

杂酚废水对厌氧颗粒污泥微生物影响

贾学斌^{1,2}, 刘冬梅¹, 孙勇³, 薛文博², 张军², 王建文³,

邹焱¹, 张栋俊¹, 刘春花², 马虹²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;
2. 黑龙江大学 建筑工程学院, 150080 哈尔滨; 3. 哈尔滨工程大学 航天与建筑工程学院, 150001 哈尔滨)

摘要: 为去除生产双酚 A 工业废水中的苯酚、丙酮、双酚 A 以及溶解于丙酮中很多难以监测的含酚类成分, 通过厌氧颗粒污泥静态培养及驯化, 验证其厌氧微生物对此类废水的适应性及处理效果. 在颗粒污泥对该杂酚废水的静态适应性实验中, 其微生物对该杂酚废水有较好的适应性, 6 h 的接触时间就可以使原水的 COD 降低约 58%. 驯化及连续运行 60 d 后在水力停留时间为 9 h 时, 可使 COD 去除率达 50%. 利用扫描电镜观察反应器内实验前后的颗粒污泥, 发现其内部和表面微生物均有很大的差异.

关键词: 厌氧微生物; 颗粒污泥; 杂酚废水; 扫描电子显微镜

中图分类号: TU992 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2013)10-0048-04

Impacts of wastewater with various phenolic compounds on the microorganisms of anaerobic granular sludge

JIA Xuebin^{1,2}, LIU Dongmei¹, SUN Yong³, XUE Wenbo², ZHANG Jun², WANG Jianwen³,
ZOU Yi¹, ZHANG Dongjun¹, LIU Chunhua², MA Hong²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2. School of Civil Engineering, Heilongjiang University, 150080 Harbin, China; 3. School of Aerospace and Civil Engineering, Harbin Engineering University, 150001 Harbin, China)

Abstract: To removal the raw materials of bisphenol A (such as phenol, acetone, and molecules of bisphenol A dissolved in the acetone) and various phenolic compounds, which are hard to be detected, from bisphenol A producing wastewater, the adaptability and treating efficiency of microorganisms to this type of wastewater are tested by static cultivating and acclimating the anaerobic granular sludge. The results of static adaptability tests show that the microorganisms adapt to this type of wastewater well. The COD is decreased by 58% when the contact time is 6 hours. After acclimating the microorganisms for 60 days, the COD removal efficiency can get to 50% with hydraulic retention time of 9 hours. Great diversity of microorganisms both inside and on the surface of the granular sludge can be found when using SEM to observe the granular sludge in the reactor before and after the experiment.

Key words: anaerobic microorganisms; granular sludge; wastewater with various phenolic compounds; scanning electron microscope (SEM)

酚类物质对大多数废水微生物具有抑制毒害

作用, 高浓度时可以使微生物内各种蛋白质凝固变性, 而且其可生物降解性特别低^[1]. 在双酚 A 生产工艺过程中, 控制条件微小的变化会产生很多副反应, 废水中除含有一定量的双酚 A 生产原料, 如苯酚、丙酮, 以及溶解于丙酮中的双酚 A 分

收稿日期: 2012-07-30.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (E201103).

作者简介: 贾学斌(1971—), 男, 副教授, 硕士生导师.

通信作者: 刘冬梅, mei18@hit.edu.cn.

子等,还可能含有三酚、狄安宁化合物、邻对位双酚类物质(Ortho Para - BPA——O. P - BPA)、二羟基二氯化茛等难以预测酚类成分. 调查结果显示^[2-5],由于其生化性低、对微生物活性产生抑制等特点,多采用化学催化、电解、强氧化等方法处理这类工业废水. 提高该类废水的可降解性、筛选可降解酚类微生物的研究,大都集中在一种酚类废水^[6-7],对此类含多种酚类的杂酚废水尚未有明确、有效的微生物降解方法,利用厌氧环境特别是高效厌氧设备来提高可降解性的研究,还没见到系统的研究结果.

本文是利用厌氧反应器内的颗粒污泥微生物处理工业生产双酚 A 的杂酚废水,尝试提高杂酚类混合废水的可降解性,驯化能够降解酚类废水的微生物,进而探讨利用厌氧反应器处理杂酚类混合废水的可行性,为厌氧污泥颗粒微生物处理杂酚类废水提供理论依据.

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示. 采用新吹制的烧瓶,额外设置一个中部进水孔,上部特制玻璃磨口瓶塞开设 2 个孔,分别为出水、产气排放孔. 此装置既可做静态培养试验(适应性试验),又可进行连续培养及驯化运行. 烧瓶下部的加热磁力搅拌器实现充分传质,又能保证恒温及维持颗粒污泥形态;在连续运行驯化试验时,进出水采用蠕动计量泵输送. 以产气量、颗粒污泥生物相、进出水指标变化为评价依据,研究厌氧微生物对杂酚废水的适应性.

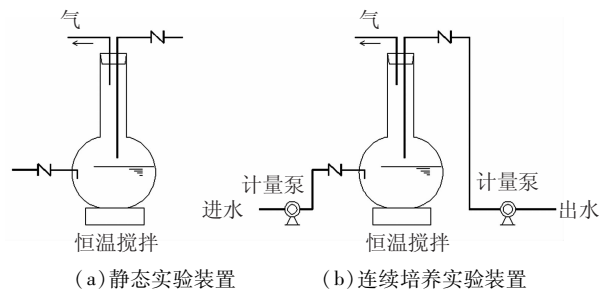


图 1 静态及连续培养实验装置示意图

1.2 实验材料

本实验用水采用广州某化工厂双酚 A 生产工艺废水,主要有机污染物为苯酚、丙酮、双酚 A、三酚与 O. P - BPA 等,主要水质指标: pH 3.5 ~ 4.0; 酚类质量浓度 480 mg/L, COD 5 200 mg/L, BOD 572 mg/L, BOD 与 COD 比约 0.11.

接种污泥采用实验室升流式厌氧反应器中的颗粒污泥,该反应器进水为工业葡萄糖配制,运行稳定,颗粒污泥平均机械强度的完整性系数达

38.44%, 平均沉降速率为 36.2 m/s, 平均粒径为 1.5 ~ 3.2 mm.

1.3 实验方法

1.3.1 静态适应性实验

预处理该杂酚生产废水,调节 pH 为 7.0 左右备用. 为防止厌氧颗粒污泥微生物不适应杂酚类废水的毒害,配制 COD 为 5 200 mg/L 的葡萄糖 + 杂酚废水的对比样,调节 pH 至 6.8 ~ 7.2 封口备用.

实验时,将预处理好的水样加入装有颗粒污泥的反应装置内,用 N₂ 吹脱以排除锥形瓶内的氧气,然后用带有导气管的橡胶塞塞上放在磁力搅拌器上运行.

1.3.2 连续驯化及运行实验

在静态实验的基础上,不改变其内部污泥和液面,在静态培养装置进出水位置安装蠕动泵,设置进出水相应条件. 在不改变进水 COD 的前提下,初始以工业葡萄糖自配水为主,按 5% 的体积比逐渐增加杂酚废水,根据出水 COD 和产气情况,逐步提高杂酚废水的比例,直至完全进入杂酚废水.

1.4 分析项目及方法

COD 采用密闭消解滴定方法, BOD 采用 5 d 生化法, pH 采用 Phs - 3C 型精密数显 pH 计测定,产水(气)量采用移液管与移液枪计量,扫描电镜型号为 HITACHI S - 4800.

2 结果与分析

2.1 静态适应性实验

在颗粒污泥量、废水 COD、各转子速度、pH、温度(室温 25 °C)均相同的初始条件下,研究接触反应时间对颗粒污泥产气量的影响. 由于厌氧颗粒污泥微生物对杂酚类废水有较好的适应性,静态实验研究只针对不含工业葡萄糖的纯杂酚类废水进行分析,结果见表 1.

表 1 静态适应性实验每 30 min 产气量

运行时间	产气量/mL	运行时间	产气量/mL
第 0.5 小时	10	第 4.5 小时	145
第 1 小时	10	第 5 小时	140
第 1.5 小时	15	第 5.5 小时	130
第 2 小时	30	第 6 小时	50
第 2.5 小时	40	第 6.5 小时	60
第 3 小时	50	第 7 小时	65
第 3.5 小时	70	第 7.5 小时	65
第 4 小时	100		

由表 1 可知,在接触反应初期每 30 min 产气量仅 10 ~ 15 mL,在泥水接触反应 1.5 h 后,产气量略有增加.该现象的主要原因是反应初期颗粒污泥内厌氧微生物不太适应新水水质.在接触反应 2 ~ 5 h 内,产气量稳步增加,在历时 4.5 h 时达到高峰,葡萄糖效益明显^[8].此现象说明厌氧颗粒污泥中的微生物对 BPA 生产杂酚废水的毒性不敏感,对杂酚废水具有较好的适应性,并具有处理杂酚废水的能力.

在接触反应历时 5 h 之后,产气量急剧降低且在短时间内趋于一定水平,说明虽然易被降解的有机物大幅度降低,但在诱导酶的作用下,对杂酚废水具备了初步的降解机制,并对该废水的生化性提高和维持处理效果起到作用.

2.2 连续驯化及运行实验

杂酚废水对反应器内颗粒污泥的驯化,主要是为了筛选出能够降解杂酚废水的微生物,让该类微生物在颗粒污泥内部种群优势化.反应器经过 30 d 的杂酚废水驯化后,运行状态又趋于稳定.在此后的 12 d 内,产气量平稳,出水 COD 稳定在 2 400 mg/L 左右,COD 去除率稳定在 50% 以上,HRT 为 9 h (图 2).处理后的出水可生化性得到提高,BOD 与 COD 比约为 0.3,经过 2 ~ 3 周的静置之后,表面长出众多的细菌群落.

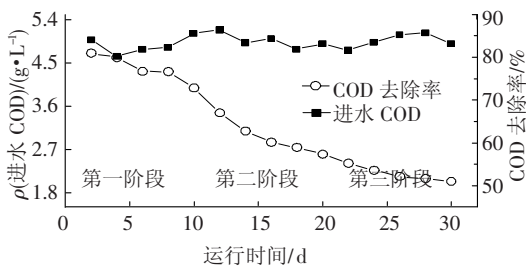


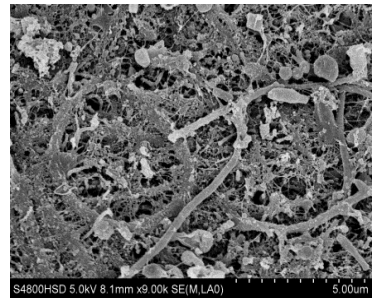
图 2 驯化过程中进水 COD 质量浓度和去除率的变化

2.3 酚类废水对颗粒污泥影响

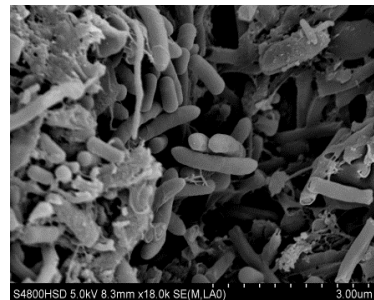
在驯化运行 60 d 后,取实验装置和对比实验装置内的颗粒污泥,用日立公司的 HITACHIS - 4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察颗粒污泥内部结构与附着微生物形态^[9],如图 3、4 所示.

从图 3 可以看出,降解葡萄糖有机废水的颗粒污泥上有杆菌、球菌、弧状菌、丝状菌等,菌群数量较多,细菌结合紧密,空隙之间的连接部分搭接紧密.微生物种类、形态各异,属于多种属微生物共存局面.菌群之中杆菌居多,长、短杆菌皆有,长度多在 6 ~ 12 μm,菌体两端多呈钝圆形,少数两端平齐,菌体表面光滑、饱满,颜色鲜亮,形态结构完整,无机杂质相对较少,少部分被切断的杆菌内

部充盈.图 4 为接触酚类废水 60 d 的颗粒污泥 SEM 照片,与图 3 相比,菌群数量相对较少,空隙较大,空隙之间的连接部分纤细、稀疏,含杆菌、弧状菌及丝状菌,杆菌明显减少,有些杆菌表面甚至长出纤毛状附生物,由此使丝状菌和类丝状菌变多,虽形态不规则,变细、卷曲,但也说明丝状菌适应杂酚废水能力要强于杆状菌.

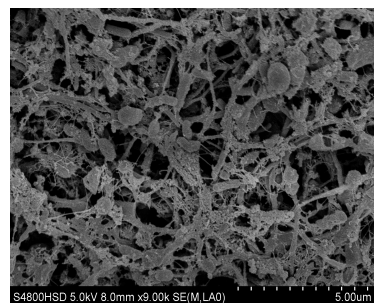


(a) 9.0 k 倍

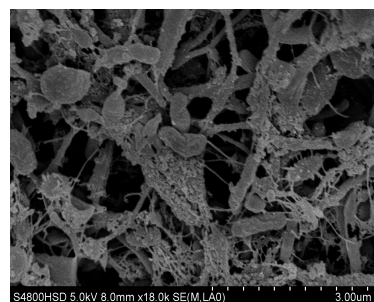


(b) 18.0 k 倍

图 3 葡萄糖配水培养的颗粒污泥 SEM 照片



(a) 9.0 k 倍



(b) 18.0 k 倍

图 4 杂酚废水中的颗粒污泥 SEM 照片

通过图 3、4 对比可知,适应杂酚废水的微生物,颗粒污泥被侵蚀严重,表面胞外聚合物多被解体,以往密实的颗粒污泥表面在长时接触杂酚

废水后显得稀松、空洞; 在各个菌簇位置胞外聚合物较少, 杂质相对较多. 由于厌氧颗粒污泥微生物种类较多, 共代谢作用较强, 经过 60 d 的驯化和连续运行, 在自身的酶的诱导机制之下^[10-13], 逐步适应了杂酚废水的毒性, 已经具有了代谢酚类的能力, 颗粒污泥内部仅留下了能够适应杂酚废水的微生物.

3 结 论

1) 在颗粒污泥对该杂酚废水的静态适应性性试验中, 其微生物对该杂酚废水有较好的适应性, 6 h 的接触时间可以使原水的 COD 值降低约 58%. 说明颗粒污泥中的厌氧微生物有较好的适应性, 利用其中的微生物对杂酚废水进行处理是可行的.

2) 经过接种工业葡萄糖配水培养的颗粒污泥, 经过驯化及连续运行 60 d 后, 在水力停留时间为 9 h 时, 其降解效率仍可维持在在 50% 以上. 进一步证明了颗粒污泥微生物不但在短时间内可以适应杂酚废水, 而且可以经过驯化获得降解此类杂酚废水, 且处理后出水的可生化性 (BOD 与 COD 比) 由 0.1 提高到 0.3 左右.

3) 在杂酚废水的作用下, 颗粒污泥表面虽被侵蚀严重, 内部的杆菌明显减少且不圆润, 内部充盈度差, 有些杆菌表面甚至长出纤毛状附生物, 使丝状菌和类丝状菌相对增多, 说明丝状菌适应杂酚废水能力要强于杆菌.

4) 杂酚类废水的成分使不适应微生物大量死亡, 各个菌簇位置胞外聚合物被解体, 颗粒污泥内部显得稀松、空洞. 微生物的自身酶诱导机制和多种微生物的共代谢作用使厌氧颗粒污泥微生物具有了代谢酚类的能力.

参 考 文 献

[1] 安飞, 耿昭宇, 董春娟, 等. 2 级 EGSB 反应器处理焦化废水试验研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(4): 68 - 70.

[2] BIELEFELDT A R. Encyclopedia of microbiology[M]. 3rd ed. [S. l.]: Water Treatment, Industrial, 2009: 569 - 586.

[3] BIALEK K, KIM J, LEE C, *et al.* Quantitative and qualitative analyses of methanogenic community

development in high-rate anaerobic bioreactors [J]. Water Research, 2011, 45(3): 1298 - 1308.

[4] PUYOL D, MOHEDANO A F, RODRIGUE J J, *et al.* Effect of 2,4,6-trichlorophenol on the microbial activity of adapted anaerobic granular sludge bioaugmented with *Desulfotobacterium* strains [J]. New Biotechnology, 2011, 29(1): 79 - 89.

[5] CHAN Y J, CHONG M F, LAW C L, *et al.* A review on anaerobic - aerobic treatment of industrial and municipal wastewater [J]. Review Article Chemical Engineering Journal, 2009, 155(12): 1 - 18.

[6] FUENTES M, SCENNA N J, AGUIREE P A. A coupling model for EGSB bioreactors: hydrodynamics and anaerobic digestion processes [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011, 50(3): 316 - 324.

[7] PUYOL D, MOHEDANO A F, SANZ J L, *et al.* Comparison of UASB and EGSB performance on the anaerobic biodegradation of 2,4-dichlorophenol [J]. Chemosphere, 2009, 76(9): 1192 - 1198.

[8] DINDALE M R, HAWKES R F, HAWKES L D. Anaerobic digestion of short chain organic acids in an expanded granular sludge bed reactor [J]. Water Research, 2000, 34(9): 2433 - 2438.

[9] 符波, 廖潇逸, 丁丽丽, 等. 环境扫描电镜对废水生物样品形态结构的表征研究[J]. 中国环境科学, 2009, 30(1): 93 - 98.

[10] SCULLY C, COLLINS G, FLAHERTY V O. Anaerobic biological treatment of phenol at 9.5 - 15 °C in an expanded granular sludge bed (EGSB)-based bioreactor [J]. Water Research, 2006, 40(20): 3737 - 3744.

[11] CHOU H H, HUANG J S, JHENG J H, *et al.* Influencing effect of intra-granule mass transfer in expanded granular sludge-bed reactors treating an inhibitory substrate [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3403 - 3410.

[12] COSTA J C, ALVES M M, FERREIRA E C. Principal component analysis and quantitative image analysis to predict effects of toxics in anaerobic granular sludge [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1180 - 1185.

[13] DELFORNO T P, OKADA D Y, POLIZEL J, *et al.* Microbial characterization and removal of anionic surfactant in an expanded granular sludge bed reactor [J]. Bioresource Technology, 2012(107): 103 - 109.

(编辑 刘 彤)