

# 利用缺氧反硝化降解硝基苯的试验

周应坤<sup>1</sup>, 何成达<sup>2</sup>, 卢 勇<sup>1</sup>, 王惠民<sup>1</sup>

(1. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225009)

**摘要** : 首先在  $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  水温条件下, 采用静态试验装置测定硝基苯缺氧反硝化的 pH 值以及理论 COD 质量浓度与  $\text{NO}_x^- - \text{N}$  (包括  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ) 质量浓度的比值  $w$ , 然后参考这些参数, 利用动态试验装置(水温为  $35^\circ\text{C}$  左右)研究  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  质量浓度对硝基苯降解的影响和反硝化处理硝基苯废水的实际运行效果。结果表明  $6.0 \sim 8.0$  范围内的 pH 值和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  质量浓度对硝基苯缺氧反硝化去除效果都没有显著影响, 在硝基苯质量浓度不超过  $60 \text{ mg/L}$ ,  $w$  约为 0.23 的情况下, 废水中的硝基苯能得到有效降解。

**关键词** : 硝基苯 ; 降解 ; 缺氧 ; 反硝化

中图分类号 : X703 文献标识码 : B 文章编号 : 1004-693X(2009)04-0064-03

## Study on degradation of nitrobenzene under anoxic denitrification condition

ZHOU Ying-kun<sup>1</sup>, HE Cheng-da<sup>2</sup>, LU Yong<sup>1</sup>, WANG Hui-min<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China)

**Abstract** : The stationary testing apparatus was used to measure the pH value and the theoretical mass concentration ratio C/N of COD and  $\text{NO}_x^- - \text{N}$  (including  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  and  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ) at a temperature of  $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Using the parameters from stationary testing, the dynamic testing apparatus was run at a temperature around  $35^\circ\text{C}$ . The influence of the mass concentration of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  on the biodegrading properties of the nitrobenzene and the practical operation effectiveness of denitrifying the nitrobenzene wastewater were studied. The results showed that the effective removal of anoxic denitrification was not significantly affected by the pH value and the mass concentration of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ . Nitrobenzene in the wastewater could biodegrade effectively when the nitrobenzene concentration was not more than  $60 \text{ mg/L}$  and the C/N ratio was about 0.23.

**Key words** : nitrobenzene ; degradation ; anoxic ; denitrification

硝基苯是一种剧毒化学品<sup>[1-2]</sup>, 主要存在于染料、炸药和制革等工业废水中。在好氧生物处理条件下, 硝基苯苯环上的硝基具有极大的电负性, 不易氧化, 而且硝基苯挥发性很强, 极易造成二次污染。另外, 好氧生物处理易产生一种毒性更大的、几乎不能降解的最终产物  $\gamma$ -吡啶甲酰<sup>[3]</sup>。在厌氧生物处理条件下, 硝基苯较容易被还原成苯胺, 而苯胺很难被进一步厌氧降解<sup>[4]</sup>。

研究发现, 许多难以降解的有机物可以在缺氧反硝化条件下得到有效降解。其原理是以难降解有机物作为电子供体, 以硝酸盐氮作为电子受体, 在反

硝化细菌的作用下, 硝酸盐氮最终还原为氮气, 同时难降解有机物得以降解。李咏梅等<sup>[5-6]</sup>的研究证明了缺氧反硝化的去除难降解有机物的效果。Alvarez 等<sup>[7-9]</sup>的研究表明, 苯、甲苯、乙苯、二甲苯的同分异构体等在缺氧反硝化条件下, 都能取得很好的处理效果。因此, 笔者采用缺氧反硝化的方法探讨硝基苯废水处理的新途径。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验装置

试验装置包括静态试验装置 I 和动态试验装置

II。试验装置 I 由若干个 250 mL 具塞磨口锥形瓶和恒温水箱组成。为保持缺氧状态,在塞子上钻了 2 个孔。试验装置 II 由 1 个有机玻璃制的圆柱形反应器和 1 台循环泵组成,其中反应器高 1.5 m,内径 90 mm,有效容积 6.4 L。试验采用 SBR 的运行方式。

### 1.2 废水水质和污泥驯化

试验用硝基苯废水的配制:先用硝基苯和乙醇配制成高浓度的溶液,然后将溶液稀释于自来水中。反硝化的氮源为硝酸钾。运行时往反应器中投加适量的微量元素。接种污泥取自扬州市啤酒厂曝气池和扬州大学化粪池,污泥接种量约为 2.4 L。接种后的污泥质量浓度为 9.42 g/L。经过大约 2 个月的驯化,污泥性能和去除效率就比较稳定了。

### 1.3 试验和分析方法

试验方法:先在(35±0.1)°C 水温条件下,采用静态试验装置 I 测定硝基苯缺氧反硝化的 pH 值和理论 COD 质量浓度与 NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N(包括 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N)质量浓度的比值 *w*,然后参考这些参数,利用动态试验装置 II(水温为 35°C 左右)研究 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度对硝基苯降解的影响和反硝化处理硝基苯废水的实际运行效果。

主要分析项目及其分析方法:硝基苯质量浓度,还原-偶氮光度法;苯胺类质量浓度,N-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度,紫外分光光度法;NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度,N-(1-萘基)乙二胺光度法;pH 值,ZD-2 型自动电位滴定仪;混合液悬浮物固体质量浓度,标准质量法;DO 质量浓度,德国夸克 OX24 型溶氧仪。

## 2 试验结果和讨论

### 2.1 进水 pH 值对硝基苯降解的影响

在缺氧反硝化的过程中,pH 值对反硝化有一定的影响<sup>[10]</sup>。本试验利用由 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 配制成的 pH 缓冲溶液来调节进水的 pH 值,并进行了不同进水 pH 值条件下硝基苯缺氧反硝化去除率的试验,结果如图 1 所示。

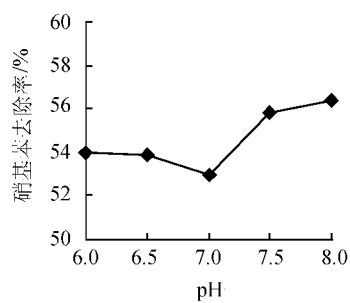


图 1 水力停留时间为 8h 时不同 pH 值条件下硝基苯缺氧反硝化去除率

从图 1 可以看出,pH 值对硝基苯缺氧反硝化有一定的影响,但影响很小,最大去除率和最小去除率之差仅为 3.4%。由此可以看出,6.0~8.0 范围内的 pH 值对硝基苯的缺氧反硝化无显著影响。因此,后续试验将 pH 值维持在此范围之内。

### 2.2 最佳 *w* 值的确定

试验进水硝基苯质量浓度为 40 mg/L,其理论 COD 质量浓度约为 75.44 mg/L(1 mg/L 的硝基苯相当于 1.886 mg/L 的理论 COD),水力停留时间为 48 h,按不同的 *w* 值投加 KNO<sub>3</sub>,逐步缩小 *w* 值的范围,最终选取本试验所采用的最佳 *w* 值。由于在污泥培养驯化阶段就确定最佳 *w* 值小于 1,所以首先分别采用 0.7、0.5、0.3、0.2 和 0.1 的 *w* 值进行硝基苯缺氧反硝化降解试验(称为试验 1),以确定最佳 *w* 值的大致范围。试验出水结果见表 1。

表 1 不同 *w* 值条件下硝基苯缺氧反硝化降解效果(试验 1)

<i>w</i>	$\rho(\text{硝基苯}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{苯胺类}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3^- \text{-N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_2^- \text{-N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率/%
0.7	9.47	2.83	0	0.76	76.3
0.5	5.63	3.22	0	0.58	85.9
0.3	3.48	2.85	0	0.73	91.3
0.2	3.05	0.01	30.99	13.49	92.8
0.1	2.75	0.50	63.90	25.83	93.1

从表 1 可以看出:当 *w* 小于 0.2 时,硝基苯去除率增加很小,但是出水中却含有大量的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N;当 *w* 大于 0.3 时,由于 NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N 不足,使得硝基苯去除率降低。由此可知,硝基苯缺氧反硝化的最佳 *w* 值应在 0.2~0.3 之间。

为了寻求精度更高的最佳 *w* 值,又分别采用 0.28、0.26、0.24 和 0.22 的 *w* 值进行硝基苯缺氧反硝化降解试验(称为试验 2),试验出水结果见表 2。

表 2 不同 *w* 条件下硝基苯缺氧反硝化降解效果(试验 2)

<i>w</i>	$\rho(\text{硝基苯}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{苯胺类}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3^- \text{-N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_2^- \text{-N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率/%
0.28	3.43	2.09	0	0.57	91.4
0.26	3.37	1.92	0	0.51	91.6
0.24	3.14	1.34	0	0.52	92.2
0.22	2.96	0.01	0	3.26	92.6

从表 2 可以看出:当 *w* 为 0.22 时,硝基苯去除率增加很小,但是却出现 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的积累;当 *w* 小于 0.24 时,由于 NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N 不足,使得硝基苯去除率降低。因此,硝基苯缺氧反硝化的最佳 *w* 值应在 0.22~0.24 之间。此后试验中的最佳 *w* 值统一取值为 0.23。

### 2.3 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度对硝基苯反硝化的影响

试验进水硝基苯质量浓度为 40 mg/L,利用最佳的 *w* 值 0.23,保持 NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度 328 mg/L 不变,采用 I、II、III 3 种不同的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-

N 质量浓度的组合(I 表示  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度分别为 328 mg/L 和 0; II 表示  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度分别为 164 mg/L 和 164 mg/L; III 表示  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度分别为 0 和 328 mg/L)来研究  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度对硝基苯反硝化的影响(试验中  $\text{NO}_3^-$ -N 来自于投加的  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ -N 来自于投加的  $\text{NaNO}_2$ )。试验出水结果如图 2 和图 3 所示。

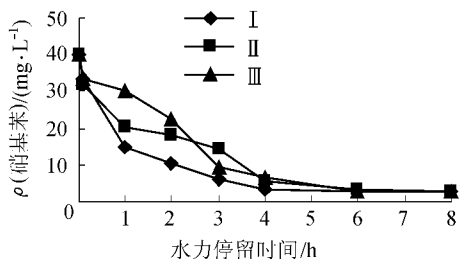


图 2 不同  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度组合下硝基苯缺氧反硝化降解曲线

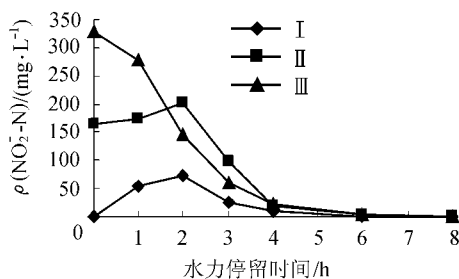


图 3 不同  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度组合下  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度变化曲线

对照图 2 和图 3 可知:II 中  $\text{NO}_2^-$ -N 的初始质量浓度为 164 mg/L,在 0~2 h 之间  $\text{NO}_2^-$ -N 的质量浓度在逐渐增加,2 h 时  $\text{NO}_2^-$ -N 的质量浓度达到最大,2 h 后  $\text{NO}_2^-$ -N 的质量浓度又逐渐减小,而硝基苯的降解速率在 1~2 h 之间却开始减小,在 2~4 h 之间才逐渐增至最大,此后又逐渐减小。III 中  $\text{NO}_2^-$ -N 的初始质量浓度最大,而硝基苯降解速率比 I 和 II 中的都要小,但在 1~3 h 之间,随着  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度的减小,硝基苯的降解速率越来越快,此后又逐渐减小。即:II 在  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度逐渐增至最大到逐渐减小与 III 在  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度由最大到逐渐减小的过程中,都出现了硝基苯降解速率由小变大,最后逐渐减小的现象。而 I 在  $\text{NO}_2^-$ -N 质量浓度增至最大又逐渐减小的过程中,硝基苯的降解现象却与 II 和 III 不同。I 中硝基苯经过 0~1 h 之间的快速降解之后,在 1~4 h 之间几乎以匀速降解,4 h 之后其降解速率才慢慢减小。这表明污泥只对高质量浓度的  $\text{NO}_2^-$ -N 有短期的适应过程。在污泥适应高质量浓度  $\text{NO}_2^-$ -N 的过程中,硝基苯的降解速率在变小;当污泥适应了高质量浓度的  $\text{NO}_2^-$ -N 后,硝基苯的降解速

率就会增大。而此后由于反应器中电子受体不足,硝基苯的降解速率就开始减小,最终将趋于平缓。但是 8 h 后 I、II、III 中剩余的硝基苯质量浓度相差很小。这说明  $\text{NO}_2^-$ -N 对硝基苯的去除效果并没有明显的影响。

## 2.4 不同进水质量浓度硝基苯的缺氧降解

试验中硝基苯进水质量浓度分别为 20 mg/L、60 mg/L 和 100 mg/L。硝基苯废水的降解情况如图 4 所示,硝基苯降解过程中产生的苯胺类变化情况如图 5 所示。

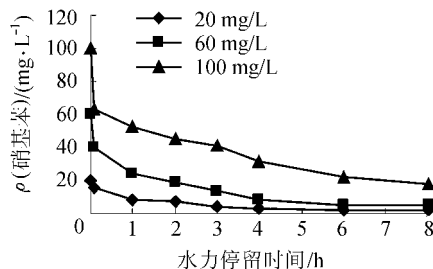


图 4 不同进水质量浓度硝基苯的缺氧反硝化降解曲线

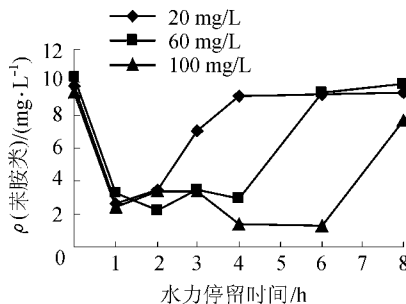


图 5 不同进水质量浓度硝基苯降解过程中苯胺类变化曲线

从图 4 可以看出:在反应的初始阶段,硝基苯的质量浓度下降很快。这是由于污泥的吸附造成的。

当硝基苯进水质量浓度为 100 mg/L 时,8 h 后剩余硝基苯质量浓度相对较高,为 17.48 mg/L,这说明硝基苯对污泥具有一定的毒性和抑制作用;而此时电子受体只剩下  $\text{NO}_2^-$ -N,其质量浓度为 1.2 mg/L,这说明污泥活性受到一定的抑制后,它会利用废水中的电子受体优先降解硝基苯反硝化过程中产生的中间产物,从而消耗废水中的电子受体  $\text{NO}_x^-$ -N。

以硝基苯进水质量浓度 60 mg/L 为例,8 h 后废水中硝基苯的剩余质量浓度为 4.94 mg/L,因降解而去除的硝基苯为 55.06 mg/L。 $\text{NO}_3^-$ -N 的剩余质量浓度为 0, $\text{NO}_2^-$ -N 的剩余质量浓度为 0.04 mg/L,可忽略不计。因此,消耗的  $\text{NO}_3^-$ -N 总量约为 492 mg/L。从理论上讲,分解 1 mg 的有机物(COD)需要 0.35 mg 的  $\text{NO}_3^-$ -N 来提供化合态的氧。而 55.06 mg/L 的硝基苯相当于  $55.06 \text{ mg/L} \times 1.886 = 103.84 \text{ mg/L}$  的可降解 COD,因此  $\text{NO}_3^-$ -N 的理论需求量(下转第 85 页)

e. 神农山园区。神农山园区地处丹河西部,属独立的岩溶地下水子系统,由于缺少了 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子的淋滤作用,使得该区岩溶地下水基本呈天然状态,水质较好,水的硬度、矿化度一般,水化学类型与云台山园区相同。

## 4 结 语

云台山世界地质公园位于焦作市岩溶地下水的直接补给区,保护其水资源的重要性不言而喻。但是,随着旅游观光人数的不断增加,游船、游客、宾馆、饭店等人为的生活污水垃圾成为岩溶水的潜在污染源,而且由于地理位置的原因,整个公园的地表水受上游地区工业废水及生活污水的影响已经出现被污染现象。

笔者认为,保护云台山世界地质公园的水资源,可采取以下几点措施:①旅游项目建设申报必须严格执行环境评估制度,要有污水集中处理、垃圾收集和处置等完善的环保基础设施,禁止开发有可能对水资源造成污染的旅游项目;②禁止在旅游区内建

(上接第66页)为 $103.84 \text{ mg/L} \times 0.35 = 36.34 \text{ mg/L}$ 。实际上,消耗的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 总量约为 $492 \text{ mg/L}$ ,远远大于 $36.34 \text{ mg/L}$ ,多余的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 用于同化反硝化合成反硝化菌的自身细胞组织。

从图5可以看出,初始阶段反应器中有少量剩余的苯胺类。由于苯胺类很难被厌氧分解<sup>[4]</sup>(缺氧条件下能否分解还不清楚),试验中苯胺类的降解可能是通过反硝化去除的。在初始阶段 $\text{NO}_x^- \text{-N}$ 充足的情况下,苯胺类的质量浓度会迅速下降,而在硝基苯降解的后期,苯胺类的质量浓度又会上升,而且质量浓度变化很不稳定。出现这些现象的原因还不清楚,有待进一步研究。

## 3 结 论

a. 缺氧反硝化降解硝基苯是可行的。当 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 质量浓度较高且 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 充足时,污泥对 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 有个短暂的适应过程,但是 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 并不影响硝基苯的去除效果。

b. 6.0~8.0范围内的pH值对硝基苯的缺氧反硝化无显著影响。

c. 在硝基苯质量浓度不超过 $60 \text{ mg/L}$ 、 $w$ 约为0.23的情况下,硝基苯能得到有效降解,并且出水中几乎不含 $\text{NO}_x^- \text{-N}$ 。

## 参考文献:

[1] 钱易. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原

设饭店、宾馆等,确保自然山水风光不人为破坏;③为水上旅游项目严格配备环保设施,避免污染源;④加强对各园区上游来水的水质监控,发现问题及时处理。此外,对整个地质公园,特别是云台山、青龙峡、峰林峡、青天河等以水体景观为主的风景区应加大环境保护宣传和执法力度,实现文明旅游、绿色旅游。

## 参考文献:

- [1] 地质矿产部岩溶地质研究所,河南省地质矿产厅第一水文地质工程地质队. 中国北方岩溶水系统典型研究:焦作地区岩溶水资源综合评价及合理开发利用[M]. 郑州:河南科学技术出版社,1993.
- [2] 翁金桃,陶友良,仝长水,等. 焦作地区岩溶发育特征与含水层划分[M]. 桂林:广西师范大学出版社,1989:55-69.
- [3] 于浩然. 中国北方岩溶基本特征及主要规律[C]//中国地质学会岩溶地质专业委员会. 中国北方岩溶和岩溶水研究. 桂林:广西师范大学出版社,1993:1-8.

(收稿日期:2008-06-27 编辑:彭桃英)

理[M]. 北京:中国环境科学出版社,2000.

- [2] 王连生. 环境健康化学[M]. 北京:科学出版社,1994:85-113.
- [3] NISHINE S F, SPAIN J C. Degradation of nitrobenzene by a *Pseudomonas pseudoalcaligenes*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(8):2520-2525.
- [4] 张波,孙剑辉,王璠,等. 厌氧折流板反应器处理硝基苯废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2006(4):136-138.
- [5] 李咏梅,顾国维,赵建夫. 焦化废水中几种含氮杂环化合物缺氧降解机理[J]. 同济大学学报:自然科学版,2001,29(6):720-723.
- [6] 申海虹,顾国维,李咏梅. 缺氧反硝化去除难降解杂环化合物吡啶研究[J]. 上海环境科学,2001,20(11):530-533.
- [7] ALVAREZ P J, VOGEL T M. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing condition[J]. Wat Sci Technol, 1995, 31(1):15-28.
- [8] LEMON L A, BARBARO J R, BARKER J F. Biotransformation of BTEX under anaerobic denitrifying conditions[J]. Evaluation of Field Observation, 1989, 10:213-217.
- [9] HEIDER J, SPORMSNN A, WIDDEL F, et al. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999, 22:459-473.
- [10] 徐亚同. pH值、温度对反硝化的影响[J]. 中国环境科学,1994,14(4):308-313.

(收稿日期:2007-10-10 编辑:陈吉平)