

文章编号: 1006-6780(2001)05-0044-05

微生物絮凝法处理含铬工业废水中试研究

马 军¹, 邱立平¹, 郝醒华², 陈丽春²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 黑龙江省环境保护科学研究院, 黑龙江 哈尔滨 150056)

摘 要: 以硫酸盐还原菌为生物絮凝剂探讨了处理含铬工业废水的效果。为了寻求该技术应用于工程实际的技术参数, 在小试的基础上进行了动态中试研究, 系统分析了影响处理效果的主要因素, 得出了最佳工艺条件为: pH值7.5~8.0; 水温10℃以上; 最高进水Cr⁶⁺浓度100mg/L; 活性菌浓度0.8‰~1.2‰、反应时间13~16min。并进一步尝试将絮凝理论、生化理论与水力学动态平衡理论结合起来, 推出多因子相关的絮凝反应动态模拟水质模型, 为该技术的进一步研究提供了一定的理论依据。

关键词: 微生物絮凝; 硫酸盐还原菌; 工业废水; 铬; 中试; 絮凝反应; 水质模型

中图分类号: X703 文献标识码: A

Treatment of chromium bearing wastewater by microbiological flocculation

MA Jun¹, QIU Li-ping¹, HAO Xing-hua², CHEN Li-chun²

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Heilongjiang Institute of Environment Protecting, Harbin 150056, China)

Abstract: Microbiological flocculation was evaluated for its capability to treat chromium bearing wastewater. A pilot investigation was conducted to find the process parameters for full scale operation. A model was developed for evaluating the effectiveness of microbiological flocculation from the view points of flocculation, biochemistry, and dynamic balance. The experimental results demonstrated that the optimum range for microbiological flocculation is: pH of 7.5~8.0, temperature >10℃, maximum input chromium concentration is 100mg/L, active bacterial concentration is 0.8‰~1.2‰, and reaction time is 13~16 minutes.

Key words: microbiological flocculation; industrial wastewater; chromium; pilot test; flocculating reaction; water quality model

0 前言

近年来人们对微生物的絮凝作用给予了高度的关注。由于微生物絮凝具有生物法和物化法的长处, 并具有安全、高效、价格低廉、无二次污染等特点, 成为国内外研究的热门课题^[1, 2]。电镀废水是一种对环境危害较大、处理困难的工业废水, 利用还原法和以硫酸盐还原菌为絮凝剂的微生物絮凝法相结合, 可以取得良好的处理效果^[3, 4]。为了进一步寻求可应用于工程实际的技术参数, 为工程设计提供科学依据, 在前期实验室小试和现场静态中试的基础上, 又联合进行了动态中试研究, 以考察硫酸盐还原菌在处理含铬工业废水过程中各相关因素对其絮凝反应所产生的影响, 并推求确定最佳运行工况条件。本研究将探讨单项相关因子对絮凝的影响作为重点, 并进一步研究多项因子在动态平衡过程中的相互制约作用, 以建立多元相关动态水质模型。

收稿日期: 2000-11-30

作者简介: 马军(1962-), 男, 哈尔滨工业大学教授, 博士生导师。

1 实验装置及方法

1.1 实验装置及材料

本研究以探讨单项相关因子对絮凝的影响作为重点,而不再进行菌种机理研究。

实验采用哈尔滨轴承厂电镀含铬废水,水量为 $2.5\sim 6.0\text{m}^3/\text{h}$,水质情况见表1。

表1 实验污水水质

Table 1 Wastewater quality

污水指标	COD _{Cr}	SS	Cr ⁶⁺	油脂
数值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	14~58	19~32	63~140	0~4

菌种为硫酸盐还原菌(*Desulfovibrio desulfuricans*),经纯培养富集后,用以猪粪和水(1:1)及0.025%的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制的工业培养基大量培养备用。实验装置设备见图1。规模为 $6.0\text{t}/\text{h}$ 。

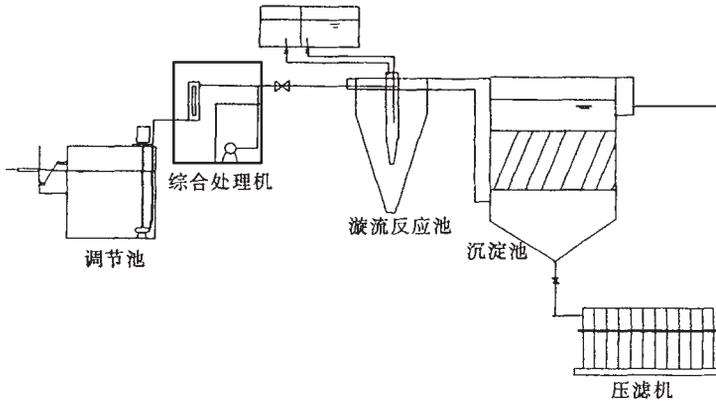


图1 试验装置示意图

Fig.1 Experimental set-up of biological flocculation

1.2 实验方法

污水经收集进入调节池,再经泵提升至污水综合处理机(对原水进行计量控制,并投加还原剂硫酸亚铁)。经 20m 左右的管线使药剂与水混合,然后进入漩流反应池,污水进水管与投碱管均沿中心管切线方向进入混合区,水流在中心管混合区内是以快速旋流方式紊流下降,使污水、药剂、碱液充分混合。投菌液管延伸至中心管中部,目的是使水流先调整pH后再投放菌液。中心管底部出水管仍以切线方向设置,以使投药之后的水流以旋流方式进入反应区。反应后混合液经溢流堰进入斜板沉淀池实现泥水分离。

污泥的沉降性能非常好,稍加浓缩后进入板框压滤机处理。

为考察推求最优工况条件,用标准方法测定流量、pH、温度、铬浓度。

2 试验结果及分析

2.1 pH值对絮凝效果的影响

由于含铬工业废水中也含有一些带有负电荷的胶体污染物,为降低颗粒间的排斥能峰,并保证硫酸盐还原菌的活性,故投加 FeSO_4 为还原剂,以生成较大絮凝体。铁盐在逐级水解时,使原水中的pH值有所降低。而pH值过低,偏离了微生物絮凝所适宜的pH范围时,虽然有利于压缩双电层,胶体脱稳,但絮凝作用下降使混凝效果不佳,所以当原水碱度不足时,引起pH值下降将直接影响到混凝效果。解决的办法是投加定量的碱。

在进水流量 $Q=3\text{m}^3/\text{h}$,温度 18°C ,进水铬浓度 $63.46\text{mg}/\text{L}$ 的条件下,控制投菌量 $3\text{L}/\text{h}$ (菌液), FeSO_4

投量150mg/L, 改变投碱量, 考察不同pH条件下的去除效果, 实验结果见图2。

由图2可知, pH7.5~9.0之间均为最佳工况点。考虑实际运行费用, 取pH=7.5较好。根据实验数据对去除率(η)和pH进行回归分析, 得回归方程为 $\eta = 48.65 + 24.11 \ln(\text{pH})$, 相关系数 R 为0.84。

2.2 水温的影响

硫酸盐还原菌絮凝法净化含铬工业废水的过程比较复杂, 可以分为几个阶段: 还原剂投加和pH调整应为化学反应过程, 将六价铬还原成三价铬离子, 调整pH后形成氢氧化铬沉淀, 投加菌液后, 则主要形式为吸附絮凝的物化过程和极短时间的生化过程。而这几种反应过程, 无一不与温度影响因素密切相关。一般而言, 温度高有利于混凝反应的进行。而硫酸盐还原菌的吸附过程中, 温度的影响则比较复杂。温度上升使被吸附的粒子由于热运动而脱离吸附剂表面的解吸数量增大, 使吸附作用降低。同时硫酸盐还原菌的生物活性及其功能又与温度变化紧密相关, 温度上升会增加生物活性, 也就使其絮凝能力增强。为研究温度对实际运行效果的综合影响, 在进水流量 $Q=3\text{m}^3/\text{h}$, Cr^{6+} 浓度44.09mg/L, 投菌量3L/h, FeSO_4 投量150mg/L, pH=8.0的条件下, 考察整套装置在不同温度条件下的运行效果。实验结果见图3。

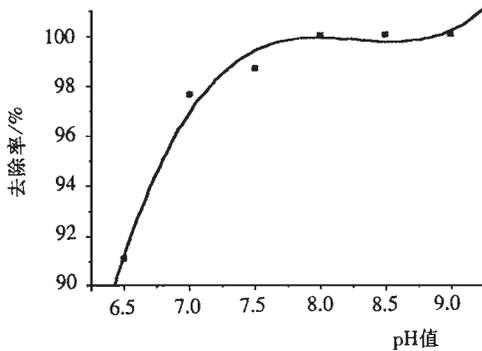


图2 pH值对混凝效果的影响

Fig.2 Effect of pH value on coagulation

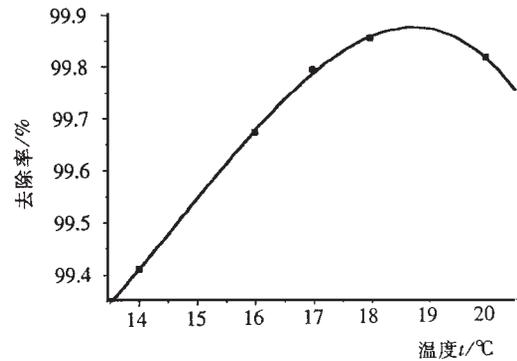


图3 水温对处理效果的影响

Fig.3 Effect of water temperature on treatment effectiveness

所测数值经分析得到回归方程为 $\eta = 95.90 + 1.33 \ln(t/^\circ\text{C})$, 相关系数为 $R=0.87$ 。从图3可以看出, 温度变化对絮凝效果的影响不是很大。在常温状态下, 微生物可正常发挥其絮凝功能。实验室静态试验表明^[4], 在冬季水温10°C左右时污染物去除率亦不低于98%, 所以在实际工程设计时, 设计参数可选择在10°C以上。当然在可能情况下要尽量注意保温问题。上述结果表明, 硫酸盐还原菌混凝法处理含铬废水不仅充分发挥了生物法处理效果稳定、污染物去除效率高的优点, 还克服了传统生物处理法对温度条件要求苛刻的缺点, 并且在菌种保存时, 只要水温在零上即可保持微生物活性; 另一项重要的优点是该菌种属于厌氧菌, 可长期保存在密封容器中储存或运输, 而不必考虑菌种的供氧问题。

2.3 最高进水污染物浓度的确定

污染物浓度是影响微生物吸附与絮凝的重要因素。为研究污染物浓度对硫酸盐还原菌净化污水的吸附与絮凝作用的影响, 在进水 $Q=3\text{m}^3/\text{h}$ 、温度18°C、投菌量4L/h、pH=8.5、 FeSO_4 投量200mg/L的条件下, 考察不同进水铬浓度条件下装置的运行情况, 实验结果见图4。

从图4可以看出, 进水铬浓度与去除率为负相关关系, 对试验数据进行了回归处理, 去除率 $\eta = 143.257 - 10.039 \ln(\text{Cr}^{6+})$, 相关系数为 $R=0.91$ 。根据现场实验结果, 当进水污染物浓度不超过100mg/L, 投菌量为1.5‰时, 即可较好地去除 Cr^{6+} 物质, 折合污染物负荷3.3kg $\text{Cr}^{6+}/\text{kgMLVSS}$ 。

2.4 活性菌浓度对运行效果的影响

生物絮凝活性菌的净化机理主要是吸附与絮凝作用。微生物体及其产生的生物絮凝活性物质是由蛋白质、多肽、碳水化合物和核酸等具有两性多聚电解质性质的生物大分子有机物组成, 这些物质通过其电荷性质和高分子特性在液体介质中起电荷中和、吸附、桥联、网捕等作用, 使胶体脱稳、絮凝沉淀、固液分离。同时一些金属阳离子可吸附于活性菌的表面, 而活性菌具有较大的比表面积, 能够

与混合液广泛接触,在较短的时间内进行吸附反应,去除水中污染物。为探讨工程意义上的投菌量参数,在进水 $Q=3\text{m}^3/\text{h}$, Cr^{6+} 浓度 $64.09\text{mg}/\text{L}$,水温 20°C , $\text{pH}=8.0$, FeSO_4 投量 $200\text{mg}/\text{L}$ 的条件下,改变活性菌投加量为 $0.6\text{‰}\sim 1.2\text{‰}$ (菌液体积比),进行了投菌量的优化研究。实验结果见图5。

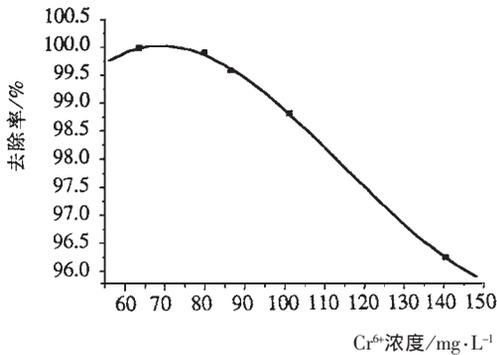


图4 污染物浓度对絮凝效果的影响

Fig.4 Effect of pollutant content on flocculation

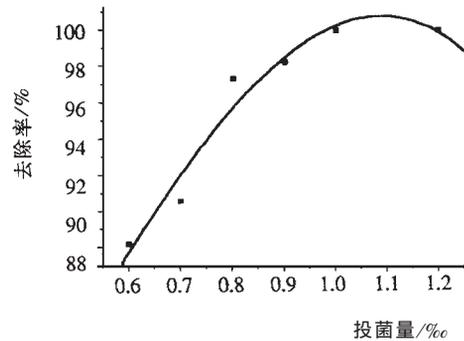


图5 投菌量-去除率变化曲线

Fig.5 Curve of active bacterial concentration to Cr^{6+} removal efficiency

实验结果表明,投菌量 C 与去除率变化呈正相关,回归方程为 $\eta = 101.09 + 18.704 \ln(C_0)$,相关系数为 $R=0.95$ 。投菌量在 0.8‰ 以上时去除效果较好。超过 1.2‰ 时,去除率提高幅度不大,由此,工程应用最佳投量应为 $0.8\text{‰}\sim 1.2\text{‰}$ 。同时,实验结果也表明,原水中低浓度 COD_{Cr} 对去除效果基本无影响。

2.5 反应时间和速度

反应时间和速度是工程设计中最基本的参数。在进水铬浓度 $40.8\text{mg}/\text{L}$,温度 19°C , $\text{pH}=8.0$,投菌量 $1\text{L}/\text{m}^3$ 污水, FeSO_4 $150\text{mg}/\text{L}$ 的条件下,变化进水流量 $3\sim 6\text{m}^3/\text{h}$,考察出水效果。结果见图6。可以看出,改变反应时间,即增加流量后,出水效果不断变化,直到反应时间缩短至 10.8min ,出水水质有所恶化。反应时间与去除率的相关性回归方程为 $\eta = 61.28 + 12.32 \ln(T)$,相关系数为 $R=0.89$ 。

单纯从提高去除率的角度而言,延长停留时间可以取得更好的净化效率。但停留时间过长则形成絮体后易被重新打碎,反使处理率下降,还增加了基建投资。停留时间过短则反应不充分,絮体形成不够密实,处理效果差。动态实验和静态实验都表明,硫酸盐还原菌絮凝反应速度较快,大约在 15min 即可。由实验结果可知,反应时间在 $13\sim 25\text{min}$ 效果最佳。因而确定设计参数应为 $13\sim 16\text{min}$ 。

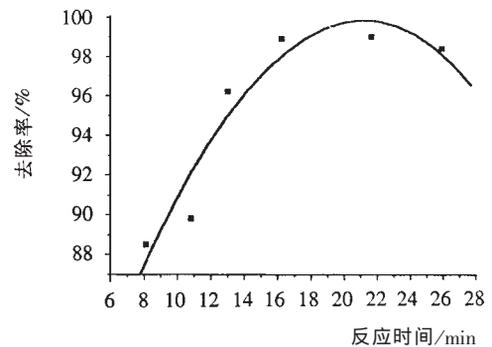


图6 反应时间对去除率的影响

Fig.6 Effect of reaction time on Cr^{6+} removal efficiency

3 反应动态模拟水质模型的推导

3.1 模型参数的选择

废水中污染物质的净化反应是一个发生在三维空间的动态过程,尤其是活性菌的动态吸附与絮凝,不仅与污水中污染物特性和菌种特征有关,还与污水净化过程的各相关因素有关。各种因素相互制约、影响、转化,使整个系统保持动态平衡。动态水质模型应是一个兼有水力模型和水质模型,能够涵盖多种影响因素的数学模式。在污水处理构筑物中,污染物质的运动,从宏观上讲,即是群体的物质颗粒的运动,在运动的过程中所进行的化学反应、吸附絮凝反应,则受制于质点瞬时各向流速,以及其传递特性、吸附特征、反应时间等因素的影响;同时从微观角度,生物絮凝反应又受水流中污染物质的组成、含量、形态、以及环境因子如 pH 、水温等的影响。活性菌液絮凝反应一般以微生物

和粘土矿物为絮凝核心骨架,有机物、水合氧化物、重金属络合物都有较强的络合、螯合能力,容易吸附沉积在活性菌表面活性位上,所以能影响絮凝作用的另一重要因素应该是污染物特性。

污水处理过程中所发生的吸附过程一般是等压变温吸附,由于物理吸附和化学吸附都是放热反应,导致吸附与解吸平衡都随温度变化而移动。同时,水流温度还会影响水流的粘滞性,进而影响絮体沉降性能。所以,从微观规律来看,另一项主要参数应该是温度。在确定了与絮凝效果有关因子为温度、pH值、污染物含量、菌种浓度、反应时间之后,对各因素进行相关分析。

3.2 模型公式的推导

首先设pH、温度、铬浓度、活性菌投量、反应时间为 x ,去除效果为 η ,取各项 x , η 进入程序计算,利用幂回归方程确定各项系数后得如下水质模型(相关系数为 $R=0.86$)

$$\eta = 44.925 \cdot (\text{pH})^{0.153} (t^{\circ}\text{C})^{0.040} \cdot (\text{Cr}^{6+})^{-0.030} \cdot (C_0)^{0.140} \cdot (T)^{0.152}$$

式中: η 为最终絮凝去除率,%; t 为水温度, $^{\circ}\text{C}$; Cr^{6+} 为铬浓度,mg/L; C_0 为投菌量,%; T 为停留时间,min。

4 结论

1. 利用硫酸盐还原菌处理含铬工业废水充分发挥了微生物絮凝方法的优点,与化学混凝法相比,本净化工艺运行操作灵活,反应时间短,处理效率高达99%,出水稳定性好,并且消除了二次污染。以硫酸盐还原菌作为生物混凝剂具有经济、高效、安全等特点,具有应用推广价值。

2. 影响运行效果的主要因素为pH值、温度、停留时间、污染物浓度、活性菌投量。研究结果表明,各因素在最佳工况范围内各主要参数的经济取值为:pH值7.5~8.0,水温 10°C 以上,最高进水 Cr^{6+} 投量100mg/L,活性菌浓度0.8‰~1.2‰,反应时间13~16min。

3. 针对硫酸盐还原菌混凝法处理含铬工业废水,利用回归方法得出了生物絮凝处理含铬工业废水的经验水质模型为 $\eta = 44.925 \cdot (\text{pH})^{0.153} (t^{\circ}\text{C})^{0.040} \cdot (\text{Cr}^{6+})^{-0.030} \cdot (C_0)^{0.140} \cdot (T)^{0.152}$ 。该模型描述了各因素间相互制约、影响、转化的平衡关系,为该工艺技术的设备化、自动化和进一步研究提供了一定的依据。

参 考 文 献:

- [1] 张彤,朱怀兰,林哲. 微生物絮凝剂的研究与应用发展[J]. 应用与环境生物学报, 1996, 2(1): 95-105.
- [2] MORGEN J W, FOESTER C F, EVISON L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges[J]. Water Research, 1990, 24(6): 743-750.
- [3] 张介驰,田小光,于德水,等. 硫酸盐还原菌净化含铬电镀废水中试研究[J]. 生物技术, 1997, 7(1): 32-34.
- [4] 田小光,张介驰,傅俐,等. 硫酸盐还原菌净化工业废水研究[J]. 生物技术, 1997, 7(1): 29-31.