

酵母菌-SBR 法处理油脂碱炼废水研究

吕文洲, 刘英, 黄亦真

(宁波大学建筑工程与环境学院环境工程系, 宁波 315211)

摘要:研究了 8 株酵母菌应用于序批式反应器(SBR)直接处理油脂碱炼废水的效果, 并探讨了酵母菌的扩大培养方法和影响系统稳定运行的关键因素. 结果表明, 在不投加任何霉菌和细菌抑制剂的 32 L 开放体系中, 6 d 培养出 MLSS 19 g/L、SVI 35 mL/g 的酵母菌; 30 d 的连续运行结果表明, 在 COD 9 000 ~ 23 000 mg/L、油 4 500 ~ 16 000 mg/L 的进水情况下, 系统高效、稳定运行, COD、油去除率分别达到了 86.8% ~ 96.9% 和 99.5%; 短期的 pH 冲击对系统造成的不利影响是可逆的; 污泥龄对酵母菌的 SVI 有一定影响; 长期氮缺乏会诱发某些酵母菌细胞由单细胞向菌丝形态转化, 并影响到酵母菌的沉降性.

关键词:酵母菌; SBR; 油脂废水; 废水处理; 稳定性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0966-06

Treatment of Oil-Manufacturing Wastewater by Yeast-SBR System

LÜ Wen-zhou, LIU Ying, HUANG Yi-zhen

(Department of Environmental Engineering, College of Architectural Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Eight yeast strains were applied to a sequencing batch reactor (SBR) to treat high-strength oil-containing wastewater. The removal performance, yeast cultivation method and key factors affecting the stability of system were discussed. The results show yeast sludge with MLSS of 19 g/L and SVI of 35 mL/g can be obtained in 6 d in an open system without any molds and bacteria inhibitor addition; In 30 d continuous wastewater treatment, COD and oil removal rate achieve 86.8%-96.9% and above 99.5% respectively under the influent conditions of the COD of 9 000-23 000 mg/L and oil of 4 500-16 000 mg/L; Short period of pH impact brings reversible effects on the system and the sludge retention time can affect the SVI of the yeast; Absence of nitrogen induces morphology conversion of some yeast cells from single cell to filamentous one and impairs the settling capability of the yeast.

Key words: yeast; SBR; oil-manufacturing wastewater; wastewater treatment; stability

油脂碱炼废水主要来自油脂精炼厂碱炼工序的水洗出水. 由于废水中含有大量油酸、脂肪酸以及在中和过程中常加入硫酸, 使得厌氧技术的应用受到了限制^[1~3]. 目前, 物理化学方法预除油后接生物处理是降解油脂废水最重要的工艺^[4, 5], 但这些工艺往往存在处理单元多^[6, 7]、废油废渣处置困难等问题, 而且传统生物法产生的大量剩余污泥的处理问题也令人堪忧.

酵母菌废水处理技术因其处理负荷高、耐高盐、可利用基质范围广以及可回收单细胞蛋白等特点在日本已经应用于油脂废水、食品废水、海产品废水等废水处理工程^[8]. 但目前国内对此技术的研究尚处初级, 大多仍停留在菌株摇瓶培养试验或者条件试验的水平^[9~11]. 本课题组在利用酵母菌处理色拉油加工废水方面已经取得了一定的研究成果^[12, 13], 但在利用连续流混合反应器(CSTR)工艺进行废水处理过程中多次出现了外源丝状菌性污泥膨胀现象^[14~16].

本研究将功能酵母菌群应用于 SBR 工艺处理高含油废水, 探讨了废水处理效果和影响系统稳定

运行的关键因素, 以期高含油废水处理提供新的可供选择的方法, 同时也为酵母菌技术的工程应用提供理论和技术支持.

1 材料与方法

1.1 酵母菌-SBR 工艺废水处理装置

连续废水处理试验在图 1 所示的 SBR 反应器中进行. 反应器主体为圆柱状有机玻璃容器, 有效体积 22.8 L. 内置在线 pH 监测控制仪、在线 DO 监测仪. 连续运行的周期动作由程序控制器自动完成. 预先将高含油废水进行稀释, 配制成一定 COD 浓度并储存于进水池中, 由电磁计量泵注入 SBR 反应器.

1.2 分析方法与废水水质特征

(1) 分析方法 COD 采用承德华通公司 CTL-12 型 COD 快速测定仪; BOD₅ 测试采用德国 OxiTop 呼

收稿日期: 2007-09-12; 修订日期: 2007-10-24

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y507701); 宁波市工业攻关项目(2006B100071); 宁波市自然科学基金项目(2007A610057); 宁波大学学校科研基金项目(XY0600058)

作者简介: 吕文洲(1974~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为废水生物处理, E-mail: luwenzhou@nbu.edu.cn

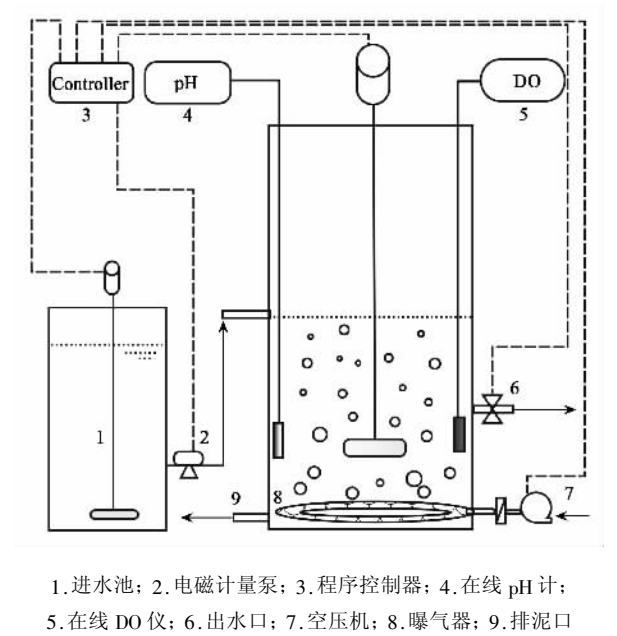


图 1 酵母菌-SBR 废水处理装置

Fig.1 Schematic diagram of the yeast-SBR system

吸式 BOD₅ 测定仪; pH 采用 HM-14 便携式 pH 测定仪; 其他指标测定方法^[17]: 油含量测定采用重量法, 石油醚为萃取剂; 总氮采用 GB 11894-89 紫外分光光度法; 总磷采用 GB 11893-89 分光光度法; 悬浮固体(SS)采用 GB 11901-89 重量法.

(2) 废水采集与水质特征 高含油废水取自某色拉油加工厂, 该厂采用碱炼工艺精练植物油. 为了获取更高浓度废水以便贮运, 废水取样点设在碱炼车间且在水洗工艺之前, 水质分析结果如表 1. 可以看出, 该废水的显著特征有: ①含高浓度 COD 和油; ②氮元素相对于 BOD 极端贫乏; ③极端的 pH 条件. 因此在酵母菌扩大培养及连续废水处理试验中都对废水进行了必要的稀释并投加了适量的营养源.

表 1 油脂厂碱炼废水水质分析/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Quality analysis of the wastewater/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	范围	项目	范围
COD	390 000 ~ 415 200	TN	170 ~ 190
BOD	174 500 ~ 183 300	TP	3 100 ~ 3 300
油	101 580 ~ 129 540	pH	10.83 ~ 10.89

1.3 酵母菌菌株及扩大培养

8 株酵母菌组成复合体系用于本研究, 其中包括: 由含油废水现场筛选到的 5 株酵母菌, 分别是: *Candida utilis*、*Candida boidinii* Ramirez、*Candida tropicalis*、*Rhodotorula rubra* (Demme) Lodde、*Trichosporon cutaneum*; 3 株具有潜在油降解能力的

商业菌株: *Candida lipolytica*、*Candida intermedia*、*Candida pseudolambica*. 酵母菌培养在完全开放的体系中进行, 培养池为 32 L PVC 容器. 混合菌株在 YPD 培养基中活化 24 h 后倒入预先配制的废水中进行好氧培养, 每曝气 22 h 静置 2 h 后弃去上清液, 换入新配制的废水. 配水时投加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 KH_2PO_4 , 使得 $\text{BOD}/\text{N}/\text{P} = 100/5/1$. 整个培养过程中, 定时调节混合液 pH 为 5.5. 每天监测 MLSS 和 SV_{30} , 并计算出 SVI, 同时对微生物相进行观察. 酵母菌形态观察使用蔡斯荧光电动显微镜(ZEISS Axioskop 2 mot plus)和扫描电镜(FEI QUANTA 200).

1.4 复合酵母菌对含油废水的处理能力

试验在小型 SBR 反应器中进行. 扩大培养获得的酵母菌, 按照污泥负荷 $1.0 \text{ kg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 计算后加入反应器中, 混合液的 pH 开始运行前调节到 5.5. 废水经过自来水稀释 COD 为 $12\,060 \text{ mg/L}$, 通过投加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KH_2PO_4 调整废水的 $\text{BOD}/\text{N}/\text{P} = 100/5/1$, 排水比 1/2. 连续曝气运行 24 h. 每 4 h 对 pH、SVI、实际油去除率(考虑到酵母菌对油的吸附作用, 取曝气中的混合液进行测定求出的油去除率)、表观油去除率(取混合液静止沉降 2 h 测定求出的油去除率, 下称油去除率. 表观 COD 类同)、表观 COD 去除率进行测定.

1.5 废水连续处理试验

1.5.1 废水连续处理条件

试验中按照 $\text{BOD}/\text{N}/\text{P} = 100/5/1$ 比例添加氮磷营养源. 连续运行中控制进水 COD 为 $9\,000 \sim 23\,000 \text{ mg/L}$, 油 $4\,500 \sim 16\,000 \text{ mg/L}$, 污泥 BOD 负荷控制在 $0.5 \text{ kg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$. 1 个 SBR 运行周期分为进水期(1 h)、曝气期(9 h)、静置期(2.5 h)、排水期(0.5 h), 排水比 1/2. 酵母菌使用扩大培养得到的性状良好的菌体. 运行过程中监测 SBR 中 MLSS、 SV_{30} 、COD 以及油去除率. 运行周期为 30 d.

1.5.2 短期 pH 冲击对系统运行稳定性的影响

在连续废水处理过程中的第 6 d 和 13 d 分别调整进水的 pH 为 6.0、7.0 以探讨短期 pH 冲击对于系统稳定运行以及 COD、油去除率的影响.

1.5.3 污泥龄(SRT)对系统运行稳定性的影响

系统在运行的前 18 d 内, 采取 3 d 一次的间歇性排泥使得 SRT 约为 60 d; 在运行的后 12 d 系统采用周期性排泥, 调整污泥龄为 6 d, 在此过程中探讨 SRT 变化对于系统运行稳定性的影响, 主要监测酵母菌 SVI 的变化.

1.5.4 氮素缺乏对系统运行稳定性的影响

为了探讨氮对系统运行稳定性的影响,系统首先在氮、磷投加水平为 $BOD/N/P = 100/5/1$ 的条件下运行 19 d,然后将投加水平降低到 $100/2.5/1$ 运行 18 d.运行中重点监测酵母菌的 SV_{30} ,并对酵母菌细胞形态变化过程进行了显微镜和电镜的追踪观察.

2 结果与讨论

2.1 酵母菌的扩大培养

前期研究中通过向培养池中投加一定浓度的丙酸钠抑制霉菌和细菌的过渡生长^[12, 13],但由于其不具有选择性,对酵母菌同样具有抑制作用而使酵母菌增殖速度受到了影响,因而导致培养周期增长,同时也增加了酵母菌的产出成本.更为重要的是,在连续废水处理中投加丙酸钠不但增加了废水处理成本也增加了废水中的 COD 值.本试验是在不投加任何细菌、霉菌抑制剂的完全开放体系中进行的,主要试图利用酵母菌代谢过程伴随的周期性 pH 变化达到有效地抑制杂菌的目的.

试验所选的 8 株酵母菌在 pH 5.5 和添加适量 N、P 营养源的油脂碱炼废水中生长良好且迅速.显微镜镜检观察到所选酵母菌在废水中的形态以单细胞占绝对优势.扫描电镜观察到以球形和柱状酵母细胞为主,柱状细胞 2~3 个相连形成短小的假菌丝交错缠绕并形成絮体,没有发现真菌丝,如图 2.真、假菌丝区别的一个显著特点就是菌丝中的隔膜处有没有收缩^[18].如图 3,复合酵母菌在 6 d 之内培养获得 MLSS 为 19 g/L, SVI 为 35 mL/g 的酵母菌.

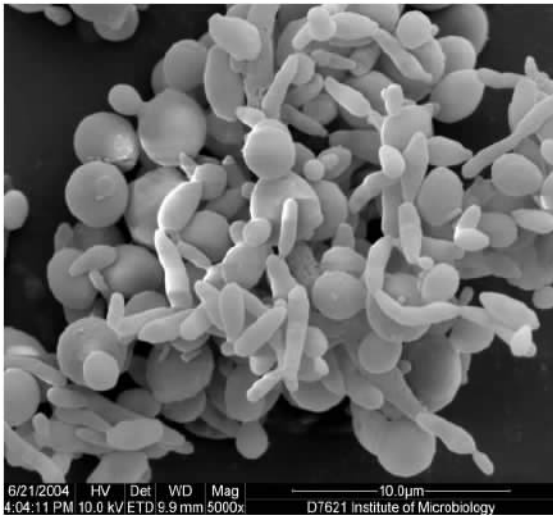


图 2 扩大培养中的酵母菌絮体

Fig.2 Yeast flocs in the cultivation

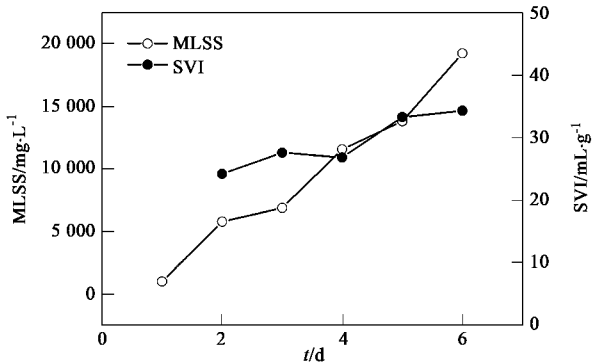


图 3 酵母菌扩大培养

Fig.3 Cultivation of the yeasts

2.2 复合酵母菌对含油废水的处理能力

图 4 为连续 24 h 废水处理过程中污染物的降解效果及 SVI 的变化情况.可以看出,表观 COD 去除率和表观油去除率在反应 0 h 均高达 97% 以上.这表明当新一批废水进入系统后,酵母菌对废水中有机污染物特别是甘油酯及脂肪酸首先产生了强烈的吸附作用.而实际油去除率应该包含酵母菌吸附于其表面的污染物.在连续测定中可以看到油去除率在曝气 8 h 时已达到 85%,之后降解速度趋于平缓,12 h 时达到 90% 并几乎停滞.考虑到废水处理的效率问题,一般曝气时间取 9 h,此时的表观 COD 和油去除率基本可以表示污染物降解的程度.图 4 中 SVI 在整个过程中是递减的,在起初的 4 h 内,SVI 有迅速下降过程,之后变化幅度减小,在 8~12 h 基本保持在 25 mL/g 左右,该值可以保证混合液中酵母菌迅速沉降,从而实现泥水分离.SVI 的递减现象推测与吸附在酵母菌絮体上油粒的逐步降解与絮体比重的逐渐增大有关.

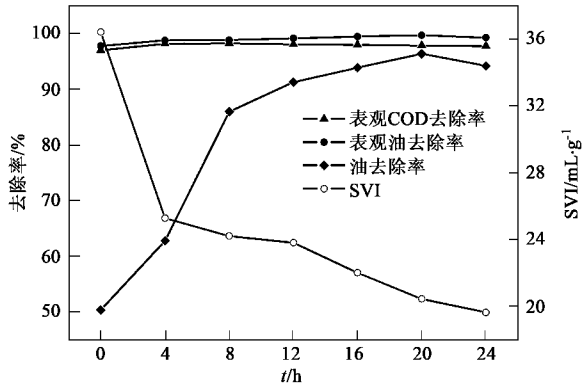


图 4 24 h 内酵母菌处理废水的效果及 SVI 变化

Fig.4 Efficiency of wastewater treatment by yeasts and SVI in 24 h

2.3 废水连续处理试验

2.3.1 废水连续处理效果

如图 5 所示,除进行 pH 冲击试验外,在 30 d 左右的连续废水处理中, COD 的去除率保持在 86.8%~96.9%, 油去除率维持在 99.5% 左右. SBR 出水中的 COD 在 710~1 500 mg/L 范围变动,而油含量只有 16~40 mg/L. 良好的处理效果可能与不同酵母菌具有不同的酶系以及它们之间的协同作用有关. 可以看出,虽然酵母菌降解了废水中绝大部分污染物,但出水 COD 仍然较高,需要进一步处理.

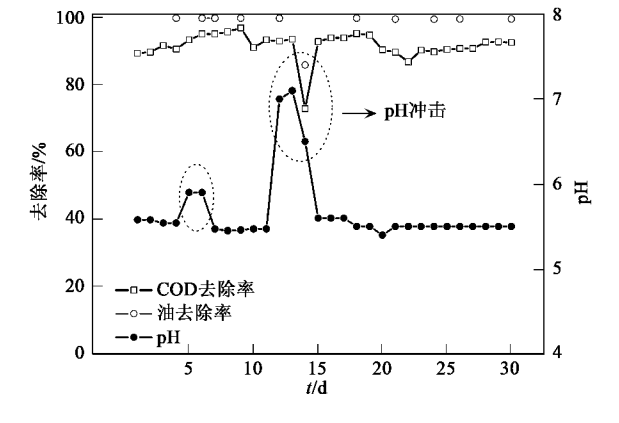


图 5 进水 BOD/N/P=100/5/1 下运行中 COD、油去除率

Fig.5 COD and oil removal rate with the influent of BOD/N/P = 100/5/1

2.3.2 短期 pH 冲击对系统的影响

如图 5 椭圆标注区所示,在运行第 6 d 将系统进水 pH 由原来的 5.5 提升到 6.0 时,系统对 COD 和油的去除率几乎不受影响,并且出水澄清;但在第 13 d 将 pH 由 5.5 提升到 7.0 时,在 SBR 运行的后 2 个周期内,系统 COD、油去除率急剧下降,分别由原来的 93.4%和 99.8%下降到了 72.9%和 85.9%,此时出水变得十分混浊,悬浮物(SS)高达 596 mg/L. 这说明 pH 7.0 的进水对于系统造成了较大的冲击,显微镜镜检发现出水中含有大量的酵母菌单细胞,可能是 pH 升高改变了出水的 pH,进而影响到出水的 Zeta 电位,从而导致絮体中某些酵母菌细胞不能凝聚而悬浮于出水中. 随后立即调整进水 pH 为 5.5,系统即在 1 个运行周期内恢复了以前的处理效果,出水又变得澄清. 由此可见,对于短时间的较大的 pH 冲击,立即调整进水 pH 即可恢复系统的稳定运行,这种影响是可逆的.

2.3.3 SRT 对酵母菌 SVI 的影响

图 6 反映了系统在 SRT 60 d 和 6 d 运行下 SVI 的变化状况. 为了排除污泥负荷对 SVI 的影响,在整

个运行期间,污泥负荷基本控制在 0.5 kg/(kg·d). 在前 18 d,系统在 SRT = 60 下运行,在此阶段酵母菌的 SVI 为 40~50 mL/g;而当系统 SRT 在为期 6 d 的 12 d 里,污泥的 SVI 上升为 80 mL/g 左右. 由此可见, SRT 可能会影响酵母菌的沉降性,但当 SVI 升高时 (< 150 mL/g),系统的稳定运行并没有受到影响,可见酵母菌处理该废水时污泥龄可以在较宽的范围选择. 就废水处理效果而言, SRT 在试验条件下对其影响不大,略微低于高 SRT 下的去除率(见图 5 中 20 d 后),这一影响可能与低 SRT 下某些种的酵母菌被淘汰以及协同作用减弱有关.

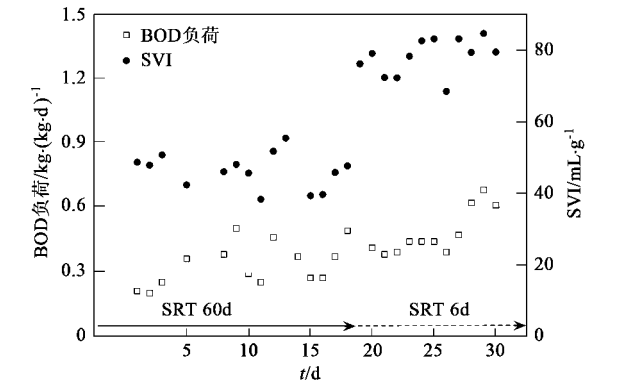


图 6 进水 BOD/N/P=100/5/1 下运行中 SRT 对 SVI 的影响

Fig.6 Effects of SRT on SVI with the influent of BOD/N/P = 100/5/1

2.3.4 氮缺乏对系统的影响

在前期应用 CSTR 工艺处理色拉油加工废水的研究中发现,不向废水中添加氮源时系统在运行 2 周左右即出现丝状菌性膨胀,研究显示丝状菌的过渡增殖与废水中的氮缺乏有关^[14]. 本试验考察了氮缺乏对 SBR 工艺中酵母菌的影响. 由图 7 可以看出,酵母菌的 SVI 随系统运行呈现明显的上升趋势,

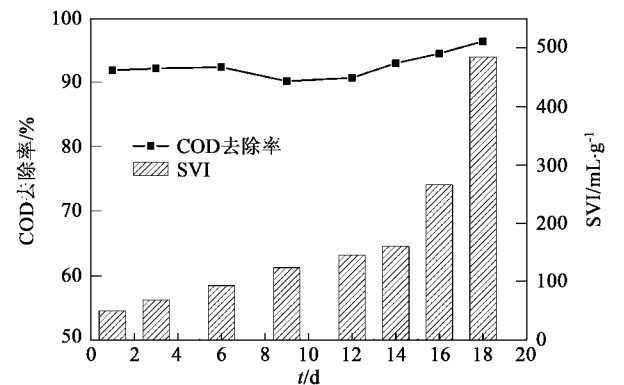


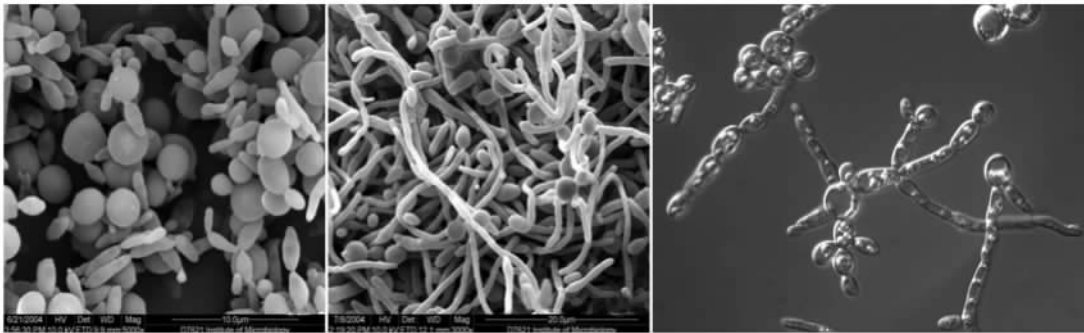
图 7 氮缺乏运行下 COD 去除率以及 SVI 变化

Fig.7 COD removal rate and SVI with the influent of BOD/N/P = 100/2.5/1

由最初的 55 mL/g 上升到 14 d 后的 485 mL/g, 同时系统中的 MLSS 逐渐降低, 说明酵母菌沉降性恶化, 大量酵母菌随出水流失, 同时池内酵母菌变成蓬松的羽绒状。

但对于废水处理效果, 即便是在发生严重污泥膨胀时, 系统对 COD 的去除率与氮充足时基本相当。这一结果说明, 氮缺乏首先影响的是酵母菌的形态和沉降性, 在短期内不会影响到 COD 的去除效果, 只有当系统中 MLSS 非常低时, 才会导致废水处理系统的崩溃。

系统在氮充足和缺乏运行中对 SBR 反应器中的酵母菌进行了电镜观察, 如图 8。电镜照片表明: 系统正常运行中酵母菌的个体形态以球形、柱状为主, 各菌株的细胞聚集在一起形成絮体。同时也可以清楚的看到, 试验所选用的酵母菌以出芽生殖为主, 有个别柱状细胞出芽时尚未及时断裂形成 2~3 个细胞组成的短小假菌丝, 如图 8(a)。而在氮缺乏条件下运行的后期, 柱状及球形酵母菌均形成了长的真菌丝, 如图 8(b)。图 8(c)的显微镜照片则显示了酵母菌细胞由单细胞向菌丝形态的转化过程。



(a) 氮充足状态下酵母菌电镜照片 (b) 氮缺乏状态下酵母菌的电镜照片 (c) 酵母菌细胞形态转化的显微镜照片

图 8 系统中酵母菌的扫描电镜和显微镜照片

Fig.8 SEM and microscopic images of yeast in yeast-SBR system

2.3.5 采用 SBR 和 CSTR 工艺的效果对比

与前期使用 CSTR 工艺处理色拉油废水的研究相比, 采用 SBR 工艺有显著提高污泥沉降性的趋势, 使酵母菌的 SVI 保持在较低的水平, 从某种程度上来说, 可以减少系统污泥膨胀的可能性。但是对于氮缺乏状态下的连续运行, 无论是采用 CSTR 还是 SBR 工艺, 最终都不同程度地产生了丝状菌性污泥膨胀, 由此可以肯定运行中补充氮源的必要性。但所不同的是, 采用 CSTR 工艺发生的丝状菌性污泥膨胀中, 观察到了很丰富的真菌丝, 研究证实是外源性的白地霉^[14], 但在 SBR 工艺中, 观察到的是酵母菌株自身的丝状化, 即酵母菌细胞形态的丝状化最终导致了污泥膨胀。所以, 诱发酵母菌形态转化的环境条件将是影响系统能否稳定运行的关键因素, 这一问题有待于进一步深入研究。

3 结论

(1)在不投加微生物抑制剂的开放体系中, 实现了酵母菌的扩大培养。6 d 内培养获得 MLSS 19 g/L, SVI 35 mL/g 的酵母菌。8 菌株复合体系对高含油废水有很高的处理效果。

(2)采用 SBR 工艺进行为期 30 d 的油脂碱炼废水处理取得了良好效果, COD 和油去除率分别达到 86.8%~96.9% 和 99.5% 以上。

(3)运行过程中, 短时间的 pH 冲击对系统的影响是可逆并可恢复的; 污泥龄会影响到酵母菌的沉降性能; 而长期氮缺乏将会诱发系统内某些酵母菌细胞的形态转化, 并最终影响到酵母菌的沉降性。

参考文献:

[1] 刘精今, 陈竹新, 杨麒. 我国植物油脂废水常规生物处理技术研究进展[J]. 中国油脂, 2004, 29(3): 66-69.

[2] 刘妮妮, 刘昆元, 王璋, 等. 油脂废水的处理技术[J]. 中国油脂, 2003, 28(5): 80-82.

[3] Angelidaki I, Ahring B K. Effects of free long-chain fatty acids on the thermophilic anaerobic digestion[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1992, 37: 808-812.

[4] Pandey R A, Sanyal P B, Chattopadhyay N, et al. Treatment and reuse of wastes of a vegetable oil refinery[J]. Resour Conserv Recy, 2003, 37(2): 101-117.

[5] Zouboulis A I, Avranas A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation[J]. Colloid Surface, 2000, 172(1-3): 153-161.

[6] 傅光. 物化-生化工艺处理油脂废水工程实例[J]. 中国油脂, 2004, 29(12): 74-75.

- [7] 王浙明, 史惠祥, 汪大猷. A²/O 生物膜法在油脂厂废水处理中的应用[J]. 污染治理技术, 2000, **13**(2): 99-101.
- [8] Chigusa K, Hasegawa T, Yamamoto N, *et al.* Treatment of wastewater from oil manufacturing plant by yeasts[J]. Water Sci Technol, 1996, **34**: 51-58.
- [9] 宋凤敏, 呼世斌, 刘音. 酵母菌处理皂素生产废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(4): 66-69.
- [10] 吴兰, 罗玉萍, 李思光, 等. 解脂耶氏酵母处理含油废水的工艺条件[J]. 南昌大学学报:理科版, 2006, **30**(4): 379-382.
- [11] 孙玉红, 吕文洲, 高静, 等. 不同 pH 条件下酵母菌处理高含油废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, **7**(9): 94-98.
- [12] 郑少奎, 杨敏, 刘芳. 利用酵母菌处理色拉油加工废水连续小试初探[J]. 中国环境科学, 2001, **21**(4): 347-350.
- [13] 吕文洲, 刘英, 黄亦真, 等. 酵母菌处理高浓度含油废水的研究[J]. 工业水处理, 2004, **24**(1): 16-20.
- [14] 吕文洲, 杨敏, 郑少奎, 等. 酵母菌处理系统中丝状菌性膨胀的诱因及控制研究[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(增刊): 60-64.
- [15] Zheng S, Yang M, Lv W, *et al.* Study on sludge expansion during treatment of salad oil manufacturing wastewater by yeast[J]. Environ Technol, 2001, **22**(5): 533-542.
- [16] 韩云, 杨清香, 杨敏, 等. 酵母菌处理系统中氮缺乏引起的污泥膨胀控制[J]. 环境科学, 2003, **24**(4): 68-72.
- [17] 国家环保总局. 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. 2006.
- [18] Odds F C. Morphogenesis in *Candida albicans* [J]. Crit Rev Microbiol, 1985, **12**(1): 45-93.