

• 工业给排水 •

利用缺氧反硝化去除苯的试验研究

李本玉 顾国维 李咏梅

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 研究难降解有机物苯在缺氧反硝化条件下的生物降解性能。在不同试验条件下对含苯废水处理的运行参数进行了研究。结果表明, 在 pH 为 7.5, C/N 约为 15 时, 苯可以完全降解且出水中不含 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 。

关键词 苯 缺氧 反硝化 生物降解

Study on anoxic degradation of benzene

Li Ben-yu, Gu Guo-wei, Li Yong-mei

(School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Biodegradation of benzene, which is difficult to degrade in wastewater under the condition of anoxic denitrification has been studied. The effects of influencing factors in anoxic condition were discussed and best operation parameters have been obtained. The results shown that under the condition of pH=7.5, C/N=15, benzene can be degraded completely and no $\text{NO}_x^- - \text{N}$ in the output water.

Keywords: Benzene; Anoxic; Denitrification; Biodegradation

0 前言

苯是环境优先控制污染物, 具有致癌作用^[1], 污染不容忽视。采煤、纺织、木材加工、油漆制造、制药等行业生产过程中均会排放出含苯废水。这些废水直接排入水体将对周围环境造成危害。

缺氧条件下在有毒或较难降解有机废水中加入硝酸盐作为电子受体去除水中有机物是一种新的污水处理手段。李咏梅等对焦化废水中几种含氮杂环化合物进行了缺氧反硝化研究^[2], 申海虹等利用缺氧反硝化对杂环化合物吡啶进行了研究^[3], 都肯定了缺氧反硝化去除难降解有机物的效果。Alvarez p. J 等人和 Lemon L. A. 等人研究发现, 难降解的 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes) 苯、甲苯、乙苯、二甲苯的同分异构体等在缺氧条件下加入硝酸盐作为电子受体, 通过反硝化反应, 都能得到很好的处理效果^[4-6]。

吴玉成开展反硝化条件下微生物降解地下水

苯的研究。发现在强化反硝化条件下, 微生物可利用硝酸盐作为电子受体降解苯^[7,8]。

试验采用缺氧工艺对含苯废水处理进行较详细的研究, 为实际工程提供最佳工艺参数。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置是由数个有机玻璃制的圆柱形反应器组成, 单个反应器高 65 cm, 直径 15 cm, 有效容积 8 L。作为缺氧反应器。在试验过程中, 缺氧反应器通过搅拌器搅拌, 并在其顶部加设密封盖(DO 控制在 0.5 mg/L 以下)。试验过程采用 SBR 方式运行。

1.2 试验用废水和污泥驯化

试验用废水是以苯为碳源, 用自来水配成一定浓度的溶液。微量元素按照 C:N:P:Ca:Mg = 100:5:1:0.18:0.18 投加, P 采用 KH_2PO_4 , N 采用尿素, Ca 和 Mg 采用 CaCl_2 和 MgSO_4 。反硝化以硝酸钠为氮源。

接种污泥取自上海市曲阳污水处理厂曝气池回流污泥。MLSS 约 10 g/L, 污泥经自来水淘洗后分别加入 3 个反应器中, 同时加入微量元素。缺氧反

国家自然科学基金资助项目(50108009)。

反应器接种后初始污泥浓度为 6 g/L。由于苯为生化反应抑制物质,在反应的起始驯化阶段,控制反应器内苯的含量为 15 mg/L,同时向反应器中加入易降解的葡萄糖来提供微生物所必须的碳源;随着驯化反应的继续进行,逐渐增加苯的浓度,同时逐渐减少葡萄糖的浓度,直至不加葡萄糖。使反应器中的微生物逐渐适应苯,并对其进行降解。

为使缺氧反应器内的污泥得到较好的驯化,驯化期内加入足够的氮源。

1.3 分析测试

苯使用 Agilent 6890N 型气相色谱仪分析,采用手动进样方式,用 10 μ L 的注射器取 5 μ L 经二硫化碳萃取的水样注射进样。使用火焰离子化检测器(FID),测试条件为:HP-5 毛细管柱,检测器温度 250 $^{\circ}$ C;进样口温度 200 $^{\circ}$ C,分流模式,分流比 10:1;采用恒流程序升温模式,柱流速 1 mL/min,起始炉温 70 $^{\circ}$ C,进样后保持 1.5 min,然后以 20 $^{\circ}$ C/min 的梯度升至 150 $^{\circ}$ C,保持 2 min;载气(氮气)流速为 40 mL/min,辅助气体(氢气)流速为 40 mL/min。测试苯的峰高,其变化直接反应了水相中苯质量浓度的变化。

其他进出水的分析项目有: $\text{NO}_3^- - \text{N}$,紫外分光光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$, α -萘胺分光光度法;MLSS,标准重量法;pH,pHS-3 精密数显酸度计;DO,溶解氧仪。

2 结果与讨论

2.1 进水 pH 对苯降解的影响

pH 对缺氧反硝化具有一定的影响^[9]。加入 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 作缓冲溶液调整进水 pH,考察进水 pH 的变化对苯缺氧反硝化处理的影响,试验结果见图 1。

图 1 中曲线为苯缺氧降解 6 h 的去除率。可以看出 pH 变化对缺氧反硝化处理效果有一定的影响。苯在 pH 为 7.5 时,其去除效果最好。这说明在 pH 为 7.5 时,硝酸还原酶活性最好。由于进水

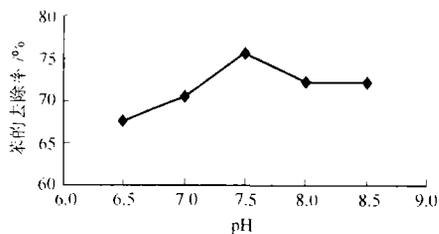


图 1 不同 pH 条件下苯的缺氧去除率

pH 为 7.68,接近 7.5,在后续试验中,不调节进水 pH

2.2 适宜的 C/N 的确定

试验分两步进行,第一步,在进水苯浓度为 120 mg/L 时,将 C/N 控制在 5-35,寻找适宜 C/N 的大致范围。反应时间为 36 h,第一步试验结果见表 1

表 1 不同 C/N 苯缺氧降解结果一

进水 C/N	进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ /mg/L	出水苯 /mg/L	出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ /mg/L	出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ /mg/L	苯去除率 /%
6.23	59.3	3.48	8.64	31.64	97.1
12.5	29.5	3.44	0	4.08	97.1
19.07	19.4	3.56	0	0	97.0
25.19	14.67	6.87	0	0	94.2
32.14	11.5	10.69	0	0	91.1

注:进水苯浓度为 120 mg/L;COD 为理论 COD(苯 100 mg/L 相当于 COD 307 mg/L);进水 C/N 为 COD 与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ($\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 之和)的比值

由表 1 可见,当 C/N 高于 20 时,由于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 不足造成苯去除率降低。当 C/N 低于 12 时,苯去除率并不增加,但却造成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。综上所述,苯的适宜 C/N 应在 12-20。

第二步,在确定了 C/N 的大致范围后,进一步寻找最佳的 C/N。反应时间仍为 36 h,试验结果见表 2

表 2 不同 C/N 苯缺氧降解结果二

进水 C/N	进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ /mg/L	出水苯 /mg/L	出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ /mg/L	出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ /mg/L	苯去除率 /%
12.90	28.66	3.28	0	2.35	97.27
14.55	25.4	3.14	0	0.45	97.38
15.20	24.3	3.26	0	0	97.28
16.06	23	3.57	0	0	97.03
17.19	21.5	3.69	0	0	96.93

由表 2 可见,当 C/N 高于 15.20 时,由于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 不足造成苯去除率降低。当 C/N 低于 14.55 时,苯去除率并不增加,但却造成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。综上所述,苯的适宜 C/N 应在 15 左右。

2.3 不同浓度的苯缺氧降解

在 C/N 约为 15 时,不同浓度的含苯废水缺氧降解情况见图 2。苯初始浓度分别为 45 mg/L、60 mg/L、90 mg/L、120 mg/L。

从图 2 可见,在反应起始阶段苯浓度下降很快,这是由污泥吸附造成的。

以苯起始浓度 120 mg/L 降解为例,采用内插法,

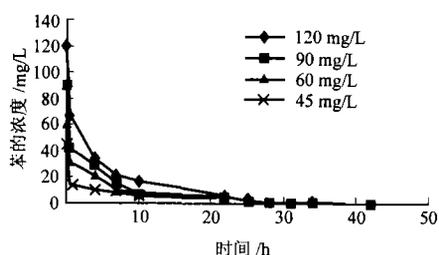
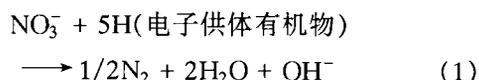


图2 不同浓度苯的缺氧降解曲线

12 h后,在缺氧降解条件下,废水中苯剩余浓度为15.15 mg/L,因降解去除苯为104.85 mg/L。

在缺氧降解条件下,采用内插法,12 h后, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度由24 mg/L降为0, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 由0升为16.24 mg/L。

从理论上讲,还原1 g $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为1 g N_2 与还原0.6 g $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为0.6 g N_2 需要同样多的电子数^[10]。因此,作为电子受体,16.24 mg/L $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 相当于9.74 mg/L $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。即经12 h缺氧降解, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度减少了14.26 mg/L。



由式(1)可知转化1 mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 N_2 ,需要有机物(COD)2.86 mg^[11,12]。

缺氧降解12 h后,消耗的14.26 mg/L $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在理论上可降解COD $14.26 \times 2.86 = 40.78$ (mg/L),其对应苯浓度13.25 mg/L。即在12 h缺氧处理试验过程中,由缺氧降解去除苯浓度约13.25 mg/L。此阶段苯实际去除3104.85 mg/L,二者之差91.6 mg/L可能由厌氧降解产生。这说明在缺氧降解条件下,可能存在厌氧降解过程,并且二者可能同步进行。

以上试验结果表明,在缺氧条件下,在反应器中加入 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 可以加速苯降解。

2.4 苯缺氧生物降解机理分析

在苯缺氧降解过程中, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 中的氧作为电子受体,参与代谢反应,其作用类似于好氧代谢中的分子氧。

John D.Coates^[13]以及S.J.Johnson等^[14]研究认为苯缺氧降解最初几步途径是生成中间产物苯甲酸盐或苯甲酰-CoA。Caroline S.Harwood等人^[15]认为苯甲酰-CoA可以在几类不同种类微生物

(*Thauera aromatica*, *Rhodopseudomonas palustris*, *Syntrophus gentianae*)作用下,苯环裂解,最终可通过厌氧降解途径降解为 CO_2 和小分子有机物。

在苯缺氧反硝化过程中,苯在进行缺氧降解的同时可能存在厌氧降解,苯缺氧降解途径目前还不十分清楚,需进一步研究。

2.5 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 变化情况

在C/N约为15时,不同浓度含苯废水缺氧降解 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 变化情况见图3。

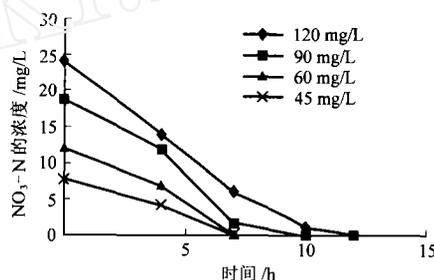


图3 苯缺氧降解过程中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化曲线

从图3可见苯缺氧降解前期, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 迅速降低, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度越高,降为零所需时间越长。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 降解过程随时间成线性变化。

2.6 硝酸还原酶的变化情况

在反硝化过程中起主要作用的微生物是反硝化菌,而硝酸还原酶活性则反映了反硝化作用的效果。硝酸还原酶是一种诱导酶,在厌氧和存在 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 条件下才会诱发合成,并在厌氧条件下才能催化反硝化反应。硝酸还原酶是反硝化反应中的限速酶,具有特别重要的意义。

硝酸还原酶极不稳定,酶活性测定有一定难度。目前水溶液中硝酸还原酶活性尚无现成的测定方法,参考土壤/植物中的测定方法^[16]。鉴于硝酸盐氮是硝酸还原酶的诱导剂,因此通过单位时间单位质量微生物降解的硝酸根的量来间接表征硝酸还原酶活性:

$$\text{NRA} = C_N / (C_{\text{MLSS}} t) \quad (2)$$

式中 NRA——硝酸还原酶活性,mg/(g·h);

C_N ——微生物降解的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 量,mg/L;

C_{MLSS} ——MLSS浓度,g/L;

t ——反应时间,h。

表3 缺氧降解过程硝酸还原酶活性变化情况

进水苯浓度 /mg/L	0~4 h /mg/(g·h)	4~7 h /mg/(g·h)	7~10 h /mg/(g·h)
120	0.662	0.751	0.41
90	0.458	0.91	0.12
60	0.47	0.599	
45	0.243	0.366	

各阶段硝酸还原酶活性的变化情况见表3。

由表3可见:①苯降解过程中,硝酸还原酶活性首先由低到高,最后由高到低,呈波浪变化。分析认为初期微生物对加入的苯有一个短期适应过程,硝酸还原酶活性由低到高。经短暂的稳定之后,由于大量 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的产生,硝酸还原酶活性表现为逐渐降低。②不同浓度的苯降解过程中,在同一时间段,进水苯越高,硝酸还原酶活性越好,但在进水苯浓度为90 mg/L时出现反常,反映出硝酸还原酶变化的不稳定性。

2.7 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 变化情况

在C/N为15时,不同浓度含苯废水的缺氧降解情况下, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的变化情况见图4。

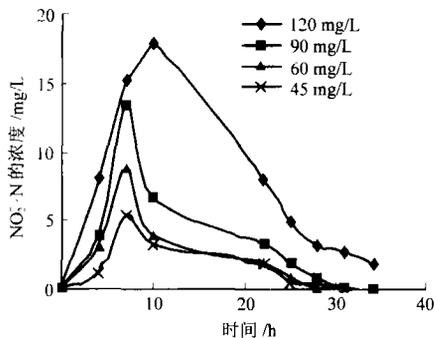


图4 苯缺氧降解过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 变化曲线

从图4可见在苯缺氧降解前期, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐渐增加。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度起始增加较快,后期则缓慢降低。这与苯降解过程是一致的。

3 结论

(1)苯是一种较难降解的有机物。缺氧反硝化是降解苯的一种有效手段。在反硝化条件下苯的缺氧降解过程中,微生物可以利用 NO_3^- 作为电子受体,加快苯降解速度。在缺氧降解过程中,可能存在厌氧降解。

(2)苯缺氧降解适宜的C/N约为15。控制适宜的C/N可使苯完全降解且出水中不含 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 。

(3)苯在pH为7.5时,其缺氧降解去除效果最好。

(4)苯降解过程中,硝酸还原酶活性由低到高逐渐升高,最后由高到低逐渐降低,呈波浪变化。硝酸还原酶具有不稳定的特性。

参考文献

- 1 王晓蓉 环境化学 南京:南京大学出版社,2000 92~93
- 2 李咏梅,等 焦化废水中几种含氮杂环化合物缺氧降解机理 同济大学学报,2001,29(8):720~723
- 3 卢海虹,等 缺氧反硝化去除难降解杂环化合物吡啶研究 上海环境科学,2001,20(11):530~533
- 4 Johann Heider, et al. Anaerobic metabolism of hydrocarbons FEMS Microbiology Reviews, 1999, 22:459~473
- 5 Alvarez P J, et al. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing condition. Wat Sci Technol, 1995, 31(1):15~28
- 6 Lemon L A, et al. Biotransformation of BTEX under anaerobic denitrifying conditions. Evaluation of Field Observation, 1989, 10: 213~217
- 7 吴玉成,等.反硝化条件下微生物降解地下水中的苯和甲苯的研究 中国环境科学,1999,19(6):505~509
- 8 吴玉成,等 加强反硝化条件下地下水常见有机污染物苯和甲苯微生物降解研究 长春科技大学学报,1999,29(1):48~51
- 9 徐亚同. pH值、温度对反硝化的影响 中国环境科学,1994,14(4):308~313
- 10 KATARZYNA KUJAWA, et al. A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using nurbatch test Wat Res, 1999, 33: 2291~2300
- 11 郑兴灿,等 污水除磷脱氮技术 北京:中国建筑工业出版社,1998.49~58
- 12 李军,等 微生物与水处理工程 北京:化学工业出版社,2002.378~382
- 13 John D Coates, et al. Anaerobic benzene biodegradation-a new era Research in Microbiology, 2002, 153:621~628
- 14 S J Johnson, et al. Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater Engineering Geology, 2003, 70:343~349
- 15 Caroline S Harwood, et al. Anaerobic metabolism of aromatic compounds via the benzoyl-CoA pathway FEMS Microbiology Reviews, 1999, 22:439~458
- 16 华东师范大学生物系植物生理教研组 植物生理学实验指导 北京:人民教育出版社,1980 173~175

@电话:(021)65986520

E-mail: benyuli@163.com

收稿日期:2004-07-11