

脱氮生物滴滤塔中甲醛和硫化物的脱除

屈滢敏, 张雪梅, 张卫江, 徐 姣*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 在生物滴滤塔脱除 NO 的过程中, 废水中的甲醛和 S^{2-} 作为微生物的营养物质被脱除。研究了 S^{2-} 、甲醛/ S^{2-} 值及 NO 对甲醛脱除的影响; 甲醛、甲醛/ S^{2-} 值及 NO 对 S^{2-} 脱除的影响。 S^{2-} 对甲醛的脱除有促进作用, 且甲醛的脱除率随甲醛/ S^{2-} 值的减小而增加。NO 抑制甲醛的脱除。NO 和甲醛对 S^{2-} 的脱除无影响。生物滴滤塔能同时有效的脱除 NO、 S^{2-} 和甲醛。

关键词: 甲醛; S^{2-} ; 废水; 生物滴滤塔

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0112-03

Removal of formaldehyde and S^{2-} in a denitrification biotrickling filter

QU Ying-min, ZHANG Xue-mei, ZHANG Wei-jiang, XU Jiao*

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

Abstract: The removal of formaldehyde and S^{2-} as the nutrients of microorganism is performed during the NO removal process in a biotrickling filter. The effects of S^{2-} , formaldehyde/ S^{2-} ratio and NO on formaldehyde removal are determined. The effects of formaldehyde, formaldehyde/ S^{2-} ratio and NO on the removal of S^{2-} are also tested. It suggests that the formaldehyde removal is facilitated by S^{2-} and increases with the decreasing formaldehyde/ S^{2-} ratio, but is inhibited by NO. NO and formaldehyde have no effect on S^{2-} removal. This biotrickling filter can effectively remove NO, S^{2-} and formaldehyde at the same time.

Key words: formaldehyde; S^{2-} ; waste water; biotrickling filter

生活污水、化工、纸浆造纸、化学制药、染料工业、油漆、制革、煤气和冶金工业等工业生产的废水中含有 S^{2-} [1]。硫化物在非常低的浓度时也具有高毒性且有恶臭, 对人和动物有致毒和刺激皮肤的作用 [2]。因此必须设法降低水中的硫化物和硫化氢的含量。除去污水中硫化物的常用方法分为化学法和生物法。化学法一般有水溶液的氧化法和曝气法 [3], 但该类方法需要大量的化学试剂并且产生大量的次级污染物, 而且在 S^{2-} 浓度较低时, 该法的 S^{2-} 脱除效率低; 而生物法脱除 S^{2-} 具有无污染、成本低和效率高等优点 [4]。甲醛是一种对生物有毒有害的强致癌和致畸性化合物 [5-6]。甲醛废水主要来源于化工、制药、涂料、油漆、塑料、纺织等行业。高浓度甲醛废水的处理方法主要有化学法 (如电解法、二氧化钛光催化法、焚烧法) 和生物法 [7-10]。氮氧化物 (NO_x) 是主要的空气污染物, 能引起一系列的环境问题, 在 NO 的生物处理中, 通过脱氮菌 (异养菌和自养菌) 的硝化和反硝化作用将其从气相中脱除。生物脱除 NO 的过程中需要营养物质 (有机碳源或还原性物质) 来维持代谢活动, 所以可以通过驯化使脱氮菌能利用甲醛和 S^{2-} 来脱除 NO, 达到以废制废的目的。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验所用试剂为分析纯, 购自光复公司。接种污泥取自天津大学污水处理厂。营养液组成 (g/L): $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 7.9, KH_2PO_4 3.0, NH_4Cl 0.3, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.4, HCHO 0.3, Na_2S 5, 溶液的 pH 调到 7.00。

pHS-25 型 pH 计; KANE940 型烟气分析仪; UV-2100 型红外-可见分光光度计。

实验装置如图 1。生物滴滤塔由玻璃构成, 直径为 37.5 mm, 高 1 500 mm, 内部填充聚乙稀阶梯环 ($\Phi 16$), 填充体积为 1.2 L。

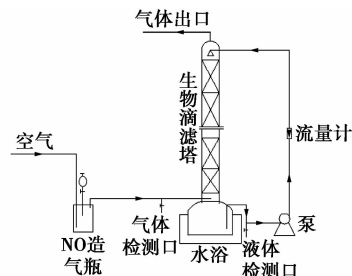


图 1 生物滴滤塔的流程圖

收稿日期: 2014-05-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21106098)

作者简介: 屈滢敏 (1989-), 女, 硕士生; 徐姣 (1971-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为化学工程, 通讯联系人, 022-27402028, 13662142838

@ 163.com。

1.2 实验方法

在启动阶段,将接种污泥与营养液以1:4的比例加入到生物滴滤塔中,喷淋量为 $23.87 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,气体停留时间(EBRT)维持54 s,NO质量浓度为 $0.1 \mu\text{g/L}$,每天更换一半的营养液。当NO的脱除率稳定在70%以上时,启动阶段结束。

改变各种操作参数研究影响 S^{2-} 和甲醛脱除的因素,每隔4天换一次营养液。实验条件分别如下:

停止通NO,甲醛质量浓度为 5000 mg/L , S^{2-} 质量浓度分别为0和 3282.05 mg/L 。测定不同时间营养液中甲醛和 S^{2-} 的质量浓度。

停止通NO,当甲醛质量浓度为 500 mg/L ,甲醛/ S^{2-} 值分别为0.40、2.31和4.87时,2 h后测定甲醛和 S^{2-} 的质量浓度。并测定比值为0.4时,不同时刻甲醛和 S^{2-} 的质量浓度。

停止通NO, S^{2-} 质量浓度为 3282.05 mg/L ,甲醛质量浓度为0和 5000 mg/L 。测定不同时间 S^{2-} 的质量浓度。

通入NO(质量分数为0.6846%),EBRT为27 s, S^{2-} 质量浓度为 3282.05 mg/L ,甲醛质量浓度为 5000 mg/L 。测定不同时间营养液中 S^{2-} 和甲醛的质量浓度,及出口NO的质量浓度。

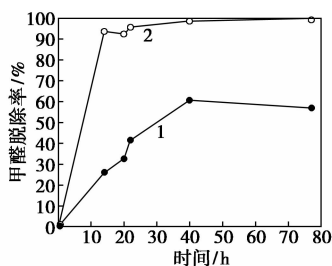
1.3 分析方法

S^{2-} 的质量浓度用亚甲基蓝分光光度法测定^[11];甲醛检测方法为比色法^[12];pH用pH计测量;NO用烟气分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 S^{2-} 对甲醛脱除的影响

从图2可知, S^{2-} 的存在能促进甲醛的脱除,即甲醛的脱除速率加快。14 h时,有 S^{2-} 存在时甲醛的脱除率达到93.7%,而无 S^{2-} 存在时甲醛脱除率仅为26.1%。无 S^{2-} 存在时,甲醛脱除率达到60%



1—无 S^{2-} ;2—有 S^{2-}

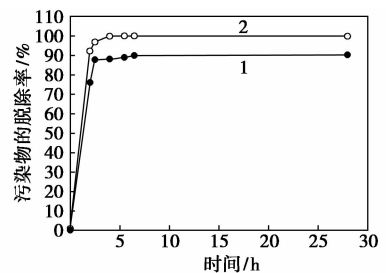
甲醛质量浓度 5000 mg/L

图2 无NO时, S^{2-} 对甲醛脱除的影响

需要40 h。说明 S^{2-} 能使降解甲醛的微生物或酶的活性增加,或降解甲醛的微生物能利用 S^{2-} 进行代谢生长并合成降解甲醛的酶。

2.2 甲醛/ S^{2-} 值对甲醛脱除率的影响

当甲醛/ S^{2-} 分别为0.40、2.31和4.87时,2 h后甲醛脱除率分别为75.82%、53.32%和34.19%。说明甲醛的脱除率随甲醛/ S^{2-} 的减小而增加。当甲醛/ S^{2-} 为0.398时,甲醛和 S^{2-} 的脱除率随时间的变化如图3。甲醛和 S^{2-} 能在2 h内达到较高的脱除率,此条件下甲醛的脱除效率较Raja等^[13]的高。



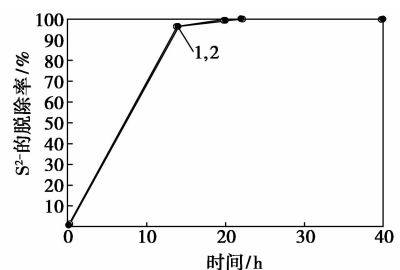
1—甲醛;2— S^{2-}

甲醛/ S^{2-} 为0.40,甲醛质量浓度 500 mg/L

图3 无NO时,甲醛和 S^{2-} 的脱除率随时间的变化

2.3 甲醛对 S^{2-} 脱除的影响

S^{2-} 质量浓度为 3282.05 mg/L ,甲醛质量浓度为0和 5000 mg/L 时, S^{2-} 的脱除率如图4。甲醛的存在对 S^{2-} 的脱除基本无影响。16 h时 S^{2-} 的脱除率都达到96%以上。说明系统中同时存在能脱除 S^{2-} 的自养菌和异养菌,或氧化 S^{2-} 的酶的活性不受甲醛的影响。



1—甲醛;2— S^{2-}

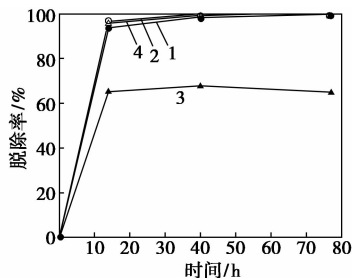
S^{2-} 质量浓度 3282.05 mg/L

图4 无NO时,甲醛对 S^{2-} 脱除的影响

2.4 NO对 S^{2-} 和甲醛脱除率的影响

NO对 S^{2-} 和甲醛脱除率的影响如图5。NO几乎不影响 S^{2-} 的脱除。14 h时 S^{2-} 的脱除率分别为96.5%(无NO)和95.8%(有NO)。说明氧化 S^{2-} 的微生物或酶基本不受NO的影响。14 h时,甲醛

的脱除率分别为 93.7% (无 NO) 和 65.2% (有 NO)。说明 NO 能抑制降解甲醛的微生物或酶,从而抑制甲醛的脱除。 S^{2-} 和甲醛同时存在时,NO 的脱除率约为 100%,较其他文献报道的较高,且所需的 EBRT 较短^[14-15];而溶液中 S^{2-} 和甲醛单独存在时,NO 的脱除率分别为 80.06% 和 88.45%。说明系统中的自养菌和异养菌都能脱除 NO。



1—甲醛 (无 NO); 2— S^{2-} (无 NO);
3—甲醛 (有 NO); 4— S^{2-} (有 NO)

S^{2-} 质量浓度 3 282.05 mg/L, 甲醛质量浓度 5 000 mg/L

图 5 NO 对同时脱除 S^{2-} 和甲醛的影响

3 结论

S^{2-} 的存在能促进甲醛的脱除;甲醛脱除率随甲醛/ S^{2-} 的减小而增加。 S^{2-} 能在各种实验条件下迅速高效地脱除。当 NO 质量分数为 0.684 6%, EBRT 为 27 s, S^{2-} 质量浓度为 3 282.05 mg/L, 甲醛质量浓度为 5 000 mg/L 时, 14 h 后生物系统能同时有效地脱除这 3 种物质, 脱除率分别达到约 100%、95.8% 和 65.2%。说明同时脱除 NO、 S^{2-} 和甲醛, 达到以废制废的目的是可行的。

参考文献

[1] Wiessner A, Kappelmeyer U, Kusch P, *et al.* Sulphate reduction and the removal of carbon and ammonia in a laboratory-scale constructed wetland [J]. *Water Research*, 2005, 39 (19): 4643 - 4650.

[2] Kilburn K H, Warshaw R H. Hydrogen sulfide and reduced-sulfur gases adversely affect neurophysiological functions [J]. *Toxicology and Industrial Health*, 1995, 11 (2): 185 - 197.

[3] 崔玉民, 朱亦仁. 光催化氧化脱除硫化物 [J]. *燃料化学学报*, 2000, 28 (5): 468 - 472.

[4] 陈静屏. 含硫废碱液生物脱硫影响因素研究 [J]. *中国科技纵横*, 2013, (24): 34 - 35.

[5] 杨波, 胡成生, 韦超海. 含甲醛废水的过氧化氢湿式氧化及其反应动力学 [J]. *高校化学工程学报*, 2003, 17 (6): 667 - 672.

[6] Jung S H, Kim J W, Jeon I G, *et al.* Form aldehyde residues in form alin-trea ted olive flounder (*paralichthys olivaceus*), black rockfish (*sebastes sch lege li*), and seawa ter [J]. *Aquaculture*, 2001, 194 (3/4): 253 - 262.

[7] Silva A M T, Castelo-Branco I M, Quinta-Ferreira R M, *et al.* Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58 (3): 963 - 970.

[8] 王文进, 方奕文, 李鸿岩, 等. 光催化降解甲醛的纳米二氧化钛的合成 [J]. *应用化工*, 2007, 36 (11): 1053 - 1055.

[9] Liang W J, Li J, Li J X, *et al.* Formaldehyde removal from gas streams by means of $NaNO_2$ dielectric barrier discharge plasma [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175 (1): 1090 - 1095.

[10] Kaczala F, Marques M, Hogland W. Biotreatability of wastewater generated during machinery washing in a wood-based industry: COD, formaldehyde and nitrogen removal [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (23): 8975 - 8983.

[11] 薛秀慧, 刘春花. 简化亚甲基蓝分光光度法测定水中硫化物 [J]. *环境监测管理与技术*, 2002, 14 (6): 30 - 33.

[12] Pereira N S, Zaiat M. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163 (2): 777 - 782.

[13] Raja Priya K, Sandhya S, Swaminathan K. Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFFB reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 148 (2): 212 - 216.

[14] Chou M S, Lin J H. Biotrickling filtration of nitric oxide [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, 50 (4): 502 - 508.

[15] Chung Y C, Huang C, Tseng C P. Biotreatment of ammonia from air by an immobilized *Arthrobacter oxydans* CH8 biofilter [J]. *Biotechnology Progress*, 1997, 13 (6): 794 - 798. ■

拜耳材料科技聚碳酸酯产量在中国突破 100 万 t

2014 年 10 月 20 日,拜耳材料科技(BMS)在拜耳上海一体化基地(BISS)正式庆祝其第 100 万 t 聚碳酸酯的出产。这一成果标志着拜耳材料科技有能力为中国以及亚太地区当地的客户以及全球客户提供充足的聚碳酸酯材料。

拜耳自 60 多年前发明了聚碳酸酯以来,从未间断这一材料的开发。目前,中国市场高速增长,而聚碳酸酯能够应用于其中许多领域。由于拜耳材料科技

聚碳酸酯业务全球总部位于上海使其能够快速和高效运营,此外,可借助其聚合物科研开发中心这一地区性创新中心,与客户紧密合作,开发富有创新性的解决方案。

2012 年,中国大约消费了 130 万 t 聚碳酸酯,占全球费总量的 35% 左右。卓创资讯预计,到 2015 年,中国聚碳酸酯的需求量有望达到 178 万 t。中国的汽车、电子和建筑行业对于拜耳聚碳酸酯产品的需求在增长,相信聚碳酸酯未来将有一个健康良性的发展,尤其是在中国。(薛丽茹)。