

利用嗜酸性硫杆菌的生物产酸作用处理洗毛废水

何锋, 周立祥*, 王电站

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要: 利用洗毛废水在低 pH 条件下, 有机物絮凝沉降的特点, 通过嗜酸性硫杆菌 (*Acidophilic thiobacillus*) 的产酸作用降低体系 pH, 破坏废水固有的稳定性, 改变有机物的亲水性能, 实现固液分离, 达到去除 COD 的目的. 试验结果表明, 生物产酸作用能有效地去除废水 COD, 改善其脱水性能. 当体系 pH 降至 3.00, COD 去除率达到最大值 91.4%, 处理后的废水有很好的机械脱水 and 沉降性能, 比阻从大于 $9.81 \times 10^{13} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $5.60 \times 10^{11} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$. 而对照处理在整个培养期内, 未发生明显的改变, 仅有 20% 的 COD 被去除. 本研究为油脂含量高、难被生物利用的有机废水提供了一条新的处理方法.

关键词: 洗毛废水; 生物产酸; 嗜酸性硫杆菌; COD 去除

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0382-05

Acidification Treatment of Woolscouring Effluent by Using *Acidophilic thiobacillus*

HE Feng, ZHOU Li-xiang, WANG Dian-zhan

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

Abstract: Suspended solids dispersed in woolscouring effluent (WSE) could be flocculated and precipitated in low pH. The aim of this study is to decrease pH in WSE, result in liquid-solid separation and remove COD of WSE through bio-acidification of *Acidophilic thiobacillus*. *Acidophilic thiobacillus* TS6 and sulfur powder as energy substance were inoculated and added into WSE for incubation in shaker at 180 r/min and 30°C for 12 d. The results showed that suspended solids in WSE would flocculate and precipitate spontaneously and rapidly when pH in WSE drops to 3.00 due to bio-acidification. As a result, 91.4% of COD could be removed through consequent liquid-solid separation. Throughout the experiment, the control without inoculated with *Acidophilic thiobacillus* only led to 20% of COD removed. Furthermore, dewaterability of the sediment or dreg in bio-acidification treatment was enhanced markedly, as indicated by the decline of its specific resistance from more than $9.81 \times 10^{13} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $5.60 \times 10^{11} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$. It seemed that bio-acidification approach might be an attractive treatment method for the organic wastewater of high wax content or high suspended solids content.

Key words: woolscouring effluent; bio-acidification; *Acidophilic thiobacillus*; COD removal

我国是毛纺制品生产大国和最大的羊毛加工地, 原毛在纺织加工前需经一个洗涤过程, 从而获得松散洁白的毛纤维^[1]. 该过程中加入的表面活性剂和 Na_2CO_3 提高了水的利用率, 但却导致了水中有机污染物含量较高, COD 通常高于 $45\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 1 条洗毛生产线所排放的废水有机负荷与 1 个拥有 30 000 人的小镇所排放的生活污水相当^[2]. 有机污染物主要成分是羊毛脂, 难以被异养微生物分解和利用, 废水的可生化性低 (BOD_5/COD 低于 0.3). 因此洗毛废水的处理主要是选择合适的破乳方法, 通过破乳作用, 使有机物发生絮凝沉降而被去除, 达到去除 COD 的目的.

国内外对洗毛废水的处理方法有些报道. 在那些土地资源丰富的国家和地区, 氧化沟法是一种廉价的处理法, 它的处理周期需要 15 ~ 20 d^[3]; SIROLAN CF 法^[4] 是 1 种在线投加高分子絮凝剂的方法, 处理速度很快, 但药剂用量很大, 运行成本高; 有很多研究者采用厌氧、好氧和气浮等方法^[5~10], 工艺流程比较繁琐, 而且处理效果往往受进水水质的

影响^[11], 处理能力有限, 大部分处于探索阶段.

前期的研究表明: 用无机酸调节洗毛废水 pH 时, 在低 pH 条件下, 洗毛废水发生明显的沉降^[12]. 由于无机酸作用是一个较为剧烈的反应, 产生大量的泡沫和刺激性的气味, 而且酸解处理后上清液的 COD 值依然很高, 所以本研究利用生物产酸代替无机酸. 氧化硫硫杆菌是一种嗜酸性硫杆菌, 以硫为底物产生游离的 H^+ , 从而降低体系 pH, 这是个相对温和的反应, 已被广泛应用于湿法冶金、煤的脱硫和污泥生物沥浸^[13]等领域. 本研究利用它的产酸特性处理高浓度的洗毛废水, 研究了氧化硫硫杆菌的产酸规律、处理过程中洗毛废水脱水性能的变化和污染物的去除情况. 其结果将为进一步的研究提供理论依据.

收稿日期: 2006-02-21; 修订日期: 2006-04-12

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划项目 (NECT-04-0505); 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, 主要研究方向为废水生物处理技术, E-mail: fhe@njau.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

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,原毛主要来自澳大利亚进口,羊毛的油脂含量相对较高,杂质较少,该厂的洗涤工艺较为先进,水利用率高,导致该废水有很高的 COD 和油脂含量,且粘稠,色度高,呈现乳状液的性质,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 TS6(为本实验室保藏)经过多次驯化后,接种至洗毛废水中,以 pH 值降到 3.00 左右的酸化废水作为下次试验的接种废水,接种量为 20%,同时加入 0.4% 的硫粉,将反应容器(锥形瓶)置于 30℃,180 r/min 的摇床内,每 24 h 用重量法补充蒸发的水分,并测定体系的 pH 值,取样分析洗毛废水的 Zeta、COD、油脂含量和比阻的变化,其中 COD 和油脂含量在测定前需经 200 r/min 的离心力离心以除去水中的沉降物^[9].同时做空白对照试验,即将原始洗毛废水置于相同条件下好氧培养.

1.3 测试方法

pH 值采用精密 pH 计(PHS-3C,上海)测定;Zeta 电位采用 Zeta 电势/激光光散射粒度测定仪(Zetasizer 3000, England)测定;COD 采用重铬酸钾氧化法(GB11914-89)测定;油脂含量采用三氯乙烷离心提取法^[9]测定;比阻采用 -400 Pa 下抽滤法^[12]测定.

2 结果与讨论

2.1 无机酸调节下洗毛废水的 COD 去除率

洗毛过程中加入大量的 Na₂CO₃ 使得附着在羊毛表面的脂类发生皂化,产生两亲性的羧酸盐,并由于洗涤过程中加入的洗涤剂,有机物与水形成稳定的乳化体系,因此难以用机械的方法实现固液分离.以前的研究表明^[12]:酸对这种乳化体系有破乳作用,能够改变有机组分的亲水性,导致固液分离.

从图 1 可知,随着酸调节废水 pH 值的下降,COD 去除率逐渐升高,但这种变化在 pH 高于 6.80 时显得比较缓慢,这可能是因为废水有较强的缓冲性;当 pH 从 6.80 降到 3.01 过程中,COD 去除率随

pH 的降低而急剧升高,平均每下降 1 个 pH 单位,COD 去除率增加 16.7%,而且相关性达到 0.86;当 pH 降至 3.01,即使进一步降低 pH 值,COD 去除率也无明显变化,甚至略有下降,可能是过量的酸增加了少量颗粒物的带电性,反而不利于沉降.

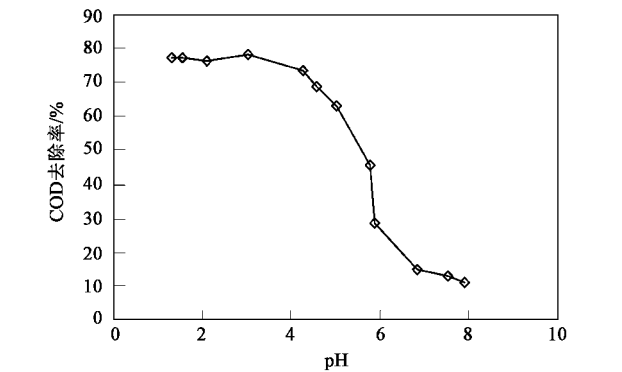


图 1 投加硫酸后 COD 去除率随 pH 的动态变化

Fig.1 Dynamics of COD removal corresponding to different pH with the addition of sulfuric acid

洗毛废水中的有机污染物是在碱性条件下皂化生成的,碱度值高,污染物与水形成稳定的水包油型的乳状体系,难以去除.酸的加入降低了体系的碱度,使有机物在低 pH 环境下酯化,生成的脂类是疏水性物质,能在水中沉降,所以 COD 去除率随酸的加入而不断升高,但是酸性酯化是不完全的,所以去除率只能维持在一个相对高的水平,而不可能达到 100%.

2.2 生物产酸作用对洗毛废水性质的影响

2.2.1 洗毛废水 pH 的动态变化

从图 1 的结果可知,降低 pH 值是处理洗毛废水的一条有效途径,由于无机酸调理时反应较为激烈,且产生大量的泡沫,因此考虑用生物产酸的方法处理洗毛废水.氧化硫硫杆菌是一类化能自养菌,利用硫粉为底物,代谢产物为硫酸,这是一个相对温和的反应,而且还有其它好氧微生物的参与.经过长时间的驯化后,氧化硫硫杆菌已经能够适应洗毛废水的高有机物环境,由于洗毛废水在 pH 为 8.00 左右有很高的缓冲性,所以在培养初期 pH 变化缓慢,而且由于小分子酸性物质被好氧分解^[14]引起洗毛废水的 pH 升高了 1.50 ~ 2.00(图 2).但是随着培养时间的延长,生物产酸作用的不断进行,废水 pH 还是呈现下降的趋势,特别是当体系 pH 小于 8.10,由于生物产酸作用消除了废水的缓冲性,在第 5 d, pH 下降了 2 个单位,通常认为氧化硫硫杆菌的适宜生长 pH

为 5.00^[15], 故此后 pH 变化较为明显, 最终可以降至 2.00 以下. 而未接种硫杆菌的洗毛废水在整个培养期内, pH 维持在 9.10 左右, 导致 pH 高于培养前的原因同样是由于有些酸性物质在培养过程中被分解.

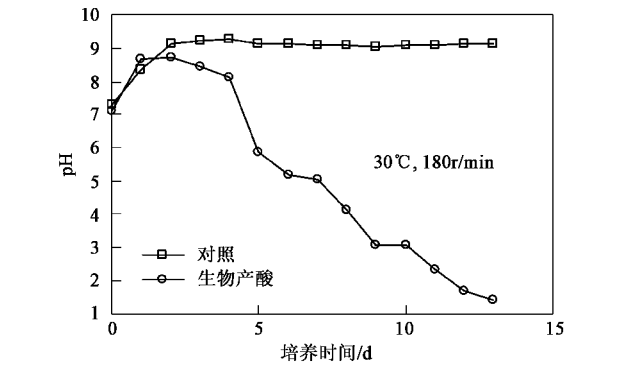


图 2 生物产酸过程中废水体系 pH 的动态变化
Fig.2 Dynamics of pH in the wastewater during incubation

2.2.2 比阻的变化

洗毛废水难处理的根本原因是其乳状液的稳定性, 无论是氧化塘、厌氧酸化或者是投加絮凝剂, 都是采用不同的破乳方法实现洗毛废水的固液分离^[16]. 生物产酸作用具有更好的破乳效果. 比阻值

(用 R 表示) 常用来表征污泥机械脱水时的难易程度, 洗毛废水含固率较高 (通常大于 2%), 与通常的污泥性质类似, 所以用比阻反映生物产酸过程中脱水性能的改变. 研究表明, 当 R 大于 $9.81 \times 10^{13} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$, 废水难以用机械法脱水; 当 R 在 $9.81 \times 10^{13} \sim 4.9 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 废水的机械脱水性能中等; 当 R 小于 $4.9 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$, 废水易于机械脱水^[17]. 表 2 反映了在生物产酸过程中比阻值随 pH 的动态变化. 随着 pH 的降低, 比阻不断减小. 但是当 pH 大于 5.20 时, 由于洗毛废水中有机组分与水分子间依然有很强的作用力, 导致所含的水分无法用抽滤 (-400 Pa 的负压) 方法脱除, 所以比阻无明显变化; 当 pH 在 5.20 ~ 4.12 之间, 生物产酸作用一定程度上破坏了洗毛废水的稳定性, 使得悬浮颗粒与水分子间的作用力减弱, 但此时比阻仍介于 $9.81 \times 10^{13} \sim 4.9 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$, 因此水分能够在抽滤条件下被缓慢地脱除; 当 pH 小于 3.05, 洗毛废水 R 值小于 $4.9 \times 10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$, 易于机械脱水, 并且由于破乳作用使有机物凝结成大的颗粒, 所以在自然状态下, 处理后的废水有明显的沉降性能. 有机物质以污泥的形式从水中沉降, 这一现象直接导致了污染物的去除和 COD 值的降低.

表 2 生物产酸过程中, 对应 pH 值的洗毛废水比阻					
Table 2 Specific resistance corresponding to different pH during bio-acidification treatment					
pH	8.71	5.20	4.12	3.05	2.33
比阻/ $\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$	$> 9.81 \times 10^{13}$	9.60×10^{13}	8.14×10^{12}	5.60×10^{11}	4.54×10^{11}

2.2.3 油脂含量的变化

洗毛废水所含油脂占干物质质量的 25%, 是废水中主要的有机物, 它难以被微生物分解和利用, 主要是通过固液分离, 以污泥的形式沉降而被去除的. 图 3 反映了在生物产酸过程中油脂去除率的变化情况. 生物产酸作用使得脂类在洗涤过程中被皂化生成的羧酸盐转变成羧酸, 由于长碳链羧酸是疏水性物质, 不溶于水, 与粉尘等杂质以污泥的形式沉降, 所以随着产酸作用的增强, 水中油脂含量不断地降低. 从图 3 可以看出在培养的前期和后期, 油脂含量变化不是很明显, 在 pH 迅速下降的中期, 油脂含量变化相当显著, 平均每天有约 14% 的油脂被去除. 当 pH 降至 3.05, 有 92.9% 的油脂被去除, 此时达到最大值. 此后产酸作用使得体系 pH 继续降低, 但油脂含量并没有明显变化. 作为对照的洗毛废水, 仅在培养初期由于摇床的机械破乳作用, 去除少量的油

脂. 此后油脂含量未有明显变化. 对照处理和生物产酸处理的差异主要是未接种氧化硫硫杆菌, 所以图 3 的结果表明氧化硫硫杆菌的产酸作用能够有效地

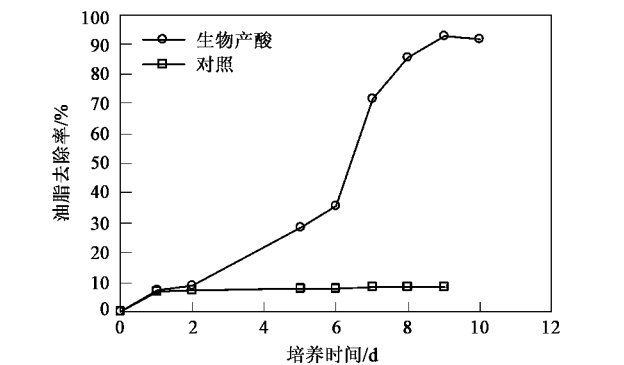


图 3 生物产酸过程中油脂去除率的动态变化
Fig.3 Dynamics of wax removal of the wastewater during incubation

去除洗毛废水中的有机污染物.

2.2.4 COD 和 Zeta 电位的变化

静电斥力是悬浮固体稳定分散在溶液中的主要原因之一^[18].洗涤过程中产生的羧酸盐属于强电解质,由于它的存在使得洗毛废水带有较强的电负性.这种电负性随着产酸作用的进行,体系 pH 的降低而不断升高(图 4).Zeta 电位的升高导致颗粒带电量减少,使得颗粒间静电斥力减弱,从而增加了颗粒间发生有效碰撞并相互凝聚的机会.从图 4 可以看出电荷零点所对应的 pH 约为 3.00.

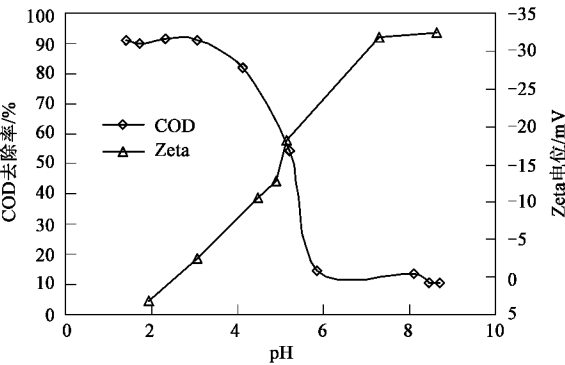


图 4 生物产酸过程中 COD 去除率和 Zeta 电位随 pH 的动态变化

Fig.4 Dynamics of COD removal and Zeta corresponding to different pH during bioacidification

COD 是废水水质的重要指标,也是各种处理工艺的首选评价参数.利用生物产酸作用处理洗毛废水过程中,COD 去除率的增加与 pH 的降低有一定的关系,但从图 4 的结果看,它们之间不是简单的直线关系,而呈倒“S”形.在生物产酸的前期 COD 去除率增加是相当缓慢的,但当体系 pH 被降至 5.86 以后,去除率随 pH 的下降呈直线型上升,平均每降低 1 个 pH 单位,去除率增加约 26%,且相关系数达 0.87,因此如果预调起始 pH 至 5.86 以下,将大大缩短处理时间,与无机酸调节相同的是在 pH 约 3.00 左右去除率达到最大,即使 pH 降至 1.50,去除率也不再增加,甚至略低于 pH 为 3.00 时的去除率,因此 pH = 3.00 可作为生物产酸的处理终点.作为对照处理的洗毛废水即未接种氧化硫硫杆菌的处理,在整个培养期内,由于摇床的机械振荡作用和其他好氧微生物的分解和絮凝作用,有 20% 的 COD 被去除.

通过比较无机酸调理(图 1)和生物产酸(图 4)2 种酸化方式对洗毛废水 COD 值的影响可以得出:①pH 的改变对洗毛废水 COD 的去除有直接的影响,

而且 2 种变化趋势是相同的,尤其是 pH 从 6.00 降至 3.00 过程中,去除率-pH 曲线的相关系数均达到 0.85 以上,并且最大值均出现在 pH 为 3.00 附近;②生物产酸处理能更有效地去除废水中的 COD,据 Poole 等^[19]在研究好氧絮凝法处理洗毛废水的过程中发现,部分羊毛脂和洗涤剂被好氧分解是有机物发生絮凝的主要原因之一.显然在生物产酸处理过程中也有好氧微生物的参与,但通过与对照的结果比较可以推断,生物的酸化作用仍然是主导作用.处理后的废水中仍有少量的难降解有机物,这部分的 COD 通常用絮凝或者吸附的方法去除,所以生物法将大大降低后续处理的运行费用.

3 结论

(1) 对洗毛废水而言,pH 是影响其稳定性的一个重要因素,降低废水 pH,可以起到破乳的作用,使有机污染物从水中析出,达到去除 COD 的目的.

(2) 氧化硫硫杆菌能够明显降低洗毛废水 pH,随着体系的 pH 不断降低,洗毛废水的性质发生显著的改变,尤其在 pH 降至 3.00 后,体系 Zeta 电位约为 0,洗毛废水呈现良好的机械脱水性能和自然沉降性能,COD 和油脂的去除率达到最大值,分别是 91.4% 和 92.9%.所以 pH 为 3.00,可以作为生物产酸的处理终点.

(3) 通过比较无机酸调理,生物产酸处理和对照处理三者结果可知,酸化作用在有机物的去除过程中起主要作用,好氧微生物的参与进一步提高了 COD 去除率,这将降低后续处理的费用.

参考文献:

[1] 张国浦.生物接触氧化法处理洗毛废水[J].湿法冶金,2001,20(2):96 ~ 99.

[2] Stewart R Q. Effluent treatment: Nature of woolscouring wastes[A]. In: Wool scouring and allied technology. Wool Research Organization of New Zealand (Inc.)[C]. Bascands Christchurch,1988.171.

[3] Robinson B, Gibson J D M. Current developments in raw wool scouring technology and wastewater treatments[A]. In: Proceedings of the Seventh International Wool Textile Research Conference[C]. Tokyo: 1985.279 ~ 288.

[4] Bateup B O, Christie J R, Jones F W, et al. Effluent management [A]. In: Proceedings Top-Tech ' 96, CSIRO Division of Wool Technology[C]. Geelong, Australia, 1996.388 ~ 407.

[5] 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(2):56 ~ 58.

[6] 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(6):28 ~ 30.

- [7] Mercz T I, Cord-Ruwisch R. Treatment of wool scouring effluent using anaerobic biological and chemical flocculation [J] . Water Res . , 1997, **31**(1): 170 ~ 178 .
- [8] 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**(9): 1981 ~ 1988 .
- [9] Poole A J, Cord-Ruwisch R. Treatment of strongflow wool scouring effluent by biological emulsion destabilisation [J] . Water Res . , 2004, **38**(6): 1419 ~ 1426 .
- [10] 徐浩昌, 王泾阳, 沈阳. 双级气浮法处理洗毛废水 [J] . 环境工程, 1996, **14**(2): 6 ~ 8 .
- [11] 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**(4): 17 ~ 20 .
- [12] 何锋, 周立祥, 王电站. 酸解破乳作用处理高含固率洗毛废水的研究 [J] . 环境污染治理技术与设备, 2006, **7**(5): 100 ~ 103 .
- [13] 周立祥, 方迪, 周顺桂, 等. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究 [J] . 环境科学, 2004, **25**(1): 62 ~ 66 .
- [14] 廖鑫凯, 李清彪, 陈文谋, 等. SBR 法处理模拟淀粉废水的工艺条件研究 [J] . 厦门大学学报 (自然科学版), 2004, **43**(3): 376 ~ 380 .
- [15] 周顺桂, 周立祥, 黄焕忠. 生物淋滤技术在去除污泥中重金属的应用 [J] . 生态学报, 2002, **22**(1): 125 ~ 133 .
- [16] Ang H M, Himawan P. Treatment of wool scouring wastewater for grease removal [J] . J. Hazard. Mater . , 1994, **37**(1): 117 ~ 126 .
- [17] 李燕城. 水处理实验技术 [M] . 北京: 中国建筑工业出版社, 1989. 113 ~ 117 .
- [18] 黎钢, 张松梅, 刘海同. 高密度电荷阳离子聚电解质对油污泥的混凝性能 [J] . 环境科学, 1999, **20**(3): 51 ~ 54 .
- [19] Poole A J, Cord-Ruwisch R, Jones F W. Mechanism of aerobic biological destabilization of wool scour effluent emulsions [J] . Water Res . , 2005, **39**(12): 2756 ~ 2762 .

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部决定自 2006 年 8 月 1 日起开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。自 2006 年 8 月 1 日起, 我刊所有来稿都将通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102, 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjkx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjkx.ac.cn

《环境科学》编辑部