

内电解预处理提高酵母废水可生化性机理研究

史郁^{①②}, 刘慧^{①②*}, 周旋^③, 谢安^④, 胡超涌^①

① 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室, 武汉 430074;

② 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074;

③ 武汉工程大学环境与城建学院, 武汉 430074;

④ 中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: zliuhui@hotmail.com

2008-09-18 收稿, 2008-11-10 接受

国家环境保护总局(编号: 环办函[2005]86 号)和湖北省自然科学基金重点项目(编号: 2005ABA004)资助

Shi Y, Liu H, Zhou X, et al. Mechanism on impact of internal-electrolysis pretreatment on biodegradability of yeast wastewater. Chinese Science Bulletin, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0177-4

摘要 内电解预处理可以提高酵母废水的可生化性, 利用紫外扫描(UV)、渗透凝胶色谱(GPC)、气相色谱-质谱(GC-MS)等方法对处理前后废水中有机物的紫外吸收、分子量分布及化学组成等特性进行了研究. 旨在探讨内电解预处理法提高废水可生化性的机理. 研究表明: (i) 内电解过程中有机物可能通过分解, 水解使复合物简单化, 使环状物质开环, 分解或部分开环变为链状物质, 大分子物质裂解断链变为小分子物质, 生成的物质含有推电子基团的物质增多, 可生化性有所增强; (ii) 原水中及内电解过程中生成的小分子的酸、醇等易降解的有机化合物可以通过挥发、电化学聚集等方式去除, 而其去除使废水 COD 降低, 从而 B/C 值提高.

关键词
酵母废水
内电解
有机成分分析

酵母产业在中国是一个新兴和成长中的产业, 广泛应用于酿酒、食品、医药饲料、化妆品等领域. 我国酵母工业发展势头强劲, 企业向着集团化、规模化、集约化、效益化迅速增长, 产量、产值快速发展, 出口量和出口额大幅提高. 目前国内大多数酵母厂都是以废糖蜜经处理后作为生长碳源, 以硫酸铵、氯化钠、硫酸镁、磷酸铵等作为营养盐而生产的. 由于酵母不能完全利用废糖蜜中的有机物, 剩余的部分以及酵母在生长代谢过程产生的新有机物均进入废水中, 因此酵母工业会产生大量的高浓度有机废水. 随着酵母工业迅速发展的同时, 废水的排放量也相应增加, 酵母工业废水在国内外均属于处理难度很大的高浓度有机废水, 已成为制约酵母企业发展的瓶颈^[1].

国内仅有少数单位对酵母废水处理开展了研究; 国际上主要有土耳其、巴西、南非等一些糖业发达国家的学者开展了实验室研究, 工作涉及混凝处理^[2,3]、厌氧处理过程滤池填料及优势菌的选择^[4,5]、厌氧反应器的研

究^[6,7]、厌氧-好氧两级生化处理^[8]、厌氧-好氧-兼氧反硝化处理^[9,10]、氧化处理^[11~14]、厌氧出水膜分离技术的开发^[15]等方面. 但无论酵母厂家如何努力, 生化出水 COD 仍然在 1000 mg/L 以上, 均未能使其达到国家排放标准. 因此需要寻找一种经济、有效的预处理方法以提高废水可生化性、降低投资、提高污染物去除率, 为后续处理提供更好的条件. 目前针对酵母废水的预处理研究主要有: Fenton 试剂氧化预处理^[11]、内电解预处理^[12]、纳滤(NF)和反渗透工艺预处理^[15], 其中内电解是一种相对成本较低的预处理方法, 在最佳条件下, 废水的可生化性 BOD₅/COD 由 0.28 升至 0.40, 废水的可生化性提高, 提高了废水生化处理效率.

目前对酵母废水预处理机理分析还少见报道, 本文利用紫外扫描(UV)、渗透凝胶色谱(GPC)、气相色谱-质谱(GC-MS)等方法对处理前后废水中有机物的紫外吸收、分子量分布及化学组成等特性进行了表征. 通过对处理前后废水中组成成份进行对比分析,

来探讨内电解预处理法对废水可生化性影响的机理, 以此来剖析酵母废水可生化性得以提高的原因, 为提高酵母废水的生化处理效率和难降解物质的去除提供理论和实践依据.

1 实验条件与方法

1.1 实验水质

(i) 原水. 内电解预处理前酵母废水(原水): 取自某酵母厂调节池出水(相当于其生化进水), 外观呈棕黑色, 有刺激气味. 实验室测得该废水指标见表 1.

(ii) 内电解出水. 内电解预处理后酵母废水: 根据周旋等^[12]所确定的内电解最佳工艺条件下, 即 $\text{Fe}:\text{C}$ (质量比) = 2:1, pH 4 左右, 停留时间为 90 min 时进行内电解预处理, 出水水质见表 1.

表 1 内电解预处理前后酵母废水水质

类别	原水	对应内电解出水
COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6244	4932
BOD ₅ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1748	1973
BOD ₅ /COD	0.28	0.40
色度	300~400 倍	195~4260 倍

1.2 实验水样处理

(i) UV, GPC 水样预处理. 将原水以及内电解出水分别先经过高速离心机 $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心后, 再通过孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤纸过滤, 调 pH 一致后(pH=2)待测.

(ii) GC-MS 水样预处理. 固相萃取小柱采用 Agilent C18 小柱(3 mL, 500 mg 填料). 小柱依次分别用 3 mL 的二氯甲烷、甲醇活化后备用. 取 100 mL 待测水样通过小柱, 抽干水分后, 依次用 3 mL 的二氯甲烷、甲醇溶剂洗脱. 洗脱液在 30°C 氮气下吹干, 利用硅氧烷衍生化后再用 0.2 mL 正己烷溶解, 在 4°C 下保存待测.

1.3 实验设备、分析及条件

(i) 紫外扫描(UV-Vis). 实验所用仪器为 SHIMADIU UV-1601 紫外/可见分光光度计(配 1 cm 石英比色皿), 用去离子水作参比, 波长扫描范围: 190~600 nm, 最大吸光值(Abs): 4.000.

(ii) 凝胶色谱(GPC)分析. 液相色谱仪采用 Agilent 1100 系列, 色谱柱为 79911GF-083 PL aquagel OH 柱($300 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm}$, $8 \mu\text{m}$), 柱温 25°C , 流速 1.0 mL/min , 流动相为超纯水, 检测器为 G1362A 示差折光检测器, 进样量为 1 mL, G2182AA GPC 分析软件

进行数据分析. 检测波长为 280 nm, 用分子量分别为 2.0 k, 1.0 k 及 0.18 k 的聚乙二醇(Fluka)校准, 聚乙二醇配制浓度为 1 g/L.

(iii) GC-MS 分析. 测试条件: Agilent GC-MS, GC 为 6890 增强型, MS 为 5973. 色谱柱为 DB-5ms 石英毛细管柱($30 \times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$), 柱温 50°C , 保持 2 min, 10°C/min 升温至 300°C , 保持 10 min, 汽化温度 250°C , 载气 He 流量为 1.0 mL/min , 分流比 15:1, 质谱检测器为 EI 源, 电子能量 70 eV, 源温 200°C , 扫描范围为 41~450 amu, 质谱标准库为 NIST05.

2 实验结果与讨论

2.1 内电解处理前后废水中有机物的紫外吸收特性

铁炭内电解法处理前后废水在实验条件下的紫外可见光扫描结果见图 1, 由图 1 可知, 原水主要有 3 个明显的吸收带, 分别在 220~230 nm, 250 nm, 280~290 nm 处. 经铁炭内电解处理后, 220~230 nm 与 280~290 nm 处的吸收峰明显降低, 说明此处有吸收的物质大部分在内电解阶段被改变结构. 而在 250 nm 处的吸收峰强度未下降, 且在 260 nm 处有一新峰出现, 这说明在 250 nm 处有紫外吸收的物质通过内电解处理后没什么变化, 在内电解反应过程中在 260 nm 有强吸收的新物质生成. 内电解处理后的 UV 光谱图发生了明显的蓝移, 这可能与内电解过程发生了分子结构的转变有关, 例如较大分子的芳香族醛酮经内电解处理后就可能变成小分子的脂肪族醛酮, 使吸收带蓝移.

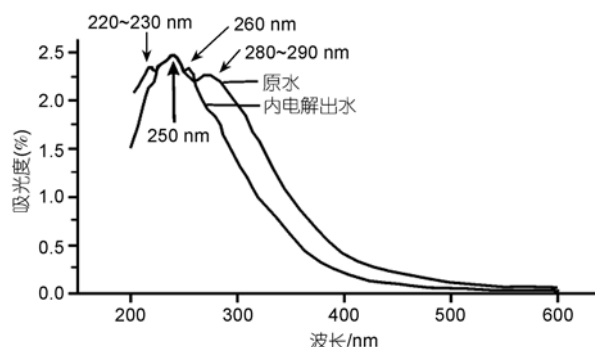


图 1 铁炭内电解法处理前后废水紫外可见光谱图

2.2 内电解处理前后废水中有机物的分子量分布变化

铁炭内电解法处理前后废水 GPC 谱图见图 2, 从谱图强度(纵坐标)看, 经过内电解处理后, 部分物质得到了明显去除. 在 GPC 谱图中, 先流出的是分子量较大的物质, 对比处理前后 GPC 谱图, 原水中 4~7

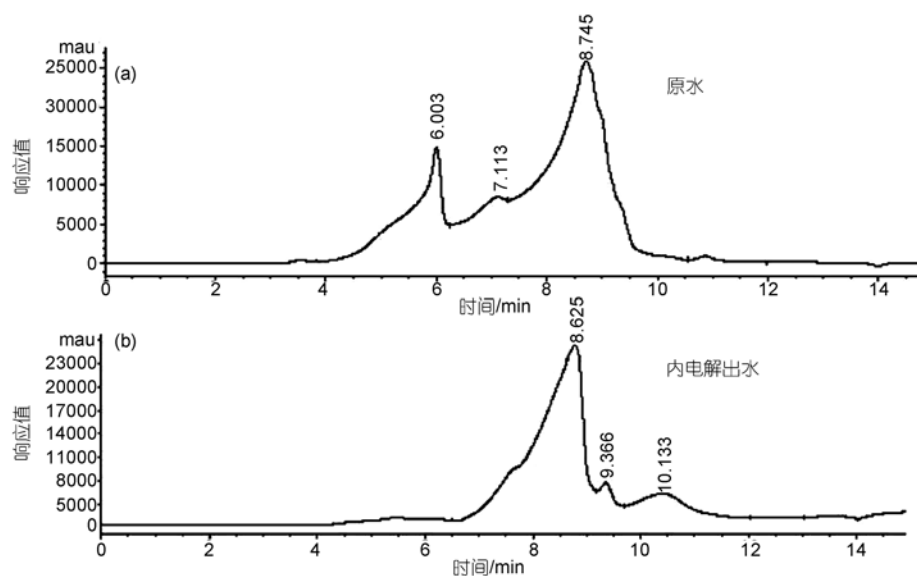


图2 铁炭内电解法处理前后废水 GPC 谱图

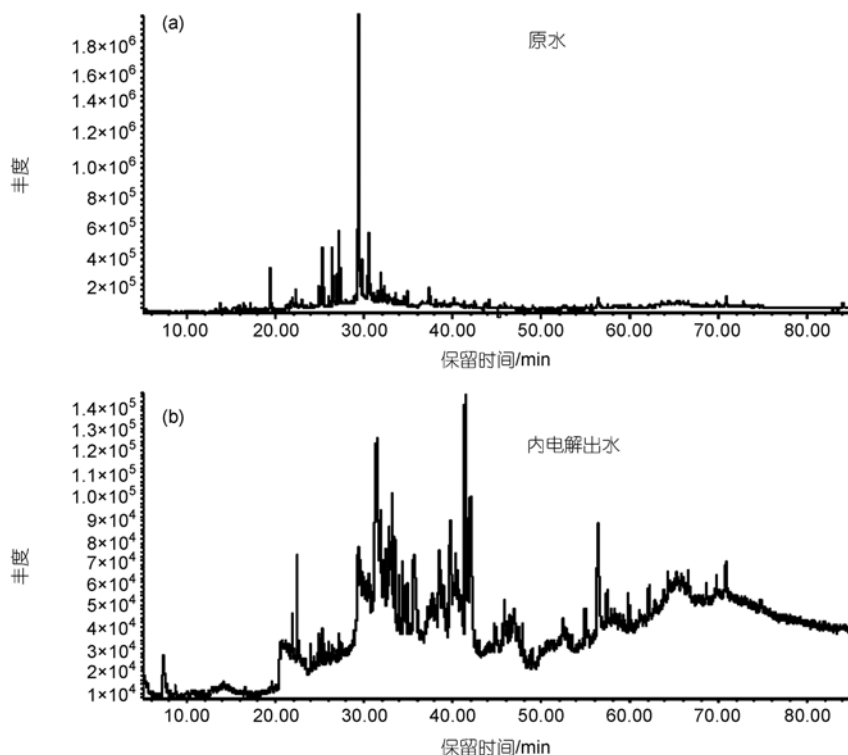


图3 二氯甲烷洗脱液的 GC-MS-TIC 图

min 之间分布的物质是原水中对应分子量较大的物质,但在内电解出水中这部分物质明显减少。原水中 7~8.5 min 之间分布的物质属于中等分子量的物质在处理前后几乎没变,相反因为其他分子量段的物质减少而使它在内电解出水中分布增多。在原水谱图中 9 min 之后

出现的小分子量物质分布很少,而在内电解出水谱图中明显增多。GPC 结果表明,酵母废水中复杂的大分子有机物在内电解反应过程中可能经断链、开环等方式转化成小分子物质。这种结果与铁炭内电解反应机理是一致的,复杂的大分子有机物在内电解反应过程中变成小分子物质,因此大分子量物质减少,小分子量物质会增多。

2.3 内电解处理前后废水中有机物 GC-MS 分析

为了进一步研究铁炭内电解法对废水可生化性影响的机理,我们对内电解处理前后废水进行了 GC-MS 谱图分析,其总离子流图分别见图 3 和图 4。

通过内电解处理后的废水中被检出的有机物成分发生了明显改变。图 3 结果表明,酵母废水经内电解处理后,由二氯甲烷洗脱出的有机物丰度很低,比原水降低了一个数量级。从图 4 中可看出,内电解出水中甲醇洗脱部分被检物质种类明显减少。

经质谱图库自动检索结合前面的分析定性判断得知:原水二氯甲烷洗脱液中有有机物的总离子流图中丰度较低,有机物主要为醇、酚及有机复合物,如图 5;原水甲醇洗脱液中的有机物主要为醇

类、酚类、酯类及有机复合物,其次为羧酸与酚酸,见图 6;内电解出水二氯甲烷洗脱液中有有机物的总离子流图中各有机物的丰度都很低,因而内电解出水中有机物主要存在于甲醇洗脱液中,有机物大部分为羧酸、醇酸、酚酸,见图 7。

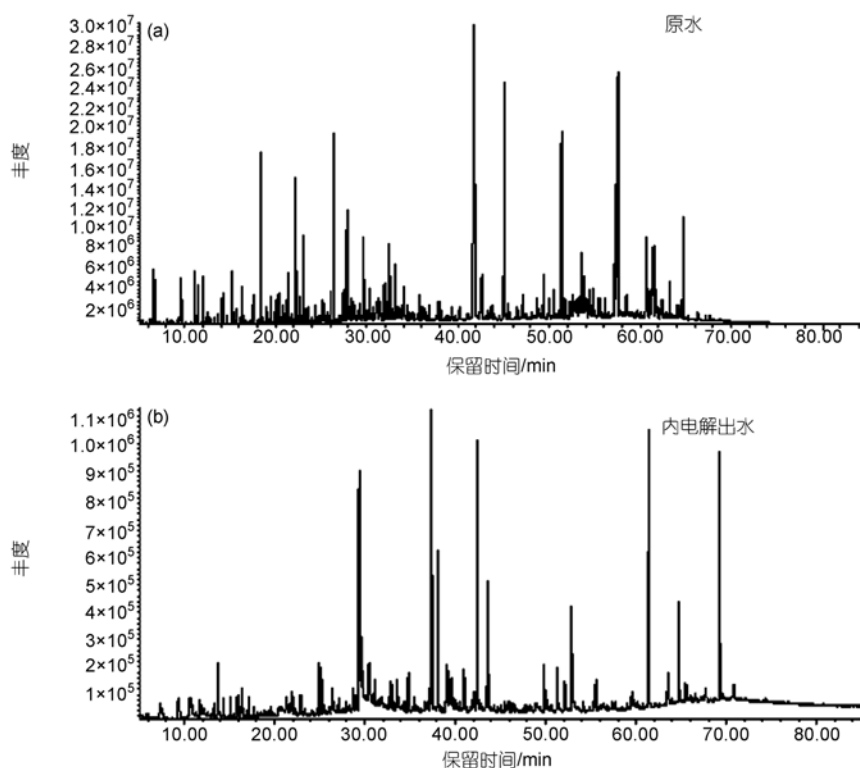


图4 甲醇洗脱液的 GC-MS-TIC 图

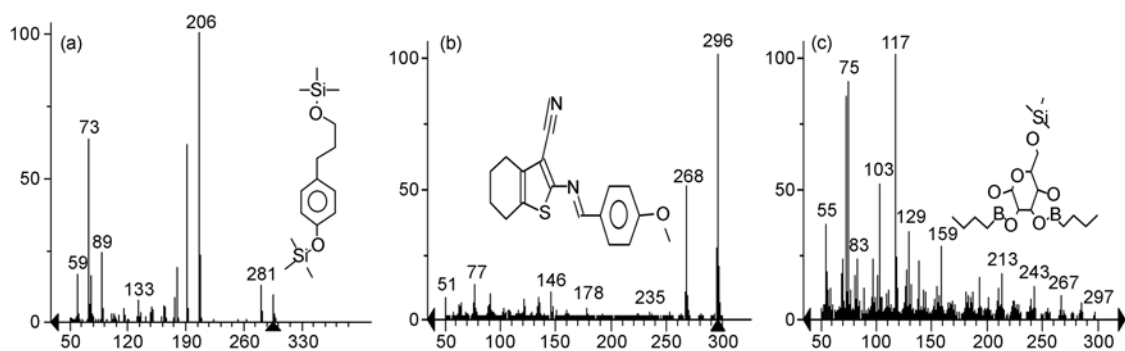


图5 原水二氯甲烷洗脱液中主要有机物的分子结构与质谱图

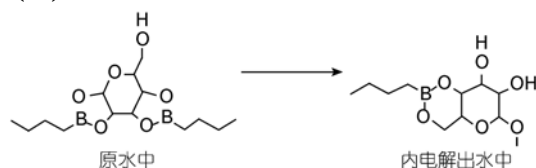
通过对比分析内电解出水与原水中的主要物质成分,我们发现内电解出水中的有机物成分发生了很大的变化,主要体现在以下几个方面:

(i) 原水中小分子的醇与酸类有机物(图 6(a)~(i))在内电解出水中极少见,说明这些小分子物质被内电解过程去除了,可能的途径包括:①挥发,因为这些小分子的醇与酸等有一定的挥发性;②电化学附集,酸有电离特性,可以生成阴离子,而在微电极的阳极附集,醇也有一定的电负性,其可以直接或被氧化成酸后附集于阳极上。

(ii) 在原水中含有的有机物主要为醇类、酚类、

酯类(图 6(g), (j), (l), (n)), 而在内电解出水中, 含有推电子基团的物质增多: 例如含—OH, —COOH, —CH₃等的物质分子, 有机物大部分为羧酸、醇酸、酚酸(图 7(c), (e), (f), (g), (m), (n)), 这部分物质有的是大分子酯类水解而来, 有的是长链断键而成, 有的是醛、酮类物质的氧化还原产物。

(iii) 原水中有些有机复合物发生了分解反应, 如:



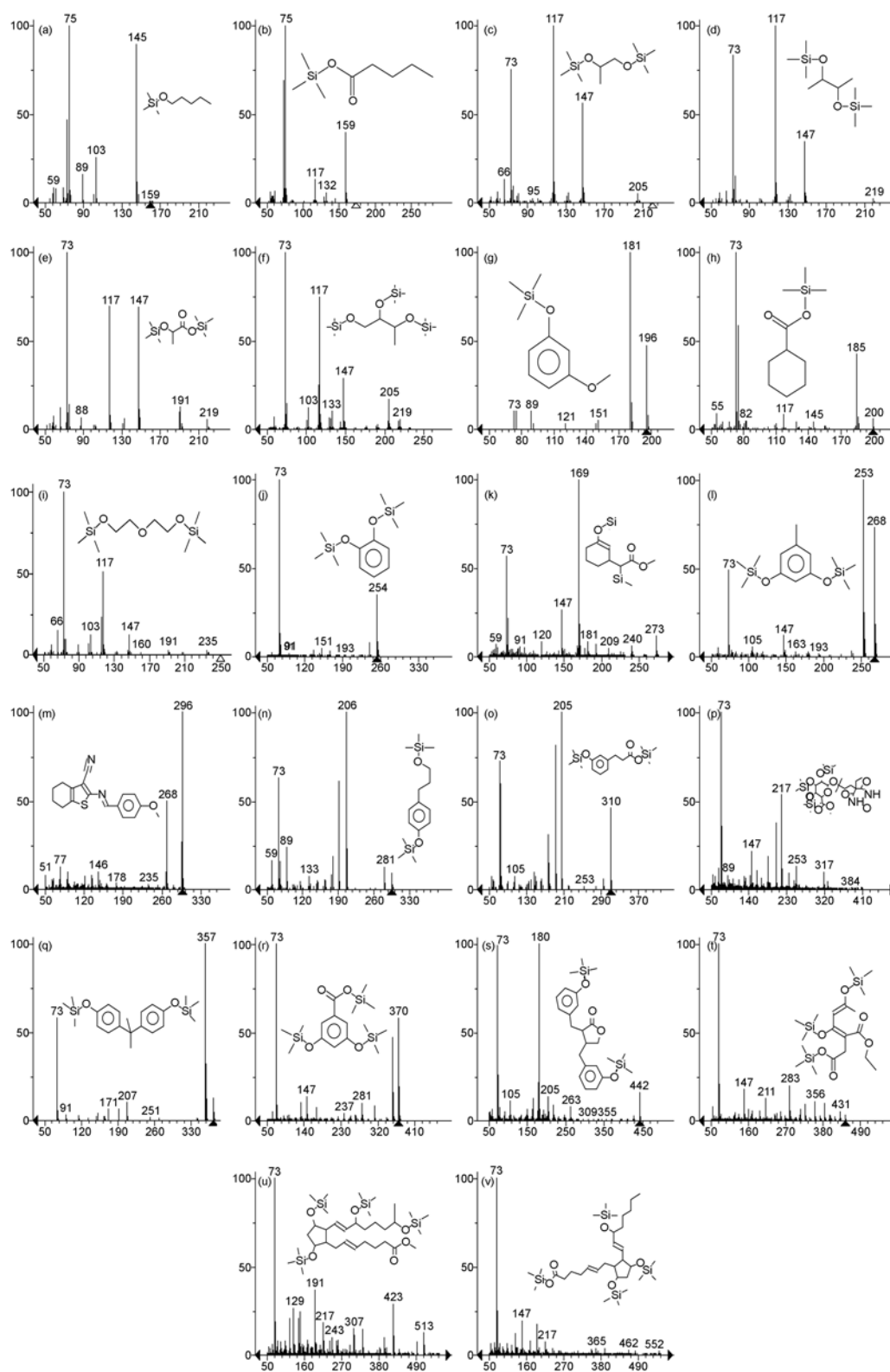


图6 原水甲醇洗脱液中主要有机的分子结构与质谱图

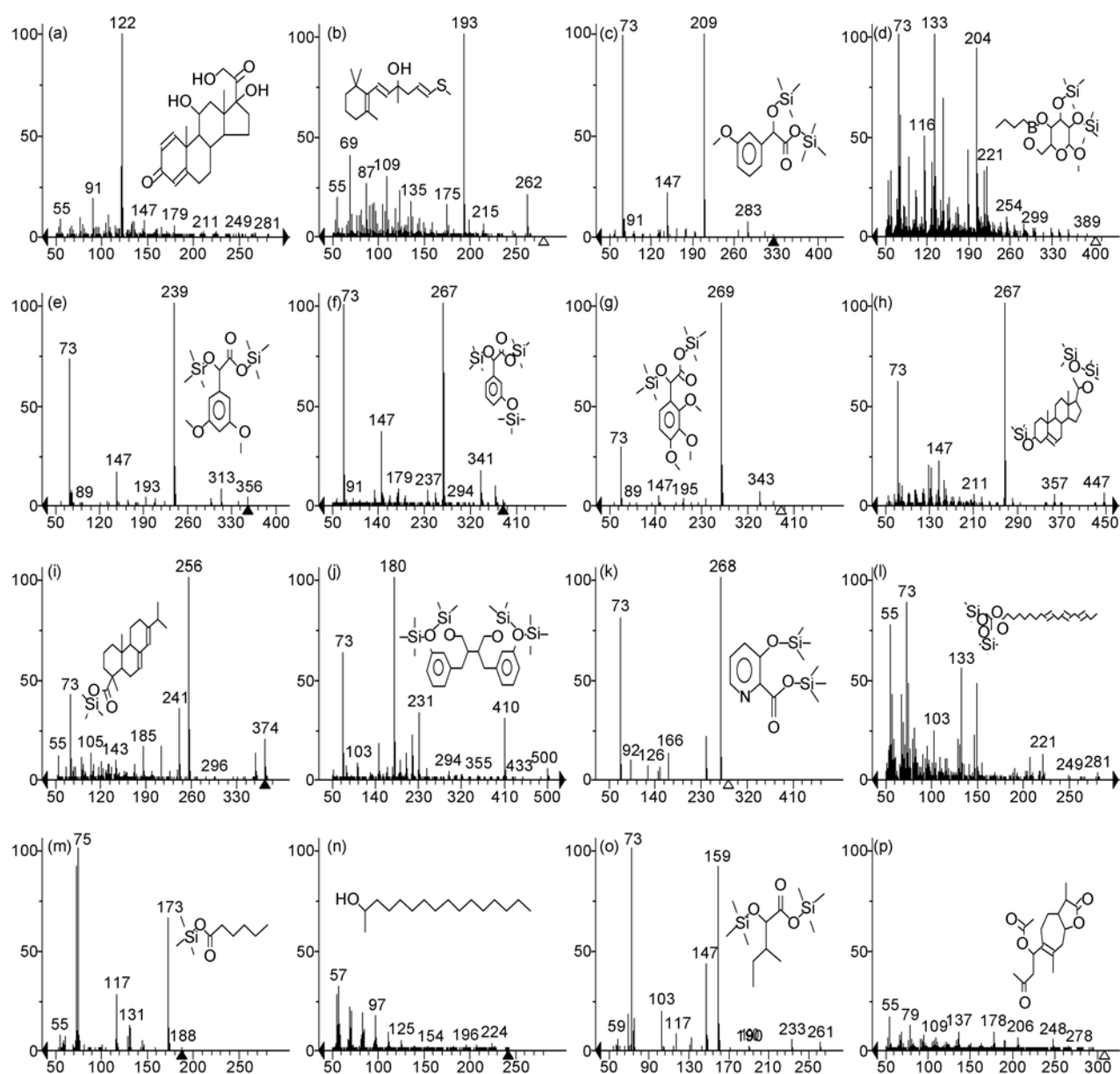
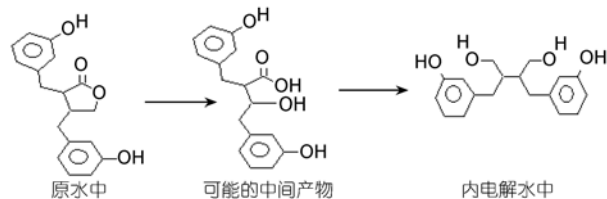
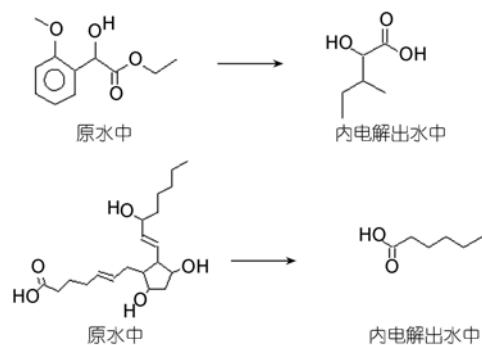


图 7 内电解出水甲醇洗脱液中主要有机物的分子结构与质谱图

(iv) 原水中有些有机物可能发生了酯水解开环反应, 继而发生了氧化反应, 如:



(v) 原水中大分子物质可能在内电解过程中发生了裂解反应, 如:



上述几种转变都是向有利于生物降解方向的,从实验和 GC-MS 的分析结果可知,铁的还原作用对提高该废水的可生化性和去除废水色度起关键作用,由于电极反应产生的新生态的 Fe^{2+} 具有较强的还原能力,使某些有机物还原成还原态,如使某些有机物的发色基团硝基— NO_2 、亚硝基— NO 还原成胺基— NH_2 ,而使废水的颜色变浅或消失,胺基类有机物的可生化性也明显高于硝基类有机物;新生态 Fe^{2+} 也可使某些不饱和发色的基团如碳基— $\text{C}=\text{O}$ 、偶氮基— $\text{N}=\text{N}$ — 的双键打开,使发色基团破坏而去除色度,使部分难降解环状和长链有机物分解成易生物降解的小分子有机物而提高可生化性;同时电极反应所产生的新生原子态的 H 也能与水中某些有机物发生氧化还原反应,改变其化学结构达到脱色和改善污水的可生化性的目的.此外, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是良好的絮凝剂,特别是新生的 Fe^{2+} 具有更高的吸附—絮凝活性,吸附污水中的悬浮或胶体态的微小颗粒及有机高分子,可进一步地降低水的色度,同时去除部分有机污染物质

使污水得到净化.

3 结论

对处理前后废水的化学特性进行对比分析,经内电解处理后的废水有机物浓度明显降低,有机物成分发生了明显改变,而且大分子量物质减少,小分子量物质相应增多;易降解分子结构或基团增多.由此推断出,内电解去除 COD、提高可生化性的可能机理表现在以下几个方面:

(i) 内电解过程中有机物可能通过分解、水解使复合物简单化,使环状物质开环、分解或部分开环变为链状物质,大分子物质裂解断链变为小分子物质,生成的物质含有推电子基团的物质增多,可生化性可能有所增强;

(ii) 原水中及内电解过程中生成的小分子的酸、醇等易降解的有机物可以通过挥发、电化学聚集等方式去除,而其去除使废水 COD 降低,从而 B/C 有所提高.

参考文献

- 1 Kalyuzhnyi S, Gladchenko M, Starostina E, et al. Combined biological and physico-chemical treatment of baker's yeast waste water. *Water Sci Technol*, 2005, 52: 175—181
- 2 Gonzalez G. Decolorization of molasses effluents by coagulation flocculation process. *Zuckerindustrie*, 1999, 124(5): 406—410
- 3 Zhou Y, Liang Z, Wang Y X. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*, 2008, 225: 301—311 [doi]
- 4 Hernandez E P S. Torula yeast wastewater treatment by down flow anaerobic filters. *Bioresour Technol*, 1992, 40(2): 163—166 [doi]
- 5 Van Der Merwe-Botha M, Britz T J. Combined pre-degradation and anaerobic digestion for the treatment of a baker's yeast factory effluent. *Water Sci Technol*, 1997, 36(6-7): 295—301 [doi]
- 6 Buyukkamaci N, Filibeli A. Concentrated waste water treatment studies using an anaerobic hybrid reactor process. *Process Biochem*, 2002, 38: 771—775 [doi]
- 7 Ciftci T, Ozturk I. Nine years of full-scale anaerobic-aerobic treatment experiences with fermentation industry effluents. *Water Sci Technol*, 1995, 32(12): 131—139 [doi]
- 8 Nahid P, Vossoughi M, Alemzadeh I. Treatment of bakers yeast wastewater with a biopack system. *Process Biochem*, 2001, 37: 447—451 [doi]
- 9 Gladchenko M, Starostina E, Shcherbakov S, et al. Combined biological and physico-chemical treatment of baker's yeast wastewater including removal of coloured and recalcitrant to biodegradation pollutants. *Water Sci Technol*, 2004, 50(5): 67—72
- 10 Kalyuzhnyi S, Gladchenko M, Starostina E, et al. Integrated biological (anaerobic-aerobic) and physico-chemical treatment of baker's yeast waste water. *Water Sci Technol*, 2005, 152(10-11): 273—280
- 11 张亚平, 韦朝海, 吴超飞, 等. 酵母废水的 Fenton 试剂氧化预处理. *华南理工大学学报*, 2005, 3(12): 19—23
- 12 周旋, 刘慧, 王焰新, 等. 内电解预处理酵母工业废水研究. *环境科学与技术*, 2006, 29(11): 69—71
- 13 Catalkaya E C, Sengul F. Application of Box-Wilson experimental design method for the photo degradation of bakery's yeast industry with $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ process. *J Hazard Mater*, 2006, 128: 201—207 [doi]
- 14 Kobya M, Delipinar S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *J Hazard Mater*, 2008, 154: 1133—1140 [doi]
- 15 Mutlu S H, Yetis U, Gurkan Y, et al. Decolorization of wastewater of baker's yeast plant by membrane processes. *Water Res*, 2002, 36(3): 609—616 [doi]