

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.13.015

# 固定化微生物技术处理硝基苯类废水效果分析

刘金鑫<sup>1,2</sup>, 王之晖<sup>1</sup>, 史胜红<sup>3</sup>, 袁震<sup>1</sup>, 张平淡<sup>3</sup>, 崔垚<sup>3</sup>

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111000; 3. 北京师范大学 经济与工商管理学院, 北京 100875)

**摘要:** 以辽阳市某污水厂的实际处理工艺流程为实验现场,以污水厂的实际运行数据为基础,综合考察了固定化微生物技术对硝基苯类废水的处理效果。结果表明,经过固定化微生物技术处理后,废水中的硝基苯类化合物大多转化,去除率达到 90% 以上;对 COD、BOD<sub>5</sub> 的平均去除率分别为 84%、86%。出水中 COD、BOD<sub>5</sub> 浓度均达到了《辽宁省污水综合排放标准》(DB 21/1627—2008)的要求,硝基苯类化合物浓度则达到了《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准。但是污水处理系统对废水中的氮类污染物仅有较少去除,针对出水中总氮浓度不达标的情况,提出了相应的改善措施。

**关键词:** 硝基苯类废水; 固定化微生物技术; 总氮

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)13-0087-05

## Treatment Performance of Nitrobenzene Wastewater by Immobilized Microorganism Technology

LIU Jin-xin<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-hui<sup>1</sup>, SHI Sheng-hong<sup>3</sup>, YUAN Zhen<sup>1</sup>, ZHANG Ping-dan<sup>3</sup>, CUI Yao<sup>3</sup>

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Liaoning Qingyang Special Chemical Co. Ltd., Liaoyang 111000, China; 3. BNU Business School, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Treatment effect of immobilized microorganism technology on nitrobenzene wastewater was comprehensively investigated in a practical treatment process of a sewage treatment plant in Liaoyang City based on actual operating data. After treated by the immobilized microorganism technology, most of the nitrobenzene compounds in wastewater were transformed with the removal efficiency more than 90%, and the average removal efficiencies of COD and BOD<sub>5</sub> were 84% and 86%, respectively. COD and BOD<sub>5</sub> in the effluent reached the discharge requirements of *Liaoning Comprehensive Effluent Standard* (DB 21/1627 - 2008), and nitrobenzene compounds in the effluent reached *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978 - 1996). However, the wastewater treatment system removed only a small amount of nitrogen pollutants from the wastewater. In view of the situation that total nitrogen in the effluent was not up to standard, corresponding improvement measures were proposed.

**Key words:** nitrobenzene wastewater; immobilized microorganism technology; total nitrogen

硝基苯类化合物是一类强致癌、致突变性的有毒有机污染物,被《中华人民共和国环境保护法》列为优先控制的52种有害物质之一,其结构稳定,不易被分解转化,属难生物降解化合物。浓度较高的硝基苯类废水排入水体后,不但影响水生生物的生长,破坏水体自然环境,同时也严重威胁着人类的身体健康<sup>[1]</sup>。

目前,国内主要采用物理法和化学法处理硝基苯类废水。但是,这两种方法常存在二次污染和处理成本高等问题<sup>[2-3]</sup>。而采用传统的生物法处理硝基苯类废水又存在微生物生长受抑制、效果差的现象<sup>[4]</sup>。固定化微生物技术可以使好氧、兼氧及厌氧菌种同时存在,从而使污水处理系统有较高的耐冲击能力及稳定性,很好地解决了物理法、化学法及传统生物法存在的问题<sup>[5-6]</sup>。笔者对固定化微生物技术强化处理硝基苯类废水开展应用研究,旨在为其实际应用提供借鉴。

## 1 工程概况

污水处理厂主要采用固定化微生物技术,设计处理能力为6 000 m<sup>3</sup>/d,生物池分为缺氧区和好氧区两部分,总有效容积为13 500 m<sup>3</sup>,停留时间为50 h,缺氧区与好氧区的有效容积比为1:3。污水处理厂设计进水COD≤300 mg/L、硝基苯类化合物≤100 mg/L。检测期间,污水处理厂实际进水COD、BOD<sub>5</sub>、硝基苯类化合物、氨氮、总氮、硝态氮、亚硝态氮浓度分别为185.67、85.06、10.33、3.76、232.34、140.09、7.39 mg/L。

污水厂主体处理单元为生物池。由于原水偏酸性,故首先要经过中和调节池进行水质均化和酸碱度的调整,然后在初沉池中将粒径较大的污染物沉淀下来。生化处理部分由固定化微生物池组成,分缺氧(1<sup>#</sup>生物池)及好氧(2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>生物池)两部分,生物池下进水上出水,池子50%的有效容积装有固定微生物的载体,好氧部分池底设曝气系统,生物池的主要作用是降解废水中的硝基苯类化合物,并去除废水中的大部分COD。

污水处理厂具体工艺流程为:原水→集水池→中和调节池→1<sup>#</sup>生物池→2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>生物池(2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>生物池并联)→二沉池→清水池→出水。

## 2 实验方法

对污水处理厂各处理单元的出水每周采样两次,样品送到第三方检测机构进行COD、BOD<sub>5</sub>、氨

氮、总氮、亚硝态氮、硝态氮、硝基苯类化合物等指标的测定。

实验为期3个月,共采样24次,通过各指标测定结果评价各工艺段的污染物去除效果及降解能力。此外,通过对污水处理厂各工艺段出水水质的检测,找出污水处理厂处理工艺存在的问题,为其工艺改造提供科学有力的支撑。

## 3 结果与讨论

### 3.1 固定化微生物技术对COD、BOD<sub>5</sub>的去除特性

为期3个月的监测数据显示,进水COD浓度波动较大,为118~274 mg/L,平均浓度为185.7 mg/L;但出水COD浓度相对比较稳定,为21.5~38.6 mg/L,平均浓度为28 mg/L,达到了《辽宁省污水综合排放标准》的要求(COD≤50 mg/L)。监测期间,初沉池对COD的平均去除率为10.84%,缺氧段固定化微生物池对COD的平均去除率为32.45%,好氧段固定化微生物池对COD的平均去除率为39.64%,二沉池对COD的平均去除率为3.3%。整个污水处理系统对COD的平均去除率达到84%,其中固定化微生物技术对COD的平均去除率达到72.49%,说明废水中绝大多数COD是在固定化微生物工艺单元被去除的。

监测期间各单元出水COD浓度变化见图1。可以看出,固定化微生物技术对COD的去除具有很好的稳定性,例如11月26日进水COD浓度较高时也没有影响出水COD的达标情况。

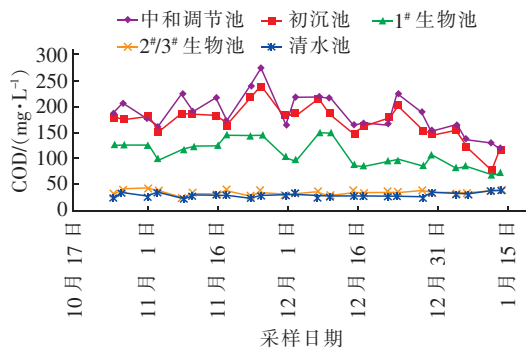


图1 监测期间各处理单元出水COD浓度的变化

Fig.1 Changes of COD in each treatment unit during monitoring period

与COD的去除情况相似,固定化微生物技术对BOD<sub>5</sub>的去除效果也较好(见图2)。进水中BOD<sub>5</sub>浓度为47.3~120 mg/L,平均浓度为85.05 mg/L;出水BOD<sub>5</sub>浓度为6.2~15.7 mg/L,平均浓度为

9.85 mg/L,出水  $BOD_5$  同样达到《辽宁省污水综合排放标准》的要求( $BOD_5 \leq 10$  mg/L)。其中生物池对  $BOD_5$  的去除率为 70% ~ 93%,平均去除率为 86%。

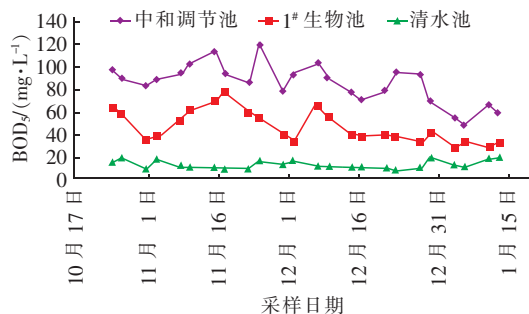
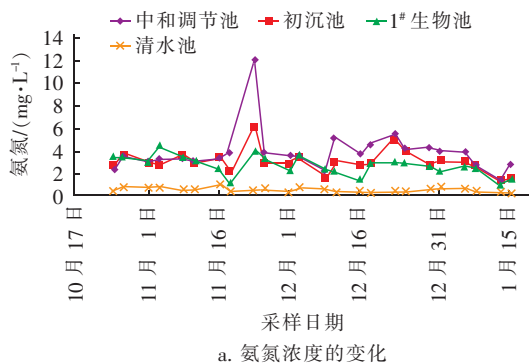


图2 监测期间废水中  $BOD_5$  浓度的变化

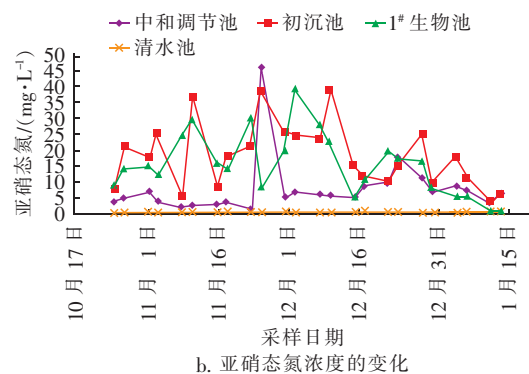
Fig. 2 Changes of  $BOD_5$  in wastewater during monitoring period

### 3.2 废水中含氮化合物的浓度变化

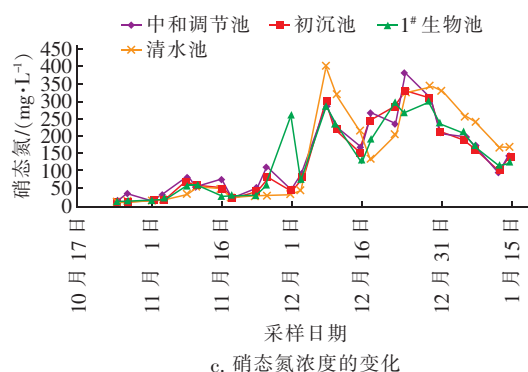
废水中含氮化合物的浓度变化见图3。可以看出,固定化微生物技术对氨氮及亚硝态氮有较好的去除效果,出水中氨氮浓度能达标;而对于废水中硝态氮及总氮几乎没有去除效果,出水总氮浓度超标。由于企业生产原料以含有硝酸根的物质为主,所以在污水处理厂的进水中氮多以硝态氮的形式存在,监测期间硝态氮占总氮浓度的 18.82% ~ 94.49%。



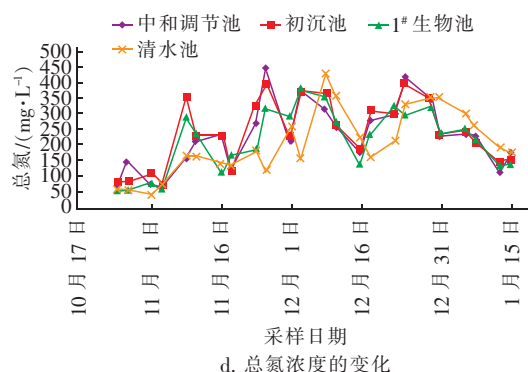
a. 氨氮浓度的变化



b. 亚硝态氮浓度的变化



c. 硝态氮浓度的变化



d. 总氮浓度的变化

图3 废水中含氮化合物在各处理单元的浓度变化

Fig. 3 Changes of nitrogen concentration in each treatment unit during monitoring period

氨氮及亚硝态氮浓度相对较低,监测期间氨氮占总氮浓度的 0.66% ~ 4.45%、亚硝态氮占总氮浓度的 0.35% ~ 10.16%。废水中氨氮浓度沿工艺流程逐渐降低,其中好氧区完成了大部分氨氮的转化过程,所以二沉池出水中氨氮浓度较低,基本符合氨态氮在好氧情况下可以转换为其他形态氮的规律。亚硝态氮在经过初沉池及缺氧段固定化微生物池处理后浓度升高,经过好氧段固定化微生物池处理后浓度降低。在碳源不足的情况下,反硝化反应不能充分进行,导致出水中硝态氮和总氮浓度几乎没有变化。

### 3.3 对硝基苯类化合物的去除特性

监测期间,进水中硝基苯类化合物浓度存在较大波动,为 0.224 ~ 28.6 mg/L,平均浓度为 8.66 mg/L (见图4)。经过处理后,出水中硝基苯类化合物浓度基本达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准的要求( $\leq 2.0$  mg/L)。总体而言,固定化微生物池对硝基苯类化合物的去除率较大,为 49.87% ~ 94.92%,平均去除率为 70.03%,固定化微生物技术可以用于硝基苯类废水的处理。

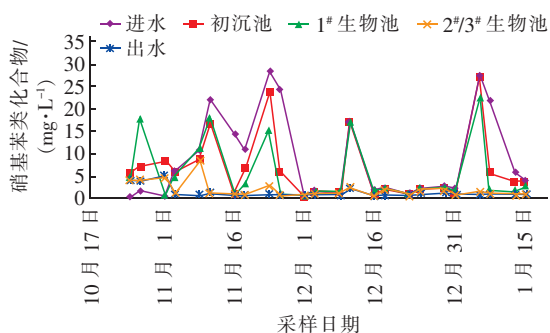


图4 硝基苯类化合物在各处理单元的浓度变化

Fig.4 Changes of nitrobenzene in each treatment unit during monitoring period

### 3.4 讨论

综上,该污水处理厂固定化微生物技术对废水中COD、BOD<sub>5</sub>、硝基苯类化合物均有很好的去除作用,且这些指标在出水中均可达标。但是,出水总氮浓度不达标,出现这种现象的原因主要是:

① 曝气量。对于反硝化来说,缺氧区的溶解氧含量是越低越好,当溶解氧含量为零时,反硝化细菌可以全力以赴地进行反硝化,污水处理系统的脱氮效果就会得以提高<sup>[7]</sup>。但是从污水处理厂的实际运行情况及监测结果来看,好氧区曝气硝化液回流,氧气随之回流到缺氧段,阻碍了硝态氮的还原;同时很难将缺氧区的溶解氧含量控制在0.5 mg/L以下,所以缺氧区的溶解氧影响了反硝化过程,从而影响出水中总氮的达标排放。

② C/N值。反硝化细菌多为异养型细菌,所以在进入缺氧区的废水中需要有充足的碳源才能使反硝化过程顺利进行<sup>[8]</sup>。从监测数据可以看出,污水处理厂进水C/N值远不能满足反硝化对碳源的需要,也导致出水中总氮浓度超标。

③ 温度。反硝化细菌在水温为30~35℃时的反硝化速率最大,水温<15℃时反硝化速率会明显下降,水温<5℃时反硝化反应将趋于停止<sup>[9]</sup>。本次水质检测时间为11月至第二年的1月,属于冬季运行期,污水水温约为20℃,远低于反硝化细菌最大反应速率所需温度,所以整体总氮去除率较低。

### 4 结论及建议

污水处理厂为期3个月的监测数据显示,固定化微生物技术对低浓度的硝基苯类废水中的COD、BOD<sub>5</sub>及硝基苯类化合物有较好的去除效果,平均去除率分别为84%、86%和70.03%,出水中此3类

污染物浓度都达到了排放标准,且去除效果稳定。

此类废水中硝态氮占总氮的比例较大,监测期间硝态氮占总氮浓度的18.82%~94.49%,所以硝态氮的去除是出水总氮达标的重点。针对废水排放总氮不达标的情况,提出以下整改建议:

① 控制缺氧区废水中溶解氧含量在0.5 mg/L以下,降低混合液回流比,减少回流带入缺氧区的溶解氧。

② 硝态氮的去除主要依靠反硝化作用,增加废水中有机碳源的投入,保证反硝化进程充足的碳源。研究发现C/N值为7时,可以实现完全的反硝化反应,所以在缺氧区外加碳源,使废水的C/N值增至7以上,促进反硝化反应的进行,使出水总氮浓度达标。

### 参考文献:

- [1] 李俊生,徐靖,罗建武,等. 硝基苯环境效应的研究综述[J]. 生态环境学报,2009,18(2):771-776.  
LI Junsheng, XU Jing, LUO Jianwu, et al. A review on the researching of environmental effects of nitrobenzene[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18(2): 771-776 (in Chinese).
- [2] 郭亮,焦伟洲,刘有智,等. 含硝基苯类化合物废水处理技术研究进展[J]. 化工环保,2013,33(4):299-303.  
GUO Liang, JIAO Weizhou, LIU Youzhi, et al. Research progresses in treatment of wastewater containing nitrobenzene compounds[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2013, 33(4): 299-303 (in Chinese).
- [3] 吕涛,吴树彪,刘文昊,等. 硝基苯废水处理技术与应用进展[J]. 环境工程,2013,31(s1):105-110.  
LÜ Tao, WU Shubiao, LIU Wenhao, et al. Present research status about treatment technology of nitrobenzene-containing wastewater[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(s1): 105-110 (in Chinese).
- [4] 叶正芳,倪晋仁. 污水处理的固定化微生物与有利微生物性能的比较[J]. 应用基础与工程科学学报,2002,10(4):325-331.  
YE Zhengfang, NI Jinren. Performance comparison between the immobilized and the dissociated microorganisms in wastewater treatment[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2002, 10(4): 325-331 (in Chinese).
- [5] 赵欣欣,孙玲,董玉玮,等. 固定化微生物技术及其在



- 污水处理中的应用[J]. 水处理技术,2015,41(7):17-20.
- ZHAO Xinxin, SUN Ling, DONG Yuwei, *et al.* Immobilized microorganism technology and its application in wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment,2015,41(7):17-20(in Chinese).
- [6] 吴伟. 固定化微生物技术在处理高浓度有机废水中的应用[J]. 环境科学与管理,2011,36(7):105-110.
- WU Wei. Applications of immobilized microorganism technology in high concentration organic wastewater treatment[J]. Environmental Science and Management, 2011,36(7):105-110(in Chinese).
- [7] 李培,潘杨.  $A^2/O$  工艺内回流中溶解氧对反硝化的影响[J]. 环境科学与技术,2012,35(1):103-106.
- LI Pei, PAN Yang. Influence of DO in internal reflux of  $A^2/O$  process on denitrification [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35 (1): 103 - 106 (in Chinese).
- [8] 侯琳,陈敏东,李德豪,等. 厌氧/一体化工艺处理生活污水运行特性研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(9):113-116.
- HOU Lin, CHEN Mindong, LI Dehao, *et al.* Performance of an anaerobic-package sewage treatment unit [J]. Environmental Science & Technology,2008,31(9):113-116(in Chinese).
- [9] 马娟,彭永臻,王丽,等. 温度对反硝化过程的影响以及 pH 值变化规律[J]. 中国环境科学,2008,28(11):1004-1008.
- MA Juan, PENG Yongzhen, WANG Li, *et al.* Effect of temperature on denitrification and profiles of pH during the process [J]. China Environmental Science,2008,28(11):1004-1008(in Chinese).
- 
- 作者简介:刘金鑫(1980-),男,辽宁营口人,硕士,高级工程师,研究方向为废水处理技术。
- E-mail:wind12386@163.com
- 收稿日期:2020-11-21
- 修回日期:2021-01-23

(编辑:任莹莹)

(上接第86页)

- (in Chinese).
- [6] 胡湛波,刘成,周权能,等. 曝气对生物促生剂修复城市黑臭河道水体的影响[J]. 环境工程学报,2012,6(12):4281-4288.
- HU Zhanbo, LIU Cheng, ZHOU Quanneng, *et al.* Effects of aeration to remediation of black-odorous urban river by using biostimulants [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2012,6(12):4281-4288(in Chinese).
- [7] 涂玮灵,胡湛波,梁益聪,等. 反硝化细菌修复城市黑臭河道底泥实验研究[J]. 环境工程,2015,33(10):5-9,25.
- TU Weiling, HU Zhanbo, LIANG Yicong, *et al.* Experimental study on remediation of sediments in urban black-odorous river by denitrifying bacteria [J]. Environmental Engineering,2015,33(10):5-9,25(in Chinese).
- [8] 宋晓兰,张洁,陈渊,等. 微生物修复技术在苏南某黑臭河道的应用[J]. 环境科学与技术,2014,37(6N):166-168,253.
- SONG Xiaolan, ZHANG Jie, CHEN Yuan, *et al.* Application of comprehensive techniques of bio-remediation in a black-odor river of a small town, South Jiangsu Province [J]. Environmental Science & Technology,2014,37(6N):166-168,253(in Chinese).
- [9] 杜聪,冯胜,张毅敏,等. 微生物菌剂对黑臭水体水质改善及生物多样性修复效果研究[J]. 环境工程,2018,36(8):1-7.
- DU Cong, FENG Sheng, ZHANG Yimin, *et al.* Study on the improvement of water quality and biological diversity of black and odorous water by microbial inoculants [J]. Environmental Engineering, 2018, 36 (8): 1 - 7 (in Chinese).
- 
- 作者简介:林秀(1994-),女,江苏盐城人,硕士,研究方向为黑臭水体治理。
- E-mail:2214353793@qq.com
- 收稿日期:2020-11-10
- 修回日期:2020-12-14

(编辑:任莹莹)