

固定化微生物柱对染料废水的脱色试验*

梁沈平 王菊思** 姜兆春

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085 E-mail: jswang @ rcees. ac. cn)

摘要 以凹凸棒粘土颗粒为载体, 混合固定化筛选出的 7 株高效脱色菌, 组装成固定化微生物反应柱. 该生物柱对各种染料废水均有良好的脱色作用, 在染料为唯一碳源和能源时, 对 60mg/L 的混合染料 6h 能脱色 91%, 对于用染槽废水与食堂废水配制的实际废水, 能在 72h 的连续流动状态下, 保持 80% 以上的脱色率. 固定化微生物柱的脱色机理是凹凸棒颗粒对染料的吸附和细菌对染料的降解的双重作用.

关键词 固定化微生物柱, 凹凸棒, 染料废水, 脱色.

D colorin of Dye Wastewater by Immobilized Microbe Column

Liang Shenping Wang Jusi Jiang Zhaochun

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085 E-mail: jswang @ rcees. ac. cn)

Abstract An experimental system including water pump, air pump, flowmeter and a Plexiglas column etc. for treatment of dye containing water was set up. The key element of the system was the immobilized microbe column which was 100cm high and 6.8cm in diameter and packed with granulated Attapulugus clay (3—5mm), on which microbe were immobilized. Solution containing different kinds of dyes can be decolorized by the system. For example, solution of mixed dyes could be decolorized 91% in 6h when 60mg/L dye was used as the sole source of carbon and energy. Real dyeing wastewater mixed with kitchen drainage could be decolorized more than 80% continuously in 72h by this system. The decoloring is supposed to be a combining function of degradation of microbe and adsorption of Attapulugus.

Keywords immobilized microbe column, decoloring, Attapulugus, dyeing wastewater.

用生物方法进行印染废水处理具有广泛应用前景, 但目前用的活性污泥法存在处理效果差、脱色率不够理想的问题. 不断改善适用于处理印染废水的生物技术仍是当前急需解决的重要问题. 本试验即从印染厂污水中分离、筛选出高效脱色菌, 将其固定化于凹凸棒颗粒, 组装成固定化微生物反应柱, 试验其对各种染料及实际废水的脱色效果, 确定生物降解条件和各种参数, 并探讨脱色机理, 为开发实用化的固定化生物技术提供参考和依据.

1 试验装置

实验装置见图 1. 核心装置固定化柱为圆筒状有机玻璃柱, 高 100cm, 内径 6.8cm, 底部为半球状, 设有进水管和空气管, 底部和柱体连

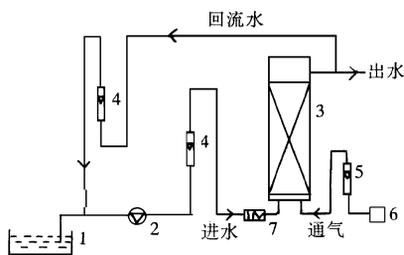


图 1 固定化运行系统装置示意图

1. 贮水池 2. 蠕动泵 3. 固定化柱 4. 液体流量计
5. 空气流量计 6. 空气泵 7. 预热器

接处设有 多孔分布板, 起填料支撑作用和布水、

* 中国科学院环境水化学国家重点实验室开放基金 (Project Supported by the State Key Lab. of Environmental Aquatic Chemistry, Chinese Academy of Sciences)

梁沈平, 男, 29 岁, 理学硕士

** 联系人

收稿日期: 1997-11-13

布气作用. 排水孔距柱顶 10cm. 柱内装填 3—5mm 经灼烧处理的凹凸棒颗粒 3000ml.

2 实验方法

2.1 人工染料废水配制

在基本培养基或富集培养基中加一定量的染料配制成. 用于脱色试验.

富集培养基成分(g/L)^[1]: KH_2PO_4 1.8, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 3.5, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2, $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01, 蛋白胨 2.0, 牛肉膏 3.0, 葡萄糖 5.0, 染料 0.05, pH7.0.

基本培养基成分(g/L)^[2]: NaH_2PO_4 3.5, K_2HPO_4 3.5, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.5, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2, pH7.0.

2.2 脱色试验

将人工染料废水或实际废水, 通过固定化柱处理, 用 722 型分光光度计测定处理前后的吸光值, 计算脱色率. 在每一次染料脱色处理结束后, 另配制不含染料的基本培养基, 清洗固定化柱, 以便使每种染料尽量在经过净化的柱条件下被脱色处理.

2.3 固定化柱运行

整个固定化柱运行可分为 3 个阶段: 固定化及调试运行、人工配制染料废水的脱色试验和实际废水的脱色试验.

固定化柱运行以循环脱色和流动脱色 2 种方式进行. 循环脱色是指将出水全部回流, 再由柱底泵入固定化柱, 反复进行脱色处理. 运行参数: 流量 10ml/min, 通气 4L/min, 温度 17—21. 流动脱色是指将出水部分排放, 部分回流, 在连续流动状态下进行脱色处理. 运行参数: 流量 10ml/min, 排放 2ml/min, 回流 8ml/min, 通气 4L/min, 温度 17—21.

(1) 细菌固定化及调试运行阶段 细菌固定化: 将筛选出的 7 株菌的菌悬液等量混合, 倒入柱内, 启动系统, 循环固定化 3d. 在运行初期, 用富集培养基制成染料配水, 以利于细菌在载体上生长繁殖, 并进行反复固定化操作. 本试验所用脱色优势菌的筛选与驯化及自由细胞与不同固定化方式的脱色效果的比较见文献[3].

固定化柱自启动后, 经过近 2 个月的运行, 进行了 3 次固定化、6 次脱色试验. 从外观上可以看到柱底部凹凸棒颗粒表面有大量菌膜, 说明细菌已大量生长繁殖, 可以认为固定化柱已比较稳定.

(2) 脱色人工配制染料废水阶段 对处理液用 DU-650 型 VIS-UV 扫描仪在 200—800nm 波长范围进行扫描测定, 研究染料降解产物变化. 试验分 3 步: 循环脱色单一染料, 流动脱色单一染料, 流动脱色混合染料.

循环脱色单一染料: 用基本培养基分别配制阳离子桃红 FG, 活性艳红 K-2BP、直接耐晒翠蓝 GL 3 种染料的废水, 染料浓度均为 10mg/L. 将染料废水泵入固定化柱, 进行循环脱色处理. 不同时间取生物柱出水, 在 200—800nm 波长范围进行扫描.

流动脱色单一染料: 用基本培养基配制阳离子桃红 FG 人工废水, 浓度 50mg/L.

流动脱色混合染料: 用基本培养基配制混合染料废水, 含阳离子桃红 FG、活性艳红 K-2BP, 直接耐晒翠蓝 GL, 各为 20mg/L, 总浓度为 60mg/L. 不同时间取样, VIS-UV 扫描.

(3) 脱色实际染料废水阶段 从印染厂染整车间化验室染槽采得的实际废水, 经不同稀释或配比, 分别编为 1、2、3、4 号, 在流动状态下分别进行处理. 考察 4 次处理过程中 SS 及脱色率等的变化, 4 个废水样的水质情况见表 1.

表 1 实际废水样的水质

水样编号	色度 / 倍	pH 值	电导率 / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	COD 值 / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	SS / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	外观颜色
1	800	7.7	3.6×10^2	404	156	紫色
2	500	7.3	7.87×10^3	2332.5	260	紫色
3	500	7.6	1.23×10^4	2480	180	蓝色
4	500	7.4	7.25×10^3	1984	300	紫色

3 结果和讨论

3.1 固定化柱调试阶段运行结果

调试阶段进行 6 次脱色试验, 结果见表 2. 从表 2 可以看出:

(1) 固定化生物柱对所试验的 3 种染料均

表 2 固定化柱调试运行 6 次脱色试验结果

试验次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次
处理对象(染料)	活性艳红 K-2BP	同第一次	同第一次	阳离子桃红 FG	直接耐晒翠蓝 GL	同第一次
配制废水所用培养基	基本培养基	基本培养基	富集培养基	富集培养基	富集培养基	富集培养基
24h 脱色率/%		15	38	100	95	39
60h 脱色率/%	21	11	74	100	98	89
距第一次固定化时间/d	10	23	31	38	45	52
	第 1 次固定化	第 2 次固定化	第 3 次固定化			

有很高的脱色率,充分说明固定化微生物柱对染料具有良好的脱色效果。

(2) 比较第 2、3 次脱色试验的结果,加入易被细菌利用的碳、氮源后,脱色率显著提高。说明在以染料为唯一碳源和能源时,由于细菌增长太缓慢而不能达到好的脱色率。因此,在固定化柱运行初期,应该提供丰富的营养条件,以尽快提高柱子的生物量。

(3) 第 1、2 次脱色试验条件相同,而第 2 次的脱色率比第一次的低,原因可能是第 1 次脱色时凹凸棒能吸附更多的染料。第 2 次脱色时,由于固定化柱刚开始运行,细菌生长有限,凹凸棒吸附的染料还没有被完全降解,所以没有空间吸附更多的染料,表现出表观脱色率较低。

(4) 第 3、6 次脱色试验的废水配方、染料种类、浓度及运行条件完全相同,但分别在固定化后的第 31d、第 52d 进行,脱色率有所增加,说明固定化柱在 1 个月已经趋于稳定,也说明染料的脱色是随着生物量增加而提高的。

3.2 人工配制染料废水脱色结果

(1) 循环脱色单一染料 3 种染料的脱色率见表 3。扫描曲线分别见图 2、图 3 和图 4。

表 3 固定化柱循环脱色单一染料脱色率/%

染 料	处理时间/h					
	6	12	24	36	48	72
阳离子桃红 FG	97.1	97.5	100	100	100	100
活性艳红 K-2BP	51.8	49.5	47.6	49.2	49.9	53.4
直接耐晒翠蓝 GL	98.9	94.2	97.4	96.3	95.6	98.2

从表 3 可以看出,固定化柱对阳离子桃红 FG、直接耐晒翠蓝 GL 脱色效果很好,而对活性艳红 K-2BP 稍差。主要原因是凹凸棒对前 2 种染料吸附率高。但是,细菌的降解更为重要,

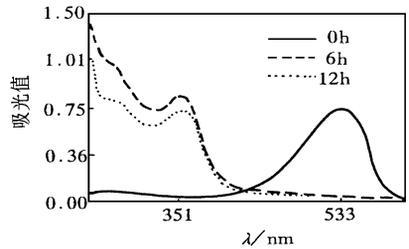


图 2 循环脱色阳离子桃红 FG 的 VIS-UV 扫描曲线

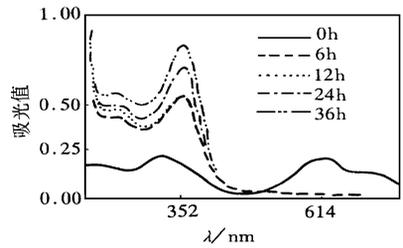


图 3 循环脱色活性艳红 K-2BP 的 VIS-UV 扫描曲线

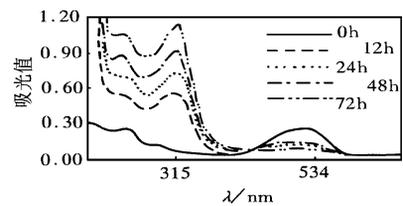


图 4 循环脱色直接耐晒翠蓝 GL 的 VIS-UV 扫描曲线

因为凹凸棒吸附是一个物理过程,吸附最终会达到饱和,染料不会自动降解。只有在凹凸棒上固定化有细菌时,它吸附的染料才会被细菌慢慢降解。

从 3 种染料降解产物的 VIS-UV 扫描曲线上可以看出,在可见光区,吸收峰不断降低,说明发色基团不断被破坏,而在紫外区,吸收峰在不断增加,说明大分子的染料降解成小分子的有机物。从图中还可以看到,在 350nm 左右,

3种染料的降解产物随着时间的增加,都有相同的吸收峰增加的趋势.引起吸收峰增加的是染料代谢生成的苯环类小分子(3种染料均含苯环结构),还是细胞自身代谢产物,有待进一步的研究证实.

表4 固定化柱流动处理阳离子桃红FG脱色率

联样时间/h	3	6	15	22	30	40	54	62
脱色率/%	98.7	98.49	98.99	98.833	99.34	99.42	99.47	99.49

表5 固定化柱连续流动脱色混合染料结果¹⁾

联样时间/h	3	6	16	20	30	40	46	54	64
脱色率/%	94.5	91.1	92	91.1	90.6	88.1	88.1	88.6	85.3

1) 混合染料废水的最大吸收波长为531nm

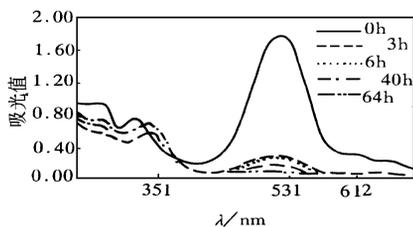


图5 固定化柱连续流动脱色混合染料的VIS-U-V扫描曲线

可以看出,固定化柱能在染料为唯一碳源、能源的条件下,对混合染料在较长时间的连续流动状态保持很好的脱色效果,但随着时间的延长,脱色率不断下降,这是因为生物降解慢于凹凸棒对染料的吸附,在生物柱处理染料废水的初期,由于凹凸棒填料有很大的吸附容量,因此表现出高的脱色率,随着凹凸棒吸附空间的被占用,表现出脱色率的稍稍下降,当生物降解速度与吸附作用达到一个平衡时,则可维持一个恒定的脱色率.

3.3 固定化柱对实际染料废水的脱色结果

4次处理过程中SS、脱色率的变化分别见图6、图7.图6、图7中,1、2、3和4分别代表1号、2号、3号和4号废水.每个废水样的SS去除率是比较高的,尤其是4号废水样.表明固定化柱对废水中的悬浮物具有有效的截留作用.这种截留有一个平衡,表明被截留的SS可能被微生物降解,因而能维持较稳定的出水SS浓度.

从图7可直观看出,2号、4号废水的脱色率都在80%以上,而且随时间的延长而上升,1

(2)流动脱色单一染料结果 结果见表4.从表4可以看到,固定化柱对染料阳离子桃红FG 3h脱色99%.

(3)流动脱色混合染料结果 脱色率见表5,扫描曲线见图5.

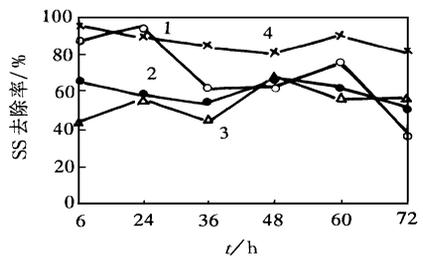


图6 4个实际废水样的SS去除率

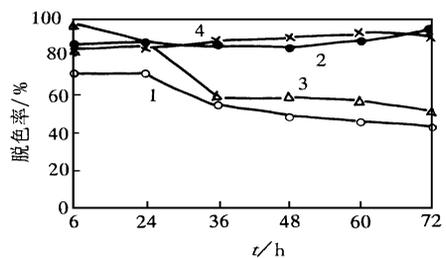


图7 4个实际废水样的脱色率

号、3号废水样则随时间而呈下降趋势.

1号废水样未加任何营养物质,染料为唯一碳源、氮源,开始时较高的脱色率是由于凹凸棒的吸附.2号废水中加入了牛肉膏、蛋白胨这些易为细菌利用的营养物质,菌种繁殖较好,脱色率较高且随处理时间增加而上升,说明固定化柱处于良好的运行状态.3号、4号废水都由印染废液与食堂排放的废水配制,分别考察6h、72h的脱色率,3号样由97.2%降至51.4%,4号样由84.4%升至90%.可能是由于3号废水含较多的绿色染料,比呈紫色的4号废水更难降解;而且3号废水的电导率比4

号废水大近 1 倍,表明废水中含盐量高,不利于细菌生长。

该固定化系统对实际废水有较好的脱色效果,如果在染料废水中补充一些碳源、氮源,更有利于增加细菌的活性,从而提高脱色率。

3.4 固定化柱脱色机理初探

(1) 空白凹凸棒颗粒吸附试验 用基本培养基配制一系列梯度的染料废水,加入定量的凹凸棒颗粒进行吸附试验,吸附符合 Langmuir 公式. 以 $1/c_e$ 对 $c_e/(x/m)$ 作图. c_e , 平衡浓度 (mg/L); x , 吸附的染料量 (mg); m , 凹凸棒量 (g). 各染料的线性回归方程为:

$$\text{阳离子桃红 FG: } y = 0.2614x + 8.149$$

$$R^2 = 0.9825, \text{ 最大吸附量 (染料/凹凸棒)} \\ = 1/0.2614 = 3.83\text{mg/g}$$

$$\text{直接耐晒翠蓝 GL: } y = 0.6898x + 37.239$$

$$R^2 = 0.9825, \text{ 最大吸附量 (染料/凹凸棒)} \\ = 1/0.6898 = 1.45\text{mg/g}$$

凹凸棒颗粒对活性艳红 K-2BP 基本上没有吸附作用。

(2) 固定化柱凹凸棒颗粒对染料的去除量

把各次试验通过固定化柱的染料相加,与脱色率相乘,为固定化柱去除的染料总量(包括吸附、降解). 固定化柱对阳离子桃红 GF、活性艳红 K-2BP、直接耐晒翠蓝 GL 的去除总量分别为: 3694mg、500mg、500mg. 实际废水染料种类、浓度未知,参照其比色分光光度值,与人工配制混合废水的分光光度值比较,废水染料浓度大致在 50—60mg/L, 4 个废水样估计染料量为 2000mg. 这样柱体去除的染料总量约为 6700mg.

(3) 固定化柱脱色机理初探 试验毕柱体由下到上,颜色由深变浅,颜色很深部分高度 37cm,凹凸棒体积 1343ml,重量 913g,这部分凹凸棒颗粒吸附的最大染料量为(假设为饱和吸附,并以最易被吸附的阳离子桃红 FG 的最大吸附量计算): $913\text{g} \times 3.83\text{mg/g} = 3469\text{mg}$ (染料)。

试验期间柱体去除的染料总量为 6700mg,表观上留在凹凸棒填料上尚未降解的

染料约为 3469mg,表明被柱体吸纳的染料至少有 1/2 以上已被生物降解了,说明固定化柱对染料的降解是凹凸棒吸附和细菌降解的双重作用. 这也是固定化生物柱对染料废水的处理效果大大高于自由细胞的重要原因之一。

4 结论

(1) 以凹凸棒矿石颗粒为载体,固定化 7 株高效脱色菌组装成固定化微生物细胞反应器,以染料为唯一碳源的基本培养基配制废水,对阳离子桃红 FG、活性艳红 K-2BP、直接耐晒翠蓝 GL 均有良好的脱色作用. 说明固定化微生物柱在染料废水处理中具有实用参考价值。

(2) 在固定化柱运行初期,废水中应含有较丰富的营养条件,以利于细菌的生长,尽快提高固定化柱的生物量。

(3) 固定化柱对实际废水的脱色表明,为保持细菌活性,应在废水中增加易被微生物利用的碳、氮源. 实际运行时,可以考虑在印染废水中加入生活污水混合处理,以增加细菌活性,提高处理效率。

(4) 对固定化微生物细胞反应器的脱色机理初探认为是凹凸棒颗粒对染料的吸附与固定化细菌对染料的降解的双重作用. 固定化填料吸附了染料,既有利于废水的脱色,又为细菌提供了集中的营养物,有利于细菌繁殖. 细菌对染料降解,不断腾出填料的吸附空间,可以再吸附水中的染料。

(5) 虽然所试验的 3 种染料结构相差很大,但各染料的降解产物扫描曲线在 350nm 处均有吸收峰,引起吸收峰的产物到底是苯环类小分子物质(染料分子均含苯环结构),还是细菌自身的降解产物,以及这种降解产物与处理废水中 COD 的关系,有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 鲜海军等. 多种染料的微生物脱色研究. 环境科学学报, 1988, 8(3): 266—273
- 2 鲜海军等. 用高效染料脱色菌和 PVA 降解菌混合培养液处理印染废水. 环境科学学报, 1993, 13(4): 420—427
- 3 梁沈平等. 染料脱色菌的筛选及固定化脱色试验. 环境科学, 1998, 19(4): 13—17