3]。在好氧和厌氧条件下均表现为难降解性。

试验详细研究了吡啶在缺氧反硝化条件下的降解规律。为了进行对比, 在相同条件下也研究了好氧和厌氧条件下吡啶的降解规律。

2 试验材料和方法

2.1 试验装置

试验装置由 3 个尺寸相同的反应器组成, 高 90cm, 直径为 14cm, 使用的有效容积为 8L, 分别用作好氧、厌氧和缺氧反应器, 置于 25~28℃ 的恒温室内。厌氧和缺氧反应器内用搅拌器搅拌, 好氧反应器内采用鼓风曝气, 用转子流量计调节曝气量, 恒定曝气量控制在 0.1m³/h 左右。

2.2 废水水质和污泥驯化

采用人工配水, 试验以吡啶为碳源、自来水稀释的原水, 同时投加 NaNO₃ 作为氮源, 可根据不同的研究目的改变碳氮比, 以研究好氧、厌氧、缺氧条件下吡啶的降解情况及不同的 N/C 比对吡啶降解效率的影响。

污泥取自曲阳污水厂曝气池回流污泥, 经沉淀后的接种污泥浓度约为 20g/L, 污泥接种量为 2.5L, 接种后的污泥浓度为 6.25g/L。经过 2 个多月的驯化, 达到了较稳定的污泥性能和去除效率。为了在相同条件下

比较好氧、厌氧、缺氧时吡啶的降解情况, 同时控制污泥的浓度在 3.5~4.0g/L。

2.3 试验方法及分析方法^[4-6]

好氧反应器的运行方式为: 瞬间进水、曝气、沉淀; 厌氧和缺氧反应器的运行方式为: 瞬间进水、搅拌、沉淀。两种方式差异在于缺氧进水中加入大量的 NaNO₃ 作为反硝化的 N 源, 而好氧、厌氧中仅加入微量的 NaNO₃ 作为微生物生长所需的 N 源。各段的停留时间根据不同的实际情况而定。试验期间各反应器的溶解氧控制为: 好氧 DO = 4~6mg/L、厌氧 DO ≈ 0mg/L、缺氧 DO ≈ 0mg/L。

进水和出水的分析项目有:

吡啶(紫外分光光度法);
TOC(TOC 分析仪);
TKN(凯氏法);
NO₂⁻-N(α-萘胺分光光度法);
NO₃⁻-N(紫外分光光度法);
SS、VSS(标准重量法);
pH(PHS-3 精密数显酸度计);
DO(溶解氧仪);
碱度(酸碱指示剂滴定法)。

3 结果与讨论

3.1 好氧条件下的降解情况

图 1 为不同初始浓度情况下的吡啶好氧降解曲线。从图 1 所呈现的降解特性可以看出, 有机物降解与

第一作者申海虹, 女, 1977 年生, 1999 年毕业于上海同济大学环境工程学院, 在读硕士生。

其浓度呈对数下降曲线,生物降解速率可用一级动力学模型近似表示:

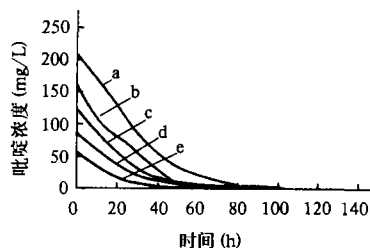
$$-dS/dt = KXS \quad (1)$$

式中: S ——吡啶浓度(mg/L);

t ——时间(h);

K ——吡啶降解速率常数;

X ——污泥浓度(g/L)。



吡啶初始浓度分别为(mg/L):

a-211; b-162; c-120; d-86; e-54.

图1 不同初始浓度吡啶的好氧降解曲线

Figure 1 Aerobic degradation curve of pyridine under different initial concentration

图2为初始浓度 $S_0 = 120 \text{ mg/L}$ 时的 $-\ln(S/S_0) \sim t$ 曲线,拟合求解出降解速率常数 $K = 12.5 \times 10^{-3} [\text{L/g (MLSS)} \cdot \text{h}]$ 。

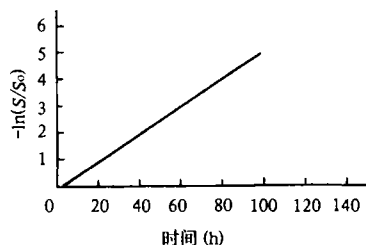


图2 吡啶好氧降解 $-\ln(S/S_0) \sim t$ 曲线

Figure 2 $-\ln(S/S_0) \sim t$ curve of aerobic degradation of pyridine

3.2 厌氧条件下的降解

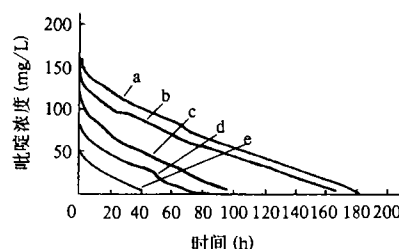
图3为不同初始浓度情况下的吡啶厌氧降解曲线。

从图3所呈现的降解特性可以看出:在反应的最初2h内有一相对较快的吡啶浓度降低过程,这是厌氧污泥的吸附作用所致,吸附速率约为 $3.2 [\text{mg/g (MLSS)} \cdot \text{h}]$;在2~6h内,吡啶的降解速率变慢,降解速率约为 $1.2 \sim 1.8 [\text{mg/g (MLSS)} \cdot \text{h}]$,这是由于污泥在降解吡啶的同时释放吸附的吡啶;在随后的时间内吡啶降解的速率进一步放慢,但只要有足够的反应时间,吡啶也是可以厌氧降解的,降解速率约为 $0.23 [\text{mg/g (MLSS)} \cdot \text{h}]$,在吸附和降解过程中都符合零级反应的规律。

3.3 缺氧条件下的降解情况

3.3.1 适宜的氮碳比

试验中采用的碳源为吡啶,加入 NaNO_3 进行缺氧反硝



吡啶初始浓度分别为(mg/L):

a-175; b-154; c-130; d-95; e-63.

图3 不同初始浓度下吡啶厌氧降解曲线

Figure 3 Anaerobic degradation curve of pyridine under different initial concentration

化降解吡啶,通过摇床实验寻求最合适的 N/C 比,表1为不同浓度下 N/C 比与降解率的关系。

不同吡啶初始浓度下适宜的 N/C 比计算如下:

$$[N/C]_1 = 0.0002S + 0.2304$$

$$[N/C]_2 = 0.0002S + 0.1764$$

式中: S ——对应吡啶初始浓度的 COD 浓度(mg/L)。

当进水 N/C 大于适宜 N/C 时,由于 N 过量,使得出水含有大量的 $\text{NO}_2\text{-N}$;当进水 N/C 小于适宜 N/C 时,由于没有足够的 N 源进行反硝化,使得进水中的吡啶不能完全降解。

只有在适宜的 N/C 情况下才能使得吡啶充分降解,且出水中几乎无残余 $\text{NO}_x\text{-N}$ 。

3.3.2 N/C 比适宜情况下不同浓度吡啶的缺氧降解

比较图1、3、4,可以知道在缺氧状态下(即有硝态氮存在的厌氧情况下),吡啶的降解速率较好氧和厌氧情况下有明显的升高。当进水浓度低于 200 mg/L 时,2h的停留时间可使吡啶的降解率达到96%以上;当进水浓度低于 300 mg/L 时,5h的停留时间可使吡啶的降解率达到97%以上;当进水浓度低于 400 mg/L 时,8h的停留时间可使吡啶的降解率达到98%以上。

在不同的浓度情况下,吡啶的降解规律并不相同。当有机物浓度较低时(低于 200 mg/L),有机物降解与其浓度呈对数下降曲线,基本符合一级反应的规律。当有机物浓度较高时(高于 300 mg/L),在反应1h内有一个浓度快速降低的过程,可认为是一个吸附过程,随后是一个缓慢降解的过程,当反应到某一时间时,浓度又开始迅速降低至不能检出。

3.3.3 N/C 比适宜条件下 TOC 的变化

吡啶是一种有机化合物,它所有中间产物中的 C 源都以有机 C 的形式存在,只有它完全降解为 CO_2 后, C 源才不表现为有机 C 。图5为吡啶缺氧降解过程中 TOC 的变化情况,从图中可以发现 TOC 的去除规律与吡啶的降解规律基本是一致的,这也说明了通过缺氧反硝化后吡啶是完全降

表 1 N/C 比与降解率的关系
Table 1 Relationship of N/C and pyridine removal rate

进水水质 (mg/L)			N/C 比 ¹⁾		吡啶降解率 (%)	出水水质 (mg/L)		
吡啶	NO _x -N	TKN	[N/C] ₁	[N/C] ₂		吡啶	NO ₃ -N	NO ₂ -N
120.2	71.1	19.7	0.195	0.249	96.7	3.9	0.33	未检出
175.4	143.7	28.9	0.270	0.325	96.1	6.9	0.34	35.7
198.3	123.6	32.6	0.206	0.260	97.3	5.4	0.11	未检出
201.6	98.3	33.1	0.161	0.215	65.4	69.8	0.13	未检出
339.0	239.3	55.0	0.233	0.287	97.9	7.0	0.35	2.4
352.4	183.8	57.2	0.172	0.226	71.0	102.2	0.25	未检出
368.6	294.3	59.8	0.264	0.317	99.3	2.6	0.27	12.9
378.5	270.5	61.3	0.236	0.289	98.4	6.1	0.39	0.15
380.2	167.0	61.6	0.145	0.198	59.8	152.8	0.16	未检出
392.1	280.4	63.5	0.236	0.290	99.1	3.7	0.33	0.04

1) COD 为理论 COD(每 100mg/L 吡啶相当的理论 COD 为 303mg/L); NO_x-N 为 NO₃-N 与 NO₂-N 之和; TN 为 TKN 与 NO_x-N 之和; [N/C]₁ 为 NO_x-N/COD; [N/C]₂ 为 TN/COD.

解的, 几乎不存在中间产物.
3.3.4 N/C 比适宜条件下 N 的变化

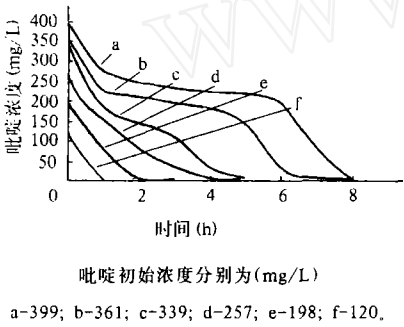


图 4 不同初始浓度下吡啶缺氧降解曲线
Figure 4 Anoxic degradation curve of pyridine under different initial concentration

图 6、图 7 分别为吡啶缺氧降解时 NO₃-N、NO_x-N 的变化情况。

3.3.5 N/C 比适宜条件下碱度的变化

在缺氧反硝化中所产生的碱度主要是以重碳酸盐 (HCO₃⁻) 为主。以进水中吡啶浓度 198mg/L 和 361mg/L 为例, 图 8 为其缺氧反应过程中碱度的变化情况。

比较图 7 和图 8 发现, 碱度产生的规律和 NO_x-N 转化为分子氮的规律相似。理论上, 在反硝化反应中, 转化 1gNO₃-N 为分子 N 会增加 3.57gCaCO₃ 碱度, 但在本实验中发现实际上转化 1gNO₃-N 为分子 N 会增加约 4.25gCaCO₃ 碱度。这主要是因为吡啶本身是一种含 N 杂环化合物, 进水中存在一定的 TKN, 当吡啶完全降解后, 吡啶中所含有的 N 变成分子 N 也会产生碱度。

3.4 吡啶缺氧状态下生物降解的机理

吡啶是一种 6 元杂环化合物, 其生物降解性能与其化

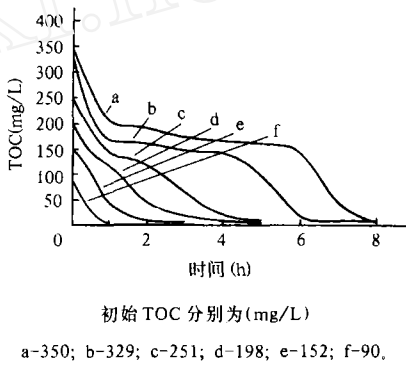


图 5 吡啶缺氧降解过程中 TOC 的变化情况
Figure 5 TOC changes during anoxic degradation of pyridine

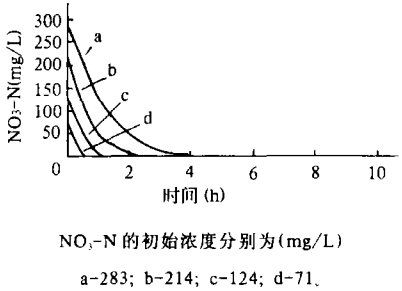


图 6 吡啶缺氧降解过程中 NO₃-N 的变化情况
Figure 6 NO₃-N changes during anoxic degradation of pyridine

学结构特点是密切相关的。在吡啶分子中, N 原子上的未共用电子对没有参与环上 π 电子共轭体系的形成。相反, 由于 N 原子很强的电负性, 会吸引环上电子, 使环上电子云密度下降, 妨碍氧从分子中获得电子, 使其生物降解性能大大降低。这种结构被称为“缺 π 电子结构”, 具有此种结构的物质好氧和厌氧生物降解性能均很差^[7]。

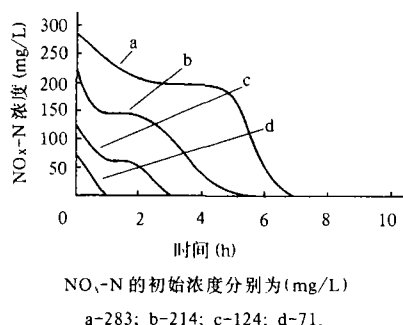


图7 吡啶缺氧降解过程中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的变化情况
Figure 7 $\text{NO}_x\text{-N}$ changes during anoxic degradation of pyridine

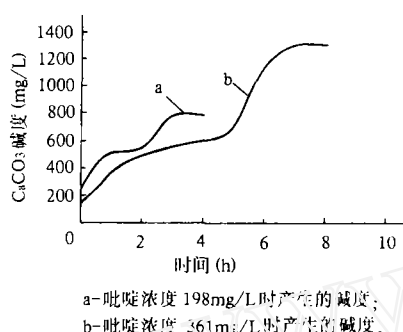


图8 吡啶缺氧反应过程中碱度的变化情况
Figure 8 Alkalinity changes during anoxic degradation of pyridine

在缺氧状态下,反硝化菌将利用有机物作为电子供体,硝态氮中的氧作为电子受体来进行代谢活动,因此缺氧状态下有机物的降解既不同于好氧状态,也不同于厌氧状态。吡啶是一种单环物质,分子直径较小,较易接近酶的活性中心,因此吸附到污泥上后,生物体对它的生物降解

速率也较快,当硝态氮存在时,缺氧状态下的吡啶就较易降解,生物降解速率较快。

4 结论

4.1 吡啶是一种好氧和厌氧均难降解的有机物,好氧降解过程符合一级反应规律,厌氧降解过程符合零级反应规律,两者的反应速率均很慢。

4.2 与好氧、厌氧条件相比,缺氧条件下吡啶的降解性能较好,降解速率显著上升。低浓度时符合一级反应的规律。

4.3 在缺氧反硝化过程中投加的N源是吡啶降解的关键和限制因素。只有控制适宜的N/C比才能使吡啶完全降解且出水中几乎不含 $\text{NO}_x\text{-N}$ 。

4.4 缺氧反硝化是处理吡啶的一种有效方法。

5 参考文献

- 1 张晓健,雷晓铃,何苗等.好氧生物处理对焦化废水中有机物的去除.环境保护,1994,(8):7~10.
- 2 张晓健,雷晓铃,何苗.焦化废水中几种难降解有机物的厌氧生物降解特性.环境工程,1996,14(1):10~13.
- 3 Я.М.格鲁什科著,耿玉兰译.工业废水中有害有机化合物手册.北京:轻工业出版社,1988.
- 4 陈若嫩,陈青萍,李振滨等.环境监测实验.上海:同济大学出版社,1993.
- 5 国家环保局《水和废水监测分析方法》委员会编.水和废水监测分析方法.北京:中国环境科学出版社,1989.
- 6 李亚新,赵晨红.紫外分光光度法测定焦化废水的主要污染物.中国给水排水,2001,17(1):54~56.
- 7 何苗,张晓健,瞿福平等.杂环化合物好氧生物降解性能与其化学结构相关性的研究.中国环境科学,1997,17(3):199~202.

责任编辑 唐东雄 (收到修改稿日期:2001—08—31)

(上接第518页)

确计量、便于贮存、可全天候作业、便于管理、有利于出口创汇等优点。

4 对策与建议

(1) 广泛宣传发展散装水泥显著的经济效益、社会效益和环境效益,转变人们长期以来习惯使用袋装水泥的旧观念。

(2) 把发展散装水泥纳入城市考核的范围。

(3) 完善散装水泥的立法程序和途径。

(4) 加快散装水泥新技术的开发和运用。对散装水泥进行全面系统的技术研究,增强综合设施的配套能力。加快散装水泥的发展,必须是生产、运输、中转、经营、使用各环节配套进行,采用多种途径解决问题。

(5) 加强对产业结构和布局的调整,因地制宜地

制订散装水泥发展规划。

5 结语

袋装水泥到散装水泥的发展变革,并不是简单的包装上的差异,更重要的是一种生产资料在生产、流通、使用方式上的深刻变革,它最大限度地遵循着效率原则。散装水泥的发展有利于节约资源、保护环境,具有巨大的社会、经济和环境效益,应予推广。

6 参考文献

- 1 王景棉等.散装水泥基础知识.北京:中国物资出版社,2000,11:1,74.
- 2 周泓洋,孟兰.发展散装水泥迫在眉睫,98'中国散装水泥.北京:中国物资出版社,1999.7:8~12.

责任编辑 方如康 (收到修改稿日期:2001—07—26)

Yeasts were screened from soil samples contaminated by 4 kinds of wastewater, namely salad oil manufacturing wastewater (SOMW), monosodium glutamate wastewater (MGW), dyeing wastewater (DYW), and drilling wastewater (DW) respectively for the purpose of wastewater treatment. Identification has been conducted according to the morphological and physiological characteristics of strains, and a total of 12 yeast species including two species of ammonium-tolerant ones were obtained. The mixtures of screened yeast strains were respectively applied to treat the 4 kinds of wastewater which difficult to be treated by conventional biological methods. The TOC removal for SOMW and COD removal for MGW were above 85%. The TOC removals for DYW and DW were much lower, perhaps due to the significant existence of synthesized chemicals. The difference was perhaps caused by the original environmental conditions the yeasts lived.

Key words: Wastewater treatment Yeast species
Characteristics Oily wastewater
Monosodium glutamate wastewater
Single-cell-protein

Study on Anoxic Degradation of Refractory Heterocyclic Compound—Pyridine

Shen Haihong Gu Guowei Li Yongmei
(State Key Laboratory of Pollutant Control and Resources
Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Biodegradability of typical refractory heterocyclic compound—pyridine in coking plant wastewater by aerobic, anaerobic and anoxic batch reactors has been studied. The study focused on anoxic degradation property of pyridine, fitting ratio of nitrate nitrogen/pyridine, changes of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen during anoxic process. The result indicated that biodegradability of pyridine was obviously improved during anoxic process.

Key words: Pyridine Heterocyclic compound
Aerobic Anaerobic Anoxic Biodegradability

Using Fluidized Bed Reactor Ferro-particles and Magnetic Particles to Treat Dyeing Wastewater

Hua Bing Lu Yongsheng Hu Longxing
(Dept. of Environmental Science and Technology,
Shanghai University, Shanghai 200072)

Effects of treating the synthetic dyeing wastewater and the actual dyeing wastewater in a fluidized bed reactor with fine ferro-particles and magnetic particles have been studied under different experimental conditions. The results showed that the mechanism of wastewater decolorization was based on the reduction effect, destroying the chromophoric bonds in dyes. After 30 minutes reaction, the

decoloring efficiency of the synthetic dyeing wastewater and the COD_{Cr} removal efficiency of the actual dyeing wastewater with ferro-particles were about 98% and 56% respectively; while those were about 95% and 34% with magnetic particles.

Key words: Fluidized bed Magnetic particle
Ferro-particle Dyeing wastewater

Characteristics and Significance of Sediment in Pengyuepu Creek

Zhou Limin Zheng Xiangmin
(Dept. of Geography, East China Normal University,
Shanghai 200062)

Through investigation of the sediment of Pengyuepu Creek, it was found that the perpendicular distribution of sediment in the creek are as same as Suzhou Creek, the surface sediment was only slightly polluted, approaching to the natural sediment ground value, because it was closely related to the hydrodynamic condition of the creek and Suzhou Creek. This discovery will offer a new method for dealing with pollution of the creek like Pengyuepu Creek.

Key words: Pengyuepu creek
Suzhou Creek Sediment

Application of UASB Reactor To Treatment of Beer Wastewater

Zheng Qiang
(Dept. of Construction Engineering, An Yang University,
An Yang 455000)

Introduction on application of UASB Reactor and Bio-contact Oxidation Tank to treatment of beer wastewater were presented. The choice of design parameters, design of the project, analysis on operating effect have been discussed. Besides, startup and operation of UASB Reactor and selection of its operating parameters were also discussed.

Key words: Beer wastewater UASB reactor
Startup Operation

Change and Role of Indication of Microbiota in Shang-ao Channel, Shanghai

Diakite Moro Sun Jianjun
(Dept. of Environmental Science and Technology, East
China Normal University, Shanghai 200062)

Microbiota is one of the most important organisms in the aquatic ecosystem. Their existence is closely linked to the environmental conditions. The bioremediation experiment on Shang-ao channel using the "Probiotic Solutions