

水葫芦气囊预处理黄姜皂素废水的实验研究

李泽唐^{1,2}, 蔡鹤生^{1*}, 马腾¹, 王海花¹

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 研究了利用水葫芦(*Eichhornia crassipe*)的气囊对皂素生产废水进行预处理的效果。对比实验结果表明: 干燥的水葫芦气囊在吸附处理综合皂素废水8 h后氯离子浓度降低10%, 色度降低97.2%, pH值从1.09升高到1.26左右, COD降低率为20%。经水葫芦预处理吸附后皂素废水可生化性提高, 厌氧反应产气速率提高1.5倍左右, 有利于皂素废水的后续生化处理。经过吸附处理后的水葫芦气囊自身的产气效率也有所提高, 为提高水葫芦堆肥的效果提供了一定实验依据。

关键词: 水葫芦(*Eichhornia crassipe*); 皂素废水; 预处理; 吸附

中图分类号: X787 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)07-1369-04

Study on Pretreatment of Saponin Wastewater by Water Hyacinth

LI Ze_tang^{1,2}, CAI He_sheng¹, MA Teng¹, WANG Hai_hua¹

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The pretreatment of the saponin wastewater by water hyacinth (*Eichhornia crassipe*) was studied. With contrast experiments, the results indicate that after 8 h adsorption by the dry air cells of water hyacinth, the concentration of chlorine ion in the saponin wastewater reduce 10%, chroma reduce 97.2%, pH change from 1.09 to 1.26, COD removal efficiency is 20%. The results indicate that the pretreatment process can improve biodegradability of the saponin wastewater, the biogas rate is 1.5 multiple than before, resulting in the benefit to the follow-up biological treatment. After the adsorption, water hyacinth biogas fermenting also improvement which is used for improve the effect of fermentative.

Key words: water hyacinth(*Eichhornia crassipe*); saponin wastewater; pretreatment; adsorption

薯蓣皂素是一种药用价值很高的激素类药物原料, 国内外需求量很大。汉江流域中上游地区是黄姜皂素的生产主要基地。皂素生产一般采取传统的酸解工艺, 产生的皂素废水具有色度大、污染物浓度高、酸度大等特点^[1,2], 对周围水体及土壤造成了严重污染。而汉江中上游地区的区位功能特殊, 是南水北调中线工程的水源地, 黄姜产业造成的环境污染直接影响到南水北调中线工程水源质量。因此, 研究黄姜生产皂素废水的处理具有重要意义。

黄姜皂素废水的COD浓度很高, 第一次洗出液(俗称头道液)COD实测值达110 000mg/L, 综合废水的COD实测值也在30 000~50 000mg/L。而且废水的可生化性较差, BOD/COD值约为0.27。废水中含有大量的酸, pH<1.0, 处理难度大。鉴于此, 对废水直接进行生化处理的效果不理想, 有必要探究可行的预处理技术或组合工艺来处理皂素废水。笔者选用水葫芦气囊对皂素废水进行预处理。这是因为由于我国很多湖泊的富营养化, 水葫芦作为一种入侵物种已经在我国许多江河湖泊大面积繁殖, 如滇池等地水葫芦蔓延^[3,4]。处理方法主要采取打捞, 但打捞后的残体若不及时清理又会回流产生二次污

染^[5]。而目前对打捞后的残体如何处置利用的方法报道很少。水葫芦自身长有大量粗壮的气囊, 利用水葫芦的气囊进行吸附污染物的研究尚无报道^[3,6]。本研究选用水葫芦大量含有的气囊作为吸附材料, 对皂素废水进行吸附预处理, 吸附处理后的水葫芦可以作为沼气发酵的资源, 达到以废治废的目的。

1 材料与方法

以水葫芦气囊为吸附材料, 对皂素废水进行吸附预处理实验, 并对吸附处理后的废水及水葫芦分别进行厌氧处理实验和沼气发酵产量实验。

1.1 废水水质与水量

实验所采用的废水为十堰市的皂素综合废水, 其水质基本指标如表1。

1.2 吸附预处理实验

1.2.1 装置与材料

(1) 主要实验装置 国华SHAC恒温振荡摇床

收稿日期: 2005-05-23; 修订日期: 2005-09-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2004AA601050)

作者简介: 李泽唐(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染防治控制技术。

* 通讯联系人, E-mail: hscai@cug.edu.cn

(江苏仪器厂); 250mL 锥形瓶; WMX 微波消解 COD 快速测定装置; 氯离子滴定装置; 标准系列比色管; HANNA pH 值计等.

表 1 皂素综合废水水质

Table 1 Water quality of saponin wastewater

项目	pH	COD / mg·L ⁻¹	Cl ⁻ / mg·L ⁻¹	色度 / 倍
数值	1.08	36 460.80	7 940.80	25 600

(2) 分析项目 pH 值、色度、Cl⁻ 浓度、COD 浓度等. 气体产量采用水置换法测量, 其它项目分析方法均采用 GB 标准方法^[7].

(3) 实验材料 实验所用材料来自于武汉市东湖采集的生长旺盛的水葫芦, 打捞出水晾干, 将其基部的气囊采集备用.

1.2.2 实验方法

将采集到的水葫芦气囊用蒸馏水洗净晾干, 将水葫芦气囊粉碎后过 10mm 筛, 称取水葫芦气囊 2.0g 放入 250mL 锥形瓶内, 在锥形瓶内加入 200mL 皂素废水. 另置一 250mL 锥形瓶只加入 200mL 皂素废水作空白. 在常温 15℃ 放入摇床中以 150 r/min 恒温振荡. 实验开始后分别在 5min、10min、15min、30min、45min、1h、1.5h、2h、3h、5h、8h 取样进行色度、pH 值、Cl⁻ 浓度、COD 浓度的测定, 以确定各项指标随时间变化规律, 每项指标的测定均做 2 次平行样取平均值.

2 结果与讨论

2.1 pH 值的变化

在加入水葫芦气囊、原皂素废水空白 2 种条件下做对比平行实验中, 可以得出空白原废水的 pH 一直小于 1.10 且变化不大. 而加入水葫芦气囊预处理的皂素废水, 其 pH 值前 45min 内升高很快, 在 45min 时达到一峰值 1.26 后略有降低, 之后又平稳上升, 如图 1.

2.2 氯离子浓度的变化

空白样中的原皂素废水的氯离子浓度一直保持在较高水平. 而加入水葫芦气囊预处理后的皂素废水, 其氯离子浓度在前 30min 内迅速降低, 于 45min 时达到低谷. 此时氯离子的浓度为 7 367.82 mg/L, 随后氯离子浓度又略有上升, 但总体趋势是逐渐下降并逐渐趋于稳定. 最终氯离子去除率 10%, 如图 2.

2.3 色度的变化

空白原废水的色度一直保持在较高水平且变化不大. 加入水葫芦气囊预处理后的皂素废水, 其色度变化与氯离子呈现出很强的一致性. 在前 30min 内快速降低, 于 45min 时达到低谷, 此时色度降为 800 倍. 随后色度又略有上升, 但总体趋势是逐渐下降并逐渐稳定在 800 倍, 最终色度降低率 97.2%, 如图 3.

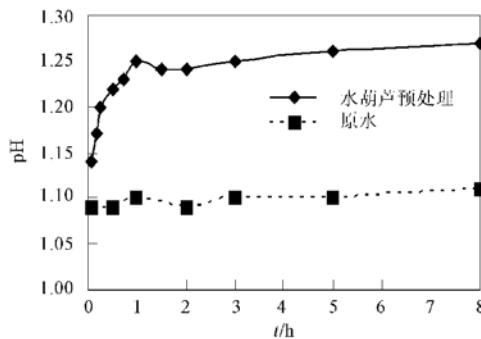


图 1 pH 随时间变化曲线

Fig. 1 Effect of time on pH

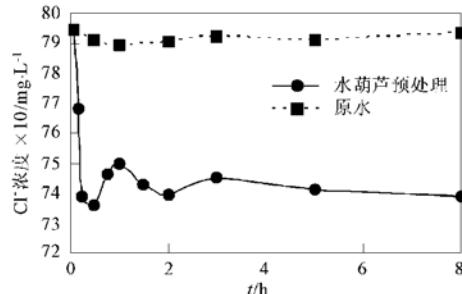


图 2 氯离子浓度随时间变化曲线

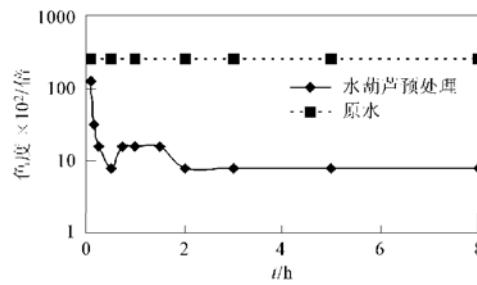
Fig. 2 Effect of time on Cl⁻

图 3 色度随时间变化曲线

Fig. 3 Effect of time on colorty

2.4 COD 浓度的变化

经水葫芦气囊预处理的皂素废水 COD 浓度的变化, 与上述的色度及氯离子浓度的变化趋势一致. 实验初期 COD 下降迅速, 在 45min 时达到一谷值,

去除率为 14.0%。之后 COD 短时间上升后又平缓下降, 在 8h 时其 COD 去除率为 20.3%, 去除量约 7 000mg/L。而空白原皂素废水的 COD 浓度一直变化不大, 如图 4 所示。

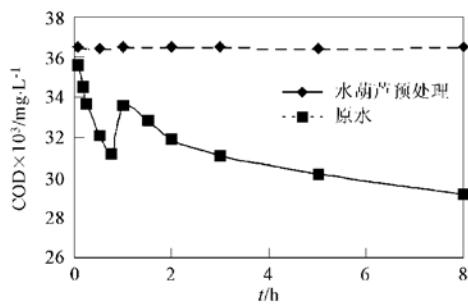


图 4 COD 浓度随时间变化曲线

Fig. 4 Effect of time on COD removal

3 预处理后产气量实验

3.1 预处理后皂素废水产气量

3.1.1 实验材料及方法

各取活性污泥 25mL 放入 2 个 100mL 反应瓶中, 分别加入经预处理吸附后的皂素废水和原皂素废水。废水均用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调至 pH 值为 7.0, 定容至 100mL, 放置于 37 ℃恒温水浴锅中。用橡胶塞密封反应瓶并通过细小的乳胶管与史氏发酵管相连, 静置 4h 后测量产气量随时间的变化^[8]。

活性污泥取自正在连续进行处理黄姜皂素废水(盐酸工艺)的 UASB 反应器内, UASB 反应器内的进水是本实验所用废水经人工稀释配成, UASB 已经运行 1 个月。

3.1.2 实验结果与讨论

经水葫芦预处理后的皂素废水的单位时间产气量和原皂素废水的单位时间产气量相比, 两者基本均成线性关系, 由 2 条直线的斜率可知: 经预处理后的皂素废水的单位时间产气量比空白实验的皂素废水的单位时间产气量提高 1.5 倍左右, 说明在经水葫芦预处理后的皂素废水可生化性明显提高。这为后续的厌氧 UASB 反应器的生物处理提供了有利的条件, 如图 5 所示。

3.2 预处理后水葫芦发酵产气量

3.2.1 实验材料及方法

将处理后的水葫芦气囊和未处理的水葫芦气囊均在自然状态下晾干, 分别称取 1.0g 放入 100mL 反应瓶中, 同时加入已人工运行 1 个月的 UASB 活性污泥 25mL, 然后分别用蒸馏水定容至 100mL, 放置于 37 ℃恒温水浴锅中。用橡胶塞密封反应瓶并通

过细小的乳胶管与史氏发酵管相连, 静置 4h 后测量其产气量随时间变化。

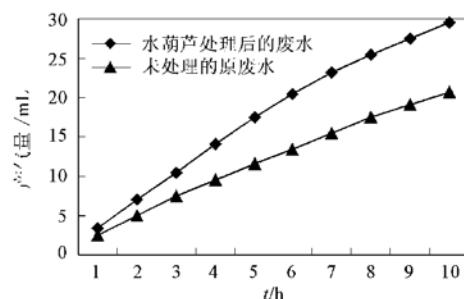


图 5 产气量随时间变化曲线

Fig. 5 Effect of time on gas volume

3.2.2 实验结果与讨论

经处理后的水葫芦气囊的发酵产气反应时间明显缩短, 在初始时经处理后的水葫芦气囊的发酵产气速率大大高于未处理的水葫芦气囊, 其产气总量也明显提高。如图 6 所示。这可能是由于以下 2 种原因: 一种可能是由于经预处理后的水葫芦自身吸附皂素废水中的有机物先被微生物降解产气, 导致初始时经处理后的水葫芦气囊比未处理过的水葫芦气囊发酵产气提前; 另一种可能原因是强酸性($\text{pH} < 1.3$)的皂素废水已经将水葫芦酸解, 破坏了其分子结构, 而未处理的水葫芦酸化降解则需一定时间, 因而导致预处理后的水葫芦气囊易降解产气。其产生机制有待于进一步深入研究。

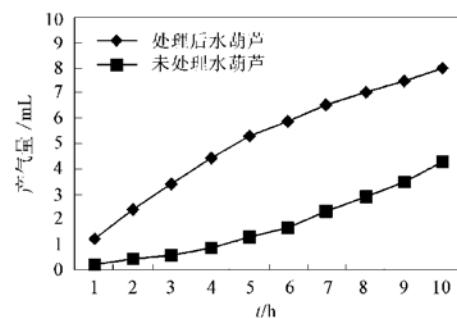


图 6 发酵产气量随时间变化曲线

Fig. 6 Effect of time on biogas volume

4 结论

(1) 经水葫芦气囊吸附后, 皂素废水的氯离子浓度降低 10%, 色度降低 97.2%, 8h 后 COD 浓度降低 7 000mg/L, 去除率为 20.08%, pH 值从 1.09 升高到 1.26 左右。本技术可用于皂素废水生化处理工

艺的预处理。

(2) 经水葫芦气囊预处理后皂素废水的可生化性明显提高, 其单位时间产气量提高1.5倍左右。

(3) 经处理后的水葫芦气囊自身发酵反应, 其产气时间明显缩短且产气总量显著增大, 提高了水葫芦的发酵利用价值, 可达到以废治废的目的。

参考文献:

- [1] 刘春. 皂素生产废水污染特点及治理对策探讨[J]. 环境保护科学, 2001, 27(6): 22~ 24.
- [2] 王惠丰, 呼世斌. 吸收-消化工艺处理薯蓣皂素废水的研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2004, 32(5): 89~ 91.
- [3] 高雷, 李博. 入侵植物凤眼莲研究现状及存在的问题[J]. 植物生态学报, 2004, 28(6): 735~ 752.
- [4] Alpert P, Bone E, Holzafel C. Invasiveness, invisibility and the role of environmental stress in the spread of non-native plants [R]. Urban & Fischer Verlag, 2000. 52~ 66.
- [5] 吴文庆, 洪渊扬, 秦双亭. 水葫芦治理技术的初步研究[J]. 上海环境科学, 2003, (增刊): 146~ 149.
- [6] 陈守鉅. 经济水生植物[M]. 北京: 中国农业出版社, 1982. 55~ 64.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 98~ 289.
- [8] 高延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 502~ 507.

欢迎订阅《环境科学》

《环境科学》创刊于1976年, 由中国科学院主管, 中国科学院生态环境研究中心主办, 是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来, 始终坚持“防治污染, 改善生态, 促进发展, 造福人民”的宗旨, 报道我国环境科学领域内具有创新性高水平, 有重要意义的基础研究和应用研究成果, 以及反映控制污染, 清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想, 理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行, 并在国内外科技界有较大影响, 被国内外一些重要检索系统收录, 如美国的《EI》、《BA》、《CA》; 日本的《科学技术文献速报》; 俄罗斯的《文摘杂志》等; 国内的检索系统有《环境科学文摘》、《中国生物学文摘》、《中国地理科学文摘》、《中国地质文摘》、《中国科学引文数据库》和《中国科学论文统计与分析数据库》等。

全国各地邮局均可订阅, 如有漏订的读者可直接与编辑部联系, 办理补订手续。

《环境科学》为16开本, 208页, 38元/册, 全年12期。

国内统一刊号: CN11-1895/X 国际标准刊号: ISSN 0250-3301

国外发行代号: M 0205 国内邮发代号: 2-821

编辑部地址: 北京市海淀区双清路18号(2871信箱) 邮编: 100085

电话: 010-62941102 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn