

水解-光合细菌法处理印染废水的试验研究

马 杰 马 跃 胡洪营 何亚明

提要 通过光合细菌的基础试验,确定其生长曲线,通过水解菌的基础试验,确定其处理染料的最佳污泥浓度为 12 g/L, pH 为 6.5,驯化染料为酸性红 G。并对光合细菌法和水解-光合细菌法两工艺进行比较,前者 COD 去除率仅为 33.4%,后者 COD 去除率为 76%。

关键词 水解菌 光合细菌 印染废水 COD 去除率 脱色率

光合细菌(Photosynthetic Bacteria)是一大类在厌氧条件下进行不放氧光合作用的细菌的总称。它分布在含有丰富有机物质的天然水体中,此外在沼泽、水田、海洋和灌木生长的土壤中也发现了它的分布。光合细菌具有重要的生态意义和环境价值,它能使水体自净,并利用光能固定 CO_2 ,同时菌体本身富含蛋白质和维生素,可用于制药、禽畜饲料和鱼虾饵料等。利用光合细菌处理有机废水具有投资小,设备简单,占地面积小,污泥产率低,适应性强等优点。但光合细菌只能利用低级脂肪酸和醇类等小分子物质,对于高分子有机物必须先经过可溶化处理分解为小分子化合物,才能被光合细菌利用^[1]。本文将水解工艺作为光合细菌的可溶化处理技术^[2],探讨水解-光合细菌法这一新治理技术处理印染废水的可行性。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

(1)菌种。主要含水解菌的污泥取自北京市密云污水处理厂的水解池,MLSS 为 41.9 g/L,其中 MLVSS 占 72.5%;主要含光合细菌的混合菌是由天津塘沽海边污泥选择培养得到的,本文简称 2 号菌。

(2)培养基^[3]。用蒸馏水配制,每升含 Na_2HPO_4 0.4 g, NH_4Cl 1.1 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.214 g,无水 CaCl_2 0.057 g,酵母膏 0.05 g,苹果酸 1 g,微量元素 1 mL,调 pH = 7。上述培养基均采用高压蒸气灭菌。

(3)废水。取自北京市第三印染厂,色度为 50 倍, COD 为 1 500 mg/L 左右, pH 为 7。凯氏氮为 0 mg/L,总磷为 0.172 mg/L。

1.2 试验方法

(1)2 号菌的扩大培养。按接种量 20%将菌液加入盛有培养基的锥形瓶中,加满培养基后,进行厌氧光照培养。光源为钨丝灯泡,光强为 1 500 Lux 左右,培养温度为 25℃左右。3 d 后,瓶壁内侧粘附红色生长物并布满全瓶,菌液由淡红色变为深红色,即为培养好的光合细菌。

(2)菌体浓度的测定。采用比浊法(也叫光密度法)^[4]。用 1 cm 比色皿,在 660 nm 波长处测定菌液的光密度值(OD_{660}),蒸馏水为空白。

(3)单一染料脱色率的测定。对染料溶液进行波长扫描,确定最大吸收波长作为测量波长;配置一系列不同浓度的染料溶液,作吸光度(ABS)~浓度曲线(蒸馏水作空白),确定其线性范围并作标准曲线,求线性方程和相关系数。则在线性范围内:

$$\text{某染料的脱色率} = \frac{\text{处理前染料的吸光度} - \text{处理后染料的吸光度}}{\text{处理前染料的吸光度}} \times 100\%$$

当被测液吸光度超过线性范围,需进行稀释后测量。

(4)COD,微量凯氏氮,总磷,含水解菌的污泥浓度, pH,印染废水色度均按国家或有关标准方法测定^[5~7]。

2 试验结果与讨论

2.1 2 号菌生长曲线的测定

将生长成熟的 2 号菌(细胞数达 10^8 个/mL),按 20%接种到含 660 mL 培养基的磨口锥形瓶中,采取厌氧光照培养。随时间测定光密度(OD_{660})及 pH,结果见图 1。

由图 1 可知,2 号菌的对数生长期为 0~2 d;并在生长时,培养基会逐渐偏碱性,当 pH 为 8 时达到

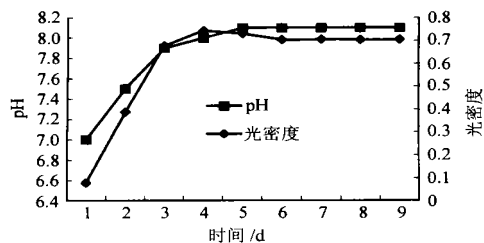


图1 2号菌的生长曲线及生长时培养基pH的变化

平衡。

2.2 含水解菌污泥的基础试验

(1) 含水解菌污泥的驯化

在1 L锥形瓶中加入9 g含水解菌的污泥、营养物及缓冲剂^[8],以保持C N P=200 5 1。调pH为6.5,驯化时染料浓度从5 mg/L开始,测染料随时间的脱色率变化,当其趋于平衡时倾去原液。染料浓度按5 mg/L,10 mg/L,20 mg/L,30 mg/L..增加。当染料的绝对去除量达到平衡可停止驯化,继续保持该浓度,以供后续试验用。

(2) 不同染料驯化的水解菌污泥对5种染料共代谢的研究

采用5种染料和5种驯化污泥探讨水解菌对染料共代谢的影响。5种染料为直接湖兰5B、活性艳红K-2BP、酸性红G、弱酸性艳红B和直接耐晒红4B,均为水溶性偶氮染料。5种污泥分别由上述各种染料单独驯化而得。试验时在每一种驯化污泥上分别作对5种染料的脱色率试验。驯化污泥浓度为12 g/L,加入营养物和缓冲剂。调pH为6.5,再分别加入染料使其浓度为50 mg/L,放入30℃恒温振荡器中低速振荡。每隔1 h取上清液,经3 500 r/min离心10 min后,测其紫外可见谱图并计算脱色率。结果见图2和表1。

由图2可知,经水解菌处理1 h后,脱色率增长最快,以后的6 h稍有增加,说明在1 h时水解菌吸附染料作用较强;弱酸性艳红B,直接耐晒红4B,直接湖兰5B均易被吸附,而酸性红G,活性艳红K-2BP则不易被吸附。由表1可知,在用最难降解染料酸性红G驯化的污泥中4种染料的脱色率均有提高,故今后选用酸性红G驯化水解菌。

(3) 含水解菌污泥浓度对染料脱色的影响

将污泥浓度配成9 g/L,15 g/L,20 g/L,分别加

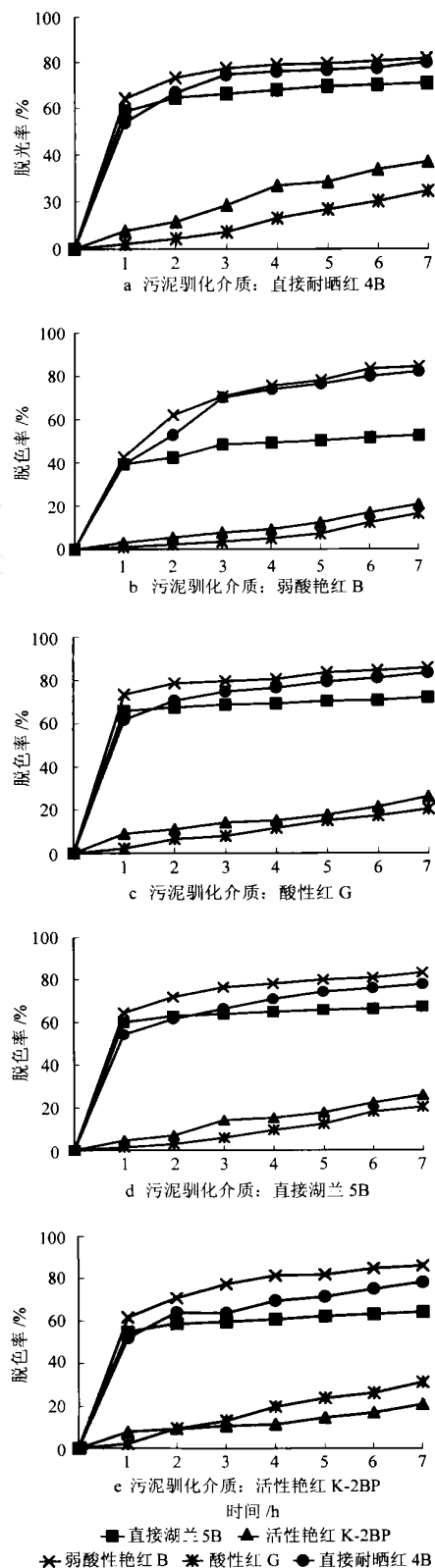


图2 不同驯化污泥对5种染料脱色率的影响

表1 共代谢的效率

脱色率/% 驯化介质	染料	直接耐 晒红 4B	弱酸性 艳红 B	活性艳红 K-2BP	直接 湖兰 5B
自身染料		79.3	84.5	20.8	67.4
酸性红 G		83.4	85.8	26.2	72.1
共代谢的效率*/%		5.2	1.5	26.0	7.0

注: *共代谢的效率以 $[(B-A)/A] \times 100\%$ 计,其中A代表各染料在自身驯化的污泥上的脱色率,B代表各染料在酸性红G驯化的污泥上的脱色率。

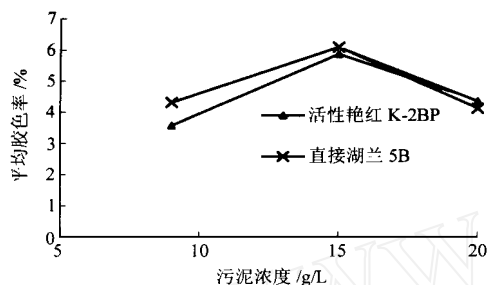


图3 每克污泥平均脱色率与污泥浓度的关系

入营养物和缓冲剂。调pH为6.5(根据文献[9],当pH<6.5时,甲烷菌生长受抑制,所以选用pH为6.5以保证水解菌优势),加入染料使其浓度为40 mg/L。处理8 h后的每克污泥的平均脱色率与污泥浓度的关系见图3。

由图3可知,随污泥浓度增加,经8 h处理每克污泥的平均脱色率在污泥浓度为15 g/L达最大值,在以后的试验中选用12 g/L是考虑到污泥量太大,会影响其沉降性能。

(4) 直接湖兰5B和酸性红G降解研究

取3个1 L的锥形瓶,分别加入经酸性红G驯化用培养液洗涤过的含水解菌污泥12 g,再加入营养物和缓冲剂,调pH为6.5。其中2瓶中分别加直接湖兰5B和酸性红G,使其浓度为50 mg/L。剩余1瓶作空白,将锥形瓶置于30℃恒温振荡器中低速振荡。随规定时间测COD和脱色率。结果见图4。

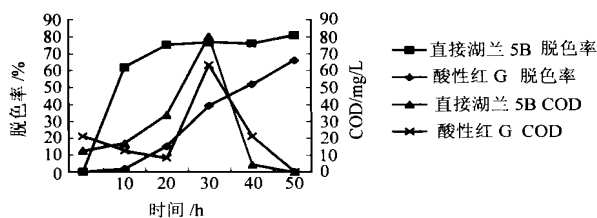


图4 直接湖兰5B和酸性红G脱色率和COD随时间的变化

将COD~t和脱色率~t曲线按阶段进行讨论如下:

对酸性红G来说,脱色率~t曲线可分为0~10.5 h的适应期,10.5~34 h的第一上升期,34~59 h的第二上升期,斜率略小于第一上升期。与此相对应的COD~t曲线,0~24 h表现为COD值减小期,24~34 h为COD上升至峰值期,34~47 h为COD迅速下降期,47~59 h为第二下降期。

直接湖兰5B的脱色率~t曲线具有吸附曲线特色,24 h几乎达最高脱色率,随后增长很缓慢。其COD~t曲线除24 h前一段与酸性红G不一样外,其余部分基本相同。

分析两种染料的COD~t,脱色率~t曲线的形状及它们在起始一段时间的差异,有如下的看法:直接湖兰5B很易吸附在污泥上,吸附速度很快,而酸性红G吸附率很差,所以在脱色率~t曲线开始时表现不一样。染料不是化学上的单一物质,而是含助剂等的复杂物质。其中一些易被重铬酸盐法测得的有机物质能首先被水解菌降解,所以虽酸性红G脱色率为0,COD值却表现为直线下降;直接湖兰5B由于吸附在污泥上,使脱色率猛升,但COD值反而上升。经分析认为可能是两种作用的结果:一种是与酸性红G一样,其所含有的助剂等被水解菌降解而使COD下降,另一种是由于染料分子吸附在污泥上,因而水解菌作用显著,对其进行降解,即断裂偶氮键,使COD值增加,可按文献[10]进行理论计算。当断裂偶氮键量大于COD降解量时,则表现为COD绝对量增加。处理10.5 h后,随处理时间的增加,水解菌对酸性红G介质已适应,且易降解的非染料分子已被利用,偶氮键断裂开始,使COD增加。断裂同时当然也会发生断裂后的小分子被光合菌利用,使COD值下降的过程,但在34 h之前,至少断裂量远大于被消耗的COD量,因此表现为COD值上升至峰值,相应地,此时染料的脱色率也是上升的。在此阶段,直接湖兰5B的COD上升规律与酸性红G相同,其理由亦相同。但脱色率由于最初已几乎达最高值,增长缓慢。这可能是由于它是吸附在污泥上,只有当其断裂为小分子时,由于小分子的溶解度大,它进入溶液。这些小分子应该是无色的,因此对溶液的脱色

率无大影响,而使 COD 值增加。当峰值过后,虽然键还在打开,但速度随未断裂分子总数的减小,断裂量就可能小于已断裂为小分子的被利用量。因此均表现为 COD 浓度迅速下降,脱色率进入第二上升期。

由图 4 又可知,两种染料的 COD 随时间的变化规律大体相同,都在 34 h 达最高,59 h 降为 0。考虑到水解是光合细菌法的预处理,其处理时间宜为 34 h 左右。

2.3 印染废水处理技术组合研究

(1) 无可溶化处理的 光合细菌法处理 印染废水 探讨

在两个 500 mL 锥形瓶中加 400 mL 废水,调 pH=6.5 后,加 0.1 % 酵母膏、培养 2~3 d 的主要含光合细菌的混合菌 5~6 g/L (湿重),光照通气培养 96 h。过程中 COD 值及色度的变化见表 2。

表 2 无可溶化处理的 光合细菌法处理 印染废水

指标	COD/ mg/L	COD 去除率/ %	色度/ 倍
处理时间/ h			
0	2 351		58
24	2 355	0.7	58
48	2 227	5.3	54
72	1 988	15.4	49
96	1 566	33.4	47

结果表明,未经可溶化处理,2 号菌处理 印染废水 的 COD 总去除率最高为 33.4 %,色度为 47 倍,且出水 COD 仍高达 1 500 mg/L 以上。

(2) 水解 - 光合细菌组合法处理 印染废水 探讨

在 500 mL 锥形瓶中加入 6 g 含水解菌的污泥,再加入营养物及缓冲剂,加 印染废水 至 500 mL,调 pH 为 6.5,在 30℃ 恒温振荡器上分别振荡 24 h,36 h,48 h,96 h 后,取出上清液,测定其 COD 及色度,结果见表 3。

表 3 水解 预 处理 印 染 废 水

处理时间/ h	0	24	36	48	96
COD/ mg/L	1 502	863	723	1 847	1 206
色度/ 倍	50	30	20	15	13

由表 3 可知,水解预处理 48 h,COD 值出现峰值 1 847 mg/L,反而比原废水 COD 高,即此时大分子已被分解为小分子,故取水解预处理 48 h 的上清

液,经 3 500 r/min 离心后,取 800 mL 分别加入 2 个锥形瓶中,并分别加 0 mg/L 和 100 mg/L 的酵母膏,接入经 10 000 r/min 冷冻离心的含光合细菌的混合湿菌体(培养 2~3 d) 5~6 g/L。在光照好氧条件下进行废水处理,定期测其 COD 及色度变化,结果见表 4。

表 4 水解 - 光合细菌法处理 印染废水

水解处理 48 h		光合细菌	酵母膏 0 mg/L			酵母膏 100 mg/L		
COD / mg/L	色度 / 倍	处理时间 / h	COD / mg/L	总去除率 / %	色度 / 倍	COD / mg/L	总去除率 / %	色度 / 倍
1 815	15	0	1 815		15	1 895		22
		24	562	62.6	12	519	65.4	20
		48	489	67.4	12	441	70.6	20
		72	430	71.4	12	390	74.0	20
		96	400	73.4	12	360	76.0	20

由表 4 可知,含酵母膏 100 mg/L 时,COD 去除率最高可达 76.0 %,但在没有酵母膏的情况下,光合细菌仍能有效地降解有机物,COD 去除率达 73.4 %,比没有经可溶化处理的 光合细菌法 的处理效果 35 % 高出一倍,这充分说明了水解预处理确实给光合细菌提供了可利用的小分子。

3 结 语

(1) 由 2 号菌生长曲线可确定:处理 废水 的菌种取用培养时间为 2~3 d 的菌种。

(2) 通过水解菌基础实验证明了:共代谢方法可用于获得染料脱色率较高的菌种驯化介质;在静态水解过程中,COD~t 曲线上出现峰值,与此同时,脱色率一直上升,这一事实为采用水解技术作为光合菌可溶化技术奠定了基础;另确定水解预处理条件是:水解菌浓度 12 g/L,pH 6.5。

(3) 通过水解 - 光合细菌组合法处理 印染废水 的试验,证实了该法处理 印染废水 是可行的,其 COD 总去除率达 76 %,比水解 - 好氧生物法处理 印染废水 目前国内达到的 70 % 的平均 COD 去除率稍好。考虑到光合菌法比好氧生物法具有公认的能耗小、占地面积少、机械化程度低、污染物负荷高、污泥量很小且能综合利用等优点,同时考虑到水解预处理比通常的特定异养菌的可溶化处理具有通用性强、有利于保持光合菌优势等优点,因此认为本组合技术值得进一步深入研究,以使其实用化。

染化污水处理厂的调试及试运行

杨 彬 雷乐成 吴新富

提要 浙江某染化污水处理厂设计规模为 10 万 m^3/d ,采用物化与生化组合工艺处理取得了较好的效果:当进水 COD 为 870~990 mg/L ,BOD 为 220~260 mg/L 时,出水分别为 200 mg/L 和 30 mg/L ,但色度仍较高。简述了基本工艺流程、构筑物设计参数及工程调试及试运行情况,并提出了进一步改造的建议。

关键词 污水处理厂 MSBR 调试 试运行

某染化污水处理厂位于浙江省某市精细化工园区内,曹娥江口以东的杭州湾南岸围垦滩涂地上。厂区总占地面积为 282 344.61 m^2 。

污水处理厂设计规模 10 万 m^3/d ,设计分成三组并联运行,每组设计流量为 3.3 万 m^3/d ,其中调节池、公用设施及泵房等按 10 万 m^3/d 规模一次建成,折板絮凝池、涡凹气浮池、厌氧池、组合式 MSBR 生化反应池一期工程只建设其中一组。进入污水处理厂的工业废水和生活污水的大致比例为 4:1。其中工业废水以染料、医药、化纤等生产废水为主,约占 90%。设计出水水质达到《污水综合排放标准》(GB8478-96)中规定的染料行业二级排放标准。

1 工艺流程

采用物化-生化组合处理工艺。物化部分采用混凝气浮,生化部分采用厌氧和组合式 MSBR 反应池。其工艺流程见图 1。



图 1 处理工艺流程示意

2 主要构筑物、设备及参数

2.1 调节池

调节池按 10 万 m^3/d 规模一次建成,2 座,单池有效水深 4.5 m,容积 12 500 m^3 ,停留时间 6 h。采用空气搅拌,强度为 0.6 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 。

2.2 折板絮凝池

共 3 组,每组并联 2 格。总停留时间 8 min,每格絮凝池分 3 段,一段为异波折板,设计流速为 0.32 m/s ;二段为同波折板,设计流速为 0.15 m/s ;三段为平行垂直折板,设计流速为 0.08 m/s 。每格平面尺寸为 18 m $\times$ 1.3 m,单池有效水深 4 m。

2.3 涡凹气浮池

采用美国 CAF-525 型涡凹气浮成套工艺。水

参考文献

- 1 刘如林.光合细菌及其应用.北京:中国农业科技出版社,1991
- 2 国家环保局编.国家环境保护最佳实用技术汇编.北京:中国环境出版社,1992
- 3 Rahalkar S B, Joshi S R, Shivaraman N. Biodegradation of Aromatic Compounds by Rhodospirillum rubrum. Curr Microbiol, 1991, 22:155
- 4 周德庆主编.微生物学实验手册.上海:上海科学技术出版社,1986
- 5 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编.水和废水监测分析方法.北京:中国环境科学出版社,1989
- 6 大连轻工业学院等合编.食品分析.北京:中国轻工业出版社,1995
- 7 蒋展鹏,祝万鹏编著.环境工程监测.北京:清华大学出版社,1990
- 8 安虎仁,钱易,顾夏声,等.厌氧条件下染料的生物降解性能与染料废水处理的研究.化工环保,1994,14:200
- 9 井出哲夫等编著.水处理工程理论与应用.北京:中国建筑工业出版社,1986
- 10 黄采海,等.不同类型有机化合物理论化学耗氧量的数学计算模型.中国环境科学,1997,17(2):131

◎作者通讯处:116021 大连电子研究所

电话:(0411) 4604627-8092

马跃 116021 大连大学亿达建筑设计院

胡洪营 100084 清华大学环境科学与工程系

何亚明 100037 北京工商大学化工学院

修回日期:2003-8-13