

起始 pH 值对生物产酸处理洗毛废水的影响

何锋, 周立祥*

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要: 采用 10 L 搅拌釜式生物反应器 (STR), 研究了化学酸 ($4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸) 预酸化和生物酸化废水预酸化对生物产酸法处理洗毛废水的影响. 结果表明, 预酸化可大大缩短生物产酸法处理洗毛废水的时间. 其中利用生物酸化废水回流代替无机酸调节洗毛废水 pH 效果更好, 当调节起始 pH 为 5.20 时, 仅需要 1.5 d 便可以完成处理周期, 比不预酸化的对照 (需要 9 d) 缩短 7.5 d 的处理时间, COD 去除率高达 91%. 研究进一步表明, 生物酸化废水预酸化能取得很好的处理效果主要是由于预酸化降低了体系 pH, 有利于硫杆菌的活性大幅度提高, 同时大大消减了待处理废水的缓冲容量, 更重要的是大量增加了硫杆菌数量所致. 因此采用生物酸化废水回流有利于难处理的洗毛废水生物酸化法处理的连续运行并具有良好的应用前景.

关键词: 洗毛废水; 生物产酸; 起始 pH 值; 预酸化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0594-04

Effect of Initial pH on Bioacidification Treatment of Woolscouring Effluent

HE Feng, ZHOU Li-xiang

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: To remove biorefractory organic matter from woolscouring effluent, the bioacidification treatments pre-acidified by $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid and bioacidified wastewater were performed through a 10 L stirred tank reactor. Hydraulic retention time (HRT) for the treatment was obviously shortened through pre-acidification of woolscouring effluent. Bioacidification treatment efficiency facilitated by pre-acidification with bioacidified wastewater was much higher than that by pre-acidification with sulfuric acid. When initial pH was adjusted to 5.20 with bioacidified wastewater, the bioacidification treatment resulted in more than 91% COD removal and 1.5 days of HRT, which was 7.5 days shorter than that of treatment without pre-acidification. It was found that pre-acidification with bioacidified wastewater played an important role in providing a more satisfactory environment for *Acidithiobacillus thiooxidans* growth, eliminating the buffer capacity of woolscouring effluent, and also inoculating more *A. thiooxidans* in the reactor. Therefore, the bioacidification treatment of woolscouring effluent through the recycling of a part of bioacidified wastewater for pre-acidification can be operated steadily and continuously, which exhibits a good prospect for engineering application.

Key words: woolscouring effluent; bioacidification; initial pH; pre-acidification

洗毛废水来自于碱性洗毛工艺, COD 值通常高于 $45\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有机污染物有较强的亲水性, 与水形成稳定的分散体系, 且难以被微生物分解^[1]. 废水的生化性较低 ($\text{BOD}_5/\text{COD} < 0.3$), 因此对于洗毛废水的处理, 主要是探索合适的破乳方法.

在澳大利亚, 洗毛废水处理常用氧化沟法, 但它的停留时间长达 $15 \sim 20 \text{ d}$ ^[2]. 许多研究利用气浮法、絮凝法或者生化法, 甚至是多种工艺联用^[3-6], 但是由于药剂投加量比较大, 运行成本高, 而且往往受到进水水质的影响^[7], 大部分处于探索阶段.

在酸性条件下, 具有双亲性的长碳链羧酸盐转变成疏水性的长碳链羧酸^[8], 这一反应使得洗毛废水的稳定性被破坏. 生物产酸法正是利用这一特点, 利用氧化硫硫杆菌在好氧条件下的产酸特性, 通过降低 pH, 而达到破乳作用, 再通过固液分离除去废水中难降解有机污染物. 但是在 1 次接种的批式试验中, 由于洗毛废水呈碱性, 不利于氧化硫硫杆菌的

生长, 生物产酸处理过程很长 (需要 $8 \sim 10 \text{ d}$ 的停留时间), 不利于实际应用. 近年来, 本课题组在制革污泥生物沥浸处理过程中发现采用预酸化法能加速硫杆菌的产酸速率^[9]. 为此, 本试验尝试采用无机酸和生物酸化废水调节起始 pH 的 2 种预酸化方法研究其对生物产酸过程及其对有机物去除的影响, 以期生物产酸法处理洗毛废水提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 洗毛废水来源及性质

洗毛废水采自江苏某羊毛洗涤厂, 原料主要是澳大利亚细羊毛, 羊毛的油脂含量达到 0.12%, 杂质较少, 该厂的洗涤工艺较为先进, 水利用率高, 导

收稿日期: 2006-03-30; 修订日期: 2006-04-28

基金项目: 江苏省自然科学基金重点项目 (BK2004213); 江苏省建设厅科技重点项目 (JS2004ZB05)

作者简介: 何锋 (1978 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为生物法处理高浓度洗毛废水, E-mail: fhe@njau.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

致该废水有很高的COD和油脂含量,且粘稠,色度高,呈乳状液的性质,其基本性质见表1.

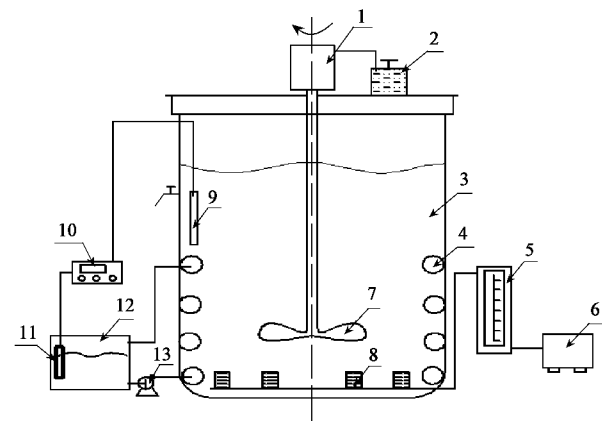
表1 洗毛废水的基本性质

Table 1 Characteristics of the selected woolscouring wastewater					
pH	COD /mg·L ⁻¹	BOD /mg·L ⁻¹	含固率 /%	色度 /倍	油脂含量 (干重)/%
7.48	46 270	10 200	2.64	1 000	25

1.2 试验设计

嗜酸性氧化硫硫杆菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* TS6 为本实验室从污泥中分离出来的菌株.其驯化和接种物的制备采用文献[9]的方法.

试验所用反应器为连续搅拌式反应器(stirred tank reactor, STR).总容积为 10 L,工作体积为 7 L,利用循环水将体系温度控制在 30℃,用控速器将搅拌速度控制在 200 r/min,空气流量约为 30 L·h⁻¹,硫粉的加入量为 0.4%,反应器的结构见图 1.



1. 电机;2. 调速控制器;3. 待处理废水;4. 热水循环管;
5. 气体流量计;6. 空压机;7. 叶轮;8. 曝气头;9. 探头;
10. 温控仪;11. 探头;12. 水箱;13. 循环水泵

图1 生物产酸反应器示意

Fig.1 Schematic illustration of stirred tank reactor (STR) for bioacidification of woolscouring effluent

无机酸预酸化时,在反应器中先加入 6 L 的原始洗毛废水,然后加入 1 L 接种物(经前一次生物产酸作用后 pH 降至 3.00 附近的酸化洗毛废水作为接种物).按试验设计加入不同体积的酸(4.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄),开启反应器,反应过程中每隔一定时间测定体系 pH 的变化,当 pH 降至 3.00 附近时结束反应,并取样测定硫酸根浓度等.试验取 pH 3.00 为反应终点是因为前期的试验证实,在 pH 3.00 时 COD 去除率达到最大^[10].

用生物酸化废水调节 pH 时,则将上一次生物

产酸作用处理后的酸性洗毛废水(pH3.00)代替化学酸,处理时生物酸化废水和原水按照一定的体积混合,以获得不同的起始 pH,混合后废水的体积为 7 L.反应过程中每隔一定时间测定体系 pH 的变化.当 pH 降至 3.00 附近反应结束,酸化废水用于调节下次试验的起始 pH.

1.3 测试项目及方法

pH 采用精密 pH 计(PHS-3, Shanghai)测定;硫酸根浓度采用 BaSO₄ 比浊法测定^[11];硫粉氧化率(*R_s*)通过计算某一时刻硫酸根浓度(*c_m*)与起始硫酸根浓度(*c₀*)差乘以体积(*V₀*),与总的硫粉投加量(*W₀*)的比值得到.COD 采用重铬酸钾氧化法^[11]测定.

$$R_s = \frac{(c_m - c_0) \times V_0}{3 \times W_0 \times 1\,000} \times 100\%$$

(1)

2 结果与讨论

2.1 化学预酸化处理对生物产酸处理过程的影响

生物产酸作用处理洗毛废水,主要是利用洗毛废水中有机物在低 pH 值条件下发生凝聚沉降的特性,通过降低 pH,达到去除污染物的目的.废水 pH 的变化是生物产酸作用的主要评价因子.在好氧条件下,嗜酸性氧化硫硫杆菌 (*Acidithiobacillus thiooxidans*)氧化硫粉产酸,但硫杆菌活性往往受环境介质 pH 的影响^[12].从图 2 可以看出,用无机酸预酸化(加入 0.1% 硫酸)到起始 pH 5.31 的处理比未预酸化的处理(起始 pH = 7.1),时间缩短了 2 d,而起始 pH 4.47(硫酸加入量为 0.2%)的处理则可减少 6 d 的处理时间.图 2 中 3 条曲线在初期都有上升的趋势,是由于在处理的初期,洗毛废水中存在大量的小分子有机酸类(如甲酸、乙酸等)易于被微生物利用分解,导致 3 种处理在初期 pH 都急剧地上升.而且当废水 pH 高于 7.00 时,随反应时间的延长,pH 变化均比较缓慢,一方面可能是因为硫杆菌在 pH 比较高的环境里活性较弱;另一方面是由于洗毛废水较大的缓冲性所致.因此预酸化作用能消除洗毛废水的缓冲性和有利于硫杆菌的生长因而加快反应进程.

2.2 利用生物酸化废水调节起始 pH 值对生物产酸处理过程的影响

由于无机酸调节 pH 时反应较激烈,有大量的泡沫和刺激性气体产生,容易造成二次污染,而且成本较高,不利于工业应用.为此,本研究采用生物产酸处理后的酸性洗毛废水替代无机酸,分别调节废

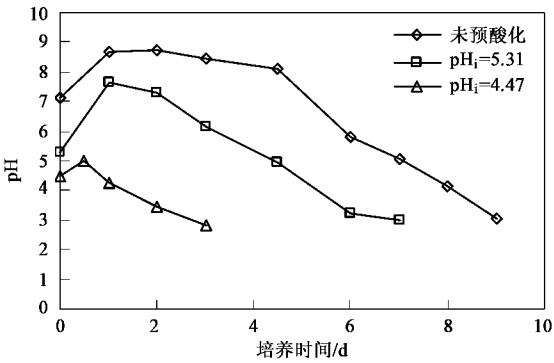


图2 不同化学预酸化处理对洗毛废水生物产酸处理过程中 pH 的影响(pH_i 表示起始 pH 值,下同)

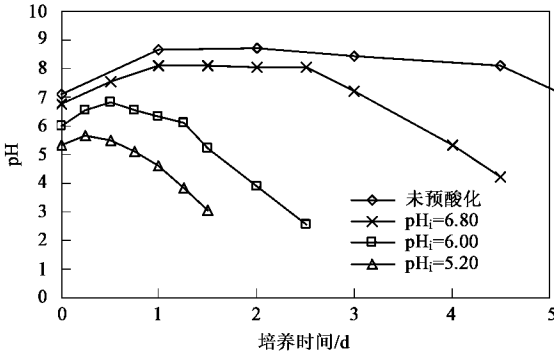


图3 利用生物酸化废水代替硫酸的预酸化处理对处理过程 pH 的影响

Fig.3 Change of woolscouring effluent pH during bioacidification treatment with pre-acidification by adding different amount of bioacidified woolscouring effluent

水起始 pH 为 6.80,6.00 和 5.20.相应的酸性洗毛废水回流量(指生物酸性废水体积与新进入待处理的废水体积比)则分别为 1,3 和 6.图 3 反映了这 3 个不同起始 pH 的处理对生物产酸过程的影响.结果显示,到达处理终点的时间随着起始 pH 的降低而明显减少.与不预酸化的对照处理(起始 pH 7.10)相比,生物预酸化到 pH 6.80 和 pH 6.00 的处理在反应初期 pH 虽变化缓慢(主要是因为培养初期体系 pH 较高,硫杆菌的活性弱,而且废水自身也有很强的缓冲性),但随后起始 pH 6.80 的处理和起始 pH 6.00 的处理分别在第 2.5 d 和 1 d 后 pH 下降就明显加快,分别比对照处理缩短 3.5 d 和 6.5 d.而起始 pH 5.20 的处理则几乎不经过缓冲期而能快速使 pH 下降.仅需要 1.5 d 便可到达处理终点,比对照缩短了 7.5 d.

比较图 3 和图 2 的结果可以看出,用生物产酸处理后的酸化废水预酸化比化学预酸化更能有效地缩短处理时间.例如,用生物酸化废水调节起始 pH 至 5.20 的处理,完成处理时间仅需约 1.5 d,而用无机酸调节起始 pH 即使达 4.47,仍需要 3 d 的停留时间.造成这种差异的主要原因是生物酸化废水回流不但调节了 pH,为硫杆菌生长创造了良好条件,而且还接种了更多数量的氧化硫硫杆菌.因此经酸化废水调节的废水体系更适合硫杆菌的生长.图 4 直观地反映了反应体系 pH 对硫杆菌活性的影响.

从图 4 可以看出,在 pH > 5.00 时,硫杆菌活性(以硫粉氧化率表征)很低,硫粉氧化率不到 3.5%;但当 pH 在 5.00 以下时,随 pH 的降低,硫杆菌的活性急剧增强,pH 在 2.00 左右时硫粉氧化率达到较

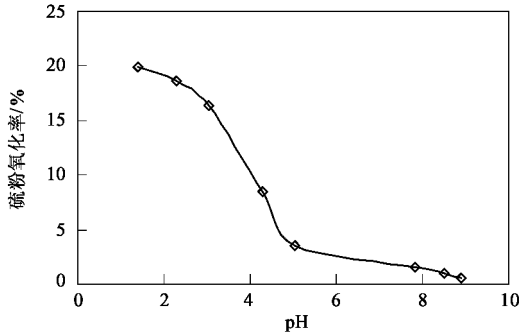


图4 生物产酸过程中不同 pH 值下硫粉氧化率

Fig.4 Dynamic sulfur oxidation efficiency under different pH value during bioacidification treatment

高值(20%左右),而当 pH 进一步下降(< 2.00),则硫粉氧化率增幅又有减缓的趋势.这说明反应体系预酸化非常有利于硫杆菌活性的提高.因此如果能够将生物产酸过程的起始 pH 控制在 5.00 附近,将提高生物产酸的处理效率,有利于单位时间内处理更多的废水.

2.3 生物预酸化处理对生物产酸法处理洗毛废水效果的影响

不同的预酸化程度能够显著加快生物产酸过程,伴随 pH 的降低,有机污染物转化为疏水性的脂类而从水中沉降.图 5 反映了随培养时间的延长,COD 去除率的变化.从图 5 中可以看出,3 种处理 COD 去除率均呈上升趋势,但是未预酸化和预酸化至 pH 6.80 的处理在 3 d 内仅有不足 20% 的 COD 被去除,而其他 2 个处理均大于 90%.引起差异的主要原因是酸化的破乳作用.未预酸化和预酸化至 pH 6.80 的处理在 3 d 内,pH 高于 8.00,体系的稳定性

未被破坏,仅因为摇床的振荡和其他好氧微生物的分解作用而去除了部分的 COD,而其他 2 个处理 pH 均下降至 3.00 以下.酸化作用对废水 COD 值的影响从起始 COD 去除率也可以看出,在用酸化废水调节起始 pH 时,酸化废水的加入导致部分的 COD 在未培养前就被除去.进一步比较预酸化至 pH 6.00 和预酸化至 pH 5.20 处理最终 COD 去除率可知,虽然前者达到最大去除率所需的时间要长,但是最终两者的数值均约为 91%,即使未预酸化处理在 9 d 后,COD 去除率也达到 91%,因此不同的预酸化程度主要是加快有机污染物的去除速度,而并未提高 COD 的去除效率.

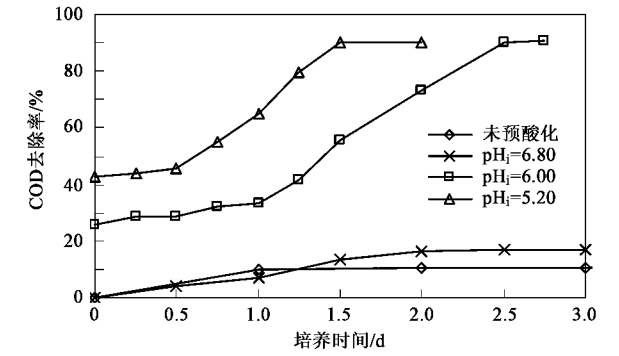


图 5 不同生物预酸化条件对生物产酸法去除洗毛废水 COD 的影响

Fig.5 COD removal of woolscouring effluent through bioacidification treatment with pre-acidification by adding different amount of bioacidified woolscouring effluent

由于预酸化时,大量已被处理的洗毛废水被回用,使得反应器的利用率降低,因此生物产酸反应器要比按照常规处理方法所设计出的反应器体积要大.但是洗毛废水作为 1 种特殊的工业废水,它的排放量很小,1 条生产线每天大约排放 30 ~ 40 t 的污水,因此采用回流法调节废水起始 pH,缩短停留时间具有一定的可行性.本研究利用破乳的方法使水中的羊毛脂等有机物絮凝沉降,以污泥的形式去除,因此沉降的污泥是很好的堆肥材料^[13],而且污泥中含有丰富的羊毛脂,它是一类用途广泛的轻工原料,市场价格在 6 000 ~ 8 000 元/t,如果能合理回收这部分的羊毛脂,将会产生很好的经济效益.

3 结论

采用无机酸预酸化可以缩短生物产酸处理洗毛废水的时间,起始 pH 为 5.31 和 4.47 的处理所需的停留时间分别比未预酸化处理缩短了 2 d 和 6 d.利用生物酸化废水回流代替无机酸调节洗毛废水 pH 能进一步缩短水力停留时间,当调节起始 pH 为 5.20 时,仅需要 1.5 d 的处理时间,COD 去除率高达 91%.

参考文献:

[1] Poole A J, Cord-Ruwisch R. Treatment of strongflow wool scouring effluent by biological emulsion destabilisation [J]. Water Res., 2004, 38: 1419 ~ 1426.

[2] Chang W S, Hong S W, Park J. Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter [J]. Process Biochem., 2002, 37: 693 ~ 698.

[3] 许闽明. 厌氧-气浮-A/O 接触氧化工艺处理洗毛废水 [J]. 工业水处理, 2003, 23: 56 ~ 58.

[4] 余淦申, 傅德龙, 傅文尧, 等. 混凝沉淀-气浮-生化处理洗毛废水 [J]. 环境污染与防治, 2000, 20: 28 ~ 30.

[5] Mercz T I, Cord-Ruwisch R. Treatment of wool scouring effluent using anaerobic biological and chemical flocculation [J]. Water Res., 1997, 31: 170 ~ 178.

[6] Poole A J, Cord-Ruwisch R, Jones F W. Biological treatment of chemically flocculated agro-industrial waste from the wool scouring industry by an aerobic process without sludge recycle [J]. Water Res., 1999, 33: 1981 ~ 1988.

[7] 王栋. 洗毛废水的原水浓度对絮凝效果的影响 [J]. 环境工程, 1997, 15: 17 ~ 20.

[8] 何 锋, 周立祥. 洗毛废水蒸馏处理塔中污泥的改性及其对污泥脱水效果的影响 [J]. 工业水处理, 2005, 25: 25 ~ 28.

[9] Zhou L X, Fang D, Wang S M. Bioleaching of Cr from tannery sludge: the effects of initial acid addition and recycling of acidified bioleached sludge [J]. Environ. Technol., 2005, 26: 277 ~ 284.

[10] 何锋, 周立祥, 王电站. 利用嗜酸性硫杆菌的生物产酸作用处理洗毛废水 [J]. 环境科学, 2007, 28(2): 382 ~ 386.

[11] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.

[12] Blais J F, Auclair J C, Tyagi R D. Cooperation between two Thiobacillus strains for heavy metal removal from municipal sludge [J]. Can. J. Microbiol., 1992, 38: 181 ~ 187.

[13] Bateup B, Christoe J, Jones B. Turning an effluent problem into an opportunity [A]. In: Proceedings Compost 2000 Down Under [C]. Melbourne, Australia: 2000.