

聚乙烯醇包埋厌氧活性污泥处理废水的最优化条件研究*

闵 航 郑耀通 钱泽澍 陈美慈

(浙江农业大学环保系,杭州 310029)

摘要 研究以聚乙烯醇为主要包埋材料的混合载体法固定厌氧活性污泥处理有机废水的最优化条件。混合载体由聚乙烯醇(PVA)、0.15%海藻酸钠,2%Fe粉,0.3%CaCO₃、4%SiO₂粉末组成。结果表明,PVA8%、初始污泥浓度15%时最适宜。凝固液饱和硼酸的pH对包埋效果有影响,用Na₂CO₃调节硼酸pH至6.7,可使包埋颗粒强度及产CH₄活性提高。混合载体法有效地解决了固定化细胞技术应用于废水处理所面临的成球难、易破碎,活性丧失大及因产气而发胀上浮等问题。

关键词 聚乙烯醇(PVA),厌氧活性污泥,固定化条件,废水处理。

用高分子材料包埋微生物法在废水处理领域的应用是近年来新开发的处理工艺,具广泛的应用前景。PVA是日本学者首先开发的一种高分子包埋材料^[1],由于具有无毒、抗微生物分解、机械强度高及价廉等特点而受到重视。但存在包埋颗粒易破碎、传质阻力大、产气上浮及活性丧失大等缺陷^{**}。本研究以PVA为主要包埋骨架并添加其它有助于提高包埋效果的添加剂,并进一步改变固定化条件,以处理蔗糖为主要碳源的模拟废水。结果表明混合载体法可有效地解决包埋颗粒应用于废水处理所存在的问题。

1 材料与方 法

1.1 污泥及驯化

以杭州柠檬酸厂管道厌氧消化污泥经蔗糖模拟废水驯化15d后作为固定化种污泥。

载体及凝固剂:PVA、海藻酸钠、SiO₂粉末、铁粉及CaCO₃、硼酸和CaCl₂等。

废水组成:以蔗糖为主要碳源配制的人工废水,COD为20000mg/L,pH7.0左右。

1.2 固定化方法

(1)成球方法A 聚乙烯醇经水浴加热煮沸充分溶解后,冷却至40℃左右同离心驯化污泥混匀并滴加到饱和硼酸中,10℃下凝固20h。

(2)成球方法B^[2] 将20%PVA加热溶解后同10%污泥混合,然后滴加到70%(NH₄)₂SO₄

溶液中,10℃,搅拌凝固30min。

(3)混合载体包埋法 PVA中同时加入适量的SiO₂粉末、海藻酸钠、CaCO₃、Fe粉,制备方法同成球方法A。

2 结果与讨论

2.1 成球方法比较

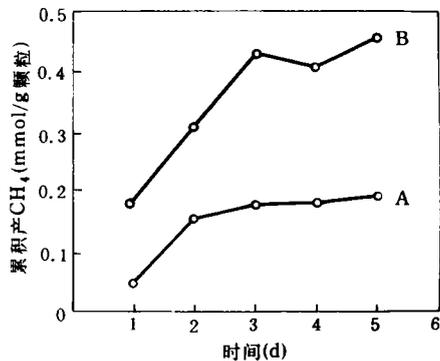


图1 2种不同成球法对产CH₄影响

A. PVA-饱和硼酸成球法 B. PVA-(NH₄)₂SO₄成球法

如图1所示,PVA-(NH₄)₂SO₄法产CH₄活性较高,但此法存在如下缺陷:①(NH₄)₂SO₄用量大,高达70%,配制相当困难,在凝胶过程中由于溶液比重大而使包埋颗粒悬浮于液面,要不断地搅拌才可能使胶化完全。②PVA用量大,20%

* 本研究为八五攻关课题

** 周恭明,浙江农业大学硕士学位论文(1990)。

收稿日期:1994-01-14

PVA 不仅增加了费用且制备很难,胶粒收缩严重有粘连及较易破碎,其产 CH_4 活性高同部分颗粒破碎可能有关。当此法制备的颗粒用于厌氧消化废水时,发酵液呈乳白色。而 A 成球法同 B 法相比成本低,制备容易,颗粒外观好,但活性相对较差且在批量试验后期出现发胀及部分粘连现象。由于 B 法包埋颗粒最大缺陷是易破碎,因而不宜采用。因此采用 PVA-饱和硼酸法制备固定化细胞,但需添加其它添加剂来解决发胀及粘连问题。

2.2 主要载体浓度

PVA 浓度影响凝胶机械强度及包埋活性,因此应从制备难易、强度及污泥活性综合考虑。以 5%—10%PVA 较易制备,但 5%PVA 凝胶易变形,因此以 7.5%—10%较适宜。不同 PVA 浓度对包埋强度的影响见表 1。

表 1 PVA 浓度对包埋强度的影响

胶浓度(%)	手感压缩	强度
5	有弹性,软	强度差
8	良好	强
10	略差	强
12.5	差,坚硬	很强

从表 1 中可看出,兼顾颗粒弹性及强度则以 8%PVA 为最理想。

图 2 是经一周不同 PVA 浓度包埋颗粒污泥的平均产 CH_4 活性。5%、9%及 10%PVA 产 CH_4 活性均较低,而 6%—8%PVA 组产 CH_4 活性高。从制备难易、颗粒的机械强度及产 CH_4 活性三者综合考虑,确定 PVA8%浓度较适宜。

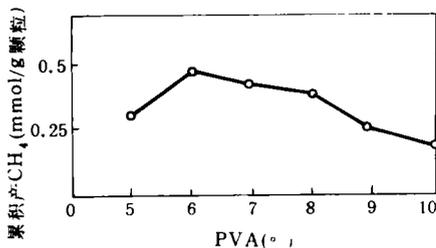


图 2 PVA 浓度对产甲烷活性的影响

2.3 污泥的最适初始浓度

由图 3 可知,随初始污泥浓度增加,包埋颗

粒内细胞数提高,可提高产 CH_4 。经一周批量试验结果看,20%污泥浓度时最高,但考虑到成本及连续运行过程中细胞可以增殖,且污泥浓度过高制备困难,易破碎等原因,因此取初始污泥浓度为 15%。另据 Tramper 报道^[3],细胞浓度增加,包埋颗粒含水量降低从而使营养基质及气体的扩散效率降低。从扩散系数看,细胞浓度越低越好,因此取 15%初始污泥浓度较为适宜。

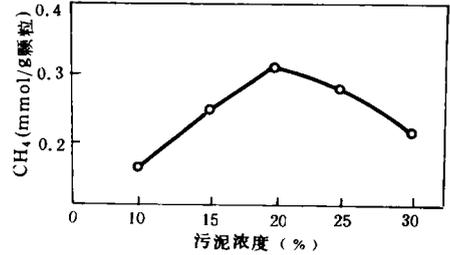


图 3 污泥浓度对产甲烷活性影响

2.4 包埋条件的优化选择

2.4.1 改善互相粘连及成球性能

据有关文献报道^[4],添加多糖类(海藻酸钠、卡拉胶等)可改善成球性能,加入少量的海藻酸钠,不仅可使成球容易,而且也使活性提高,但过高浓度对产 CH_4 活性有影响。作为添加剂用量越小越好,据 Kuo-Ying^[5]报道认为,在 PVA 凝胶中加入 0.02%海藻酸钠就可以防止粘连现象。因此选取海藻酸钠添加量为 0.015%。

2.4.2 提高包埋颗粒的机械强度和传质性能

(1) SiO_2 胶体的添加 硅胶由于具有较高表面积、多孔而广泛用作细胞固定载体,同时也常作为固定化添加剂^[6,7]。为了提高包埋颗粒的强度、传质性能及比重,在添加最适海藻酸钠基础上加入 SiO_2 粉末*。结果如图 4 所示,PVA 中加入 SiO_2 后,既可使比重增加而减少上浮现象,又可增加强度及活性。但随 SiO_2 量的增加,其活性增加不呈正相关性,而且制备变得困难,6% SiO_2

* 混合载体法由于涉及因子较多,为便于研究,后面的添加剂加入是分别在前者各最适添加量的基础上进行确定最佳加入量的。

已不易制备,颗粒表面易裂开而使部分污泥泄
漏。因此,一般控制 SiO₂ 添加量不高于 6%,本试
验结果表明以 4% 为宜。

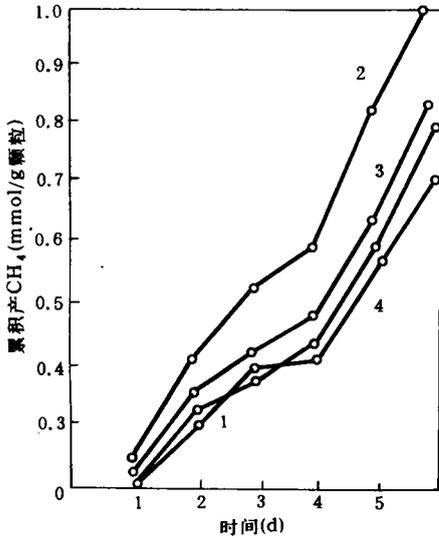


图 4 添加不同浓度 SiO₂ 对产 CH₄ 的促进作用
1. 添加 2% SiO₂ 粉末 2. 添加 4% SiO₂ 粉末
3. 添加 6% SiO₂ 粉末 4. 不加 SiO₂ 空白对照

(2) 添加 CaCO₃ 粉末 PVA 凝胶中加入
CaCO₃ 可增加颗粒通透性,同时也提高活性。由
于本试验 PVA 凝胶中已含有海藻酸钠、SiO₂,如
再加入钙盐形成 CaO · SiO₂ 胶可进一步增加颗
粒运行稳定性^[7,8]。图 5 表明添加 0.3% CaCO₃ 对
产 CH₄ 促进作用最大,同时颗粒物理性能提高。

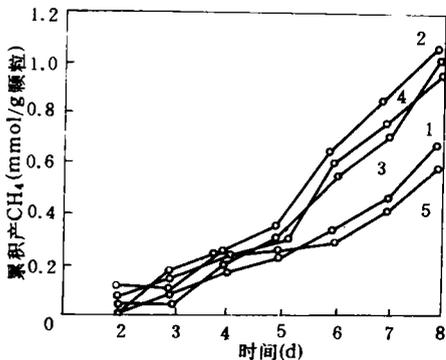


图 5 PVA 中加入 CaCO₃ 对产 CH₄ 的影响
1. 加入 0.1% CaCO₃ 2. 加入 0.3% CaCO₃
3. 加入 0.5% CaCO₃ 4. 加入 1% CaCO₃
5. 只含 PVA、0.15% 海藻酸钠、4% SiO₂ 的空白对照

载体中加入 CaCO₃ 还可作为 pH 缓冲剂,防止在
发酵过程中因酸积累而使 pH 下降及产甲烷菌
增殖受到抑制^[9]。pH 上升,包埋颗粒的扩散系数
也提高,有利于基质的通透^[10]。

2.4.3 提高包埋颗粒比重及产 CH₄ 活性

PVA 包埋技术应用于废水处理存在的主要
缺陷之一就是颗粒带气上浮,这可部分通过增加
比重来解决,Fe 是一种重金属而对厌氧活性污
泥基本无毒性。在含最适海藻酸钠、CaCO₃、SiO₂
的 PVA 中再加入适量的铁粉,结果如图 6 所示。

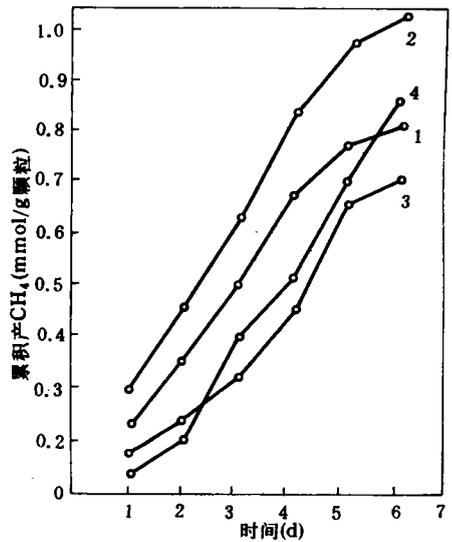


图 6 添加 Fe 粉对产 CH₄ 影响
1. 不加 Fe 粉空白对照 2. 加入 2% Fe 粉
3. 加入 4% Fe 粉 4. 加入 8% Fe 粉

从产 CH₄ 活性看,Fe 加入量 > 4% 活性变
差,但 2% Fe 加入具促进作用。随 Fe 含量增加,
比重也增加,但制备变得困难,强度变差。8% Fe
粉加入已不易制备,因此认为添加 2% Fe 是合理
的,不仅可使比重增加,对活性还有促进作用而
强度基本无变化。

2.4.4 凝胶液硼酸 pH 对包埋效果的影响

饱和硼酸 pH4.0,对厌氧细菌具毒性作用,
而且 pH 也影响凝胶。为了减少固定化活性损
失,尽可能在 pH 中性范围内固定化^[11]。以混合
载体制备颗粒,用 NaOH、Na₂CO₃、K₂CO₃ 作为 pH
调节剂调节硼酸液 pH。观察到随 pH 升高,凝胶

强度增加。其中以 Na_2CO_3 调硼酸 pH 至 6.7 时效果最好。由图 7 可知硼酸 pH 升高,包埋后产 CH_4 活性提高,这除了中性 pH 对细胞较适宜外,也由于 pH 上升包埋颗粒对基质的通透性随之提高。

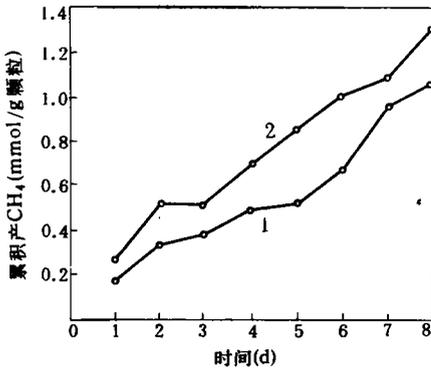


图 7 硼酸 pH 对产 CH_4 的影响

1. 硼酸液 pH=4.0 2. 用 Na_2CO_3 调硼酸液 pH 至 6.7

2.4.5 硼酸液中金属盐种类的影响

PVA 中加入海藻酸钠、 SiO_2 胶体等需要在硼酸中加入多价金属盐凝胶才能稳定。由图 8 可知,加入钙盐产 CH_4 高,同时铝盐凝胶的颗粒膨胀严重。因此采用钙盐来固定化。由图 9 可知,对产 CH_4 而言 1% CaCl_2 最好,从发酵过程中颗粒外观看,随 Ca^{2+} 浓度增加,强度减弱,2% CaCl_2 已有膨胀。还发现凝胶中只能含有一种金属盐,1% $\text{CaCl}_2 + 0.2\% \text{AlCl}_3$ 处理部分颗粒强度明显下

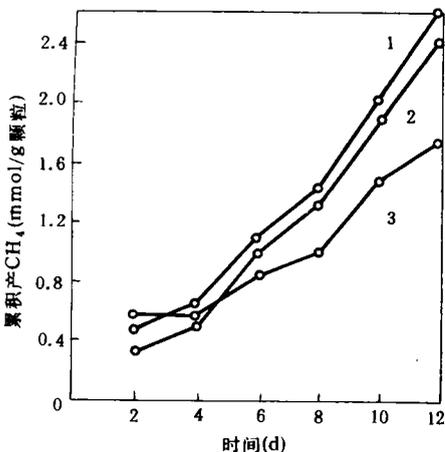


图 8 硼酸液中含不同金属盐对产 CH_4 的影响

1. 含 1% CaCl_2 2. 含 1% AlCl_3 3. 游离污泥(对照)

降,出现破裂。

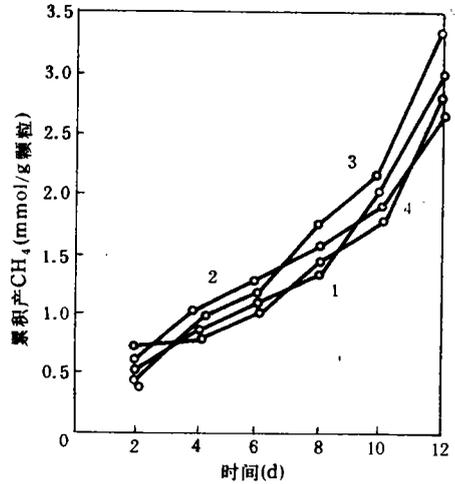


图 9 硼酸凝胶液中不同浓度钙盐对产 CH_4 的影响

1. 含 2% CaCl_2 2. 含 1.5% CaCl_2 3. 含 1% CaCl_2
4. 含 1% $\text{CaCl}_2, 0.2\% \text{AlCl}_3$

2.4.6 硬化处理

采用混合载体法大大地提高了活性而使产气量增加,由于 PVA 分子本身的高度可塑性,模拟废水中含大量的 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 K^+ 等均可破坏海藻酸钙凝胶。在运行后期颗粒膨胀现象还有不同程度出现,有必要进行硬化处理使包埋效果进一步提高,表 2 是几种不同的硬化处理方法对凝胶强度的影响作用。最佳的硬化方法是放在 10°C COD 为 10000mg/L 的模拟废水中浸泡 3d 或 10°C 2% AlCl_3 溶液中浸泡 1d 处理。从产 CH_4 活性看两者效果均较好。

表 2 几种不同硬化方法比较

硬化方法	时间(d)	胶体强度	
		废水培养外观	在 30°C 水中浸泡 1 个月后
10°C 模拟废水 (COD= 10000mg/L)	1	略差	弹性差
	2	好	有弹性、好
	3	好	有弹性、好
10°C AlCl_3 (2%)	1	好	好
	2	好	好
10°C $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1%)	1	好	比 AlCl_3 略差
	2	好	比 AlCl_3 略差

2.4.7 固定化粒子的粒径

图 10 显示了包埋颗粒大小对其活性影响很大,这是因为颗粒大小直接影响颗粒的通透性及含水量和传质阻力。Chang^[12]认为,基质及气体

的硬化处理等手段固定化细胞,可有效地解决固定化细胞技术应用于废水处理领域所存在的问题,包埋颗粒的粒径对包埋效果影响较大,在制备条件允许的条件下,粒径越小越好。

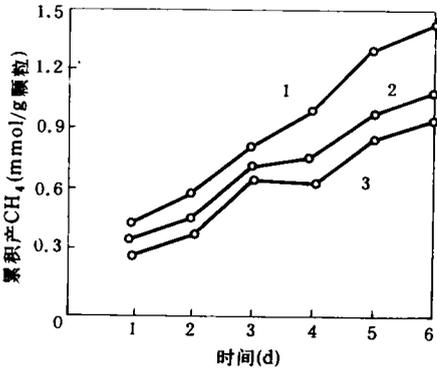


图 10 包埋颗粒大小对产 CH₄ 活性影响

1. 粒径 3×3×3mm 2. 粒径 5×5×5mm 3. 粒径 7×7×7mm

扩散到颗粒内部是有一定限度的,大约是 20—200μm 深度。粒径越大,含水性越差而使扩散系数越低。

3 结论

采用混合载体法及改变凝胶条件和凝胶后

参考文献

- 1 Hashimoto S. *Biotech. Bioeng.* . 1987, **30**:52
- 2 Kitano K. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp* 01,05491(89,05491). 1989
- 3 Tramper J et al. . *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* . 1983, **18**: 189
- 4 Kuraray. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp* 02,167077(90,167077). 1990
- 5 Kuo-Ying, Amanda Wu et al. . *biotechnol. Bioeng.* . 1992, **39**: 447
- 6 Hitachi. *Jpn. Kokai Kokkyo Koho Jp* 03,249991(91,249991). 1991
- 7 Hiratani, Hajime. *Eur. Pat. Appl.* . Ep 295940. . 1987
- 8 Inoe, Toshiro et al. . *Jpn. Kokai Kokkyo Koho Jp* 02,207787(90, 207787),1990
- 9 黄霞等. *环境科学*. 1993, **14**(1):14
- 10 Martinsen A. et al. . *Appl. Microbio. Biotech.* . 1988, **28**:1
- 11 橋本奖等. *下水道協会誌*. 1986, **23**(262):41
- 12 CHang H N et al. . *Biotech. Bioeng.* . 1989, **34**:55

欢迎订阅《生态学报》

《生态学报》是中国生态学会主办的综合性学术刊物,创刊于 1981 年。《生态学报》旨在报道我国生态学最新的研究成果,促进国内外学术交流,为我国生态学发展服务。

《生态学报》刊载有关生态学的创造性研究成果;研究简报;专题论述和问题讨论;生态学新理论、新方法、新技术介绍;生态学出版物评介和学术动态。特别优先刊登对国家经济建设有重要意义的著作和能反映现代生态学发展方向的综合性文章。读者对象为国内外从事生态学研究的科研技术工作者、广大干部及高等院校师生。

《生态学报》1992 年被评为中国科学院优秀期刊,中国科协优秀学术期刊。

《生态学报》为 16 开本,季刊,每年 (4 期),每期 112 页,定价:5.00 元/期。

《生态学报》编辑部通讯处:北京 2871 信箱,邮政编码 100085,电话:2555129

国内订购处:全国各地邮局,邮发代号:8-136。

国外总发行:北京市 399 信箱,中国国际书店,刊号 Q583。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Performance of Modified Polyacrylonitrile-based Activated Carbon Fibers for SO₂ Adsorption. Liu Zhongzheng, Cuan Yaquan et al. (Dept. of Environ. Sci., Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 1—5

Polyacrylonitrile-based activated carbon fiber (ACF-PAN) made by the authors in laboratory was modified by adding different active components in order to improve its performance for adsorbing SO₂. Then ACF-PAN and the differently modified ACF-PANs were studied on their performances for SO₂ adsorption. It was found that the modified ACF-PANs had an equilibrium adsorption capacity which was more than 2 times that of ACF-PAN and about 10 times that of activated carbon (ACF-PAN, 62.9mg/g ACF; ACF-PAN (II)₁₋₄, 113.6—143.7mg/g ACF; AC, 14.9mg/g AC), and an adsorption rate which was more than that of ACF-PAN, so that such a modification made the capacity of adsorbing SO₂ to be largely increased.

Key words: modification, activated carbon fiber, sulfur dioxide, adsorption, polyacrylonitrile.

Effects of Mercury on Sewage Purification and Physiological Characteristics of Immobilized *Chlorella*. Yan Guo'an, Li Yijian (Dept. of Environ. Sci., Wuhan University 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 6—9

Chlorella vulgaris entrapped in an alginate gel was used to remove NH₄⁺-N and PO₄³⁻-P from wastewaters containing different levels of mercury (Hg²⁺) in laboratory, and the effects of mercury on the removals of nutrient salts and on the physiological features such as chlorophyll-a, photosynthetic intensity, growth and peroxidase activity of the immobilized algae were examined and compared with those of free algae (control). It was found that the immobilized algae had an increased resistance to the toxicity of mercury so that a concentration of 0.2×10^{-6} Hg²⁺ or less did not significantly affect its efficiency in removing the nutrients while allowing the free algae to have a significantly reduced efficiency in removing the nutrients. As the Hg²⁺ concentration increased, the immobilized algae had a gradually decreasing removal of nutrients which was still higher than that of free algae in a wastewater without Hg²⁺. Similarly, the growth, chlorophyll-a content, photosynthetic intensity and peroxidase activity of the immobilized algae decreased with increasing the Hg²⁺ concentration but were still higher than those of free algae.

Key words: mercury, immobilized *Chlorella*, sewage purification, physiological characteristics.

Study on the Optimized Conditions for Entrapping

Anaerobic Activated Sludge in PVA. Min Hang et al. (Dept. of Environ. Sci., Zhejiang University of Agriculture, Hangzhou 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 10—14

The optimized conditions under which anaerobic activated sludge was immobilized with a mixed carrier process using polyvinyl alcohol (PVA) as major entrapping material were studied. The mixed carrier consisted of PVA, 0.15% sodium alginate, 2% Fe (iron powder), 0.3% CaCO₃, and 4% silica gel. It was found that the optimum conditions were the concentration of 8% PVA and the initial concentration of 20% sludge. The pH value of boric acid solution had an effect on the immobilization and the use of sodium carbonate as pH adjusting agent allowed the boric acid in gel solution to have a pH of 6.7 which increased the strength of immobile phase and its activity of producing methane. This mixed carrier process effectively solved the problems that the immobilized cell technology applied in wastewater treatment faced, such as difficulty in forming spherical particles, ease of the particles to be broken, loss of the activity in producing methane, and floatation of the particles upon producing methane.

Key words: PVA, anaerobic sludge, wastewater treatment, conditions for immobilization.

Study on the Transportation and Transformation of Phenol in Saturated Silt Loam. Zhu Wanpeng et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 15—18

The transportation and transformation of phenol in saturated silt loam were studied by means of batch adsorption, batch biodegradation and dynamic soil column experiments. Longitudinal dispersion coefficient (D), adsorption coefficient (K_d) and biodegradation coefficient (K) were obtained through curve fitting and parameter estimation; $K_d = 0.112 \text{ cm}^3/\text{g}$, $K = 0.55 \text{ d}^{-1}$. The results indicate that phenol was hard to be adsorbed by the silt loam, readily biodegraded in the soil under an aerobic condition, but less biodegraded under an anaerobic condition. The presences of N and P speeded up biodegradation of phenol. Batch tests usually overestimate the K_d values because of the "Solids Effect".

Key words: phenol, silt loam, transportation and transformation.

Relationship of the Contents of Available Trace Elements in Soil to Topographical Units; A Case Study in the Weihui City and Huixian City of the Xinxiang Prefecture, Henan Province. Liu Xiudi and Li Jiyun (Research Center for Eco-Environ. Sci.,