

3)提出了正断层错动处理、逆断层错层处理方法,消除了数据重叠区域,保证了煤层包络面封闭,实现了复杂断层网络切割影响下非连续煤层实体模型的一体化构建,大大降低了建模的复杂度和难度。

参考文献(References):

- [1] 吴立新.数字矿山技术[M].长沙:中南大学出版社,2009.
- [2] 王李管,陈鑫.数字矿山技术进展[J].中国有色金属学报,2016,26(8):1693-1710.
WANG Liguan, CHEN Xin. Advancing technologies for digital mine [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(8):1693-1710.
- [3] Moretti L, Lepage A, Cuiton M. KINE3D: a new 3D restoration method based on a linking geometry and geomechanics [J]. Oil & Gas Science and Technology, 2005, 60: 1-12.
- [4] 朱良峰,潘信,吴信才,等.地质断层三维可视化模型的构建方法与实现技术[J].软件学报,2008,19(8):2004-2017.
ZHU Liangfeng, PAN Xin, WU Xincan, et al. Construction method and actualizing techniques of 3D visual model for geological faults [J]. Journal of Software, 2008, 19(8): 2004-2017.
- [5] 朱良峰,潘信,吴信才.三维地质建模及可视化系统的设计与开发[J].岩土力学,2006,27(5):828-832.
ZHU Liangfeng, PAN Xin, WU Xincan. Design and development of 3D geological modeling and visualization system [J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, 27(5): 828-832.
- [6] 阎洪军,葛瑛芳,陈军.通过断层分区实现复杂地层的三维显示[J].上海地质,2008,29(3):27-33.
YAN Hongjun, GE Yingfang, CHEN Jun. Displaying complicated stratum 3D visually by means of fault division [J]. Shanghai Geology, 2008, 29(3): 27-33.
- [7] 刘光伟,宋佳琛,白润才,等.基于C-F方法三维地质模型精度评价研究[J].煤炭科学技术,2017,45(11):192-198.
LIU Guangwei, SONG Jiachen, BAI Runcai, et al. Study on accuracy evaluation of 3D geological model based on C-F Method [J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(11): 192-198.
- [8] 李兆亮,潘懋,杨洋等.三维复杂断层网建模方法及应用[J].北京大学学报:自然科学版,2015,51(1):79-85.
LI Zhaoliang, PAN Mao, YANG Yang, et al. Research and application of the three-dimensional complex fault network modeling [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2015, 51(1): 79-85.
- [9] LEE D T, Schachter B J. Two algorithms for constructing a delaunay triangulation [J]. Int J of Computer and Information Science, 1980, 9(3): 219-242.
- [10] MARC V. An improved incremental algorithm for constructing restricted Delaunay triangulations [J]. Computer & Graphics, 1997, 21(2): 215-223.
- [11] 赵浩.宝日希勒露天矿三维地质建模及应用研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2012:43-45.
- [12] 李增学.煤炭地质学[M].北京:煤炭工业出版社,2009:173-177.
- [13] 胡明,廖太平.构造地质学[M].北京:石油工业出版社,2007:110-134.
- [14] 皇甫岗,王晋南.滇西北地区断层破碎带宽度与断层错距的统计关系[J].地震研究,1993,16(4):384-390.
HUANG Fugang, WANG Jinnan. Statistic relations between width of crack belt and dislocation distance of faults in north-west of Yunnan [J]. Journal of Seismological Research, 1993, 16(4): 384-390.
- [15] 雷光伟,杨春和,王贵宾,等.断层影响带的发育规律及其力学成因[J].岩石力学与工程学报,2016,35(2):231-241.
LEI Guangwei, YANG Chunhe, WANG Guibin, et al. The development law and mechanical causes of fault influenced zone [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2016, 35(2): 231-241.
- [16] 李昌领.复杂地层体三维建模算法研究[D].徐州:中国矿业大学,2014:34-38.
- [17] 孙效玉,陈毓,王侠.应用平面法动态建立三维矿体包络面模型[C]//2005年全国金属矿山采矿学术研讨与技术交流会议论文集.中国冶金矿山企业协会、中国金属学会采矿分会、中钢集团马鞍山矿山研究院,2005.
- [18] 曲业明.吉林郭勒二号露天矿三维地质建模及应用研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2013.
- [19] 刘光伟,李成盛,于渊.露天煤矿采区接续方案[J].科技导报,2014,32(1):59-64.
LIU Guangwei, LI Chengsheng, YU Yuan. Mining area connection scheme in surface coal mine [J]. Science & Technology Review, 2014, 32(1): 59-64.
- [20] 刘光伟,白润才,付恩三.SMCAD矿业工程软件在露天煤矿的应用[J].露天采矿技术,2013(1):74-78.
LIU Guangwei, BAI Runcai, FU Ensan. Application of SMCAD mining engineering software in open-pit coal mine [J]. Opencast Mining Technology, 2013(1): 74-78.
- [21] 刘光伟.数字化露天矿虚拟开采模型构建技术及应用研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2010.
- [20] 田家林,付传红,董明键,等.海洋钻井用双向减振器的失效机理与应对措施研究[J].海洋工程装备与技术,2015(2):99-104.
TIAN Jialin, FU Chuanhong, DONG Mingjian, et al. Study on failure mechanism and countermeasures of two way shock absorber in ocean drilling [J]. Ocean Engineering Equipment and Technology, 2015(2): 99-104.

(上接第142页)

AI Chi, GAI Weitao, WANG Liming. Estimation of fatigue life of drill string under torsional and longitudinal vibration [J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2006, 30(4): 9-11.

- [19] 张明明.岩心钻探中钻杆扭转振动特性分析及其应用[D].成都:成都理工大学,2014.

煤炭加工与环保

PVA 包埋丝孢酵母 TX1 处理含酚废水试验研究

吴芳芳¹, 林皓¹, 邱凌峰², 胡家朋¹, 刘瑞来^{1,3}

(1. 武夷学院 福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建 武夷山 354300; 2. 福州大学 环境与资源学院, 福建 福州 350116;

3. 福建师范大学 福建省高分子材料与工程重点实验室, 福建 福州 350007)

摘要: 为了提高微生物对苯酚降解的耐受浓度, 利用固定化细胞技术在水处理中的优势, 将具有高效降酚菌株 TX1 进行 PVA 包埋, 考察该固定化细胞的降酚效果及其在实际煤气洗冷废水处理中的应用效果。试验结果表明: 在气升式生物反应器中处理模拟含酚废水, 固定化细胞 TX1 在初始苯酚浓度高达 5 000 mg/L 时, 运行 10 d 后苯酚去除率达 94%, 容积负荷高达 2.857 kg/(m³ · d), 而游离细胞 TX1 达到该去除率时, 进水苯酚浓度需小于 1 500 mg/L, 说明固定化细胞体系更有利于处理高浓度含酚废水。将游离细胞和固定化细胞组合用于处理煤气洗冷废水, 连续运行 15 d 后的挥发酚去除率达 90%。气相色谱-质谱分析结果表明, 该组合方法不仅增强了原有系统抗冲击负荷的能力, 而且还提高了废水的处理效果, 在工程上具有一定的实用价值。

关键词: 废水处理; 含酚废水; 煤气洗冷废水; 丝孢酵母

中图分类号: X752

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2018)05-0212-07

Study on phenolic wastewater treatment by *Trichosporon* sp. X1 immobilized by PVA

WU Fangfang¹, LIN Hao¹, QIU Lingfeng², HU Jiapeng¹, LIU Ruilai^{1,3}

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan 354300, China; 2. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 3. Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The paper took advantage of immobilized cell technology to improve the tolerance of microbial degradation of phenol, the highly effective phenol-degrading strain of *Trichosporon* sp. X1 was immobilized by PVA and this application in the degradation of phenol and the treatment of actual gas-washing wastewater was also considered. The results showed that under the air-lift bioreactor with semi-continuous operation, the bioreactor was performed at a inlet phenol concentration as high as 5 000 mg/L, the phenol in the effluent was observed to reach a stable level with removal efficiency at around 94% after running 10 d and the volumetric loading up to 2.857 kg/(m³ · d). In contrast, free-cell system was suitable to treat the wastewater of phenol concentration less than 1 500 mg/L. This indicated that immobilized cells system was more conducive to treat the phenolic wastewater of high concentration. the combination system of the free-cell and immobilized-cell was used to treat the cold-gas washing wastewater. The phenol removal rate reached 90% after running 15 d, and GC-MS analysis results of effluent showed that the combination technology could enhance the capacity of the original system shock load and improve efficiency of the water treatment. In addition, this combination system could take a reference for the actual cold-gas washing wastewater treatment engineering.

Key words: wastewater treatment; phenolic wastewater; cold-gas washing wastewater; *Trichosporon* sp.

收稿日期: 2017-11-22; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2018.05.034

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51406141); 福建省自然科学基金资助项目(2008J05092); 福建省高校产学研合作资助项目(2018Y4011); 福建省中青年教育科研资助项目(JAT170595, JAT170596); 武夷学院校科研基金资助项目(XQ1210)

作者简介: 吴芳芳(1987—), 女, 福建三明人, 讲师, 硕士。E-mail: 406046430@qq.com

引用格式: 吴芳芳, 林皓, 邱凌峰, 等. PVA 包埋丝孢酵母 TX1 处理含酚废水试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(5): 212-218.

WU Fangfang, LIN Hao, QIU Lingfeng, et al. Study on treatment of phenolic wastewater by *Trichosporon* sp. X1 immobilized by PVA[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(5): 212-218.

0 引 言

煤气洗冷废水含有大量的以挥发酚为代表的难降解有机物,是一种典型的含酚废水。由于工艺条件及处理阶段不同,酚浓度波动较为明显,质量浓度一般为 $1\,500\sim 12\,000\text{ mg/L}^{[1-3]}$ 。目前对酚类废水的处理主要是通过微生物菌群的降解作用,达到废水的稳定排放^[4-6]。本课题组前期研究发现采用补料分批培养获得对高浓度苯酚废水具有高效去除效果的菌体,可作为菌源投加至悬浮生物处理系统中处理苯酚废水。该方法虽然简单,却无法长期保持微生物高效的去除效果。有研究认为投加或利用固定化高效菌,可以改善该状况^[7-8]。更重要的是,它能维持较高的容积负荷及较低的污泥负荷,这是绝大多数废水生物处理工艺所力求达到的^[9-11]。

目前,气升式反应器(Air-lift Bioreactor, ALBR)在固定化生物技术领域具有一定的应用潜力^[12],既可加大气量使其以三相流化床(TFBR)方式运行,又可减小气量使之以固定填充床(FBR)方式运行。BETTMANN 等^[13]在三相流化床反应器中利用聚丙烯酰胺固定恶臭假单胞菌 P8 降解苯酚,结果表明,酚作为唯一碳源,其降解速率达到了 $7.2\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 。SHISHIDO 等^[14]建立了有关固定化活性污泥三相流化床反应器的生物降解苯酚的数学模型,降解过程符合 Monod 模型。CHEN 等^[15]研究表明,即使在进水苯酚质量浓度高达 $5\,000\text{ mg/L}$ 的条件下,气升式反应器经 250 h 的运行后,苯酚去除率稳定在 95% 左右。

目前固定化细胞技术的研究大多是在实验室规模上进行的,离实用化或工业化应用还存在许多需要解决的问题,如:实际废水是一个复杂的混合体系,因此采用混合菌还是单一高效菌处理有待于进一步探索;考虑经济技术方面,在不改变现有治理工艺流程的基础上,须提高实际废水处理效率和稳定出水水质。因此拟先在间歇式活性污泥反应器(Sequency Batch Reactor, SBR)中投加丝孢酵母 TX1 和活性污泥对模拟废水和煤气洗冷废水进行处理,确定添加丝孢酵母 TX1 后游离细胞处理体系的降酚能力;再在 ALBR 反应器中使用 PVA 包埋丝孢酵母 TX1 胶珠对模拟废水和煤气洗冷废水进行处理,确定其处理含酚废水的操作参数,并评价包埋胶珠连续运行处理酚类物质和其他类型有机污染物的能力;同时考察 PVA 包埋 TX1 胶珠及活性污泥对游

离细胞体系降酚改善效果。通过以上 3 方面的研究,最终评价固定化细胞技术在实际操作中的优越性和可行性。

1 试 验

1.1 试验材料

1.1.1 微生物

1) 丝孢酵母 TX1 来自课题组前期分批培养获得,对高浓度苯酚废水具有高效去除效果的菌体^[16-17]。

2) 活性污泥采自福州某污水处理厂污泥回流井,混合液挥发性悬浮固体(MLVSS)质量浓度约为 3.0 g/L 。

3) PVA 包埋丝孢酵母 TX1 胶珠的制备。称取 8.0 g PVA 于 50 mL 蒸馏水中,加热搅拌,使之完全溶解,再加入 2.4 g SiO_2 ,冷却备用,此为溶液 A。将 5 g TX1 细胞菌液 7500 r/min 离心 15 min 后重悬于 50 mL 蒸馏水中,加入 0.2 g 海藻酸钠和 0.3 g CaCO_3 ,搅拌使之完全溶解,此为溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 快速混合,使用蠕动泵将该混合液滴注至 $\text{pH}=6.7$ 的饱和硼酸(H_3BO_3)液中,混合液与之接触后形成一定大小的珠体。珠体在饱和 H_3BO_3 液中 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 储存 12 h ,使凝胶稳定,形成平均直径 3 mm 的胶珠颗粒。

1.1.2 废水

1) 模拟废水配制:采用蒸馏水配制一定浓度的苯酚溶液;根据试验需要加入一定量的葡萄糖达到所需的 COD_{Cr} 浓度,并在其中添加硝酸铵、磷酸盐及微量元素,以保证废水中的 C : N : P 质量比为 $100 : 5 : 1$ 。

2) 煤气洗冷废水取自福建省闽清某建筑陶瓷有限公司煤气发生站,水质指标为:挥发酚质量浓度为 947 mg/L ,化学需氧量 COD 质量浓度为 $4\,230\text{ mg/L}$,色度为 256 倍。

1.1.3 反应器

1) 间歇式活性污泥反应器(SBR)由有机玻璃制成,外形尺寸长 \times 宽 \times 高为 $20\text{ cm}\times 10\text{ cm}\times 80\text{ cm}$,有效容积 10 L ,用虹吸方式排水。

2) 气升式反应器(ALBR)由有机玻璃制成,外形尺寸长 \times 宽 \times 高为 $20\text{ cm}\times 10\text{ cm}\times 80\text{ cm}$,有效容积 10 L ,反应器内部中间位置设置矩形升流筒。

1.2 试验方法

1.2.1 考察指标测试方法

苯酚(挥发酚)浓度、细胞干重(DCW)、污泥浓

度、活性污泥沉降比(SV_{30})、pH值的测定参考文献[17-18]。溶解氧(DO)采用WTW inoLab Oxi7300在线溶氧仪测定。化学需氧量 COD_{Cr} 按照GB 11914—1989《重铬酸钾法》测定。

1.2.2 游离细胞体系处理含酚废水

1)模拟废水的处理。将采集的活性污泥加入反应器后,沉淀去清液,先加入1.0 L菌株TX1的纯培养液(菌体质量浓度约1.50 g/L),再加入模拟废水至10 L有效容积,测得此时MLVSS质量浓度为5.51 g/L。采用SBR操作方式,每个操作周期曝气20 h,沉淀/排水4 h。在每次排水前和加水完毕后,测定反应器中的苯酚浓度、COD浓度、溶解氧、污泥浓度和沉降比。模拟废水中苯酚浓度根据降解效果和污泥状态进行调整。

2)煤气洗冷废水的处理。使用模拟废水培养出的活性污泥,在SBR中对煤气洗冷废水进行处理,反应器中MLVSS质量浓度为2.0 g/L左右。定时测定反应器中挥发酚和COD浓度。

3)固定化细胞体系处理含酚废水。在ALBR反应器中填装试验所需的胶珠,调整反应器初始条件为:模拟含酚废水苯酚质量浓度为1 000 mg/L,葡萄糖质量浓度为500 mg/L,COD质量浓度为2 933 mg/L,进气阀调节供气量为4 L/min,并保证反应器中的DO质量浓度不低于2 mg/L,在线pH调整反应器内pH值为6.5~7.0。

考察水力停留时间(HRT),包埋胶珠与反应器有效体积比和进水苯酚浓度对气升式反应器处理模拟含酚废水的影响,确定该反应器合适的工艺参数。并在该工艺条件下处理实际煤气洗冷废水,稳定连续运行15 d,以 COD_{Cr} 和挥发酚去除率为指标,分析体系的处理效果。

2 结果与讨论

2.1 游离细胞法处理含酚废水效果

2.1.1 模拟废水处理效果

高效菌株TX1的游离细胞体系处理模拟废水的运行过程如图1所示。在系统运行初期,污泥浓度迅速下降,苯酚去除率仅为约40%,而COD去除率为62%,说明系统中游离细胞对葡萄糖的利用率要远高于对苯酚的。随着污泥浓度的逐渐增加,系统的苯酚去除率在15 d内上升至98%以上,说明菌株TX1已经适应了培养条件,开始增殖并能有效地发挥降解作

用,此时,进水中的苯酚质量浓度约为550 mg/L。

随后,在保证苯酚去除率的前提下逐渐提高苯酚浓度。当进水苯酚质量浓度达2 000 mg/L以上时,体系对其去除率仍在85%以上;当进水苯酚浓度达到3 500 mg/L,由于抑制效应严重,体系对苯酚和COD几乎没有去除效果。降低进水苯酚质量浓度至1 000~1 500 mg/L,丝状膨胀逐渐消失。系统经过15 d左右的调整期,对苯酚和COD的去除率均恢复到95%以上。再稳定运行15 d后,混合污泥呈黑色,且沉降性良好,其 SV_{30} 和MLVSS分别为22%和3.9 g/L。镜检发现大部分菌株呈球状或杆状;但由于苯酚浓度较高,没有发现原生动物和后生动物存在。该混合污泥能够在20 h内将模拟废水中的苯酚质量浓度由1 000 mg/L降解至5 mg/L以下,COD质量浓度从约3 500 mg/L下降至100 mg/L左右。

在同年七月至九月运行期间发现,混合菌群的沉降性极差,絮状污泥此时呈白色丝状,导致系统的 SV_{30} 均在90%以上。膨胀最严重时絮体呈毛球状,几乎无法沉降。分析原因可能是,一方面,进水中的碳源单一且高浓度苯酚,诱发了菌株TX1和其他土著菌株的丝状膨胀;另一方面,此时的水温较高,也一定程度上促进了丝状膨胀现象的发展。10月下旬,气温下降至20℃,活性污泥的降解活性又有所下降。

综上所述,添加高效菌TX1的游离细胞体系适合处理苯酚质量浓度小于1 500 mg/L的废水。当进水苯酚质量浓度为1 000~1 500 mg/L时,游离细胞体系可稳定运行,系统的苯酚负荷可达20.2 mg/(g·h),COD负荷可达38.9 mg/(g·h)。

2.1.2 煤气洗冷废水的处理效果

游离细胞体系对煤气洗冷废水中挥发酚和COD的去除过程如图2所示。从图2可知,混合菌群对煤气洗冷废水中的酚类物质和COD均有一定的处理效果,58 h内对两者的去除率分别达到了94.8%和87.0%,说明该混合菌群除了对废水中的挥发酚有降解能力,还能够降解其他有机污染物。但是,由于实际废水中的污染物成分复杂,不仅含有苯酚,还含有其他类型的酚类物质以及有机物,而模拟废水仅含有苯酚和葡萄糖,因此挥发酚的完全分解时间相比纯培养大幅增加,降解速率与模拟废水相比有较大差距。

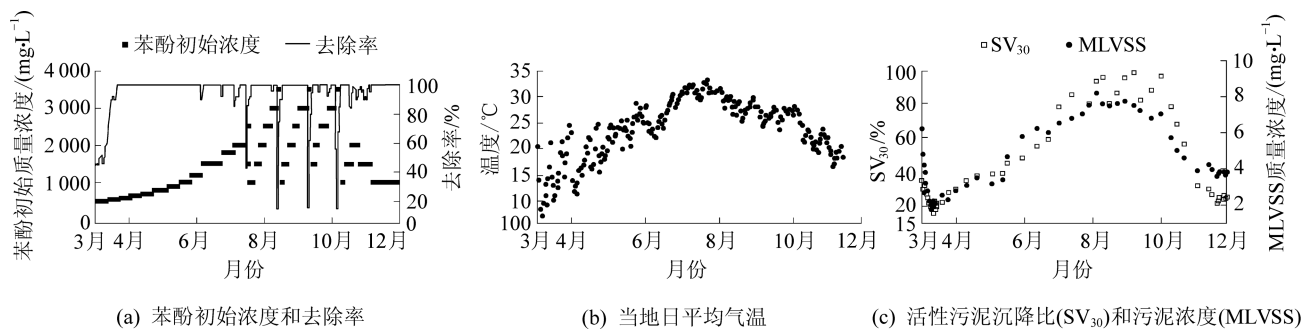


图 1 游离细胞法处理模拟含酚废水的运行过程

Fig.1 Operation process of phenolic wastewater treatment by free cells system

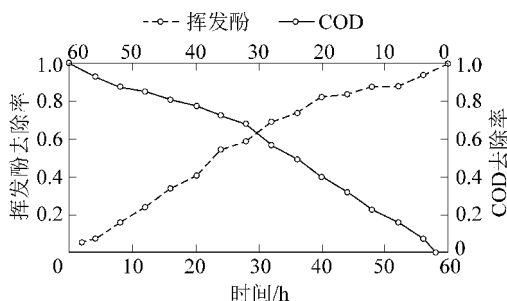


图 2 游离细胞体系对煤气洗冷废水中挥发酚和 COD 的去除过程

Fig.2 Removal rate of volatile phenols and COD in SBR

2.2 固定化细胞体系处理含酚废水效果

2.2.1 HRT 对模拟含酚废水处理效果的影响

在 ALBR 反应器中投加 2 L 胶珠颗粒,按初始条件运行,通过调节进水蠕动泵流量满足不同 HRT 的要求,每次试验均进行 3 个工作周期后测定苯酚去除率,结果如图 3a 所示。苯酚去除率随水力停留时间的增加而增大,但在 42 h 之后该趋势变缓,此时苯酚去除率为 98.4% 左右, COD 去除率也达到了 98.3%。继续增加水力停留时间,其处理效果并没有得到明显改善。考虑到运行费用,在后续试验中废水在反应器中的水力停留时间确定为 42 h。

2.2.2 包埋胶珠体积比对模拟含酚废水处理效果的影响

在 ALBR 反应器中投加 2 L 胶珠颗粒,按初始条件运行,设置水力停留时间为 42 h。调节固定化

细胞 TX1 加入量,使其体积占反应器有效体积比分别为 10%、15%、20%、25%,苯酚去除率的变化情况如图 3b 所示。从图 3b 可以看出,当体积比为 20% ~ 25% 时,苯酚去除率达到最大 98%,此时容积负荷达到 0.562 kg/(m³ · d)。因此,在后续试验中,反应器内加入的胶珠体积比确定为 20%。

综上,ALBR 反应器的水力停留时间为 42 h,包埋胶珠体积比为 20%,固定化细胞体系表现出良好的处理效果,可作为其处理含酚废水的设计和运行参数。

2.2.3 进水浓度对模拟含酚废水处理效果的影响

按上述结果调整初始运行条件,设置模拟废水进水的苯酚质量浓度在 1 000~5 000 mg/L (即苯酚容积负荷率为 0.571~2.857 kg/(m³ · d)) 逐次上升,以半连续运行方式考察进水苯酚浓度对处理效果的影响,结果如图 3c 所示。当进水苯酚质量浓度分别为 1 000、2 000、3 000 mg/L 时,反应器分别在 42、70、108 h 内对苯酚的去除率超过 99%;在不到 150 h 内,该体系几乎完全降解进水浓度高达 4 000 mg/L 的苯酚;即使相对高达 5 000 mg/L 的进水苯酚浓度,固定化细胞体系还能保持良好的降解苯酚效果,运行 250 h 后,苯酚去除率可达 94% 左右,出水苯酚质量浓度约 300 mg/L,而此时反应器的容积负荷率高达 2.857 kg/(m³ · d)。相比较游离细胞体系,固定化细胞体系在 ALBR 反应器中的耐酚质量浓度达 5 000 mg/L,更利于高浓度含酚废水的处理。

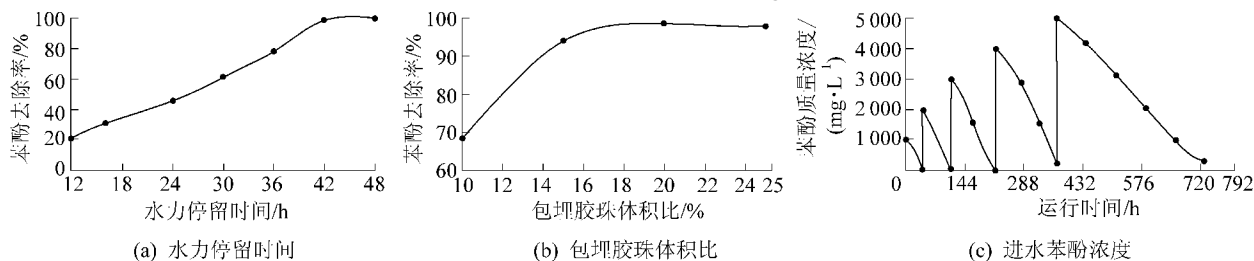
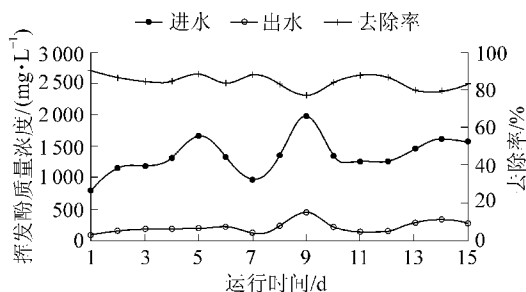


图 3 水力停留时间、包埋胶珠体积比和进水苯酚浓度对苯酚去除率的影响

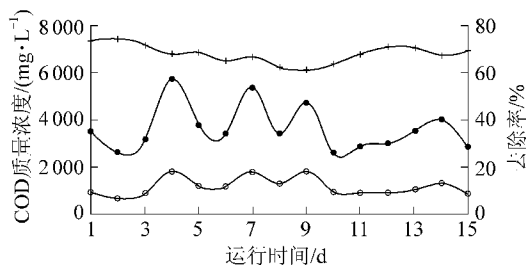
Fig.3 Effect of hydraulic retention time, volume ratio of emmbeding beads and influent phenol concentration on phenol removal rate

2.2.4 煤气洗冷废水的连续处理效果

1) 挥发酚去除效果。按上述运行参数在 ALBR 反应器重处理实际煤气洗冷废水, 稳定运行 15 d, 试验结果如图 4 所示。稳定运行阶段的挥发酚去除效果如图 4a 所示, 系统进水中挥发酚质量浓度变化范围为 791~1 978 mg/L, 水质变化比较大, 反应器出水挥发酚质量浓度平均为 220 mg/L, 去除率稳定在 76.8%~89.9%, 平均去除率为 84.3%。说明包埋细胞技术可以有效处理煤气洗冷废水中的酚类物质, 且对挥发酚的冲击有一定的抵抗能力, 即稳定性良好。



(a) 挥发酚去除效果



(b) COD 去除效果

图 4 ALBR 稳定运行阶段挥发酚和 COD 去除效果

Fig.4 Removal rate of volatile phenols and COD in stable operation stage of ALBR process

2) COD 去除效果。稳定运行阶段 COD 去除效果如图 4b 所示, 进水 COD_{Cr} 质量浓度为 271~5 733 mg/L, COD 平均去除率为 68.0% 左右, 最低为 61.3%, 最高达 74.2%。表明固定化细胞体系对废水中的其他有机物具有一定的降解作用, 且具有一定耐冲击负荷能力。另外, 由 PVA 固定化技术制备的细胞珠体具有较高的机械强度和使用寿命。在超过 30 d 试验结束时没有观察到明显的珠体破损。综上, 采用的固定化细胞气升式反应器适合于处理以煤气洗冷废水为代表的含酚废水, 该技术具有一定的应用前景。

2.3 游离细胞法+固定化细胞组合法处理煤气洗冷废水

由于目前还没有适用于工程规模的低成本包埋方法, 导致固定化细胞技术在实际应用中受限。考虑到煤气洗冷废水水质成分复杂, 浓度变化大, 常规的游离细胞系统在处理过程中可能会发生污泥膨胀, 导致污泥流失严重影响处理效果; 同时该体系抗苯酚浓度冲击能力差。因此考虑采用投加包埋胶珠作为一种强化技术措施来改善和稳定反应器的处理效果^[18-19]。

进水条件相同, 在以下 3 种情况中稳定运行 15 d: 投加胶珠+活性污泥的 SBR 反应器, 投加胶珠的 ALBR 反应器和投加活性污泥的 SBR 反应器(即组合法、包埋法和悬浮法), 各系统对挥发酚的去除效果如图 5 所示。进水挥发酚平均质量浓度为 1 351 mg/L, 组合法、包埋法和悬浮法挥发酚平均去除率分别为 90.8%、84.3% 和 71.41%, 组合法优势较为明显; 同时挥发酚去除率均受到了冲击负荷的影响, 且受影响的程度依次为: 组合法<包埋法<悬浮法。由于组合法中不仅细胞浓度高于包埋法, 同时包含降酚优势菌 TX1 和原先具有的活性污泥中微生物菌群, 这些微生物菌群对于去除工业废水中的总 COD 物质是有利的, 而固定化细胞体系仅有单一的降酚优势菌 TX1。

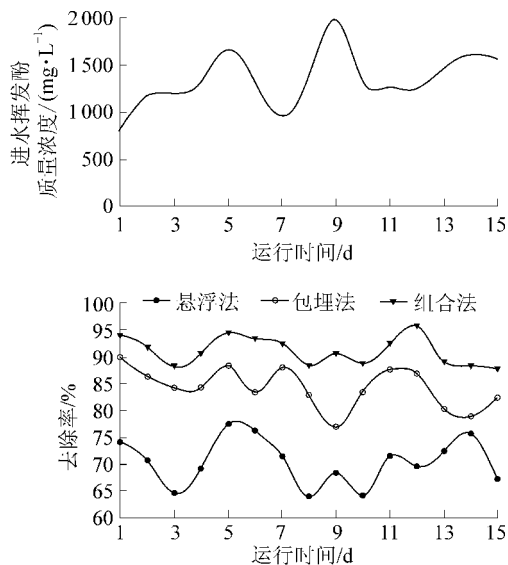


图 5 不同处理法稳定运行阶段挥发酚去除率

Fig.5 Removal rate of volatile phenols in stable operation stage for different process

为进一步了解废水中酚类物质的降解情况, 对组合法处理前后的废水进行气相色谱-质谱图(GC

-MS) 分析,结果如图 6 所示。比较处理前后的色谱图可以看出,煤气洗冷废水经组合法处理后,不但苯酚降解完全,而且甲基酚等其他酚类物质都得到了很好地分解,废水中的有机物主要类型已由酚类转化为直链脂肪酸。因此,将游离细胞体系和固定化细胞体系组合用于处理煤气洗冷废水,不仅增强了系统抗冲击负荷的能力,而且还可提高废水中挥发酚类物质以及难降解芳香烃类物质的处理效果,具有一定的可行性。

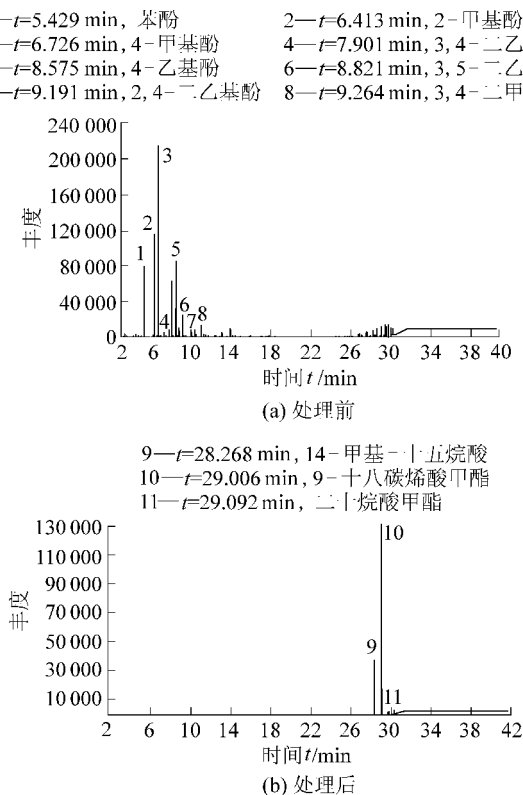


图 6 煤气洗冷废水处理前后 GC-MS 色谱图

Fig.6 GC-MS analysis of coal-gas washing wastewater before and after treatment

3 结 论

1) 分别采用丝孢酵母 TX1 游离细胞、PVA 包埋丝孢酵母 TX1 和游离细胞与固定化细胞组合 3 种方式处理苯酚废水和煤气洗冷废水,结果表明:固定化细胞体系更有利于处理高浓度含酚废水。在 ALBR 反应器中半连续处理进水苯酚质量浓度高达 5 000 mg/L 的模拟废水时,固定化细胞体系对苯酚的去除率达 94% 以上,体系容积负荷高达 2.857 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。而游离细胞体系适合处理苯酚质量浓度小于 1 500 mg/L 的废水,当进水苯酚质量浓度为 1 000 ~ 1 500 mg/L 时,游离细胞体系可正常运

行,系统的苯酚负荷可达 0.485 $\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; COD 负荷可达 0.934 $\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

2) 将游离细胞体系和固定化细胞体系组合处理煤气废水,组合法不仅增强了原有系统抗冲击负荷的能力,而且还提高了废水的处理效果,是一种较现实的处理方案。应用固定化细胞技术处理煤气洗冷废水是可行的,在工程上具有较大的实用价值。

参考文献 (References):

- [1] HUANG Y H, CHOU S S, PERNG M G, *et al.* Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method [J]. *Water Science and Technology*, 1999, 39(10/11): 145-149.
- [2] 林 皓, 张 健. EF-Feox 法处理煤气洗冷废水响应曲面分析 [J]. *煤炭技术*, 2017, 36(5): 287-288.
LIN Hao, ZHANG Jian. Response surface design of influencing factor on coal-gas washing wastewater treatment by EF-Feox [J]. *Coal Technology*, 2017, 36(5): 287-288.
- [3] 林 皓, 张 健, 刘瑞来, 等. EF-Feox 法预处理煤气洗冷废水中试研究 [J]. *煤炭科学技术*, 2017, 45(7): 190-195.
LIN Hao, ZHANG Jian, LIU Ruilai, *et al.* Study on pilot test of EF-Feox method applied pre-treat washing and cooling waste of coal gas [J]. *Coal Science and Technology*, 2017, 45(7): 190-195.
- [4] JIANG B, SHI S, SONG L, *et al.* Efficient treatment of phenolic wastewater with high salinity using a novel integrated system of magnetically immobilized cells coupling with electrodes [J]. *Biore-source Technology*, 2016, 218(3): 108-114.
- [5] TAN S, CHEN X, CUI C, *et al.* Biodegradation of saline phenolic wastewater in a biological contact oxidation reactor with immobilized cells of *Oceanimonas* sp. [J]. *Biotechnology Letters*, 2017, 39(1): 91-96.
- [6] ALBERT K, ZLATKA A, HUSEIN Y. Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives [J]. *Engineering in Life Sciences*, 2013(1): 76-87.
- [7] 姜立春, 阮期平, 王晓丽. PVA 固定化 *Corynebacterium* sp. JY03 降解苯酚的特性研究 [J]. *环境工程*, 2014, 32(2): 36-40.
JIANG Lichun, RUAN Qiping, WANG Xiaoli. Study on the optimal immobilization conditions of phenol degrading bacteria JY03 and its degradation performance [J]. *Environmental Engineering*, 2014, 32(2): 36-40.
- [8] DUAN L, WANG H, SUN Y, *et al.* Biodegradation of phenol from wastewater by microorganism immobilized in bentonite and carboxymethyl cellulose gel [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2016, 203(7): 948-956.
- [9] 方 定, 湛婕好, 吴丁山, 等. 微生物包埋固定化技术及其在废水处理中的应用 [J]. *广东化工*, 2015, 42(17): 133-134.
FANG Ding, CHEN Jieyu, WU Dingshan, *et al.* Immobilization of microorganisms and its application in wastewater treatment [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(17): 133-134.

- [10] 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 micro-organism technology and its application in wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(7): 17-20.
- [11] 张景志,赵雪莲,张文娟,等.固定化硝化菌强化处理精细化工废水的中试研究[J].中国给水排水,2017,33(5):33-36,41.
ZHANG Jingzhi, ZHAO Xuelian, ZHANG Wenjuan, et al. Treatment of fine chemistry wastewater using gel-embedded nitro-bacteria [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(5): 33-36, 41.
- [12] 贾振华,马宏,张霞,等.固定化 *Ralstonia metallidurans* CH₃₄在三相流化床中降解苯酚的研究[J].微生物学通报,2007,34(2):275-278.
JIA Zhenhua, MA Hong, ZHANG Xia, et al. Study on phenol-degradation by immobilized *Ralstonia Metallidurans* CH₃₄ in three-phase fluidized-bed [J]. Microbiology, 2007, 34(2): 275-278.
- [13] BETTMANN H, REHM H J. Degradation of phenol by polymer entrapped microorganisms [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1984, 20(3): 285-290.
- [14] SHISHIDO M, KOJIMA T, ARAIKE Y K, et al. Biological phenol degradation by immobilized activated-sludge in gel bead with 3-phase fluidized-bed bioreactor [J]. Chemical Engineering Research & Design, 1995, 73(6): 719-726.
- [15] CHEN K C, LIN Y H, CHEN W H, et al. Degradation of phenol by PAA-immobilized *Candida tropicalis* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31(4): 490-497.
- [16] 吴芳芳,邱凌峰.苯酚降解菌 TX1 的分离鉴定及其代谢途径 [J]. 福州大学学报:自然科学版,2010,38(5):767-772.
WU Fangfang, QIU Lingfeng. Isolation, identification and metabolic pathway of phenol-degrading *Trichodporon* sp. X1 [J]. Journal of Fuzhou University: Natural Science, 2010, 38(5): 767-772.
- [17] 邱凌峰,吴芳芳,姚尧.丝孢酵母 TX1 降解动力学研究及过程优化 [J]. 环境工程学报,2011,5(3):537-542.
QIU Lingfeng, WU Fangfang, YAO Yao. Biodegradation kinetics study and process optimization on removal of phenol with *Trichodporon* sp. strain TX1 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(3): 537-542.
- [18] PETER K, ARGYRIOS M, MAURICE B. Airlift-driven fibrous-bed bioreactor for continuous production of glucoamylase using immobilized recombinant yeast cells [J]. Journal of Biotechnology, 2009, 143(1): 60-68.
- [19] CHEN C Y, CHEN S C, FINGAS M, et al. Biodegradation of propionitrile by *Klebsiella oxytoca* immobilized in alginate and cellulose triacetate gel [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(3): 856-863.

(上接第 154 页)

- signals [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(4): 1574-1577.
- [17] 闫长斌,王贵军,石守亮,等.岩体爆破损伤声波测试信号频谱特征的小波(包)分析[J].岩石力学与工程学报,2010,29(7):1496-1502.
YAN Changbin, WANG Guijun, SHI Shouliang, et al. Analysis of acoustic wave frequency spectrum characters of rock mass under blasting damage based on wavelet (packet) transformation [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2010, 29(7): 1496-1502.
- [18] 杨健健,姜海,吉晓东,等.基于小波包特征提取的煤岩硬度振动识别方法[J].煤炭科学技术,2015,43(2):114-117.
YANG Jianjian, JIANG Hai, JI Xiaodong, et al. Vibration identification method of coal and rock hardness based on wavelet packet features [J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(2): 114-117.
- [19] 陈雪梅,张晞,徐莉莉,等.煤与矸石分形维数的差异研究 [J]. 煤炭科学技术,2017,45(7):196-199.
CHEN Xuemei, ZHANG Xi, XU Lili, et al. Study on fractal dimension differences of coal and rock [J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(7): 196-199.
- [20] 左建平,孙运江,姜广辉,等.浅埋工作面顶板预裂分形爆破力学与模拟分析[J].煤炭科学技术,2016,44(6):33-38.
ZUO Jianping, SUN Yunjiang, JIANG Guanghui, et al. Analysis on mechanical behavior and simulation of roof fractal pre-splitting blasting in shallow depth coal mining face [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(6): 33-38.