新型 UBAF 处理合成洗涤剂废水中难降解 LAS 的效能研究

纪桂霞，周步轩，张 欢，刘 弦
（上海理工大学 环境与建筑学院，上海 200093）

摘 要：通过在清水区悬挂生物绳软填料的上向流曝气生物滤池处理合成洗涤剂废水的试验，研究了水力负荷、气水比、污染负荷、滤层高度及溶解氧等对 LAS 处理效能的影响。结果表明：水力负荷、气水比及滤层厚度是新型 UBAF 处理效能的主要影响因素，进水污染负荷对 LAS 处理效能的影响不显著。废水 LAS 浓度与流经的滤层厚度存在很好的指数关系：$C_h = C_0 e^{kh}$。新型 UBAF 的挂膜性能好，启动速度快，对 COD、LAS 的处理效能有一定提高。在水力负荷 1.1 $m^3/(m^2 \cdot h)$，气水比 3∶1～4∶1 的运行条件下，对典型合成洗涤剂废水中的 LAS 去除率达 80% 以上，处理水的 LAS 指标达到排放标准。

关键词：新型 UBAF；生物绳；洗涤废水；LAS；净化效能
中图分类号：X703.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1672-643X(2012)01-0064-05

Study on efficiency of refractory linear alkyl-benzene sulfonates(LAS) removal from synthetic detergent wastewater by novel up-flow biological aerated filter

JI Guixia, ZHOU Buxuan, ZHANG Huan, LIU Xian
(*School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai* 200093, *China*)

Abstract: To improve the efficiency of up－flow biological aerated filter, fixed bio－cord in clarifying region was proposed and the novel system named NUBAF was applied on laboratory scale. Through study the effects of hydraulic loading, ratio of air to liquid, pollution load, media height and DO on linear alkyl－benzene sulfonates (LAS) treatment performance using this new process and the results indicated that the hydraulic loading, ratio of air to liquid and media height were the main factors to the NUBAF performance, but the effect of the pollution load on the NUBAF performance was unremarkable. The removal efficiency of LAS could be up to 80 % under the optimal conditions: the hydraulic loading of 1.1 $m^3/(m^2 \cdot h)$, ratio of air to liquid of 3∶1～4∶1 (based on 3.3 $m^3/(m^2 \cdot h)$:1.1 $m^3/(m^2 \cdot h)$), besides, there was an exponential relationship between the concentration of LAS and media height expressed as $C_h = C_0 e^{kh}$. After treated by NUBAF, effluent was greatly improved to reach the discharge standards of China.

Key words: novel up－flow biological aerated filter; bio－cord; synthetic detergent wastewater; LAS; treatment efficiency

0 前 言

合成洗涤剂废水的来源广泛，且废水产生量巨大，对环境的污染不容小觑[1-3]。合成洗涤剂的核心成分表面活性剂（以 LAS 记）在我国环境标准中被列为第二类污染物质，该成分对微生物、水生生物具有一定毒性，难以降解处理达标。曝气生物滤池是20世纪80年代末开发的一种污水处理新工艺，因其处理负荷高、出水水质好、高效低能耗，且在工业废水及难降解废水处理方面具有优异的性能等诸多优点，而得到了广泛的研究应用[4-11]。但在 BAF 处理合成洗涤剂废水的研究中，表面活性剂 LAS 的

收稿日期：2011-09-18
作者简介：纪桂霞(1966-)，女，山东人，硕士生导师，副教授，主要从事雨、污水处理与资源化利用方向的教学与科研。
通讯作者：周步轩(1986-)，男，山东人，硕士研究生，研究方向为污水处理与资源化。

处理效果不理想,因此,将曝气生物滤池的清水区悬挂生物绳改型为新型曝气生物滤池(Novel up - flow biological aerated filter 以下简写为 NUBAF),用于合成洗涤剂废水处理,以提高对 LAS 的处理效能,使 LAS 处理达标,这对改善目前水环境表面活性剂毒性污染具有重要意义。

1　试验材料和方法

1.1　试验材料

曝气生物滤池装置采用一个 PVC 材质的反应柱,柱高 3 350 mm,内径 152 mm,滤池底部设配水区 200 mm,其上部为卵石承托层 150 mm,承托层以上填装轻质陶粒填料,陶粒由上海瑞闽陶粒建材有限公司提供,粒径为 3 ~ 5 mm,堆积密度 1.2 ~ 1.6 g/cm^3,比表面积 > 980 cm^2/g,填充高度 2 000 mm,该填料质轻,比表面积大,具有很好的挂膜性能和较小的阻力。填料底部设有曝气头,在填料层中每间隔 500 mm 处设一取样口,填料层上部为清水区高度 800 mm,清水区中悬挂了日本 TBR 株式会社生产的适于好氧条件的生物绳 (Bio - cord) 一根,生物绳型号 PP + K - 45,长度 800 mm,比表面积 1.6 m^2/m。新型曝气生物滤池实验装置系统见图 1。

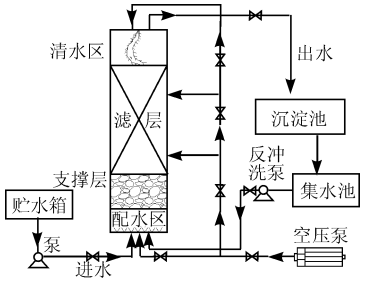

图 1　试验装置

1.2　试验方法

曝气生物滤池挂膜试验用水以葡萄糖、蛋白胨、NH_4Cl、KH_2PO_4、$CaCl_2$、$MgSO_4$、$FeSO_4$、$ZnSO_4$、食用小苏打等按一定比例配制(COD 200 ~ 400 mg/L)。试验用合成洗涤剂废水加入市售洗衣粉、洗洁精等洗涤产品按一定比例调配为典型的合成洗涤剂废水(COD 400 ~ 500 mg/L,LAS 50 mg/L 左右)。试验用水储于水箱中,经泵打入反应器底部配水区,气水同向自下而上流经填料层,反应器采用上向流运行方式。在此运行条件下研究气水比、水力负荷、污染负荷及滤层高度对 LAS 处理效果的影响。

分析测试方法采用国家环保局《水和废水监测分析方法》:COD 用重铬酸钾法,LAS 采用亚甲蓝分光光度标准方法测定[12]。

2　结果与讨论

2.1　曝气生物滤池的启动

滤池挂膜采用菌种添加挂膜法。将曲阳污水处理厂二沉池回流污泥与挂膜用水混合,用泵打入滤柱,在气水体积比 3∶1,水力负荷 1 m^3/(m^2 · h)的工况运行,出水循环,隔日换水,一周后改为连续运行。清水区不悬挂生物绳(UBAF)与悬挂生物绳(NUBAF)两种滤池工况在启动阶段的运行效果见图 2 所示。

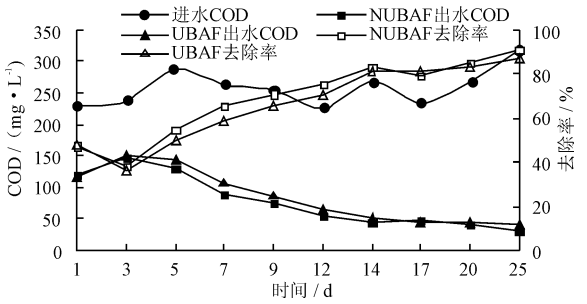

图 2　NUBAF 与 UBAF 启动挂膜监测结果对比

由图 2 可知,在启动后的 3 ~ 4 d,COD 的去除率均较低 40% ~ 50%,此后,COD 的去除率随时间的推移而上升,NUBAF 和 UBAF 对 COD 的去除率分别在第 9 d 和 12 d 达到了 70%,生物膜成熟,出水水质较稳定。说明 NUBAF 较 UBAF 提前 3 d 挂膜成功,NUBAF 启动速度较快。

在启动初期,NUBAF 和 UBAF 对 COD 的去除率相差不大。此后,NUBAF 对 COD 去除率明显高于 UBAF,COD 去除率差约在 4% ~ 7% 之间,这是由于 NUBAF 悬挂的生物绳有较强的生物附着力和挂膜能力,相对 UBAF 而言,具有更大的生物量,因而提高了 COD 去除效能。在启动后期,随陶粒填料上生物量的增加和生物膜的成熟,COD 在陶粒层得到充分的去除,清水区有机物含量减少,生物绳上的生物膜由于缺乏底物导致 COD 去除效率有所下降,NUBAF 对 COD 去除率仅高于 UBAF 的去除率 2% ~ 5%。

由于合成洗涤剂废水中的 LAS 对微生物有一定的毒性,为了使膜中微生物适应较高浓度 LAS 的废水环境,必须对其进行驯化。通过在挂膜实验用水中加入洗衣粉、洗洁净等洗涤产品,并调节其加入量,逐渐增加进水中 LAS 浓度的方法来进行驯化,NUBAF 驯化监测结果见图 3 所示。在驯化持续了 15 d,LAS、COD 的去除率均达到 70% 以上。此后,

把 LAS 浓度提高到实验要求的浓度 50 mg/L,再持续运行 5 d,此时,处理水质稳定,COD、LAS 去除率均达到 80%,认为驯化基本成功。

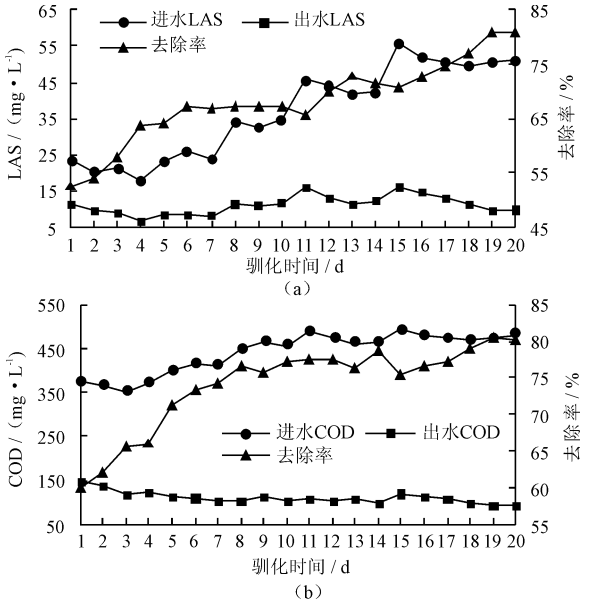

图 3 NUBAF 生物驯化监测结果(a、b)

在 NUBAF 污水处理系统驯化成功后,采用单因素控制法,分别逐一研究水力负荷、气水体积比、污染负荷、滤层高度及溶解氧等对 LAS 处理效能的影响及 LAS 去除效能规律。

2.2 水力负荷对 LAS 处理效能的影响

在进水 LAS 浓度约为 50 mg/L 时,滤池水力负荷分别为 0.55、1.1、1.65、2.2 $m^3/(m^2 \cdot h)$,调节气水体积比为 4∶1 的工况条件下,考察 LAS 的处理性能。结果见图 4。

图 4 表明,随着水力负荷的提高,LAS 的去除率迅速减小,在水力负荷 0.55 ~ 2.2 $m^3/(m^2 \cdot h)$时,LAS 去除率变化为 82% ~ 58%;由此可见,水力负荷对 LAS 的去除率影响显著,NUBAF 对水力冲击负荷敏感,因此运行时注意水力负荷的稳定。要使处理水的 LAS≤10 mg/L,其水力负荷在 1.1 ~ 1.2 $m^3/(m^2 \cdot h)$为宜。

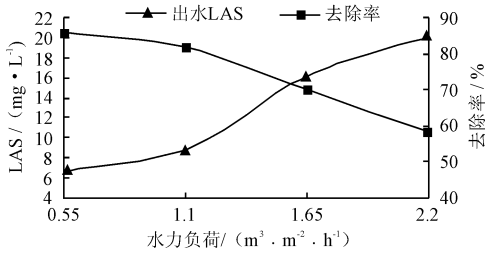

图 4 气水比对 LAS 处理效能的影响

2.3 气水比对 LAS 处理效能的影响

在滤池水力负荷为 1.1 $m^3/(m^2 \cdot h)$,进水 LAS 浓度约 50 mg/L,调节曝气量分别为 3.3、4.4、5.5、6.6 $m^3/(m^2 \cdot h)$,即气水体积比分别为 3∶1、4∶1、5∶1、6∶1 的工况条件下,研究气水比对 LAS 处理性能的影响。试验结果见图 5 所示。

由图 5 可见,在气水比 3∶1 ~ 4∶1 范围内,LAS 去除率随着气水比的增大而增大;在气水比 4∶1 ~ 6∶1时,LAS 去除率随着气水比的增大而减小。这是由于废水中的 LAS 的好氧生物降解包含 3 种作用机理[13]:① 氧化开裂作用使 LAS 的苯环结构打开;② 通过 ω 氧化作用使烷基链上的末端甲基氧化以及通过 β 或 α 氧化作用使长链分子断开形成短链的磺基苯羧酸;③脱磺酸过程去除取代的磺酸盐。见图 6。

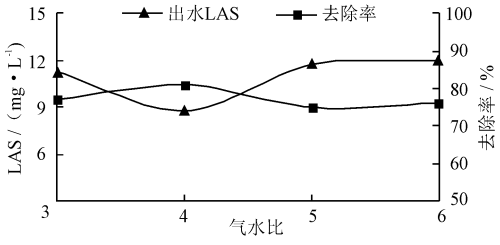

图 5 水力负荷对 LAS 处理效能的影响

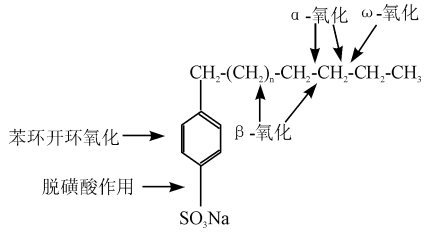

图 6 LAS 生物降解机理图

由此可见,LAS 的 ω 氧化、β 或 α 氧化以及苯环氧化开裂作用都需要大量的溶解氧。而通入空气中的氧向水中转移速率取决于气、液两膜的阻力,增加气水比,可加强液相主体的紊流程度,减小两膜厚度,降低氧气传递阻力,从而加快氧传递,提高水中溶解氧量。同时曝气量的增大,水紊动程度的增强,有助于老化的生物膜脱落,促进生物膜的更新,从而增加好氧微生物的代谢活性,促进了 LAS 降解,LAS 的去除效率达到 81%。但是当气水比大于 4∶1 时,过强的湍流会造成填料表面上的生物膜大量脱落,降低了滤池中微生物的浓度,从而导致了反应器去除效率的下降。因此,该曝气生物滤池最佳的气水比为 3∶1 ~ 4∶1,此时对 LAS 的最高去除效率达 81%。

2.4　进水污染负荷对 LAS 处理效能的影响

在水力负荷为 1.1 $m^3/(m^2 \cdot h)$,气水体积比 4∶1的工况条件下,调整进水中 LAS 的浓度分别为 50、39、31、11、6mg/L,考察进水污染负荷对 LAS 处理性能的影响。试验结果见图 7 所示。

由图 7 看出,随着进水 LAS 浓度由 6 mg/L 增加到 50 mg/L, LAS 的去除率从 86 % 下降到 79 %;进水 LAS 污染负荷增加了近 8 倍,而 LAS 的去除率只下降了约 7%。因此,在 LAS 浓度不超过 50 mg/L时,进水 LAS 浓度及污染负荷对曝气生物滤池的去除效能影响不大,说明这一新型曝气生物滤池耐冲击负荷,且对难降解 LAS 有较好的去除效果,适于合成洗涤剂废水的处理。当进水的 LAS 浓度约为 30 mg/L,出水的 LAS 达到 GB8978 – 1996 的一级标准(LAS≤5 mg/L),当进水 LAS 浓度应不大于 50 mg/L,出水的 LAS 达到二级标准(LAS ≤ 10 mg/L)。因此,该曝气生物滤池对典型的合成洗涤剂废水 LAS 的去除效果好,处理水的 LAS 达到了排放标准。

2.5　滤层高度对 LAS 处理性能的影响

在水力负荷 1.1 $m^3/(m^2 \cdot h)$,气水比为 4∶1,进水中 LAS 的浓度为 50 mg/L 的工况条件下,在滤层不同高度的取样口处取样监测,考察滤柱对 LAS 的处理性能,结果见图 8。

将曝气生物滤池自下而上划分为 0 ~ 500,500 ~ 1000,1000 ~ 1500,1500 ~ 2000,2000 ~ 2800 五个区间段,自下而上各区间对 LAS 的去除率分别是 33 %、25.3 %、20%、5%、0.2%。上向流曝气生物滤池对 LAS 的去除效果随滤层厚度增加、LAS 浓度的减少而降低,当滤层厚度增加到 1500 mm 时,再通过增大滤层厚度来提高 LAS 去除率效果不显著。生物绳对改善 LAS 的去除效果有一定的作用,但由于 LAS 在陶粒填料层的大量降解,使生物绳处的 LAS 浓度太低,且生物绳悬挂量偏少,生物绳对 LAS 去除效果不显著。需通过增加生物绳的悬挂量进一步研究探讨。

2.6　LAS 的沿程去除效能与耗氧分析

在水力负荷 1.1 $m^3/(m^2 \cdot h)$,气水比为 3∶1,进水 LAS 浓度约为 50 mg/L 的工况条件下,在滤层不同高度的取样口处取样监测,分析 LAS 沿滤层高度去除率与耗氧情况,如图 9 所示。

水中 LAS 浓度沿滤池自下而上逐渐减小,其去除率逐渐增高。水中溶解氧量沿滤池自下而上呈上升趋势,在 0 ~ 500 mm 和 1 500 ~ 2 800 mm 区域溶解氧量上升趋势缓慢,在 500 ~ 2 000 mm 区域水中溶解氧浓度升高迅速。0 ~ 500 mm 区域,由于水中污染物浓度高,大量高活性的微生物分解污染物耗氧量大,水中溶解氧量近于零,导致溶氧值增长缓慢。在 1 500 ~ 2 800 mm 区域,水中污染物浓度低且趋于稳定,该段区域的溶解氧值已近饱和,传质动力降低,因此溶解氧难以继续快速增长。在 500 ~ 2 000 mm 区域,随 LAS 降低和水质逐渐净化,生物耗氧量逐渐降低,水中溶解氧快速提高。

2.7　LAS 去除的动力分析

由图 8 可知,在滤层高度 0 ~ 2 800 mm 间,LAS 浓度随滤层高度 h 而变化,对相应于滤层深度 h 处的污染物 LAS 浓度 C_h (mg/L)随滤层高度 h (mm)的变化进行指数规律 $C_h = Ce^{kh}$ 的拟合[14],对上式取对数 $\ln C_h = \ln C + kh$,令 $a = \ln C$,则 $\ln C_h = a + kh$。拟合结果见图 10 所示。

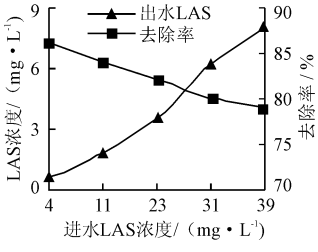

图 7　进水中 LAS 的浓度对处理效能的影响

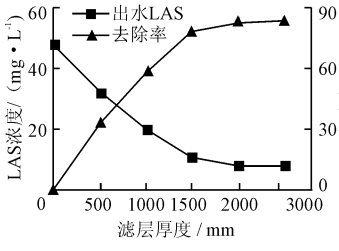

图 8　滤层厚度对 LAS 处理效能的影响

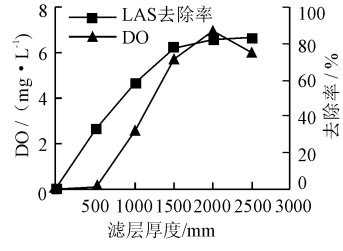

图 9 沿滤层高度 LAS 去除率与耗氧浓度图

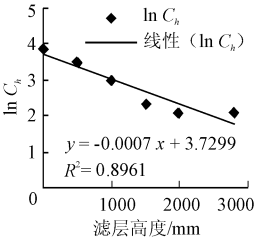

图 10 LAS 浓度的对数 $\ln C_h$ 与滤层高度 h 关系图

由拟合图线及拟合方程可知,污染物 LAS 浓度的对数与流经滤层高度 h 之间有很好的线性关系,$\ln C_h = -0.0007\ h + 3.7299$,相关系数 $R^2 \approx 0.9$。其通式可表示为:

$$\ln C_h = a + kh \text{ ,即 } C_h = e^{(a+kh)}$$

式中:$h = 0$ 时,e^a 等于进水污染物 LAS 的起始浓度 C_0,则:

$$C_h = C_0 e^{kh} \qquad (1)$$

式中:C_h 为滤层厚度 h 处出水的 LAS 浓度,mg/L;C_0 为进水原污水的 LAS 浓度,mg/L;h 为水流经填

料层的厚度,m。

上述结果表明,处理水的 LAS 浓度与水流经填料层的厚度 h 有很好的指数关系,该结论与凌霄等人的研究结果相一致[15];该指数关系在 NUBAF 中仍适用。

3 结 语

本文通过 NUBAF 处理合成洗涤剂废水实验,研究了水力负荷、气水比、进水污染负荷及滤层高度对 LAS 处理性能的影响,得出如下结论:

(1)NUBAF 较 UBAF 挂膜性能好,启动速度快;NUBAF 较 UBAF 对 COD 与 LAS 的处理效果有一定提高,但不显著。

(2)NUBAF 处理合成洗涤剂废水中 LAS 的主要影响因素为水力负荷、气水比以及滤层厚度,进水污染负荷对处理效果的影响并不显著。NUBAF 耐污染冲击负荷能力强,处理性能稳定,但对水力冲击负荷较敏感。

(3)NUBAF 较 UBAF 对 COD 与 LAS 的处理效果有一定提高,但不显著。应减小陶粒填料层厚度,加大生物绳的悬挂高度和悬挂量,进一步对实验装置改进后深入研究。

(4)处理水的 LAS 浓度与水流经填料层的厚度有很好的指数关系 $C_h = C_0 e^{kh}$,上述指数关系在新型曝气生物滤池及生物绳填料层中仍适用。

(5)从合成洗涤剂废水处理规模,处理效果及经济效益综合分析可知,NUBAF 处理典型合成洗涤剂废水中 LAS 最佳的运行工况为水力负荷 1.1 $m^3/(m^2 \cdot h)$,气水比为 3∶1 ~ 4∶1,在此运行条件下,废水流经陶粒与生物绳填料层后,LAS 去除率达 81% ~ 83.2%,处理水的 LAS 能够达到排放标准。

参考文献:

[1] 王宝辉,张学佳,纪 巍,等. 表面活性剂环境危害性分析[J]. 化工进展,2007,26(9):1263 - 1266.

[2] 丛培凯,冷家峰,叶新强. 合成洗涤剂对生态环境的污染与防治对策[J]. 山东环境,2003(1):45 - 46.

[3] 张云美,潘永全,韩志刚,等. 家用洗涤剂对红剑鱼、孔雀鱼和食蚊鱼的急性毒性实验观察[J]. 四川动物,2004,24(2):213 - 215.

[4] Melian J A Herrera. Degradation and detoxification of formalin wastewater with aerated biological filters and wetland reactors [J]. Process Biochemistry, 2008,43(12):1432 - 1435.

[5] Yamashita T, Yamamoto - Ikemoto R. Treatment of dye works wastewater using anaerobic - oxic biological filter reactor packed with carbon fibre and aerated with micro - bubbles [J]. Water Science and Technology, 2006,53(11):151 - 161.

[6] 夏明芳,陆继来,尹协东,等. 曝气生物滤池处理印染废水二级出水试验研究[J]. 污染防治技术, 2006,19(4):3 - 5.

[7] 陈 玥,齐春对,闫立娟,等. 应用曝气生物滤池深度处理垃圾渗沥液[J]. 污染防治技术, 2006,19(1):3 - 5.

[8] 赵 昕,汪严明,叶正芳,等. 固定化曝气生物滤池处理采油废水[J]. 环境科学, 2006, 27(6):1155 - 1161.

[9] 张文艺. 夏绍风,等. 曝气生物滤池反应器的沿程生化特性研究[J]. 中国给水排水,2006,22(35):71 - 74.

[10] Tang C J, Zheng P, Mahmood Q, et al. Effect of substrate concentration on stability of anammox bio - film reactors [J]. Journal of Central South University of Technology,2010,17:79 - 84.

[11] 徐 颖,张林军,等. 曝气生物滤池去除有机物及氨氮的影响因素分析[J]. 水资源保护,2008,24(2):76 - 81.

[12] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1998.

[13] 应启锋,肖昌松,纪树兰,等. 直链烷基苯磺酸盐(LAS)的生物降解性[J]. 微生物学通报,2002, 29(5):85 - 89.

[14] 郭跃华主编. 概率论与数理统计[M]. 北京:科学出版社,2007.

[15] 凌 霄,胡勇有,马 骥. 曝气生物滤池流态特性研究[J]. 安全与环境学, 2005,5(4):4 - 7.