

优势菌技术处理难降解石化废水研究

李 娜^{1,2}, 王 暄^{1,2}, 吕晓龙^{1,2}

(1. 天津工业大学 生物化工研究所, 天津 300160; 2. 天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室, 天津 300160)

摘 要: 以天津某石油化工厂的废水为处理对象, 应用优势菌技术, 采用正交试验方法, 对优势菌投加量、投加方式、水质 pH 值、营养物质的投加进行了分析比较, 通过对处理后出水的 COD_o 、SS 值进行分析, 得出最优组合即菌剂投加质量分数为 2%、采用分段投加方式、pH 为 5.5、同时投加 N、P 营养物质。通过采用该最优组合与普通活性污泥法比较得出, 投加优势菌后, 出水 COD_o 值有显著下降, 去除率明显升高, 说明采用优势菌剂能够明显提高活性污泥系统降解该类污水的能力。

关键词: 优势菌技术; 难降解石化废水; 活性污泥

中图分类号: X74 文献标识码: A 文章编号: 1671-024X(2008)04-0041-04

Application of dominant bacteria technology in refractory petroleum chemical wastewater treatment

LI Na^{1,2}, WANG Xuan^{1,2}, LÜ Xiao-long^{1,2}

(1. Institute of Biology and Chemistry Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China; 2. Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Material and Membrane Process of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: Aiming at the wastewater characteristics of a petrochemical plant in Tianjin, dominant bacteria technology is adopted to handle the wastewater, and the optimum conditions are got by comparison of the change of COD_o , SS through orthogonal experiment. The best condition is found with bacteria content of 2%, adding by several times, pH of 5.5, adding N, P at the same time. And then through the comparison of the optimal combination with conventional activated sludge method, it is found that the removal rate of COD_o increases significantly. The experiments show that the dominant bacteria technology can improve the capacity for degrading such sewage in active sludge system significantly.

Key words: dominant bacteria technology; refractory petrochemical wastewater; active sludge

石化企业产生的工业废水水质复杂, 有机物浓度高且多为有毒有害物质。而近年来随着石油化工产品生产工艺的日趋复杂, 污水中的难生物降解有机物质呈增多趋势, 给传统的水处理工艺造成了极大的负担, 往往出现处理后出水难以达到国家排放标准的现象。为此, 国内外学者针对难降解有机废水的处理工艺方法进行了多方面的研究^[1,2]。优势菌技术即针对传统生物处理技术不能有效处理有毒、有害、难降解污

染物的不足, 利用现代生物技术选育优势菌种, 构建基因工程菌以提高生物处理系统对难降解有机物的去除能力, 并增强系统的稳定性和耐冲击能力^[3]。与其他水处理方法相比, 该法具有成本低、效率高、易操作、无二次污染的优点, 因此受到世界各国的普遍重视, 相关研究十分活跃。在印染废水、化工废水、石油废水等多种水质处理中都有相关的研究报道^[4]。天津大学的李顺成等人采用序批式生物反应器 (sequencing

batch reactor——SBR) 处理采油废水, 结果表明, 应用高效菌后可明显减少反应时间, 提高处理效率^[5]. 优势菌作为一种高效、快捷、方便的生物处理技术必将在难生物降解污水处理中得到越来越广泛的应用. 本文应用优势菌技术, 采用 SBR 水处理工艺, 以传统活性污泥法为基础, 以难降解石化废水为处理对象, 一方面通过对原水与处理后出水 COD_Cr 值、SS 值的比较, 研究了优势菌剂对于该类污水的作用效果; 另一方面, 通过对污泥浓度 (MLSS)、污泥沉降比 (SV_{30})、生物相镜检等多种污泥指标的测试与观察, 研究了优势菌对活性污泥性状产生的影响. 本文旨在通过实验了解优势菌技术在石化废水处理应用中的适宜反应条件, 同时对其水质处理及污泥性状变化效果进行数据整理分析, 以便为该技术应用用于实际工业水处理提供数据支持及技术保障.

1 实验材料与方法

1.1 原水水质及优势菌种

天津某石油化工厂主要生产聚醚多元醇、聚合物多元醇、表面活性剂等产品. 该厂高浓污水在经两级接触氧化后与低浓污水混合进入第三级好氧接触氧化处理后沉淀外排. 以进入第三级接触氧化的原水为本实验的原水进行水处理试验, 原水水质测试结果表明, 处理后的水中仍具有成分复杂、特征污染物较多、可生化性较差、悬浮物较多的特点. 本次实验取水时间为 9~12 月, 水样总 COD_Cr (TCOD_Cr) 在 300~400 mg/L, 悬浮物固体浓度 SS 在 190~210 mg/L, pH 约为 9.

本实验所用接种污泥均取自该厂. 优势菌剂由诺维信生物制剂公司提供.

1.2 实验装置及运行方式

试验中采用有效容积为 1.0 L 的反应器, 反应器采用序批式方式运行, 周期总反应时间为 720 min, 其中进水 2 min、曝气 600 min、沉淀 60 min、排水 2 min、闲置 56 min, 体积交换率为 41.7%, 水力停留时间 HRT 为 11 h. 试验中 MLSS 均控制在 3 000 mg/L 左右. 实验分 3 个部分:

(1) 首先在反应条件相同的情况下, 进行菌剂投加量的单因素实验, 测试出水 TCOD_Cr 值.

(2) 此后以优势菌投加量、菌剂投加方式、pH 值、营养物质为因素, 进行 4 因素 3 水平的正交试验, 测试出水 COD_Cr 值. 文中的 COD_Cr 指 TCOD_Cr 与水样溶解性 COD_Cr (SCOD_Cr) 两个指标, 对其进行极差分析.

(3) 最后进行对照实验. 该部分设置 3 个反应器,

其中 1# 为原始条件下的传统活性污泥反应系统; 2# 为仅选用最佳反应条件而不添加菌剂的反应系统; 3# 则为通过正交试验获得的最佳条件组合反应系统. 测试水样 COD_Cr 、SS, 比较考察 3 种反应条件下的污水处理情况; 同时, 测试污泥相关性状, 探索优势菌剂对系统中活性污泥的影响.

1.3 分析项目及方法

TCOD_Cr 、 SCOD_Cr 、SS、MLSS、SV 等均采用标准方法测定^[6]. 生物相镜检采用蔡司光学显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 优势菌投加量对处理效果的影响

选取菌剂投加质量分数分别为 0%、2%、4%、10%、15%、25% 和 35%, 菌剂为一次性投加, 反应器运行 3 d 后开始测试出水 TCOD_Cr 值, 连续测试 6 个周期, 实验结果见图 1.

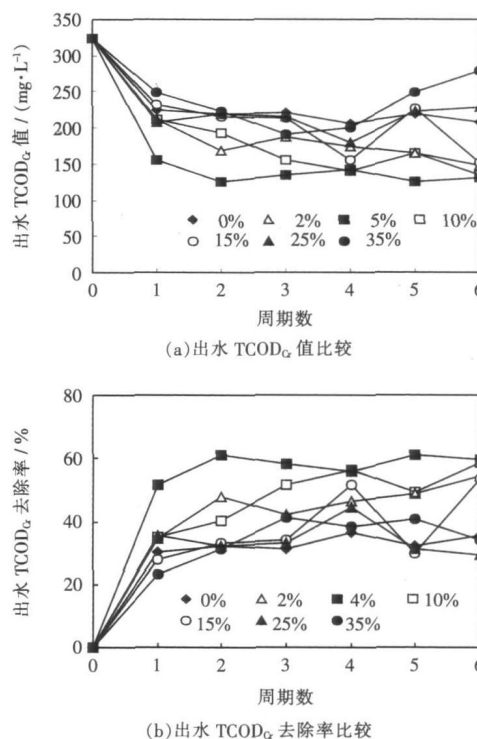


图 1 不同投加量下水样 TCOD_Cr 比较

Fig.1 Comparison of TCOD_Cr with different dosage

从图 1 去除率比较中可以发现, 从第二个周期开始投加优势菌剂反应器出水 TCOD_Cr 的处理效果要始终好于未投加的反应系统出水; 同时在不同菌量条件比较下, 4% 的菌剂投加量对于该类污水的处理效果表现最好, 对于污水 TCOD_Cr 的去除率始终大于 40%, 当继续增大投加量后出水 TCOD_Cr 的去除率反而有所下降. 由此说明, 对于这类污水, 优势菌的投加对污水

TCOD_{Cr} 的处理效果是有一定限度的, 当菌量超过这一限度后对 TCOD_{Cr} 的去除不仅不会继续增加反而有可能产生负面影响. 此外, 从图 1 中还发现, 当投加量大于 10%后, 出水 TCOD_{Cr} 呈不规则变化现象. 这可能是由于随着优势菌剂的投加, 各反应器系统中的活性污泥性状必然会发生变化, 污泥沉降性能将有所改变, 而随着投加量的不同这种变化亦不相同, 因此也就造成了反应经沉淀阶段后, 出水中悬浮物量的差异, 从而影响了水样 TCOD_{Cr} 值的测定.

2.2 最佳反应条件确定

通过 L₉(3⁴) 正交试验, 对诸多影响废水生化降解效果的因素进行选择, 确定最佳反应条件和菌剂最佳投加量及投加方式. 原水水质见表 1, 因素及水平设定见表 2.

表 1 原水水质表

Tab.1 Quality of source water

TCOD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	SCOD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	SS /(mg·L ⁻¹)	TP /(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N /(mg·L ⁻¹)	pH 值	温度 /
317.153	259.152	196.97	1	10	9	18~21

表 2 因素水平表

Tab.2 Factors and levels

因素	菌剂投加量(A)/%	营养物质(B)	pH(C)	投加方式(D)
水平 1	2	2 mg/L KH ₂ PO ₄ (P)	9	一次
水平 2	4	6 mg/L 尿素(N)	5.5	连续
水平 3	10	N+P	7	分段

本实验选取与微生物的生命活动、物质代谢密切相关的 pH 值及营养物质作为反应条件的考察因素. 一般认为 pH 值是影响酶活性的最重要因素之一, 而微生物的生化反应是在酶的催化作用下进行的, 酶的基本成分是蛋白质, 是具有离解基团的两性电解质, pH 值对微生物生长繁殖的影响体现在酶的离解过程中, 电离形式不同, 催化性质也就不同; 此外, 酶的催化作用还决定于基质的电离状况, pH 值对基质电离状况的影响也进而影响到酶的催化作用^[7]. 一般在生化处理阶段系统可接受的 pH 值范围在 6~9 之间, 本实验分别以酸性、中性、碱性条件作为该因素的 3 个水平值进行比较, 以探索该类菌剂的最佳 pH 值.

营养物质是活性污泥中微生物生长繁殖的必要条件, 在一般的工业废水中经常会出现营养元素的短缺或过量, 其中氮磷是除碳氢化合物外最为重要的营养元素^[8]. 本实验针对所用污水的水质情况, 以 C N P=100 5 1 的比例进行营养物质的投加, 考察该类污水对营养物质的需求情况.

投加方式中 “一次” 即指一次性投加全部菌剂; “连续” 指反应前 3 d 每个周期都投加菌剂, 总投加量等于 “一次” 投加量; “分段” 指每隔两个反应周期投加一次菌剂, 总投加量等于 “一次” 投加量. 考察菌剂投加方式对降解效果的影响.

系统启动 3 d 后开始测试各项指标, 连续测试 6 个周期, 取平均值. 实验数据如表 3 所示, 对其进行极差分析, 结果如表 4 所示.

表 3 正交表 L₉(3⁴) 及实验数据记录

Tab.3 Design and results of orthogonal experiment

序 号	A	B	C	D	TCOD _{Cr}		SCOD _{Cr}	
					测试值	去除率	测试值	去除率
					/(mg·L ⁻¹)	/%	/(mg·L ⁻¹)	/%
1	4	N+P	9	一次	280.55	12.04	217.79	22.09
2	10	N+P	5.5	连续	175.81	44.88	130.92	53.17
3	2	N+P	7	分段	180.80	43.32	136.74	51.09
4	4	N	5.5	分段	191.61	39.93	135.08	51.68
5	10	N	7	一次	316.99	- 1.45	197.09	30.11
6	2	N	9	连续	326.98	- 4.65	221.62	21.42
7	4	P	7	连续	308.81	1.16	190.74	32.37
8	10	P	9	分段	362.40	- 16.00	228.88	18.84
9	2	P	5.5	一次	274.30	12.21	171.66	39.13

表 4 正交实验极差分析表

Tab.4 Range analysis of orthogonal experiment mg·L⁻¹

测试 值	A		B		C		D	
	TCOD _{Cr}	SCOD _{Cr}	TCOD _{Cr}	SCOD _{Cr}	TCOD _{Cr}	SCOD _{Cr}	TCOD _{Cr}	SCOD _{Cr}
K ₁	782.07	530.01	945.51	591.30	969.93	668.28	871.83	586.56
K ₂	780.96	543.60	835.56	553.80	641.70	437.67	811.59	543.27
K ₃	855.21	556.89	637.17	485.46	806.58	524.58	734.79	500.70
k ₁	260.69	176.67	315.17	197.10	323.31	222.76	290.61	195.52
k ₂	260.32	181.20	278.52	184.60	213.90	145.89	270.53	181.09
k ₃	285.07	185.63	212.39	161.82	268.86	174.86	244.93	166.90
R	24.744	8.96	102.78	35.28	109.40	76.88	45.68	28.61

通过实验数据极差分析可知, 优势菌对该类废水处理效果的影响因素依次是因素 C>因素 B>因素 D>因素 A. 实验的最优条件组合为 A₁B₃C₂D₃, 即优势菌投加质量分数 2%, 采用分段投加、营养物质全添加且 pH=5.5 时, 污水 COD_{Cr} 处理效果最佳. 其中菌量因素的最优水平为 2%, 这与图 1 观察到的 4%投加量处理效果相对最好的现象有所不同, 这说明反应条件对于菌剂的作用效果具有明显的影响能力.

此外观察表 3 中 TCOD_{Cr}、SCOD_{Cr} 的去除率可发现, 出水的 TCOD_{Cr} 去除率出现了负值, 即出水 TCOD_{Cr} 值反而比进水值增大了, 但是同一水样的 SCOD_{Cr} 值却并未出现此情况. 分析认为, TCOD_{Cr} 测得的数值波动较大的原因是由水样中粒径大于 0.45 μm 的固体悬浮

物质造成的,而这又直接与污泥沉降性能相关,因此再次说明优势菌剂改变了活性污泥性状,使其沉降性能发生变化,从而造成静置后出水悬浮物量的差异,进而影响了水样 TCOD_G 值的测定。

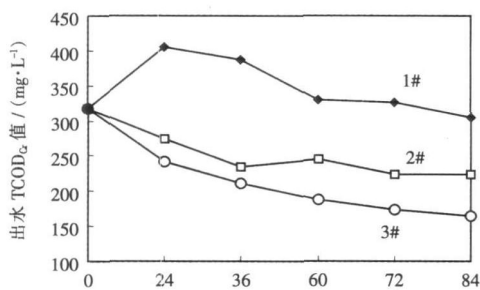
2.3 对照试验结果

在确定了菌剂反应的最佳条件后,为进一步研究菌剂对于系统中活性污泥性状的影响,进行对照试验,反应条件见表 5。试验结果如图 2~图 4 所示。

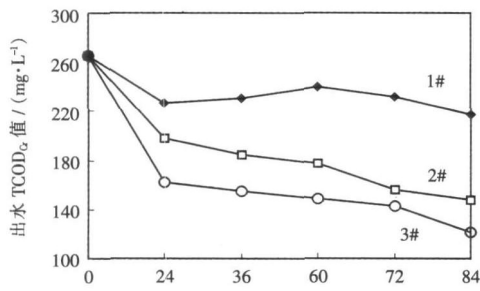
表 5 对照试验

Tab.5 Comparison experimentation conditions

组序号	菌剂质量分数/%	营养物	pH	投加方式
1#	0	0	9(原水)	无
2#	0	N+P	5.5	无
3#	2	N+P	5.5	分段



(a) TCOD_G 值



(b) SCOD_G 值

图 2 出水 COD_G 值比较

Fig.2 Comparison of COD_G removal

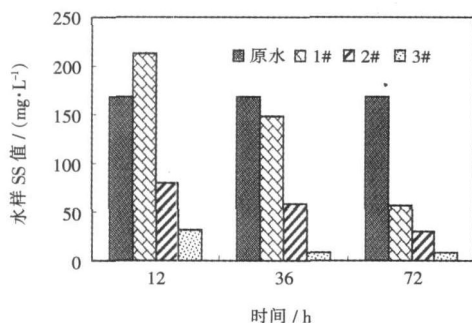


图 3 出水 SS 值比较

Fig.3 Comparison of SS removal

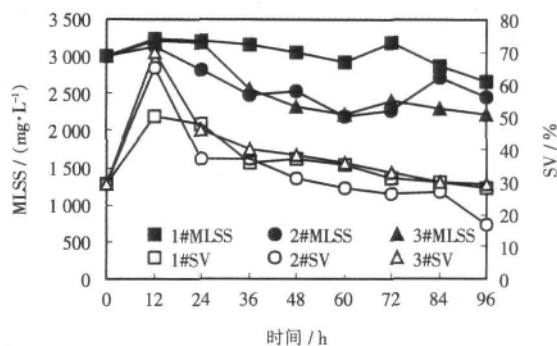


图 4 活性污泥 MLSS、SV 值比较

Fig.4 Comparison of MLSS, SV

由图 2、图 3 可知, 1#、2#、3# 反应器内污水处理效果依次增加, 说明若仅改变反应条件则水质处理情况也会有所改善, 系统运行 72 h 后 2# 反应器出水 $\text{TCOD}_G=224.64 \text{ mg/L}$, $\text{SCOD}_G=155.69 \text{ mg/L}$, 而进水 $\text{TCOD}_G=320.00 \text{ mg/L}$, $\text{SCOD}_G=270.00 \text{ mg/L}$, 则相应去除率分别为 29.80%、42.34%, 两者相差 12.54%; 而在投加优势菌后, 污水处理效果进一步提高, 相同取样时间下 3# 反应器出水 $\text{TCOD}_G=165.51 \text{ mg/L}$, $\text{SCOD}_G=121.32 \text{ mg/L}$, 则相应去除率分别为 48.28%、55.07%, 两者仅相差 6.79%, 结合图 3 中 SS 值以及图 4 中 SV 值的比较可说明, 投加菌剂后的 3# 反应器内污泥沉降性能较 1#、2# 明显改善, 从而使出水水质状况提高。

此外, 通过对 MLSS 的测试比较发现, 2#、3# 反应器在启动初期 48 h 内污泥浓度都呈现明显的下降趋势, 而随着系统运行时间的增加, 污泥浓度变化趋缓, 保持在 2500 mg/L 左右, 如图 4 所示。这一现象可能是由于 2#、3# 中将原本碱性水质的污水改变为酸性条件, 造成启动初期活性污泥难以适应, 大量适于碱性环境中生长的微生物死亡, 使得污泥活性降低、浓度下降, 而随着系统的持续运行, 污泥中适应性较强的微生物存活下来开始适应新的环境, 并重新构建起新的活性污泥生物群落。对反应器中污泥的生物相镜检亦表明, 启动初期 2#、3# 内污泥分布松散, 密度小, 而随着时间的推移, 污泥浓度逐渐增加, 开始呈现出密实的条块状菌胶团结构。

3 结 论

(1) 与原始状态相比, 单纯改变反应条件对于该污水的处理也会起到很好的效果; 但无论从出水 COD_G 值比较, 还是从污泥沉降性能方面比较, 添加菌剂后,

(下转第 48 页)

3 结 论

用溶胶-凝胶法制备了 HPA/TiO₂ 光催化剂, 在可见光条件下对甲基橙进行降解实验, 得到如下结论:

(1) HPA/TiO₂ 在可见光条件下对甲基橙具有很好的光催化降解作用。

(2) 其光催化效果与催化剂和氧化剂的投加有着密切关系, 在降解过程中氧化剂是必不可少的条件, 没有氧化剂的存在, 降解将不能进行。

(3) 当 H₂O₂ 量固定时, 随着催化剂用量逐渐加大, 甲基橙的降解速率加快且脱色率增大, 催化剂超过 0.100 g 后最终脱色率将不变。

(4) 通过重复性实验得出, HPA/TiO₂ 光催化剂的重复利用效率非常高, 在重复使用 4 次后, 其降解效率几乎没有改变。

参考文献:

- [1] 李贵贤, 胡东成. 酸催化在绿色化工中的应用与发展[J]. 甘肃科技, 2006, 22(11): 149-150.
- [2] YUSUKE Izumi, MCHIYOSHI Ono, MASANORI Kitagawa, et al. Silica-included heteropoly compounds as solid acid catalysts[J]. Microporous Materials, 1995, (5): 255-262.
- [3] 梁建军. 多酸化学简史[J]. 大学化学, 2007, 22(1): 67-70.
- [4] HE Y, LI F, WANG P, et al. Preparation and characterization of a superacid heteropolyacid[J]. Preprints, 1997, (4): 722-725.
- [5] 毛 萱, 殷元骥. 杂多酸催化研究进展 [J]. 分子催化, 2000, 14(6): 483-489.

(上接第 44 页)

优势菌所起到的作用效果都是非常明显的. 因此可以认为投加优势菌能够明显改善此类污水的水质处理效果以及污泥性状。

(2) 仅改变菌剂投加量条件下, 4% 的菌量对该类污水处理效果最好。

(3) 对于该类难降解石化废水, 在以菌量、投加方式、pH 值和营养物质为 4 种因素的 3 水平正交试验中, 得出最佳工艺条件组合为优势菌投加量 2%, 分段投加, pH 值为 5.5, 同时添加氮、磷两种营养物质. 4 种因素的影响大小为: pH 值 > 营养物质 > 投加方式 > 菌量。

(4) 通过对照实验发现, 在不添加菌剂的情况下, 仅只采用最优反应条件出水水质即有很大提高; 而添加菌剂后, 出水 COD_{Cr} 值进一步下降, 3# 反应器 TCOD_{Cr}、SCOD_{Cr} 去除率分别达到 48.28%、55.07%, 远高于 1#、2# 反应系统; 同时污泥沉降性能有较大提高, 出水 SS 下降明显, 最小值为 8.20 mg/L。

- [6] KORMAIL P, DIMOTICALI D, TSIPI D, et al. Papaconstantinou, Photolytic and photocatalytic decomposition of fenitrothion by PW₁₂O₄₀ and TiO₂: a comparative study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 48: 175-183
- [7] YOON Minjoong, CHANG Jeong Ah, KIM Yanghee, et al. Heteropoly acid-incorporated TiO₂ colloids as novel photocatalytic systems resembling the photosynthetic reaction center [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 2539-2545.
- [8] Villabril P, Romanelli G, Vázquez P, et al. Vanadium-substituted Keggin heteropoly compounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2, 6-dimethylphenol to 2, 6-dimethyl-1, 4-benzoquinone[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 270: 101-111.
- [9] VÁZQUEZ P G, BLANCO M N, CECERE C V. Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid [J]. Catal Lett, 1999, 60(4): 205-215.
- [10] [俄]伊万·科热夫尼科夫. 精细化学品的催化合成: 多酸化合物及其催化[M]. 唐培堃, 李祥高, 王世荣, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [11] Yurchenko E N, Soloveva L P, Klevtsova R F, et al. Aspects of the structure of crystals of A_{3+n} [PMoV_nO₄₀] · H₂O heteropoly compounds and their vibrational spectra [J]. Journal of Structure Chemistry, 1985, 25(3): 417-427.
- [12] TOYOKI Kunitake, SEUNG-Woo Lee. Molecular imprinting in ultrathin titania gel films via surface sol-gel process[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 504: 1-6.
- [13] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000, 20(1): 14-18.

参考文献:

- [1] 郭文静, 朱运伟, 钟 理. 石化废水深度处理用于回用的研究进展[J]. 广东化工, 2002, 11(5): 34-37.
- [2] 翟建文. 集成膜过程污水深度处理工艺[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 255-261.
- [3] 何义亮, 张 波. 高效复合微生物技术处理化工试剂废水[J]. 中国给水排水, 2002, 18(5): 74-76.
- [4] 陈 华, 严莲荷, 王 瑛, 等. 难降解有机废水的高效优势菌的研究进展[J]. 工业水处理, 2005, 25(4): 17-21.
- [5] 李顺成, 刘振华, 李 哲, 等. SBR+高效菌种处理采油废水[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16: 74-75.
- [6] 国家环保总局. 水和废水检测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 闫鸿远. 焦化废水优势菌的分离及其降解性能的试验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2006.
- [8] 张建丰. 活性污泥法工艺控制[M]. 北京: 中国电力出版社, 2007: 37-65.