

白腐真菌-活性污泥联合处理棉浆黑液的研究

赵丽红¹, 金若菲², 孙洪军¹, 高艳娇¹

1. 辽宁工业大学土木建筑工程学院, 辽宁 锦州 121001; 2. 大连理工大学环境与生命学院, 辽宁 大连 116024

摘要: 棉浆黑液是一类较难处理的工业有机废水, 其中含有大量木质素, 木质素不仅是化纤工业废水中主要污染物, 而且也是造纸工业的副产物, 由于得不到充分利用, 变成环境污染物, 严重污染了环境。因此, 迫切需要一种高效低成本的处理方法来解决这一问题。为了有效处理化纤厂棉浆黑液, 采用以白腐真菌糙皮侧耳 (*Pleurotus ostreatus*) B1 为降解菌的鼓泡塔反应器与活性污泥法联合处理棉浆黑液, 初步摸索可行的处理工艺并确定相关参数。棉浆黑液经鼓泡塔反应器预处理、活性污泥法后处理, 废水 COD 去除率为 94%~97%, 出水 COD 低于国家污水三级排放标准 (1 000 mg·L⁻¹)。将白腐真菌糙皮侧耳 B1 投加到活性污泥中, 逐渐增加进水负荷, COD 去除率为 55%~83%, 明显好于活性污泥单独处理工艺。实验结果表明了白腐真菌-活性污泥联合处理棉浆黑液是可行的。

关键词: 白腐真菌; 糙皮侧耳; 活性污泥; 棉浆黑液; 木质素

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0422-04

棉浆黑液是化纤厂在利用棉短绒为原料, 生产粘胶、高档纸过程中产生的高污染负荷的废水。含有大量的纤维素、半纤维素、腐植酸、木质素、蜡质、果胶等有机污染物, COD 通常在 3 000~40 000 mg·L⁻¹ 之间, pH 值高, 色度高^[1]。目前国内还缺乏有效的处理方法, 因此寻找一种合理且经济的治理措施正是当今环境领域中一个亟待解决的大问题。

白腐真菌是生物界中一类奇特的丝状真菌, 由于其对各种难降解有机物及异生物质具有独特的降解能力^[2-7], 近年来受到世界各国包括科学界及工业界在内的高度重视^[8-13]。为了能够在实际应用当中充分发挥该菌种的生理特点, 本工作在完成了白腐真菌糙皮侧耳 (*Pleurotus ostreatus*) B1 培养的优化条件实验基础上^[14], 利用白腐真菌-活性污泥联合工艺处理化纤厂的棉浆黑液, 探索可行的处理工艺并确定相关的基本参数。

1 材料与方法

1.1 实验用水

实验用水来自四川某化纤厂, 颜色为深红棕色, 测得 COD 为 20 000~25 000 mg·L⁻¹, pH 为 11.0~12.0。

1.2 实验菌种和培养基

实验所用菌种为 *P. ostreatus* B1, 购自辽宁省大连市菌种研究所, 由本实验室转接保存。菌种于 4 ℃ 下冷藏保存, 每 1~2 月转接一次。

实验中使用的培养基有三种:

土豆培养基: 水 (1 000 mL), 土豆 (质量分数 20%), 葡萄糖 (质量分数 2%), 用于菌种的繁殖、

扩增和保存。

液体限氮培养基^[15]: KH₂PO₄ 2 g·L⁻¹, MgSO₄·7H₂O 0.5 g·L⁻¹, 葡萄糖 10 g·L⁻¹, VB₁ 0.02 g·L⁻¹, 酒石酸铵 0.2 g·L⁻¹, 用于建立 B1 菌的降解体系。

活性污泥培养基: 葡萄糖、氯化铵和磷酸二氢钾分别作为碳源、氮源和磷源, 按 COD : N : P=100 : 5 : 1 的质量比用自来水配制而成, 另外补充少量硫酸镁、氯化铁、氯化钙等无机盐。培养基配制好之后用 10% 氢氧化钠溶液调节 pH 值在 7.0~7.5 范围内。

1.3 实验方法

1.3.1 活性污泥的驯化

活性污泥处理黑液废水前需进行培养驯化, 使其逐步适应废水水质, 培养驯化出一批能处理黑液废水的菌种。本实验采用接种培养法。

实验所用的接种污泥取自大连春柳污水处理厂的回流污泥, 将该污泥用自来水清洗后接入污泥驯化反应器中, 按容积加入 2% 的棉浆黑液废水, 营养成分比例按 (COD : N : P=100 : 5 : 1) 补充营养物质, 加入活性污泥培养基, 开启曝气泵间歇曝气培养。反应器中接种污泥浓度为 2.0 g·L⁻¹, 污泥沉降比为 30%, 溶解氧控制在 2.0~4.0 mg·L⁻¹, pH 7.0~8.0, 温度 20~30 ℃。废水中 COD 浓度从 487 mg·L⁻¹ 逐步提高到 1 000 mg·L⁻¹, 运行 20 d。驯化过程中定期测定活性污泥各项指标, 并取样镜检, 观察污泥中生物相的变化, 同时测定 COD 去除情况^[16]。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50808029)

作者简介: 赵丽红 (1974 年生), 女, 副教授, 博士, 主要从事环境微生物技术应用研究。E-mail: zhaolh_2003@sina.com

收稿日期: 2008-12-15

1.3.2 白腐真菌 B1 的预培养

将活化后的菌株接入 1 000 mL 锥形瓶(400 mL 土豆培养液), 在摇床上 30 ℃, 150 r/min 培养 7 d, 白腐真菌 B1 生长良好, 菌丝缠绕成球状, 平均直径 2.0~3.0 mm。

1.3.3 以白腐真菌菌株 B1 为降解菌的鼓泡塔反应器(BCR)预处理、活性污泥法后处理

① BCR 中加入 2 L 液体限氮培养基、预培养的白腐真菌菌株 B1 5.0 g(干重), 调整 pH 值为 6.0, 曝气速率调整为 $0.24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 温度控制为 30 ℃, 然后分别加入 10%(体积分数)黑液和 20%(体积分数)黑液, 开始曝气。测定初始 COD 值, 每隔两天测定一次 COD, 以观察其降解率, 运行时间为 12 d。

② 鼓泡塔反应器处理后的废水静置沉降, 然后用虹吸的方式引入到已经驯化好的活性污泥反应器进行后处理, 停留时间 48 h, 连续运行 10 d, 以保证系统的稳定性。测定活性污泥反应器进出水的 COD 值, 研究白腐真菌菌株 B1 与活性污泥联合处理棉浆黑液的效果。

1.3.4 白腐真菌菌株 B1 投加到活性污泥体系

实验中采用两套装置: 1[#]为活性污泥中投加白腐真菌菌株 B1 体系, 投加菌量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (干重), 2[#]为普通活性污泥体系。两套装置同时运行, 研究两套体系的运行情况。实验中进水负荷逐渐增加, 停留时间 48 h, 每阶段进水均运行 6 d, 以保证系统的稳定性(所有数据均为连续运行的平均值)。

1.4 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测量^[17]。

2 结果与讨论

2.1 驯化期运行结果

活性污泥驯化初期, 增加进水 COD 负荷时, 出水 COD 去除率有所下降, 随着驯化时间的增加, COD 去除率又有所上升, 直至趋于稳定。在此过程中活性污泥慢慢适应进水水质。

由图 1 可知, 反应器进水 COD 负荷为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, COD 去除率基本稳定在 70%左右。取少量污泥镜检, 发现活性污泥以菌胶团为主, 菌落形态多样。活性污泥结构紧密, 絮粒大, 边缘清晰, 菌胶团结构良好, 污泥絮体中存在大量固着型纤毛类原生动物, 说明活性污泥已经驯化成熟。这些结果表明微生物对黑液废水已具有较强的适应能力, 反应器在较高黑液 COD 负荷下可获得较稳定的运行能力。

2.2 活性污泥工艺参数的确定

控制活性污泥反应器溶解氧在 $2.0 \sim 4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入棉浆黑液, pH=7.0-7.5, 分别在水温 15~20 ℃、25~30 ℃, 停留时间 12~72 h 条件下进行实验。每

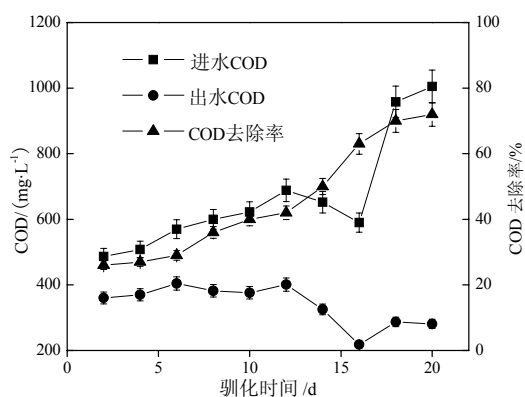


图 1 活性污泥驯化结果

Fig. 1 Results of activated sludge domestication

隔 12 h 测定一次 COD, 实验结果见图 2。可以看出, 水温 25~30 ℃ 时反应器中黑液废水的 COD 去除率明显高于在水温 15~20 ℃ 时的去除率, 表明温度对 COD 去除率的影响较大, 反应器的温度控制在 25~30 ℃ 较好。同时由 COD 去除率曲线的趋势可以看出, COD 去除率在 48 h 达到了 71%, 随着时间的增加, COD 去除率并没有明显增加, 因此停留时间可取 48 h。

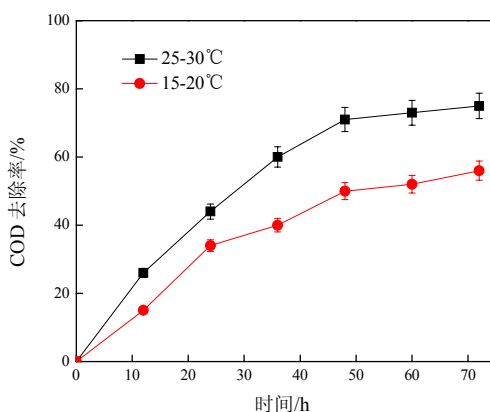


图 2 活性污泥反应器温度对黑液 COD 去除率的影响

Fig. 2 Effects of temperature on COD removal of black liquor in activated sludge reactor

2.3 以白腐真菌菌株 B1 为降解菌的鼓泡塔反应器预处理、活性污泥法后处理

在以菌株 B1 为降解菌的鼓泡塔反应器和活性污泥反应器串联运行实验中, 棉浆黑液经 BCR 预处理后, 木质素等大分子有机物降解为小分子有机物, 色度大大降低, 废水可生化性有所提高, 但是 COD 值仍然较高, 设计采用活性污泥反应器后处理, 进一步降低出水的 COD 值。

由图 3(a)可知, 10%(体积分数)的黑液在 BCR 中 COD 去除率为 83%, 处理后废水 COD 为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。处理后废水引入驯化好的活性污泥反应器, 连续 10 d 的实验结果见图 3(b), 经活性污泥法处理后, 出水 COD 可降至 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, COD 去除

率为80%, 全流程对黑液 COD 去除率为97%。由图3(c)可知, 20%(体积分数)的黑液在BCR中COD去除率为78%, 处理后废水COD为3084 mg·L⁻¹。处理后废水引入驯化好的活性污泥反应器, 连续10 d的实验结果见图3(d), 经活性污泥法处理后, 出水COD可降至800 mg·L⁻¹左右, COD去除率为74%, 全流程对黑液COD去除率为94%。当进水浓度增高时, COD去除率有所降低, 这是因为底物抑制作用, 从而影响到菌株B1的生理活动, 降低了其对黑液的处理能力, 但出水的COD均低于国

家污水三级排放标准(GB8978-1996)。

2.4 白腐真菌菌株B1投加到活性污泥体系

实验各阶段去除COD的情况见图4, 在整个运行期间, 两套体系均保持了较高的去除率。在第一和第二阶段, COD负荷较低, 两套体系对COD去除效果相接近, 随着负荷的提高, 在其他四个阶段, 1[#]系统对COD的去除效果明显好于2[#]系统。由图中的第三阶段还可知, 1[#]系统抗冲击负荷能力比2[#]系统强。实验结果表明菌株B1投加到活性污泥中有利于提高处理效果。

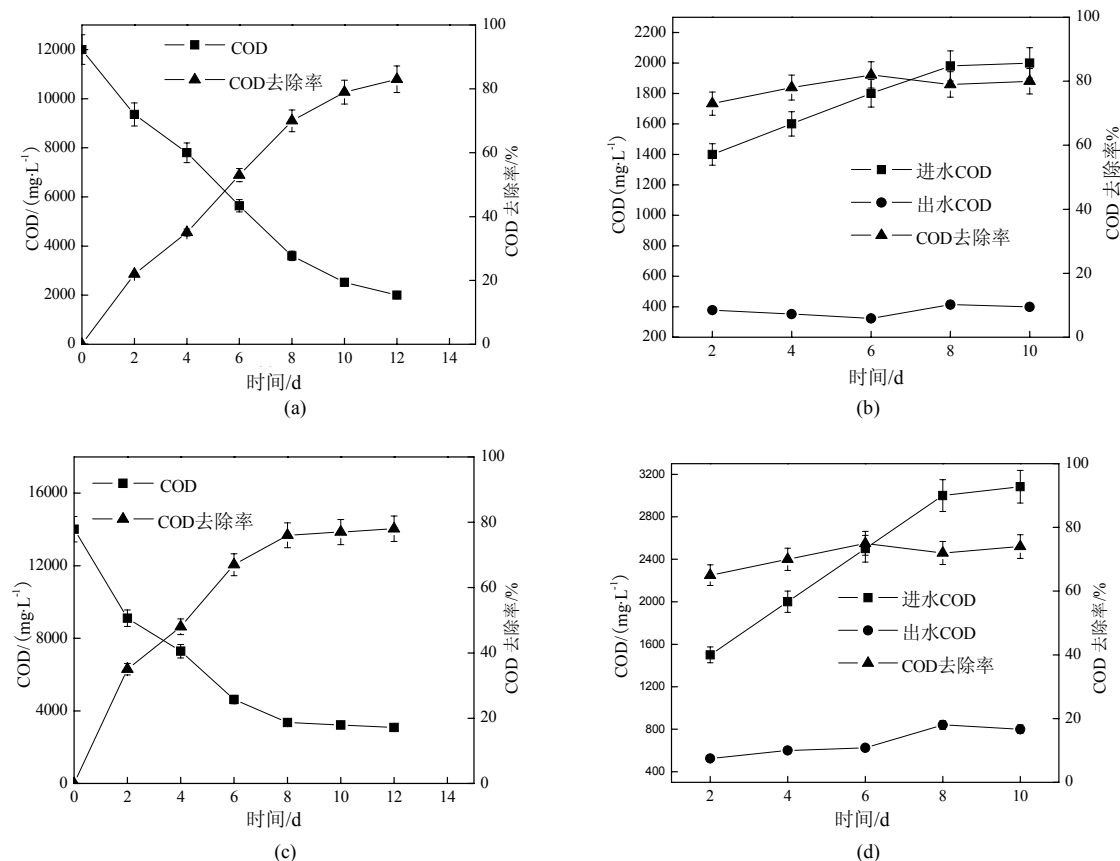


图3 BCR-活性污泥反应器处理棉浆黑液

Fig. 3 Black liquor treatment in BCR- activated sludge reactor (a)-(b) 10% (v/v); (c)-(d)20% (v/v)

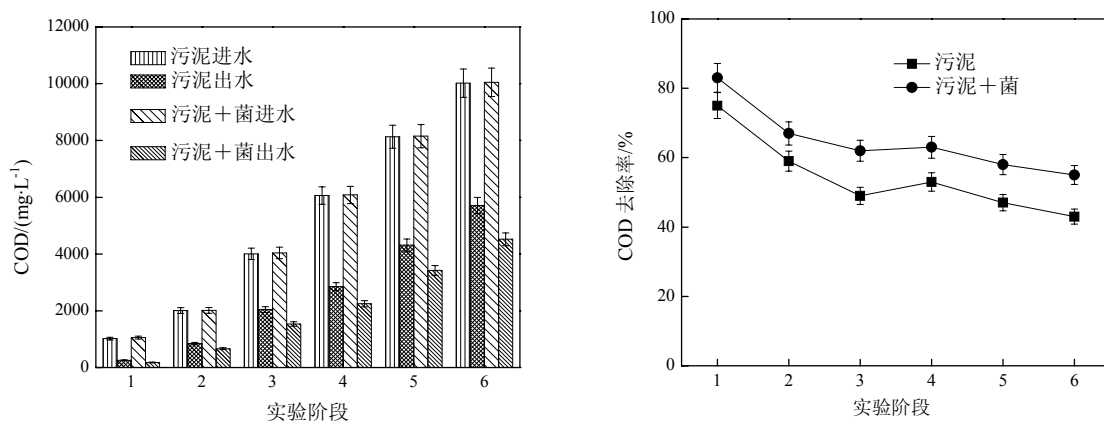


图4 不同体系在不同阶段对黑液COD的去除效果

Fig. 4 COD removal efficiency of black liquor in different systems and stages

3 结论

(1) 活性污泥法的工艺参数为: 停留时间 48 h, pH 7.0~8.0, 温度 25~30 °C。

(2) 所测试棉浆黑液经以白腐真菌菌株 B1 为降解菌的鼓泡塔反应器预处理、活性污泥反应器后处理, 黑液 COD 去除率为 94%~97%, 出水 COD 低于国家污水三级排放标准。

(3) 在菌株 B1 投加到活性污泥体系与单独用普通活性污泥体系处理棉浆黑液的比较实验中, 逐渐增加进水负荷, 可以看出, 将菌株 B1 投加到活性污泥体系明显好于单独用普通活性污泥体系处理。

参考文献:

- [1] 王晓华, 钱望新, 解清杰. 氧化沟工艺处理化纤废水的研究[J]. 环境工程, 2002, 20(1): 28-30.
WANG Xiaohua, QIAN Wangxin, XIE Qingjie. Study of treating chemical fiber wastewater by oxidation ditch[J]. Environmental Engineering, 2002, 20(1): 28-30.
- [2] RABINOVICH M L, BOLOBOVA A V, VASIL'CHENKO L G. Fungal decomposition of natural aromatic structures and xenobiotics: A review[J]. Applied Biochemical and Microbiology, 2004, 40(1): 1-17.
- [3] D'ANNIBALE A, QUARATINO D, FEDERICI F, et al. Effect of agitation and aeration on the reduction of pollutant load of olive mill wastewater by the white-rot fungus *Panus tigrinus*[J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 29: 243-249.
- [4] 任大军, 张晓昱, 颜克亮, 等. 白腐菌对焦化废水中吡啶的降解及其机理[J]. 华中科技大学学报, 2006, 34(5): 121-124.
REN Dajun, ZHANG Xiaoyu, YAN Kelian, et al. Degradation of indole in wastewater from coking plants by white rot fungi[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2006, 34(5): 121-124.
- [5] FONT X, CAMINAL G, GABARRELL X, et al. Black liquor detoxification by laccase of *Trametes versicolor* pellets[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78: 548-554.
- [6] COHEN R, PERSKY L, HADAR Y. Biotechnological applications and potential of wood-degrading mushrooms of the genus *Pleurotus*[J]. Applied Microbiology Biotechnology, 2002, 58: 582-594.
- [7] 徐晓峰, 何北海, 李军荣, 等. 白腐菌用于桉木 CTMP 制浆废液脱色的研究[J]. 中国造纸学报, 2007, 22(3): 57-59.
XU Xiaofeng, HE Beihai, LI Junrong, et al. Bio-discoloring of effluent from eucalyptus CTMP with white-rot fungus[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2007, 22(3): 57-59.
- [8] NILSSON I, MOLLER A, MATTIASSON B, et al. Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 38: 94-100.
- [9] ZHAO X H, HARDIN I R, HWANG H M. Biodegradation of a model azo disperse dye by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus*[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2006, 57: 1-6.
- [10] SAHOO D K, GUPTA R. Evaluation of ligninolytic microorganisms for efficient decolorization of a small pulp and paper mill effluent[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 1573-1578.
- [11] TSUTSUMI Y, HANEDA T, NISHIDA T. Removal of estrogenic activities of bisphenol A and nonylphenol by oxidative enzymes from lignin-degrading basidiomycetes[J]. Chemosphere, 2001, 42(3): 271-276.
- [12] TORTELLA G R, RUBILAR O, GIANFREDA L, et al. Enzymatic characterization of Chilean native wood-rotting fungi for potential use in the bioremediation of polluted environments with chlorophenols[J]. World Journal Microbiology Biotechnology, 2008, 24: 2805-2818.
- [13] JONATHAN S G, FASIDI I O, AJAYI A O, et al. Biodegradation of Nigerian wood wastes by *Pleurotus tuber-regium* (Fries) Singer[J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 807-811.
- [14] ZHAO L H, ZHOU J T, LV H, et al. Decolorization of cotton pulp black liquor by *Pleurotus ostreatus* in a bubble-column reactor[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicity, 2008, 80(1): 44-48.
- [15] 侯红漫. 白腐菌 *Pleurotus ostreatus* 漆酶及其在环境科学中的应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2003: 37-38.
HOU Hongman. Study on the laccase from white-rot fungus *Pleurotus ostreatus* and its application in environmental science[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2003: 37-38.
- [16] 赵丽红. 糙皮侧耳(*Pleurotus ostreatus*)降解棉浆黑液木质素的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 72-78.
ZHAO Lihong. Study on the degradation of lignin in cotton pulp black liquor by *Pleurotus ostreatus*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008: 72-78.
- [17] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 211-212.
State Environmental Protection Administration《The Method of Water and Waste Water Monitor》Editorial Board. The Method of Water and Waste Water Monitor[M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 211-212.

Treatment of cotton pulp black liquor by white rot fungi-activated sludge

Zhao Lihong¹, Jin Ruofei², Sun Hongjun¹, Gao Yanjiao¹

1. College of Civil Engineering and Architecture, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China;

2. School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Abstract: Cotton pulp black liquor is an industrial organic wastewater which is difficult to deal with. The primary contributor to the color and toxicity of black liquor is the high-molecular-weight lignin. Lignin is not only the main pollutant of chemical fiber industries, but also the by-products of the pulp and paper industries. Because of underutilized in the past, lignin has become one of the major contaminants in the environment. So a high efficiency and low cost approach is urgently required to solve this problem. White rot fungi (*Pleurotus ostreatus*)-activated sludge process was investigated aiming to effectively treat cotton pulp black liquor in chemical fiber factories. Two treatment methods were studied. The results show that the COD removal rate of black liquor was 94%~97% after being treated by the process of white rot fungi as a pretreatment and the activated sludge as a post-treatment. The residual COD in black liquor is less than 1 000 mg·L⁻¹, which meets the national integrated wastewater discharge standard III. When the influent organic loads are gradually increased, the COD removal rate of activated sludge added with *P. ostreatus* is 55%~83%, which is higher than that using activated sludge treatment process alone. It indicates that white rot fungi-activated sludge process is feasible for application to cotton pulp black liquor.

Key words: white rot fungi; *Pleurotus ostreatus*; activated sludge; cotton pulp black liquor; lignin