

利用生物制氢废液制取絮凝剂及除污效能

董双石, 王爱杰, 任南琪, 马放, 周丹丹

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 以发酵法生物制氢反应器排放的废液为培养基, 考察了复合型高效产絮菌 $F_2 - F_6$ 制取生物絮凝剂 (BF) 的最佳发酵条件。试验结果表明, 在初始 pH 值为 7.0、发酵周期为 21 h、摇床转速为 140 r/min、发酵温度为 30℃、制氢废液不灭菌的条件下, 制取的 BF 对高岭土的最大絮凝率 > 93.0%。同时, 考察了制取的 BF 对生活污水、墨汁废水和高浓度中药废水的净化效果, 结果表明对浊度、色度和有机物的去除率分别达到 98.7%、96.9% 和 62.6%。

关键词: 废水处理; 生物絮凝剂; 复合型产絮菌; 发酵

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2006)01-0018-04

Production of Bio-flocculant with Effluent from Bio-hydrogen-producing Reactor and Its Pollutants Removal Efficiency

DONG Shuang-shi, WANG Ai-jie, REN Nan-qi, MA Fang, ZHOU Dan-dan

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The compound bio-flocculants-producing bacteria, named $F_2 - F_6$, was adopted to investigate the optimum fermentation conditions using the effluent from bio-hydrogen-producing reactor as culture substrate. The experimental results indicate that the optimum fermentation conditions are as follows: initial pH of 7.0, fermentation time of 21 h, rotation speed of 140 r/min, temperature of 30℃ and no sterilization of the culture. Under these conditions, the maximum flocculation rate of the bio-flocculants (BF) produced is over 93.0%. It is also found that the bio-flocculants have high capacity of turbidity-removal, color-removal and organic-removal when the BF are employed to treat domestic wastewater, black ink wastewater and Chinese medicine wastewater respectively.

Key words: wastewater treatment; bio-flocculants; compound bio-flocculants-producing bacteria; fermentation

生物絮凝剂 (BF) 是利用微生物技术, 通过细菌、真菌等微生物发酵、提取、精制而得到的制剂, 在水和废水处理领域中被认为是具有生物分解性和安全性的新型、高效、无毒、无二次污染的处理剂或前处理剂^[1,2]。目前国内外对 BF 的研究基本上停留

在小试阶段, 且所用培养基比较昂贵, 限制了 BF 的大规模应用和产业化。笔者以发酵法生物制氢反应器^[3]排放的废液作为产絮菌的底物制取生物絮凝剂, 旨在降低 BF 的生产成本, 为工业化生产打下良好的基础, 并实现真正意义的生物清洁生产。

基金项目: 黑龙江省科技攻关项目 (GB02C02-02); 黑龙江省青年科学基金资助项目 (QC01C04)

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

产絮菌来源

采用高效复合型 BF 产生菌 $F_2 - F_6$ [4]。

种子培养基

蒸馏水: 1 000 mL; 葡萄糖: 10 g; K_2HPO_4 : 0.4 g; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$: 0.2 g; 尿素: 0.5 g; KH_2PO_4 : 0.4 g; NaCl: 0.1 g; 酵母膏: 0.5 g; pH 值为 7.5, 112 下灭菌 30 min。

发酵培养基

采用实验室发酵法生物制氢反应器排放的废液 (COD = 4 000 ~ 6 000 mg/L) 作为制取絮凝剂的替代培养基, 且不灭菌。

1.2 试验方法

发酵条件的确定

先将单独培养的 F_2 和 F_6 从固体斜面各一管接入 500 mL 种子培养基, 在 30、140 r/min 下扩培 1 d 后, 以 10% 接种率接入 200 mL 发酵培养基。通过烧杯试验测定菌液的絮凝率, 以此来确定发酵初始 pH 值、发酵时间、温度以及摇床转速等条件。

絮凝试验

在烧杯中加入 5 g/L 高岭土悬浊液 1 000 mL, 加入一定量的发酵液和一定量 0.2 mol/L 的 $AlCl_3$ 水溶液; 对照中只加入等量的 $AlCl_3$ 水溶液。采用六联混凝搅拌机 (160 r/min 快搅 40 s, 35 r/min 慢搅 180 s, 静沉 20 min), 分别测定上清液的 OD_{550} 值以确定发酵液的絮凝活性。

$$\text{絮凝率}(\%) = (A - B) / A \times 100\%$$

其中 A 表示对照组上清液的 OD_{550} 值, B 表示加入发酵液絮凝之后上清液的 OD_{550} 值。

废水处理试验

以制备的 BF 与 $AlCl_3$ 结合处理生活污水、墨汁废水和制药废水, 采用六联混凝搅拌机, 分别测定上清液的 OD_{550} 、COD 和色度, 考察 BF 对废水的絮凝能力、脱色能力和有机物去除能力。

1.3 分析项目与测试方法

吸光度: 721 分光光度计; 色度: 色度仪; pH 值: pH 计; COD: 化学需氧量速测仪。

2 结果与讨论

2.1 发酵条件的确定

2.1.1 初始 pH 值

pH 值会影响酶的活性、细菌对基质的利用速率

和细胞的结构, 从而影响细菌的生长和产物的合成 [5]。过高或过低的 pH 值不仅会影响生物絮凝剂的合成, 而且会增加成本。在试验中, 调解发酵培养基的初始 pH 值分别为 5.0、6.0、6.5、7.0 和 7.5, 在摇床转速为 140 r/min、温度为 30 条件下培养 24 h, 考察试验初始 pH 值对细菌絮凝的影响, 试验结果见图 1。

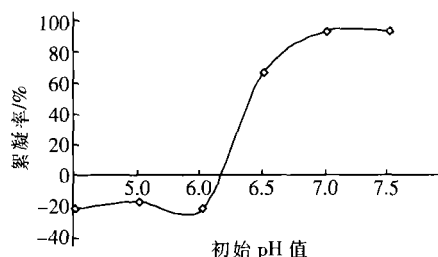


图 1 初始 pH 值对絮凝效果的影响

Fig 1 Effect of original pH on flocculation

由图 1 可知, 接入的复合型产絮菌 $F_2 - F_6$ 在 pH 值 < 6.0 时不能产絮, pH 为 7.0 时产絮效果较好。pH 值为 7.0 时的絮凝效果与 pH 值为 7.5 时基本一致, 从经济性角度出发, 确定初始 pH 值为 7.0。

2.1.2 发酵时间

调节发酵培养基初始 pH 值至 7.0, 接入扩培的复合型产絮菌 $F_2 - F_6$ 后发酵, 在摇床转速为 140 r/min、温度为 30 条件下, 每隔 3 h 测定一次絮凝率, 24 h 后每隔 12 h 测定一次。试验结果见图 2。

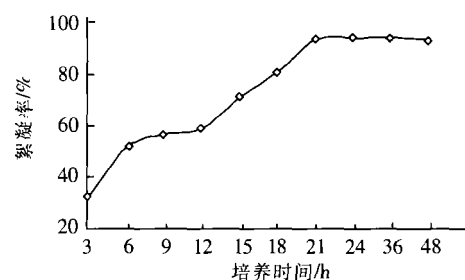


图 2 絮凝率随培养时间的变化

Fig 2 Variation of flocculation rate with culture time

由图 2 可知, 絮凝率在 0 ~ 21 h 期间随着时间的推移而不断增加, 21 h 时达到最大; 在 21 ~ 48 h 期间则保持稳定。表明细菌向胞外分泌的絮凝物质在培养 21 h 后, 不随时间的延长而被利用。因此发酵周期确定为 21 h。

2.1.3 摇床转速

摇床转速主要影响发酵液中的 DO 浓度。过低的转速会降低 DO 值, 菌体得不到充足的氧而降低

细菌向胞外分泌的絮凝物质的能力;过高的转速又会带来能源的浪费,增加成本。在摇床转速为 140 r/min、温度为 30 条件下发酵 21 h 后,考察了摇床转速在 100 ~ 180 r/min 时对絮凝率的影响。试验结果见图 3。

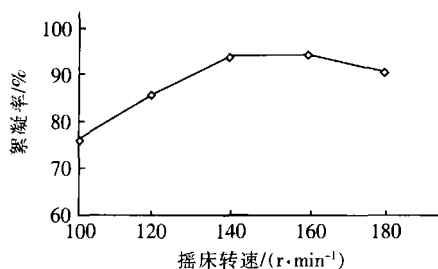


图 3 摇床转速对絮凝率的影响

Fig 3 Effect of rotation speed on flocculation

由图 3 可知,摇床转速在 100 ~ 160 r/min 时,絮凝率随摇床转速增加而升高,转速为 140 r/min 时的絮凝效果较 160 r/min 的略高。当转速进一步加大时絮凝率反而降低,说明过量通气不利于絮凝性物质的形成。因此摇床转速采用 140 r/min。

2.1.4 发酵温度

在发酵初始 pH 值为 7.0、摇床转速 140 r/min、发酵时间为 21 h 条件下,考察发酵液絮凝率随温度的变化情况。试验结果见图 4。

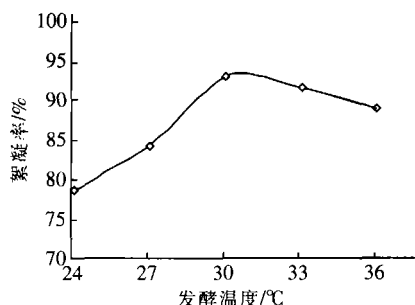


图 4 发酵温度对絮凝效果的影响

Fig 4 Effect of fermentation temperature on flocculation

由图 4 可知,温度的变化对絮凝率也有较大的影响。在 30 时的絮凝率最高,达到 93.1%,而高于或低于此温度时,絮凝率都会明显下降,说明絮凝性物质的产生与细菌的生长状况存在一定的联系。因此,发酵温度设定为 30。

2.2 BF 对废(污)水的处理效果

2.2.1 对生活污水的絮凝

试验用水取自哈工大职工小区生活污水, pH 值为 6.6, $OD_{550} = 0.392$ 。取 500 mL 水样,对比不同

BF 和 $AlCl_3$ (0.2 mol/L) 投加量对除浊率的影响。试验结果见图 5。

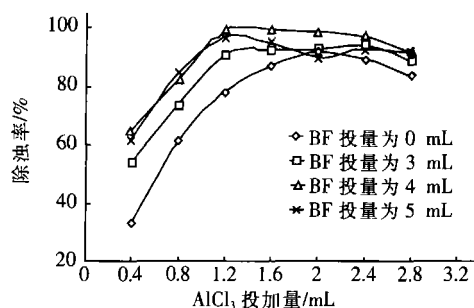


图 5 BF 和 $AlCl_3$ 投加量对除浊率的影响

Fig 5 Effect of BF and $AlCl_3$ dosage on turbidity removal rate

从图 5 可以看出,单独投加 $AlCl_3$ 时需 2.0 mL 才能达到最高的除浊效果;而复合投加时,BF 投量为 4 mL、 $AlCl_3$ 投量为 1.2 mL 时便可以实现高达 98.7% 的除浊率,上清液 OD_{550} 值降到了 0.005。

2.2.2 对墨汁废水的脱色

墨汁废水是由纯墨汁加自来水稀释而成,稀释一倍后色度为 310 PCU, $OD_{550} = 0.193$ 。取 1 000 mL 水样,对比不同 BF 和 $AlCl_3$ (0.2 mol/L) 投加量对脱色率的影响。

试验结果见图 6。

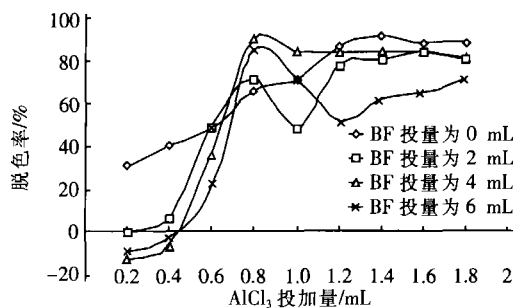


图 6 BF 和 $AlCl_3$ 投加量对脱色率的影响

Fig 6 Effect of BF and $AlCl_3$ dosage on color removal rate

从图 6 可以看出,在 BF 投加量为 4 mL、 $AlCl_3$ 投加量为 0.8 mL 时脱色率高达 90.3%,上清液色度达到 30 PCU (稀释一倍后)。同时测得对浊度的去除率也高达 96.9%。

2.2.3 对高浓度中药废水中有机物的去除

试验用水取自哈尔滨市第二中药厂集水井的中药废水, COD 为 15 800 mg/L, pH 为 4.6。取 500 mL 水样,投加 2.5 mL $AlCl_3$,考察了不同 BF 投量对

COD 去除率的影响。结果见图 7。

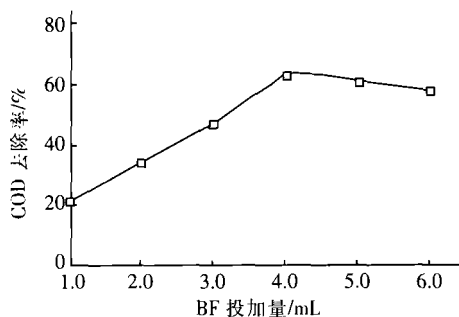


图 7 BF 投量对 COD 去除率的影响

Fig 7 Effect of BF dosage on COD removal rate

从图 7 可以看出,BF 投量为 4 mL 时,COD 去除率达到 62.6%,浊度去除率为 81.3%,色度去除率为 84.6%,达到了预处理的效果。

另外,在试验中还发现,BF 和 $AlCl_3$ 复合投加时,在快速搅拌阶段就很快形成絮体,慢速搅拌时沉降迅速。而且絮体总要比单独投加 $AlCl_3$ 密实稳定,对外界抗干扰能力强,形成絮体不易再次返回到上清液中。

3 结论

复合型产絮菌 $F_2 - F_6$ 可以利用未灭菌的生物制氢废液作为发酵培养基,在最佳发酵条件(初始 pH 值为 7.0,发酵周期为 21 h,摇床转速为 140 r/min,发酵温度为 30)下对高岭土悬浊液的絮凝率 >93.0%,降低了生产微生物絮凝剂的成本,为大规模生产 BF 打下了良好的基础。

制取的 BF 对典型的污/废水有良好的净化效果。在最佳投量条件下,BF 对生活污水的除浊率达到 98.7%,对墨汁废水的脱色率达到 96.9%,对高浓度中药废水(COD 浓度为 15 800 mg/L)的有机物去除率达到 62.6%。

制取的 BF 与无机的 $AlCl_3$ 复合投加处理废水时,絮体形成快,沉降后稳定,不仅有更好的处理效果,而且大大减少了 $AlCl_3$ 的投量。

参考文献:

- [1] 张彤,朱怀兰,林哲.微生物絮凝剂的研究与应用进展[J].应用与环境生物学报,1996,1(2):95-105
- [2] 江锋,黄晓武,胡勇有.胞外生物高聚物絮凝剂的研究进展(上)[J].给水排水,2002,28(8):83-89
- [3] 任南琪,王宝贞,马放.厌氧活性污泥工艺生物发酵产氢能力研究[J].中国环境科学,1995,15(6):401-406
- [4] 马放,李淑更,金文标.微生物絮凝剂的研究现状及发展趋势[J].工业用水与废水,2002,33(1):7-10
- [5] 储炬,李友荣.现代工业发酵调控学[M].北京:化学工业出版社,2002

作者简介:董双石(1980-),男,辽宁鞍山人,硕士研究生,研究方向为复合型微生物絮凝剂开发与应用研究。

电话:(0451)86283805

E-mail:s_s_dong@sina.com

收稿日期:2005-08-17

· 书讯 ·

氧化沟污水处理技术及工程实例

ISBN 7-5025-7511-1,区岳州、胡勇有 编著,16开,

化学工业出版社 2005年 9月出版发行,30.00元

本书从技术原理和应用实例两方面出发,结合近年来氧化沟处理技术的研究进展和成果,详细地论述了氧化沟处理工艺的类型、技术特点、工艺条件、主要构筑物和设备、工程运行情况以及技术经济分析,同时重点总结了氧化沟技术在我国的实际应用范例,有助于推动氧化沟技术在我国推广应用。

本书具有较强的实用性和可操作性,可供环境工程及市政给水排水工程领域的工程技术人员、科研人员及管理人员参考,也可供高等院校相关专业的师生参阅。