

# 流化床生物反应器降解 高浓双酚 A 工业废水的研究

张金利 冀秀玲 李 伟 王一平

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**通过定向筛选驯化过程获得了降解双酚 A 废水的高效菌群, 结合新型高效流化床反应器研究开发了双酚 A 工业废水的生物处理技术。通过小试和放大实验, 考察了双酚 A 废水降解过程的影响因素, 确定了降解过程最优操作条件: 空塔气速为 0.010 m/s, 操作温度为 24~36℃, pH 为 7.0, 可使 COD 浓度为 3.2 g/L 的废水降解为 COD 小于 0.1 g/L、苯酚含量低至 0.5 mg/L, 并得到了活性污泥处理双酚 A 过程的动力学方程。

**关键词:**活性污泥; 双酚 A; 废水; 处理

中图分类号: X783

文献标识码: A

## Treatment of high concentrated wastewater containing biophenol A in fluidized-bed bioreactor

ZHANG Jin-li, JI Xiu-ling, LI Wei, WANG Yi-ping

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A degradation process for industrial wastewater containing biophenol A was studied in a fluidized-bed bioreactor using highly efficient activated sludge cultured by optimal selection. Based on the research of influencing factors in the treatment process by elementary and scale-up experiments, the optimized continuous degradation operations were gotten as follows: gas velocity 0.01 m/s, operation temperature 24~36℃, and pH 7.0, then the concentration of phenol can be lowered to 0.5 mg/L and COD in outlet water of the bioreactor lowered to 0.1 g/L from 3.2 g/L. The kinetic degradation equation of wastewater containing biophenol A was also obtained.

**Key words:** active sludge; biophenol A; wastewater; treatment

近年来随着技术的飞速发展, 为满足特殊性能工程塑料的合成, 市场对双酚 A 产品的需求日益增长, 其发展导致大量含有苯酚、甲苯、丙酮等有机污染物的工业废水的排放。研究表明苯酚能在食物链中累积, 并且被认为是一种能诱发或至少能共同诱发有机体突变的物质, 因此暴露于苯酚环境中将对人体健康造成危害; 甲苯则对肝、肾、血液、神经系统皮肤黏膜均有不同程度的损害, 因此亟需找到一种经济有效的处理手段, 以解决双酚 A 废水的环境污染问题。

笔者在高性能降解菌种驯化研究基础上, 实验考察了无机盐添加剂等因素对生物降解过程的影响, 研究了小试水平下的反应器最优操作条件, 并对双酚 A 废水处理中的生物反应器进行放大实验研究, 以期能为工业用反应器的设计提供实验数据。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验流程及设备

双酚 A 废水的降解实验小试在有效容积为 1 L 的鼓泡反应器中进行, 反应器规格为  $\Phi 80 \text{ mm} \times 250$

mm。放大实验是在三相喷射鼓泡环流生物反应器<sup>[1]</sup>中进行的,反应器规格为 $\Phi 200\text{ mm} \times 3\ 000\text{ mm}$ 。放大实验反应器从下至上被挡板分为两个功能不同的区域。下部为体积较小的喷射区,该区内气液混合物从气液两相喷嘴高速喷出,气体被破碎成微米级的小气泡,使空气中的氧很快地扩散入液体中;同时由于喷射和导流筒的双重作用,使从污泥回流管返回的活性污泥受到较大的作用力,避免了活性污泥长得过大,从而防止活性污泥沉降和内部传递性能变差。上部为体积较大的鼓泡区,该区既可以提供较好的底物和氧传递性能,又可以避免流速过快,使活性污泥的活性下降。

### 1.2 菌的驯化

实验所用菌采自天津市纪庄子污水处理厂。该污水处理厂主要处理生活污水,处理后直接排入二级河道。取回的污泥为黑色,呈絮状,有臭味。

在小试反应器中通过定向筛选以驯化菌体<sup>[2]</sup>,前3天内只加葡萄糖,第4天开始在投加的葡萄糖中加入目标底物(苯酚、甲苯、丙酮,3者比例依照实际废水中浓度比)。底物初始浓度很低,随着驯化时间的延长,目标底物投加的比例逐渐增大。9天后,停止补加葡萄糖,这时苯酚质量分数为 $7 \times 10^{-5}$ 。碳源全部由目标底物提供后,继续逐日增加底物浓度,同时当细菌沉降高度达到约12 cm时,将上层细菌弃去,使细菌沉降高度至6 cm左右。底物浓度不断增加是一个定向筛选的过程,随着底物浓度不断提高,微生物中对苯酚耐受性较差的菌种失活、死亡被淘汰,而耐酚菌则被保留,并逐渐成长为优势菌;同时由于细菌在驯化过程中不断的生长分裂,使得细菌的“年龄”混杂,定期更新部分菌种使得菌龄降低,使新鲜的、污染物降解酶合成基因显性表达的菌保留下来。由于泥龄较长的污泥沉降性较差,絮体轻飘,因此排弃上层细菌,保留下层较新鲜的菌种。这样,底物浓度不断增加的过程和定期更新部分菌种的过程强化了正向突变的累积。经过多代传种,30天后得到了对双酚A废水中污染物具有优良降解性能的降酚菌,菌体对苯酚的耐受质量浓度高达1 600 mg/L。

### 1.3 实验用废水

实验用废水为按实际双酚A废水组成比例配置的废水。适量投加N、P营养元素,使 $n(\text{C}):n(\text{N}):n(\text{P}) = 100:5:1$ 。测量酚浓度、化学耗氧量COD随时间的变化。

### 1.4 分析方法

降解过程的废水用高速离心机10 000 r/min离心15 min以除去游离菌等;然后进行蒸馏,采用4-氨基安替比林直接光度法测定苯酚的浓度<sup>[3]</sup>;溶液COD的测定采用“COD快速测定法”<sup>[4]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 气提作用对实验结果的影响

由于主要污染物苯酚具有挥发性,实验研究了活性污泥好氧降解废水过程中,气体气提作用对污染物挥发的影响。在水温26℃,曝气量为0.2 m<sup>3</sup>/h条件下,对苯酚质量浓度为50、500、1 000、1 500、2 000 mg/L的废水分别进行曝气实验,研究由于气提引起的水中酚浓度的变化,结果如表1所示。

表1 气提实验

| 曝气时间/h | 苯酚质量浓度/mg·L <sup>-1</sup> |     |      |      |      |
|--------|---------------------------|-----|------|------|------|
|        | 50                        | 500 | 1000 | 1500 | 2000 |
| 8      | 48                        | 486 | 971  | 1439 | 1867 |
| 24     | 48                        | 484 | 952  | 1392 | 1816 |

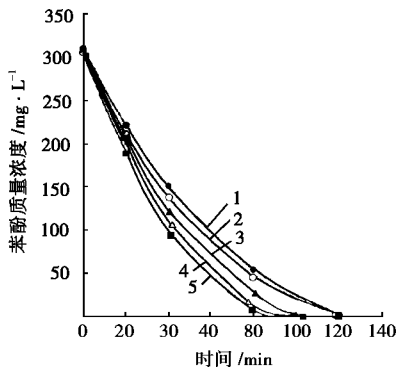
由实验结果可以看出,当苯酚质量浓度小于1 000 mg/L时,苯酚浓度变化小于5%,挥发作用很小。即使在高浓度水平下,2 000 mg/L的苯酚溶液吹脱24 h后,浓度变化亦小于10%,由此可以认为在较短实验时间,酚浓度的变化是由生物降解作用造成的,曝气引起的酚挥发可以忽略不计。

### 2.2 营养元素对降解的影响

在生物降解过程中,人们往往只考虑N、P营养对生物降解效果的影响,而忽视了无机盐元素的作用,事实上许多研究表明,无机盐的添加能加快污染物的降解速度<sup>[5,6]</sup>。无机盐可能有降低污染物对细胞的生理毒害及生长抑制的作用,因而能促进底物的降解转化。在某些情况下,无机盐元素还能起到了酶的激活剂的作用,能引发生物降解酶的活性。由于钙、镁和钾是某些酶的激活剂并在其他方面也有其重要性<sup>[7,8]</sup>,故通过实验考察了这几种无机盐元素对降解的影响。

在5种情况下考察无机盐元素对苯酚降解过程的影响,无机盐浓度的确定参考文献值:只有N、P两种营养元素;添加0.5%的氯化钙;添加0.01%的硫酸镁;添加0.04%的K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>混合盐;添加上述浓度的钙、镁、钾三种无机盐。实验结果如图1所示。

可以看出,加入无机盐元素后生物降解速度加



1—无无机盐;2—氯化钙;3—硫酸镁;  
4—钾盐;5—钙镁钾盐

图 1 无机盐对降解的影响

快,但增加的程度不同,实验中以钾盐体系对生物降解过程的影响最为明显,这可能有以下两个原因:钾离子的存在使得细胞膜的通透性增强,底物穿过细胞膜所受的阻力下降;钾盐由  $K_2HPO_4$  和  $KH_2PO_4$  组成的缓冲溶液来提供,使得生物降解过程中 pH 值变化较小。另外,在几种无机盐元素同时存在的条件下,生物降解的效果要好于添加单一无机盐元素的情况,因为细胞的生理活动需一系列阴阳离子的参与。只有多种离子的存在,才能使细胞处于较为正常的平衡介质中。

### 2.3 小试降解过程的影响因素研究

表 2 小试正交实验因素水平表

| 因素  | 空塔气速/ $m \cdot s^{-1}$ | 底物质量浓度/ $mg \cdot L^{-1}$ | 温度/ $^{\circ}C$ | pH 值 |
|-----|------------------------|---------------------------|-----------------|------|
| 一水平 | 0.0055                 | 1200                      | 24              | 6.0  |
| 二水平 | 0.0083                 | 800                       | 30              | 7.0  |
| 三水平 | 0.011                  | 300                       | 36              | 8.0  |

由于实验采用好氧法降解有机污染物,考虑到菌种生长的实际情况,且微生物对环境条件比较敏感,实验对温度、通气量、pH 值、底物浓度几个因素进行考察,分析各因素对生物降解的影响程度及趋势。实验采用正交实验的方法来进行研究,选择“污泥负荷”作为衡量生物降解效果的标准,实验过程中污泥质量浓度为  $2 g/L$ 。实验结束以苯酚、COD 两种指标达到国家排放标准为依据(放大实验亦如此),对实验指标采用极差法进行分析,分析结果如表 3 所示。

从表 3 中可以看出,各因素的最佳水平为:温度  $36^{\circ}C$ , COD 为  $1200 mg/L$ ,空塔气速为  $0.011 m/s$ , pH 值为 7。并且温度对降解效果影响最小,可以认为

在实验温度范围( $24 \sim 36^{\circ}C$ )内对废水的处理效果没有影响。

表 3 COD 降解正交实验分析

| 因素  | 空塔气速/ $m \cdot s^{-1}$ | 底物质量浓度/ $mg \cdot L^{-1}$ |
|-----|------------------------|---------------------------|
| 一水平 | 0.0062                 | 1250                      |
| 二水平 | 0.0087                 | 2100                      |
| 三水平 | 0.01                   | 3200                      |

### 2.4 放大实验生物降解影响因素研究

通过小试实验得到了生物降解各因素影响程度及趋势,而工业废水处理过程中将要采用的生物反应器的高径比较大,在同样的空塔气速条件小,单位容积的通气量比小试反应器小,因此进行了放大实验研究。考虑双酚 A 废水中易发生进水底物浓度的变化,而通气量既影响生物降解效果又涉及到操作费用问题;同时小试实验表明温度和 pH 值的影响很小,因此,实验在初始活性污泥含量相同的条件下,考察底物浓度、通气量在放大实验中对生物降解的影响,以确定放大效应的影响程度,以期为工业用反应器提供实验数据。放大实验依然采用 L934 正交实验表,其因素水平设计如表 4,实验过程中 pH 值为 7,温度为  $26^{\circ}C$  左右。放大降解实验结果如表 5 所示。

表 4 放大正交实验因素水平表

|         | 空塔气速/ $m \cdot s^{-1}$ | 质量浓度/ $mg \cdot L^{-1}$ | 温度/ $^{\circ}C$ | pH 值  | 污泥负荷/ $kg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ |
|---------|------------------------|-------------------------|-----------------|-------|---------------------------------------|
| 实验号     |                        |                         |                 |       |                                       |
| 1       | 1                      | 1                       | 1               | 1     | 1.024                                 |
| 2       | 1                      | 2                       | 2               | 2     | 0.534                                 |
| 3       | 1                      | 3                       | 3               | 3     | 0.285                                 |
| 4       | 2                      | 1                       | 2               | 3     | 1.299                                 |
| 5       | 2                      | 2                       | 3               | 1     | 0.522                                 |
| 6       | 2                      | 3                       | 1               | 2     | 0.328                                 |
| 7       | 3                      | 1                       | 3               | 2     | 1.599                                 |
| 8       | 3                      | 2                       | 1               | 3     | 0.739                                 |
| 9       | 3                      | 3                       |                 | 1     | 0.388                                 |
| 极差分析    |                        |                         |                 |       |                                       |
| I / 3   | 0.614                  | 1.307                   | 0.697           | 0.645 |                                       |
| II / 3  | 0.716                  | 0.599                   | 0.740           | 0.820 |                                       |
| III / 3 | 0.909                  | 0.334                   | 0.802           | 0.774 |                                       |
| 极差      | 0.295                  | 0.973                   | 0.105           | 0.175 |                                       |

由表 5 可知,空塔气速为  $0.01 m/s$ ,底物浓度为

较高水平时,生物降解效果最好,这种结果与小试水平的最优条件相同。由放大实验结果可知,小试中通气量及底物因素影响趋势在实际放大中依然成立。虽然增大通气量可以提高污泥负荷,但动力消耗将增加从而使单位底物处理费用上升,因此不宜过高地提升通气量。

表5 正交实验结果分析表

| 实验号   | 底物质量浓度/<br>mg·L <sup>-1</sup> | 空塔气速/<br>m·s <sup>-1</sup> | 污泥负荷/<br>kg·kg <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> |
|-------|-------------------------------|----------------------------|---|
| 1     | 1                             | 1                          | 1.69  |
| 2     | 2                             | 2                          | 2.23  |
| 3     | 3                             | 3                          | 3.14  |
| 4     | 1                             | 2                          | 2.32  |
| 5     | 2                             | 3                          | 3.98  |
| 6     | 3                             | 1                          | 1.99  |
| 7     | 1                             | 3                          | 3.80  |
| 8     | 2                             | 1                          | 1.99  |
| 9     | 3                             | 2                          | 2.52  |
| 极差分析  |                               |                            |   |
| I/3   | 2.60                          | 1.89                       |   |
| II/3  | 2.74                          | 2.36                       |   |
| III/3 | 2.88                          | 3.97                       |   |
| 极差    | 0.22                          | 2.08                       |   |

## 2.5 苯酚降解动力学

活性污泥降解处理废水的过程,实质上是一系列酶促反应的生物化学过程,笔者采用基质穿膜比降解速率模型方程<sup>[9]</sup>表示活性污泥法降解苯酚的降解速率方程,其表达式如下:

$$-\frac{dD}{Xdt} = q_{\max} \frac{D}{K_s + D + \frac{(D_0 - D)^2}{568.5185}}$$

其中  $q_{\max}$  为最大比降解速率,  $X$  为活性污泥浓度,  $D$  为 COD 值,  $D_0$  为初始 COD 值。通过加大通气流量

使反应器内流动为全混流状态,活性污泥对双酚A的降解速率为控制步骤,以确定降解动力学方程式中的各参数。在每一次实验过程中  $X$  的变化采用干重法测量。由实验结果得到活性污泥降解双酚A的动力学方程式为:

$$-\frac{dD}{Xdt} = \frac{0.3912D}{110.0506 + D + (D_0 - D)^2/568.5185}$$

## 3 结论

优选丝状菌为优势菌,采用活性污泥法在三相流化床反应器中处理双酚A工业废水,研究了该降解过程的影响因素,其中底物浓度和空塔气速对降解过程影响较大。

## 参考文献

- [1] 张金利,李■,郭翠梨,等.活性污泥法在喷射鼓泡环流三相反应器中处理染料废水的研究[J].化学反应工程与工艺,2000,16(1):19~22
- [2] 张金利,李■,袁兵.生物流化床法处理高浓度含酚废水的研究[J].化学反应工程与工艺,2001,2:148~152
- [3] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1989
- [4] IO·IO 卢里耶(苏).工业污水的化学分析[M].雷世哀,汪晶,同雷生译.北京:化学工业出版社,1989.68~71
- [5] Chaudhuri B K, Wiesmann U. Enhanced anaerobic degradation of benzene by enrichment of mixed microbial culture and optimization of the culture medium[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1995, 43: 178~187
- [6] Boiesen A, Arvin E, Broholm K. Effect of mineral nutrients on the kinetics of methane utilization by methanotrophs[J]. Biodegradation, 1993, 4: 163~170
- [7] Kai-Chee Loh, Si-Jing Wang. Enhancement of biodegradation of phenol and a nongrowth substrate 4-chlorophenol by medium augmentation with conventional carbon sources[J]. Biodegradation, 1998, 8: 329~338
- [8] Fava F, Armenante P M, Kafkewitz D, et al. Influence of organic and inorganic growth supplements on the aerobic biodegradation of chlorobenzoic acids[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1995, 43: 171~177
- [9] 冀秀玲.生物法处理双酚A工业含酚废水的研究[D].天津:天津大学,2002■

## 《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.com.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>, 欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法,以及近期授权的中国化工专利公告。另外,如果您对我刊有什么建议和意见,也可以在网上留言。