

微生物法处理苯胺工业废水

丁惠平

(河南化学工业高级技校, 河南 开封 475002)

[摘要] 本文采用一种新的复合菌种(台湾产)处理苯胺工业废水。该复合菌是特选超级微生物菌群,它摄取并分解有机物,与传统的活性污泥法相比,其污泥量小,运行费用低。

[关键词] 微生物; 处理; 苯胺; 废水

Microorganism Treatment Industrial Aniline Sewage

Ding Huiping

(Henan Chemistry High Industry School, Kaifeng 475002, China)

Abstract: This paper used a new kind of composite bacterial to deal with industrial aniline sewage, Which was produced in Taiwan. The composite bacterial is super fine, and it can ingest and decompose the organic matter. Compared with traditional active mud method, this way has small mud amount and low operating cost.

Keywords: microorganism; treatment; aniline; sewage

目前我国采用硝基苯气相催化加氢工艺生产苯胺比传统的铁还原法产生的污染要少得多,生产中伴随产生的污水虽然水量不大,但由于苯胺在常温下与水的互溶性较大,而苯胺又极易氧化变红,造成苯胺工厂排出的工业废水产生一定程度的污染。同时苯胺的污染也是制约苯胺工业发展的一个重要因素。

国内采用的治理苯胺污水的方法有物理法、化学法、生化法等。如过去研究采用大孔树脂吸附处理苯胺废水的工艺路线虽然小试取得较好效果,但中试结果表明,虽苯胺去除率可达 98%以上,但 COD 尚不达标,运行费用也较高。本文通过引用一种新的复合菌种(台湾产),该复合菌是特选超级微生物菌群,它摄取并分解有机物,与传统的活性污泥法相比,其污泥量小,运行费用低。经中试试验和工程实践证实,均表现良好的处理效果。在一定进水浓度下(苯胺含量低于 2300mg/L, COD 小于 7000mg/L),经微生物处理苯胺污水后出水水质接近国家规定的一级排放标准(GB8978-1996):苯胺含量低于 1mg/L, COD 低于 60mg/L。

1 材料与方法

1.1 菌株和实验试剂

复合菌种	台湾产;
磷酸	工业级;
硫酸	工业级;
蛋白胨	生化级。

1.2 分析方法

苯胺采用 GB 11889 - 89;
生化需氧量 (BOD₅)采用 GB 7488 - 87;
化学需氧量 (COD)采用 GB 11914 - 89;
悬浮物采用 GB 11901 - 87;
色度采用 GB 11903 - 89。

2 微生物处理苯胺工业废水原理

2.1 厌氧和好氧处理苯胺工业废水原理

微生物净化处理有机物的实质就是废水处理装置实际是一个小型生态系统,在此系统中各种微生物利用其各自生理生化特性把有机物从复杂状况逐级降解,最终成为 CH₄、CO₂ 及少量的 NH₃、H₂S 等产物。同时微生物也获得能量而生生不息,最终达到微生物生存和有机物降解目的。微生物处理苯胺废水过程分厌氧处理过程和好氧处理过程,具体处理过程如下简述。

苯胺厌氧处理过程主要分两个阶段,酸性发酵阶段和碱性产气阶段。在酸性发酵阶段的厌氧微生物,主要是兼氧微生物,这种细菌能在微微有一点氧的水中生存繁殖,如水解性细菌和发酵性细菌它们能利用细胞内酶系列使复杂的高分子有机物降解为低分子,非溶解性有机物转化为溶解性有机物,接着由兼性或专性厌氧菌、乙酸产氢细菌等细菌利用

[收稿日期] 2005 - 10 - 08

[作者简介] 丁惠萍 (1970 -),女,工程硕士,长期从事化工工艺教学及培训工作。

前阶段所产生的各种有机酸降解成乙酸和氢气。在碱性产气阶段的厌氧微生物主要是甲烷菌,它们是绝对的厌氧菌,只能在无氧的水中繁殖,并能把有机酸进一步分解为 CH_4 、 CO_2 及少量的 NH_3 、 H_2S 等产物。好氧阶段的微生物必须在水中溶解氧很丰富的条件下才能生存繁衍,它们以废水中的有机物作为新陈代谢的基质,通过一系列反应最终把有机物转化成为 H_2O 、 CO_2 以及少量的硝酸盐。在好氧阶段处理废水占优势的菌群主要为生枝状动胶菌属、假单胞菌属、芽孢杆菌属、产碱杆菌属、埃氏菌属等。这些细菌除能降解有机物外,还能够形成絮凝体,从而达到控制活性污泥沉降使之与净化的水分开。

2.2 微生物法降解苯胺的机理初探

微生物对苯胺降解主要依靠优势菌种体内酶的作用,苯胺厌氧降解推测按以下途径进行:

还原阶段:兼氧条件下,苯胺有投运初期菌种添加剂和以后酸性发酵阶段产生的羧酸作用下,生成甲酰苯胺类被NAD还原脱 NH_2 生成苯甲酸,继续还原生成环己烷酸。氧化阶段是辅酶A(HS-CoA)对环己烷酸及其中间产物进行一系列 β -氧化过程,脂环在最后阶段断裂,产生乙酸、氢气和二氧化碳,最终可生成 CH_4 、 CO_2 。以上两个阶段是在一稳定的厌氧微生物体系中进行的,实验证明:苯环的还原和断裂是以革兰氏阴性兼氧菌作媒介。

苯胺好氧降解过程一般公认过程为:苯胺水解脱氨。苯胺在水解酶的连续作用下,脱去 NH_3 生成邻苯二酚,再脱 H_2 生成邻苯醌,然后在辅酶A的作用下,邻位开环,分裂成己二酸(或间位开环),生成的有机酸等有机化合物在乙酰辅酶A的作用下继续氧化,生成物质进入三羧酸循环,最终氧化生成 CO_2 、 H_2O 。

3 实验过程

3.1 废水前处理

首先在前处理池中,把苯胺废水用硫酸调整pH值在7左右,同时用水稀释苯胺浓度含量低于 2300mg/L ,COD小于 7000mg/L ,同时加入一定量的磷酸和蛋白胨后,用离心泵打入高位槽,放入厌氧池中,

3.2 接种

从厌氧池的顶部沉淀槽部位加入一定量的活性炭,同时加入总体积的2%~20%的复合菌种,在厌氧池(兼氧池)中,用厌氧池的离心机进行循环,运行三天后,开始从高位槽缓慢加入苯胺废水,处理好的水从上面沉淀槽溢流进入缓冲池,最后流入曝气池,曝气池到一定量时,打开风机开始曝气,曝气池开始闷曝,三天后处理的水重新打入厌氧池中如此循环几天后,所有复合菌株均吸附在活性炭上后,开始菌种的复壮。

3.3 复壮

所有菌种在处理废水的时候均有适应过程,也就是我们所说的驯化过程,同时也是对菌种的淘汰过程,驯化菌种时,

先处理苯胺浓度比较低的工业废水,同时加入一定量的磷酸和蛋白胨补充磷源和有机氮,增加营养目的是提高菌株的适应力、增加菌株数量,最终使菌种适应处理苯胺废水的环境,同时能有效利用苯胺的胺做氮源。菌种处理后的苯胺废水COD和 BOD_5 达到要求后,开始提高处理苯胺废水的浓度,同时注意C、N、P三种营养成分的比例。

3.4 运行

当处理后废水COD和 BOD_5 达到实验要求时,可适当提高苯胺工业废水的浓度,的最后如果一切正常后,可适当提高苯胺的含量低于 2300mg/L ,COD小于 7000mg/L 时,可适当提高所处理苯胺工业废水处理量,曝气池也可缩短曝气时间,从中确定比较适合厌氧池的废水处理液量,同时也可确定曝气池的曝气时间。

4 结果与讨论

4.1 实验确定装置运行条件

4.1.1 pH的确定

pH操作条件为 $\text{pH} = 6.0 \sim 8.5$,试验最适 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.8$,废水 $\text{pH} = 7.0 \sim 8.0$,由于厌氧槽中需加入P源营养液故前处理池中废水pH略有下降,宜用碱调 $\text{pH} = 7.0$ 左右,处理出水 $\text{pH} = 7.0 \sim 8.0$ 。

4.1.2 温度的确定

细菌一般在 $5 \sim 55$ 生存,操作控制在 $15 \sim 45$ 较适宜,由于菌体在较低温度下生命活力下降,因此水温最好大于 15 ,处理效果最好。

4.1.3 营氧液

由于废水中苯胺不缺乏C、N,因此仅需补充少量P即可,一般废水中P、N、C比例大致在 $1.5:100$ 范围内即可,因此水中P含量约为 $3 \sim 5\text{mg/L}$ 。致于其它微量元素均不需配制仅稀释用的清江水中就含有足够的Ca、Mg、S、Fe等。

4.2 实验优缺点

微生物处理苯胺工业废水,其中采用厌氧技术优缺点并存:优点是成本低,能源消耗少,污泥量少,适应性强;缺点是初次启动较慢,不能除去水中N、P,对毒物较敏感。

5 结论

(1)通过以上实验,当进水苯胺含量 2000mg/L ,COD 7000mg/L 时,苯胺去除率达99.9%以上,COD去除率大于98%。出水苯胺含量 $<1\text{mg/L}$,COD $<60\text{mg/L}$,达到国家一级排放标准。

(2)色度变化:未处理苯胺废水外观呈红棕色,随氧化程度有很大差异,但经过处理后,出水水质无色、澄清,色度小于50倍,达到国家一级排放标准。

(3)处理过程中产生的污泥增量:在试验正常操作数周污泥并无明显增长,但总体处理 1kg COD所产生污泥量为 0.05kg

(下转第24页)

共聚天冬氨酸材料的吸湿率都高于聚乳酸;聚乳酸共聚天冬氨酸的平衡吸湿率为3.4%,而聚乳酸的平衡吸湿率为1.35%,亲水性提高了151.85%。

出现以上结果的原因经分析可能在于:

(1)天冬氨酸是一种酸性氨基酸,它含有两个-COOH和-NH₂官能团,本身易溶于水、食盐溶液,溶解于水的原因在于-COOH和-NH₂基都是亲水基。将天冬氨酸引入聚乳酸骨架,其具有的两亲水基必然会增大改性聚乳酸的亲水性。

(2)与其降解性增大有关:用天冬氨酸改性聚乳酸后,其分子骨架中连接着天冬氨酸,大分子空间排布的无序性得到了增加,水分子进入材料骨架的可能性就相对增大,导致了聚乳酸共聚天冬氨酸的平衡吸湿率和降解速度均高于聚乳酸。

3 展望

从本文的研究结果可以看出,聚乳酸共聚天冬氨酸与聚乳酸表现出了不同的性质。体外降解实验表明:在相同条件下,改性聚乳酸的降解速度明显高于聚乳酸,提高到13.64%,并且基本上呈匀速降解的趋势。如果它被加工成医疗制品,在降解过程中,它的性质不会出现发生突变而导致力学强度急剧下降等缺陷的出现。亲水性实验表明:在相同的条件下,改性聚乳酸的吸湿速度明显高于聚乳酸,平衡吸湿率也有明显的提高,达到了151.85%。如果用作氨基酸、多肽、蛋白质、功能基因等方面的载体,将会获得高载量的缓释或靶向药物制剂。

由于聚乳酸共聚天冬氨酸中仍然携带可以继续反应的官能团,譬如用苯甲醇保护的羧基,通过加氢脱苄反应的话,将会还原出羧基,通过化学方法可以进一步改性,达到我们预期的功能化效果^[9]。

参考文献

- [1] Hans R X, Ingrid K, Polyactones B. Transesterification of poly(L-lactone) with poly(glycolide), poly(ϵ -propiolactone), and poly(ϵ -caprolactone) [J]. J Macromol Sci Chem, 1987, 24 (11): 1345 - 1356.
- [2] Jacob J, Jian T, Yang ZH, et al Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone [J]. J polym Sci, Part A: polym Chem, 1997, 35 (6): 1139 - 1148.
- [3] Blanco-Prieto, Maria J., Fattal, Elias, Gulik, Annette, et al Characterization and morphological analysis of a cholecystokin derivative peptide-loaded poly(lactide-co-glycolide) microspheres prepared by a water-in-oil-in-water emulsion solvent evaporation method [J]. Journal of Controlled Release, 1997, 43 (1): 81 - 87.
- [4] Stevels, Willem M., Ankone, Marc J. K., Dijkstra, Pieter J., et al Well-defined block copolymers of ϵ -caprolactone and L-lactide using Y5(m-O) (OiPr) 13 as an initiator [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1995, 196 (4): 1153 - 1161.
- [5] In't Veld, Peter J. A., Dijkstra, Pieter J.; Van Lochem, Jan H., et al Synthesis of alternating polydepsipeptides by ring-opening polymerization of morpholine-2, 5-dione derivatives [J]. Makromolekulare Chemie, 1990, 191 (8): 1813 - 1825.
- [6] Barrera D A, Zylstra E, Lansbury P T, et al Copolymerization and degradation of poly(lactic acid-co-lysine) [J]. Macromolecules, 1997, 28: 425 - 432.
- [7] 黄岳山, 赵修华, 吴效明, 等. 氨基酸类聚合物材料及其在药物控释系统中的应用 [J]. 中国医学物理学杂志, 2003, 20 (1): 39 - 41.
- [8] 赵修华, 黄岳山, 周静, 等. 聚(乳酸-天冬氨酸)生物降解材料的合成研究 [C]. 武汉:中国生物医学工程学会第六次会员代表大会论文摘要汇编, 2004. 47.
- [9] Zhu K J, Hendren R W, Jensen K, Pitt C G Synthesis, properties, and biodegradation of poly(1, 3-trimethylene carbonate) [J]. Macromolecules, 1991, 24: 1736.

(上接第21页)

参考文献

- [1] S M. 斯特罗纳奇, 等. 工业废水处理的套氧消化过程 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [2] M. H. 罗特米斯罗夫, 等. 水净化微生物学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- [3] 有马启, 田村学造, 等. 生物净化环境技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [4] Karl Inhoff. 城市排水和污水处理手册 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992.
- [5] 俞俊棠, 等. 生物化学工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [6] 周润琦, 等. 生物化学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [7] 郑善良, 等. 微生物学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [8] 周德庆, 等. 微生物学教程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [9] 沈同等. 生物化学(上、下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [10] 贺延龄, 等. 废水的厌氧生物处理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [11] JW. W. Eckenfelder and D. J. O. Connor, Biological Waste Treatment Pergamon Press [M]. Oxford, 1961.
- [12] K Wuhmann Hautwir Kungen and Wechse Wirk Kungen einiger Betriebsparantr in Beleschlamm's System Ergebnissenhrjahiger [M]. Grossversuche Verlag, Zurich, 1964.
- [13] C T. Tien, Characteristics of HSB Microorganisms and its Potential Applications in Wastewater Treatment [M]. 1993.
- [14] JW illiams & Wilkins, Baltimore Bergeys Mannal of Systematic Bacteriology [M]. Maryland, 1986.
- [15] Koorse, S J. Toxics, Regulations Take Hold Water Environment & Technology [M]. 1993.