

三元耐盐复合菌种在碱减量废水处理中的应用

刘鹏程¹, 杜佳丽¹, 郑凤娟¹, 王玉恬¹, 吴 敏², 张文武^{1,2}

(1.杭州秀川科技有限公司, 浙江 杭州 311121; 2.浙江大学 生命科学学院, 浙江 杭州 310058)

摘 要: 从嗜耐盐菌种资源库中筛选出两株能够在高盐环境下高效降解碱减量废水中 COD_{Cr} 的菌种 *Shewanella algae* 和 *Pseudomonas prosekii*。研究发现, 碱减量废水进行酸析预处理后, COD_{Cr} 降至 15 575 mg/L, 再用二元菌混合体系对预处理后废水进行二级好氧生化处理, RHT 48 h, 二级好氧出水 COD_{Cr} 小于 500 mg/L, 但是反应中额外添加的氮源使出水氨氮超标。因此, 向二级好氧反应体系中添加 *Bacillus sp.*。结果发现, *Bacillus sp.* 可有效去除污水中残留的氨氮, 同时强化 *S. algae* 和 *P. prosekii* 的降解作用。

关键词: 废水处理; 碱减量废水; 高盐; 三元耐盐复合菌种; 好氧生化

中图分类号: TS197

文献标识码: A

文章编号: 1000-4017(2017)07-0010-04

Application of ternary salt-tolerant strain in the alkali decrement wastewater treatment

LIU Peng-cheng¹, DU Jia-li¹, ZHENG Feng-juan¹, WANG Yu-tian¹, WU Min², ZHANG Wen-wu^{1,2}

(1. Hangzhou Trend Biotech Co., Ltd., Hangzhou 311121, China; 2. College of Life Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: *Shewanella algae* and *Pseudomonas prosekii* are screened from the bank of salt-tolerant strain, which can efficiently degrade COD_{Cr} in alkali wastewater. After acid precipitation pretreatment with acidification, the COD_{Cr} of alkali wastewater is reduced to 15 575 mg/L. Then the two kinds of strains are mixed into a secondary biological treatment system to treat the pretreated alkali wastewater. COD_{Cr} of the secondary biological treatment system effluent reduced to 500 mg/L within 48 h of HRT. However, ammonia nitrogen exceeded the standard because of the additional nitrogen source in the reaction. Therefore, *Bacillus sp.* is added to the second-stage aerobic reaction system. The results show that *Bacillus sp.* can remove the residual NH₃-N effectively and enhance the degradation of *S. algae* and *P. prosekii* at the same time.

Key words: wastewater treatment; alkali decrement wastewater; high salinity; ternary salt-tolerant bacterial consortium; aerobic biodegradation

0 前言

聚酯纤维织物的碱减量加工技术又称仿真丝绸处理技术, 1952年由英国ICI (Imperial Chemical Industries) 公司最先推出后开始风靡世界^[1]。碱减量加工是利用浓碱液对聚酯纤维织物中的大分子酯键进行水解、腐蚀, 促使聚酯纤维织物组织松弛, 从而减轻织物质量, 达到织物真丝感的工艺^[2]。经碱减量处理后的涤纶丝织物风格逼近真丝绸, 使用性能又胜于真丝绸, 因此得到了极大的推广。我国从1979年开始将涤纶长丝仿真丝绸列为“六五”国家重点科技攻关项目。碱减量工艺在染整行业

广泛运用的同时, 也产生了大量的废水。碱减量废水有机负荷大, pH值高, 给传统的染整废水处理带来了新难题^[3]。

碱减量废水的成分较为复杂, 一般含有聚酯织物的水解产物, 如对苯二甲酸(TA)、乙二醇(EG)、聚酯低聚物(PET)以及少量助剂(如N,N-聚氧乙稀基烷基胺、耐碱渗透剂、季铵盐阳离子表面活性剂)等。其中, 对苯二甲酸含量高达75%, 是碱减量印染废水的特征污染物^[4-5]。由于碱减量处理过程中常常加入过量的碱(一般为NaOH), 因此废水pH值一般超过12。

碱减量废水处理难度较大, 在实际工程中, 经常将碱减量废水混入其他退浆、印花等印染废水中混合稀释处理。虽然碱减量工艺废水水量不大, 只占总水量的5%~20%, 但碱减量废水的高负荷、高pH值, 对常规印染废水处理体系的冲击起主导作

收稿日期: 2016-12-02

基金项目: 浙江省公益技术应用研究(2016C03G2011345)。

作者简介: 刘鹏程(1989-), 女, 硕士, 主要从事环境微生物、工业废水处理研究。E-mail: liupc_1@126.com。

通信作者: 张文武, E-mail: wenwu.zhang@trendbiotech.com。

用^[6-8]。研究发现,对碱减量废水进行酸析-絮凝沉淀预处理,既可以去除50%以上的COD_{Cr},又能回收大部分苯甲酸,实现资源化利用^[9-11]。然而,酸析在pH值调节过程中引入的大量盐分,依然是后期生化系统的难题,常需要额外加水稀释才能使混合体系正常运行,勉强达标^[12]。

为克服传统处理工艺抗冲击能力小、对盐度耐受能力低、能耗高等问题,本研究从嗜耐盐菌种资源库中筛选出能够在高盐环境下高效降解碱减量废水COD_{Cr}的菌种,从而建立不经稀释的生化处理碱减量废水的工艺方法。

1 试验部分

1.1 废水与仪器

废水 采自浙江丽水某超纤制品公司碱减量工艺段。废水性质:强碱性高浓度废水,pH>14,盐度4%~5%(硫酸盐为主),废水中含有TA、PET及EG等,COD_{Cr}为25 800 mg/L,NH₃-N为148 mg/L,TP未检测出。该碱减量废水COD_{Cr}负荷过高,盐浓度比较大。考虑到降低后端生化处理负荷,提高生化处理能力,以及资源回收利用,原废水先经酸析-沉淀进行预处理后,经pH值调节再进入高盐废水生化处理系统。

仪器 JC-101型COD_{Cr}恒温加热器(聚创兴业环保仪器商行),JPB-607A便携式溶解氧测定仪(上海雷磁仪器厂),6B-5C(V8)多参数水质测定仪(北京连华科技公司)

1.2 菌株来源与筛选

1.2.1 菌种来源

浙江大学生命科学学院嗜极微生物实验室通过长期的基础研究,积累了大量来自海洋、盐湖、盐矿等极端环境微生物菌株,为此次研究提供了菌株来源。菌株采用真空冷冻干燥方法进行保存。

1.2.2 培养基

根据研究,针对碱减量废水的酸析预处理,以pH值3.0~3.5较为理想^[13-14]。将试验废水pH值调节至3.0~3.5进行酸析,滤掉白泥沉淀后将废水pH值回调至6.5左右,向其添加0.5 g/L酵母粉,0.5 g/L蛋白胨,污水以尿素为氮源,磷酸二氢钾为磷源,COD_{Cr}:氨氮:总磷=200:5:1的比例进行水质调整。根据需要,在121℃灭菌20 min。若为固体培养基,则向其添加2%的琼脂粉。

1.2.3 菌种筛选

从菌种库中选取培养周期短、最低生长温度低于15℃、耐氯化钠盐度大于3%的菌种,总计有475株菌株备选。将酸析后的碱减量废水进行水质调节,用于培养备选菌株,选取有生长迹象且培养后最大菌液吸光度OD₆₀₀大于0.5的菌株作为初步可利用菌株,进行后续COD_{Cr}降解试验。

1.2.4 菌种组合筛选

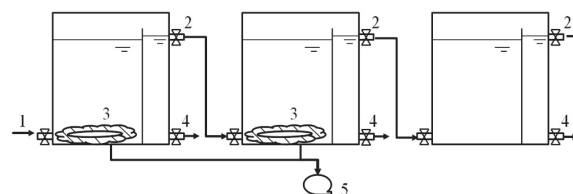
利用调节过营养比例的污水,将1.2.3节中筛选出的菌株独立扩大培养至OD₆₀₀=0.5,体积约为50 mL。然后菌株之间两两组合,在废水中培养,对比组合对废水COD_{Cr}的去除情况。如果混合菌种COD_{Cr}降解效率低于单菌,说明两株菌有拮抗作用。将菌株中对多种其他菌株有拮抗作用的菌株剔除,留下的菌株称为种子菌株。

1.3 混合菌种的驯化

根据1.2节筛选结果,将种子菌种(最终获得两株高效降解菌组合,即*Shewanella algae*和*Pseudomonas prosekii*)进行混合,配成总体积0.5 L的混合菌液,补加已调节营养比例的废水1 L,置于2.5 L的曝气桶中,控制水温25~30℃,溶解氧约4 mg/L,曝气培养48 h。然后取0.5 L菌液配成1.5 L的体系继续进行反应,如此连续批次培养。监测每一批24 h COD_{Cr}去除率,直至达到最大值。

1.4 二元混合菌种对酸析后碱减量废水COD_{Cr}的二级降解

将驯化后的混合菌种,采用二级好氧生化进行处理。废水经一级好氧生化后进行沉淀,溢流进入二级生化体系,如图1所示,每个容器有效容积为2 L。调节废水营养比,控制接菌量20%,水温25~30℃,溶氧4.0 mg/L左右,启动曝气,体系连续进出水,控制水力停留时间HRT为48 h。



1-进水;2-出水;3-曝气器;4-排泥口;5-空压机

图1 二级生物曝气池模拟试验

Fig.1 The simulation test of secondary biological aeration tank

1.5 分析方法

COD_{Cr}采用国标法 GB11914—1989《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》测定;氨氮(NH₃-N)、总磷(TP)采用多参数水质测定仪测定;溶解氧采用便携式溶解氧测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 酸析预处理后废水水质

采用浓硫酸,将原废水 pH 值调至 3.0~3.5,加 PAM 20 mg/L,絮凝去除白色沉淀后测定水质,结果见表 1。

表 1 酸析絮凝后碱减量废水水质

Table 1 The quality of alkali deweighting wastewater after acidification

指标	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	TP/(mg·L ⁻¹)
酸析后废水水质	15 575	188.4	0.69

2.2 菌种筛选的效果

按 1.3 节进行单菌筛选试验,接种 72 h 后,OD₆₀₀ 值超过 0.5 的共有 8 株菌株,详见表 2。

表 2 筛选出的单菌菌种信息及 72 h 后 OD₆₀₀ 数值

Table 2 Information of selected bacteria and values of OD₆₀₀ after being cultivated for 72 h

菌种保藏号	测序结果	OD ₆₀₀
H31	<i>Marinobacter hydrocarbonoclasticus</i>	0.829
N25	<i>Hoefleah alphila</i>	0.925
N59	<i>Marinobacter vinifirmus</i>	0.859
H13	<i>Shewanella algae</i>	0.837
H1	<i>Exiguobacterium profundum</i>	1.140
XC0129	<i>Paracoccus carotinifaciens</i>	0.889
I13	<i>Enterobacter kobei</i>	1.263
XC0194	<i>Pseudomonas prosekii</i>	0.793

2.3 复合菌种的驯化

经过拮抗试验,筛选得到混合种子菌种(*Shewanella algae* 和 *Pseudomonas prosekii*),按 1.4 节工艺在 2.5 L 曝气桶中连续批次培养,不同批次 24 h COD_{Cr} 去除率见图 2。

从图 2 可以看出,经驯化,混合菌种对碱减量废水的降解速率逐步提升。大约连续培养 10 批后降解效率达到稳定,此时混合菌种活性达到最佳。

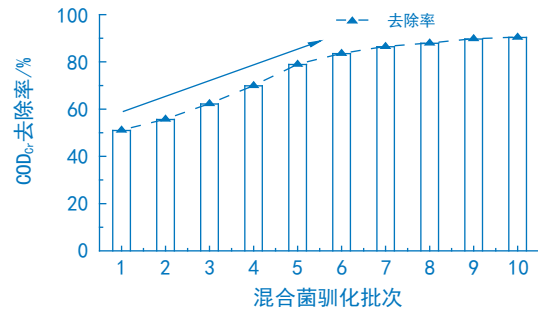


图 2 二元混合菌种的驯化

Fig.2 The domestication of binary mixed bacteria

2.4 氮和磷添加量对废水 COD_{Cr} 降解的影响

分别添加尿素 0、0.2、0.4、0.8、1.2 和 1.6 g/L 或磷酸二氢钾 0、0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 g/L,监测 48 h 内 COD_{Cr} 的降解情况,测三次取平均值,结果见图 3。

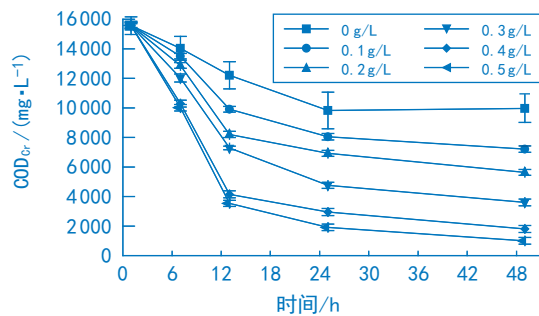
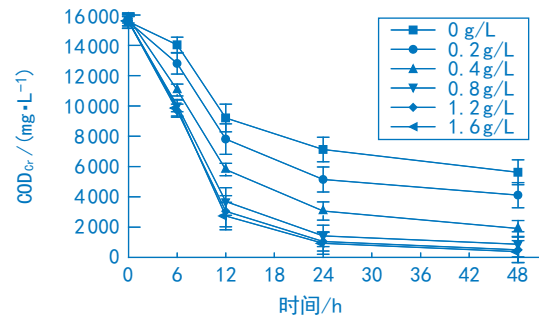


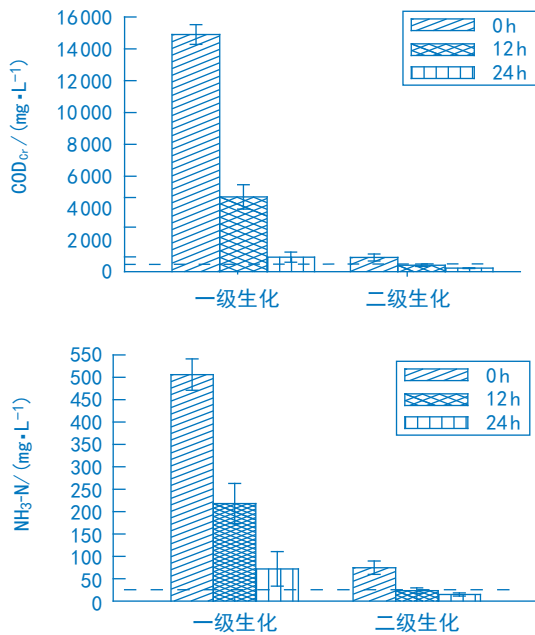
图 3 氮源、磷源添加量对废水 COD_{Cr} 降解的影响

Fig.3 Influence of the supplement amount of nitrogen and phosphorus sources on the degradation of COD_{Cr}

从图 3 可知,氮源、磷源对 COD_{Cr} 降解具有重要的作用。其中,尿素需要过量添加(>0.8 g/L)才能使 COD_{Cr} 在 48 h 内降至 1 000 mg/L 以下。

2.5 连续进出水模拟试验

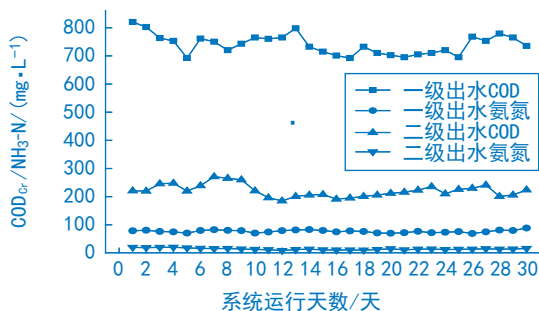
添加尿素 1.0 g/L、磷酸二氢钾 0.5 g/L,进行二级生化。由于尿素过量使用,出水氨氮超标,故向第二级生化池中添加芽孢杆菌 *Bacillus sp.*,以除去废水中残留的氨氮,促进出水达标。监测各级出水 COD_{Cr} 及 NH₃-N 情况,结果如图 4 所示。

图4 各级生化出水COD_{Cr}及NH₃-N指标Fig.4 Effluent indexes of COD_{Cr} and NH₃-N in the continuity experiment of ternary bacterial consortium

从图4可以看出,一级生化为碱减量废水中COD_{Cr}去除的主要阶段,可以去掉90%以上COD_{Cr}。向二级生化池中添加*Bacillus sp.*后,残余的NH₃-N得到了较好的去除,并进一步强化了COD_{Cr}的去除,可以将最终出水COD_{Cr}降至220 mg/L左右。

2.6 现场吨级连续进出水体系中的出水

以最佳氮源、磷源量调节水质,将混合菌种投入调节好的废水,接菌量20%,借助吨级车载体系(进水→曝气沉淀→曝气沉淀→沉淀→出水),将实验室二级生物曝气池模拟体系按比例进行放大至吨级。其中,车载体系每级曝气池有效容量为1 t。稳定后连续运行一个月,监测出水指标,结果见图5。

图5 吨级处理体系中出水COD_{Cr}及NH₃-N指标Fig.5 Effluent indexes of COD_{Cr} and NH₃-N in the tonnage treatment system of ternary bacterial consortium

从图5出水指标可以看出,体系放大后出水依然比较稳定,COD_{Cr}及NH₃-N均达到出水要求,总停留时间48 h,COD稳定在250 mg/L,NH₃-N<25 mg/L。

3 结论

(1)碱减量废水只经简单酸析预处理,就可由三元耐盐复合菌种建立的高盐生化体系进行二级生化,出水水质达到了综合污水排放标准中的三级标准。

(2)三元耐盐复合菌种生化体系中,COD_{Cr}的去除主要由*Shewanella algae*和*Pseudomonas prosekii*完成。*Bacillus sp.*的添加可有效去除污水中残留的氨氮,同时强化*S. algae*和*P. prosekii*的降解作用。

(3)耐盐复合菌种的自然沉降性不佳,虽然出水COD_{Cr}等指标能达到要求,但水质不够澄清,实际工程中需要借助膜生物反应器设备。◻◻

参考文献:

- [1] 杨期勇,陈季华.涤纶仿真丝碱减量废水处理技术[J].印染,2004,40(20):23-26.
- [2] 金诚.好氧颗粒污泥自生动态膜生物反应器处理碱减量印染废水的研究[D].上海:东华大学,2013.
- [3] 杨波,钟启俊,李方,等.ABR反应器处理碱减量印染废水的启动研究[J].环境科学与管理,2013,34(3):968-973.
- [4] 杨波,陈季华,奚旦立,等.碱减量印染废水特征污染物的生物降解特性[J].中国环境科学,2005,25(5):523-527.
- [5] 崔小明.精对苯二甲酸生产废水处理技术进展[J].上海化工,2014,39(1):29-34.
- [6] 范立海,潘培堂,陈欢林,等.碱减量废水膜法集成处理技术[J].水处理技术,2008,34(2):63-66.
- [7] 陈筛林,富新,杨海光,等.环流反应器中对苯二甲酸废水的生物降解[J].清华大学学报(自然科学版),2003,43(6):746-749.
- [8] 冯阳光,陈俊,刘波,等.一株对苯二甲酸降解菌的鉴定及其降解特性[J].化工学报,2006,57(8):1968-1973.
- [9] 吴星义,徐根良,何志桥.TA对印染废水处理效果的影响_吴星义[J].环境污染与防治,2001,23(2):84-86.
- [10] 杨期勇,吴晓华,张新华,等.涤纶碱减量废水的水解酸化预处理试验研究[J].石油化工安全环保技术,2010,26(3):56-60.
- [11] Karthik M, N Dafale, P Pathe, et al. Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation-flocculation process as pretreatment[J]. J Hazard Mater, 2008, 154(1-3): 721-30.
- [12] 马佳威,雷玲,钱枝茂,等.精对苯二甲酸生产废水处理及回用技术探讨[J].能源化工,2015,36(6):37-41.
- [13] 郭茂新,周慧华.碱减量废水处理技术试验研究[J].工业用水与废水,2000,31(2):23-25.
- [14] 马国文,陆永生,郑乐平.某企业高浓度碱减量废水预处理方案探讨与分析[J].环境科学与管理,2013,38(10):147-152.