

文章编号:1673-1689(2007)05-0084-04

厌氧生物法处理苯酚废水

郁丹^{1,2}, 阮文权^{1,2}, 邹华^{1,2}, 严群^{1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:研究了厌氧生物法处理焦化废水, 目标是利用厌氧颗粒污泥去除苯酚。主要研究了厌氧生物法去除苯酚的反应条件: 最佳 pH 7.3, 最佳温度 37 ℃, 亚铁离子质量浓度 10 mg/L, 氨氮质量浓度 200 mg/L, 苯酚 24 h 的降解率约为 60%。同时在添加葡萄糖质量浓度为 2 000 mg/L 时, 苯酚的降解率增加到 69%, 说明以苯酚为单一碳源时, 苯酚可以被厌氧微生物降解, 而加入葡萄糖能促进对苯酚的降解。

关键词: 厌氧颗粒污泥; 苯酚; pH; 温度

中图分类号: TQ 914.3

文献标识码: A

Study on Phenol Wastewater in Anaerobic System

YU Dan^{1,2}, RUAN Wen-quan^{1,2}, ZOU Hua^{1,2}, YAN Qun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122; 2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The feasibility of anaerobic treatment of wastewater containing phenol as the sole substrate was studied in this manuscript. The conditions were optimized as follows: pH 7.3, temperature 37 ℃, concentration of iron and NH_4^+ , was 10 mg/L and 200 mg/L. Phenols was biodegraded upto 60% after 24 hours. The biodegradation rate increased by 69% when 2 000 mg/L glucose added. The results indicated that phenol, as the sole substrate, could be degraded by anaerobic granule sludge.

Key words: anaerobic granule sludge; phenol; pH; temperture

苯酚是一种高毒物质, 主要存在于炼油、煤气洗涤、炼焦、造纸、合成氨、木材防腐、石油化工、化学、制药、油漆、涂料、塑料农药等企业的生产废水中。近年来, 随着芳香族化合物的需求增加和生产规模的扩大, 含酚废水的排放量越来越大, 成为一种来源广、水量大、危害严重的工业废水, 给环境造

成了严重污染, 酚类也成为当今重点控制的污染物之一。

处理含酚废水的方法很多, 诸如生物法^[1-5]、电催化氧化法^[6]、吸附法^[7-9]、光催化氧化法^[10]和膜处理法^[11-12]等。这些方法存在占地面积大、操作条件苛刻和处理效果不理想等问题, 因此开发高效快

收稿日期: 2006-08-30.

基金项目: 江苏省自然科学基金基础研究计划项目(BK2006023).

作者简介: 郁丹(1982-), 女, 上海人, 环境生物技术硕士研究生, Email: ydyudan@yahoo.com.cn

通讯作者: 阮文权(1966-), 男, 上海人, 教授, 工学博士, 硕导, 主要从事环境工程及发酵工程方面的研究.

Email: wqruan@jiangnan.edu.cn

速、经济适用的含酚废水处理成为研究热点。

作者采用厌氧生物法来处理含酚废水,对厌氧生物法含酚废水的条件进行了研究,考察了温度、氨、氮等对颗粒污泥厌氧条件下降解苯酚的影响,目的是探寻一条可行的厌氧生物法降解焦化废水中酚类物质的处理途径。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置见图1。将装有模拟废水和颗粒污泥的反应瓶放于恒温水浴锅(37 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 内,所产生的沼气用装有2 mol/L NaOH的NaCl饱和溶液的史氏发酵管进行搜集和计量。反应瓶的容积为500 mL,模拟废水400 mL,接种颗粒污泥的量为 $15\sim 16\text{ kgVSS/m}^3$,反应瓶上部空隙充氮气去除空气。

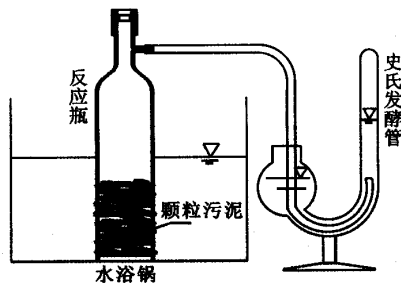


图1 试验装置图

Fig. 1 Equipments for the experiment

1.2 实验模拟废水

以苯酚为单一碳源,根据 $\text{COD}:\text{N}:\text{P}=200:5:1$ 配以相应的N和P,并添加适量的微量元素。苯酚按需加入。苯酚质量浓度控制在400 mg/L。

1.3 接种污泥

试验中所用的厌氧颗粒污泥取自无锡某柠檬酸厂的IC反应器,使用前用葡萄糖模拟废水活化2个月。

1.4 分析方法

COD:烘箱法^[13];苯酚:紫外分光光度法^[14];辅酶 F_{420} :紫外分光光度法^[15]。

1.5 试验方法

研究以厌氧颗粒污泥静态、间歇式处理含酚模拟废水。厌氧颗粒污泥经过2个月驯化后,水力停留时间HRT为3 d时,对400 mg/L苯酚模拟废水的COD去除率达到85%,苯酚去除率达到91%,其中第一天苯酚的去除率达到45%~60%。因此作者以400 mg/L苯酚模拟废水,HRT为3 d的条件下,测通过测定反应24 h后COD及苯酚的浓度,研究了厌氧颗粒污泥降解苯酚的影响条件。

2 结果与讨论

2.1 pH值对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

研究了在不同pH值条件下,厌氧颗粒污泥对苯酚的去除效果,pH值分别为6.3、6.7、7.0、7.3、7.8,结果见图2。由图2可以看出,pH值为7.0时,COD达到最佳去除,去除率为60.2%;而pH值为7.3左右时苯酚可达到最佳去除,去除率为57.9%;在偏酸性条件下,其去除效果明显不如碱性条件。pH值是影响厌氧生物处理的重要因素,产甲烷菌的最适生长pH值范围仅在7.0~7.2,COD的去除率受pH值影响较大,苯酚在碱性条件下为离子态,易被厌氧颗粒污泥等吸附,因此在碱性条件下,苯酚的去除率高于酸性条件。

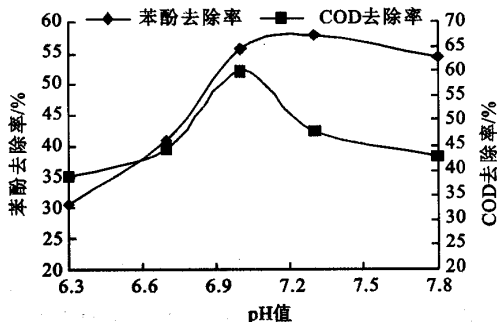


图2 pH值对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

Fig. 2 Effect of pH on phenol removal by anaerobic granule sludge

2.2 温度对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

研究了在不同温度下厌氧生物法对苯酚的去除情况,试验温度分别为27、31、35、37、39、43 $^{\circ}\text{C}$,结果见图3。从图3可看出,温度对厌氧颗粒污泥降解苯酚影响很大,在35~37 $^{\circ}\text{C}$ 时,苯酚的降解率在58%~59%之间,而在27 $^{\circ}\text{C}$ 、43 $^{\circ}\text{C}$ 时,苯酚的降解率低于20%。作者采用的颗粒污泥取自于中温IC反应器,其最适的温度在35~37 $^{\circ}\text{C}$ 之间,此温度有利于厌氧微生物的生长,因此在此温度范围内能较好的去除苯酚。

2.3 亚铁盐对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

铁是一种微生物必需的微量元素,在一定的浓度条件下可以促进微生物的生长,而高浓度对微生物有毒性作用。同时低价铁可以改变厌氧反应体系的氧化还原电位,促进厌氧环境的形成。故本研究采用加入亚铁离子的方法来调节氧化还原电位,在此基础上研究初始氧化还原电位对厌氧颗粒污泥脱酚的影响。在模拟废水中加入亚铁盐,亚铁离子的质量浓度为0、10、20、70、100 mg/L,测定了体

系统中的氧化还原电位和苯酚去除率,结果见图4。

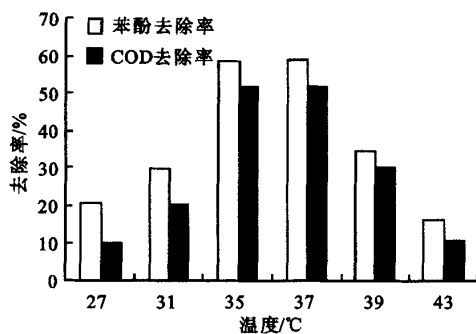


图3 温度对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

Fig. 3 Effect of temperature on phenol removal by anaerobic granule sludge

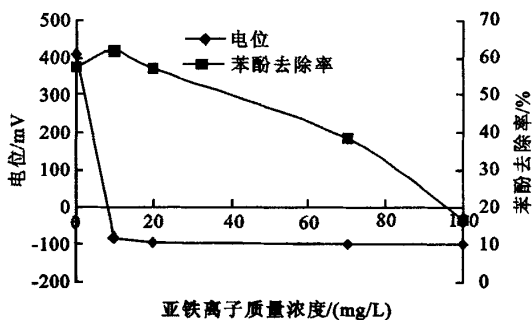


图4 亚铁离子对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

Fig. 4 Effect of ferrous ion on phenol removal by anaerobic granule

图4表明,未加亚铁盐的氧化还原的电位为400 mV,说明反应体系中有溶氧的存在;加入亚铁盐后,氧化还原电位在-100 mV左右,说明体系已经为厌氧体系。在10 mg/L时,苯酚的去除率最高,达到61.7%,主要是因为亚铁盐的存在,使体系中的溶氧被去除,降低了溶氧对厌氧颗粒污泥中的厌氧微生物的毒害。而高浓度的亚铁离子对厌氧颗粒污泥有毒害作用^[16]。

2.4 葡萄糖对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

在易降解物质存在的条件下,在共代谢机制的作用下,难降解的物质也能被有效的降解。在苯酚废水中,加入易降解物(如葡萄糖、蔗糖、挥发性脂肪酸等),能够保持微生物的产甲烷活性,同时有助于产氢、苯环破裂。实验中分别在反应器中添加了100、200、300、400、500、600 mg葡萄糖,葡萄糖的质量浓度分别为500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 mg/L,分别测定了体系中苯酚的降解率和代表甲烷菌活性的辅酶F₄₂₀的含量,结果见图5。

图5表明,当葡萄糖的质量浓度为2 000 mg/L时,苯酚的降解率最大,达到67.03%。比没有添加

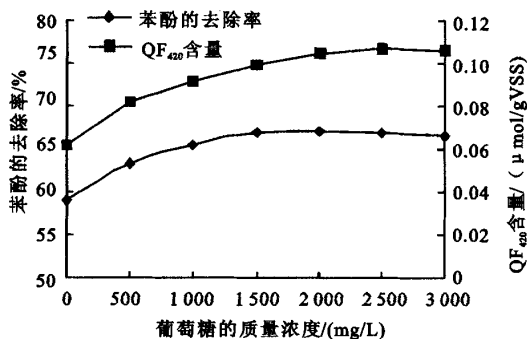


图5 葡萄糖对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

Fig. 5 Effect of glucose on phenol removal by anaerobic granule sludge

葡萄糖的提高了9%,而随着葡萄糖质量浓度的增加,辅酶F₄₂₀含量增加更明显,表明厌氧颗粒污泥的活性提高。说明葡萄糖作为一种易降解物质,在共代谢机理的作用下,可以提高厌氧颗粒污泥的活性和苯酚的降解率。共代谢提高苯酚废水的生物降解性的原因是:1)葡萄糖为废水中的厌氧颗粒污泥提供了较充足的能源,保持了微生物的较高活性;2)葡萄糖的降解为微生物提供了降解苯酚的还原力;3)为微生物产生降解苯酚的酶体系提供了能量。这可以说明在废水中添加易降解物质可以促进苯酚的生物降解,因此在苯酚废水的处理中可以与其他生活废水混合后再处理。

2.5 氨氮质量浓度对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

分别在模拟废水中加入一定量的尿素,使水中的氨氮质量浓度分别是0、20、50、100、200、500 mg/L。测定了体系中苯酚和COD的去除率,结果见图6。当氨氮的质量浓度为200 mg/L时,苯酚的去除率为57.9%、COD的去除率为50.2%,都是各组反应中去除率最高的。适当质量浓度的氨氮对厌氧体系中COD和苯酚均有促进降解作用;而高质量浓度的氨氮则表现为对厌氧反应的抑制作用。在厌氧反应器中氨氮起着多重作用。一方面,氨氮是厌氧微生物需要的营养元素之一,并提供了厌氧反应体系的部分碱度;另一方面,随着氨氮质量浓度的提高,体系中游离氨的质量浓度不断上升,从而对体系产生较强的抑制作用。当氨氮质量浓度在200~400 mg/L之间时,对体系表现为促进作用;当氨氮质量浓度小于200 mg/L或大于400 mg/L时,开始表现为抑制作用。同时,研究表明,氨氮对厌氧污泥产甲烷活性的影响与反应体系的碱度及污泥浓度等有关,在一定范围内提高反应体系的碱度或污泥浓度可以提高反应器对氨氮产甲

烷毒性的忍耐能力。

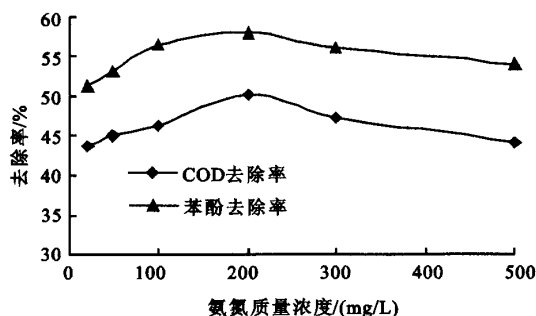


图6 氨氮质量浓度对厌氧颗粒污泥去除苯酚的影响

Fig. 6 Effect of ammonia nitrogen on phenol removal by anaerobic granule sludge

3 结 语

作者主要研究了厌氧颗粒污泥处理含苯酚模

拟废水的反应条件,研究结果如下:

1) 去除 COD 的最佳 pH 值为 7.0,去除率为 60.2%;而苯酚的最佳去除 pH 值为 7.3 左右,去除率为 57.86%,而且在偏酸性条件下,其去除效果明显不如碱性条件。

2) 温度对厌氧颗粒污泥降解苯酚影响很大,在 35~37 °C 时,苯酚的降解率在 58%~59% 之间,而在 27 °C,43 °C 时,苯酚几乎没有降解。

3) 当葡萄糖的质量浓度为 2 000 mg/L 时,苯酚的降解率最大,达到 67.03%,比没有添加葡萄糖时提高了 9%。而辅酶 F₄₂₀ 随着葡萄糖质量浓度的增加,含量增加更明显,说明厌氧颗粒污泥中的产甲烷菌活性增强。

4) 氨氮的质量浓度为 200 mg/L 时,苯酚的去除率为 51.9%、COD 的去除率为 50.2%。

参考文献(References):

- [1] 魏远隆,安春江,希淑琪,等. 固定化微生物法处理含酚废水的研究[J]. 南京理工大学学报, 2005 29(3):326—329.
WEI Yuan-long, AN Chun-jiang, XI Shu-qi, et al. Immobilized microorganisms on phenolic wastewater treatment[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2005, 29(3):326—329. (in Chinese)
- [2] Fang H H, Liang D W, Zhang T. Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition[J]. *Water Research*, 2006 3(40):427—434.
- [3] Ronald L Droste, Kevin J, Kennedy, et al. Removal of chlorinated phenols in upflow sludge blanket reactors[J]. *Water Science Technology*, 1998 38(8):359—367.
- [4] Anna Karlsson, Jorgen Ejlersson, Dzeneta Nezirevic, et al. Degradation of phenol under meso- and thermophilic, anaerobic conditions[J]. *Anaerobe*, 1999, 1(5):25—35.
- [5] Lotta Leven, Anna Schnurer. Effects of temperature on biological degradation of phenols, benzoates and phthalates under methanogenic conditions[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2005, 55:153—160.
- [6] 李天成,朱慎林. 电化学氧化技术处理苯酚废水的研究[J]. 电化学, 2005, 11(1):101—104.
LI Tian-chen, ZHU Sheng-lin. Research on phenol wastewater treatment by electrochemical oxidation[J]. *Electrochemistry*, 2005 11(1): 101—104. (in Chinese)
- [7] M Ahmaruzzaman, D K Sharma. Adsorption of phenols from wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287: 14—24.
- [8] Sameer, Al Asheh, Fawzi Banat, et al. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 33: 1—10.
- [9] T Viraraghavan Flor, De Maria Alfaro. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 57:59—70.
- [10] Hu Chun, Wang Yi-zhong, Tang Hong-xiao. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis[J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 1205—1209.
- [11] Yonggyun Park, A H P Skelland Larry J, Forney Jae-Hong Kim. Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process[J]. *Water Research*, 2006, 40(9): 1763—1772.
- [12] Shejiao Han, Frederico Castelo, Ferreira Andrew Livingston. Membrane aromatic recovery system(MARS)—a new membrane process for the recovery of phenols from wastewater[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 88: 219—233.
- [13] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [14] 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[J]. 中国给水排水, 2001, 17(1): 54—56.
LI Ya-xin, ZHAO Chen-hong. Measuring contaminants in coking waste water using UV-spectrum[J]. *China Water & Wastewater*, 2001, 17(1): 54—56. (in Chinese)
- [15] 俞毓馨,吴庆国,孟宪庭. 环境微生物检验手册[M]. 北京:中国环境出版社,1990.
- [16] 陈浩,陈玲,赵建夫,等. 铁元素对有机物降解的影响研究[J]. 四川环境, 2005, 24(6): 14—16.
CHEN Hao, CHEN Ling, ZHAO Jian-fu, et al. Study on the effects of iron on organics anaerobic biodegradation[J]. *Sichuan Environment*, 2005, 24(6): 14—16. (in Chinese)

(责任编辑:李春丽)