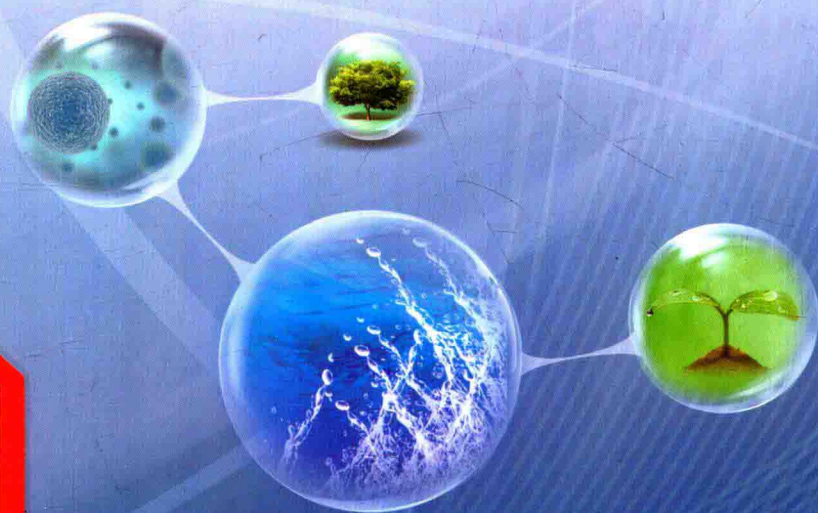


江苏师范大学资助

高盐度含酚废水的生物处理技术

Gaoyandu Hanfen Feishui De Shengwu Chuli Jishu

温洪宇 韩宝平 著
胡扬楠 陈名亚



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

江苏师范大学资助

高盐度含酚废水的生物处理技术

温洪宇 韩宝平 著
胡扬楠 陈名亚



中国矿业大学出版社

内 容 简 介

高盐度含酚废水除含有大量的无机盐外,还含有苯酚等有毒物质,在生物处理工艺中,高盐度和酚类物质会抑制微生物的生长,增加了生物处理的难度,导致较低的酚类物质去除率,属于难处理废水。《高盐度含酚废水的生物处理技术》针对高盐度难处理含酚废水提出了利用驯化苯酚降解菌和嗜盐菌的混菌生物处理技术,系统介绍了嗜盐菌的种类、耐盐机理、苯酚降解的分子机理,对嗜盐组合菌群处理苯酚废水性能做了研究,最后对比了不同生物处理方法处理高盐度苯酚废水效果,所得到的嗜盐菌物种、试验技术、试验数据等可为工厂化处理高盐度含酚废水提供微生物物种资源参考与技术支持。

图书在版编目(CIP)数据

高盐度含酚废水的生物处理技术/温洪宇等著. —徐

州:中国矿业大学出版社, 2018.3

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3400 - 1

I. ①高… II. ①温… III. ①含酚废水—废水处理—
生物处理 IV. ①X703.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 313976 号

书 名 高盐度含酚废水的生物处理技术

著 者 温洪宇 韩宝平 胡扬楠 陈名亚

责任编辑 周 红

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 10 字数 202 千字

版次印次 2018 年 3 月第 1 版 2018 年 3 月第 1 次印刷

定 价 38.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

当今,水环境污染是一个全球性问题。自 20 世纪 50 年代以来,随着化学工业等新型工业的发展,各行各业排放的工业废水量日益增加。其中高盐含酚废水因来源广,数量多,危害大,已成为目前国内外环境保护领域亟待解决的一个难题。

高盐度含酚废水除含有大量的无机盐外,还含有苯酚等有毒物质,在对其的物理和化学处理方法中,酚类物质去除率低,属于难处理废水。而生物处理技术相对于物理和化学处理技术具有处理能力大、设备简单和比较经济等特点,具有广阔的应用前景。

编者根据近些年来国内外高盐含酚废水处理技术的发展和應用,编著了《高盐度含酚废水的生物处理技术》,该书针对高盐度难处理含酚废水提出了利用驯化苯酚降解菌和嗜盐菌的混菌生物处理技术,系统阐述了嗜盐菌的种类、耐盐机理、苯酚降解分子机理和嗜盐组合菌群处理苯酚废水效果,最后对比了不同生物处理方法处理高盐度苯酚废水效果,所得到的嗜盐菌物种、试验技术、试验数据等为工厂化处理高盐度含酚废水提供微生物物种资源参考与技术支持。

我们期望本书的出版对进一步研究和探索高效的高盐含酚废水处理工艺起到积极的作用。由于作者水平有限,经验不足,书中疏漏及不妥之处在所难免,热忱欢迎专家和读者批评指正。

著 者

2016 年 11 月

目 录

第一章 高盐废水研究概况	1
第一节 高盐废水的来源及特性	1
第二节 高盐废水的危害	3
第三节 高盐废水的处理工艺	4
参考文献	18
第二章 含酚废水研究概况	22
第一节 含酚废水的来源及污染现状	22
第二节 含酚废水的危害	23
第三节 含酚废水的处理工艺	24
参考文献	40
第三章 高盐含酚废水研究概况	43
第一节 高盐含酚废水的来源及危害	43
第二节 高盐含酚废水的处理工艺	44
参考文献	57
第四章 嗜盐微生物及其苯酚降解途径研究概况	59
第一节 嗜盐微生物研究概述	59
第二节 苯酚降解机制	64
参考文献	67

第五章 生物技术处理高盐含酚废水的实例研究	75
第一节 实例一	75
第二节 实例二	135
参考文献	139
第六章 高盐含酚废水的处理研究展望	146
第一节 高盐含酚废水处理当前存在的问题	146
第二节 高盐含酚废水生物处理的进展	147
参考文献	151

第一章 高盐废水研究概况

高盐废水是指含有有机物和至少 3.5% 的总溶解固体物 (TDS, Total Dissolved Solid) 的废水。这些废水除了含有有机污染物外,还含有大量的无机盐,如 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 等,是目前极难处理的废水之一。其中盐的存在对常规的生物处理有明显的抑制作用,给当前的废水处理与回收利用技术带来了巨大的挑战。近年来,随着我国工业规模的不断扩大,工业用水量急剧增加,同时产生的工业废水包含高盐有机废水的量也迅速增加。

第一节 高盐废水的来源及特性

一、高盐废水的来源

高盐废水的来源非常广泛,主要有海水应用于工农业生产和生活中产生的废水和工业生产过程中产生的高盐废水。

1. 海水代用排放的废水

所谓海水代用是将海水不进行淡化而直接代替淡水资源在某些场合使用。为缓解淡水资源日益短缺的局面,近年来许多沿海城市开始推行海水直接利用。海水可直接利用于以下几方面:① 在工业上,海水可以广泛地用作锅炉冷却水,应用到电力、钢铁、化工、纺织、机械、冶金等行业上;② 海水用作工业生产用水,主要用于建材、印染、化工、海产品加工等行业;③ 在城市生活中,海水代替淡水用于厕所冲洗、道路冲洗、消防及游泳娱乐等方面,其中以海水冲厕应用最广。

2. 工业生产废水

一些工业行业在生产过程中会排放出大量含有高浓度无机盐类(主要为氯化钠和硫酸盐等)的有机废水,如化学试剂的生产,石油、天然气的开采等。

化工生产在制造化学试剂(如杀虫剂、除草剂等)过程以及印染、造纸和腌制过程产生大量的含盐废水。在中国石油开采、化工、制药等行业是中国的主要工业部门,这些行业属于重污染行业,废水排放量大,且废水中含有无机盐和难降解或有毒的有机污染物。

3. 其他含盐废水

大型船舰上的污水是高含盐生活污水;沿海地区海水渗入城市下水道会增加城市污水的盐度,如河北平原部分地区浅层地下水为咸水,总溶解固体浓度可达 5 g/L 左右。

以上各工业领域排出的高盐有机废水,不仅废水量大、有机物种类多,而且浓度高,有些还含有有害、有毒物质,对环境造成极大的危害。当然有机废水的来源很广,也极其复杂,不同原料不同工艺所排出的废水成分差异很大。表 1-1 列出了几种重污染的高盐工业废水水质^[1]。

表 1-1 五种高盐工业废水水质^[1]

废水种类	COD /($\times 10^4$ mg/L)	含盐量 /%	BOD/COD	色度 ($\times 10^3$ 倍)
多菌灵农药废水	4.45	14.30	0.1	1~3
苯乙酸酸化废水	1.85	22.50	0~27	0.1
对氨基偶氮苯盐酸盐生产废水	4.0~6.0	6~14	—	2~40
杀虫双生产废水(蒸胺段)	2.25	33	0.15	1~2
原油采出废水	—	5	—	—

二、高盐有机废水的特性

高盐有机废水一般都具有以下几个特点:

① 盐的质量分数较高,至少在 1% 以上,高的可达 20%。

② 有机物浓度高。其 COD 一般在 2 000 mg/L 以上,有的甚至每升高达几万至几十万毫克。相对而言,BOD 较低,很多废水 BOD 与 COD 的比值小于 0.3。

③ 成分复杂。废水中往往含有生产原料、副反应产物和多种无机盐,还多含有硫化物、氮化物、重金属和有毒有机物。

④ 色度高,有异味。有些废水散发出刺鼻的恶臭,给周围环境造成不良的影响。

⑤ 所含酸、碱、盐种类众多。

第二节 高盐废水的危害

高盐有机废水若不经处理直接排放将对周围土壤、水体环境造成严重的污染,特别是工业高盐废水,除了高浓度的盐之外,还含有大量的有毒难降解有机物。对于这些高盐度的难降解工业废水,由于缺乏技术、经济上的可行性与可靠性处理方法,大多数采取稀释外排的方法,这种方法并不能真正减少污染物的排放总量,而且造成了淡水资源的浪费和矿化以及土壤的碱化。此类废水最好能在工业企业内的污水处理站得到单独处理。如果这些废水与其他含有易生物降解基质的工业废水或生活污水混合或者稀释后再排入市政管道,城市污水处理厂中的微生物优先代谢后者,这些有毒污染物将很可能转变成“Hard COD”^[2]。

高盐废水的危害还表现在其高盐度对常规生物处理法的影响上。目前对于高盐废水一般采用物理或化学的方法进行处理,但这些方法大多处理规模较大、运行费用高且易产生二次污染,故这些方法难以在实际应用中推广。生物处理技术因其经济、高效而被广泛应用于污水处理中。但微生物的生长对渗透压有一定的要求,环境中的渗透压应在微生物细胞质膜所能承受的范围之内,渗透压的大小与溶液浓度成正比,溶液中无机盐浓度越高,则渗透压越高。微生物在低渗透压溶液(NaCl 质量分数 0.01%)中,溶液中水分子大量渗入到微生物体内,使微生物细胞发生膨胀,严重可导致菌体破裂;而在高渗透压环境中,微生物体内水分子大量渗到体外环境中,结果导致细胞发生质壁分离,使生长受到抑制,严重可致死亡。

Ludzack 和 Noran 研究了盐度对活性污泥处理系统的影响,结果表明在高盐条件下,污泥的絮凝性变差,出水悬浮固体浓度升高,有机污染物去除率明显降低^[3]。Kincannon 和 Caudy 在研究中发现,向常规活性污泥处理系统中加入 30 g/L NaCl 后,系统 BOD 去除率可降到 30% ,并且发现盐浓度变化会导致微生物细胞组分的分解^[4]。Dincer 和 Kargi 利用生物转盘系统处理不同盐浓度($0\sim 10\% \text{ NaCl}$)废水,探讨了盐度与 COD_{Cr} 去除率之间的关系。研究发现,随着无机盐浓度的升高, COD_{Cr} 的去除率降低,当无机盐的浓度为 5% 和 10% 时, COD_{Cr} 的去除率分别降低到 85% 和 60% ^[5]。崔有为等^[6]采用 SBR 工艺进行了海水冲厕污水生物处理可行性研究,实验用 NaCl 模拟海水的盐度,研究表明生物处理 NaCl 质量浓度小于 20 g/L 的生活污水是可行的,

NaCl 质量浓度为 5 g/L 对微生物的生长有利。但当 NaCl 质量浓度大于 25 g/L 时,处理效果大大降低,出水水质无法满足二级排放标准。

综合国内外在高盐度废水生物处理方面的研究结果可知,适应于淡水环境的微生物在高盐环境下代谢酶活性受阻,微生物增长速度变慢,从而导致废水中有机物去除率降低^[7],而且盐浓度变化会引起微生物细胞的解体^[8]。研究发现高盐度对淡水环境中的好氧微生物和厌氧微生物的正常代谢都会产生不利影响。虽然无机盐在微生物生长过程中起着促进酶反应,维持膜平衡和调节渗透压的重要作用,但盐浓度过高会对微生物的生长产生抑制作用。研究表明,将淡水处理构筑物中的微生物接种到含盐量为 20 g/L 的高盐环境中,淡水微生物的存活率低于 40%,因此一般认为当废水中含盐量超过 20 g/L 后,用淡水微生物无法进行处理。

盐度过高对微生物的主要抑制原因在于:① 废水中钠盐浓度的高低直接影响到水的活度,从而使水的渗透压过高,微生物细胞脱水造成细胞原生质分离;② 高盐环境下因盐析作用而使脱氢酶活性降低;③ 高 Cl^- 浓度对细菌有毒害作用;④ 由于水的密度增加,活性污泥容易上浮流失^[9]。为此,许多企业在处理高盐废水时先对其稀释,通常在低盐浓度下(盐浓度小于 1%)运行,这不仅造成水资源的浪费,而且处理设施庞大,运行费用较高。

第三节 高盐废水的处理工艺

目前针对高盐有机废水的处理工艺较多,主要有物理化学法、生物法及组合工艺。常用的物理化学方法包括焚烧法、深度氧化法、蒸发结晶法、离子交换法、电化学法等。常用的生物法有传统活性污泥法、序批式活性污泥法(SBR)、生物滤池法、生物接触氧化法、 A^2/O 工艺及厌氧反应器等。

一、物理化学法

1. 焚烧法

焚烧法是使废水中的有机物在 800~1 000 °C 的高温条件下与空气中的氧进行剧烈的化学反应,释放能量并产生高温燃烧气和性质稳定的固体残渣。一般认为 $\text{COD} \geq 100\,000 \text{ mg/L}$ 、热值 $\geq 2\,500 \text{ kcal/kg}$ 的有机废液或有机成分质量分数 $\geq 10\%$ 的有机废液采用焚烧法处理较其他方法更加经济、合理。研究表明:热值为 2 500 kcal/kg 以上的废液,在有辅助燃料引燃的条件下能够自燃;但一些废油与水的混合液,在未乳化混合时,其热值达不到该数值,不能

够燃烧。

高盐废水因含有高浓度无机盐或有机盐,燃烧后会产生熔化盐,容易造成焚烧炉的结焦结渣。因此,设计选择的最佳焚烧炉型是圆形立式炉。圆形立式炉的结构简单,通常内衬为耐火材料层,还可设计成夹套层以预热空气、降低辅助燃料消耗量。该焚烧炉可采用旋流燃烧器,在炉顶部位安置单个或多个废液雾化燃烧器,雾化的废液微小液滴在高温火焰区域内悬浮燃烧,有助于与助燃空气良好混合,增加停留时间,使雾化废液微小液滴在高温区内充分燃烧。

高浓度有机废水焚烧时,其中的有机物经氧化最终分解为二氧化碳和水,而无机物生成盐和水。其反应式如下:



焚烧技术处理废水的基本流程如下^[10]:



图 1-1 焚烧法处理废液基本工艺流程

预处理和蒸发浓缩的目的是去除废水中的悬浮物和提高废水中的有机物浓度,以确保焚烧完全;高温焚烧是流程中的关键工序,使废水中的有机物得以分解;废热回收和烟气处理是回收燃烧释放的热量以降低运行成本和避免二次污染。

2. 深度氧化法

深度氧化法以生成氧化自由基为主体,利用自由基引发链式氧化反应迅速破坏有机物的分子结构,达到氧化降解有机物的目的。根据产生自由基的方式和条件的不同,深度氧化法可分为湿式氧化法、超临界水氧化法、光化学氧化法以及其他的催化氧化法。

(1) 湿式氧化法

湿式氧化法(WAO, Wet Air Oxidation)是使废水中悬浮或溶解状有机物在有液相水存在的情况下进行高温高压氧化处理从而去除污染物的方法。氧化反应在高压、反应温度 150~350℃条件下进行。与常规方法相比,WAO 具有适用范围广,氧化速率快,处理效率高,极少有二次污染,可回收能量及有用物料等优点,因而受到了世界各国科研人员的广泛重视,是一项很有发展前

途的水处理方法。

(2) 超临界水氧化法

超临界水氧化(SCWO, Supercritical Water Oxidation)技术是一种可实现对多种有机废物进行深度氧化处理的技术。当水的温度和压力超过其临界点(374.2 °C和 22.1 MPa)时,水有很强的溶解能力,大多数有机化合物和气体(如 O_2 等)都能在超临界水中大量溶解。SCWO 技术的原理是以超临界水为反应介质,经过均相的氧化反应,将有机物快速完全氧化为清洁的 H_2O 、 CO_2 和 N_2 等物质,S、P 等转化为最高价盐类稳定化,重金属氧化为稳定固相存在于灰分中。

(3) 光化学氧化法

光化学氧化法是在化学氧化和光辐射的共同作用下,使氧化反应在速率和氧化能力上比单独的化学氧化、辐射有明显提高的一种废水处理技术。光化学氧化法均以紫外光为辐射源,同时水中需预先投入一定量氧化剂如过氧化氢、臭氧或一些催化剂如染料、腐殖质等。光化学氧化法包括 UV 氧化、 H_2O_2 /UV 氧化、 O_3 /UV 氧化、 O_3 /UV/ H_2O_2 氧化、 TiO_2 光催化氧化、光-Fenton 氧化、超声氧化、高能电子氧化和电弧氧化等 9 种。它对难降解而具有毒性的小分子有机物去除效果极佳,光氧化反应使水中产生许多活性极高的自由基,这些自由基很容易破坏有机物结构。

由于反应条件温和、氧化能力强等优点,光化学氧化法近年来迅速发展。但由于反应条件的限制,光化学法处理有机物时会产生多种芳香族有机中间体,致使有机物降解不够彻底,这成为光化学氧化未来需要克服的问题。

3. 蒸发结晶法

蒸发结晶技术是指通过蒸发浓缩或者降温,使废水中具有结晶性的溶质达到过饱和状态,先是形成许多微小的晶核,然后再围绕晶核长大,从而将多余的溶质结晶出来。结晶的必要条件是溶液达到过饱和,所以了解不同条件下溶质的溶解度是结晶分离的前提。水溶液中,溶质的溶解度与温度有密切的关系,它是进行结晶分离的主要控制条件。实际操作中,根据溶解度曲线,通过改变溶液温度或移除一部分溶剂来破坏相平衡,而使溶液呈过饱和状态,即可析出晶体。

应用于高盐废水处理中的蒸发结晶技术主要有高效蒸发技术(MEE)和机械热压缩技术(MVR)。

(1) 多效蒸发技术

几个蒸发器连接起来操作,前一级蒸发器所产生的二次蒸汽作为后一级

蒸发器的加热热源,从而提高热能的利用率。多效蒸发可以分为:① 并流(顺流)法;② 逆流法;③ 平流法。具体流程图分别见图 1-2 至图 1-4^[11]。

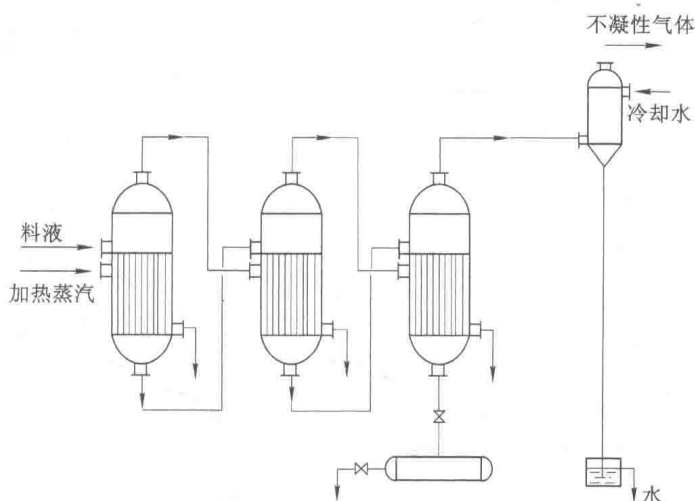


图 1-2 并流法流程图

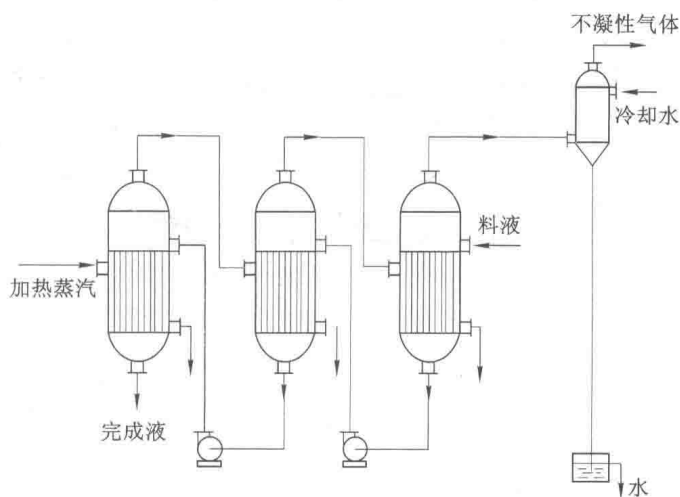


图 1-3 逆流法流程图

杨家村采用高效三效蒸发技术对高盐废水进行处理。运行结果表明,经处理后废水中的盐分去除率达到了 98%~99%,但同时也存在一些缺点,由于高盐的腐蚀,因而对处理设备有较高要求;而且,管道易被固盐堵塞,使得系

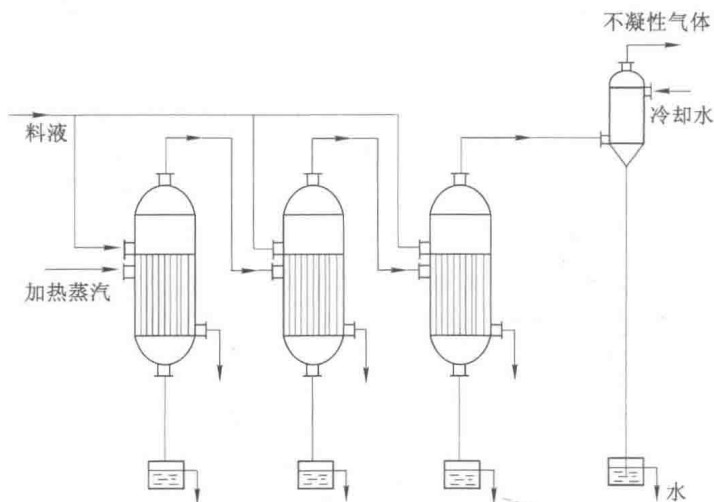


图 1-4 平流法流程图

统的传热效率和蒸发速度都受到影响,更为严重的是蒸发升温需要消耗大量热能。这些使得三效蒸发技术的投资及运行成本都相对较高^[12]。

(2) 机械热压缩技术

利用蒸发器中产生的二次蒸汽,经压缩机压缩,压力、温度升高,热焓增加,然后送到蒸发器的加热室当作加热蒸汽使用,使料液维持沸腾状态,而加热蒸汽本身则冷凝成水。其原理图见图 1-5^[13]。

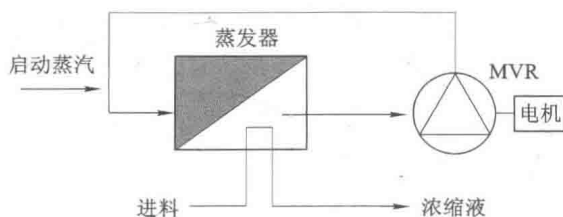


图 1-5 MVR 原理图

近年来,为响应国家节能减排、资源回收的政策号召,焚烧法和蒸发结晶法在我国广泛应用于高盐有机废水的零排放处理,已成为国内外实现高盐有机物废水零排放的主流技术。

4. 离子交换法

离子交换技术是利用固相离子交换剂功能基团所带的可交换离子,与接触交换剂的溶液中相同电性的离子进行交换反应,以达到离子的置换、分离、

去除、浓缩的目的。在废水处理中,借助于离子交换剂中的交换离子同废水中的离子进行交换而除去废水中有害离子。离子交换法主要用于回收贵金属离子,也用于放射性废水和有机废水的处理。

离子交换技术中最核心的是离子交换树脂,它是一种在交联聚合物结构中含有离子交换基团的功能高分子材料。将离子交换树脂和一种带有不同离子的电介质溶液放在一起,就会产生带同性电荷离子间的交换反应:溶液中的离子转移到树脂上,而树脂本身所含的相应离子转移到溶液中去。离子交换树脂的性质主要决定于活性基团的性质。

离子交换过程中平衡离子的交换过程可以看作是离子交换树脂与溶液中电介质之间的化学置换反应。

阳离子交换过程可用离子交换平衡方程式表示:



式中 R 表示树脂,带负电荷;A 表示树脂上可被交换的离子;B 表示溶液中的交换离子。

阴离子交换可用下列反应方程式表示:



其中 C 和 D 代表树脂和溶液中两种不同的阴离子。

目前,离子交换树脂在水处理领域得到了广泛的应用。而且,某些吸附在树脂上的具有经济利用价值的有机物(如苯酚),可通过洗脱进行重复利用。但是,在高盐废水的处理中,树脂会很快饱和,再生费用较高。

5. 电化学法

电化学法处理高盐废水的实质就是利用电解作用对废水进行电解,使废水中有毒有害物质在阳极和阴极上进行氧化还原反应,附着在电极表面或沉淀在电解槽中,或生成气体从水中逸出,从而降低废水中有害物质的浓度或把有害物质变成无毒、低毒物质。电化学法包括电化学氧化法、电化学还原法、电解气浮和电解凝聚法。

由于高盐度有机废水具有良好的电导率,因而采用电化学方法处理是一个合理的选择。在高盐度条件下,由于水溶液中阳离子和阴离子的存在,废水一般具有较高的电导性,这一特点为电化学法在高盐度有机废水处理方面的应用提供了良好的发展空间。废水的导电性与盐度密切相关。电化学产生强氧化剂如 $HClO$ 、 O_3 、 H_2O_2 等,然后强氧化剂与废水中的有机物发生氧化作用。所有的氧化剂原位产生并且瞬间被利用。

如高盐废水中的 Cl^- 在阳极将被转化成为 Cl_2 ,并进一步转化成为次氯

酸,最终产生的 OCl^- 氧化废水中的有机物:



采用电化学法处理高盐废水无需添加任何氧化剂、絮凝剂等化学药品,不会或很少产生二次污染,被称为“环境友好型处理技术”,但是也存在如能耗大、成本高、析氧和析氢副反应多等不足。

二、生物法

(一) 高盐废水生物处理可行性

适应于淡水环境的微生物在受到高盐度废水冲击时,其正常新陈代谢功能往往会受到抑制。但在高盐环境中,微生物会通过自身的渗透压调节机制来平衡细胞内的渗透压或保护细胞内的原生质,这些调节机制包括细胞聚集低分子量物质如氨基酸、糖、甘氨酸三甲基内盐来形成新的保护层,调节自身新陈代谢,改变遗传基因^[14],因此通过选择培养可以驯化出可耐高盐度的菌种。研究人员发现,活性污泥在高盐环境中经过适当的驯化之后,系统对高盐废水有较好的处理效果。当进水 NaCl 浓度为 35 g/L 时,处理系统出水的悬浮物浓度可低于 10 mg/L , BOD_5 浓度可低于 5 mg/L ^[15]。

另外,在自然界各类高盐环境如盐湖、死海、盐场和海洋中,广泛生存着耐极高盐度的嗜盐菌。嗜盐菌因其特殊的代谢途径、蛋白质核酸成分及构象、细胞膜、细胞壁结构性成分和功能性成分的稳定性、酶系的性质等而能够在高盐环境中生长。一些研究表明将嗜盐菌接种到污水处理系统中,能有效地去除高盐废水中的有机污染物。如 Estrella Aspe 等人用海洋底泥接种可有效地处理渔场废水^[16]。因此,耐盐微生物和嗜盐微生物的广泛存在为高盐废水的生物处理提供了保证。

(二) 高盐有机废水的生物处理进展

由于高盐废水中的有机污染物含量高,一般物理、化学处理方法效果差且能耗大、处理费用高,容易造成二次污染,难以在实际中推广。而生物处理法具有经济、高效、无害等优点,是首选的处理方法,但常规生物法无法满足处理要求。近些年来,国内外学者对采用生物方法处理高盐有机废水进行了研究,主要集中于盐度对处理工艺中活性污泥去除有机污染物的效率、系统的稳定性、活性污泥微生物组成、系统耗氧、基质利用率以及添加嗜盐菌对活性污泥处理效率的影响,提出了一系列的含盐废水生化处理系统的设计参数。大量