

豆制品废水生物处理的研究与应用进展

陈洪斌¹ 高廷耀² 唐贤春²

(1. 天津大港油田博士后工作站 ,天津 300280 ; 2. 同济大学环境科学与工程学院 ,上海 200092)

摘 要 : 本文讨论了豆制品废水的厌氧、好氧处理 ,着重分析了该类废水的各种厌氧处理工艺效果和微生物生态学特点 ,适当介绍了豆制品废水污染物的资源化研究进展 ,指出豆制品废水处理的发展趋势。

关键词 : 豆制品废水 ; 厌氧与好氧处理 ; 资源化

中图分类号 :X703 .S216.4 文献标识码 :A 文章编号 :1000 - 1166(2000)03 - 0013 - 04

Study and Application Progress on Soybean Wastewater Biotreatment /GHEN Hong-bin ,GAO Ting-yao ,TANG Xian-chun(Environmental Engineering College of Tongji University ,Shanghai 200092 ,P. R. China)

Abstract : The anaerobic and aerobic biotreatment of soybean wastewater are discussed in this article. The emphasis are put on the effects of different anaerobic processes and their microbioecological characteristics. The research and application progress on reuse of soybean wastewater is introduced. And the tendency of soybean wastewater treatment is proposed.

Keywords : soybean wastewater ; biotreatment

1 豆制品废水的来源、组成和性质

豆制品废水是一种典型的高浓度有机废水 ,是大豆在浸泡、制浆等加工过程中产生

的。一般每加工 1 t 大豆可产生废水 7 ~ 10 m³。以某豆制品厂排放的未经处理的废水为例 ,其水质组成见表^[1]。

豆制品废水的特点有 :

表 1 豆制品废水的组成 (单位 :mg · L⁻¹)

pH	℃	COD _{cr}	BOD ₅	R	SS	TKN	NH ₄ ⁺ -N	蛋白质	PO ₄ ³⁻ -P	VFA
3.5 ~ 5.0	40 ~ 55	11 174 ~ 19 624	7 432 ~ 11 315	0.6 ~ 0.7	700 ~ 1 670	376 ~ 1 067	25 ~ 72	4 000 ~ 5 000	8 ~ 26	210 ~ 335

(1)废水的排放相对集中 ,有机物浓度高 ,对环境的污染严重。豆制品废水的 COD_{cr}一般在 10 000 mg · L⁻¹以上 ,有时高达 20 000 mg · L⁻¹ ,BOD₅ 可达 8 000 mg · L⁻¹以上。以 80 年代上海为例 ,每年排入水体的 BOD₅ 达 3 000 t 以上 ,严重污染了受纳水体^[2,3]。此外 ,豆制品废水的 N、P 含量高 ,未经处理排放会导致水体的富营养化。

(2)豆制品废水适宜于生物方法处理。其污染物大都是可降解的有机物 ,可生化性

达到 0.6 ~ 0.7 ;废水的 C : N : P 平均为 100 : 4.7 : 0.2 ,适合微生物的生长 ;除 pH 较低外 ,豆制品废水的有毒有害物质很少。

对于豆制品废水的处理 ,国外从 60 年代开始研究并应用于工程实践^[4~9] ;国内 70 年代以来也进行了广泛而深入的研究 ,已有工程投产运行^[10~21]。其中研究和应用最多的是厌氧生物处理工艺 ,其次是好氧处理 ,豆制品废水中的污染物资源化回收与利用也有一定的研究。

2 豆制品废水的厌氧生物处理

利用厌氧微生物降解豆制品废水的污染

物回收生物能是经济可行的。70年代以来,一系列新型高效厌氧消化器的开发应用,尤其在豆制品废水处理中的应用,使污染物的去除效果大大提高,并可回收大量的生物能,不仅如此,豆制品废水厌氧生物处理的微生物生态学研究也有很大进展。

2.1 各种厌氧生物处理工艺对豆制品废水的处理效果

常用于豆制品废水处理的厌氧生物处理工艺有:厌氧滤床(AF)、厌氧流化床(AFB)、

上流式厌氧污泥床(UASB)、折流板反应器(ABR)、两相厌氧处理工艺等。

(1) AF 工艺: AF 处理豆制品废水的填料主要采用软性和半软性材料,处理规模变化大,对豆制品废水具良好的去除效果(见表 2)。有研究指出,采用半软性的盾式填料在处理过程中不易堵塞,生物膜均匀,处理效果优于软性填料^[10]。

(2) AFB 中温条件下, AFB 处理豆制品废水的最大去除负荷率达 $18.0 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$,

表 2 AF 处理豆制品废水的效果

规模	HRT /h	温度 /℃	COD 容积负荷 /g·L ⁻¹ d ⁻¹	COD _{cr} /mg·L ⁻¹			产气率 /m ³ ·m ⁻³ d ⁻¹	COD 去除产气率 /L·g ⁻¹	CH ₄ 含量 /%
				进水	出水	去除率/%			
小试	16.5	35±1	14.5	9 987	1 767	82.3	—	0.31	63.4
中试	43.2	30~32	11.1	20 320	4 395	78.4	5.11	0.35	60.0

当 COD 负荷率保持于 $10.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ 时, COD 的去除效果最好, 达 90% 以上。该工艺对污染物的降解彻底, SS 的去除率高, 抗 pH 冲击能力强, 产气率高^[11]。

(3) UASB^[12~14] 这种工艺处理豆制品废水时启动过程快, 易于形成颗粒化的活性污泥, 稳定运行时, COD 去除率保持在 80% 的最大容积负荷率达 $20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, 产气率达到 $10.6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, 生产性规模运行时, 在 HRT 2 d, 温度 30~32℃ 条件下, 容积负荷率可达 $5.5 \sim 7.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, COD 的总去除率达 97.5%, 其抗冲击负荷和低 pH 的能力也很强。UASB 处理豆制品废水有处理效率高、三相分离效果好、污泥沉降性好的优点。

(4) ABR^[1]: 笔者利用 ABR 处理豆制品废水表明, 启动 45 d 后, 反应器约有 30% 的活性污泥颗粒化, COD 去除率和产气效率良好, 稳定运行时, COD 容积负荷率可达 $14.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, COD 去除率达 80% 以上, 系统的容积产气率最高为 $10.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ 。ABR 对低 pH 和冲击负荷的缓冲能力强。当进水 COD 负荷率低时, 各区段形成多级发酵的特点, 而进水 COD 负荷率高时则表现出自然的两相发酵规律。

(5) 两相厌氧发酵工艺^[15, 16]: 采用两相厌氧发酵工艺处理豆制品废水的研究表明, 废水经过产酸器, HRT 为 3 h, 大部分有机物降解成中间产物, VFA 从 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $2\,000 \sim 3\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 出水进入产甲烷器, 不同产甲烷反应器的处理效果有所变化。以 UASB 为例, COD 容积负荷率为 $10.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, HRT 为 28 h 时, COD 的去除率可保持在 90%。

此外, 多级厌氧消化工艺小试处理豆制品废水也有一定的去除效果^[17]。

2.2 豆制品废水厌氧处理的微生物生态学特点

厌氧反应器内微生物和豆制品废水组成了一个十分复杂的生态系统, 其中微生物由多种兼性或专性厌氧细菌组成, 它们按生理功能的不同分成多个微生物群落(简称菌群)。废水处理过程中, 几类主要菌群表现出以下特点^[1, 18]:

(1) 种类多、数量大, 形成良好的共代谢链和互营共生的生态关系, 整个处理系统的污染物去除能力强。酵解细菌群种类繁多, 是降解污染物的第一个成员。刘聿太等从豆制品废水发酵液中分离到一株新菌种——产

红螺旋体 ,是发酵液中的优势酵解细菌。酵解细菌群是反应器内的绝对优势菌群 ,数量庞大 ,高负荷运行时 ,每克活性污泥的菌数可达 10^{12} 个。产氢产乙酸细菌群是豆制品废水污染物去除的重要中间成员 ,稳定运行时 ,每克活性污泥的菌数可达 $10^9 \sim 10^{10}$ 个。产甲烷细菌群是污染物降解的最后成员 ,生长和代谢的速度慢 ,是厌氧生物处理的限制因子。优势菌有索氏甲烷丝菌、马氏甲烷八叠球菌、甲酸甲烷杆菌和亨氏甲烷螺菌等。稳定运行时 ,每克活性污泥中的菌数 $10^8 \sim 10^9$ 个。

同型产乙酸细菌在反应器中的数量较少 ,作用不明显 ,常不做讨论 ;硫酸盐还原细菌在反应器内也有存在 ,能分解甲酸、乙酸、 H_2 等 ,将 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 还原成 H_2S ,是产甲烷细菌的竞争者 ,当豆制品废水的 SO_4^{2-} 浓度过高时 ,会对产甲烷过程产生抑制作用。

酵解细菌群、产氢产乙酸细菌群和产甲烷细菌群在污染物的降解过程中通过代谢顺序形成了共代谢链 ,构成互惠共生的生态学关系 ,维持了反应器内生态系统的平衡 ,保证反应器的稳定运行。三类菌群一定的数量比例有利于反应器内形成良好的去除能力和抗冲击负荷的能力。当进水的 COD 负荷过高或冲击负荷过大时 ,酵解细菌群将过量生长 ,菌群间的数量平衡被打破 ,代谢中产物如丙酸积累 ,整个处理系统的平衡被破坏 ,污染物的去除效果将降低甚至丧失。

(2) 颗粒化污泥的形成是各类细菌群在处理系统空间分布的合理形式 ,是厌氧处理过程中各类细菌群混合生长形成的致密或松散的圆球状或不规则形状的、具很强产甲烷活性的污泥集合体。其理化性质见表 3。

在颗粒污泥表面和内部 ,三类菌群交错

表 3 颗粒污泥的理化性质

密度 / $g \cdot cm^{-3}$	SVI / $ml \cdot g^{-1}$	VSS SS	粒径 / mm	比底物降解率 / $gCOD \cdot gVSS^{-1}d^{-1}$	比甲烷产率 / $mlCH_4 \cdot gVSS^{-1}d^{-1}$
1.04 ~ 1.06	15 ~ 50	0.6 ~ 0.8	0.5 ~ 3.5	2.73	811.2

生长组成了十分复杂的菌丛结构 ,产甲烷菌和非产甲烷细菌的空间距离小 ,代谢中间产物和 H_2 的种间转移速度快 ,这种颗粒化结构的形成使三类菌群在空间的分布得到合理配置 ,有利用菌群间的协同代谢 ,是反应器高效率去除污染物的基础。而豆制品废水厌氧处理过程易于形成这种厌氧颗粒化污泥。

此外 ,颗粒化污泥具有良好的沉降性能 ,有利于反应器内的固液分离和防止跑泥现象的发生 ;反应器内的污泥浓度增大 ,有利于反应的稳态运行 ,抗冲击的能力增强。

3 豆制品废水的好氧处理和厌氧—好氧结合处理

3.1 好氧处理

好氧生物处理对污染物的去除相当彻底 ,有研究指出^[19] ,好氧方法如 AB 法对豆制品废水的处理效果良好 ;A 段的 COD 负荷率

$2.0 kg \cdot m^{-3}d^{-1}$ 左右 ,HRT 6.0 h ,B 段则分别为 $0.3 kg \cdot m^{-3}d^{-1}$ 和 8.0 h ,进水 COD_{cr} 浓度是 $6\,000 \sim 7\,000 mg \cdot L^{-1}$,出水可低于 $200 mg \cdot L^{-1}$ 。目前 ,上海有的小型豆制品厂利用膜生物反应器(MBR)好氧处理此类废水 ,总 HRT 为 24 h ,处理后的出水 SS 小于 $10 mg \cdot L^{-1}$, COD_{cr} 小于 $30 mg \cdot L^{-1}$, NH_4^+-N 完全硝化。每吨豆制品废水的处理费用为 3 ~ 4 元。

3.2 厌氧—好氧结合处理

采用厌氧与好氧处理相结合的工艺 ,废水首段经过厌氧发酵 ,绝大部分有机污染物被降解去除 ,部分难降解的大分子物质也被转化成小分子中间产物 ;厌氧出水进入好氧段 ,采用活性污泥法或氧化塘法处理 ,出水可以达到排放标准^[20] ,见表 4。

4 豆制品废水污染物的资源化与利用

厌氧法处理豆制品废水时每去除 1 kg-

COD 可获沼气 0.6 ~ 0.8 m³ ,沼气经处理后可用于发电或做普通燃气 ,从而回用生物能。

利用光合细菌(PSB)来处理豆制品废水 ,既可以去除污染物 ,又可以回收单细胞蛋白或

表 4 厌氧—好氧结合处理豆制品废水

处理 规模	厌 氧 段					工 艺 类 型	好 氧 段			总去 除率 /%
	COD 负荷 /g·L ⁻¹ d ⁻¹	COD		BOD ₅			COD 负荷 /g·L ⁻¹ d ⁻¹	COD		
		进水 /mg·L ⁻¹	去除率 /%	进水 /mg·L ⁻¹	去除率 /%			进水 /mg·L ⁻¹	去除率 /%	
小试	——	12 255	94.7	7 389	93.8	菌藻塘 + 水葫芦塘	—	622	88.9	99.5
生产装置	3.04	17 511	80.0	8746	80.0	曝气池 + 二沉池	2.56	3 134	96.8	99.4

H₂ 等生物能源。PSB 是一类光能自养或异养生活的细菌。利用 PSB 处理有机废水的方法称为光合细菌污泥法。该法起作用的主要是紫色非硫细菌 ,这类细菌的特点是在厌氧光照的条件下以还原性低分子有机物质如延胡索酸、丙酸、乙酸等作为供氢体进行自养生活 ,在黑暗有氧的环境能分解有机物营化能异养生活。

史家梁等人^(21 22)利用红假单胞细菌为主的光合细菌群(PSB 活性污泥)处理豆制品废水 ,效果显著。保持 PSB 处理槽内的 DO 值 0.2 ~ 1.0 mg·L⁻¹ ,容积负荷率 4.23 kgCOD·m⁻³·d⁻¹ ,HRT 2.85 d 时 ,进水的 COD_{cr} 浓度为 12 042 mg·L⁻¹ ,去除率达 98.3% ,每去除 1 kgCOD_{cr} 可产生 0.232 kgPSB 活性污泥 ,干污泥的蛋白质含量达 46% ~ 48% ,可用作动物饲料或提取单细胞蛋白 ;出水再经好氧处理后可达标排放。

刘双江^[23]利用红假单胞菌 H 菌株制成固定化细胞用于处理豆制品废水放氢。当 COD 的浓度为 7 560 ~ 12 600 mg·L⁻¹ 时 ,可稳定放氢 260 h。平均产氢率为 146.8 ~ 351.4 ml·L⁻¹·d⁻¹ ,H₂ 的含量在 60% ~ 90% ,260 h 后 COD 去除率为 62.3% ~ 78.2%。此法既可去除有机物 ,又可回收 H₂ 能源。

5 结束语

当前豆制品废水处理的理论研究和应用都有了很大发展。采用以厌氧为主、结合好氧处理的方法是使出水达到排放标准 ,降低

能耗和回收生物能的最佳方法。豆制品废水处理 后仍有较高的 N、P 浓度 ,尚待进一步探讨合理有效的处理工艺去除 N、P ,以彻底消除污染物的危害。豆制品废水的资源化和回用研究已有良好的开端 ,进一步的研究与应用将促进环境与可持续发展的统一。

参考文献：

[1] 陈洪斌 ,张国政等 . 厌氧档板反应器处理豆制品废水的研究 [J]. 中国沼气 ,1999 ,17(1) :12 - 16

[2] 卞文国 . 豆制品高浓度有机废水的处理 [J]. 上海环境科学 ,1985 4 :15 - 18

[3] 茹征微 ,彭试厚 . 豆制品废水厌氧处理研究 [J]. 上海环境科学 ,1989 8(12) :13 - 16

[4] B N Mugio ,M A Vebersax . characterization and bioconversion of great northern bean blanch effluent [J]. J. Food Sci . , 1985 40 918 - 921

[5] G Bortone ,P S. Piccinimi . A full scale upflow anaerobic filter treating pea maize and Green pea (beans) processing water . In : Fifth international symposium on anaerobic digestion . 1988 459 - 462

[6] Suishitsu . Soybean processing wastewater treatment using an anaerobic tow-phase membrane reactor [J]. Odakukenyu (Japanese) ,1991 ,14(5) 322 - 333

[7] Sudo Ryuichi . Treatment of soybean processing water by sequencing batch reactor activated sludge process [J]. Yosui to haisu (Japanese) ,1988 30(6) 556 - 561

[8] Lin Yen Huan . Treatment of wasform food industrial wastewater using a reactor packed with immobilized fungi mycelia [J]. Huan Ching Pao Hu(TaiPei) ,1987 10(2) :1 - 12

[9] Fujie Koichi ,Tago Hiroshi . Anaerobic digestion of red bean processing wastewater in a fixed bed methane fermenter [J]. Mizu Shori Gijutzu ,1988 29(12) 727 - 734

[10] 俞汉青 秦麟源等 . 盾式填料处理豆制品废水的试验研究 [J] 中国给水排水 ,1993 9(3) 14 - 17 (下转 20 页)

(上接 16 页)

- [11] 秦麟源 ,郭军 . 厌氧流化床处理豆制品废水的研究 [J]. 环境污染与防治 ,1988 (3) :7 - 10
- [12] 刘双江 ,胡纪萃 ,UASB 处理豆制品废水 [J]. 中国给水排水 ,1992 (1) :18 - 20
- [13] 杨秀山 ,周孟津 . UASB 处理豆制品废水的研究 [J]. 北京师范学院学报 ,1991 ,12 (4) :34 - 38
- [14] 杨秀山 ,周孟津 . UASB 处理豆制品废水的启动研究 [J]. 中国沼气 ,1995 ,13 (1) :12 - 14
- [15] 俞汉青 . 出水部分回流的两相厌氧消化工艺处理豆制品废水的试验研究 [J]. 太阳能学报 ,1992 ,13 (4) :321 - 326
- [16] 杨秀山 ,周孟津 . 两步厌氧消化器处理豆制品废水 [J]. 农业工程学报 ,1989 (1) :56 - 61
- [17] 梁家源 ,马克森 . 多级厌氧消化器处理豆制品废水 [J]. 生物工程学报 ,1991 ,7 (4) :365 -

371

- [18] 凌代文 ,王大稻 . 豆腐废水沼气发酵中水解性细菌群的分离与鉴定 [J]. 中国沼气 ,1988 ,6 (1) :4 - 9
- [19] 陈亮 ,朱铮 . AB 法处理豆制品废水 [J]. 上海环境科学 ,1997 ,16 (2) :19 - 21
- [20] 黄一南 ,宋跃进 . 厌氧—氧化塘系统工程处理豆制品废水 [J]. 环境污染与防治 ,1985 , (5) :33 - 36
- [21] 史家梁 ,徐亚同 . 利用光合细菌处理豆制品废水的研究 [J]. 上海环境科学 ,1987 (3) :22 - 26
- [22] 朱章玉 . 光合细菌处理豆制品废水 [J]. 上海交通大学学报 ,1985 (6) :22 - 31
- [23] 刘双江、杨惠芳等 . 固定化光合细菌处理豆制品废水产氢的研究 [J]. 环境科学 ,1995 ,16 (1) :4244