

污泥驯化培养法净化 DNP 和 DNBP 生产废水方法探讨

邵德智^{1,2}, 张瑛瑛³, 陈晓英²

(1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074; 2. 天津市塘沽区环境保护局, 天津塘沽 300450;
3. 天津市鑫宇环保科技有限公司, 天津塘沽 300450)

摘要: 提高化工厂有机废水的处理效率对于节能减排和水环境保护具有重要意义。以 DNP 和 DNBP 生产企业的总排水口污泥作种泥, 将生活污水与 DNP 和 DNBP 生产废水以一定比例混合, 进行污泥的培养与驯化, 驯化中不断增加 DNP 和 DNBP 废水的比例, 使 COD_C 从 356 mg/L 逐渐上升到 1 982 mg/L, 在水温 20~23℃, 溶解氧 3~5 mg/L, pH 值 6.7~7.2, SVI 30% 左右, MLSS 3~4 g/L 的条件下, 经过培养驯化, 使 COD_C 的去除率逐步由 45.6% 提高到 64.7%。生物反应器中微生物繁殖良好, 能够形成稳定的活性菌胶团絮体。驯化培养中污泥中的细菌总数表现出先急剧增大到 6.8×10^{10} cfu/gVSS, 然后迅速降低至 7.1×10^8 cfu/gVSS, 再逐步稳定在 5×10^9 cfu/gVSS 的现象。采用磷酸三丁酯萃取—臭氧氧化等预处理措施可显著提高 DNP 和 DNBP 生产废水的可生化性, 使 COD_C 由原状废水的 7 437 mg/L 减少到 1 703 mg/L, pH 由 0.92 上升到 6.76, BOD₅/COD_C 由 0.15 增加到 0.35。

关键词: DNP 和 DNBP 废水; 活性污泥; 培养驯化

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1004-1389(2008)05-0224-05

Acclimation of Activated Sludge during Treatment of DNP and DNBP Wastewater

SHAO De-zhi^{1,2}, ZHANG Ying-ying³ and CHEN Xiao-ying²

(1. College of Environment, China University of Geosciences, Hubei 430074; 2. Tanggu District Environment Protection Bureau, Tianjin 300450, China; 3. Xinyu Environment Co. Ltd; Tianjin 300450, China)

Abstract: The management of DNP and DNBP has important significance in water environment protection. Inoculated outfall sludge from DNP and DNBP enterprise, which was blended with sewage in a certain percentage, and the mixture was incubated and domesticated. The scale of DNP and DNBP wastewater was increased while domesticating, and COD_C was increased from 356 mg/L to 1982 mg/L. The removal rate of COD_C was increased from 45.6% to 64.7% in the following conditions: water temperature was 20~23℃, dissolve oxygen was 3~5 mg/L, pH was 6.7~7.2, SVI was about 30%, and MLSS was 3~4 g/L. Microorganism in bioreactor had well growth, and could form stable active zoogloea. The number of bacteria in domesticated sludge represented leaping to 6.8×10^{10} cfu/g VSS at first, then reduced to 7.1×10^8 cfu/gVSS rapidly, and stabilized at 5×10^9 cfu/gVSS in the end. The pretreatment of Tri-Butyl-Phosphate extraction and ozone oxidation could enhance biodegradability of DNP and DNBP waste prominently, and the ratio of BOD₅/COD_C was increased from 0.15 to 0.35.

Key words: DNP and DNBP Wastewater; Activated sludge; Cultivate and domesticates

DNP(2,4-二硝基苯酚)和 DNBP(4,6-二硝基邻仲丁基苯酚)的生产工艺决定了废水中具

收稿日期: 2008-03-17 修回日期: 2008-05-12

作者简介: 邵德智(1960-), 男, 在职博士研究生, 高级工程师。主要从事环境污染控制理论与技术的研究。E-mail: sdzhi095@tanggu.net.cn

有三高一低的特点:①废水呈酸性,酸度高;②颜色呈深红色或橙红色,色度高;③水质成分复杂,有机负荷高;④原料残留和生产工艺中歧化反应产生的各种有害物质,抑制微生物的生存繁衍,可生化程度很低。目前,针对 DNP 和 DNBP 生产废水治理的相关文献资料极其有限,大多注重于环境中 DNP 及 DNBP 的监测^[1-4]。天津瑞泰精细化工有限公司是专业从事苯乙烯系列阻聚剂产品(DNP 和 DNBP)的企业,位于天津市塘沽化工区内,年产 DNP 1 000 t 及 DNBP 4 000 t。每年有逾千万吨的工业废水,如何有针对性的净化处理,已成为亟待解决的技术问题。在现行的废水生化处理方法中^[5],由于 DNP 和 DNBP 生产废水的特点,给生化处理的效果带来一定的难度。所以,探讨针对 DNP 和 DNBP 废水的预处理方法,通过降低废水的 COD,从而提高废水的可生化性是目前的研究热点。本文拟采用臭氧氧化预处理增加废水的可生化程度;通过污泥驯化培养,提高对 DNP 和 DNBP 生产废水的生化处理效果,为该类废水的处理工艺建立提供必要的理论依据。

1 材料与方 法

1.1 废水来源及水质状况

试验废水取自天津瑞泰精细化工有限公司车间废水,主要包含 DNP 和 DNBP 等有机污染物。废水的 pH 为 1~2, COD_{Cr} 为 6~10 g/L, 色度 > 10 000 倍, Cl⁻ 含量为 27~47 g/L, BOD₅/COD_{Cr} 约为 0.15。

1.2 菌种来源及性质

接种污泥为该厂总排水口表面的污泥。接种污泥为深黑色,味臭,呈胶状结构的亲水性物质。

1.3 臭氧氧化预处理方法

废水与磷酸三丁酯萃取剂按体积比为 5:1 混合,萃取 30 min,萃取级数为 3。萃取后用 1 mol/L NaOH 将废水调至 pH 10。以活性炭负载二氧化钛作为催化剂,用臭氧氧化有机物,臭氧用量为 7 L/min,催化氧化时间为 60 min。

1.4 泥的驯化方法

为减轻瞬间高浓度有机物对污泥中微生物的冲击和毒害,驯化时采用逐步加压驯化方法,视系统 COD_{Cr} 去除率和污泥驯化情况逐步提高进水浓

度,直至处理原水。向反应器中加入过滤后的接种污泥,并按体积比为 1:1 加入生活污水,室温下曝气培养 3 d,然后添加少量生活污水与工业废水的混合物,并加入一定比例的蛋白胨、磷酸二氢钾以补充生物体所需的各类营养因子。培养第五天时,停止曝气,静止沉淀 2 h,排放出总体积 50% 的上清液,再补充生活污水及 DNP 和 DNBP 废水混合物。如此步骤,每 2 d 监测 COD_{Cr},并逐步提高进水浓度至处理原水。

1.5 试验装置

选择曝气器蠕动泵和有机玻璃生化槽。玻璃柱长 20 cm,宽 10 cm,高 50 cm,有效进水容积为 10 L。

1.6 分析项目和测试方法

颗粒污泥的观察:取驯化过程中的污泥,放置生理盐水中,轻微搅拌,取出悬起的污泥混合物,滴加到载玻片上,于高倍镜下观察污泥结构^[6]。

DO 测定采用 JPB-607 型溶解氧自动测定仪, COD_{Cr} 测定水样经硝酸银充分沉淀 Cl⁻ 以消除干扰, BOD₅ 采用稀释接种法,色度采用稀释倍数法, pH 采用 pH 计测定,监测方法见文献^[7]。 MLSS, SV30 测定采用文献^[8]的方法。

细菌数量的测定:取 10 g 活性污泥,放置于装有 90 mL 无菌水的三角瓶中(加玻璃珠),在室温下振荡(250 r/min) 30 min,取上清液稀释后,涂布在固体培养基平板上,经培养长出菌落后计数。

2 结果与分析

2.1 臭氧氧化预处理对废水水质的影响

DNP 和 DNBP 的工业生产是由 2,4-二硝基氯苯和邻仲丁基苯酚通过一系列的水解、酸化等反应生成,其生产工艺的特点导致生产废水中硫酸含量高,并含较高的难降解芳香类化合物, BOD₅/COD_{Cr} 只有 0.15,难于直接进行生物处理。试验中采用萃取-臭氧氧化预处理后, COD_{Cr} 由原状废水的 7 437 mg/L 减少到 1 703 mg/L, COD_{Cr} 仅为原废水的 23%; pH 由 0.92 上升到 6.76,可明显去除酸度对生化处理的影响; BOD₅/COD_{Cr} 有显著增加,大大提高了废水的可生化性。同时,预处理后色度也有明显降低。

表 1 废水预处理前后对比
Table 1 Comparison of wastewater before and after pretreatment

处理 Treatment	COD _{Cr} /(mg/L)	pH	BOD ₅ /COD _{Cr}	色度 Chroma
原废水 Wastewater	7437±194	0.92±0.01	0.15±0.07	10000
预处理后 After pretreatment	1703±135	6.76±0.09	0.35±0.03	1600

2.2 活性污泥的驯化及对废水处理的效果

驯化过程中,逐渐增加进水中原废水的比例来提升进水 COD_{Cr} 负荷。在 20 d 的培养过程中,污泥从感官上经历了由开始时的黑色变为灰褐色,最后变为黄褐色的过程。用显微镜观察,可发现有细小的微生物絮状体存在。

定期取样测定进出水的 COD_{Cr},可计算出 COD_{Cr} 去除率。同时,测定驯化过程中污泥沉降

比(SV30)、污泥浓度(MLSS)、pH、溶解氧(DO)及水温变化,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,SV30 和 MLSS 的变化分别在 290~420 mL/L 及 3 145~4 420 mL/L 之间,COD_{Cr} 去除率在 35.1%~64.07%,pH 变化为 6.74~7.13,DO 变化为 3.3~4.3 mg/L。污泥培养 12 d 后,出水 COD_{Cr} 去除率达到 60%以上,并且基本保持稳定,可以保证生化处理工艺的正常运行。

表 2 活性污泥的性质及驯化效果

Table 2 Property of activated sludge and effect of domestication

培养时间/d Time	SV ₃₀ /(mL/L)	MLSS /(mg/L)	进水 COD /(mg/L) Infall COD	出水 COD /(mg/L) Outfall COD	去除率/% Removal rate	pH	DO /mg/L	水温/°C Temperature
2	300	4014	355.9	193.6	45.6	6.74	3.6	20.5
4	310	4420	464.2	257.3	44.6	6.89	3.3	20.3
6	340	4144	525.2	294.2	44.0	7.06	3.9	21
8	320	4038	639.6	415.0	35.1	6.74	4.2	20.8
10	290	3412	875.5	457.2	47.8	6.83	3.3	22
12	420	3145	1129.0	410.5	63.6	6.92	4.3	22.5
14	330	3384	1267.4	476.0	62.4	7.13	3.7	22.3
16	340	3310	1421.1	560.7	60.5	6.90	3.6	21.9
18	340	3360	1639.5	587.0	64.2	6.89	4.1	22.2
20	360	3395	1982.0	699.5	64.7	6.79	3.8	22.4

2.3 驯化过程中活性污泥性质变化

2.3.1 污泥形态和结构的变化 接种污泥呈黑色,结构紧密,边缘清晰,沉降性能良好。经过驯化后的活性污泥呈黄褐色,结构紧密,絮粒大。在污泥驯化过程中,污泥的结构发生了改变(图 1)。试验初始接种未膨胀的污泥絮体结构紧密;随变

形虫和鞭毛虫的大量出现,其在活性污泥中的剧烈蠕动和吞食过程,导致污泥絮体变疏松;当出现丝状菌膨胀后污泥絮粒紧密集中。产生变化的主要原因包括:①由于丝状菌的缠绕、包裹;②累枝钟虫对游离细菌的吞食;③累枝钟虫分泌多糖类碳水化合物使悬浮颗粒集结形成絮状物^[9]。

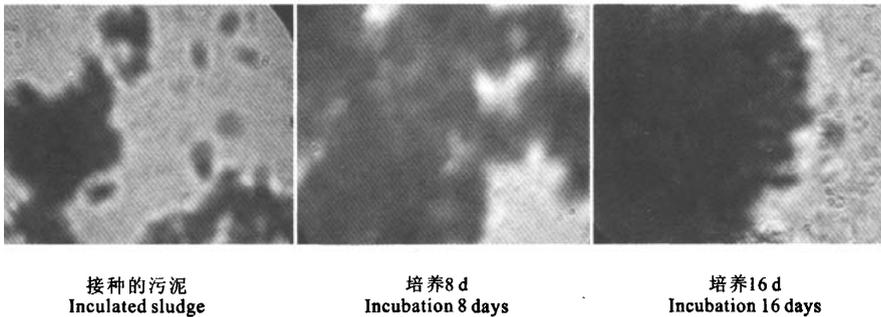


图 1 驯化过程中污泥结构变化

Fig. 1 Change of sludge configuration in domestication

2.3.2 细菌数量的变化 在驯化培养初期,随着浓质粪便水和大量营养物质的加入,水中有机物浓度很高,细菌数量增长较快,由初始的 4.3×10^9 cfu/gVSS 增加到 6.8×10^{10} cfu/gVSS。随着 DNP 和 DNBP 生产废水加入量的不断增加,污泥中的细菌数量有显著减少,培养 10 d 时细菌数量降到最低,仅为 7.1×10^8 cfu/gVSS。产生细菌数量迅速减少的原因可能是因为污泥中原有的细菌群落发生变化,部分种群因不适应废水中的高浓度 DNP 和 DNBP 而遭淘汰。随后细菌数量又缓慢地增加,表现出对驯化过程的逐步适应,一些耐污种逐渐增加繁殖速率。伴随细菌的数量的逐步减少,一些原生动物出现,其中包括轮虫、钟虫等。

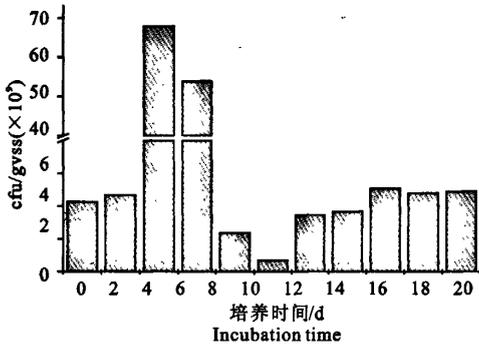


图 2 驯化过程中细菌数量的变化

Fig. 2 Change of bacteria number in domestication

驯化培养后期,污泥中细菌总数最终稳定在 5×10^9 cfu/gVSS,表明活性污泥培养系统进入稳定运行阶段。

2.3.3 污泥生物相的变化 初期接种活性污泥中微型动物数量较多,种类也很多,其中游动型纤毛虫占绝对优势。系统开始运行阶段,由于生存环境的剧烈变化,导致微型动物,特别是其中的游动型纤毛虫数量骤减。系统运行约 10 d 左右,变形虫和鞭毛虫出现并逐渐增加。此时污泥絮体中微生物存在形态以菌胶团为主,其结构较为松散。菌胶团中还发现有不少豆形虫类的兼性微型动物和少量螺旋藻存在。在运行后期,发现该活性污泥絮体中出现大量漫游虫、盖纤虫、轮虫、线虫这样原生动物和后生动物。活性污泥中的原生动物以有柄纤毛虫为主,成簇成团地出现,十分活跃。这种原生动物具有耐毒性较强的特点,并具有重要的水质指示作用^[9]。活性污泥中的后生动物则以轮虫为主,数量较多且很活跃,甚至明显超过了接种的活性污泥。这一结果证实了好氧处理系统的活性污泥已经驯化培育成熟,混合液中的微生物多已“聚居”在活性污泥上。同时,由于轮虫等后生动物的出现,说明该系统处理 DNP 和 DNBP 生产废水已进入正常和稳定运行期,处理效果良好。图 3 给出了驯化过程中主要微型动物种群。

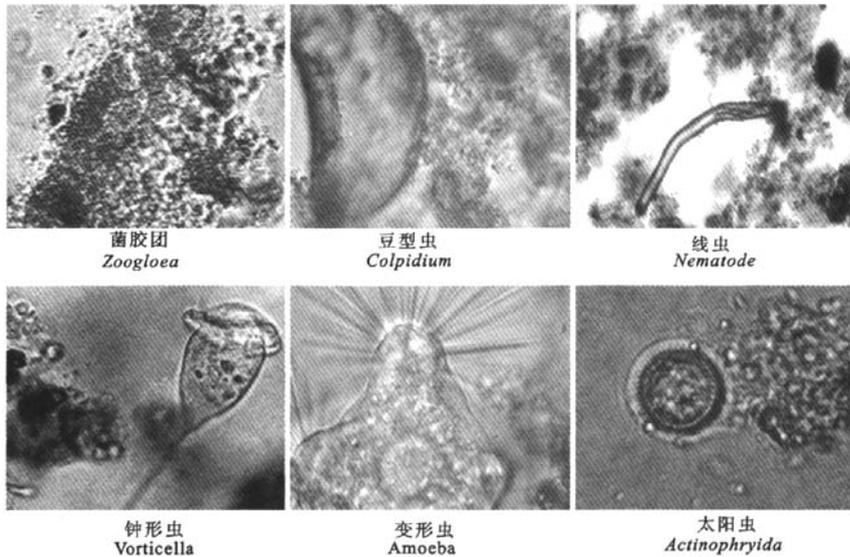


图 3 培养驯化过程中主要微型动物种群

Fig. 3 Primary minitype animal species in domestication

3 结论

针对 DNP 和 DNBP 生产废水的磷酸三丁酯萃取—臭氧氧化预处理方法可显著降低废水的 COD_{Cr}, 明显去除酸度对生化处理的影响, 提高该类废水的可生化性。采用驯化活性污泥培养 12 d 后, 出水 COD_{Cr} 去除率达到 60% 以上, 可以保证生化处理工艺的正常运行。驯化培养后期, 污泥中细菌总数最终稳定在 5×10^9 cfu/gVSS, 并且活性污泥絮体中除菌胶团外还存在大量的原生动物和后生动物, 表明活性污泥培养系统进入稳定运行阶段。

参考文献:

- [1] 李会茹, 曾锋, 崔昆燕. *Pseudomonas fluorescens* Z1999 降解邻苯二甲酸酯的二级动力学特征[J]. 环境化学, 2005, 24(2): 189-192.
- [2] Chatterjee S, Dutta T K, Metabolism of Butylbenzyl Phthalate by *Gordonia* sp. Strain MTCC 4818[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2003, 309(1): 36-43.
- [3] Zeng F, Cui K Y, Fu J M, et al. Biodegradation of Di (22ethylhexyl) phthalate Ester by *Pseudomonas fluorescens* FS1[J]. Water Air and Soil Pollution, 2002, 140: 297-305.
- [4] 刘敏, 林玉君, 曾锋, 等. 城区湖泊表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成与分布特征[J]. 环境科学学报, 2007, 27(8): 1377-1383.
- [5] 齐军, 顾温国, 李劲. 水中难降解有机物氧化处理技术的研究现状和发展趋势[J]. 工程技术, 2000, 1(3): 17-19.
- [6] 徐亚同, 谢冰. 活性污泥的培养、驯化和生物膜挂膜[J]. 上海化工, 2007, 32(1): 33-35.
- [7] 国家环境保护局. 环境监测标准分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [8] 姚毅. 活性污泥的表面特性与其沉降脱水性能的关系[J]. 中国给水排水, 1996, 12(1): 22-26.
- [9] 王勇, 孙高姣, 黄震. 膜-生物反应器中微型动物变化与活性污泥状态相关性研究[J]. 环境科学研究, 2005, 17(5): 48-51.
- [7] 谢瑞芝, 董树亭. 不同基因型玉米硫素吸收利用差异研究 I. 根系吸收动力学参数与品种对硫肥的响应[J]. 作物学报, 2002, 28(3): 345-350.
- [8] Rawat S R, Silim S N, Kronzucker H J, et al. AtAMT1 gene expression and NH₄⁺ uptake in roots of *Arabidopsis thaliana*; Evidence for regulation by root glutamine levels[J]. Plant Journal, 1999, 19: 143-152.
- [9] 倪晋山, 蒋希澄, 冯秀香. 玉米幼苗 NO₃⁻-N 的吸收、溢泌和硝酸还原酶活性在品种间的差异[J]. 植物生理学报, 1988, 14(2): 188-195.
- [10] 刘芷宇, 李良漠, 施卫明主编. 根际研究法[M]. 江苏科学技术出版社, 1997, 338-341.
- [11] 邹琦主编. 植物生理生化实验指导[M]. 中国农业出版社, 1993, 26-33.
- [12] 王艳, 米国华, 陈范骏, 等. 玉米氮素吸收的基因型差异及其与根系形态的相关性[J]. 生态学报, 2003, 23(2): 297-302.
- [13] 谭勇, 梁宗锁, 王渭玲, 等. N、P、K 营养对膜荚黄芪幼苗根系活力和游离氨基酸含量的影响[J]. 西北植物学报, 2006, 26(3): 478-483.
- [14] 赵越, 马凤鸣, 张多英. 甜菜对不同氮吸收动力学的研究[J]. 东北农业大学学报, 2006, 37(3): 294-298.
- [15] 田宵鸿, 李生秀, 王清君. 几种作物 NO₃⁻-N 吸收动力学参数测定方法报初探[J]. 土壤通报, 2001, 32(1): 16-18, 31.
- [16] 李淑文, 王文达, 周彦珍, 等. 不同氮效率小麦品种氮素吸收和物质生产特性[J]. 中国农业科学, 2006, 39(10): 1992-2000.
- [17] 王进军, 黄瑞冬. 玉米氮效率及其研究进展[J]. 玉米科学, 2005, 13(1): 89-92.
- [18] 周联东, 员海燕, 李得孝, 等. 玉米氮营养效率基因型差异研究[J]. 西北农业学报, 2003, 12(1): 21-24.
- [19] 刘浩荣, 宋海星, 刘代平, 等. 油菜茎叶可溶性糖与游离氨基酸含量的动态变化[J]. 西北农业学报, 2007, 16(1): 134-137.
- [20] 张振华, 宋海星, 刘强, 等. 油菜生长后期有机氮再利用关键酶活性的变化动态及其品种间差异研究[J]. 西北农业学报, 2007, 16(5): 92-95, 104.

(上接第 185 页)