

环境博士文库

有机蒙脱土和微生物联合处理 有机污染物的机理与应用

STUDY ON MECHANISM AND APPLICATION OF COMBINED
TREATMENT ORGANIC CONTAMINANTS USING ORGANIC
MONTMORILLONITE AND MICROORGANISM

杨柳燕 著

中国环境科学出版社



有机蒙脱土和微生物联合处理 有机污染物的机理与应用

**Study on Mechanism and Application of Combined
Treatment Organic Contaminants Using Organic
Montmorillonite and Microorganism**

杨柳燕 著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

有机蒙脱土和微生物联合处理有机污染物的机理与应用 / 杨柳燕著. —北京: 中国环境科学出版社, 2004.7
ISBN 7-80163-868-9

I. 有… II. 杨… III. 蒙脱石—应用—有机污染物—处理 IV. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 053798 号

三叶草工作室



即中国环境科学出版社环境科学编辑部。

工作室以出品环境类图书为宗旨, 服务社会。

工作室同仁愿成为您的朋友。

出版发行	中国环境科学出版社
	(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址:	http://www.cesp.cn
电子信箱:	sanyecao@cesp.cn
电话(传真):	010-67112735
印 刷	北京市联华印刷厂
经 销	各地新华书店
版 次	2004 年 7 月第一版 2004 年 7 月第一次印刷
开 本	880×1230 1/32
印 张	5.5
字 数	200 千字
定 价	19.00 元

【版权所有, 请勿翻印、转载, 违者必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本工作室更换

序

在杨柳燕博士论文《有机蒙脱土和微生物联合处理有机污染物的机理与应用》出版之际，作为指导老师感到由衷的高兴。根据国家自然科学基金《地下水有机污染的化学与生物修复研究》和江苏省环保厅课题《有机工业废水治理新技术研究》的要求，该论文重点研究有机蒙脱土的理化和生物特性，有机蒙脱土对有机污染物吸附与再生，筛选出高效降解有机污染物的菌株，同时开发了有机粘土作为载体的生物流化床处理有机废水，获得了一批有意义的研究成果，不仅为地下水有机污染的化学与生物修复提供了新的方法，而且为有机污染物的生物处理提供了新方法。

吸附苯酚的有机蒙脱土可以通过碱或酵母得到再生，生物再生的效果优于碱再生。首次以有机粘土作为载体用于三相生物流化床，有机粘土生物流化床能有效地处理含油废水和对苯二甲酸（TA）废水。在连续进水间歇曝气时，有机粘土生物流化床不仅能有效地去除 TA，而且能高效脱氮，COD、TA、氨氮、硝态氮和总氮的去除率均超过 90%。对 TA 的去除率最高能达到 98%，经鉴定达到了国际先进水平。在有机粘土和微生物联合处理苯酚的模型中，首次在微生物降解模型中添加了缓释系数（ K_d ）， K_d 的大小与有机蒙脱土的改性量相关，把有机蒙脱土对苯酚的吸附过程和微生物的降解过程有机地联系在一起。

杨柳燕的研究成果已在国内外杂志上发表，并通过了江苏省科技厅组织的鉴定，还取得了一项实用专利。本书的出版系统地介绍了研究成果的内容，相信对从事与环境保护有关领域的广大科技工作者有所裨益。

王晚霞

污染控制与资源化研究国家重点实验室副主任
南京大学环境学院教授

摘 要

我国的水资源不仅水量短缺,而且由于地表水和地下水都受到了不同程度的污染,出现了水质性水量短缺,因此,开发新的保护环境的技术来修复受污染的水体已经成为关注的热点。我国粘土矿物资源丰富,用表面活性剂制备有机粘土价廉易得,结合微生物的降解,开发用于受污染环境的修复和废水处理的化学与生物相结合的新技术,是一种符合我国国情的水处理方法。

本文以石油、苯酚和对苯二甲酸(TA)为试验对象,分析了十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)改性的有机蒙脱土的稳定性和沉降性,开展了有机蒙脱土对含油、含酚废水中有机物吸附研究,同时研究了有机蒙脱土的碱再生和微生物再生,探索有机蒙脱土再生的可行性,建立用于描述微生物和有机蒙脱土联合处理苯酚过程的数学模型。在此基础上,研究了以有机蒙脱土为载体的生物流化床处理废水的效果,开拓有机蒙脱土在环境保护中应用的新领域。获得主要结果如下:

1. HDTMA 改性有机蒙脱土的稳定性随着其改性量的增加而逐渐降低,1.0CEC 有机蒙脱土中 HDTMA 发生少量解吸。有机蒙脱土在水体中的稳定性随着振荡强度的加强和 CaCl_2 浓度的上升而降低。高浓度 NaCl 和高 pH 值能提高水体中有机蒙脱土的稳定性,而从室温到 70°C 对有机蒙脱土的稳定性几乎无影响。提高温度、pH 值和超声强度能使吸附在有机蒙脱土上的有机物发生解吸,而无机盐对其解吸影响很小。

在处理含油废水以前,有机蒙脱土的沉降性能与 HDTMA 改性量有关,改性量大时其沉降性能好,而对于吸附了有机物的有机蒙脱土,其沉降能力进一步提高,且沉降性能与 HDTMA 改性量无关。微生物的附着能提高有机蒙脱土的沉降性能。

2. 有机粘土对微生物活性的影响不仅取决于粘土的种类,而且取决于其阳离子表面活性剂的改性量。改性土壤对微生物活性的

抑制作用随着其改性量的增加而提高。高改性量时, 改性黑土能强烈抑制微生物的生长。而 HDTMA 改性的有机蒙脱土对微生物降解苯酚的活性影响比较小, 即使 1.0 CEC 的有机蒙脱土, 对苯酚降解菌的降解能力没有明显的抑制作用。

3. 不同改性量的有机蒙脱土对含油废水中有机物具有很强的吸附能力, 改性量高其吸附能力强。吸附有机物后的有机蒙脱土的再生结果表明, 电解再生率只有 40%~60%, 且各不同改性量之间无明显差异。微生物对有机蒙脱土的再生与微生物浓度、培养时间及废水特性等多种原因有关, 微生物虽然能部分降解吸附在有机蒙脱土上的石油类有机物, 但是对吸附石油类有机物的有机蒙脱土再生率不高。

4. 同天然蒙脱土相比, 有机蒙脱土对苯酚的吸附能力强, 而且随着苯酚浓度和蒙脱土改性量的提高, 其对苯酚的吸附量也增加。在中性环境中, 有机蒙脱土对苯酚的吸附主要以分配的方式进行, 少量苯酚以离子交换等方式在有机蒙脱土上进行表面吸附。有机蒙脱土加入到不同 pH 值的苯酚溶液中, 初始 pH 值在 5~10 范围内时, 最终 pH 值均在 7.2 左右, 因此, 有机蒙脱土对酸碱具有较强的中和能力。在碱性条件下, 吸附在有机蒙脱土上的苯酚能发生解吸, pH 13 时, 其解吸率可达 90%。吸附苯酚的有机蒙脱土经过多次碱再生后, 其吸附性能降低。改性量越高的有机蒙脱土, 其吸附性能下降速率越慢。

5. 筛选出高效降解苯酚的瓶形酵母 (*Pityrosporum* sp.), 其再生吸附苯酚有机蒙脱土的适宜环境条件为: 在 30℃、pH 7 的水溶液中, 降解菌对有机蒙脱土的再生效果比较好。在一定的再生时间内, 添加氮和磷比只添加氮或磷更能提高有机蒙脱土的再生速率。同时, 瓶形酵母的生物量高也能提高有机蒙脱土再生的速率。随着有机蒙脱土改性量的提高, 苯酚降解菌彻底降解有机蒙脱土中苯酚所需要的时间变长。除 1.0CEC 有机蒙脱土外, 吸附苯酚的有机蒙脱土经酵母菌多次再生后, 其仍能保持对苯酚良好的吸附能力。

6. 建立了描述有机蒙脱土和微生物联合处理苯酚废水过程的

数学模型。以初始浓度为 700 mg/L 苯酚溶液的试验数据为基础,利用非线性最小平方方法求得了有机蒙脱土的缓释参数 K_d ,该参数与有机蒙脱土的改性量有很好的相关性。用联合处理 400 mg/L 初始苯酚溶液的试验数据对模型方程进行验证,结果表明模型可以很好地预测有机蒙脱土和微生物联合处理苯酚废水的过程。

7. 聚乙烯醇固定的有机蒙脱土对苯酚的柱吸附研究结果表明:进水苯酚浓度越高,固定化有机蒙脱土对苯酚的吸附容量越大,但吸附柱易被“穿透”。如果进水的 pH 在 4~9 的范围内,初始 pH 对苯酚的吸附效果无显著的影响,但是,初始 pH 在 10 以上时,有机蒙脱土的吸附能力明显下降。温度对苯酚吸附效果影响不大。苯酚废水的流速越小,吸附容量越高,吸附效果越好。吸附在固定化有机蒙脱土上的苯酚在碱性条件下能发生解吸,碱再生的有机蒙脱土对苯酚的再吸附能力有所下降。苯酚降解菌也能对吸附苯酚的固定化有机蒙脱土进行再生,只要足够长的时间,降解菌可以完全降解吸附的苯酚,同碱再生相比,微生物再生的效果优于碱再生。

8. 研究有机蒙脱土作为载体,开发出三相生物流化床用于有机废水的处理。利用三相流化床处理含油废水,突破了过去一般认为的进入生化处理系统的废水,其石油类浓度必须低于 30 mg/L 的要求,对于低于 150 mg/L 的含油废水可以不经过气浮,直接进入生化处理系统,出水达到国家排放标准。采用有机粘土三相流化床处理高负荷含油废水,效果明显优于活性污泥法。该处理工艺可以在比较宽的进水 pH 值条件下直接利用高效降解菌处理含油废水,其最适温度为 30℃,有机粘土添加量在 12~18 g/L。

9. 假单胞菌 (*Pseudomonas* sp.) 高效降解对苯二甲酸 (TA) 的适宜环境条件为 pH 5.5~8、最适温度 35℃,同时,TA 降解菌数量多和振荡速率高有利于 TA 的降解。在连续曝气条件下,采用以有机蒙脱土为载体的有机粘土生物流化床能有效处理 TA 废水,当进水 TA 浓度超过 1 200 mg/L 时,对 TA 去除率仍稳定在 90% 以上,最高达到 98%。TOC 测定结果表明 TA 降解菌不仅使 TA 开环,而且彻底分解为二氧化碳或合成菌体结构物质。有机粘土三相生物流

化床对 TA 去除负荷最高达 $2.82 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, TOC 去除负荷最高达 $1.67 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 明显好于活性污泥法。采用连续进水间歇曝气处理 TA 废水时, 有机粘土三相生物流化床不仅能有效去除有机污染物, 而且能生物脱氮。除曝气 1 h 停曝 3 h 的工段外, 在其他不同曝气和停曝比工段中, COD、TA、氨氮、硝酸盐氮和总氮的去除率都达 90% 以上, 且出水水质较稳定。在曝气 1 h 停曝 3h 的工段下, 虽然有机粘土生物流化床处理 TA 的效果有所下降, 但是处理效果还是明显优于对照流化床。

ABSTRACT

Because much more and more surface water and groundwater have been polluted in China, it is necessary to develop new technology to remedy polluted water body in order to overcome the shortage of water resource. Organoclay is good material for environmental remediation and wastewater treatment due to its abundance and cheapness. Thus, the mechanism and application of combined treatment organic contaminants using organoclays and microorganism are researched. The results are as follows:

1. Natural montmorillonite is modified with a quaternary ammonium compound, hexadecyltrimethylammonium (HDTMA). This modified clay is also called organic montmorillonite. The stability of this organoclay becomes low if the amounts of HDTMA are high, and a few of HDTMA can be desorbed from 1.0CEC organic montmorillonite. The stability of organic montmorillonite decreases under strong stir and high CaCl_2 concentration. But, its stability increases in high NaCl concentration, acid and alkalic solution. There is no effect of temperature on stability of organic montmorillonite from room temperature to 70°C . The stability of organic matters adsorbed to organic montmorillonite become frail under high temperature, pH and intensity of ultrasonic. But, inorganic salts almost have no effect on their stability.

The sedimentation velocity of organic montmorillonites increases if the amounts of adsorbed HDTMA are from 0.3 to 1.0 times of cation exchange capacity (CEC). It also emerges that the sedimentation

capability of organic montmorillonites is improved and that the various HDTMA-modified montmorillonites have similar sedimentation capabilities after they have sorbed organic matter from oily wastewater. Organic montmorillonites (especially 0.5 CEC) had good sedimentation capabilities after microorganism adheres on the surface of organic montmorillonite.

2. Effect of organoclay on activity of microorganism is determined not only by kinds of soils or clay but also the amounts of cationic surfactants modified to clay. Modified soils such as modified black soil can strongly restrain the activity of microorganism if high amounts of surfactants are exchanged to soils. But, HDTMA-modified montmorillonite has little effect on capability of phenolic microbial degradation even if amount of HDTMA is same as its cationic exchange capacity of organic montmorillonite.

3. Organic montmorillonite can effectively sorb organic matter in oilic wastewater. The sorption capability of organic montmorillonite increases if its amount of HDTMA exchanged to organic montmorillonite is high. Only 40%~60% of sorption capability of organic montmorillonite is regenerated by electrolysis. Though microorganism can degrade organic matter adsorbed to organic montmorillonite, the biological regeneration capability is lower for organic montmorillonite sorbing oil matters.

4. Compared with natural montmorillonite, the adsorption ability of HDTMA-modified montmorillonites is higher. The higher are the concentration of phenol or the modification amount of HDTMA, the adsorption ability of organic montmorillonite is bigger. The sorption isotherm of phenol accords with partition. The modified clay has a strong buffering ability to acid or alkali. With the different initial pH (5~10) in phenolic solution, the final pH of solution is all near to 7.2. The adsorbed phenol can be desorbed quickly from modified or natural

montmorillonite in alkaline condition. When pH is higher than 13, the desorption rates are higher than 90%. After alkaline regeneration of phenol-adsorbed organic montmorillonite is done for several times, the adsorption abilities of modified montmorillonites change worse. But the decline rate of sorption capability is slower if organic montmorillonite loads more HDTMA.

5. The phenol-degraded yeast (*Pityrosporum* sp.) has been isolated from activated sludge. The effects of environmental factors on biological regeneration of organic montmorillonite sorbing phenol are evaluated. The results indicate that completely biological regeneration of modified montmorillonites sorbing phenol can be finished finally if there is enough contact time, though the regeneration time of organic montmorillonite which has high modified amount is longer than that of low modified amount. The pH change has little influence on the biological regeneration of organic montmorillonite sorbing phenol in aqueous solution. The optimal pH for biological regeneration is around 7. Phenol sorbed in organic montmorillonite is biodegraded effectively in temperature from 20 °C to 35 °C. The optimum temperature for biological regeneration is 30°C. With the increasing of shaking speed, the regeneration efficiency increases correspondingly. But above the speed of 150 r/min (revolutions per minute), there is no notable rise in the phenol removal rate. The more is yeast's biomass, the regeneration efficiency of organic montmorillonite is higher. The nutrient salts play an important role in the biological regeneration. Only sufficient nitrogen and phosphorus supplied, there have been satisfactory regeneration results of organic montmorillonite sorbing phenol in short time. Besides 1.0 CEC organic montmorillonite, the adsorption ability of organic montmorillonite remain high after 6 recycles of biological regeneration.

6. On the base of the biological degradation of phenol of 700mg/L by yeast in presence of organic montmorillonite, we develop a model

which can be described the process of combined treatment phenolic wastewater using organic montmorillonite and microorganism and obtain coefficient of slow release of phenol. With checkout using the phenol of 400mg/l, this model is very useful to predict the biological degradation of phenol in presence of organic montmorillonite.

7. The phenol sorption characteristic of HDTMA-modified montmorillonite which is immobilized with polyvinyl alcohol (PVA) is researched. The results show that immobilized organic montmorillonite has a strong sorption capability for phenol and buffering ability for acid and alkali. Under the different initial pH of phenolic solution (4~9), the final pH is all near to 7 in phenolic solution after the immobilized organic montmorillonite is added. Temperature has little influence on the adsorption of phenol. The adsorption of phenol is greatly affected by the initial phenol concentration, the flow speed of phenol solution and regeneration reagent (NaOH).

Phenol can be desorbed from immobilized organic montmorillonite in alkaline condition. When pH is higher than 10, the desorption rate of phenol is very high. The adsorption abilities of immobilized modified montmorillonite become a little worse after it is regenerated with alkaline. *Pityrosporum*, a phenol-degrading yeast, can degrade sorbed phenol in immobilized organic montmorillonite and makes it regenerated. The microbial regeneration of immobilized organic montmorillonite is better than alkaline regeneration

8. The oilic wastewater is treated in organoclay-biological fluidized bed when organic montmorillonite is acted as carrier. The results show the effluent oil and COD concentration can reach national exchangeable water standard if the influent oil concentration is less than 150mg/L. Its optimal conditions for oil degradation are 30 °C and amounts of organoclay of 12 ~ 18 g/L. The effectivity of organoclay-biological fluidized bed is better than that of activated sludge

if it is used to treat high concentration oil wastewater.

9. Terephthalic acid (TA)-degraded microorganism (*Pseudomonas* sp.) is isolated. This microorganism can degrade TA under a pH range from 5.5~9 and the optimal range of pH is 5.5~8 for TA degradation. The optimal temperature for TA biodegradation is 35°C. TA degradation efficiency is higher in unit time if more biomass of TA degraded microorganism is added. During the process of degradation, TA degrading microorganism can enhance the pH value if the initial pH value is low.

TA wastewater is treated using organoclay-biological fluidized bed in which *Pseudomonas* and organoclay acting as carrier are added. The results show that the TA removal rate is more than 90% when influent TA concentration is 1200mg/L. Compared with TA removal rate, the result of TOC removal rate shows TA can be completely degraded in organoclay-biological fluidized bed. The organoclay-biological fluidized bed is operating stably when removal TA load of 2.83kg/(m³·d) is higher than activated sludge progress. If alternation oxidation is done, Nitrogen can be removed while TA is degraded. Besides 1h (oxidation):3h (anoxidation) progress, the removal rates of COD, TA, NH₃-N, NO₃⁻-N and TN were more than 90% respectively. The treatment capability and effluent quality for 1h:3h progress are better in organoclay-biological fluidized bed than that in control fluidized bed .

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 粘土的一般特征	1
1.1.1 粘土的结构	1
1.1.2 粘土的物理化学性质	2
1.2 有机粘土制备和性质	3
1.2.1 有机粘土的制备	5
1.2.2 有机粘土表面性质	7
1.3 有机粘土对有机污染物吸附	10
1.3.1 有机粘土吸附地下水和土壤中的有机物	11
1.3.2 有机粘土处理有机废水	14
1.3.3 有机粘土处理有机废气	15
1.4 好氧生物流化床处理废水研究	16
1.4.1 前言	16
1.4.2 好氧生物流化床的类型	16
1.4.3 好氧生物流化床的载体类型	17
1.5 本研究的主要内容、目的和意义	17
1.5.1 本研究的主要内容	17
1.5.2 本研究的目的是和意义	19
参考文献	20
第 2 章 有机蒙脱土理化和生物学特性的研究	24
2.1 有机蒙脱土稳定性研究	24
2.1.1 引言	24
2.1.2 试验方法和步骤	25
2.1.3 结果和讨论	27
2.2 有机蒙脱土上被吸附有机物的稳定性研究	32
2.2.1 引言	32
2.2.2 试验方法和步骤	32
2.2.3 结果和讨论	33
2.3 有机蒙脱土沉降性能的研究	37

2.3.1 引言	37
2.3.2 试验方法和步骤	38
2.3.3 结果和讨论	38
2.4 有机蒙脱土对微生物活性影响的研究	43
2.4.1 引言	43
2.4.2 试验方法和步骤	44
2.4.3 结果和讨论	44
2.5 结论	47
2.5.1 有机蒙脱土稳定性	47
2.5.2 吸附在有机蒙脱土上有机物的稳定性	48
2.5.3 有机蒙脱土沉降性能	48
2.5.4 有机粘土对微生物活性影响	48
参考文献	48
第3章 有机蒙脱土对有机物的吸附和再生研究	50
3.1 有机蒙脱土对含油废水的吸附以及再生	50
3.1.1 引言	50
3.1.2 试验方法和步骤	51
3.1.3 结果和讨论	51
3.2 有机蒙脱土处理苯酚废水的研究	55
3.2.1 引言	55
3.2.2 试验方法和步骤	55
3.2.3 结果和讨论	56
3.3 吸附苯酚后有机蒙脱土的化学再生研究	60
3.3.1 引言	60
3.3.2 试验方法和步骤	60
3.3.3 结果和讨论	61
3.4 吸附苯酚的有机蒙脱土生物再生研究	64
3.4.1 引言	64
3.4.2 试验方法和步骤	65
3.4.3 结果和讨论	66
3.5 结论	76
3.5.1 有机蒙脱土吸附含油废水和再生的研究	76

3.5.2 有机蒙脱土吸附苯酚废水的研究	76
3.5.3 吸附苯酚的有机蒙脱土化学再生研究	76
3.5.4 吸附苯酚的有机蒙脱土微生物再生研究	76
参考文献	77
第 4 章 固定化有机蒙脱土处理含酚废水的研究	80
4.1 固定化有机蒙脱土的制备和对苯酚的吸附研究	80
4.1.1 引言	80
4.1.2 试验方法和步骤	81
4.1.3 结果和讨论	82
4.2 吸附苯酚的固定化有机蒙脱土再生研究	88
4.2.1 引言	88
4.2.2 试验方法和步骤	88
4.2.3 结果和讨论	89
4.3 结论	93
4.3.1 固定化有机蒙脱土的制备和对苯酚吸附研究	93
4.3.2 吸附苯酚的固定化有机蒙脱土再生的研究	93
参考文献	93
第 5 章 酵母菌和有机蒙脱土联合处理苯酚的数学模型	95
5.1 酵母菌和有机蒙脱土联合处理苯酚废水过程	95
5.1.1 引言	95
5.1.2 试验方法和步骤	96
5.1.3 试验结果和讨论	96
5.2 数学模型的建立	98
5.2.1 引言	98
5.2.2 基本假设	98
5.2.3 数学模型推导	99
5.2.4 参数求解	104
5.3 数学模型的验证	111
5.3.1 引言	111
5.3.2 验证结果	111
5.4 结论	114

参考文献.....	114
第 6 章 有机粘土流化床处理含油废水的研究.....	115
6.1 三相生物流化床的设计和开发.....	115
6.1.1 引言.....	115
6.1.2 三相生物流化床设计.....	116
6.2 有机粘土流化床处理含油废水的研究.....	117
6.2.1 引言.....	117
6.2.2 试验方法和步骤.....	118
6.2.3 结果和讨论.....	119
6.3 结论.....	127
参考文献.....	127
第 7 章 有机粘土生物流化床处理对苯二甲酸废水的研究.....	129
7.1 对苯二甲酸降解菌.....	129
7.1.1 引言.....	129
7.1.2 试验方法和步骤.....	129
7.1.3 结果和讨论.....	130
7.2 连续曝气处理对苯二甲酸废水的研究.....	138
7.2.1 引言.....	138
7.2.2 试验方法和步骤.....	139
7.2.3 结果和讨论.....	139
7.3 间歇曝气处理对苯二甲酸废水和脱氮的研究.....	144
7.3.1 引言.....	144
7.3.2 试验方法和步骤.....	145
7.3.3 结果和讨论.....	146
7.4 结论.....	150
7.4.1 对苯二甲酸降解菌的筛选.....	150
7.4.2 连续曝气处理对苯二甲酸废水的研究.....	151
7.4.3 间歇曝气处理对苯二甲酸废水和脱氮的研究.....	151
参考文献.....	151
后记.....	153