

产朊假丝酵母和 DCD-HCHO 联合工艺处理皂素废水

唐伟, 曾清如*, 伍新花, 周婷, 刘爱军

(湖南农业大学 资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

摘要: 采用产朊假丝酵母预处理和 DCD-HCHO 絮凝剂再处理的联合工艺处理皂素废水。通过单因素试验和正交试验来分析和确定联合工艺的最佳处理条件。结果表明: 1) 产朊假丝酵母法预处理的最适条件为温度 25 ℃、pH5.5、接种率 10%、发酵时间 3 d; 2) DCD-HCHO 絮凝剂法再处理的最适条件为 pH 值 7、DCD-HCHO 投加量 4 mL/L、搅拌时间 3 min; 3) 在联合工艺的最佳处理条件下, 废水的 COD 总去除率和色度总去除率分别为 94.61%、96.87%, 出水的 COD 及色度均能达到《皂素工业水污染物排放标准》(GB 20425—2006) 的排放要求。

关键词: 皂素废水; 产朊假丝酵母; 双氰胺-甲醛絮凝剂

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2011)06-0669-05

Treatment of sapogenin wastewater by candida utilis combined with DCD-HCHO process technique

TANG Wei, ZENG Qing-ru*, WU Xin-hua, ZHOU Ting, LIU Ai-jun

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: A combined process technique for sapogenin wastewater was carried out here, in which sapogenin wastewater was pretreated by *Candida utilis* and retreated by DCD-HCHO. The effect of the treatment and the impact factors were discussed by single factor experiments and orthogonal optimizing experiments. The main conclusions were as follows: 1) The results of the *Candida utilis* pretreatment indicated that the optimum temperature, pH and inoculation method were 25 ℃, pH 5.5 and inoculated at a ratio of 1 : 10 respectively; 2) The results of the DCD-HCHO retreatment indicated that the optimum pH, addition dosage and reaction time were pH 7, 4 mL/L and 3 min respectively; 3) Under these conditions, the total removal rate of COD and colority reached 94.61 and 96.87% respectively, which met the Discharge Standard of Water Pollutants for Sapogenin Industry (GB20425—2006).

Key words: sapogenin wastewater; candida utilis; dicyanodiamide-formaldehyde flocculant

皂素是广泛存在于薯蓣植物细胞内的一种甾体激素, 是合成甾体类药物的初始原料^[1]。在加工水解黄姜生产皂素的过程中产生的废水可生化性差、有机物浓度高(10~30 g/L)、酸性强(pH 为 1.0~1.5)、盐度高(废水中存在大量的 SO_4^{2-})、色度大, 属于难降解工业废水^[2]。生产 1 t 皂素所产生的废水高达 500 ~ 1 000 t^[3-4]。许多黄姜种植加工企业采用普通污水处理方法对皂素废水进行处理, 出水水质难以达到国家制定的《皂素工业水污染物排放

标准》^[5]的要求, 加之治污运行费用高, 企业难以承受, 因此探讨高效、经济、合理的黄姜皂素废水处理方法已成为皂素生产的首要任务。

对此类工业废水的处理目前主要采用物理化学处理工艺^[6-10]和生物处理工艺^[11-15], 其中物理化学处理工艺成本高, 并易造成二次污染。生物处理工艺通过微生物作用实现对污染物的去除, 效率高, 成本低。

产朊假丝酵母属真核微生物, 对高糖分、高碳、

收稿日期: 2011-05-05

基金项目: 环境保护部公益项目(201009047)

作者简介: 唐伟(1983—), 男, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 主要从事水污染处理研究, tangwei920@163.com; *通信作者, qrzeng@163.com

高渗透压环境具有较强的适应性,在处理高浓度有机废水(色拉油加工废水、糖蜜废水、酿造废水、制浆废水、味精废水等)中具有很大的潜力^[16-17]。DCD-HCHO(双氰胺-甲醛)絮凝剂作为一种阳离子聚合物,制备方法简单,用于处理高浓度废水絮凝效果好,用量少^[18-21]。笔者采用产朊假丝酵母发酵和 DCD-HCHO 絮凝剂联合工艺处理黄姜皂素废水,确定了产朊假丝酵母发酵法预处理及 DCD-HCHO 絮凝法再处理的最佳工艺条件,现将结果报道如下。

表 1 废水水质

Table 1 Composition of wastewater

废 水	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	TN/(mg·L ⁻¹)	TP/(mg·L ⁻¹)	pH	色度/倍
稀释前	19 120	5 164	260	15.32	4.08	0.5	4 096
稀释后	4 780	1 291	65	3.83	1.02	5.5	1 024

1.2 方 法

用产朊假丝酵母发酵法对稀废水进行预处理,确定其最佳的工艺条件;预处理后废水用 DCD-HCHO 再处理,确定最佳工艺条件。

1.2.1 产朊假丝酵母发酵法预处理黄姜废水

1) 氮磷投加量试验。取经稀释后废水 100 mL,调节 pH 值为 5.5,尿素投加量分别设 0、0.25、0.5 g 和 KH₂PO₄ 投加量分别设 0、0.05、0.1 g,在 25 °C、转速为 110 r/min 的条件下,发酵 3 d,离心,取上清液,测 COD 及色度,确定最佳尿素和 KH₂PO₄ 投加量。

2) 单因素试验。选取产朊假丝酵母接种率、pH 值、发酵时间、发酵温度等 4 个因子进行单因素试验,分析各个因子对 COD 去除率及色度去除率的影响,并筛选出较优参数。4 个因子的设定梯度:菌接种率(加菌量占底物的比率)分别为 5%、10%、15%、20%;发酵 pH 值分别为 4.5、5.0、5.5、6.0;发酵时间分别为 2、3、4、5 d;发酵温度分别为 20、25、30、35 °C。取经稀释后的废水 100 mL,用 NaOH 调节 pH 值 5.5,按最佳投加量投入比投加尿素和 KH₂PO₄,分别接种不同体积的菌液(菌液体积分别为 5、10、15、20 mL,即接种率分别为 5%、10%、15%、20%),在 30 °C、转速为 110 r/min 的条件下发酵 4 d,离心,取上清液,测 COD 及色度,计算 COD 去除率及色度去除率。在确定最佳接种率的基础上,按照上述方法,依次确定发酵 pH 值、发酵

1 材 料 和 方 法

1.1 材 料

产朊假丝酵母,由中国科学院微生物研究所菌种保藏中心提供。

DCD-HCHO 絮凝剂(液态)由湖南农业大学环境工程实验室制备。

模拟提取黄姜皂素产生的废水,用蒸馏水稀释 4 倍,用硫酸和氢氧化钠调节 pH 值。稀释前后废水的水质见表 1。

时间、发酵温度的最优值。

3) 正交试验。在上述氮、磷投加试验和单因素试验的基础上,以接种率(A)、发酵 pH 值(B)、发酵时间(C)、发酵温度(D)4 因素 4 水平进行正交试验,确定产朊假丝酵母发酵法预处理皂素废水的最佳工艺参数。

1.2.2 DCD-HCHO 絮凝剂再处理皂素废水试验

取产朊假丝酵母发酵处理(最佳处理)后的水样 100 mL,用浓硫酸和 NaOH 调节不同的 pH 值(pH 值分别为 6、7、8、9、10),投加 DCD-HCHO 絮凝剂 0.3 mL,搅拌 3 min 后静置沉淀,取上清液,测 COD 及色度,计算 COD 去除率及色度去除率。

COD 去除率= $((\text{处理前 } COD - \text{处理后 } COD) / \text{处理前 } COD) \times 100\%$;

色度去除率= $((\text{处理前色度} - \text{处理后色度}) / \text{处理前色度}) \times 100\%$ 。

在确定最佳 pH 值的基础上,按照上述方法,依次确定 DCD-HCHO 絮凝剂投加量、搅拌时间的最优值。

1.2.3 验证试验

按 1.2.1 和 1.2.2 中方法,对经单因素试验和正交试验得出的最佳工艺参数进行验证。

在确定最佳 pH 值的基础上,按照上述方法,依次确定 DCD-HCHO 絮凝剂投加量、搅拌时间的

最优值。

1.2.4 测定方法

pH 值采用玻璃电极法测定；COD 采用重铬酸钾法测定；色度采用稀释倍数法测定；SS 采用重量法测定；BOD₅ 采用稀释与接种法测定；TN 采用气相分子吸收光谱法测定；TP 采用钼酸铵分光光度法测定。

1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 进行数据处理；采用正交设计助手 II V3.1 进行统计分析和极差分析；采用 Originpro 7.5 进行数据分析和制图。

2 结果与分析

2.1 产朊假丝酵母法预处理皂素废水的试验结果

2.1.1 氮磷投加量对 COD 和色度去除率的影响

试验结果表明，当尿素和 KH₂PO₄ 投加量分别为 0、0.25、0.5 g 和 0、0.05、0.1 g 时，COD 去除率及色度去除率分别为 65.83%、87.62%、69.35% 和 50.55%、60.53%、55.46%。可见，COD 去除率及色度去除率随着尿素和 KH₂PO₄ 投加量的增加而增大，当尿素和 KH₂PO₄ 的投加量分别超过 0.25 g 和 0.05 g 时，COD 及色度去除率开始下降，所以，尿素和 KH₂PO₄ 投加量以 0.25 g 和 0.05 g 为宜。

2.1.2 各单因素对 COD 及色度去除率的影响

1) 接种率。当接种率为 5%、10%、15%、20% 时，COD 去除率及色度去除率分别为 53.22%、66.09%、66.75%、66.58% 和 45.55%、50.50%、50.85%、51.47%。COD 去除率及色度去除率随着接种率的增加而增大，当接种率大于 10% 时，COD 去除率及色度去除率上升趋于平缓，选择酵母菌最佳接种率为 10%。

2) 发酵 pH 值。当发酵 pH 值为 4.5、5.0、5.5、6.0 时，COD 去除率及色度去除率分别为 69.35%、71.28%、72.33%、65.45% 和 70.56%、81.45%、83.55%、78.75%。pH 值为 4.5~5.5 时，COD 去除率及色度去除率明显增加，而 pH 值为 5.5~6.0 时，COD 去除率及色度去除率逐渐下降，确定最佳 pH 值为 5.5。

3) 发酵时间。当发酵时间为 2、3、4、5 d 时，COD 去除率及色度去除率分别为 50.45%、72.58%、73.05%、73.23% 和 35.62%、45.48%、46.12%、46.35%。可见，随着发酵时间的延长，COD 去除率及色度去除率增大，当发酵时间超过 3 d 后，COD 去除率及色度去除率上升趋于平缓，选取 3 d 为最佳发酵时间。

4) 发酵温度。当发酵温度为 20、25、30、35 °C 时，COD 去除率及色度去除率分别为 52.35%、73.64%、72.58%、60.15% 和 38.52%、44.45%、43.22%、36.34%。发酵温度为 20~25 °C 时，COD 去除率及色度去除率上升，温度 >25~30 °C 时，COD 去除率及色度去除率逐渐下降，当温度高于 30 °C 时，COD 去除率及色度去除率迅速下降，选取 25 °C 为最佳发酵温度。

2.1.2 正交试验结果

由正交试验结果(表 2)可见，影响 COD 去除率的 4 个因素的主次关系从大到小依次为发酵时间、接种率、pH 值、温度，COD 去除率达到最高的条件为 A₂B₃C₂D₂，即发酵时间为 3 d，接种率为 10%，pH 值为 5.5，反应温度为 25 °C。影响色度去除率的 4 个因素主次关系从大到小依次为接种率、pH 值、发酵时间、温度，色度去除率达到最高的条件为 A₂B₃C₃D₂，即发酵时间为 4 d，接种率为 10%，pH 值为 5.5，反应温度为 25 °C。综合考虑，优化工艺最佳条件为 A₂B₃C₂D₂，即接种率 10%，发酵 pH 值 5.5，发酵时间 3 d，发酵温度 25 °C。

表 2 正交试验 COD 及色度去除率

Table 2 COD removal rate resulted from orthogonal optimizing experiments

试验号	因素				COD 去除率/%	色度去除率/%
	A	B	C	D		
1	5	4.5	2	20	25.70	33.24
2	5	5.0	3	25	79.83	55.65
3	5	5.5	4	30	60.25	52.78
4	5	6.0	5	35	57.46	53.79
5	10	4.5	3	30	78.66	60.37
6	10	5.0	2	35	69.33	55.32

续表

试验号	因素				COD 去除率/%	色度去除率/%
	A	B	C	D		
7	10	5.5	5	20	83.75	74.55
8	10	6.0	4	25	81.45	72.88
9	15	4.5	4	35	64.88	60.43
10	15	5.0	5	30	74.62	64.85
11	15	5.5	2	25	65.56	65.35
12	15	6.0	3	20	77.63	62.76
13	20	4.5	5	25	56.35	57.55
14	20	5.0	4	20	66.78	67.58
15	20	5.5	3	35	82.67	72.62
16	20	6.0	2	30	65.55	61.55
$K_{1(COD)}$	55.810	56.398	56.535	63.465		
$K_{2(COD)}$	78.297	72.640	79.698	70.797		
$K_{3(COD)}$	70.672	73.058	68.340	69.770		
$K_{4(COD)}$	67.838	70.522	68.045	68.585		
$R_{(COD)}$	22.487	16.660	23.163	7.332		
$K_{1(色度)}$	48.865	52.897	53.865	60.898		
$K_{2(色度)}$	65.780	60.850	62.850	62.858		
$K_{3(色度)}$	63.374	66.325	63.418	59.888		
$K_{4(色度)}$	64.825	62.745	62.685	61.772		
$R_{(色度)}$	16.915	13.428	9.553	5.943		

2.2 DCD-HCHO 絮凝法再处理皂素废水的试验结果

2.2.1 投加量对 COD 去除率及色度去除率的影响

由图1可以看出, DCD-HCHO 投加量增至 4 mL/L 时, COD 去除率及色度去除率效果最好, 再增加 DCD-HCHO 用量, 吸附絮凝效果反而下降。这是因为 DCD-HCHO 絮凝剂能提供大量阳离子使黄姜废水中所带的负电荷污染物被中和而失稳沉降, 同时 DCD-HCHO 因水解生成大量的絮状物而具有网捕、架桥和卷扫作用以及配合沉降作用, 从而大大提高对黄姜废水的脱色效果; 过量的 DCD-HCHO 易引起聚合物交联, 造成胶粒表面饱和, 产生再稳定现象, 使胶粒失去凝聚能力。因而确定最佳 DCD-HCHO 絮凝剂投加量为 4 mL/L。

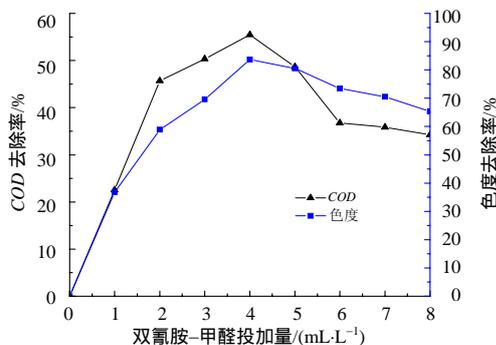


图1 DCD-HCHO 絮凝剂投加量对 COD 及色度去除率的影响

Fig.1 Effect of DCD-HCHO dosage on COD removal and color reduction

2.2.2 pH 值对 COD 去除率和色度去除率的影响

由图2可知, 当 pH 值为 6.0~9.0 时, 随着 pH 值增大, COD 去除率和色度去除率逐渐加大, 说明在此范围内, pH 值越大, 越有利于 DCD-HCHO 的吸附絮凝作用; pH > 9.0 时, COD 去除率和色度去除率开始下降, 说明此时的 pH 值对吸附剂、絮凝剂的发挥不利, 影响体系的吸附絮凝效果。就实际工艺而言, 将 pH 值从最初的 5.5 调到 9.0, 即将酸性调成碱性, 不经济, 且碱性废水本身也是污染物, 增加了后续处理成本, 综合考虑, 确定最佳 pH 值为 7.0。

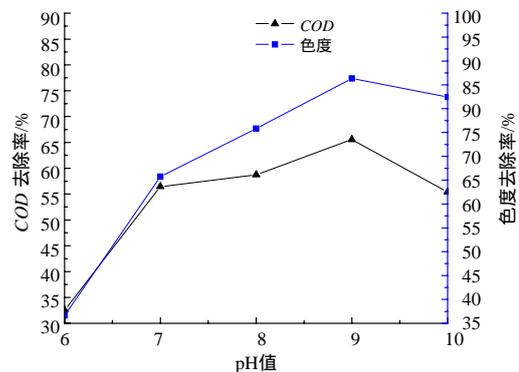


图2 pH 对 COD 及色度去除率的影响

Fig.2 Effect of pH on COD removal and color reduction

2.2.3 搅拌时间对 COD 去除率和色度去除率的影响

由图3所示, 随着搅拌时间的增加, COD 去除

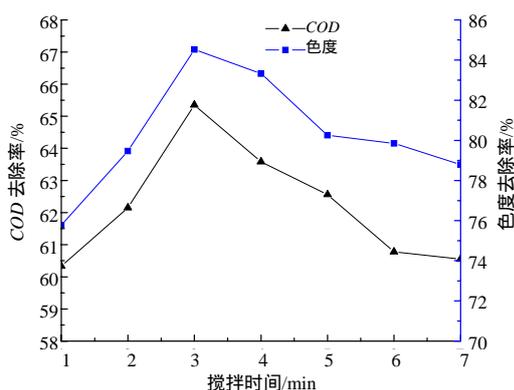


图 3 搅拌时间对 COD 及色度去除率的影响

Fig. 3 Effect of stirring time on COD removal and color reduction

率和色度去除率逐渐上升,当搅拌时间超过 3 min 后,COD 去除率和色度去除率开始下降。这是由于刚开始搅拌,能使吸附剂和絮凝剂充分混合形成吸附絮凝体系,更能有效地与黄姜废水中的污染物相

互剧烈碰撞;延长搅拌时间,会使原已形成的较大絮团在相互剧烈碰撞后又重新被打碎、分散,使絮团与废水难以分离,吸附絮凝效果降低,因而确定最佳搅拌时间为 3 min。

2.3 验证试验结果

以单因素试验和正交试验得出的最佳工艺参数,即产朊假丝酵母发酵预处理的接种率 10%、发酵 pH 值 5.5、发酵温度 25 °C、发酵时间 3 d 和 DCD-HCHO 再处理的 pH 值 7、DCD-HCHO 投加量 4 mL/L、搅拌时间 3 min 进行验证试验,结果列于表 3。验证结果 COD 总去除率为 94.61%,色度总去除率为 96.87%。表明经单因素试验和正交试验选出的最佳工艺条件为产朊假丝酵母和 DCD-HCHO 联合工艺处理皂素废水的最佳工艺条件。

表 3 验证试验结果

Table 3 Meta-analysis of test results

原水 COD/ (mg·L ⁻¹)	原水色度/ 倍	产朊假丝酵母预处理				DCD-HCHO 再处理			
		COD/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%	色度/ 倍	色度 去除率/%	COD/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%	色度/倍	色度 去除率/%
4 780	1 024	731.34	84.70	512	50	257.43	64.74	32	93.75
4 780	1 024	812.60	82.28	512	50	281.16	65.36	32	93.75
4 780	1 024	764.80	83.36	512	50	286.04	62.58	32	93.75

3 结论

在联合工艺的最佳处理条件下,经过产朊假丝酵母预处理和 DCD-HCHO 再处理,黄姜皂素稀释废水中的 COD 从 4 780 mg/L 降低到 257.43 mg/L,总去除率为 94.61%,色度从 1 024 倍降低到 32 倍,总去除率为 96.87%,均达到《皂素工业水污染物排放标准》GB 20425—2006 的排放要求。

试验中尿素和 KH₂PO₄ 的加入可以促进微生物细胞内蛋白质的合成以及维持细胞正常的渗透压、酶的活性,促进了细胞生长和污染物的降解;因此,在用酵母菌对皂素废水进行处理时,应补充适量的氮、磷和无机盐。

正交试验中发酵时间对 COD 去除率及色度去除率的影响较为明显,这是因为在第 1、2 天时,酵母菌生长还处于调整期和对数期之间,生长繁殖很快,但数量不多。第 3 天后,酵母菌生长从对数期进入成熟期,数量达到饱和,代谢活动趋于稳定,

COD 去除率及色度去除率达到最大值。第 4 天后,细菌进入衰亡期,代谢活动迅速下降,COD 去除率及色度去除效率也随之下降。

参考文献:

- [1] 董悦生,齐珊珊,刘琳,等.米曲霉直接转化盾叶薯蓣生产薯蓣皂苷元[J].过程工程学报,2009,9(5):993-998.
- [2] 张勇,祁恩成.黄姜皂素废水综合处理技术的探讨[J].环境科学与技术,2004,27(1):124-125.
- [3] 刘大银,毕亚凡,李庆新,等.皂素生产废水综合治理技术研究 I.实用治理技术框架[J].武汉化工学院学报,2003,25(4):33-36.
- [4] 秦华,贺芸芸.汉中黄姜产业环境问题分析与防治对策[J].陕西环境,2003,10(3):23-25.
- [5] GB 20425—2006,皂素工业水污染物排放标准[S].
- [6] 李泽唐,蔡鹤生,马腾,等.水葫芦气囊预处理黄姜皂素废水的实验研究[J].环境科学,2006,27(7):1369-1372.

(下转第 685 页)