

# 光合细菌(PSB)处理明胶废水中填料挂膜性能研究

孔秀琴 任瑞芳\* 石小锋 赵峰

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

**摘要** 分别以纤维填料和毛刷填料为载体,采用优势菌种挂膜法,利用光合细菌处理明胶生产过程中产生的磷钙废水。两种填料表现出不同的挂膜效果,综合比较二者的挂膜时间、最终 COD 去除率和 TP 含量后得出毛刷填料挂膜性能优于纤维填料,其挂膜时间为 23 d,最终 COD 去除率和 TP 含量分别达到 93%, 2.8 mg/L,在磷钙水处理中有适应性。通过对 2 种填料的电镜分析,发现纤维填料表面挂膜前后没有变化且十分光滑,而毛刷填料挂膜前表面粗糙,挂膜后表面有鳞片状突起,粗糙的表面状况有利于光合细菌的附着,最终促进生物膜功效的发挥。废水中  $\text{Ca}^{2+}$  和 pH 是影响填料挂膜的主要因素。

**关键词** 磷钙水 光合细菌 填料

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)12-2761-05

## Study on property of biofilms on diffrent carriers in treating gelatin wastewater by photosynthetic bacteria (PSB)

Kong Xiuqin Ren Ruifang Shi Xiaofeng Zhao Feng

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract** The effect of treating phosphorite water generated in gelatin production by photosynthetic bacteria was investigated. Photosynthetic bacteria was carried in fiber carrier and brush carrier, respectively. The method used was culturing membrane by the advantageous strain. Considering the membrane culturing time, removal rate of COD and the ultimate concentration of TP, the effect of using brush carrier was better than fiber carrier. And for the former, the membrane culturing time was 23 days, the removal rate of COD and the ultimate concentration of TP were 93% and 2.8 mg/L, respectively. The brush filler was more applicable to phosphorite water treatment. According to the SEM results, the surface of brush filler was rough before membrane culturing and scaly after membrane culturing. No apparent change was found for fiber filler both before and after membrane culturing, and its surface was very smooth. This indicated that rough surface was more easier to attach for photosynthetic bacteria, which influences the effect of biofilm. The concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and pH value of wastewater were two dominant factors that influence the effect of membrane culturing in filler.

**Key words** phosphorite water; photosynthetic bacteria; carrier

在废水处理领域,生物膜法得到广泛的应用。填料作为微生物的载体直接影响着微生物的生长、繁殖、脱落和形态,因而对反应器的运行效果及能耗都产生十分重要的影响<sup>[1]</sup>。填料表面越粗糙,其比表面积越大,为微生物的挂膜提供更多的附着点,有利于微生物的生长繁殖。

明胶废水是从动物的骨、生皮等组织的胶原中提取出来的蛋白质,其生产工艺包括选料、脱脂、浸酸、浸灰、水洗中和、提胶几大工序<sup>[2]</sup>。磷钙水是明胶生产过程中回收磷酸氢钙后的废水,废水量约

50 t/t明胶<sup>[3]</sup>,污染量大,高氯、高钙、高蛋白、呈酸性是其主要特点,治理难度大,费用高。光合细菌(photosynthetic bacteria,简称 PSB)是地球上出现最早、自然界中普遍存在、具有原始光能合成体系的原

基金项目:国家 863 计划项目(2007AA05Z261)

收稿日期:2009-10-14; 修订日期:2009-12-09

作者简介:孔秀琴(1967~),女,教授,主要从事污(废)水生物治理方面的教学和研究。

\* 通讯联系人, E-mail: renruifang123@163.com

核生物,它广泛存在于地球生物圈的各处,适应性强,能忍耐高浓度的有机废水,有较强的分解转化能力,对酚、氰等毒物有一定忍受和分解能力,它的诸多特性,使其在无公害水产养殖中及高浓度有机废水中具有巨大的应用价值。用光合细菌处理明胶废水及磷钙水有一些报道,生化处理过程多采用光合细菌与污水完全混合的方式,但利用光合细菌挂膜法单独处理磷钙水尚未见报道。由于PSB菌在水中呈现悬浮态,难维持生长优势,沉降分离困难,制约了其大规模应用。所以寻找和探索透光性强,挂膜效果好的载体填料成为解决上述问题的关键。本文以纤维填料和毛刷填料为载体,利用光合细菌处理明胶生产过程中产生的磷钙水,考察了两种填料的挂膜效果及挂膜影响因素,对两种填料挂膜效果的差异进行对比,并做了填料挂膜前后表面状况的电镜分析。

## 1 实验部分

### 1.1 PSB 来源及培养

光合细菌(简称PSB)菌种来源于美添佳生物技术(北京)有限公司生产的光合细菌液体肥(复合EM原液)。利用红螺菌科富集培养基<sup>[4]</sup>对细菌进行富集培养。光合细菌液体肥主要由红螺菌科、红假单胞菌属、紫色非硫细菌组成,菌体密度为 $2 \sim 3$  亿个/mL。

### 1.2 实验水样

废水来自某公司明胶生产工艺中回收磷酸氢钙后的废液,统称为磷钙水,其水质状况如下:COD  $2\ 165 \sim 3\ 158$  mg/L,  $\text{Cl}^-$   $26\ 000 \sim 28\ 000$  mg/L,氨氮  $34$  mg/L,TP  $418$  mg/L, pH  $4.12 \sim 4.7$ ,  $\text{BOD}_5$   $799.3$  mg/L。磷钙水 pH 值较低,对光合细菌的生长繁殖极为不利,用烧碱溶液将 pH 调至  $8 \sim 8.5$ ,静置沉淀  $4$  h 后取上清液使用<sup>[5]</sup>,调节后的进水水质为:COD  $1\ 700 \sim 2\ 700$  mg/L,  $\text{Cl}^-$   $25\ 000 \sim 27\ 000$  mg/L,氨氮  $67.7$  mg/L,TP  $24.6$  mg/L。

实验过程中为了提高废水的可生化性及挂膜速率,配制人工营养液。配制方法如下:  $15$  g 蛋白胨与  $8.6$  g 葡萄糖溶于  $300$  mL 蒸馏水,该溶液 COD 为  $100\ 959$  mg/L。将该溶液稀释到 COD 为  $3\ 000$  mg/L 的溶液使用。使用前按质量分数  $0.5\%$  的比例投加酵母菌液对使用液预酸化处理  $6$  h。酵母液配制比例:  $10$  g 酵母溶于  $1$  L 水中。

### 1.3 实验过程

反应器进水体积约  $800$  mL,温度  $27 \sim 30$   $^{\circ}\text{C}$ ,光照曝气,白天采用自然光,夜间采用  $60$  W 白炽灯光照,光照强度约为  $3\ 000$  lx,小型气泵曝气,  $48$  h 为一个处理周期,出水测 COD。实验装置如图 1 所示。

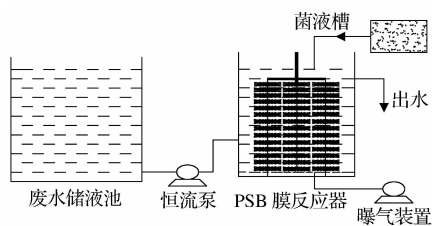


图1 处理装置

Fig. 1 Treatment device

采用优势菌种挂膜法<sup>[6]</sup>挂膜,初期进水按人工营养液、光合细菌液、磷钙水体积比  $6:1:1$  挂膜,运行  $48$  h 后静置  $1$  h,出水;镜检观察菌胶团形成状况及游离细菌量。当菌胶团形成量增加,游离细菌量显著减少时,则保持菌液投加量不变,逐步增加磷钙水比例,减少人工营养液的用量,直到进水全部采用磷钙水。出水 COD 值连续  $3$  个周期变化不大时则挂膜成熟,表明挂膜启动阶段结束。进入废水处理阶段,菌液投加方式为每  $3$  个周期补充  $1$  次,投加量为  $6.25\%$ 。设置两组反应器,挂膜填料分别为毛刷填料和市售纤维填料。

### 1.4 主要测试仪器

COD 采用标准重铬酸钾法<sup>[7]</sup>;溶解氧的测定采用美国哈希公司 Sension<sup>TM</sup>6 溶解氧仪测定;TP 的测定采用 WFZ UV-2100 紫外分光光度计;pH 值的测定采用美国哈希公司 Sension<sup>TM</sup>1 型便携式酸度计测定;微生物镜检采用北京泰克公司 XSJ-HS 型电脑显微镜,电镜采用 Seron/Mirero 扫描电子显微镜,型号 AIS2100。

## 2 结果与讨论

### 2.1 填料的挂膜结果与分析

#### 2.1.1 填料的挂膜效果

$2$  种不同填料的反应器废水的最终出水水质见表 1。

由实验观察到纤维填料表面有大量红褐色的生物絮体,手感滑腻,有少量细腻渣质,主要为钙盐(多为碳酸钙、磷钙盐)沉淀。纤维丝与菌胶团紧密

表 1 填料挂膜效果

Table 1 Effect of biofilm on carriers

| 填料名称 | 膜形成时间<br>(d) | 出水 COD<br>(mg/L) | 出水 TP<br>(mg/L) | 出水浊度<br>(NTU) |
|------|--------------|------------------|-----------------|---------------|
| 纤维   | 18           | 234.6            | 10.6            | 149.6         |
| 毛刷   | 23           | 178              | 2.8             | 20.6          |

粘集在一起,生物膜呈现不均匀,扰动时有少量的絮体上浮,出水颜色为淡红色,浊度高,填料附近游离光合细菌活性很高,数量丰富;毛刷填料表面有大量密实丰富的橘黄色絮体,其生物膜颜色为橘红色,较纤维填料色泽鲜亮,挂膜较均匀,生物膜手感滑腻,渣质较纤维膜多,膜附近游离光合细菌数量远远小于纤维膜,出水清澈,浊度低。

2.1.2 填料表面电镜分析

图 2 ~ 图 6 是不同填料表面的扫描电镜图。

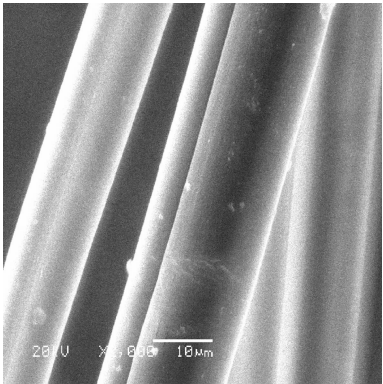


图 2 纤维丝原表面 SEM 图  
( × 2 000,丝体直径 13 ~ 15.6 μm )

Fig.2 SEM image of the original surface of fiber

由图可见纤维丝原表面光滑(图 2),即使在挂膜后其表面仍然非常光滑(图 4),未显示被微生物改造的痕迹。纤维丝单丝直径在 13 ~ 15.6 μm,质地柔软,挂膜之后丝体、生物膜和杂质纠结缠绕成一团;而毛刷丝原表面比纤维丝原表面粗糙,表面凹凸不平(图 3),挂膜后有微生物降解改造的痕迹(图 6),其表面粗糙度增强,呈现出较规则的纹理突起,附着大量细菌细胞(图 5)。毛刷丝体单丝直径在 117 ~ 203 μm,质地较为坚硬有弹性,挂膜后丝体相互独立,透光性强。毛刷填料在运行 4 个月的过程中未有腐败变形现象,但其抵抗微生物侵蚀作用的寿命期限有待实验进一步验证。

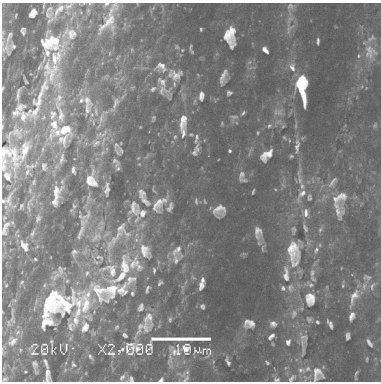


图 3 毛刷丝原表面 SEM 图  
( × 2 000,丝体直径 117 ~ 203 μm )

Fig.3 SEM image of the original surface of brush

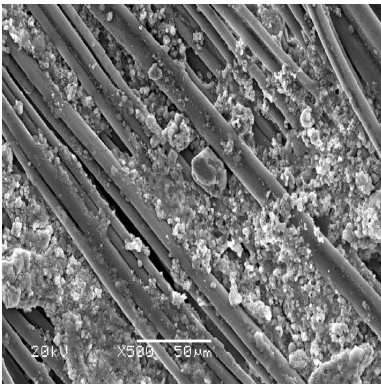


图 4 纤维丝体表面微生物膜 SEM 图( × 500 )

Fig.4 SEM image of the biofilm on fiber surface( × 500 )

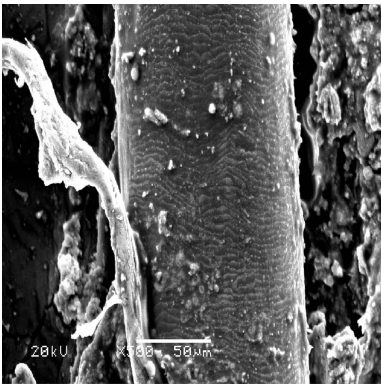


图 5 毛刷丝体表面微生物膜 SEM 图( × 500 )

Fig.5 SEM image of the biofilm on brush surface( × 500 )

2.1.3 挂膜机理分析

生物膜在载体表面形成第一步便是微生物要在载体表面附着,附着能力高低将直接影响生物膜生理功效以及反应器的启动运行周期。大量研究表

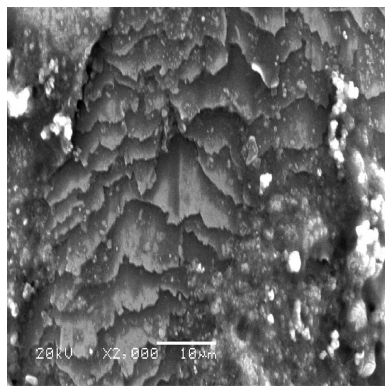


图6 毛刷丝体膜脱落处表面 SEM 图(×2 000)

Fig. 6 SEM image of the membrane shedding surface of brush(×2 000)

明<sup>[7]</sup>,微生物在载体表面附着取决于两方面,一是细菌表面特性,另外则是载体表面的物理化学性质如表面粗糙度和亲和力等。与丝体光滑的纤维填料相比,毛刷填料显然要粗糙很多,首先粗糙的载体表面增加了细菌与载体间的有效接触面积,其次载体表面的粗糙部分,如孔洞、裂缝等对已经附着的细菌起到屏蔽保护作用,使它们免受水力剪切的强烈冲刷<sup>[8]</sup>。在挂膜之后,毛刷填料丝体表面出现明显的降解改造痕迹—鳞片状突起,形成的突起不仅使载体表面比原来更加粗糙,增加了比表面积,而且使得载体表现出很强的生物亲和力和吸附能力(图6)。反应器中毛刷填料周围游离细菌数量少,其出水浊度低,即说明了毛刷丝体使得光合细菌更容易附着挂膜。加上其丝体坚硬,透光性好,更适于光合细菌聚集。

填料的表面状况的差异导致生物膜功效的发挥,毛刷填料虽然挂膜时间较纤维填料长,其终期出水 COD 差别也不明显,但运行过程中发现,毛刷填料反应器出水 COD 可长期稳定在 200 mg/L 以下,纤维填料反应器出水水质不稳定,有时可高达 625 mg/L。另外,从终期出水 TP 含量来看,毛刷填料膜低于纤维填料膜,分析认为两个反应器中的磷主要生成磷酸钙盐沉积在填料表面,但生物反应阶段光合细菌吸磷作用的发挥与磷的去除有主要贡献作用<sup>[10,11]</sup>。生物膜电镜分析中元素相对含量分析显示,纤维膜表面磷含量为 11.59%,而毛刷膜表面磷含量为 19.26%。毛刷填料有较大的粗糙度和较好的生物亲和力,附着了较多的光合细菌,因而毛刷填料表面磷含量高,从而使得出水磷含量低。表明毛

刷填料较纤维填料在处理明胶磷钙废水中具有更大的优势。

## 2.2 挂膜影响因素

### 2.2.1 $\text{Ca}^{2+}$ 的影响

磷钙水虽然不含有毒污染物,但由于工艺过程中使用大量的石灰乳使得废液中  $\text{Ca}^{2+}$  含量达到 15.2 g/L,废液 pH 值调至 8.11 时已有部分  $\text{Ca}^{2+}$  沉淀被去除,但  $\text{Ca}^{2+}$  含量仍在 11.3 g/L。这样高浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  与微生物新陈代谢产生的  $\text{CO}_2$  以及曝气时空气中的  $\text{CO}_2$  结合生成  $\text{CaCO}_3$ 。 $\text{CaCO}_3$  的产生和积累直接影响生物膜的处理效果。这种影响体现在长期运行的光合细菌膜上会附着大量的  $\text{CaCO}_3$  渣质<sup>[9]</sup>,长时间积累会使生物膜的重量不断增加可能导致填料的坍塌;细腻的  $\text{CaCO}_3$  沉淀与较小的微生物絮体裹挟在一起,使小的生物絮体难以形成结构紧密面积较大的菌胶团,从而影响生物挂膜及处理效果;另外,附着在生物膜上的钙沉淀(多为碳酸钙、磷钙盐)以及反应器中悬浮钙沉淀是导致出水浊度高的原因之一,钙沉淀同时会影响生物间的传质及微生物对光照的接受。对纤维填料和毛刷填料,钙沉淀对二者的影响程度不同,主要体现在纤维填料挂膜效果较毛刷填料的挂膜效果差,分析认为纤维填料丝体柔软,在水力冲击作用下丝体摆动缠绕在一起像细密的滤网对钙沉淀有拦截作用,而毛刷丝体有弹性和一定的刚度,丝体间有较大空隙,不存在丝体缠绕在一起的问题,钙沉淀在毛刷填料上沉积量相对要少。生物膜电镜分析中元素相对含量分析证明,纤维膜表面钙含量为 62.3%,而毛刷膜表面钙含量为 51.1%。

### 2.2.2 pH 的影响

光合细菌的适应 pH 范围在 6~10 之间<sup>[12]</sup>,pH 值在 8~8.5 为最佳,最有利于挂膜成功。因此先将废液用 NaOH 溶液调至 8~8.5,此时产生大量沉淀,这样可以除去 17% 的 COD 和 25.7% 的磷酸钙盐,从而减轻后续生物处理的负担以及  $\text{Ca}^{2+}$  对生物膜的影响。磷钙废水的处理调节 pH 值不仅是生物挂膜的需要,也是必要的预处理手段。

## 3 结 论

实验结果表明,纤维填料和毛刷填料在处理明胶生产中的磷钙废水时对 COD 的终期去除率都可达到 90% 以上,但综合分析毛刷填料和纤维填料的挂膜效果和表面状况,表明毛刷填料具有明显优势

和更稳定的处理效果,在处理磷钙废水中具有一定适应性。

在磷钙废水的挂膜过程中,钙离子和 pH 对生物膜有较大影响,pH 同时也决定着  $\text{Ca}^{2+}$  在废水中的含量,采用 NaOH 溶液调整磷钙水 pH 为 8~8.5 有利于挂膜成功。

参 考 文 献

[1] 滕济林,李星伟,殷杰,等. 废水处理新型填料的挂膜试验研究. 电力建设,2002,23(2):54-57

[2] 王琦,郑泽根,邹小兵. 光合细菌处理明胶废水研究. 重庆建筑大学学报,2002,24(6):44-47

[3] 缪进康. 明胶生产废水及其治理. 明胶科学与技术,2004,24(3):113-120

[4] 钱存柔,黄秀仪. 微生物学实验教程. 北京大学出版社,1999. 212

[5] 贺冬妮. 明胶废水治理研究. 内蒙古水利,2005,6(1):58-59

[6] 周群英,高廷耀. 环境工程生物学. 北京:高等教育出版

社,2002. 234

[7] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第 4 版). 北京:中国环境科学出版社,2002

[8] 罗芳旭. 亲水性弹性填料的应用研究. 广州:华南理工大学工学硕士学位论文,2002

[9] 赵元钢. 明胶废水治理工程设计. 环境污染与防治,2003,25(5):60-70

[10] 孙涛,李兰生. 活性炭固定化对光合细菌去除废水中氮磷的研究. 农业环境科学学报,2006,25(增刊):211-213

[11] 毛学慧,徐明芳,刘辉,等. 光合细菌固定化及其处理含油废水的研究. 农业环境科学学报,2009,28(7):1494-1499

[12] Rosso L., Lobry J. R., Sajard S., *et al.* Convenient model to describe the combined effects of temperature and pH on microbial growth. Applied and Environmental Microbiology,1995,61(2):610-616